

**Tannine für nachhaltige und funktionale
Kohlenstoffmaterialien:
Synthesestrategien und mögliche Anwendungen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin „Kolloidchemie“

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von

Thomas Berthold

Potsdam-Golm, im Juni 2017

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-407564
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-407564>

*„Mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft,
denn in ihr gedenke ich zu leben!“ - Albert Einstein*

Danksagung

Zu Beginn dieser Arbeit möchte ich allen Beteiligten meinen größten Dank aussprechen, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit anzufertigen.

Der größte Dank gebührt dabei Prof. Dr. Dr. Markus Antonietti! Ich danke ihm, dass er es mir ermöglicht hat in diesem außergewöhnlichen, wundervollen und internationalen Institut zu arbeiten, für seine fortwährende Unterstützung über den gesamten Zeitraum der Anfertigung der Dissertation, seinen immer wieder inspirierenden Ideen und seiner kontinuierlichen Motivation. Danke dir, Markus!

Im gleichen Maß muss ich meiner Betreuerin Dr. Nina Fechler danken, dass sie mich in die Welt der Kohlenstoffmaterialien eingeführt und entführt hat, mir jedwede Möglichkeit gegeben hat mit verschiedenen Forschern auf der ganzen Welt in Kontakt zu kommen und immer wieder kreative Anregungen zu dieser Arbeit beigesteuert hat.

Dementsprechend bin ich auch meinen Gruppenmitgliedern Christian Mbaya Mani und Thomas Jordan zu großem Dank verpflichtet. Danke Jungs, dass ihr mir immer zur Seite gestanden habt, ich mit euch jederzeit über verschiedene Sachen diskutieren konnte und einfach nur Danke für die erfahrungsreichen 2 Jahre mit euch. Ich hoffe man sieht sich irgendwann mal wieder.

Ich möchte auch allen meinen Kooperationspartnern für die tolle und befruchtende Zusammenarbeit während meiner Doktorandenzeit am Institut danken. Allem voran Girus Tiruye, Rebecca Marcilla, Jonas Pampel, Clemens Liedel, Saowaluk Chaleawler-Umpon und Dennis Bernsmeier.

Weiterhin möchte ich allen technischen Assistenten, die mir während der langen Zeit zur Seite standen, danken. Vor allem möchte ich unseren außerordentlich hilfsbereiten Laborfeen Regina Rothe und Katharina Otte für die kontinuierliche Unterstützung danken. Vielen lieben Dank ihr beiden! Ich bin außerdem Heike Runge und Rona Pitschke für all die vielen REM und TEM-Messungen, Sylvia Pirok für die vielen EA-Messungen, Antje Völkel für die TGA-MS Messungen und Marlies Gräwert für die GPC-Messungen zu größtem Dank verpflichtet. Falls ich noch irgendeine/n technische/n Assistenten/n vergessen haben sollte, sei auch dieser/m hiermit gedankt.

Außerdem würde ich gerne allen meinen Kollegen, Diskussionspartnern, Bandmitgliedern, und Freunden danken, die mir während meiner Zeit am Institut ein tolles und angenehmes

Arbeitsumfeld geschaffen haben. Zu nennen sind hierbei: Jochen, Steffen, Chris, Caro, Elliot, Selin, Thomas, Valerio, Martina, Karoline, Lina, Baris, Noah, Max, Martin, Ralf, Runyu, Vici, Nevena, Roberta, Seung Jae, Tom, Ryan, Christian, Mark, Tina, Martin, Remi und alle die ich eventuell hier noch vergessen habe. Vielen lieben Dank für alles!

Der abschließende Dank geht an meine Familie und Freunde, die mir über die ganze Zeit hinweg immer mit gutem Rat und guter Tat zur Seite gestanden haben. Besonderer Dank geht dabei an meine Oma, Ursula, und meinen Vater, Andreas, die über mein ganzes Leben lang immer für mich da waren und mich in jeder Situation unterstützt haben. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Vielen lieben Dank!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Kohlenstoffmaterialien: Struktur, Heteroatomdotierung und Eigenschaften	5
2.2 Kohlenstoffmaterialien für elektrochemische Anwendungen	8
2.3 Kontrollierte Kohlenstoffsynthesen mit Phenolharzen und Tanninen.....	14
3 Tannine und Harnstoffe als alternative und nachhaltige Ausgangsstoffe für die kontrollierte Synthese von Kohlenstoffmaterialien	21
3.1 Tannine und dessen Karbonisierungsprozess	21
3.2 Harnstoff/Thioharnstoff und deren Intermediate bei erhöhten Temperaturen	24
3.3 Die Untersuchung des Karbonsationsprozesses von ausgesuchten Mischungen aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff mit Hilfe der Testverbindung Gallussäure	25
4 Kontrollierbare Kohlenstoffnanopartikel aus Tanninsäure	33
4.1 State of the Art: Industrielle und nachhaltige Kohlenstoffpartikelsynthesen und deren Ausgangsmaterialien	33
4.2 Synthese und Charakterisierung von dotierten Kohlenstoffnanopartikeln aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff	35
4.2.1 Synthese von Kohlenstoffnanopartikeln mit Pluronic P123 als Strukturierungsagens.....	35
4.2.2 Kohlenstoffpartikel über die ionothermale Synthese	47
4.3 Mögliche Anwendungen und Einordnung der dotierten Kohlenstoffpartikel	51
4.3.1 Die Verwendung Stickstoff-dotierter Kohlenstoffpartikel als Leitruß.....	51
4.3.2 Anwendung ionothermal synthetisierter Kohlenstoffpartikel in Doppelschichtkondensatoren	55
5 Poröse Kohlenstofffilme aus Tanninsäure und Harnstoff	57
5.1 State of the Art: Poröse Kohlenstofffilme	57
5.2 Herstellung und Charakterisierung poröser Kohlenstofffilme aus Tanninsäure und Harnstoff .	62
5.3 Die elektrochemische Untersuchung der Kohlenstofffilme	68
6 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	74
7 Literaturverzeichnis	78
I Anhang.....	i
I.I Verwendete Messmethoden.....	i
I.II Experimentelle Verfahren und zugehörige Daten.....	xv
I.III Zusätzliche Daten	xxvi
I.IV Publikationsliste	xlvi

I.V Eigenständigkeitserklärung..... xlv

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
A	Elektrodenoberfläche
bzw.	beziehungsweise
C	Kapazität
cc	Kubikzentimeter
C_r	C-Rate
C_S	Spezifische Doppelschichtkapazität
C_{Spez}	Spezifische Kapazität
C_{theo}	Theoretische Kapazität
CV	Zyklische Voltammetrie
d	Doublett
dH ₂ O	deionisiertes Wasser
d_l	Ladungsträgerabstand
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Energiedichte
EA	Elementaranalyse
et al.	et alia / und andere
etc.	et cetera
E_{theo}	Theoretisch speicherbare Energie
EtOH	Ethanol
F	Faradaysche Konstante
F127	<i>Pluronic</i> F127
FT	Fouriertransformation
GPC	Gelpermeationschromatographie
ΔG^{mix}	Freie Mischungsenergie
h	Schichtdicke eines Polymerfilmes
HAADF	Hochwinkeliges annulares Dunkelfeld
h_f	Finale Schichtdicke eines Polymerfilmes
ΔH^{mix}	Freie Mischungsenthalpie
i_{1h}	Ladestrom für die vollständige Ladung in einer Stunde
i_A	Ladestrom
I_F	Stromstärke des Kohlenstofffilmes
I_{Pt}	Stromstärke der Platinreferenz
IR	Infrarotspektroskopie
I_{real}	Reale Stromstärke
KM	Kohlenstoffmaterialien
KP/n	Kohlestoffpartikel/n
l_a	Kantenlänge eines Substrates
m	Masse des Elektrodenmaterials
m	Multipllett
M	Molare Masse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse

M_w	Massenmittel der Molmasse
M_z	Zentrifugemittel der Molmasse
$n_{A,B}$	Molare Masse der Komponente A oder B
N_2	Stickstoff
n_e	Anzahl der transferierten Elektronen
NKM	Stickstoff-dotierte Kohlenstoffmaterialien
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
o.	oder
P	Leistungsdichte
P123	<i>Pluronic</i> P123
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_{Res}	Äquivalenter Serienwiderstand
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S_A	Substratoberflächen-abhängige Oberfläche
S_{A_EI}	Elektrochemische Oberfläche relativ zur Platinreferenz
S_{BET}	Brunauer-Emmet-Teller (BET) Oberfläche
S_{Pt}	Oberfläche der Platinreferenz
β	Wechselwirkungsparameter
S_{Spez}	Spezifische oder Volumen-abhängige Oberfläche
STP	Standard Temperatur und Druck
ΔS^{mix}	Freie Mischungsentropie
T	Thioharnstoff
t	Triplett
Ta	Tanninsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
t_l	Ladezeit
t_R	Rotationszeit
U	Harnstoff
U_A	Angelegtes Potential
uvm.	und viele mehr
V	Volumen
x	Lösungsmittel-Masse-Anteil
$\Phi_{A,B}$	Volumenbruch von A oder B
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugungsspektroskopie
z. B.	zum Beispiel
ϵ_0	Dielektrische Konstante des Vakuums
ϵ_r	Dielektrische Konstante des Elektrolyten
η_0	Viskosität
ρ	Dichte
ω	Rotationsgeschwindigkeit

1 Einleitung

In einer gemeinsamen Übereinkunft haben sich 194 Länder, darunter auch die weltweit führenden Industrienationen, am 12. Dezember 2015 in Paris auf den Schutz des Weltklimas und eine nachhaltige Energie- und Wirtschaftspolitik verständigt.¹ Um diese Leitmotive auf der deutschen Bundesebene zu verwirklichen, beschlossen die Kabinette für Umwelt- und Naturschutz, sowie für wirtschaftliche Entwicklung zwei wegweisende Agenden.^{2,3} Folglich soll nach der Agenda 2030 vor allem die nachhaltige Entwicklung in vielen wirtschaftlichen Bereichen angestrebt werden, und nach dem Klimaschutzplan 2050 sollen die Treibhausgasemissionen bis 2050 um 80 % reduziert werden, um die Vision eines CO₂-neutralen Deutschlands zu erreichen.

Diese Leitmotive müssen diesbezüglich in den verschiedenen Bereichen des täglichen Lebens in synergetischer Weise bearbeitet und verwirklicht werden. Im Energiesektor bedeutet dies, dass vordergründig erneuerbare Energiequellen genutzt werden müssen und die so erzeugte Energie auch gespeichert werden kann. Die größte Herausforderung besteht dabei darin, die Unregelmäßigkeit der Verfügbarkeit dieser Energiequellen, wie Wind- und Solarkraft, durch Speicherung auch auf den großen Skalen zu glätten. Dabei wird es unerlässlich sein, auf einen vielfältigen Mix der Energiespeicherung zu setzen. So werden bereits verschiedene neue Speicherkonzepte, wie etwa stationäre Redox-Flow Batterien oder Batterie-Speicherkraftwerke, großtechnisch erprobt und stellen auch ökonomisch interessante Märkte dar.^{4,5} Auf individueller Ebene verlassen wir uns zudem immer mehr auf mobile elektronische Geräte, welche durch kleine Speicher, wie Li-Ionen Batterien oder Superkondensatoren, betrieben werden.

Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass der Bedarf an Materialien, die für solche Zwischenspeicher benötigt werden, immer weiter anwächst. Laut Benchmark Mineral Intelligence könnte sich z.B. der Markt für Graphit, welches als Anodenmaterial in Li-Ionen Batterien benötigt wird, in den nächsten 4 Jahren verdreifachen.⁶ Kohlenstoffmaterialien (KM) werden dabei in Elektroden hauptsächlich dazu genutzt, um Ladungen zu verteilen, weiterzuleiten und eine möglichst große Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anode sicher zu stellen.

Synthetische Elektrodenmaterialien/KM wie sie schon lange als „Leittruss“ in Li-Ionen Batterien eingesetzt werden, können im Gegensatz zu Graphit durch die Einstellung der synthetischen Parameter zielsicher hergestellt werden. Von besonderem Interesse sind dabei nanostrukturierte KM, da sie aufgrund ihrer guten mechanischen und elektrischen

Eigenschaften in Kombination mit ihren hohen Oberflächen optimale Voraussetzungen für einen schnellen Ladungsaustausch aufweisen. So ermöglichen hohe Elektroden/Elektrolyt-Oberflächen höhere Laderaten und eine feine Strukturierung kurze Weglängen für den elektronischen Transport sowie kurze Weglängen für den Li-Ionen-Transport bzw. der Insertion.⁷

Im Sinne der Nachhaltigkeit sollte jedoch nicht nur die Erzeugung von Energie diesen Leitmotiven folgen, sondern auch die verwendeten Speicher- oder Elektrodenmaterialien möglichst aus breit verfügbaren Elementen oder nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Dabei ist es prinzipiell möglich, aus vielen organischen Stoffen durch Karbonisierung nachhaltige KM mit diversen Eigenschaften herzustellen und in verschiedenen Anwendungen einzusetzen.⁸⁻¹¹

Neben der Wahl nachwachsender Ausgangsstoffe sollte auch die Chemie der Karbonisierung so gewählt werden, dass toxische Chemikalien vermieden werden, hohe Ausbeuten erzielt werden und möglichst simpel die Eigenschaften der Kohlenstoffprodukte reguliert werden können. Im Herstellungsprozess von KM müssen demnach verschiedene Ziele, wie der Toxizität der eingesetzten Chemikalien, der Skalierbarkeit, der Ökonomie und der Einstellbarkeit der Synthese, zusätzlich in Betracht gezogen werden (Abbildung 1).

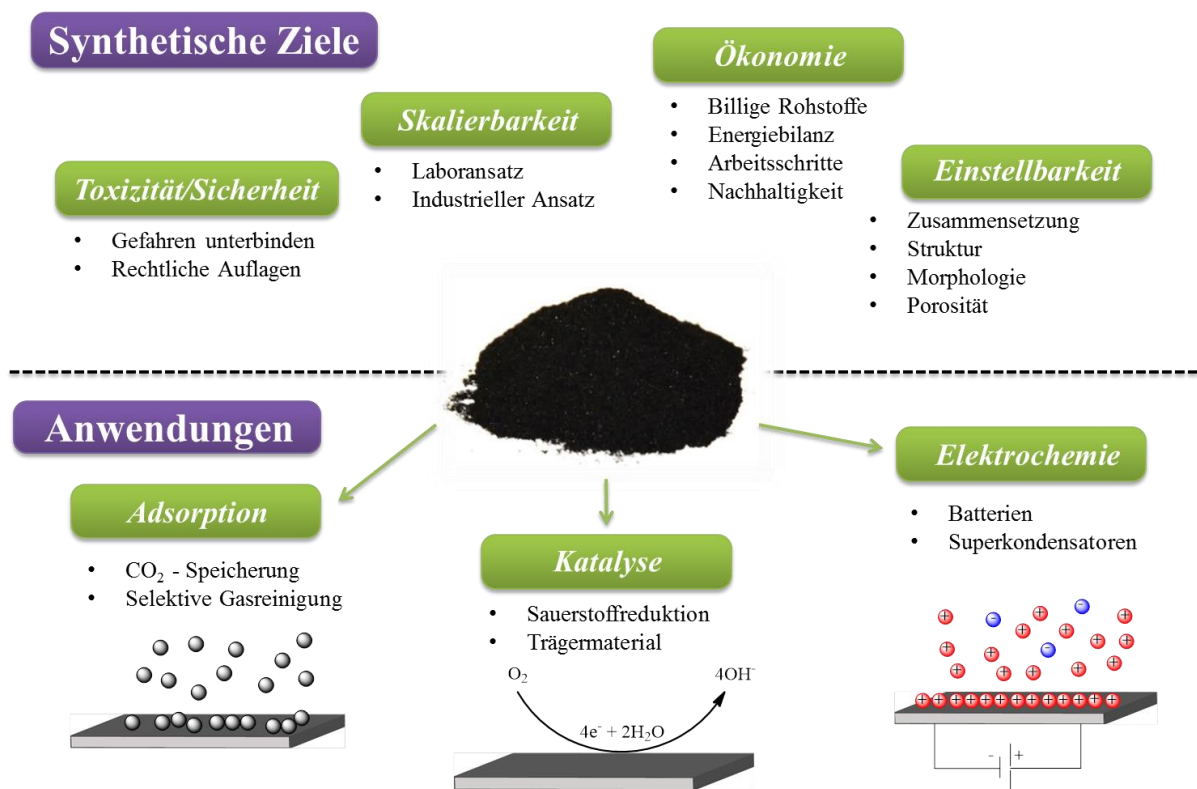


Abbildung 1 Kohlenstoffmaterialien: Synthetische Ziele und Anwendungen.

Unter Berücksichtigung dieser synthetischen Zielsetzungen sollen in dieser Arbeit nachhaltige und innovative Kohlenstoffsynthesen mit Tanninen vorgestellt werden, deren Produkte gezielt hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Morphologie und ihrer Nanostruktur kontrolliert werden können (Abbildung 1). Weiterhin sollen die Synthesen mit möglichst wenig Aufwand durchführbar sein, sodass wenige Arbeitsschritte zur Herstellung der KM nötig sind und eine Vergrößerung des Ansatzes einfach möglich ist.

Aufgrund der Vielzahl an funktionalen Gruppen und der bereits vorhandenen aromatischen Grundkörper schien die Substanzklasse der Tannine besonders geeignet, um verschieden strukturierte KM zu synthetisieren.¹² Dabei fiel das Augenmerk auf das hydrolyisierbare Tannin Tanninsäure, da bei diesem Naturprodukt von einer durchaus vorhersagbaren Struktur ausgegangen werden konnte (Abbildung 2).

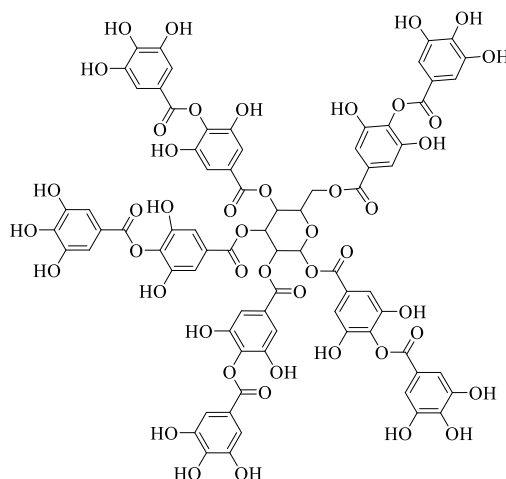


Abbildung 2 Mögliche Struktur von Tanninsäure (Decagalloylglucose, Quelle: Sigma Aldrich¹³)

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es kostengünstige und ungefährliche Vernetzer bzw. Dotierungsagenzien für den Einsatz in der KM-Synthese zu eruiieren und zu testen. Dies zielte darauf ab das weitläufig genutzte und kanzerogene Formaldehyd zu ersetzen. Hierfür wurden Harnstoff und Thioharnstoff ausgewählt, da sie mit ketonischen und/oder phenolischen Funktionalitäten reagieren und zusätzlich zu einer effektiven und kontrollierbaren Heteroatomdotierung führen können.

Deshalb wurden im ersten Teil dieser Arbeit thermisch-induzierte Reaktionen von Tanninsäure und der gewählten Dotierungsagenzien bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dies gab Aufschluss darüber, wie sich die Ausgangsstoffe im Einzelnen bei thermischer Behandlung verhalten, welche anfänglichen Reaktionen zwischen den Reaktanden während verschiedener Kondensationsschritte ablaufen und ob eine kontrollierte und effektive *in-situ* Heteroatomdotierung möglich ist. Aufgrund der komplexen

Zusammensetzung von Tanninsäure wurde dabei mit der Modellverbindung Gallussäure gearbeitet, um möglichst aussagekräftige Spektren zu erhalten. Zur Absicherung werden diese Resultate mit Ergebnissen von Tanninsäure und Tanninsäure/Harnstoff-Mischungen (bzw. Thioharnstoff) verglichen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird im zweiten Abschnitt eine skalierbare und nachhaltige Eintopfsynthese von Kohlenstoffnanopartikeln aufgezeigt. Diese war durch den Zusatz des Blockcopolymers Pluronic P123 möglich, welches mit den Ausgangsstoffen (Tanninsäure/Harnstoff) wechselwirkt und zur Ausbildung von Kohlenstoffnanopartikel führt. Um den dynamischen und variablen Syntheseprozess der Bildung und Stabilisierung der Partikelstruktur zu verstehen, werden verschiedene zugängliche Syntheseparameter variiert und die Kohlenstoffprodukte mittels EA, REM, TEM, BET und XRD untersucht. Dabei wird gezeigt, dass die erhaltenen Kohlenstoffpartikel in einem weiten Bereich hinsichtlich der Durchmesser, der Oberfläche und des Heteroatomanteils einstellbar sind.

Weiterhin wurden die Ausgangsverbindungen in einer bereits bekannten Synthese, der ionothermalen Synthese, eingesetzt, um hochporöse Kohlenstoffpartikel herzustellen. Dabei wurde auch bei dieser Variante die Dotierungsmöglichkeit durch die Harnstoffzusätze (Harnstoff und Thioharnstoff) untersucht.

Zum Abschluss dieses Kapitels werden mögliche Anwendungen der Kohlenstoffpartikel (KP) untersucht, diskutiert und mit kommerziellen Produkten verglichen.

Im dritten Abschnitt wird das zuvor beschriebene Stoffsystem aus Tanninsäure, Harnstoff und Pluronic P123 im Rotationsbeschichtungsverfahren eingesetzt, um fein strukturierte Kohlenstofffilme auf verschiedenen Substraten zu erzeugen. Die Einstellbarkeit dieser strukturierten Filme wurde durch die Variation unterschiedlicher experimenteller Parameter untersucht, wobei die erweiterte Auswertung anhand von Kryptonsorptionsmessungen und elektrochemischen Analysen Aufschluss über die Porositätsverteilung bei unterschiedlichen Filmdicken geben wird.

Zur Einführung wird im nächsten Kapitel die allgemeine Struktur und die Eigenschaften von verschiedenen KM erläutert und verschiedene Aspekte der Synthese und Anwendungen von KM beleuchtet.

2 Grundlagen

2.1 Kohlenstoffmaterialien: Struktur, Heteroatomdotierung und Eigenschaften

Kohlenstoff ist das Element, dessen Vielseitigkeit in der Natur unübertroffen ist. Es spielt nicht nur in organischen Verbindungen eine zentrale Rolle, sondern auch in seinen anorganischen Formen weist es interessante und einzigartige Eigenschaften auf.¹⁴ Grund dafür ist seine Mittellage innerhalb der Hauptgruppenelemente. Es verfügt daher über eine überaus hohe Tendenz kovalente Verbindungen mit sich selbst zu formen, kann aber sowohl mit elektronegativeren als auch mit elektropositiveren Elementen Verbindungen eingehen.¹⁵ Dies bestätigt die aktuelle Anzahl von mehreren Millionen nachgewiesener organischer Verbindungen eindrucksvoll.¹⁶ Im Hinblick auf die Materialwissenschaft war hierbei die Entdeckung der allotropen Formen des Kohlenstoffes, wie Diamant, Graphit oder Fulleren, von großer Bedeutung (Abbildung 3).^{14,17} Diese Strukturen illustrieren aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften und Bindungskonfigurationen die enorme Vielseitigkeit von Kohlenstoff. So ist Diamant durch sein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffnetzwerk eines der härtesten Materialien überhaupt. Infolge der planaren Wabenanordnung und der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffe besitzt Graphen eine hohe elektrische Leitfähigkeit innerhalb einer Schicht und weist die höchste Zugfestigkeit aller natürlich vorkommenden Materialien auf. Jedoch zeigt Graphen durch die verschiebbar aufeinanderliegenden planaren Schichten eine deutlich geringere Härte im Vergleich zu Diamant auf.^{14,17}

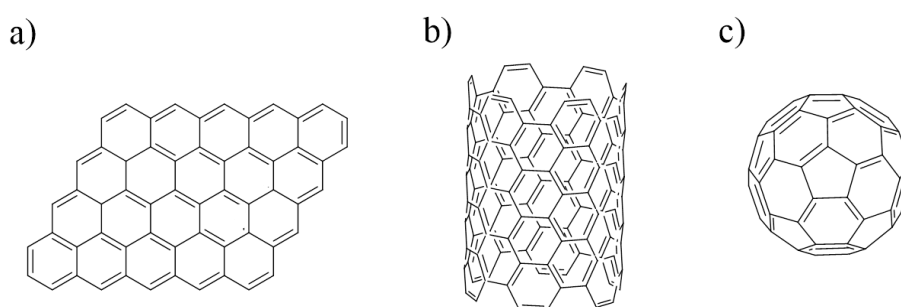


Abbildung 3 Die verschiedenen Strukturen aromatischer Kohlenstoffallotrope a) Graphen, b) Kohlenstoffnanoröhrchen, c) Fulleren.

Um die anisotrope Leitfähigkeit von Graphen entscheidend zu beeinflussen, muss von der idealen 2-dimensionalen Struktur des Graphens abgewichen werden, oder es müssten weitere isotrope Ordnungen eingeführt werden. Für den ersten Fall ist Glaskohlenstoff („glassy carbon“) ein bekanntes Beispiel.¹⁷ Er weist durch seine bandartigen graphitischen Bereiche, die ungeordnet miteinander verschlungen sind, eine hohe mechanische und chemische Stabilität sowie eine isotrope Leitfähigkeit auf.¹⁷

Ferner stehen heute besonders amorphe Kohlenstoffe im Interesse wissenschaftlicher Studien und der Industrie, da sie durch einfache und einstellbare Synthesen hergestellt werden können.^{18–21} Strukturell bestehen solche KM aus ungeordneten Graphenplättchen mit verschiedenen funktionellen Gruppen und Heteroatomdomänen (Abbildung 3).⁹ Dabei beeinflussen die enthaltenen Heteroatome, Stickstoff, Schwefel und andere Elemente, die Eigenschaften von KM signifikant.^{19,22–24} Man unterscheidet hier zwischen Oberflächenfunktionalitäten und strukturell eingebauten Heteroatomen, die durch unterschiedliche Synthesen erzeugt werden können. Oberflächenfunktionalitäten wie die Phenol-, Amin- oder Sulfonsäuregruppen (Abbildung 3) können dabei durch Oxidation, Aminierung und Sulfonierung von KM in mehrphasigen Synthesen erzeugt werden.^{25–27} Dies zieht häufig eine Nachbehandlung der bereits synthetisierten KM mit sich. Um diesen zusätzlichen Funktionalisierungsschritt zu umgehen, können Heteroatome bereits vor oder während des Karbonisierungsprozesses eingeführt werden.¹¹ Hierfür kann man Ausgangssubstanzen mit Heteroatomanteil nehmen oder führt Heteroatome durch Zusätze ein.^{19,24,28–30} Dadurch können sich im Falle von stickstoffhaltigen Ausgangsmaterialien im resultierenden Kohlenstoffgerüst pyrrolische, pyridinische, quaternär-graphitische und/oder N-oxidische Funktionalitäten im amorphen Kohlenstoffprodukt ausbilden (Abbildung 3). Die genaue Zusammensetzung und das Verhältnis der sich bildenden Stickstofffunktionalitäten hängt bei der Karbonisierung von der Wahl der Ausgangsstoffe, der Karbonisierungstemperatur und der Synthese ab.³⁰

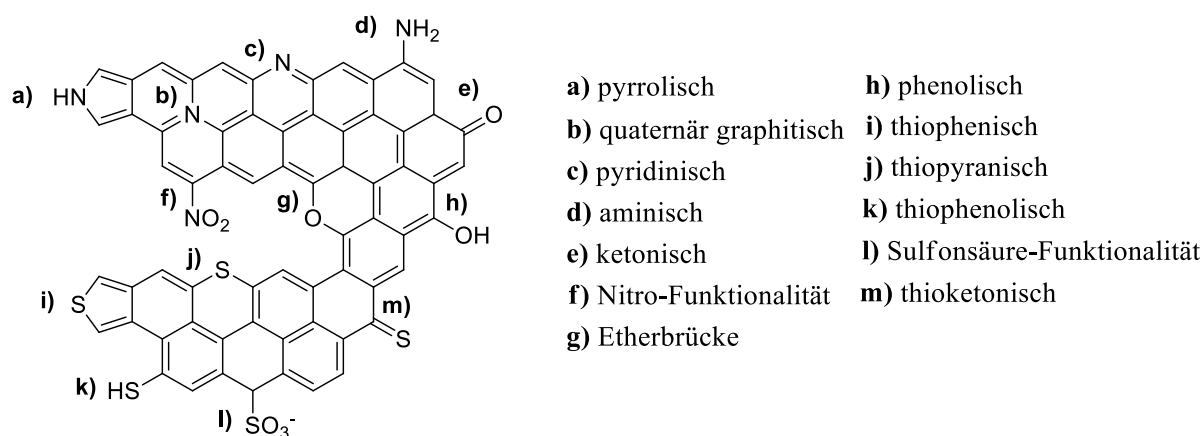
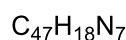
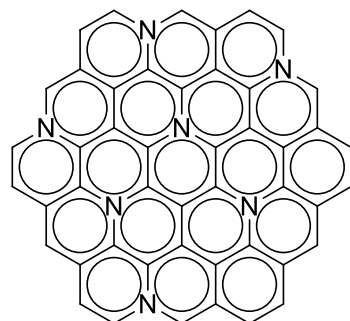


Abbildung 4 Mögliche funktionelle Gruppen in KM auf der Oberfläche oder im Kohlenstoffgerüst.

Hierbei stehen speziell Stickstoff-dotierte KM (NKM) im aktuellen Interesse der Forschung, da sie sich, je nach Konzentration und Art der Stickstofffunktionalitäten, für unterschiedliche Anwendungen eignen. Allerdings muss man unterteilen in stickstoffreiche Materialien und NKM. Beispiele für stickstoffreiche Materialien sind Kohlenstoffnitrid (C_3N_4) und das

kürzlich beschriebene C_2N , die aufgrund ihrer definierten Struktur fest determinierte Zusammensetzungen aufweisen. Zudem weisen sie halbleitende Eigenschaften und hohe Härten auf.^{31,32} Stickstoff-dotierte KM können dagegen verschiedene Stickstoffanteile aufzeigen und bestehen zum großen Teil aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff. Jedoch stellt sich die Frage, wo die Grenze von dotierten KM zu stickstoffreichen Materialien gezogen werden sollte. Hierüber veröffentlichten Watanabe et al. erst kürzlich einen Artikel.³³ In diesem berichteten sie, dass für NKM unabhängig von dem verwendeten Ausgangsmaterial ein maximaler Stickstoffgehalt abhängig von der Karbonisierungstemperatur angenommen werden kann. Genauer beschrieben sie maximale Stickstoffanteile nach der Karbonisierung bei 900 °C von 21.6 wt% und bei 1000 °C von 14.3 wt%.³³ Diese Werte entstammten theoretischer Berechnungen, in denen sie die Energien für unterschiedliche Positionen von quarternär-graphitischen Stickstoff (welche die stabilste Modifikation im Kohlenstoff ist) in einer hexagonalen Grapheneinheit berechneten. Hierdurch konnte natürlich nur eine extrem idealisierte Struktur erhalten werden (Abbildung 4). Praktisch konnten durch den Einsatz des Ausgangsstoffes 1-Ethyl-3-Methylimidazoliumdicyanamid und unter Verwendung von Nukleinbasen als Additive hart templatierte Kohlenstoffmaterialien mit Stickstoffanteilen bis zu 12 wt% hergestellt werden.³⁴



Elementare Zusammensetzung:
 Kohlenstoff: 82.93 wt%
 Wasserstoff: 2.67 wt%
 Stickstoff: 14.4 wt%

Abbildung 5 Optimierte Struktur von NKM (von Referenz³³)

Durch die Einführung von Stickstoff können demzufolge nicht nur die Oberflächeneigenschaften, sondern auch die elektronischen Eigenschaften eines NKM beeinflusst werden. So kann in NKM einerseits die Leitfähigkeit positiv durch strukturell eingeführten Stickstoff beeinflusst werden und andererseits die Bandstruktur durch herabsenkung des Valenzbandes aufgrund der erhöhten Elektronendichte am Stickstoff eingestellt werden.^{33,35,36} Des Weiteren zeichnen sich NKM durch eine erhöhte chemische Stabilität aus und können bei Anwesenheit von pyridinischen und pyrrolischen

Oberflächenfunktionalitäten einen Lewis-Base Charakter aufweisen. Die zuletzt genannte Eigenschaft kann dabei insbesondere für katalytische Prozesse von Vorteil sein.^{29,34}

Im Gegensatz zur Dotierung von Kohlenstoffen mit Stickstoff ist der Einbau von Elementen der 6. Hauptgruppe, wie Schwefel und Sauerstoff, in das Kohlenstoffgerüst eher nur bei tiefen Temperaturen möglich. Dennoch konnte vor allem mit Schwefel das Katalyse- und Energiespeicherverhalten von NKM signifikant beeinflusst werden.^{18,19} Eine singuläre Dotierung von KM mit Schwefel führt hingegen zu Defekten im aromatischen System aufgrund des größeren Atomradius zu Kohlenstoff. Dies kann in solch dotierten KM halbleiter Eigenschaften hervorrufen. Sauerstoff hingegen hat einen ähnlichen Atomradius wie Kohlenstoff und ist genau wie Stickstoff ein typischer n-Donor in KM.¹⁸ Allerdings führen die häufig an der Oberfläche gebildeten Sauerstofffunktionalitäten zu einem Verlust an Leitfähigkeit, was jedoch auch von Vorteil für die Benetzbarkeit mit Elektrolyten sein kann. Besonderer Aufmerksamkeit kam in der letzten Dekade der redox-aktiven Chinon-Funktionalität zu teil, da diese gute elektrochemische Eigenschaften für Batterien oder Superkondensatoren aufweist.^{7,37,38}

Daher ist die *in-situ* Dotierung von amorphen KM ein wegweisender Schritt, um ökonomische Weise funktionale KM herzustellen. Als Ausgangsmaterialien sollten dabei nachhaltige Rohstoffe wie Lignin, Cellulose, Glukose und Tannine mit Heteroatom-dotierten Zusätzen zum Einsatz kommen.

2.2 Kohlenstoffmaterialien für elektrochemische Anwendungen

Der technische Fortschritt macht es notwendig, dass für alle tragbaren elektronischen Geräte immer effizientere und kleinere Energiespeicher gebaut werden. In diesen Energiespeichern finden sich immer häufiger KM, die spezifische Eigenschaften aufweisen (Porösität, Komposition, Leitfähigkeit, etc.).^{9,10,24,39,40} Eine gezielte und kontrollierte Synthese dieser Materialien mit optimierten Eigenschaften ist daher unabdingbar, um den technischen Fortschritt voranzutreiben. Dabei spielt auch der Aspekt der Nachhaltigkeit eine zunehmende Rolle.^{24,40-44} Die Anforderungen, die an solch nachhaltige KM gestellt werden, sind dabei die gleichen, die an die Materialien gestellt werden, die aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden.

In einer üblichen Elektrode (Abbildung 6) müssen dabei alle Komponenten synergetisch zusammenwirken. Eine solche Elektrode kann beispielsweise aus fünf Komponenten bestehen: ein poröser Kohlenstoff für einen guten Ionenaustausch mit dem Elektrolyten, ein Leitadditiv für optimale elektrische Leitung, ein Binder für die Elektrodenstabilität, das aktive

Material für den gewählten elektrochemischen Prozess (Redoxaktive Substanz oder katalytisch aktives Zentrum/Spezies etc. und dem Elektrolyt für den internen Ionen-Transport zwischen den Elektroden (Abbildung 6).

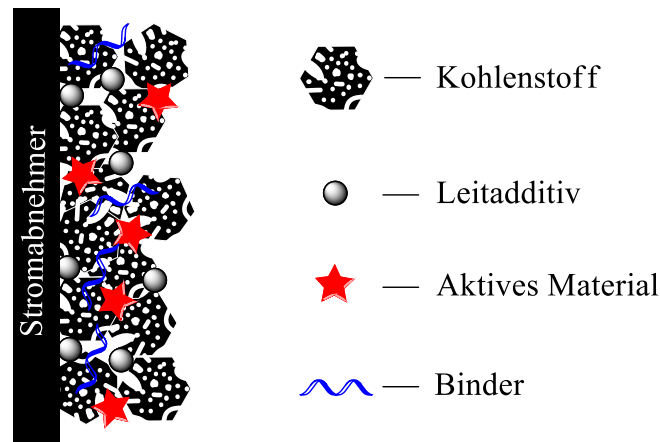


Abbildung 6 Ein möglicher Aufbau einer Elektrode mit Kohlenstoffmaterial.

Jede Komponente übernimmt demnach einen bestimmten Zweck, damit alle grundlegenden elektrochemischen Prozesse ablaufen können oder verbessert werden. Diese können allgemein wie folgt beschrieben werden:

1. Ein Elektron muss zum aktiven Zentrum gelangen bzw. es müssen ausreichend Perkolationswege für den Elektronenfluss vorhanden sein
2. Das aktive Zentrum nimmt ein Elektron auf oder gibt ein Elektron ab, das durch die KM zu oder abgeführt werden muss
3. Zum Ladungsausgleich muss ein Ion in der Lösung bereit gestellt werden (ein offenes Porensystem fördert den Elektrolytausgleich)

Auch Elektrodenmaterialien, die aus nachhaltigen Rohstoffen gewonnen wurden, müssen diese die genannten physikalischen Prozesse effizient und zuverlässig unterstützen. Außerdem ist es erstrebenswert, dass diese Materialien durch einen ökonomischen Prozess hergestellt werden, welcher mit breit verfügbaren Rohstoffen durchgeführt werden kann. Erst wenn diese Bedingungen erfüllt sind, kann sich ein nachhaltiges KM auch auf dem Markt durchsetzen.

Generell unterscheidet man zwischen zwei grundlegend unterschiedlichen elektrochemischen Energiespeichermedien in denen heute häufig KM zum Einsatz kommen: den Superkondensatoren und den Batterien (Industrieller Standard: Li-Ionen-Batterien).

In reinen Superkondensatoren (Supercaps) basiert die Ladungsspeicherung auf der potentialinduzierten Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche. Diese reversible und nicht-Faradaysche Energiespeicherart wurde schon durch Helmholtz theoretisch beschrieben und dessen Theorie durch Gouy, Chapman

und Stern stetig erweitert.^{45–48} Im einfachsten Fall kann dabei die Kapazität (C) der elektrochemischen Doppelschicht über die Elektrodenoberfläche (A), die dielektrische Konstante des Elektrolyten (ϵ_r), die dielektrische Konstante des Vakuums (ϵ_0) und den Ladungsträgerabstand (d) beschrieben werden (Gleichung 1).^{48,49}

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (1)$$

Des Weiteren stehen die spezifischen Parameter, wie die Energie- (E) und Leistungsdichte (P) im direkten Zusammenhang mit der Kapazität und dem angelegten Potential (U_A) (Gleichung 2 und 3)^{50,49}

$$E = \frac{1}{2m} C U_A^2 \quad (2)$$

$$P = \frac{1}{4R_{RES}m} \cdot U_A^2 \quad (3)$$

m – Masse des Elektrodenmaterials; R_{RES} – Äquivalenter Serienwiderstand

Dadurch wird deutlich, dass sich vor allem poröse KM mit hohen spezifischen und zugänglichen Oberflächen, hoher Leitfähigkeit und guter elektrochemischer Stabilität für die Anwendung in diesen effizienten Energieträgern mit hohen Leistungsdichten eignen. Die maximal erreichbare Energie- und Leistungsdichte ist dabei von verschiedenen Faktoren abhängig (Zugänglichkeit der Poren, Leitfähigkeit des KM, Elektrodenzusammensetzung/-dicke, Elektrolyt und dessen Konzentration, etc.).^{50–54} Die Anwesenheit von Meso- und Makroporen für einen schnellen Massentransport in den KM spielt dabei eine ähnlich Rolle, wie das Vorhandensein von Mikroporen oder sogar Ultramikroporen.⁴⁰

Hinsichtlich der Elektrodenkomposition zeigten Tsaj *et al.* in einer Studie, dass eine Zusammensetzung aus 85 wt% porösen KM, 10 wt% Leitadditiv und 5 wt% Binder in den spezifischen Parameterraum die besten Ergebnisse hervorbrachte. Allerdings ließen sich auch Elektroden aus porösen KM mit bis zu 95 wt% ohne Leitadditiv herstellen, welche nur geringfügig kleinere Kapazitäten aufwiesen.⁵⁴

Abseits reiner Doppelschichtkondensatoren hat sich in den letzten Jahren gezeigt, dass durch reversibel ladbare Oberflächenfunktionalitäten oder Zusätze, wie Metalloxide und leitfähige Polymere (Polypyrrol), die Energiedichte erhöht werden kann.^{55–57} Dadurch werden solche Superkondensatoren immer leistungsfähiger und können in immer mehr elektrischen Geräten spezifisch angewendet werden. Der schnelle Ladungsabfall während des Entladeprozesses und die eher rasche Selbstentladung (bis zu 1 Tag) lässt Superkondensatoren jedoch nur in speziell geeigneten Bereichen für die kurzzeitige und effektive Ladungsspeicherung zum Einsatz kommen.

Bei Batterien basiert die Faradaysche Ladungsspeicherung auf der elektrochemischen Potentialdifferenz zweier Elektroden. Im Vergleich zu Superkondensatoren weisen diese Energiespeicher hohe Energiedichten auf, welche durch die teilweise komplexen elektrochemischen Prozesse an und in einer Elektrode nur bei vergleichbar langsamen Raten reversibel geladen bzw. entladen werden können. Die theoretische Kapazität und speicherbare Energie kann hierbei durch das Faradaysche Gesetz und die Potentialdifferenz zwischen den ablaufenden Reaktionen beschrieben werden (Gleichung 4 und 5).^{7,58-60}

$$C_{theo} = \frac{nF}{M_w} \quad (4)$$

$$E_{theo} = C_{theo} \cdot U \quad (5)$$

E_{theo} – Theoretisch speicherbare Energie; C_{theo} – theoretische Kapazität; n – Anzahl der transferrierten Elektronen; F – Faradaysche Konstante; M_w – Molare Masse des aktiven Materials.

Um die bereits erwähnte Laderate von verschiedenen Batterien untereinander vergleichen zu können, wurde die sogenannte c -Rate eingeführt.^{7,58,59} Diese ergibt sich aus dem Verhältnis des Ladestromes der angelegt wurde (i_A) und dem theoretisch benötigten Ladestrom, der zu einer vollständigen Ladung bzw. Entladung in einer Stunde benötigt würde (i_{1h} ; Gleichung 6)

$$c_r = \frac{i_A}{i_{1h}} \quad (6)$$

Dabei entspricht also z.B. eine vollständige Ladung einer Batterie in 30 min einer Rate von $2c$. Der wohl bekannteste Vertreter eines Energiespeichers, die Li-Ionen-Batterie, besteht in seiner kommerziellen Anwendung aus einer Lithiumelektrode (häufig Li-Übergangsmetallverbindungen) und einer Li-Graphit-Interkalationselektrode, welche üblicherweise als Anode bezeichnet wird. Für ein optimales Lade-/Entladeverhalten der Graphitelektrode sollte hierbei die Gastespezies (Li) eine möglichst geringe Eindringtiefe in den Feststoff aufweisen, da der Interkalationsprozess durch die Transformation der Gitter- und der geschichteten Struktur eine langsame Kinetik aufweist.^{58,7} Daher wurden bereits viele Elektrodendesigns und Alternativmaterialien getestet, um den theoretischen Maximalwert von 372 mAh/g für Li/Graphit-Batterien mit möglichst schnellen und effektiven Ladezyklen zu erreichen oder gar zu steigern.^{7,58,61}

Die nanostrukturierten KM, die in den beiden vorgestellten Speichermedien eingesetzt werden, können durch unterschiedliche Prozesse hergestellt und dementsprechend eingeteilt werden (Abbildung 7). Wie bereits erwähnt eignen sich vor allem poröse KM mit ausgewogener Mikro- und Meso-/Makroporosität für Superkondensatoren (Abbildung 7 rechts)^{49,62}, wohingegen der Einsatz von mikro- und nanostrukturierten KM als alternatives

Anodenmaterial oder Additiv in Li-Ionen Batterien (Abbildung 7 links) von Vorteil sein kann.^{7,58,59,63}

Zur genaueren Differenzierung der Synthesekonzepte bzw. möglicher Kohlenstoffausgangssubstanzen und Einstellungsparameter in den jeweiligen Prozessierungen, werden einige dieser nun kurz vorgestellt.

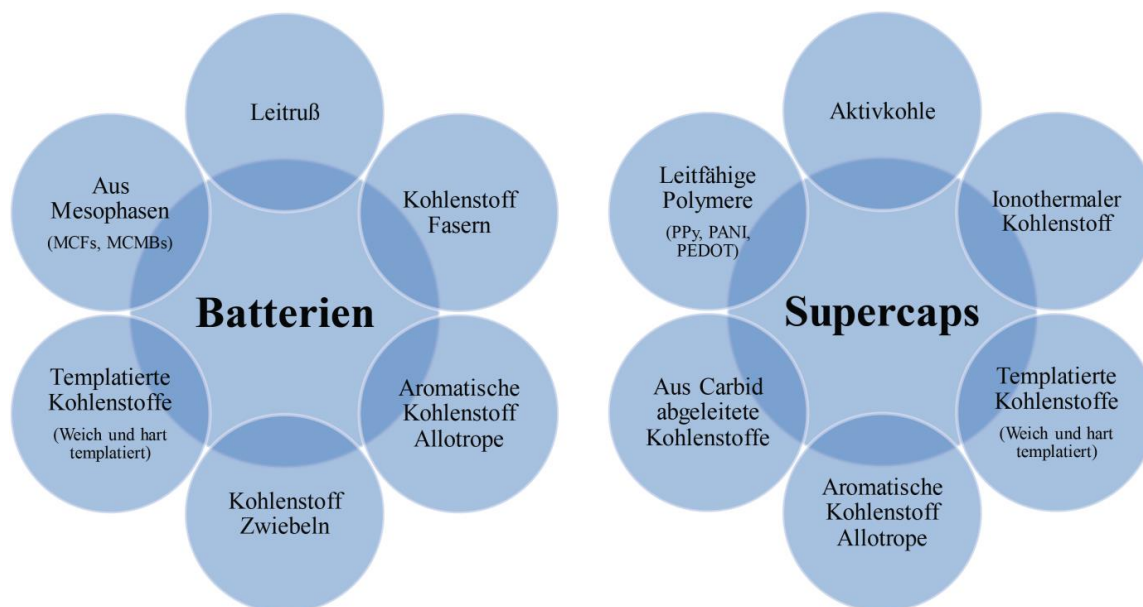


Abbildung 7 Häufig verwendete KM in den elektrochemischen Anwendungen der Li-Batterien und Superkondensatoren.

Aktivkohle

Die Aktivierung von KM durch oxidierende Gase (Gasaktivierung) oder ätzenden Chemikalien (chemische Aktivierung) bei erhöhten Temperaturen (500-1000 °C) führt zu unstrukturierten mikroporösen KM mit ausgeprägten Oberflächenfunktionalitäten.^{8,64-68} Prinzipiell kann als Ausgangsstoff jedwede Kohlenstoffquelle im Herstellungsprozess verwendet werden. Das einfache Herstellungsprinzip in Kombination mit den niedrigen Rohstoffkosten (Nutzung von Abfällen organischer Materialien) machen Aktivkohlematerialien zu günstigen porösen KM.

Ionothermale Kohlenstoffe

Mit Hilfe einer Salzschnmelze aus einem Salzgemisch (üblicherweise $ZnCl_2$ und Alkalichlorid) können poröse und anwenderspezifische KM mit einstellbarer Porenstruktur aus verschiedenen organischen Ressourcen (Glukose, Glukosamin, Adenin, Lignin und Ionische Flüssigkeiten) erhalten werden.^{24,29,40,69} Die Wahl des Kohlenstoffvorläufers und die Herstellungstemperatur bestimmen maßgeblich die elementare Zusammensetzung der KM, wodurch *in-situ* n- oder p-Dotierungen möglich sind.

Kohlenstofffasern

Kohlenstofffasern (Nanofasern) können durch die Verfahren der chemischen Gasabscheidung oder des Elektrosinnens aus unterschiedlichen Ausgangssubstanzen, wie Kohlenwasserstoffgasen, Polyacrylnitril oder Polyimid, fabriziert werden.⁷⁰⁻⁷⁴ Je nach Herstellungsart können die Fasern dabei unterschiedliche Zusammensetzungen und Eigenschaften ausweisen.

Hart templatierte Kohlenstoffe

Bei der harten Templatierung kommen hochgeordnete und poröse Silicamaterialien zum Einsatz, um KM zu strukturieren. Dabei wird eine Silicaform mit einer Vorläuferverbindung infiltriert und anschließend karbonisiert. Anschließend muss das Templat unter Einsatz oft gefährlicher Chemikalien entfernt werden, um das inverse Kohlenstoffgerüst als Produkt zu erhalten. Diese aufwendig synthetisierten Kohlenstoffe weisen eine hochgeordnete Porenstruktur mit hohen Oberflächen auf.⁷⁵⁻⁸⁰

Aus Carbid abgeleitete Kohlenstoffe

Wie der Name schon verrät, werden diese KM aus Metalcarbiden synthetisiert. Hierbei werden die abgeleiteten KM entweder durch physikalische (thermische Zersetzung) oder chemische (Halogenierung bei hohen Temperaturen) Prozesse synthetisiert.^{81,82} Die so generierten KM weisen eine hohe Porosität mit hauptsächlich ungeordneter Struktur auf.

Mesokohlenstoff Mikrobeads (MCMBs) oder Mesokohlenstofffasern (MCFs)

Durch die Möglichkeit der Mesophasenausbildung von Pech während der Thermolyse bei 350 bis 500 °C konnten ohne großen Energie- und Materialaufwand mikrostrukturierte Kohlenstoffe hergestellt werden.⁸³⁻⁸⁶ Bislang wurden dadurch hauptsächlich KM mit hohem Kohlenstoffgehalt hergestellt, deren Größe und Form einfach durch die Temperatur, Verweildauer im Ofen oder Spinnprozesse beeinflusst werden konnten.

Die vorgestellten Prozessierungsmethoden verweisen demnach auf drei grundlegende Sachverhalte, die innerhalb der etablierten industriell genutzten Kohlenstoffsynthesen im Hinblick auf die begrenzte Verfügbarkeit der fossilen Brennstoffe, im Sinne des Nachhaltigkeitsaspektes und der gestiegenen Anforderungen angegangen werden müssen.

- 1. Nachhaltigkeit und Sicherheit***
- 2. Einfache anwenderspezifische Modifikationsmöglichkeiten (z. Bsp. Strukturierung und Dotierung)***
- 3. Ökonomie und Energiebilanz***

Diesbezüglich stellen Kohlenstoffsynthesen mit Phenolharzen in den Punkten 2 und 3 aussichtsreiche und kontrollierbare Alternativen dar, um innovativ und kostengünstig verschiedene KM herzustellen. Da in dieser Arbeit nachhaltige Alternativen zu Phenolharzen, die Tannine, zum Einsatz kommen, werden die Grundlagen und Einstellungsmöglichkeiten dieser Synthesen im folgenden Abschnitt erläutert, damit auf dieser Basis die entwickelten und untersuchten Synthesen in dieser Arbeit eingeordnet werden können.

2.3 Kontrollierte Kohlenstoffsynthesen mit Phenolharzen und Tanninen

Mit Phenolharzen sind jene Polykondensate gemeint, die aus Phenol, Resorcinol oder Phloroglucinol mit Formaldehyd synthetisiert werden (Abbildung 8). Diese Polykondensate konnten bislang durch die weiche Templatierung, der modifizierten Stöber Methode und weitere kolloidchemische Ansätze und anschließender Karbonisierung in strukturierte Kohlenstoffe für verschiedene Anwendungen überführt werden.^{10,21,87}

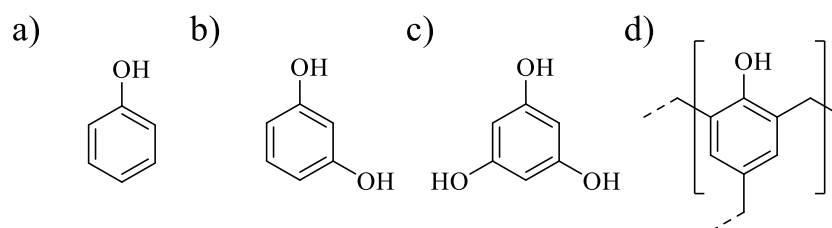


Abbildung 8 Chemische Strukturen von a) Phenol b) Resorcinol c) Phloroglucinol d) Phenol-Formaldehyd-Harz aus Phenol.

Das Konzept der weichen Templatierung geht auf die Synthese von definierten mesoporösen Silica- bzw. Metalloxidmaterialien zurück, welche erstmalig in einem Patent der Mobil Oil Corp. unter der Leitung von J.S. Beck in 1991 Erwähnung fanden.⁸⁸ J.S. Beck *et al.* nutzten dabei die Eigenschaft von einfachen tensidischen organischen Verbindungen, wie Cetyltrimethylammoniumhydroxid, mit anorganischen Ausgangsverbindungen zu wechselwirken und lyotrope Phasen auszubilden.⁸⁹ Die fortwährende Erforschung von amphiphilen Blockcopolymeren in den 1990er-Jahren und deren Mesophasenausbildungsfähigkeit veranlasste Zhao, Chmelka und Stucky *et al.* im Jahre 1998 die patentierte Synthese von 1991 auf Basis dieser weiter zu entwickeln.^{90,91} Fortfolgend war es Chmelka und Stucky möglich mit Hilfe von amphiphilen Polymeren der Pluronic-Reihe hochgeordnete Silicamaterialien durch die Präparationsschritte der Selbstordnung, Kondensation und Kalzination zu erhalten.

Diesen Prozess auf die Synthese von mesoporösen KM und rein organischen Materialien auszuweiten stellte nochmals eine Herausforderung dar. 2004 gelang Dai *et al.* erstmals die

direkte Synthese von geordneten mesoporösen KM auf rein organischer Basis.^{92,93} Er verwendete dafür, wie zuvor Zhao, Chmelka und Stucky, ein amphiphiles Blockcopolymer (Polystyren-block-poly(4-vinylpyridin)) als weiches Templat und einfach zu vernetzende Resorcinol-Formaldehyd-Harze. Während des Karbonisierungsprozesses zersetze sich das polymere Templat und hinterließ ein hoch geordnetes mesoporöses KM mit einer engen Porengrößenverteilung. Seit diesem Durchbruch gab es einen breit getragenen Fortschritt der Kohlenstoffsynthese durch die weiche Templatierung.^{10,94–96} So konnte durch die Templatierung aus Mesophasen die Verwendung von harten Templaten vermieden werden und so die aufwendige Templatentfernung umgangen werden. Die mesoporöse Struktur konnte zudem analog der Ansätze von Chmelka und Stucky kontrolliert und eingestellt werden. So konnten bislang Oberflächen von 280 bis 1510 m²/g realisiert werden.⁹⁷

Allerdings wurde schnell bemerkt, dass die Synthese von KM durch die weiche Templatierung verschiedenen Limitierungen hinsichtlich des Einsatzes der Kohlenstoffvorläuferverbindungen und der polymeren Template unterlegen ist. So definierte sowohl die Gruppe um Dai als auch um Smarsly zentrale Bedingungen für eine erfolgreiche Synthese solcher KM:^{10,96}

1. Die Kohlenstoffvorläuferverbindung muss mit dem strukturgebenden Agens (Blockcopolymer) interagieren und eine Mesophase ausbilden (Treibende Kraft für die Mizellbildung → Wasserstoffbrückenbindungen beispielsweise PEO mit Hydroxyl-Gruppen)
2. Die Kohlenstoffvorläuferverbindung sollte einfach zu vernetzen sein, damit die ausgebildete Struktur stabilisiert werden kann, bevor sich das Templat zersetzt
3. Der Kohlenstoffvorläuferverbindung sollte thermisch stabiler sein als das Templat, damit die Transformierung in eine strukturierte Kohlenstoffmatrix erfolgreich ist

Daraus resultierend konnte die Synthese dieser mesoporösen Kohlenstoffe bislang hauptsächlich durch den Einsatz von verschiedenen Phenolharzen (mit Phenol, Resorcinol, Phloroglucinol) als Ausgangsverbindungen durchgeführt werden, da diese eine ausreichend große Anzahl an interagierenden Hydroxylgruppen aufweisen, einfach durch Formaldehyd zu vernetzen sind und thermisch stabil sind.¹⁰ Anhand dieser Ausgangsverbindungen konnte gezeigt werden, dass die Kontrolle über die Morphologie und die Ausbildung der verschiedenen Mesophasenstrukturen (p6mm, Ia3d, Im3m und La, Abbildung 9) von unterschiedlichen Faktoren abhängt.¹⁰

So zeigten Meng und Zhao *et al.* bereits 2006, dass durch die Verwendung unterschiedlicher Templatpolymere der Pluronic-Reihe unterschiedliche Mesophasen unter Bezug auf das

Phenolharz/Templat-Verhältnis erhalten werden können (Abbildung 38).⁹⁸ Dabei hatte das Polyethylenoxid zu Polypropylenoxid-Verhältnis einen maßgeblichen Einfluss darauf, welche Mesophasen bei welchem Phenolharz/Templat-Verhältnis gebildet werden. Im Endeffekt verwiesen sie auf den bekannten Zusammenhang, dass sich die flüssigkristalline Phasenabfolge von lamellar (La) hin zu bikontinuierlich kubisch (Ia3d) zu hexagonal (p6mm) und zu körperzentriert kubisch (Im3m) mit größer werdendem hydrophilen Teil des Templates und zunehmendem Phenolharz/Templat-Verhältnis verändert (Abbildung 38).⁹⁸

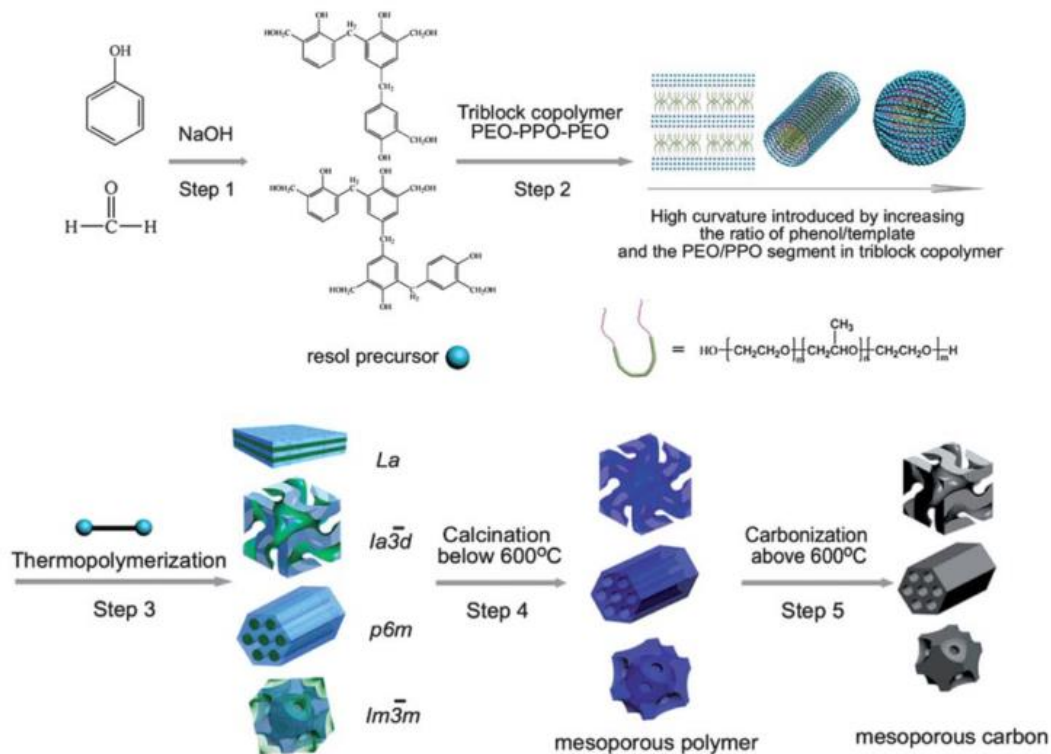


Abbildung 9 Schematische Darstellung der Synthese von geordneten mesoporösen Kohlenstoffnetzwerken unter Verwendung von Phenolharzen (von Referenz⁹⁸)

Eine weitere Studie, die sich mit der Templatpolymergröße beschäftigte, verwies zudem auf einen Poren-vergrößernden Effekt (unter Erhalt der ausgebildeten Mesophase), je länger man den hydrophoben Teil des eingesetzten Blockcopolymeren gestaltete.⁹⁹ Ebenso kann die Anwendung von längeren Polymerisationszeiten zu einer Porenvergrößerung führen, auch wenn diese Beobachtung als solche eher durch Übergänge zu neuen Mesophasen zu erklären ist.¹⁰⁰

Genauer untersucht wurde der Einfluss des Polymerisationsfortschrittes bzw. des Polymerisationsgrades auf die finale Struktur von weich templatierten Kohlenstoffen durch Long und Ling *et al.*. Sie konnten zeigen, dass mit zunehmender Polymerisationszeit eines Resorcinol-Furfural-Kondensates im Kohlenstoffprodukt kubisch körperzentrierte (Im3m),

hexagonale und abschließend ungeordnete Strukturen synthetisiert werden konnten.¹⁰¹ Diese Beobachtungen erklärten sie durch die Abnahme der Hydrophilie der entstandenen Oligomere, der Zunahme der sterischen Hinderung, der Zunahme der durchschnittlichen Kettenlänge und der Zunahme von Verzweigungen.

In anderer Weise muss der Einfluss der verwendeten Lösungsmittel im initialen Selbstordnungsschritt betrachtet werden. Für die Synthese von hoch geordneten Kohlenstoffen konnten dabei bislang Ethanol, Wasser, Tetrahydrofuran oder Mischungen dieser eingesetzt werden.¹⁰ Ein direkter Vergleich war bislang allerdings nicht möglich, da sich das Phasenverhalten von weichen Templaten durch die Variation eines Lösungsmittels komplett verändert. Tanaka *et al.* versuchten dennoch den Einfluss von unterschiedlichen Lösungsmitteln zu eruieren, indem sie verschiedene Lösungsmittel-mischungen aus Ethanol und Wasser im üblichen Selbstordnungsschritt einsetzten.¹⁰² Hierbei erhielten sie durch den Einsatz von 0.5 bis 1.25 molaren Anteilen von Ethanol zu Wasser wurmartige Mesostrukturen und ab molaren Anteilen von 2.5 hexagonale p6mm-Strukturen. Folglich ließ Ethanol vor allem die hydrophoben Teile des eingesetzten Templates (Pluronic F127) quellen und interagiere mit beiden Polymersegmenten, was letztlich zur Reduktion der Grenzflächenkrümmung führte und die Phasenübergänge hervorbrachte.

Da die Interaktion und Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen eine der Triebkräfte ist, um die Mesophasenbildung zu initiieren und zu steuern, ist es auch von entscheidender Bedeutung, welche phenolische Wiederholungseinheit zum Einsatz kommt (Abbildung 8a,b,c).¹⁰ Hierfür konnte gezeigt werden, dass unter identisch präparierten Proben Phenol und Resorcinol zu schlecht strukturierten microporösen KM führte, während die Probe aus Phloroglucinol aufgrund der vergleichsweise hohen Anzahl an Hydroxylgruppen hexagonal geordnete Strukturen aufwies.⁸⁷ Außerdem weist Phloroglucinol durch den 3fachen Mesomerieffekt (verknüpft mit den Phenol-Funktionalitäten) eine erhöhte Polymerisationsgeschwindigkeit mit Formaldehyd im Vergleich zu Phenol und Resorcinol auf. Dies führte dazu, dass die Synthese von geordneten KM durch den Einsatz von Phloroglucinol schneller und effektiver durchgeführt werden konnte.⁸⁷

Erst kürzlich beschriebene Synthesen zeigten auf, dass über kolloidale Dispersionen von Phenol/Formaldehyd-Harzen die Herstellung von Polymerpartikeln/KPn mit engen Größenverteilungen möglich ist.^{103,104} Die dabei angewandte Prozedur ähnelt der von Stöber *et al.* beschriebenen, welcher 1968 die Synthese von anorganischen Silikapartikeln durch die Kondensation von Tetraethylorthosilikat mit Ammoniak als Katalysator in einer Alkohol/Wasser Mischung durchführte.¹⁰⁵ Da auch die Polymerisationen von

Phenol/Formaldehyd-Harzen unter ammoniakalischen Bedingungen katalysiert werden können, wurde am Anfang bei dieser Synthese von der modifizierten Stöber-Methode gesprochen.¹⁰⁶ Liu *et al.* beschrieben die analoge Synthese mit den 3-dimensional vernetzbaren Resorcinol/Formaldehyd-System und machten dies an verschiedenen Punkten fest (basisch katalysiert, 3-D-Vernetzung, Sol-Gel Prozess).¹⁰⁶ Demgegenüber studierten Miyake *et al.* die beschriebene Synthese unter den ursprünglichen Konditionen (von Stöber) und fanden heraus, dass die Partikelbildung über ein monolithisches Gel abläuft.¹⁰⁷ Ihre Argumentation basierte auf der Beobachtung, dass die Erhöhung des Katalysators zu kleineren Partikeln führte, was im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Stöber steht. Daher wird in verwandten Publikationen von dieser Wissenschaftsgemeinschaft meist nicht von einer modifizierten Stöber-Synthese gesprochen.

Die Variation verschiedener Parameter wie Reaktionszeit, Alkoholkonzentration, Monomerkonzentration, Karbonisierungstemperatur und Katalysatorkonzentration ermöglichte hierbei die Synthese von Kohlenstoffnanopartikeln mit Durchmessern zwischen 200 und 1000 nm mit einer engen Größenverteilung und Oberflächen bis zu 950 m²/g.^{103,104,107-110} So kann durch die Wahl verschiedener Alkohole (Isopropanol, Ethanol, Methanol), welche als Lösungsmittelzusatz dienen, die Löslichkeit der Polymere beeinflusst werden. Bei Erhöhung der Alkoholkonzentrationen kann demnach das elektrostatische Potential auf der Partikeloberfläche herabgesetzt werden, was zu Koagulation der gebildeten Partikel führte.¹⁰⁷

Des Weiteren führte die Erhöhung der Resorcinolkonzentration im Bereich von 0.03 bis 0.1 mol/L zu einer Vergrößerung der Partikel und bei sehr hohen Konzentrationen von 0.4 mol/L zu kleinen agglomerierten Partikeln von 40 nm, da die Bildung größerer Emulsionspartikel inhibiert wurde.¹⁰³

Weiterentwicklungen dieser kolloidalen Syntheseform umfassten die Addition von Pluronic F127, die Stickstoffdotierung mit Dopamin oder 3-Aminophenol als phenolische Grundeinheit und die Anwendung von Ultraschall für eine schnelle Synthese.^{104,109,111} Interessanterweise ging der Zusatz von Pluronic F127 mit der Beobachtung von kleinen Partikeln (30 nm) einher und je nach Konzentration dieses Zusatzes konnte eine beachtliche Menge an Mesoporen in das Produkt eingeführt werden.¹⁰⁸ Dies wies auf erhebliche Interaktionen zwischen der Ausgangsverbindung und Pluronic P127 hin, wodurch diese Synthese als eine Kombination aus der modifizierten Stöber Methode und der weichen Templatierung gesehen werden kann. Fortfolgend konnten in einer Art hydrothermalen Route mesoporöse Kohlenpartikel im Größenbereich von 20 bis 140 nm mit Oberflächen bis zu

1131 m²/g hergestellt werden.¹¹² Es wurden demnach nicht nur die templatierenden, sondern auch die benetzenden Eigenschaften von Pluronic F127 ausgenutzt, um kleine Partikel zu synthetisieren, die eine geordnete mesoporöse Struktur aufwiesen.

Bei weiteren Synthesen von Kohlenstoffpartikeln (KPn) mit Blockcopolymeren wurde maßgeblich deren Wechselwirkung mit *in-situ* gebildeten Polymeren ausgenutzt.^{110,113} Dies war die Triebkraft zur Bildung von Dispersionen, welche durch die Schritte der Aufreinigung und Karbonisierung der gebildeten Partikel schließlich zu Kohlenstoffnanopartikeln führte. Hierfür erwies sich das Monomersystem aus Resorcinol, Formaldehyd und 1,6-Diaminohexan, welches zu Polybenzoxazinen polymerisiert, als ein geeigneter Vertreter.¹¹⁰ Mit diesem System war es Liu *et al.* in einer lösungsbasierten Synthese möglich, KP mit einer engen Größenverteilung zu erhalten, welche durch die anfängliche Reaktionstemperatur, dem Resorcinol/Diaminohexan-Verhältnis und der Karbonisierungstemperatur in breiter Variabilität hergestellt werden konnten.¹¹⁰ Die so synthetisierten Partikel wiesen Durchmesser im Bereich von 95 bis 250 nm, Stickstoffanteile bis zu 2.2 wt% und hohe Oberflächen (bis zu 1188 m²/g) aufgrund hoher Mikroporenanteile auf. Daher wurden diese als mögliches Adsorbens für die CO₂-Sorption und als Trägermaterial in der Katalyse getestet. Eine weitere vergleichbare Synthese setzte auf den Einsatz von Dopamin als Monomer mit unterschiedlich großen Polystyren-block-Polyethylenglykol-Polymeren und deren Kompositmizellenausbildung während der basisch katalysierten Polymerisation.¹¹³ Durch geschickte Variation der Blocklängen des Blockcopolymeren war es Dai und Yamauchi *et al.* gelungen, die Porosität und die Oberflächenmorphologie der 200 nm großen Partikel zu kontrollieren.¹¹³ Weiterhin ermöglichte der Stickstoffanteil von 7.6 wt% im Produkt deren Einsatz als Elektrodenmaterial für die elektrochemische Sauerstoffreduktion.

Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass sich auch Tannine für die Synthese von hoch strukturierten KM eignen können, da sie, genau wie Phenolharze, eine hinreichend große Anzahl an phenolischen Funktionalitäten aufweisen können.^{44,114,115} Erste Beweise dafür lieferten Schlienger und Parmentier *et al.* bereits 2012.¹¹⁵ Hierfür nutzten sie ein kondensiertes und hoch funktionales Tannin (Mimosa Tannin), welches sie in einer Salzsäurehaltigen Ethanol/Wasser-Mischung zusammen mit dem weichen Templat (F127) lösten und anschließend durch einen verdampfungsinduzierten Prozess zur Selbstassemblierung veranlassten. In einem weiteren Schritt regten sie die Kondensation in einem Härtungsschritt bei 100 °C an, wobei durch die vorangegangene Einstellung des pH-Wertes kein Formaldehyd für die Vernetzung benötigt wurde. Folglich erhielten sie aus einer nachhaltigen Kohlenstoffquelle mesoporöse Kohlenstoffe mit Oberflächen um die 500 m²/g, welche im

TEM verschiedene Strukturen aufzeigten.¹¹⁵ Der Gruppe von Dai gelang es 2015 hydrolysierbare Gallotannine aus Kastanien durch die Vernetzung mit Formaldehyd oder Glyoxal im weichen Templatierungsverfahren einzusetzen.¹¹⁴ Sie erhielten dadurch mesoporöse Kohlenstoffe mit Oberflächen bis zu 420 m²/g, welche multiple geordnete Strukturen aufwiesen. Des Weiteren beschrieben Braghiroli und Parmentier et al. 2016 eine weiterentwickelte Synthese, welche nochmals die Eignung von Mimosa Tanninen für die nachhaltige Synthese von geordneten KM bestätigte. Sie zeigten dies mit TEM- und Physisorptionsmessungen (bis zu 722 m²/g).⁴⁴

So konnten in den letzten zehn Jahren verschiedene kontrollierbare Kohlenstoffsynthesen mit Phenolharzen und auch Tanninen gezeigt und entwickelt werden, die auf der Grundlage der Wechselwirkungen mit Blockcopolymeren basierten. Aufgrund der mannigfaltigen Vorteile dieser Synthesen, wie etwa einfacher Durchführbarkeit, der Kontrollierbarkeit und der unnötigen Templatentfernung mit gefährlichen Chemikalien (z.B. HF), besteht ein großes Interesse darin, die Synthese weiter zu entwickeln und weitere Synthesevarianten zu erforschen. Insbesondere gilt es dabei nachhaltige Ausgangsmaterialien zu erforschen und einzusetzen.¹¹⁸ In diesem Zusammenhang stellen Tannine eine potentielle Substanzklasse dar, da sie ähnlich wie Phenolharze eine hinreichend große Anzahl an phenolischen Hydroxylgruppen aufweisen. Eine mögliche Weiterentwicklung und Ausweitung der vorgestellten Synthesen auf der Basis von natürlichen Polyphenolen ist daher ein wichtiger Schritt, um nachhaltige Synthesealternativen mit Strukturierungsagenzien zu ermöglichen.

3 Tannine und Harnstoffe als alternative und nachhaltige Ausgangsstoffe für die kontrollierte Synthese von Kohlenstoffmaterialien

Bei einer kontrollierten Synthese von strukturierten KM und der gleichzeitigen Dotierung mit Heteroatomen sind Kenntnisse über die thermische Stabilität und Reaktivität der Edukte und Additive essenziell. Hierdurch können bestimmte Prozesse während der Synthese besser verstanden werden, und man kann gezielter Eigenschaften und Heteroatomanteil des Endproduktes einschätzen. Da sich diese Arbeit insbesondere auf die Synthese von KM aus Tanninsäure und Harnstoffen (Harnstoff und Thioharnstoff) bezieht, wurden diese Edukte als Reinsubstanz und als Gemisch hinsichtlich ihres thermochemischen Verhaltens untersucht. Hierbei werden in dem folgenden Abschnitt sowohl Literaturdaten als auch experimentelle Daten aus TGA, EA, NMR, MS und IR zur Untersuchung anfänglicher Reaktionen und der thermischen Stabilität aller Komponenten und Intermediaten herangezogen. Die Kombination dieser Untersuchungsergebnisse bildet eine Basis für die erweiterte Diskussion in den Abschnitten der Kohlenstoffsynthesen aus der Vorläuferverbindung Tanninsäure.

3.1 Tannine und dessen Karbonisierungsprozess

Tannine weisen sich durch ihre gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln aus und können daher durch simple Extraktion in kochendem Wasser bzw. Mischungen mit Wasser aus pflanzlichen Rohstoffen erhalten werden.¹² In Abhängigkeit der verwendeten biologischen Materialien und Auszugsmittel können bei diesem Verfahren unterschiedliche Zusammensetzungen von Tanninen erhalten werden. Dies hat enormen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften und thermische Stabilität der extrahierten Tannine.^{12,119}

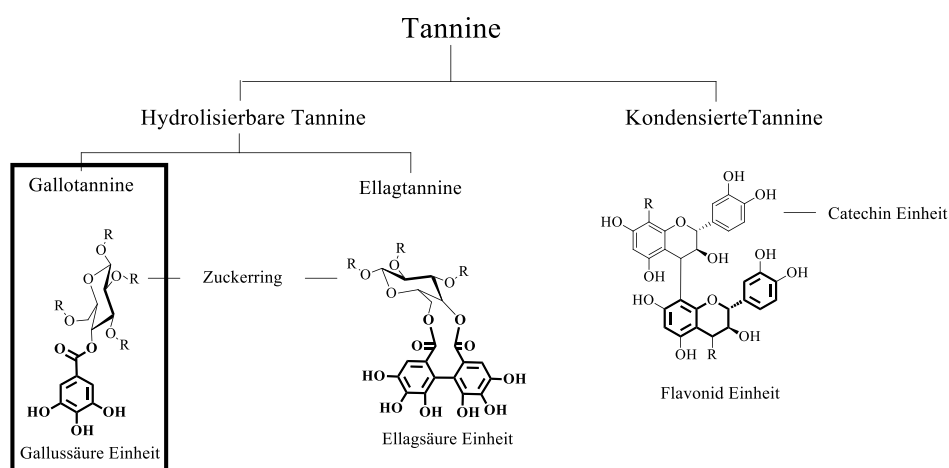


Abbildung 10 Klassifikation von Tanninen (Hervorgehoben sind die spezifischen Struktureinheiten und die in dieser Arbeit hauptsächlich vorkommenden Gallotannine, welche den Hauptanteil in Tanninsäure bilden).

Die Unterteilung dieser Substanzklasse erfolgte aufgrund unterschiedlicher chemischer Eigenschaften der Grundstrukturen bzw. Verknüpfungsbindungen in hydrolysierbare und kondensierte Tannine (Abbildung 10). Letzter genannte zeichnen sich strukturell durch einen hohen Anteil an polyphenolischen Flavonoidgrundeinheiten (z. B. Catechin), die zwischen der C4 und C8-Position kovalent verknüpft sein können, aus. Hydrolysierbare Tannine wiederum bestehen aus verschiedenen Phenolen, wie Gallussäure und Ellagsäure, die durch Zuckereinheiten oder Esterfunktionalitäten miteinander verbunden sein können (Abbildung 10). Daher können sie durch Hydrolyse in ihre Grundbausteine zersetzt werden, wonach sie aufgrund ihrer vorwiegenden Produkte in Gallotannine (Gallussäure) und Ellagtannine (Ellagsäure) untergliedert werden.¹¹⁹

Die unterschiedlichen chemischen Verknüpfungen zwischen den Grundeinheiten haben einen erheblichen Einfluss auf die thermische Stabilität und das Verhalten bei erhöhten Temperaturen der verschiedenen Tannine, was bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht wurde.¹²⁰⁻¹²² Generell lässt sich formulieren: Je höher der Anteil an kondensierten Tanninen in einer natürlichen Mixtur desto besser ihre thermische Stabilität im Bereich von 150 bis 700 °C. Dies beruht darauf, dass sich die Verknüpfungen von hydrolysierbaren Tanninen, wie Glukoseringe oder Estergruppen, zu einem hohen Anteil im Bereich von 200 bis 400 °C zersetzen.

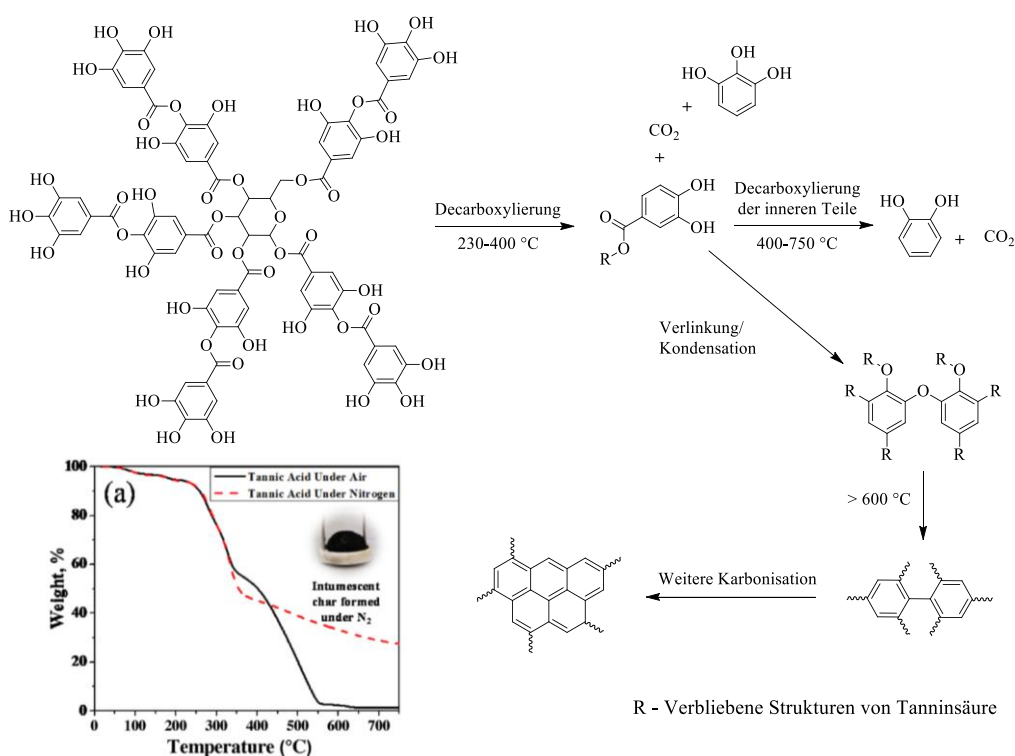


Abbildung 11 Schematische Darstellung der thermischen Zersetzung von Tanninsäure (Decagalloylglukose) unter Schutzgas (a) TGA von Tanninsäure unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre (von Referenz¹²²).

Am Beispiel des Gallotannins Tanninsäure, welches vorwiegend aus Kastanien und Eichenholz gewonnen wird, konnte dies eindrucksvoll geschildert werden. Zur Vereinfachung kann hierfür von Decagalloylglukose (Abbildung 11) als Modellverbindung ausgegangen werden, auch wenn, wie beschrieben, eine Mischung aus verschiedenen hydrolysierbaren Tanninen vorliegt. Hierzu veröffentlichten Nagarajan *et al.* 2015 eine umfassende Studie, welche das Verhalten eben dieser Verbindung unter N₂- als auch O₂-Atmosphäre analysierte.¹²² In dieser Studie legten die TGA gekoppelt mit FTIR und GC-MS offen, dass unterhalb von 230 °C die Ausgangsmaterialien unter N₂ als auch O₂ thermisch stabil waren und nur flüchtige Bestandteile, wie Wasser und Essigsäure, zu einem Massenverlust von 6 wt% beitrugen.¹²² Ab 230 bis 400 °C konnte unter N₂ ein erster erheblicher Massenverlust von 52.1 wt% detektiert werden, welcher unter anderen der Decarboxylierung von gebundenen Gallussäuregruppen und weiteren Pyrolyseprodukten zugeordnet werden konnte (Abbildung 11, Tabelle A14).¹²² Nagarjan *et al.* stellten des Weiteren durch das Auftreten der Zersetzungsprodukte CO₂ und Pyrogallol die Behauptung auf, dass sich nur die äußeren Teile der Modellverbindung in diesem Temperaturbereich zersetzen. Parallel zu diesem Zersetzungsprozess müssen Kondensationsreaktionen innerhalb der verbliebenen Teile von Tanninsäure abgelaufen sein, die Etherbrücken oder auch C-C-Bindungen zwischen den Aromaten entstehen ließen (Abbildung 11). Im weiteren Verlauf der Thermoanalyse unter N₂ (oberhalb von 400 °C) decarboxylieren laut des Berichtes von Nagarajan *et al.* die inneren Teile der Decagalloylglukose, und es kam zu fortschreitender Karbonisierung der Rückstände mit leichten Masseverlusten, wobei Kohlenmonoxid und Methan freigesetzt wurden (Tabelle A14).¹²² Unter Sauerstoffatmosphäre oxidierten die gebildeten Rückstände ab einer Temperatur von 350 °C vollständig, sodass ab 600 °C kein Rückstand mehr detektiert werden konnte (Abbildung 11, TGA).¹²²

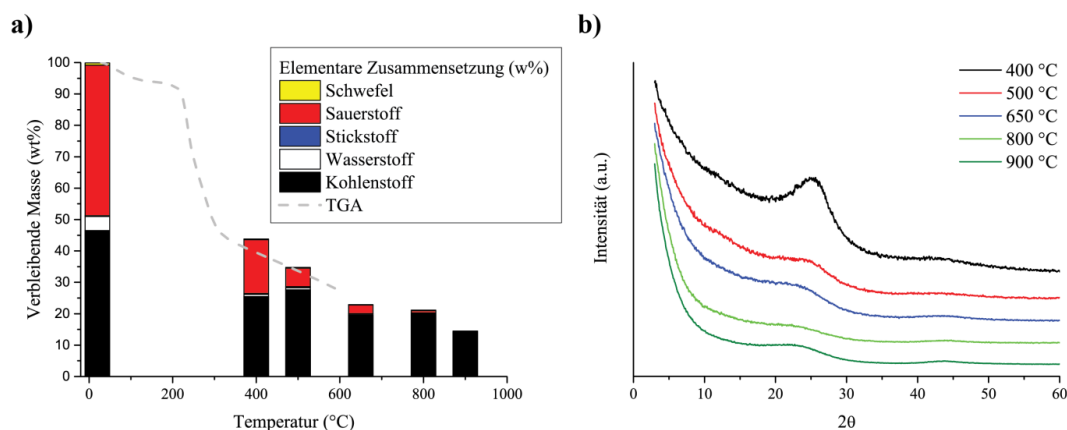


Abbildung 12 a) Elementare Zusammensetzung von Tanninsäure während des Thermolyseprozesses (unterlegt ist die TGA bis 600 °C); b) XRDs der Karbonisierungsprodukte von Tanninsäure bei verschiedenen Temperaturen.

Die in dieser Arbeit ausgewählte Tanninsäure zeigte ein vergleichbares thermochemisches Verhalten unter N_2 , wie das untersuchte Naturprodukt von Nagarajan *et al.* (Abbildung 11a vergleich mit Abbildung 12a). Demnach wiesen die gemessenen elementaren Zusammensetzungen der Zwischenprodukte bei Temperaturen zwischen 400 und 650 °C durch die Zunahme des Kohlenstoffanteils und Abnahme der Sauerstoff- und Wasserstoffanteile auf, dass sowohl Decarboxylierungs- als auch Kondensationsreaktionen abgelaufen sein müssen (Abbildung 12a, Tabelle A2). Im weiteren Verlauf konnte die fortschreitende Karbonisierung belegt werden, wodurch Kohlenstoffprodukte mit einer Ausbeute bei 800 °C von 21 wt% und bei 900 °C von 14.4 wt% erhalten werden konnten. Die beobachteten breiten Reflexionen bei $2\theta = 23.2^\circ$ (002) und $2\theta = 44^\circ$ (101) der Röntgenstrukturanalyse untersuchter Reinsubstanz-KM zeigten zudem, dass bei der höchsten verwendeten Temperatur (900 °C) amorphe KM erhalten werden konnten.¹²³

3.2 Harnstoff/Thioharnstoff und deren Intermediate bei erhöhten Temperaturen

Das thermochemische Verhalten von Harnstoff wurde bereits ausgiebig in der Literatur beschrieben.¹²⁴⁻¹²⁸ Dessen thermische Zersetzung beginnt bei einer Temperatur von 133 °C, was zugleich auch die Schmelztemperatur von Harnstoff ist.¹²⁶ Bei dieser Temperatur kann Harnstoff zu Ammoniumisocyanat dissoziieren, welches sich weiter zu Ammoniak und Isocyansäure zersetzen kann. Jedoch ist Isocyansäure sehr reaktiv (stark elektropositiver Kohlenstoff), sodass es sofort mit Harnstoff zum ersten isolierbaren Intermediat, dem Biuret, reagieren kann (Abbildung 13).¹²⁶ Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu vermehrter Biuretbildung, wodurch bei 190 °C bereits 20% der Ausgangsmasse als Biuret vorliegen können.

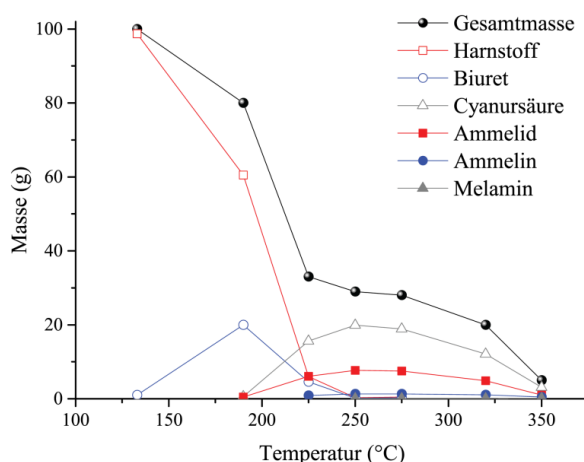


Abbildung 13 Thermale Zersetzungsprodukte von Harnstoff analysiert mit HPLC (von Referenz¹²⁶)

Weiterhin kommt es oberhalb der Schmelztemperatur von Harnstoff zusätzlich zu dessen Sublimation, was eine zusätzliche Erklärung für den massiven Massenverlust im Bereich von 133 bis 225 °C ist (Abbildung 13). Ab 190 °C bilden sich weitere Thermolyseprodukte, wie Cyanursäure, Ammelid, Ammelin und Melamin, die durch unterschiedliche Reaktionen hervorgerufen werden.¹²⁶ So kann Cyanursäure über die Trimerisierung dreier Isocyan säuremoleküle, die Reaktion von Biuret und Isocyan säure unter Abspaltung von Ammoniak oder durch Zersetzung zweier Biuretmoleküle unter Abspaltung von Isocyan säure und Ammoniak gebildet werden.¹²⁶ Allgemein lässt sich daher über die Thermolyse von Harnstoff sagen, dass die Entstehung aller Intermediate bis 225 °C auf der Bildung von Isocyan säure und dessen Folgereaktionen mit Harnstoff oder Biuret basieren. Höhere Temperaturen lassen unterschiedliche Reaktionen ablaufen, was zu den genannten Produkten führt.

Anders verhält es sich bei Thioharnstoff. In einem Temperaturbereich von 140 bis 180 °C zerfällt es zu einer Mischung aus Thioharnstoff und Ammoniumthiocyanat in einem Verhältnis von 1:3.^{127,129,130} Über 180 °C, demnach wiederum oberhalb des Schmelzpunktes von 178 °C, kommt es zur Bildung von Zersetzungsprodukten wie gasförmigen H₂S und Isothiocyan säure. Letzteres bildet die Grundlage für die Bildung weiterer Thermolyseprodukte des Thioharnstoffes, wie Dithiobiuret oder Drithiocyanursäure.¹³⁰

3.3 Die Untersuchung des Karbonsationsprozesses von ausgesuchten Mischungen aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff mit Hilfe der Testverbindung Gallussäure

In den vorangehenden Kapiteln wurde erläutert, dass sich thermisch-indiziert die Reinverbindungen Tanninsäure, Harnstoff und Thioharnstoff in verschiedene Intermediate, wie Pyrogallol und Isocyan säure, zersetzen und weiter mit sich selbst oder ihren Intermediaten reagieren können. Um aussagekräftige Hinweise über das synthetische/chemische Verhalten während des Präparationsprozesses und der Karbonisierung der Tanninsäure mit den ausgewählten Harnstoffzusätzen zu erhalten, müssen auch die Reaktionen und Prozesse in den Mixturen untersucht und verstanden werden.

Hierbei beginnt die Interaktion von Tanninsäure mit dessen Zusätzen bereits bei Raumtemperatur. Dafür wurden anfänglich FT-IR-Spektren verschiedener molarer Mischungen von Tanninsäure und Harnstoff erstellt und untersucht (Abbildung A3). Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die $\nu_s(\text{NH}_2)$ - und $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ -Banden des Harnstoffes bei erhöhtem Tanninsäureanteil im Vergleich zur Reinsubstanz (Harnstoff) zu höheren Wellenzahlen verschoben.¹²⁸ Dies indizierte eine Verlängerung der N-H-Bindung und damit

schwächere Wasserstoffbrückenbindungen der Amine mit Tanninsäure als mit der eigenen Ketogruppe.¹²⁸ Dies ließ die Aussage zu, dass sich während der Mischung beider Substanzen die energetisch favorisierten Wasserstoffbrücken zwischen der Ketogruppe des Harnstoffes und den phenolischen Funktionalitäten der Tanninsäure ausbilden.¹³¹

Die weitere Untersuchung thermisch-indizierter Intermediatverbindungen im niederen Temperaturbereich (20-235 °C) zwischen Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff durch NMR und IR war durch die Komplexität des Naturproduktes nur eingeschränkt direkt interpretierbar (NMR Tanninsäure, Abbildung A2). Daher wurde zur Untersuchung der anfänglichen Reaktionen Gallussäure als einfaches Modell für Tanninsäure eingesetzt, um eine unkomplizierte Ausgangssituation zu schaffen. Dies ist gerechtfertigt, da Tanninsäure zu einem Großteil aus gebundenen Gallussäureeinheiten besteht (Abbildung 10, Kapitel 2.3).

Um die genaue Entwicklung der Intermediate einzuschätzen, wurden Mischungen im molaren Verhältnis von 1:9 (in Bezug zur durchschnittlichen molaren Größe von Tanninsäure¹³) mit Tanninsäure oder Gallussäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff auf verschiedene Temperaturen (im analysierbaren Bereich) erhitzt und mittels EA, NMR, FTIR und TGA-MS analysiert. Dieses Mischverhältnis wurde aufgrund vorangehender Experimente (Kohlenstoffsynthesen) gewählt, da es eine effektive Mischung darstellt, um möglichst viel Stickstoff in die KM einzuführen und dabei möglichst wenig Harnstoff zu verwenden.

Zu Beginn der thermisch-indizierten Untersuchungen wurden die FTIR- und NMR-Spektren der Mischungen aus Gallussäure/Harnstoff und Tanninsäure/Harnstoff, welche auf 200 °C erhitzt wurden, verglichen, um zu beweisen, dass Gallussäure ein gutes Modell ist. Wie sich herausstellte, stimmten vor allem die FTIR und NMR-Spektren nahezu überein (Abbildung A4c und d, Vergleich Abbildung A8, A9 und A14). Bei der weiteren Analyse des Gallussäure/Harnstoff-Systems und dem Vergleich mit Literaturdaten (Abschnitt I.III, NMR Literaturdaten) konnten den beobachteten Signalen den Intermediaten Pyrogallol, Gallamid und Ammoniumionen zugewiesen werden (Abbildung 14). Die bereits bekannte Decarboxylierung von Tanninsäure sowie beim Testmolekül Gallussäure erklärt das Auftreten von Pyrogallol.¹²² Interessanterweise konnte beobachtet werden, dass dieses intermediäre Produkt in den Mischungen mit Harnstoff bereits nach dem Erhitzen auf 130 °C zu detektieren war. Bei dem thermischen Abbau der reinen Stoffe (Gallussäure und Tanninsäure) konnte Pyrogallol erst bei 200 °C in geringen Mengen detektiert werden (Abbildung A5).

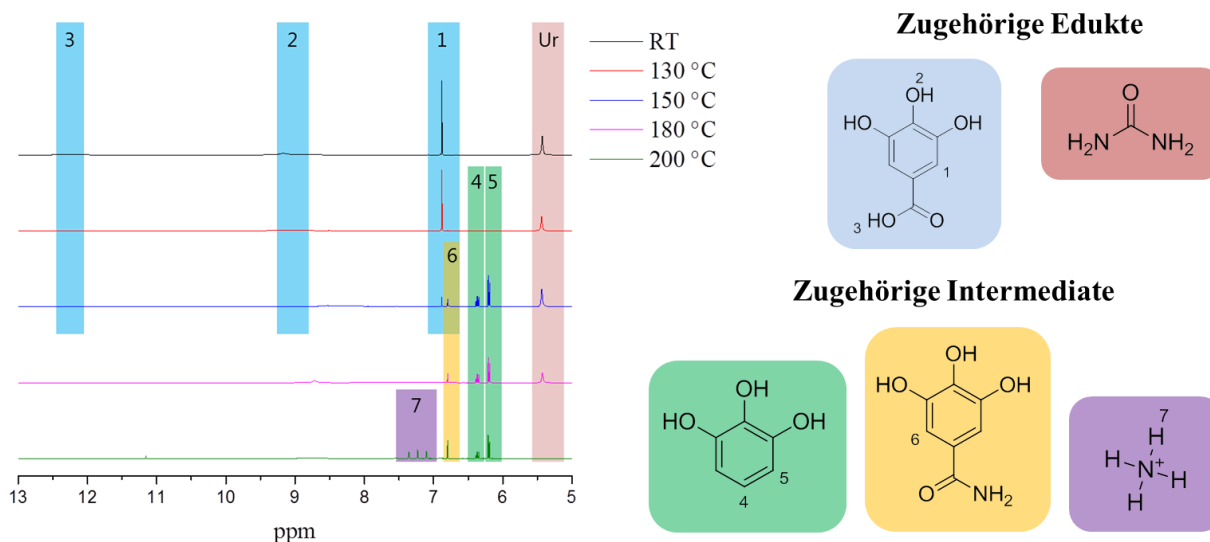


Abbildung 14 Reaktionsprodukte des Test-Systems (Gallussäure/Harnstoff) detektiert mit $^1\text{H-NMR}$. Alle zugehörigen Edukte und Intermediatsignale wurden farblich markiert (weitere Daten im Anhang, Abschnitt I.III)

Dies bedeutet, dass Harnstoff und Thioharnstoff die Zersetzung von Gallussäure als auch Tanninsäure durch ihren basischen Charakter katalysieren (Abbildung A7, A8, A9, A14). Die komplette Zersetzung von Gallussäure mit Harnstoffadditiv war dadurch schon bei 180 °C vollzogen (Abbildung 14).

Das zweite identifizierte Intermediat (durch $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und IR), Gallamid, ist ein Reaktionsprodukt, welches nur durch die Reaktion von Harnstoff mit Gallussäure erklärt werden kann.¹³² Dafür sind prinzipiell zwei Reaktionswege denkbar. Ersterer basiert auf der direkten Kondensationsreaktion von Gallussäure mit Harnstoff und anschließender Zersetzung von N-(aminocarbonyl)-3,4,5-trihydroxy-benzamid unter der Abspaltung von Isocyanensäure. Der zweite denkbare Reaktionsweg begründet sich auf der Reaktion der *in-situ* gebildeten Zersetzungsintermediate Pyrogallol und Isocyanensäure über einen elektrophilen Angriff am C1-Atom des aromatischen Ringes. Welche dieser beiden Reaktionen maßgeblich zu dem identifizierten Intermediat führte, konnte nicht geklärt werden. Jedoch weist die langsame Zunahme der Signale Intermediate in Abhängigkeit der Temperatur und die langsame Abnahme der Pyrogallolsignale auf den zweiten Reaktionsweg hin (Abbildung 14). Des Weiteren konnte in den Mixturen ab 200 °C die Gegenwart von Ammoniumionen im $^1\text{H-NMR}$ (δ 7.12 ppm; Triplett mit Intensitätsverhältnis 1:1:1) beobachtet werden (Abbildung 11, Abbildung A8).¹³³ Dies beweist die parallele thermische Zersetzung von Harnstoff und die Bildung von Ammoniak während der kombinierten Thermolyse. Da keine Isocyanatanionen per FTIR und NMR nachgewiesen werden konnten, sind verschiedene organische Gegenionen möglich.

Ergänzend müssen auch Reaktionen, wie die Addition von Isocyan Säure und Amminierungen am Polyphenol im Temperaturbereich von 130-200 °C in Betracht gezogen werden. Diese Reaktionen konnten nicht durch eindeutige Reaktionsprodukte nachgewiesen werden. Verschiedene ¹H-NMR Signale (für NH₂, δ 3.35 ppm und für Carbamat; nicht zuweisbare Signale > δ 6 ppm) wiesen allerdings darauf hin, dass auch Aminierungen und die Addition von Isocyan Säure simultan ablaufen (Abbildung 10, A8-A11). Bei Temperaturen über 200 °C war eine exakte Untersuchung durch ¹³C-NMR-Analysen der Intermediatsverbindungen nicht mehr möglich, da das Einsetzen von Vernetzungsreaktionen die Löslichkeit des Rückstandes stark reduzierte. Der Rückstand, der nach einer thermischen Behandlung von 230 °C erhalten wurde, war dennoch im ¹H-NMR und FTIR analysierbar. Im betreffenden ¹H-NMR konnte ein neues breites Signal bei 9 ppm beobachtet werden, welches nicht eindeutig zugeordnet werden konnte, aber für die Bildung von aromatischen Kondensaten sprach (Abbildung A6).

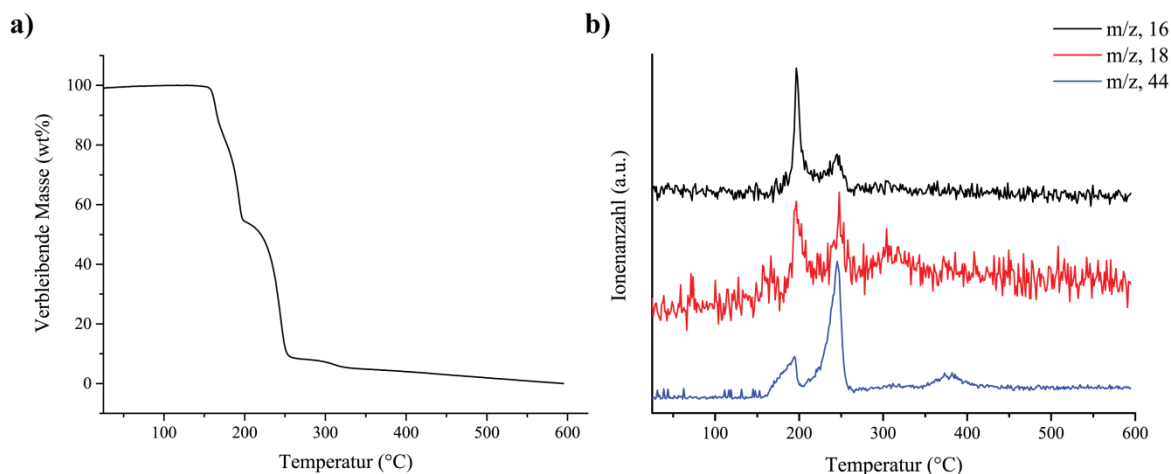


Abbildung 15 a) TGA des Modellsystems Gallussäure/Harnstoff mit b) detektierten Massenspektrometrie-Signalen.

TGA-MS Untersuchungen halfen dabei, Reaktionen über 200 °C zu untersuchen (Abbildung 15). Außerdem stützten sie die Behauptung einer durch Harnstoff katalysierten Decarboxylierung von Tanninsäure, da im m/z = 44 – Kanal von 165 bis 200 °C das Austreten von Kohlendioxid beobachtet werden kann (Abbildung 15). Sie legten auch offen, dass von 190 bis 215 °C und von 235 bis 270 °C Reaktionen ablaufen, die Wasser abspalten (Abbildung 15, m/z = 18). Dies beweist erneut das Einsetzen der polymeren Vernetzung bzw. Kondensation ab 200 °C, welche wahrscheinlich zwischen den phenolischen Gruppen und/oder den gebildeten Intermediaten stattfindet. Interessanterweise konnte eine weitere Kohlendioxidabspaltung ab 225 °C bis 260 °C beobachtet werden, welche auf die Zersetzung von thermisch instabilen Intermediaten aus Gallussäure und Harnstoff hindeutet.

Die Untersuchung des Gallussäure/Thioharnstoff-Gemisches (bzw. Tanninsäure) zeigt Parallelen zum Gallussäure/Harnstoff-Gemisch. So konnten wie zuvor im Rahmen der thermisch-indizierten Untersuchungen nur die Intermediate Pyrogallol, Gallamid und Ammonium eindeutig durch NMR-Analysen nachgewiesen werden (Abbildung A8-A11, NMR Literaturdaten). Die Zersetzung von Gallsäure (und dementsprechend auch Tanninsäure) setzte auch in diesem System bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (150 °C) ein, und es konnten ab 200 °C Ammoniumionen im ¹H-NMR nachgewiesen werden (Abbildung A8 und A9).

Eindeutige Hinweise, dass Isothiocyanate oder Derivate der Isothiocyanatsäure entstanden sein müssen, lieferten die FTIR Spektren. In diesen können ab 130 °C spezifische Signale im Wellenzahlbereich von 2060 bis 2120 cm⁻¹ beobachtet werden (Abbildung A11). Die ¹³C-NMR-Spektren lieferten hinsichtlich dieses Intermediates keinen Nachweis, da spezifische Signale im Bereich von 170 bis 190 ppm nicht beobachtet werden konnten. Es bleibt damit unklar, welche weiteren Reaktionen nach den nachgewiesenen Intermediaten auftreten.

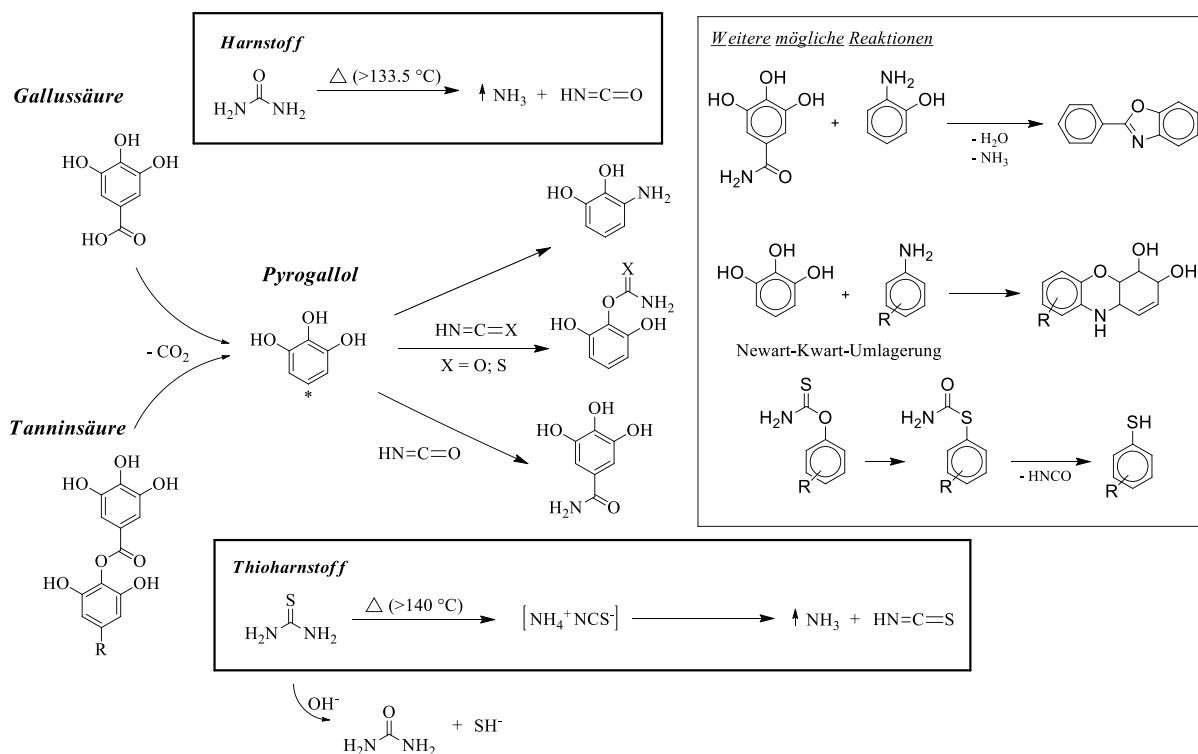


Abbildung 16 Schematische Darstellung der ablaufenden Reaktionen zwischen Tanninsäure und Harnstoff/Thioharnstoff.

Im Temperaturbereich von 130 °C bis 235 °C entstehen dabei zuerst kleine Intermediate, wie Pyrogallol und Gallamid (Abbildung 16).^{122,129,108} Es ist davon auszugehen, dass auch Derivate dieser Verbindungen zu Beginn entstehen (Abbildung 16). In der Folge sind unterschiedliche Reaktionen ab einer Temperatur von 190 °C denkbar. Als Beispiele

ähnlicher Systeme aus der Literatur kann man Kondensationsreaktionen, Additionsreaktionen oder sogar die Newan-Kwart-Umlagerung im Falle von entstandenen Thiocarbamaten nennen (Abbildung 16).¹³⁵⁻¹³⁷

Wie durch die Textur der Probe direkt beobachtbar, kommt es ab Temperaturen oberhalb von 200 °C zu vermehrter Vernetzung der entstandenen Intermediate aufgrund unterschiedlicher Reaktionen. Eine Beurteilung des weiteren Karbonisierungsprozesses und den Einbau der Heteroatome konnte demnach nur anhand von EA, TGA und XRD durchgeführt werden. Dafür wurden die Tanninsäure/Harnstoffderivat-Mischungen (molares Verhältnis 1:9) bei unterschiedlichen Temperaturen im Stickstoffofen erhitzt und anschließend analysiert. Dabei kommt es im Verlaufe des Karbonisierungsprozesses erst zur Entstehung kleiner aromatischer Bereiche, welche durch die Erhöhung der Karbonisierungstemperatur stetig anwachsen.¹³⁸ Letzten Endes sind die gebildeten aromatischen Systeme so groß, dass Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit ab 800-900 °C beobachtet werden können.¹³⁸

Des Weiteren kommt es durch verschiedene Eliminierungsreaktionen bei stark erhöhten Temperaturen zu einem Absinken des Heteroatomanteils in dotierten Kohlenstoffen.^{30,33,139}

Die ökonomische KM-Synthese sollte sich demnach auf Karbonisierungstemperaturen (<1000 °C) beschränken, welche alle benötigten Eigenschaften für die anvisierte Anwendung der dotierten KM erzeugen und die gewünschte Heteroatomdotierung beibehalten.

In Anbetracht dessen zeigte die Analyse des thermisch behandelten Tanninsäure/Harnstoff-Gemisches bei milden Temperaturen (400-500 °C) einen Stickstoffanteil von 8 wt% Anteil im Produkt (Abbildung 17a, Tabelle A2). Durch den eher niedrigen Kohlenstoffanteil für KM von rund 70 wt% und gleichzeitig hohen Anteil von Sauerstoff (12-20 wt%) ist davon auszugehen, dass diese unstrukturierten KM keine guten Leiterfähigkeit besitzen (Abbildung A14). Bemerkenswert ist jedoch die hohe Ausbeute von 40 wt% bei 500 °C (Abbildung 17a). Bei 650 °C war der höchste Stickstoffanteil von 10 wt% im NKM aus Tanninsäure und Harnstoff zu beobachten, da, wie von Nagarajan *et al.* beschrieben, hauptsächlich Kohlenmonoxid aus dem Reaktionsgemisch eliminiert wird.¹²²

Im weiteren Verlauf konnte zwischen 650 und 800 °C eine erste Reduktion des Stickstoffanteils beobachtet werden (von 10 auf 7.8 wt%), was durch eine rapide Abnahme des Wasserstoffanteils begleitet wurde (von 2.1 auf 1.3 wt%). Diese Verminderungen deuten auf Eliminationsreaktionen und das fortsetzende Wachstum aromatischer Systeme hin. Die erzielte Ausbeute von 23.3 wt% bei 800 °C ist außerdem ein weiterer Indikator für die fortschreitende Aromatisierung.

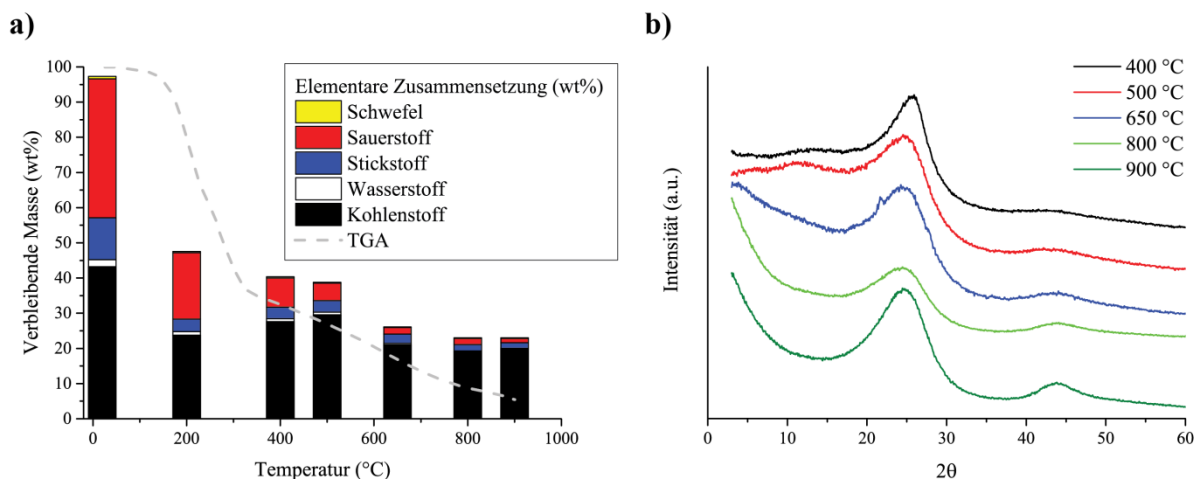


Abbildung 17 a) Elementare Zusammensetzung eines ausgewählten Tanninsäure/Harnstoffgemisches (1 g, Molverhältnis 1:9) während des Karbonisierungsprozesses (unterlegt ist die TGA bis 900 °C); b) XRDs der Karbonisierungsprodukte der Tanninsäure/Harnstoffmischung bei verschiedenen Temperaturen.

Ab 900 °C verweist der Vergleich der Ausbeuten zwischen dem Tanninsäure/Harnstoff-KM und dem Tanninsäure-KM (TaU_900 und Ta_900, 22.1 versus 14.4 wt%, Tabelle A2) auf die höhere thermische Stabilität der Stickstoff-dotierten KM hin.²⁴ Die Zusammensetzung des Endproduktes weist einen Kohlenstoffanteil von 89.5 wt% und einen Stickstoffanteil von 7.2 wt% bei 900 °C auf.

Wie zu erwarten, zeigen die XRD-Kurven der Karbonisierungsprodukte mit Erhöhung der Temperatur eine Zunahme der geordneten graphitischen Bereiche, da die Reflektionen bei $2\theta=24.8^\circ$ (002) und $2\theta=44$ (101) schmaler werden (Abbildung 17b).¹²³

Die thermische Behandlung des Tanninsäure/Thioharnstoff-Gemisches zeigt weitestgehend ein ähnliches Verhalten mit vergleichbaren Ausbeuten, wie die soeben beschriebenen Tanninsäure/Harnstoff-Mischungen, auf (Vergleich Abbildung 17 mit Abbildung 18). Außerdem konnte bei allen Karbonisierungstemperaturen über 400 °C ein Schwefelanteil von 4-5 wt% erhalten werden. Aufgrund des zusätzlichen Schwefeleinbaus in das Kohlenstoffgerüst wird ein Kohlenstoffgehalt von 84.8 wt% bei einer Karbonisierungstemperatur von 900 °C erhalten (Abbildung 18, Tabelle A2).

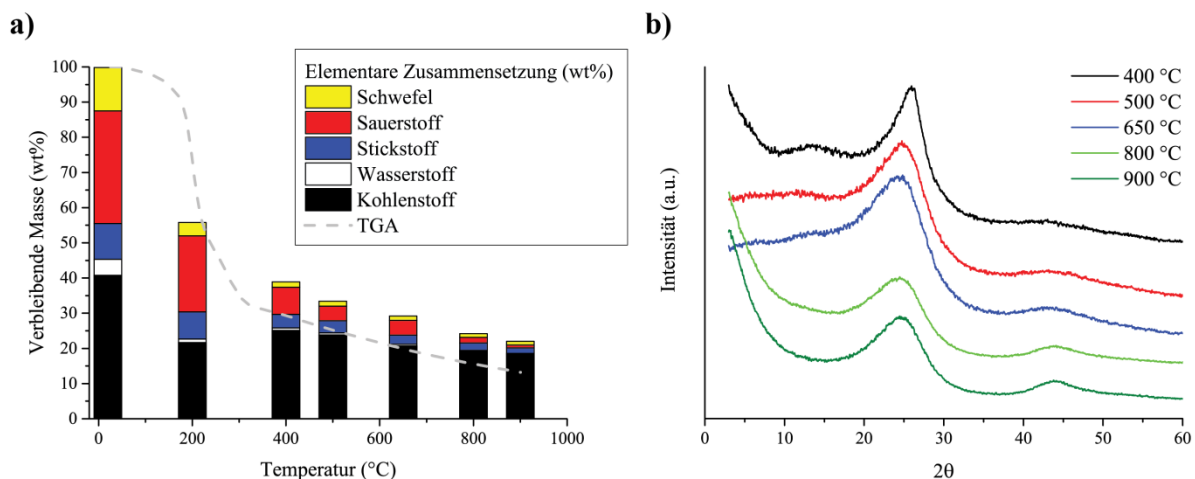


Abbildung 18 a) Elementare Zusammensetzung eines ausgewählten Tanninsäure/Thioharnstoff-Gemisches (1 g, Molverhältnis 1:9) während des Karbonisierungsprozesses (unterlegt ist die TGA bis 900 °C); b) XRDs der Karbonisierungsprodukte der Tanninsäure/Thioharnstoff-Mischung bei verschiedenen Temperaturen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass bei der Kondensation von Tanninsäure und möglicher Dotierungsagenzien anfänglich diverse Zersetzungsreaktionen (unter Inertgasatmosphäre) beobachtet werden, denen ab 190-200 °C unterschiedliche Vernetzungsreaktionen folgen. Die elementaren Zusammensetzungen undotierter und dotierter KM aus Tanninsäure zeigten die typischen Temperaturabhängigkeiten der Heteroatomgehalte. Dabei konnte bei 900 °C im N-dotierten Kohlenstoff ein Stickstoffgehalt von 7.2 wt% und im binär dotierten Kohlenstoff zusätzlich ein Schwefelgehalt von 4.7 wt% beobachtet werden.

4 Kontrollierbare Kohlenstoffnanopartikel aus Tanninsäure

Dieses Kapitel befasst sich mit der nachhaltigen Synthese heteroatomdotierter nanoskalierter Kohlenstoffpartikel (KPn) aus der Vorläuferverbindung Tanninsäure und den Zusätzen Harnstoff und Thioharnstoff. Zunächst wird hierbei auf den aktuellen Stand der KP-Synthese eingegangen, um die Besonderheiten der in dieser Arbeit synthetisierten Partikel herauszustellen.

Im Weiteren wird die Synthese mit dem Strukturagens *Pluronic* P123 erläutert und der Herstellungsprozess unter Variation verschiedener Parameter untersucht.

Durch die ionothermale Kohlenstoffsynthese wird zudem die Synthese von hochporösen und dotierten Partikeln vorgestellt werden. Mögliche Anwendungen werden anhand gezielt synthetisierter Proben untersucht und diskutiert.

4.1 State of the Art: Industrielle und nachhaltige Kohlenstoffpartikelsynthesen und deren Ausgangsmaterialien

Industriell werden KP im großen Maßstab (Jahresproduktion 2014: 11.5 Megatonnen)¹⁴⁰ seit über 100 Jahren durch die unvollständige Verbrennung oder Pyrolyse von fossilen Brennstoffen hergestellt (Tabelle 1). Im Falle der unvollständigen Verbrennung wird dabei der Kohlenstoff in einer Hochtemperaturflamme bei 1200 °C erzeugt. Die Größe der Partikel kann in diesem Prozess durch den Druck beeinflusst werden, wobei eine Verminderung des Druckes zu einer geringeren Anzahl an Kondensationskeimen führt und die hergestellten Partikel größer werden.¹⁴¹ Typische Partikelgrößen der so produzierten Partikel liegen im Bereich von 20 bis 300 nm mit spezifischen Oberflächen um die 100 m²/g.¹⁴² Dabei werden je nach Herstellungsprozess und fossilem Ausgangsstoff verschiedene Rußformen unterschieden (Tabelle 1).¹⁷ Alle diese Rußformen zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus dachziegelartigen übereinander geschichteten graphitischen Segmenten bestehen, wobei innerhalb dieser gestapelten Schichten eine turbostratische Ordnung vorliegt.¹⁴² Daher eignen sich diese Kohlen als Leitrüße, werden aber auch als Pigment, Füllstoff in der Reifenindustrie oder als Trägermaterial in der Katalyse eingesetzt.¹⁷ Aufgrund der enormen Nachfrage und der breiten Einsetzbarkeit wird schon lange nach nachhaltigen, alternativen aber auch günstigen Synthesemöglichkeiten für KP im Nanometerbereich gesucht, um nicht auf fossile Brennstoffe bei der industriellen Herstellung von Rußen angewiesen zu sein (Tabelle 1).

Tabelle 1 Herstellungsmethoden und Ausgangsmaterialien verschiedener Ruße. (aus Referenz ¹⁷⁾)

Herstellungsprozess	Rußform	Ausgangsmaterial
Unvollständige Verbrennung	Oil furnace black	Kreosot
	Gas furnace black	Natürliches Gas
	Channel black	Natürliches Gas
	Lamp black	Schwere Öle
Pyrolyse	Thermal black	Natürliches Gas
	Acetylene black	Acetylen

In den letzten Jahren wurden daher verschiedene Methoden erforscht, um KP auf anderen Wegen zu synthetisieren. Diese umfassen die Synthesen über die katalytisch assistierte chemische Gasphasenabscheidung, die modifizierte Stöber Methode mit Phenol/Formaldehyd Harzen bzw. kolloidchemische Synthesen und der hydrothermalen Karbonisierung.^{41,118} Da bereits unterschiedliche KP-Synthesen mit Phenolharzen in Kapitel 2.3 erläutert wurden und die chemische Gasphasenabscheidung von der Synthese von Kohlenstoffnanoröhrchen und Kohlenstoffnanofasern bekannt ist, wird im folgenden noch die hydrothermale Karbonisierung näher erläutert.^{23,26,73,143,144}

Diese ist die bisher einzige nachhaltige Alternative für die Synthese von KPn. Sie wurde durch einen fast vergessenen Prozess, der von Bergius bereits 1913 beschrieben wurde,¹⁴⁵ in der letzten Dekade wiederentdeckt und durch Antonietti, Titirici, Yu und Huang et al. genauer untersucht.¹⁴⁶⁻¹⁴⁹ Die synthetische Basis der Methode bildet die intermediäre Transformierung von Kohlehydraten zu Hydroxymethylfurfural oder Furfural. In unterkritischem Wasser polymerisieren und vernetzen diese Intermediate in Folge und bilden, ähnlich wie beim Sol-Gel-Prozess, ein dreidimensionales Aggregat aus sphärischen Partikeln aus.¹⁵⁰ In Abhängigkeit der gewählten Konzentration und der Reaktionstemperatur konnten erste Publikationen KP-Synthesen für Partikel im Größenbereich von 500 nm bis 10 µm zeigen.^{41,116} Fortführend bewiesen Fellingner *et al.*, dass auch die KP-synthese durch die Zugabe von Katalysatoren möglich ist. Dabei konnte die Acetalbildung durch Borax unterstützt werden, wodurch es zu einer schnelleren Umsetzung und Strukturbildung der gebildeten Partikel kam.¹⁵⁰ Andere Ansätze untersuchten den Einfluss von Stabilisatoren und ionischen Substanzen während der Synthese, wobei eine höhere spezifische Oberfläche durch die Benetzungseigenschaften und die elektrostatische Abstoßung der Zusätze generiert werden sollte.^{151,152} Tatsächlich führten diese Synthesvariationen mit unterschiedlichen Additiven, wie ionischen Flüssigkeiten, polymerisierten ionischen Flüssigkeiten, Tensiden und einfachen Salzsystemen, zu kleineren Kohlenstoffnanopartikeln.^{151,152} Dies eröffnete die

Möglichkeit, diese KM nach Kondensation ähnlich wie Ruße einzusetzen. Außerdem ist auch die effektive Heteroatomdotierung durch den Einsatz von analogen Kohlenstoffvorläufern (Glucosamin) und Additiven möglich.^{153,154} Häufig werden dabei aber andere Architekturen durch die veränderte Reaktionsfolgen erhalten (Maillard-Reaktionen).¹⁵⁵ So führte beispielsweise die Verwendung von Glucosamin zu stark agglomerierten Partikeln, und Gemische aus Glukose, Ovalbumin und *S*-(2-Thienyl)-L-Cystein führten zu stark vernetzten und flexiblen Kohlenstoffgerüsten.^{28,41,153}

4.2 Synthese und Charakterisierung von dotierten Kohlenstoffnanopartikeln aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff

4.2.1 Synthese von Kohlenstoffnanopartikeln mit Pluronic P123 als Strukturierungsagens

Eine nachhaltige und kontrollierbare Synthese von strukturierter KM aus Tanninsäure ist durch die Verwendung von Harnstoffen als Dotierungsagenzien und den Einsatz der Strukturierungsagens Pluronic P123 möglich. Die Synthesen werden aus ökonomischen Gründen so einfach wie möglich durchgeführt und der Einfluss verschiedener Parameter untersucht. In der praktischen Ausführung der Synthesen wurden die Ausgangsstoffe (Tanninsäure, Harnstoff, Thioharnstoff) und die Strukturierungsagens in einem Ethanol/Wasser-Gemisch gelöst. Diese Lösungen wurden anschließend vermischt, in eine Petrischale gegeben (Abbildung 19a), getrocknet (Abbildung 19b), thermisch vorbehandelt (Abbildung 19c, im Sauerstoffofen) und schließlich mit einem bestimmten Heizprogramm unter Inertgasatmosphäre karbonisiert (Abbildung 19d, Experimentelle Verfahren).

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigt hierbei, dass die so synthetisierten KM aus sphärischen Kohlenstoffpartikeln bestehen, welche einen Durchmesser von unter 200 nm aufweisen können (Abbildung 19f). Diese Strukturierung muss auf Wechselwirkungen der Ausgangsverbindungen mit dem Strukturierungsagens beruhen, da bei den reinen Referenzproben (TaU, Tabelle A2, ohne Pluronic P123) nur unstrukturierte KM beobachtet werden konnten (Abbildung A14).

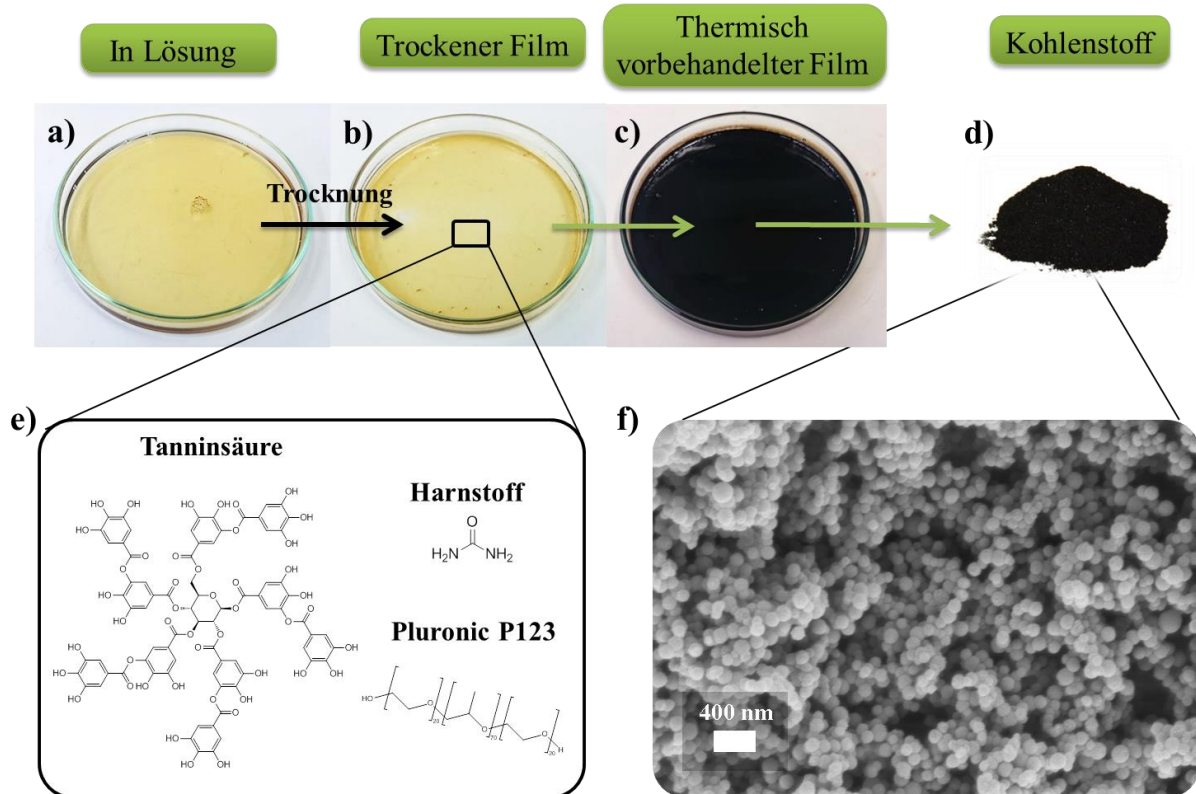


Abbildung 19 Darstellung der Syntheschritte für dotierte KP aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff a) Vorläuferlösung mit Pluronic P123, b) Getrockneter Film der Ausgangsstoffe mit Pluronic P123, c) Thermisch vorbehandelter Film (2h bei 180 °C) d) Karbonisiertes Kohlenstoffpulver, e) Chemische Struktur der Vorläuferverbindungen (Tanninsäurestruktur = Strukturvorschlag von Sigma Aldrich und anderen wissenschaftlichen Quellen),^{122,13} f) REM-Aufnahme der Probe TaU1P_O.

Einen genaueren Aufschluss über den Strukturierungsprozess und die Variationsmöglichkeiten ist durch die systematische Variation verschiedener Parameter der angewandten Prozedur möglich (Abbildung 19). So wurde das Tanninsäure/Harnstoff-System in Abhängigkeit des Pluronic P123-Anteils, des Harnstoffanteils, der Trocknungstemperatur und der Vorbehandlungstemperatur untersucht. Alle Proben wurden dabei anhand der folgenden Nomenklatur gekennzeichnet:

TaU.P._X.

Dabei stehen die Abkürzungen

- **TaU** für das molare Verhältnis von Harnstoff zu Tanninsäure (falls keine Zahl hinter dieser Abkürzung erscheint, wurde eine molare Mischung von einem Teil Tanninsäure und 9 Teilen Harnstoff verwendet) / **TaT** kennzeichnet gleichermaßen eine molare Mischung aus Thioharnstoff und Tanninsäure bzw. **Ta** die Präparation nicht dotierter Proben
- **P** für den Pluronic P123 – Anteil in g pro g Ausgangsmischung (keine Angabe hinter diesem Kürzel indiziert ein Anteil von 1.5 g/g)

- und **X** für die experimentellen Parameter der Trocknungstemperatur, Vorbehandlungstemperatur und Karbonisierungstemperatur
 - bei **RT** wurde der Film bei Raumtemperatur getrocknet, für 12h bei 100 °C thermisch vorbehandelt und bei 800 °C karbonisiert.
 - bei **T** wurde die dahinterstehende Trocknungstemperatur angewandt, für 2h bei 180 °C thermisch vorbehandelt und bei 800 °C karbonisiert
 - bei **O** wurde ohne weitere Angabe die Probe bei 120 °C getrocknet, bei 180 °C thermisch vorbehandelt und bei 800 °C karbonisiert. Falls eine Zahlenangabe hinter O gemacht wurde, wurde bei dieser Temperatur 2h thermisch vorbehandelt.
 - wenn X durch eine **Zahl** ersetzt worden ist, wurden die KP bei der angegebenen Zahl/Temperatur karbonisiert und die Filme bei einer Trocknungstemperatur von 120 °C getrocknet und bei 180 °C 2h im Ofen vorbehandelt.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden primär alle NKM bei einer Karbonisierungstemperatur von 800 °C karbonisiert. So wird zu Beginn der Einfluss des Strukturierungsgens Pluronic P123 unter Anwendung konstanter Bedingungen (RT) untersucht. Es konnte dabei beobachtet werden, dass durch die Erhöhung der Konzentration an Pluronic P123 in der Ausgangsmischung die Partikelgrößen der Kohlenstoffprodukte abnehmen und dies äquivalent die Brunauer-Emmet-Teller (BET)-Oberfläche beeinflusst (Abbildung 20, Abbildung 21a). Aufgrund der gewählten Synthesebedingungen (Trocknung bei RT und thermische Vorbehandlung für 12h bei 100 °C) konnten so sphärische Partikel mit durchschnittlichen Durchmessern im Bereich von 600 bis 150 nm erhalten werden.

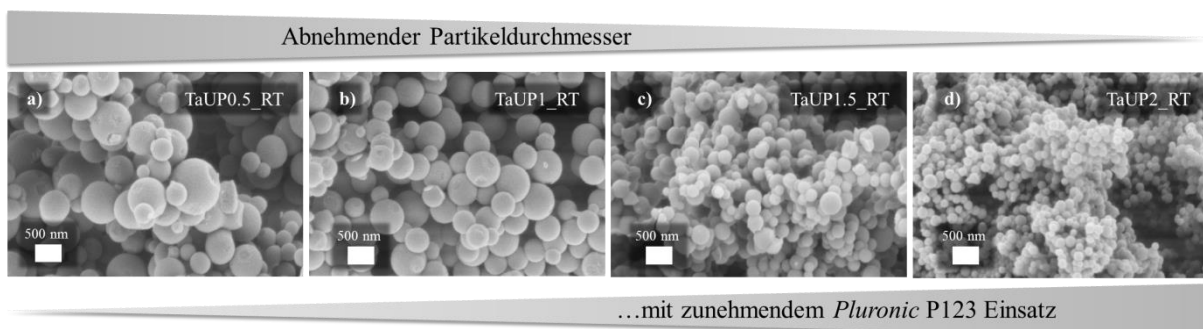


Abbildung 20 Einfluss des Pluronic P123 – Anteils auf die KP im Endprodukt.

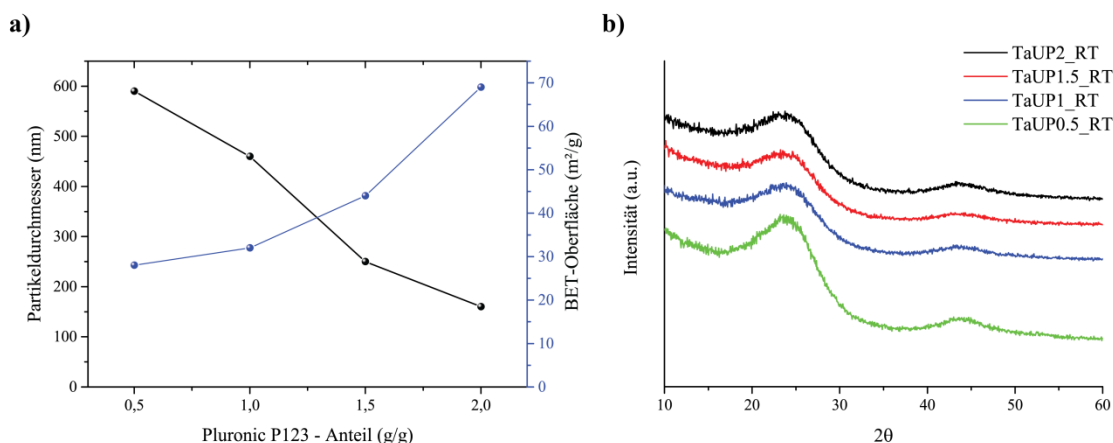


Abbildung 21 a) Entwicklung der Partikeldurchmesser und BET-Oberfläche der Kohlenstoffpartikel mit steigendem Pluronic P123 – Anteil unter den genannten Konditionen b) XRDs der KP mit steigendem Pluronic P123 – Anteil.

Indem der Anteil von Pluronic P123 erhöht wurde, konnte demzufolge in der Ausgangsmischung mehr Oberfläche stabilisiert werden, was im Endeffekt zu kleineren Partikeldurchmessern im Kohlenstoffprodukt führte. Aufgrund der Inhomogenität des natürlichen Ausgangsstoffes und der Sensitivität der polymeren Mischung, wiesen die erhaltenen Kohlenstoffnanopartikel zudem eine breite Größenverteilung auf (TaUP0.5_RT bis TaUP2_RT, Abbildung 20). Durch Physisorption konnten in den BET-Isothermen spezifische Oberflächen im Bereich von 28 bis 69 m²/g bestimmt werden (Abbildung A15). Diese wiesen darauf hin, dass die hier erhaltenen Kohlenstoffnanokugeln hauptsächlich aus massiven Partikeln mit zugänglichen Zwischenräumen und äußerer Oberfläche bestanden. Zum Vergleich sollten komplett massive Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm sollten eine äußere Oberfläche von ca. 30 m²/g aufweisen.

Durch Elementaranalyse konnte ermittelt werden, dass mit höherem Einsatz des Strukturagens der Stickstoffgehalt (von 4.7 auf 4.1 wt%) leicht im Kohlenstoffprodukt abnahm. Zudem konnte eine signifikante Zunahme der „scheinbaren“ Produktausbeute (von 27.7 auf 39.7 wt%) beobachtet werden (Tabelle A6). Diese beiden Produktparameter deuten den partiellen Einbau von Pluronic P123 an, welches mit den Ausgangsverbindungen bzw. deren Intermediaten reagierte. Der Vergleich der Stickstoffgehalte der Proben TaUP0.5_RT bis TaUP2_RT (durchschnittlich 4.4 wt%) mit der adäquaten Reinprobe TaU_800 (7.8 wt%, Tabelle A2) macht überdies klar, dass durch die Zugabe des Strukturierungsmittels deutlich weniger Stickstoff im KM eingebaut wurde. Dies wird auf die reduzierte Reaktionsmöglichkeit von Harnstoff mit Tanninsäure zurückgeführt, da durch Pluronic P123 einerseits die relative Startkonzentration abgesenkt wurde, andererseits aber durch die

Wechselwirkung der phenolischen Gruppen mit dem Templat die Reaktivität mit Harnstoff herabgesetzt wird.

Weiterhin werden die Ergebnisse durch die Analyse über hochwinkelig annulares Dunkelfeld-STEM (HAADF-STEM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Elektronentomographie der Probe TaUP1_RT unterstützt (Abbildung 22). Die HAADF-STEM-Aufnahmen bestätigten hierbei die Schlussfolgerungen der Physisorptionsmessungen, nämlich dass die Nanokugeln selbst keine oder zumindest hier nicht erkennbare Porosität aufweisen (Abbildung 22a,b). Mit der angewandten Synthese werden damit massive Kohlepartikel mit Durchmessern im Nanometerbereich erhalten.

Durch die EDX-Kartographierung kann die elementare Zusammensetzung der Kohlepartikel zweidimensional dargestellt werden. Hierbei zeigte sich, dass die Partikel der Probe TaUP1_RT homogene Verteilungen der eingebauten Elemente (C und N) aufweist (Abbildung 22c,d). Die 3D-Visualisierung per Elektronentomographie bestätigte nochmals die Zuordnung als solide Kohlenstoffnanokugeln (Abbildung 22e) und die Rekonstruktion eines Schnittes durch eine Kugel verwies auf eine ungeordnete lokale Packung der Graphenschichten (Abbildung 22f).

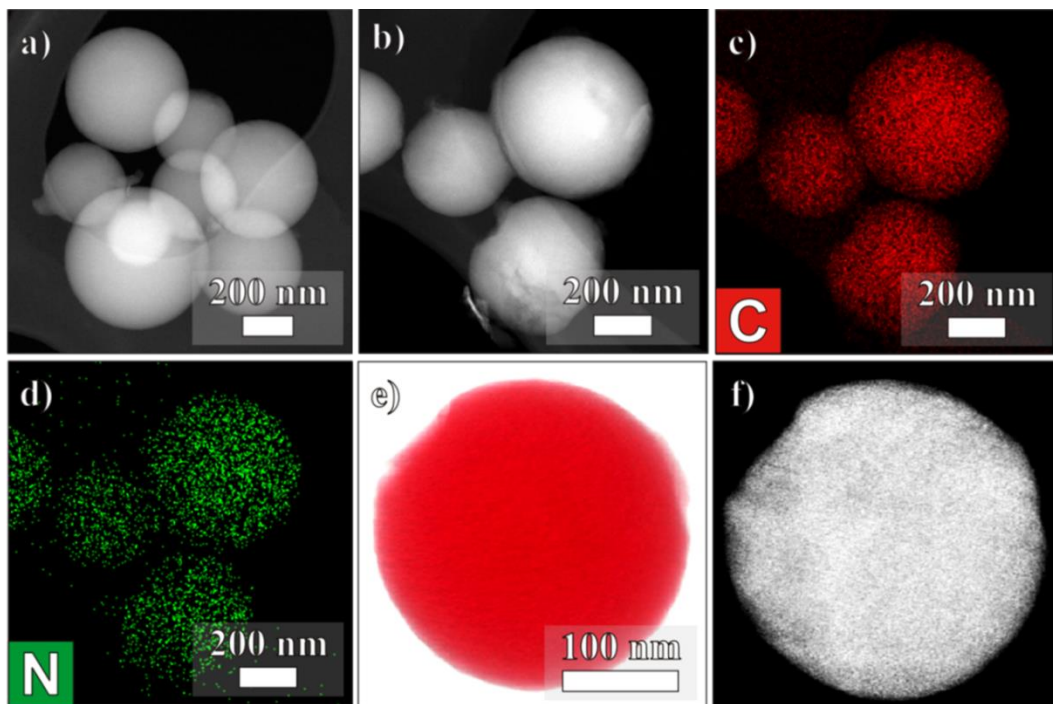


Abbildung 22 HAADF-STEM, EDX und Elektronentomographie Untersuchungen von TaUP1_RT: a) HAADF-STEM Aufnahme mit deutlich zu erkennenden massiven Nanokugeln, b) weitere HAADF-STEM Aufnahme, c) Kohlenstoff und d) Stickstoff EDX Darstellungen der elementaren Verteilungen der gleichen Region, e) 3D-Visualisierung einer aus der Elektronentomographie rekonstruierten Kohlenstoffnanokugel, f) Schnitt durch die 3D-Rekonstruktion, welcher die innere Struktur der Nanokugel zeigt (von Referenz ¹⁵⁶, gemessen von Mert Kurttepli vom EMAT der Universität Antwerpen).

Nach dieser ersten Charakterisierung der Nanokugeln mit variablen Pluronic P123 Anteilen wurden weitere Versuche durchgeführt, um den elementaren Prozess der Partikelbildung und mögliche weitere Variationen der Partikelmorphologie zu untersuchen. Hierfür wurden in einem ersten Versuch die Trocknungs- (von RT auf 120 °C) und Vorbehandlungstemperaturen (von 100 °C auf 180 °C) in einem Experiment erhöht. Wie in Abbildung 23b gut zu erkennen ist, konnten dadurch kleine agglomerierte KP synthetisiert werden. Dieser Beobachtung können dabei zwei einander beeinflussende Prozesse zugeordnet werden: einerseits der Phasentrennung bzw. Ostwaldreifung und Minimierung der Grenzflächenenergie bei längeren Verweilzeiten (große Partikel) und andererseits der im trockenen Film ablaufenden Reaktionen, wobei man auf die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Reaktionen verweisen kann. Folglich müssen zum Erhalt kleiner Partikel Vernetzungs- bzw. Kondensationsreaktionen ablaufen, die bei erhöhten Temperaturen zu einer effektiveren und schnelleren Partikelfixierung führten.

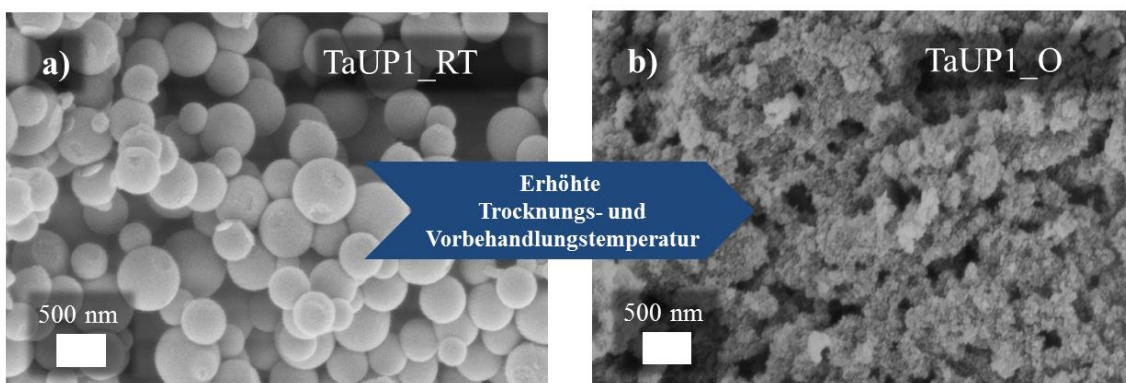


Abbildung 23 Einfluss erhöhter Trocknungs- und Vorbehandlungstemperatur auf die Morphologie der synthetisierten KP nach der Karbonisierung. Dargestellt sind REM-Aufnahmen der Proben a) TaUP1_RT und b) TaUP1_O.

Für solche ablaufenden Vernetzungsreaktionen lassen sich einfache äußere Indikatoren benennen. So deutete auf der einen Seite die farbliche Entwicklung der thermisch behandelten Filme (Abbildung 24) und auf der anderen Seite die schwachen und breiten Signale zwischen 8 und 11 ppm im $^1\text{H-NMR}$ bei 180 °C (Abbildung A16) auf den Ablauf von Vernetzungsreaktionen hin.^{136,157–160} Im Detail konnte eine Verfärbung von thermisch unbehandelten orange-transparenten Filmen hin zu braun opaken Filmen nach der thermischen Behandlung beobachtet werden (Abbildung 24). Diese Farbänderung weist auf die Ausbildung eines erweiterten oder veränderten delokalisierten Elektronennetzwerkes hin, welches durch verschiedene Reaktionen vorangetrieben wird.¹⁵ Des Weiteren kann es durch den Luftsauerstoff während des thermischen Trocknungs- und Vorbehandlungsschrittes, zu weiteren oxidativ induzierten Vernetzungsreaktionen kommen.

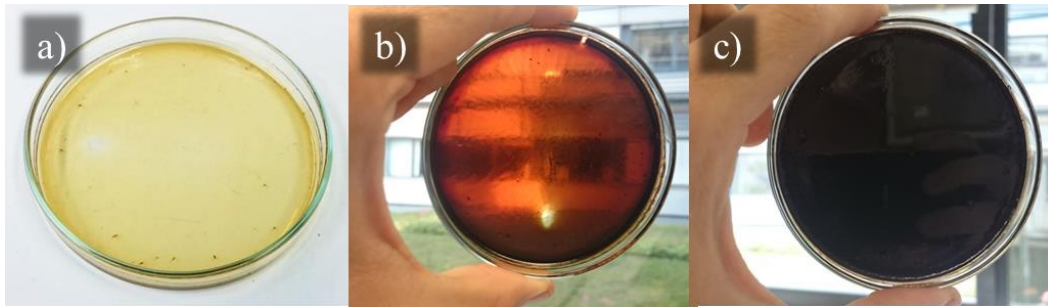


Abbildung 24 Filme aus Tanninsäure und Harnstoff (molare Mischung 1:9) nach unterschiedlicher thermischer Behandlung a) Getrockneter Tanninsäure/Harnstoff-Film b) Bei 100 °C für 12 h, c) Bei 180 °C für 2 h thermisch behandelte Filme.

Es wurde gezeigt, dass mit erhöhten Trocknungstemperaturen und Vorbehandlungstemperaturen die Kohlenstoffpartikel im Produkt verkleinert werden, wurde der Einfluss dieser Stufen genauer untersucht. So wurden die Trocknungs- und Vorbehandlungstemperaturen unabhängig voneinander variiert. Durch die Herabsetzung der Vorbehandlungstemperatur im Herstellungsprozess konnte ein Zuwachs des durchschnittlichen Partikeldurchmessers von 30 auf 250 nm und die Abnahme der BET-Oberfläche von 288 auf 44 m²/g beobachtet werden (Abbildung 25, Tabelle A7).

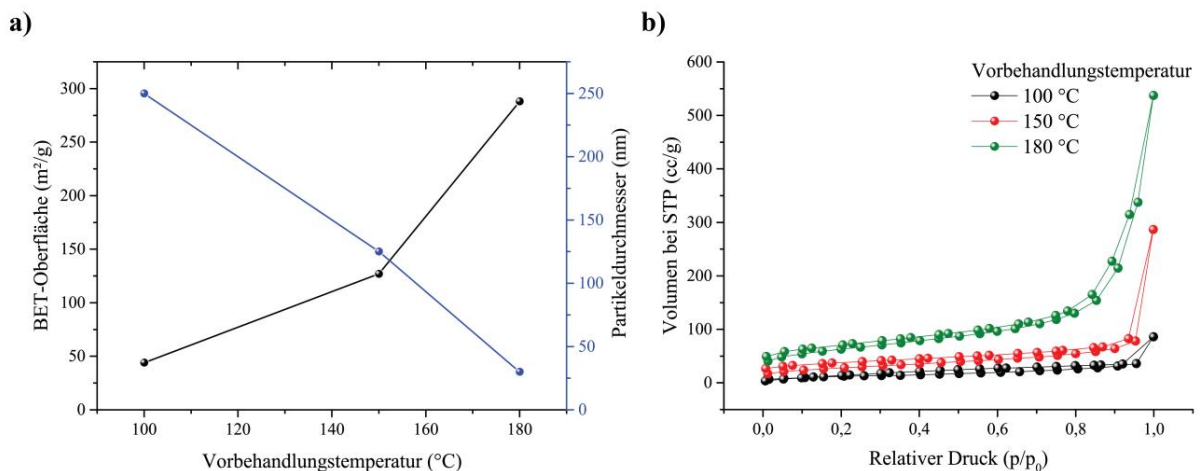


Abbildung 25 Entwicklung der Partikeldurchmesser und BET-Oberfläche der Kohlenstoffpartikel bei variierter Vorbehandlungstemperatur b) N₂-Physisorptionsmessungen der KP, die mit verschiedenen Vorbehandlungstemperaturen präpariert wurden.

Die Physisorptionsisothermen der gleichen Versuchsreihe weisen zusätzlich bei abnehmender abnehmender BET-Oberfläche einen geringeren Zuwachs bei hohen relativen Drücken und geschlossene Hysteresen auf. Die Elementaranalyse zeigte weiterhin (innerhalb dieser Probenreihe) eine Zunahme des Stickstoffgehaltes von 3,7 wt% auf 4,4 wt% an, was hauptsächlich durch die Zersetzung von Harnstoff im Vorbehandlungsschritt (Abbildung 13, Kapitel 2.1.2) erklärt werden kann.

Bei der Variation der Trocknungstemperatur konnten ähnliche Tendenzen zwischen Partikelgröße, BET-Oberfläche und elementarer Zusammensetzung im finalen Kohlenstoffprodukt gefunden werden (Vergleich Abbildung 25 und Abbildung 26). So wurde ein signifikanter Anstieg des durchschnittlichen Durchmessers der KP bei Verringerung der Trocknungstemperatur und konstant hoher Vorbehandlungstemperatur von 180 °C beobachtet (Abbildung 26a). Zur Erklärung dieser Beobachtung muss maßgeblich die Ostwaldreifung in Betracht gezogen werden, da durch Anwendung der Trocknungstemperaturen nur geringfügig die Kondensation der eingesetzten Edukte bewirkt werden kann. Eine Trocknung des Films bei verringerten Temperaturen bedeutete hierbei eine deutliche Verlängerung der Verweilzeit. Bei Trocknungstemperaturen oberhalb des Siedepunktes des Ethanol/Wasser-Gemisches konnte dieser Effekt drastisch reduziert werden, wodurch bei einer Anwendung einer Trocknungstemperatur von 120 °C die durchschnittlichen Partikelgrößen im Kohlenstoffprodukt von 125 nm (bei 75 °C) auf unter 30 nm (bei 120 °C) gesenkt werden konnten (Abbildung 26a).

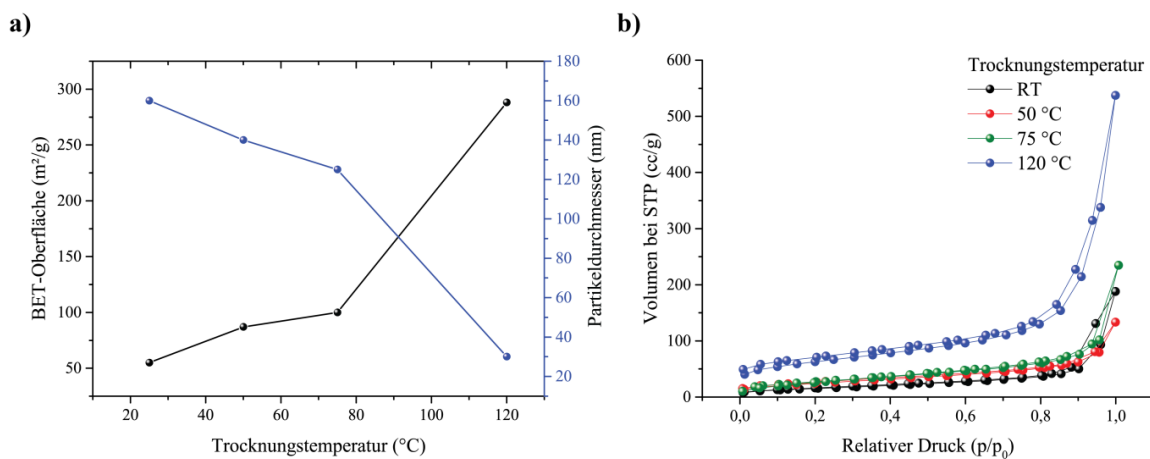


Abbildung 26 Entwicklung der Partikeldurchmesser und BET-Oberfläche der Kohlenstoffpartikel mit steigenden Trocknungstemperaturen b) N₂-Physisorptionsmessungen der KP, die mit verschiedenen Trocknungstemperaturen präpariert wurden.

Außerdem können Reaktionen zwischen Tanninsäure und Harnstoff, die bereits ab 100 °C einsetzen, zur schnellen Partikelstabilisierung beitragen.

Weiterhin konnte auch in dieser Probenreihe (TaUP_TRT bis TaUP_T120) eine Zunahme des Stickstoffgehaltes mit steigenden Partikeldurchmessern des Endproduktes beobachtet werden. So weist die Probe TaUP_T120 ein Gehalt von 3.7 wt% und die Probe TaUP_TRT ein Gehalt von 4.5 wt% auf. Wie zuvor war dies auf die Verkleinerung der Grenzflächen bei steigenden Partikeldurchmessern zurückzuführen, da bei den angewandten Trocknungstemperaturen keine Harnstoffaktivierung ablaufen konnte (Kapitel 3.2).^{30,139}

Die Anwendung höherer Trocknungs- und Vorbehandlungstemperaturen ermöglichte demzufolge die Stabilisierung der primären Partikel zu einem frühen Zeitpunkt in der Synthese. Weiterhin führt die kolloidale Instabilität zur Ausbildung von sekundären Strukturen bzw. Strukturaggregaten (Abbildung 23b). Diese Prozesse, die in der dargelegten Synthese in der flüssigen Phase ablaufen, sind mit der Bildung von Rußen in der Gasphase vergleichbar. So entstehen durch den Pyrolyseprozess bei kommerziellen Rußen die Partikel innerhalb kürzester Zeit.¹⁴¹ Folglich erscheint ein Einsatz als nachhaltiger Rußersatz schlüssig und wird später in dieser Arbeit untersucht werden.

Des Weiteren konnte durch den Zusatz von Harnstoff bereits gezeigt werden, dass mit dem hier verwendeten Flüssigphasenprozess zusätzlich eine signifikante und mühelose Heteroatomdotierung der Kohlepartikel möglich war. Um dies adäquat zu untersuchen, wurden verschiedene molare Tanninsäure/Harnstoff-Mischungen in der Synthese der KP eingesetzt (Tabelle A4). Anhand der bereits gewonnenen Erkenntnisse der Vorversuche, wurde für deren Synthese ein relativer Anteil des Strukturaggregats von 1.5 g/g und erhöhte Trocknungs- und Vorbehandlungstemperaturen (120 °C/180 °C) angewandt. Nach erfolgter Karbonisierung (800 °C) konnten so unterschiedliche Stickstoffgehalte erzielt werden (Abbildung 27c, Tabelle A5). Diese stiegen bei Einsatz von geringen Harnstoffanteilen (0-9 molare Anteile Harnstoff) in den synthetisierten NKM an und stagnierten ab molaren Anteilen von 9:1 (Abbildung 27c). Dies bewies die kontrollierbare Stickstoffdotierung der KP bis zu einem Gehalt von 3.7 wt% für kleine Partikel (Probe TaU9P_O) bzw. 4.7 wt für größere Partikel (Probe TaUP0.5_RT). Harnstoff kann demnach nur bis zu einer bestimmten Sättigungskonzentration während des Syntheseprozesses in das Kohlenstoffgerüst eingebaut werden (Abbildung 27c) Bei größeren Grenzflächen (kleinere Partikel) kann scheinbar mehr Stickstoff aus dem Kohlenstoffintermediat eliminiert werden.¹²⁶

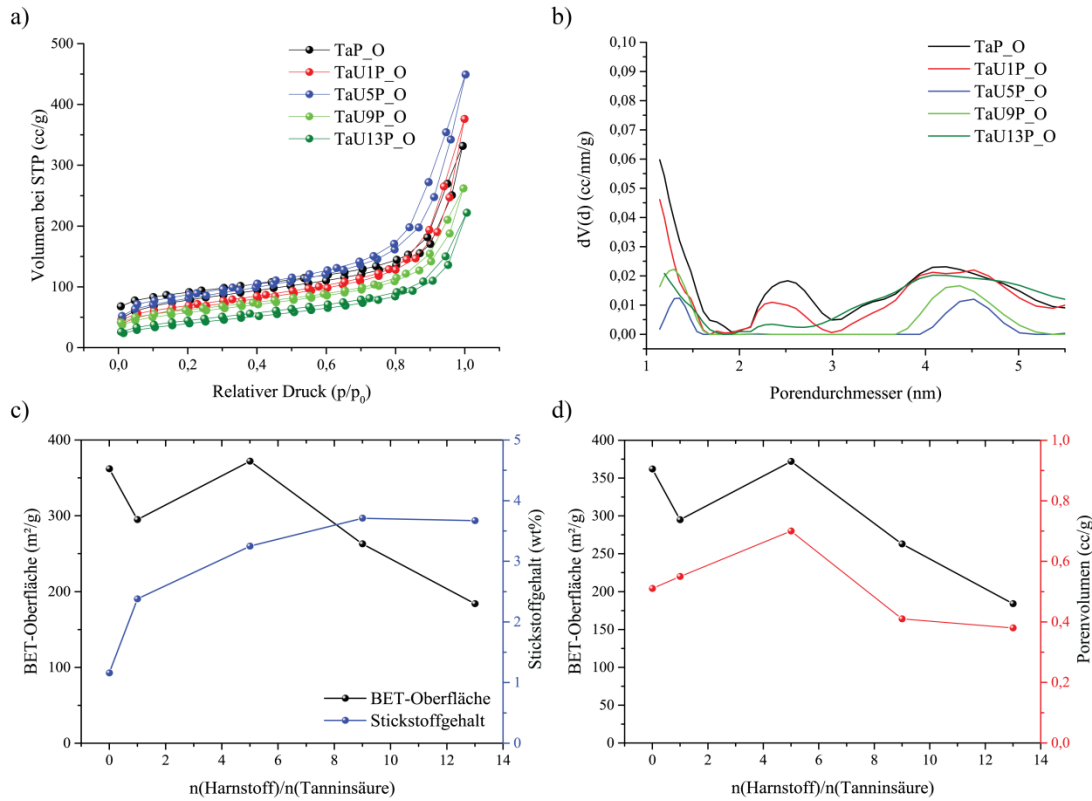


Abbildung 27 a) BET-Isothermen der KP aus Tanninsäure und Harnstoff mit verschiedenen Harnstoffgehalten in der Ausgangsmischung (Proben TaU0P_O bis TaU13P_O) und b) deren berechnete Porengrößenverteilungen für Poren kleiner 5 nm (QSDFT, Adsorptionsbranch); c) Entwicklung der BET-Oberfläche und des Stickstoffgehaltes in KPn mit steigenden Harnstoffgehalt in der Ausgangsmischung; d) Entwicklung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens in KPn mit steigenden Harnstoffgehalt in der Ausgangsmischung.

Weiterhin zeigten die Physisorptionsanalysen vor allem bei niedrigen Harnstoffanteilen relativ hohe Oberflächen der KP bis zu 370 m²/g im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen (Abbildung 27a, c). Dies kann einerseits auf die kleineren Partikel bei abnehmenden Harnstoffanteilen zurückgeführt werden und andererseits auf die verbesserte Wechselwirkung von Tanninsäure mit Pluronic P123 bei geringem Harnstoffeinsatz hindeuten.^{87,114} Ein Mahlen der Kohlenstoffprodukte in einer Kugelmühle führt zu einem Zuwachs der messbaren BET-Oberflächen vor allem bei den Proben TaP_O und TaU1P_O, was wir auf eine erhöhte Sprödigkeit dieser Proben zurückführen (Tabelle A15).¹⁸ Die Isothermen des Types II (Abbildung 27a) und die minimalen Hysteresen bei hohen relativen Drücken zeigen, dass die intrinsische Porosität der Partikel maßgeblich auf vorhandene Mikro- und Mesoporen zurückzuführen ist (Abbildung 27a). Die Modellierungen der Porengrößenverteilung mittels der „Quenched solid density functional theory“ (QSDFT) verweisen auf vergleichsweise höhere Mikroporenanteile in den Proben TaP_O und TaU1P_O und bestätigen die Annahme einer erhöhten Wechselwirkung von Tanninsäure und Pluronic P123 bei geringen Harnstoffanteilen (Abbildung 27b). Der Anstieg des Porenvolumens von 0,51 auf 0,7 cc/g bis

zu einem molaren Harnstoffanteil von 5:1 (Proben TaP_O bis TaU5P_O) und der anschließende Abfall des Porenvolumens auf 0.38 cc/g und der BET-Oberfläche (ab der Probe TaU5P_O) von 372 auf 184 m²/g konnte nicht vollends geklärt werden (Abbildung 27d). Der Einführung von Porosität durch die Zersetzung in flüchtige Bestandteile wird demzufolge eine eher untergeordnete Rolle zugewiesen.

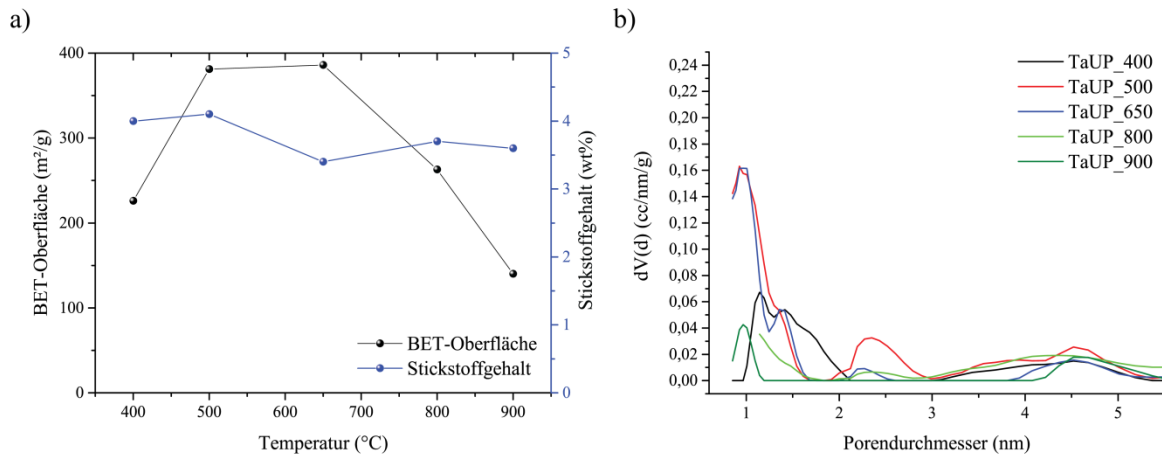


Abbildung 28 a) Einfluss der Karbonisierungstemperatur auf Oberfläche und Stickstoffgehalt der KP bei einer molaren Mischung von Harnstoff und Tanninsäure von 9:1 (Proben TaUP_400 bis TaUP_900) b) Berechnete Porengrößenverteilungen dieser Proben (QSDFT, Adsorptionszweig).

Unterstützt wurde dies durch Untersuchungen, die unter Variation der Karbonisierungstemperatur aber ansonst Ausgangsmischungen und Bedingungen durchgeführt wurden (Abbildung 28). Bei 650 °C konnte dabei die höchste Oberfläche und das höchste Porenvolumen ermittelt werden. Im Detail wird eine beständige Mesoporenstruktur innerhalb dieser Probenreihe (TaUP_400 bis TaUP_900) beobachtet (Abbildung 28b), wohingegen im Mikroporenbereich deutliche Veränderungen in Abhängigkeit der Karbonisierungstemperatur auftreten. Die Zunahme der beobachteten Oberflächen ist demnach maßgeblich von der Mikroporosität der KP abhängig. Dieses Phänomen wird der Zersetzung von rückständigen Blockcopolymer zugeordnet, da kein deutlicher Einbruch des Stickstoffanteils beobachtet wird (Abbildung 28a). Mögliche Kondensationsreaktionen tragen wahrscheinlich ebenfalls geringfügig zur Bildung dieser Mikroporen bei, da im Temperaturbereich von 400 bis 650 °C der Kohlenstoffanteil von 74.4 auf 86.3 wt% anstieg und der Wasserstoffanteil von 3.4 auf 1.9 wt% sowie der Stickstoffanteil von 4.0 auf 3.4 wt% sank (Tabelle A9). Im Gegensatz dazu konnte die Bildung von Mikroporen in den Reinproben (ohne Strukturagens) nicht festgestellt werden (Kapitel 2.1.3, TaU, Tabelle A2).

Bei Temperaturen oberhalb von 650 °C führte die fortschreitende Karbonisierung, wie in verschiedenen Quellen beschrieben, zu einem Schrumpfen der KP, worauf man eine Zunahme der messbaren Oberfläche hätte erwarten können.^{102,161} Beim Schrumpfen der KP gehen jedoch auch Mikroporen verloren (Abbildung 28, vergrößerter Bereich), bzw. sind für die Stickstoffsorption nicht mehr zugänglich.

Entsprechend den Reinproben (TaU) wiesen die gemessenen XRD-Diffraktogramme dieser Probenreihe (TaUP_400 bis TaUP_900) mit zunehmender Temperatur schmalere Reflektionen bei $2\theta=24.7^\circ$ (002) und $2\theta=44^\circ$ auf, was auf die Zunahme der Größe der graphitischen Bereichen zurückgeführt wird (Abbildung A21b). Im Vergleich zu KPn, welche ohne Harnstoff synthetisiert wurden (TaP400 bis TaP900, Tabelle 11), konnte zudem eine Verkleinerung der durchschnittlichen Abstände zwischen den Graphenschichten in den dotierten KM registriert werden (Verschiebung der 002-Reflektion von $2\theta=23^\circ$ auf $2\theta=24.7^\circ$, Abbildung A21).

Des Weiteren zeigten die Untersuchungen von Proben mit Thioharnstoff als Additiv (TaTPX) ähnliche Abhängigkeiten hinsichtlich der angewandten Karbonisierungstemperaturen wie die zuvor untersuchten Proben (TaUPX) auf (Abbildung 28, Tabelle A10). Somit konnte durch den Austausch von Harnstoff durch Thioharnstoff vergleichbare Stickstoffgehalte von etwa 4 wt% bei 900 °C erzielt werden und zusätzlich ein Schwefelanteil von 2 wt% eingeführt werden (Abbildung 28).

Bei Proben ohne Harnstoff-Zusatz (TaPX) wurden im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen kleinere undotierte KP mit Oberflächen bis zu 500 m²/g beobachtet (Tabelle A10).

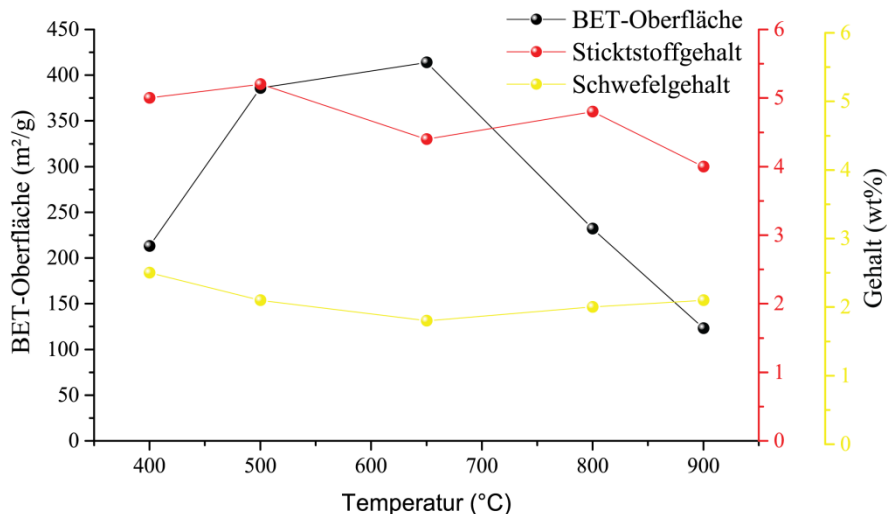


Abbildung 29 Einfluss der Karbonisierungstemperatur auf Oberfläche, Stickstoffgehalt und Schwefelgehalt der KP bei einer molaren Mischung von Thioharnstoff und Tanninsäure von 9:1 (Proben TaTP_400 bis TaTP_900).

4.2.2 Kohlenstoffpartikel über die ionothermale Synthese

Die Anwendbarkeit des Systems Tanninsäure/Harnstoff wurde weitergehend auch in der ionothermalen Synthese getestet. Hierfür wurde die 2013 von Fechler *et al.* beschriebene nachhaltige Synthese von hochporösen Kohlenstoff mit verschiedenen eutektischen Salzgemischen (LiCl/ZnCl₂, 18.7 mol% LiCl; NaCl/ZnCl₂, 29 mol% NaCl und KCl/ZnCl₂, 33.7 mol% KCl) verwendet.^{24,162}

Diese Synthese beruht auf dem Prinzip, dass sich bei „moderaten“ Temperaturen unter 300 °C eine eutektische Salzschnmelze bildet, welche den beigemischten Kohlenstoffvorläufern als Lösemittel und Porogenphase dient.²⁴ Dabei spielen Faktoren wie die Mischbarkeit der Ausgangsverbindungen mit der flüssigen Salzphase, das Monomer/Salz-Verhältnis, die Schmelztemperatur des eutektischen Salzgemisches und deren Viskosität, während der Karbonisierung entscheidende Rollen.^{24,29} Nach der Karbonisierung kann das verbleibende Salz in einem Waschschrift in 1 M HCl_{aq} entfernt werden und hochporöse Kohlenstoffe erhalten werden. Bei dieser Synthese ist besonders die potentielle Wiederverwendbarkeit von Teilen des Porogens hervorzuheben.

Durch den Einsatz der Tanninsäure/Harnstoff-Mischungen in der ionothermalen Synthese konnten in einem Kooperationsprojekt mit dem IMDEA-Institut in Madrid hoch poröse und dotierte Kohlenstoffpartikel hergestellt werden (Abbildung 31a, b, c). Tiruye *et al.* zeigten dabei, dass so sphärischen Partikel erhalten werden. Hierbei wurden die Kohlenstoffvorläufermischungen mit dem Porogen in einem Massenverhältnis von 1:3 gemischt und umgehend karbonisiert.(Abbildung 30, Abbildung 31 a, b, c).^{24,29,40,162} Bei Verwendung einer molaren Tanninsäure/Harnstoff-Mischung von 1:9 zeigten die synthetisierten Kohlenstoffe bezüglich des Stickstoffgehaltes und ihrer Leitfähigkeit die besten Werte auf (bis zu 8.3 wt% N und bis zu $\sigma = 76$ S/cm).¹⁶²

In dieser Arbeit wurden diese Experimente durch die Verwendung von reinem Zinkchlorid (ZnCl₂) als Porogen ergänzt. Dessen Schmelzpunkt liegt nur wenige Kelvin über dem der eutektischen Mischungen von LiCl/ZnCl₂ und NaCl/ZnCl₂ und wird durch Harnstoff und Thioharnstoff noch weiter abgesenkt.

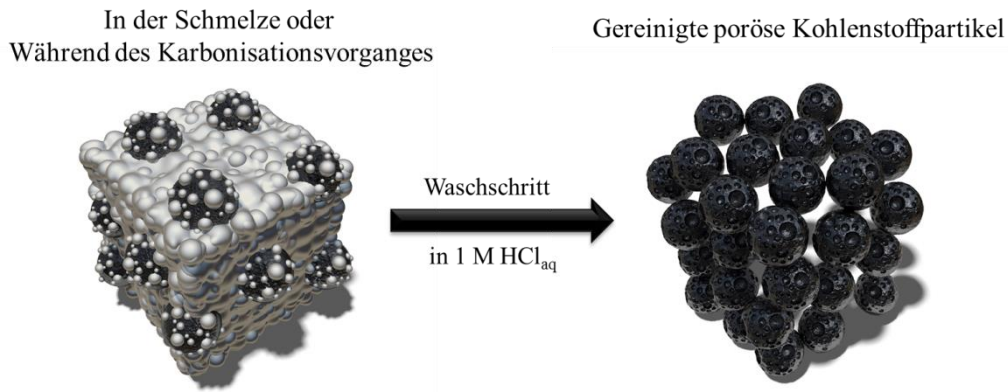


Abbildung 30 Schematische Darstellung der Kohlenstoffpartikelbildung durch die ionothermale Synthese (Einzelbilder erstellt von Seung Jae Yang und Nina Fechler).

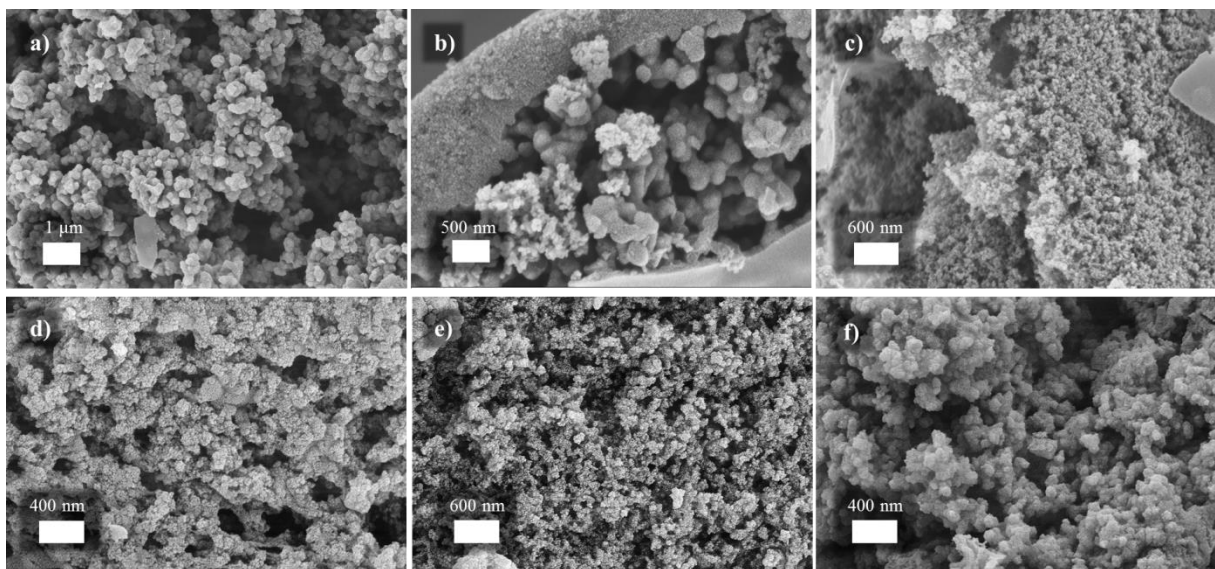
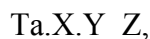


Abbildung 31 REM-Aufnahmen von Kohlenstoffproben aus Tanninsäure und Harnstoff, die mit verschiedenen eutektischen Salzgemischen präpariert wurden: a) TaULi_800, b) TaUNa_800 und c) TaUK_800 (von Referenz ¹⁶²). Diese werden verglichen mit Kohlenstoffproben aus Tanninsäure mit verschiedenen Dotierungszusätzen, welche mit Zinkchlorid ionothermal synthetisiert wurden: d) TaZn_800, e) TaUZn_800 und f) TaTZn_800.

Die Kennzeichnung der in diesem Kapitel aufgeführten Proben folgte der nachstehenden Nomenklatur:



wobei X für die verwendeten Dotierungszusätze, Harnstoff (U) und Thioharnstoff (T), steht, welche jeweils im molaren Verhältnis von 1:9 beigemischt wurden. Das Kürzel Y unterscheidet ZnCl_2 (Zn) bzw. die eutektischen Mischungen LiCl/ZnCl_2 (Li), NaCl/ZnCl_2 (Na) und KCl/ZnCl_2 (K); Z repräsentiert die verwendete Karbonisierungstemperatur.

Durch die REM-Untersuchung der mit ZnCl_2 synthetisierten Proben ließ sich erkennen, dass in dieser Salzschnmelze die Bildung von sphärischen Kohlenstoffpartikeln möglich war

(Abbildung 31d, e, f). Wie zu erwarten, hängt zudem die Kugelmorphologie und -größe stark von dem zugesetzten Dotierungsagens ab.

Hinsichtlich der elementaren Zusammensetzungen der ionothermalen Kohlenstoffpartikel zeigen die Harnstoff-dotierten Proben beachtliche Stickstoffanteile bis zu 9.2 wt% auf und die binär dotierte Thioharnstoff-Probe zusätzlich einen Schwefelanteil von 14.2 wt% (Tabelle 2). Da angenommen werden muss, dass bei der Synthese mit Thioharnstoff schwer lösliche Zinkblende entsteht und diese fälschlicherweise in der Elementaranalyse als kovalent gebundener Schwefel interpretiert werden kann, wurde von der Probe TaTZn_800 zusätzlich eine ICP-OES-Analyse durchgeführt. Der so bestimmte Zinkanteil liegt allerdings nur bei 19 mg pro g KM, wodurch etwa 1 wt% des detektierten Schwefelanteils als Zinkblende in der Probe TaTZn_800 vorliegen könnte. Weiterhin zeigten die XRD-Muster nur die typischen Reflektionen für amorphe KM auf. Es bleiben demnach charakteristische Reflektionen von Zinkblende oder anderen Zinkverbindungen aus (Abbildung A22).^{163,164}

Tabelle 2 Die elementare Zusammensetzungen und spezifischen Oberflächen der ionothermal synthetisierten Kohlenstoffe aus Tanninsäure mit Dotierungszusätzen. (TaULi_800, TaUNa_800 und TaUK_800 übernommen aus Referenz¹⁶²)

Probe	Elementare Komposition [wt%]				C/N- Verhältnis	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]		
	C	H	N	S			Total	Mikro	Meso
TaULi_800	74.6	2.1	7.3	0.7	10.3	2285	2.14	1	1.14
TaUNa_800	76.3	2.6	8.3	0.7	9.2	1443	1.3	0.56	0.74
TaUK_800	75.9	1.6	6.4	0.7	11.8	890	0.83	0.37	0.46
TaZn_800	92.7	1.3	0.5	0.7	-	2260	1.38	0.99	0.39
TaUZn_800	76.8	1.6	9.2	0.7	8.3	1372	1.16	0.57	0.59
TaTZn_800	66.3	1.4	8.6	14.2	7.7	915	0.77	0.38	0.36

Die Oberflächentextur der Proben wurde durch die Stickstoffphysisorption analysiert (Abbildung 32). In allen hier vorgestellten Proben konnten Mikroporen nachgewiesen werden, welche durch die deutliche Stickstoffaufnahme im relativen Druckbereich von 0 bis 0.1 ersichtlich wurden. Die stickstoffdotierten porösen KP, welche im Detail von Tyrue beschrieben wurden, wiesen durch ihre Typ IV Isotherme und Typ H4 Hysterese auf KM mit mikro- und Mesoporen hin (Abbildung 32a).¹⁶² Die Mikro- und Mesoporenvolumina zeigen maximale Werte bei der Probe TaULi_800 mit 1 cc/g Mikroporenvolumen und 1.14 cc/g Mesoporenvolumen an (Tabelle 2).¹⁶² Die Anwendung unterschiedlicher Alkalichloride bzw. eutektischer Mischungen mit ZnCl₂ erlaubt weitergehend eine Variation der BET-Oberfläche und des Porenvolumens im Bereich von 900 bis 2200 m²/g und 0.8 bis 2.1 cc/g. Die rein mit

ZnCl₂ synthetisierten Proben TaZn_800, TaUZn_800 und TaTZn_800 ergänzen diese Variationen sehr schön (Abbildung 32, Tabelle 2).

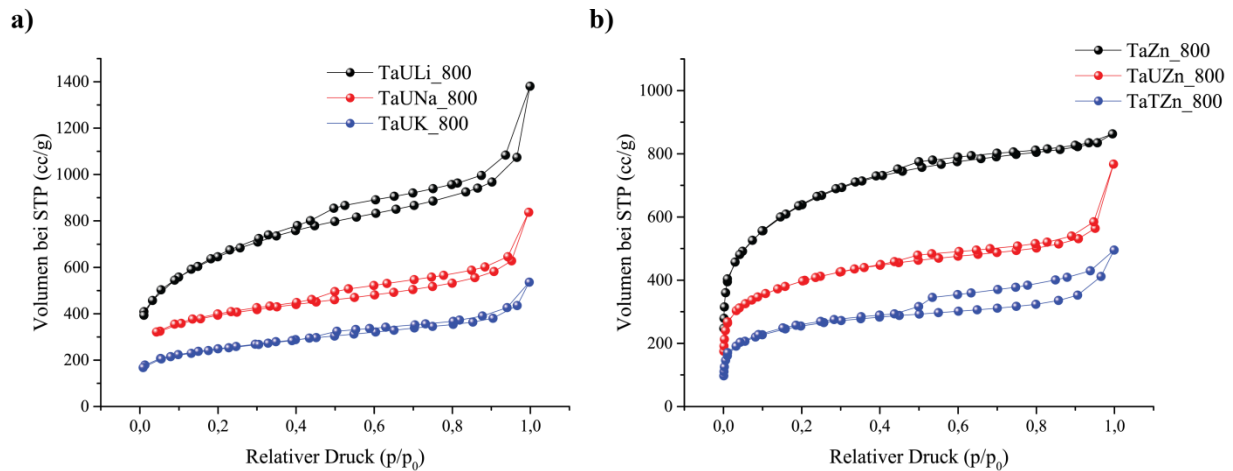


Abbildung 32 N₂-Isothermen von a) Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure und Harnstoff (molares Verhältnis 1:9) mit verschiedenen eutektischen Salzgemischen synthetisiert (von Referenz ¹⁶²) und von b) Kohlenstoffpartikeln aus verschiedenen Ausgangsmischungen (Tanninsäure/Harnstoff bzw. Thioharnstoff) mit Zinkchlorid synthetisiert.

Mit ZnCl₂ als Porogen wurden zusätzlich Proben bei verschiedenen Karbonisierungstemperaturen hergestellt (Tabelle A12). Diese weisen auf die Ausbildung eines stabilen Kohlenstoffnetzwerkes ab 500 °C hin. Zudem wurden die höchsten Oberflächen und Porenvolumina für die Proben TaZn_500 und TaUZn_500 innerhalb der Versuchsreihe mit 2789 und 1587 m²/g bzw. 1.76 und 1.34 cc/g ermittelt. Oberhalb von 500 °C verkleinerten sich die Porenvolumina und BET-Oberflächen aller Proben, was auf ein Schrumpfen der ausgebildeten porösen Strukturen bzw. Porenkollaps hindeutet.

4.3 Mögliche Anwendungen und Einordnung der dotierten Kohlenstoffpartikel

4.3.1 Die Verwendung Stickstoff-dotierter Kohlenstoffpartikel als Leitruß

Es wurde bereits erwähnt, dass industriell gefertigte Ruße als Leitadditive, Pigmente, Füllstoffe in der Reifenindustrie oder als Trägermaterial in der Katalyse eingesetzt werden können. Diese Ruße werden dabei standardmäßig bei Temperaturen über 1200 °C aus fossilen Brennstoffen erzeugt, obwohl diese Temperaturen nicht für alle erwähnten Applikationen notwendig und von Vorteil sind.¹⁴³ Daher eröffnen die im vorherigen Kapitel vorgestellten KP aus Tanninsäure und Harnstoff eine neue Möglichkeit ähnliche Partikel je nach Anwendungsbereich ökonomisch und zum Teil aus nachhaltigen Rohstoffen herzustellen. Die Partikel aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff weisen schon bei niedrigen Temperaturen die für Ruße typische turbostratische Ordnung der Graphenschichten auf und können mit vergleichbaren Partikeldurchmessern und BET-Oberflächen hergestellt werden (Tabelle 3).

Da Energiespeichermaterialien im Fokus aktueller Forschung stehen und in verschiedenen Formen in alltäglichen Gerätschaften (z.B. in Mobilfunkgeräten) bereits in Benutzung sind, werden im Folgenden die Kohlenstoffnanokugeln aus Tanninsäure als Leitadditivalternative in Li-Ionen Batterien untersucht. Hierfür wurden gezielt KP mit den vorgestellten Verfahren (Kapitel 4.2.1) synthetisiert, die vielversprechende Charakteristika in diese Richtungen aufwiesen und mit kommerziellen Materialien verglichen (Tabelle 3).

Tabelle 3 Eigenschaften verschiedener kommerzieller Leitrusse und den in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten KPn (blau: selbst synthetisiert, grau: Vergleichsmaterial).^{142,166}

Name	Partikeldurchmesser (nm)	BET-Oberfläche (m ² g ⁻¹)
Vulcan XC72	30	254
Vulcan PA90	20	140
Elftex TP	20	130
Vulcan P	20	140
Super C65	20*	62*
TaUBB	50	167
Kettenblack EC300J	40	800

*Angabe des Herstellers

Die Beimischung von Leitadditiven in Graphitanoden von Li-Ionen Batterien erfolgt um deren Leistung bei hohen Lade-/Entladerate zu verbessern, aber auch überhaupt und genügend elektrische Leitfähigkeit für den Betrieb der Batterie bereitzustellen. Im Hinblick auf diese Anwendung beschreibt die Kontakttheorie von Mrozowski und Holm, dass die Leitfähigkeit von Kohlepartikeln abhängig von deren Trennabstand, deren durchschnittlicher Größe und

auch von deren Zusammensetzung und Funktionalität auf der Partikeloberfläche ist.^{168–170} Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanopartikel aus Tanninsäure und Harnstoff mit optimaler Partikelgröße und auf Leitfähigkeit hin optimiert, sollten daher durchaus kompetitiv sein können. Im Detail wurden die Stickstoff-dotierten Nano-Kohlen bei 950 °C karbonisiert und dazu der Ansatz vergrößert (Synthese TaUBB), um die Mengen auch für eine ingenieurwissenschaftliche Gegenüberstellung mit einem kommerziellen Leitadditiv (Super C65) in Li-Batterien zu ermöglichen. Selbst unter Laborbedingungen konnten 7 g Kohlenstoffprodukt pro Ansatz mit einer Gewichtsausbeute von etwa 30 wt% synthetisiert werden (Synthese TaUBB). Der entwickelte und untersuchte Prozess eignet sich demnach auch für größere Mengen von KPn mit anwendungsrelevanten Eigenschaften. Die angewandte Synthesetemperatur von 950 °C liegt dabei deutlich unterhalb der üblichen Produktionstemperatur von klassischen Rußen. Dies steht konträr zum allgemeinen Community, dass die Qualität der Leitfähigkeit eines Kohlenstoffes im direkten Zusammenhang zu dessen Graphitisierungsgrad steht und damit in erster Linie von der Synthesetemperatur bedingt ist.²³

Für diesen Vergleich wurden zu Beginn elementare und strukturelle Unterschiede der kommerziellen Referenzmaterialien genauer studiert. Durch die verbrennungsbasierte Elementaranalyse konnte ermittelt werden, dass das kommerzielle Leitruß (Super C65) hauptsächlich aus Kohlenstoff bestand, wohingegen bei der dotierten Probe TaUBB ein zusätzlicher Stickstoffgehalt von 3.9 wt% vermerkt werden konnte (Tabelle 4). Unter der Annahme der vollständigen Verbrennung und der Abwesenheit von Verunreinigungen kann ein zusätzlicher Sauerstoffanteil von 4.7 wt% bei TaUBB angenommen werden.

Tabelle 4 Vergleich der elementaren Zusammensetzung von TaUBB und einem kommerziellen Leitruß Super C65 durch Verbrennungsanalyse und XPS.

Probe	Elementaranalyse [wt%]				XPS [wt%]		
	C	N	H	O	C	N	O
TaUBB	90.4	3.9	1	4.7	95.3	2.8	1.9
Super C65	99.9	-	-	0.1	97.5	-	2.5

Da die Leitfähigkeit von Rußen nach Mrozowski und Holm maßgeblich von Oberflächenfunktionalitäten mitbestimmt wird, wurden auch Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Untersuchungen (XPS) durchgeführt, um die Oberflächenzusammensetzung der Vergleichsproben zu bestimmen (Abbildung A24).^{167,168} Der Vergleich hinsichtlich der Verbrennungsanalyse ergab geringfügig niedrigere Stickstoffanteile an der Oberfläche der

Partikel von TaUBB (Tabelle 4). Dies weist auf die leichte Eliminierung von Heteroatomen in Richtung der Partikeloberfläche während der Karbonisierung hin, ein aus anderen Systemen bekannter Effekt.^{30,170} Beim Vergleich der Kohlenstoff- und Sauerstoffwerte der XPS-Analysen konnten für die untersuchten Proben vergleichbaren Werte bestimmt werden (Tabelle 4). Des Weiteren wies die spektral aufgelöste Analyse der XPS-Daten die Präsenz typischer Sauerstofffunktionalitäten (C-O, C=O, COOH) auf den Partikeloberflächen von Super C65 und TaUBB nach. Den per XPS detektierten Stickstoffsignalen der Probe TaUBB konnten pyridinische und pyrrolische Funktionalitäten zugeordnet werden (Abbildung A24).⁶⁶ Aus Raman-Spektren konnte außerdem das Verhältnis der D- und G-Bande (I_D/I_G) bestimmt werden, welches bei gleicher Komposition von Kohlenstoffproben den entsprechenden Graphitisierungsgrad widerspiegelt. Im Falle der ermittelten Verhältnisse von TaUBB ($I_D/I_G = 0.95$) und Super C65 ($I_D/I_G = 1.01$) ergaben sich erstaunlich ähnliche Werte (Abbildung A23). Die Daten weisen nicht, wie man zu allererst denken könnte, auf einen höheren Graphitisierungsgrad von TaUBB hin. Der zusätzliche Stickstoffanteil durch die Einführung von Symmetriedefekten in den ausgebildeten Graphenstrukturen zu einer Verbreiterung der D-Bande, wodurch ein direkter Vergleich der Proben über Raman nicht möglich ist.¹⁷¹ Die Stickstoffsorptionsmessung von TaUBB und die dadurch bestimmte BET-Oberfläche von $167 \text{ m}^2/\text{g}$ ist ein typischer Wert für Leitruße aus massiven, dichten Nanopartikeln (Vergleich Tabelle 3).

In einem ersten Leitfähigkeitsversuch wurde von den ausgesuchten Vergleichsproben TaUBB und Super C65 Elektroden mit Teflon als Binder angefertigt und deren Leitfähigkeit mit einer Vierpunktmessung überprüft. Aufgrund des nicht leitenden Binders weisen diese nur mäßige elektrische Leitfähigkeiten von 0.04 Scm^{-1} für TaUBB und 0.07 Scm^{-1} für den kommerziellen Kohlenstoff auf (Tabelle 4). Fortführend wurden TaUBB und Super C65 als Leitadditiv in kommerziellen SLP30 Kompositelektroden angewandt und die elektrische Leitfähigkeit ermittelt (Tabelle 5). Beide Elektroden wiesen bei der Vierpunktmessung eine elektronische Leitfähigkeit von 0.8 Scm^{-1} auf. Hinsichtlich der hohen Herstellungstemperatur von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ für den kommerziellen Kohlenstoff und der vergleichsweise niedrigeren Karbonisierungstemperatur von $950 \text{ }^\circ\text{C}$ für den NKM ist diese Ähnlichkeit doch überraschend. Wie bereits beschrieben, kann Stickstoff in NKM als Elektronendonoren dienen und die Leitfähigkeit vom KM verbessern.^{23,172} Deshalb können vergleichbare Leitfähigkeiten für beide KM erhalten werden, obwohl der aus nachwachsenden Ausgangsverbindungen synthetisierte dotierte Kohlenstoff bei deutlich geringeren Temperaturen produziert wurde (Tabelle 5).

Tabelle 5 Elektrische Leitfähigkeit von TaUBB und Super C65 in einer SLP30 Kompositelektrode gemessen mit einer Novocontrol Vier-Punkt Messung.

Probe	Leitfähigkeit σ (Scm^{-1})
TaUBB mit Teflon als Binder	0.042
Super C65 mit Teflon als Binder	0.068
SLP30 Elektrode mit TaUBB	0.081
SLP30 Elektrode mit Super C65	0.086

Im Anschluss an die Leitfähigkeitsmessungen wurde die Leistung der präparierten SLP30 Elektroden mit TaUBB und Super C65 in einer üblichen Li-Ionen Batterie bei unterschiedlichen Laderaten ermittelt (Abbildung 33). Hierbei konnten für beide Elektroden ähnliche Entladungskapazitäten bei den angewandten C-Raten beobachtet werden. Auch die Langzeitmessungen ergaben stabile Entladekapazitäten von 64 mAh für die Standardelektrode mit Super C65 und einen geringfügig kleineren Wert von 52 mAh für die eingesetzte Elektrode mit TaUBB (Abbildung 33). Das durch eine nachhaltigere Synthese mit höherer Atomeffizienz (bzw. Ausbeute) und viel geringeren Energieeinsatz fabrizierte TaUBB, hat demnach das Potential als günstiges und nachhaltigeres Alternativleitruß eingesetzt zu werden.

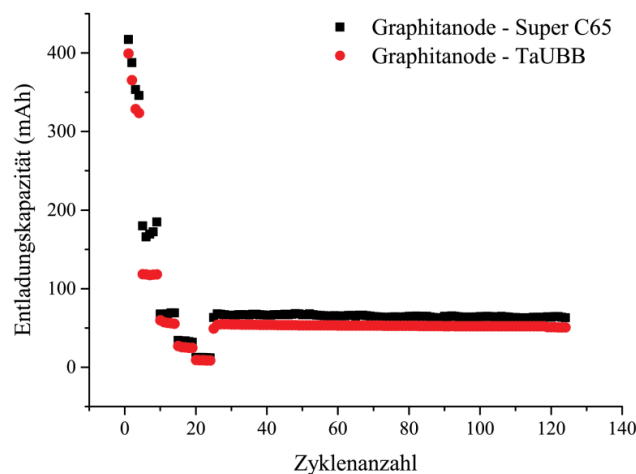


Abbildung 33 Ratenabhängigkeit der Kapazität einer SLP30 Kompositelektrode präpariert mit TaUBB und Super C65 als Leitkohlenstoffe.

Sicherlich bedarf es weiterer und umfassenderer Vergleichsstudien, um die Eigenschaften des alternativen Rußes zu verbessern. So zeigen die den Batterietests vorgeschalteten Impedanzmessungen der Kompositelektroden durch geringfügig höhere Widerstände im RC-Halbkreis der Kompositelektrode von TaUBB auf Schwierigkeiten hinsichtlich der Benetzbarkeit und auf geringfügig höhere intrinsische elektrische Widerstände im Vergleich zum kommerziellen Leitruß hin (Abbildung A25) Da TaUBB allerdings eine höhere Polarität

durch die Stickstoffdotierung aufweisen sollte, konnte diese mögliche Wechselwirkung mit dem Binder oder gar eine weitere Optimierung nicht geklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die Kohlenstoffnanopartikel aus Tanninsäure und Harnstoff für die Anwendung als alternatives und nachhaltiges Leitruß eignen. Dabei können die Leiteigenschaften dieser nachhaltigen Leitruße über die elementare Zusammensetzung und die Partikelgröße effizient kontrolliert werden.

4.3.2 Anwendung ionothermal synthetisierter Kohlenstoffpartikel in Doppelschichtkondensatoren

Aufgrund ihrer hohen Oberflächen und der guten Leitfähigkeit wurden die ionothermal synthetisierten Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure und Harnstoff, welche bei 800 °C synthetisiert wurden, hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren getestet. Dafür wurden aus diesen Kohlenstoffen Elektroden mit einem Binderanteil von 5 wt% Polyvinylidenfluorid hergestellt. Im Anschluss wurden diese Elektroden in einem 2-Elektrodenaufbau mit 1 M H₂SO₄ als Elektrolyt untersucht und deren elektrochemisches Verhalten mittels Lade-/Entlade-Messungen ermittelt. Die spezifischen Kapazitäten wurden dann anhand dieser Messungen berechnet.

So konnte ein Anstieg der spezifischen Kapazitäten der Stickstoff-dotierten Kohlenstoffe, welche mit unterschiedlichen eutektischen Salzgemischen synthetisiert wurden, bei kleinen Laderaten (5 mA/cm²) entlang steigender spezifischer Oberflächen (S_{BET} TaUK_800 < TaUNa_800 < TaULi_800) bis auf 201 F/g beobachtet werden (Abbildung 34a). Jedoch kommt es bei den mikroporöseren Proben (TaULi_800 und TaUNa_800) mit höheren Laderaten zu einem stärkeren Verlust an Kapazität (bis zu 100 F/G), was auf einen limitierenden Massentransport aufgrund des hohen Mikroporenanteils hinwies. Demzufolge zeigt die Probe TaUK_800 infolge ihres ausgewogenen Mikro- und Mesoporenanteils den geringsten Verlust an Kapazität mit steigenden Laderate ($dC = 30$ F/g) und besitzt die höchste Kapazität mit 143 F/g bei einer Rate von 50 mA/cm² (Abbildung 34a). Zusätzlich sollte erwähnt werden, dass Tiruye die Proben der Abbildung 34a auch mit der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-1-methylpyrolidiniumbisfluorosulfonylimid als Elektrolyt untersuchte. Aufgrund der höheren elektrochemischen Stabilität können damit deutlich höhere Energiedichten erzielt werden ($E = \frac{1}{2} CV^2$), jedoch führt die geringere Elektrolytleitfähigkeit und die größeren Ionenradien im Vergleich zum wässrigen Elektrolyt zu einer Reduktion der spezifischen Kapazitäten. Daher beobachtete er bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeit

spezifische Kapazitäten bis zu 110 F/g und hohe reale Energiedichten bis zu 33 Wh/kg, wenn diese bis 3.5 V geladen werden.¹⁶²

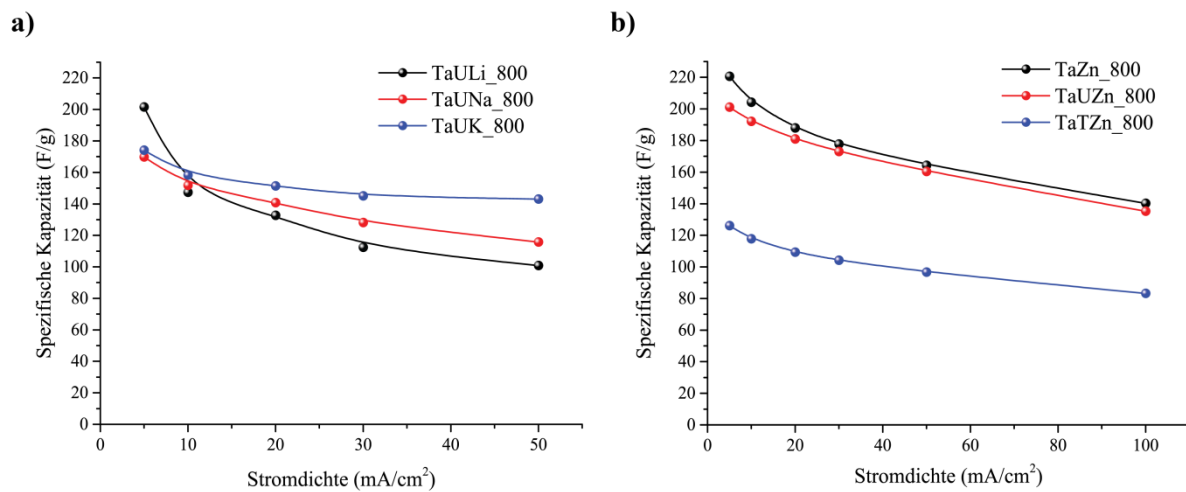


Abbildung 34 Spezifische Kapazität ionothermal synthetisierter Kohlenstoffpartikel in 1 M H_2SO_4 a) welche mit verschiedenen eutektischen Salzgemischen (Kohlenstoffvorläufer Tanninsäure mit Harnstoff im molaren Verhältnis von 1:9) präpariert wurden und b) welche mit Zinkchlorid präpariert wurden.

Bei den Kohlenstoffpartikeln, die mit reinem Zinkchlorid synthetisiert wurden, konnte ein signifikanter Einfluss der Wahl des Dotierungszusatzes (Harnstoff und Thioharnstoff) auf die ermittelten spezifischen Kapazitäten beobachtet werden. So zeigten die undotierte Probe TaZn_800 und die Stickstoff-dotierte Probe TaUZn_800 ähnliche spezifische Kapazitäten (bei 10 mA/cm² um die 200 F/g) und vergleichbare Kapazitätsverluste bei erhöhten Laderaten (Abbildung 34b), obwohl eine signifikante Differenz ihrer Physisorptionsoberflächen im Abschnitt 4.2.2 bestimmt wurde. Es blieb ungeklärt, ob dies durch die Unzugänglichkeit der Mikroporen von TaZn_800 oder durch den Zugewinn an Faradayscher Kapazität durch die Stickstoffdotierung von TaUZn_800 erklärt werden sollte.^{50,173} Die binär dotierte Probe TaTZn_800 wies im Vergleich zu den vorherigen Proben eine deutlich kleinere Speicherkapazität von 126 F/g bei einer Laderate von 5 mA/cm² auf (Abbildung 34b).

5 Poröse Kohlenstofffilme aus Tanninsäure und Harnstoff

Ein weiteres Ziel dieses Forschungsfeldes ist den Anteil von passiven Materialien, wie Binder oder Leitadditiven, in verschiedenen elektrochemischen Anwendungen so gering wie möglich zu halten oder ganz auf deren Einsatz zu verzichten. Hierfür gibt es bei Kohlenstoffelektroden verschiedene Ansätze: Einerseits die Synthese von Kohlenstoffmonolithen und andererseits die Fabrikation von dünnen, geträgerten Kohlenstofffilmen mit kontrollierbarer Schichtdicke und poröser Struktur.^{174,175} Letzteres wird in diesem Kapitel durch die Anwendung der Rotationsbeschichtung und unter Verwendung des Ausgangsstoffsystems aus Tanninsäure/Harnstoff und Pluronic P123 untersucht werden.

5.1 State of the Art: Poröse Kohlenstofffilme

Die Attraktivität von dünnen Kohlenstofffilmen als Elektroden begründet sich durch die Abwesenheit von Korngrenzeneffekten und die Minimierung von Kontaktwiderständen.¹⁷⁶ Dabei schliesst das Konzept von dünnen funktionalisierten Kohlenstofffilmen auch in erster Stufe die Verwendung von Leitadditiven aus, die nach der Kontakttheorie von Mrozowski und Holm zusätzliche Kontaktwiderstände und Distanzwiderstände durch die passiven Additivpartikel eintragen.^{167,168} Auch die Abwesenheit von Bindern ist ein weiterer Faktor zur Verbesserung des Transports der Elektronen zu aktiven Zentren.⁵⁴ So können diese positiven Effekte für verschiedene elektrochemische Applikationen (Batterien, Superkondensatoren und Elektrokatalyse) genutzt werden.^{7,49,177}

Die Synthese von dünnen und auch porösen Kohlenstofffilmen wurde bereits durch die chemische und physikalische Gasphasenabscheidung beschrieben. Diese Präparationsmethoden wurden dabei mit verschiedenen Prozessen (Laser-Abscheidung, Plasma, Lichtbogenprozess) kombiniert, um Kohlenstofffilme aus Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften zu generieren.^{178–180} Die hohen Kosten durch die Verwendung von Hochvakuum Technologien und die komplizierte Einführung von Heteroatomen (N, S, B, ...) verhindern derzeit noch einen breiten industriellen Einsatz der so fabrizierten Kohlenstofffilme.^{179,181} Auch die gezielte Einführung definierter Porosität ist durch die genannten Methoden nur unter hohem technischem Aufwand möglich.¹⁸²

Im Gegensatz dazu stehen nasschemische Beschichtungstechniken, wie Tropfbeschichtung, Tauchbeschichtung und Rotationsbeschichtung, welche die Benutzung von Mehrkomponentenlösungen erlauben und aus der Lackiertechnik wohl bekannt sind.¹⁷⁶ Diese

ermöglichen die kontrollierte Zugabe verschiedener löslicher oder dispergierbarer Substanzen wie z. B. harte und weiche Template oder heteroatomreiche Ausgangsverbindungen.^{92,183}

Speziell die Rotationsbeschichtung erwies sich schon lange als eine geeignete Methode, um kontrollierbare dünne Filme von Fotolacken in der Mikroelektronik oder dünne Polymerschuttschichten auf einem flachen Substraten zu produzieren.¹⁸⁴ Während dieses Beschichtungsprozesses wird durch die Zentrifugalkraft ein Flüssigkeitsreservoir mit gelöster Beschichtungsagens radial verbreitert. Durch die anschließende bzw. gleichzeitig ablaufende Verdampfung des Lösungsmittels erhöht sich die Viskosität des Filmes beim Ausdünnen bis schließlich ein trockener Film entstanden ist. Theoretisch kann dies mit der Ausdünnung einer Newton'schen Flüssigkeit auf einer rotierenden Scheibe angenähert werden. Dies wurde zu allererst von Emslie, Bonner und Peck mathematisch beschrieben (Gleichung 7).¹⁸⁴

$$\frac{dh}{dt_R} = -\frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta_0} \quad (7)$$

Die Schichtdicke (h) ist hier von der Rotationszeit (t_R), der Dichte der Flüssigkeit (ρ), der Rotationsgeschwindigkeit (ω) und der Viskosität (η_0) abhängig. Praktische Untersuchungen mit natürlichen Gummi-, Poly(methylmethacrylat)- und Polystyren-Lösungen zeigten jedoch Abweichend von Gleichung 7 den folgenden Zusammenhang auf:¹⁸⁴

$$h_f \propto \sqrt{\frac{\eta_0}{\rho\omega}} (1 - x) \quad (8)$$

Demnach konnte von Extrand *et al.* praktisch ein proportionaler Zusammenhang zwischen der finalen Schichtdicke h_f und η_0 , ρ , ω bzw. des anfänglichen Lösungsmittel-Masse-Anteils x gefunden werden. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur für rotationsbeschichtete Filme, welche aus Polymerlösungen hergestellt wurden, gültig.

Anhand dieser Methode konnten schon unterschiedliche hoch leitfähige Kohlenstofffilme ohne Porosität hergestellt werden, welche durch den Einsatz verschiedener Ausgangsverbindungen unterschiedliche elementare Kompositionen und Schichtdicken aufwiesen.^{176,185-187} Aufgrund ihrer besonderen chemischen Struktur sind hierbei Kohlenstofffilme aus Polyacrylnitril hervorzuheben.¹⁸⁸⁻¹⁹⁰ Die Anwendung solcher Filme beschränkte sich jedoch auf den Einsatz als leitfähige Beschichtungen von verschiedenen Substraten/Materialien.

Erste Methoden zur Einführung von Porosität nutzten in rotationsbeschichteten Kohlenstofffilmen die Zersetzung von Polyurethanen aus, indem sie dem zu karbonisierenden Ausgangsstoff Polyimid verschiedene Anteile an Polyurethan zusetzten.¹⁹¹ So konnten nicht

nur ungeordnete Makroporen sondern auch Mikroporen ab Karbonisierungstemperaturen von 800 °C in den Filmen eingeführt werden.

Mit Hilfe der Rotationsbeschichtungsmethode wurden weiterhin poröse Kohlenstofffilme durch harte Templatierung erhalten.¹⁸³ Dies konnte eindrucksvoll von Pang *et al.* gezeigt werden.¹⁸³ Hierfür verwendeten sie Saccharose als Ausgangsverbindung, welcher sie einer vorkondensierten Tetraethylorthosilikatlösung zusetzten und auf einen Siliziumwafer aufbrachten. Nach der Karbonisierung und Entfernung der Silikareplik erhielten sie Kohlenstofffilme mit einer beeindruckenden Oberfläche von 2600 m²/g.

Durch die Nutzung von Blockcopolymeren und Resolen war es schließlich möglich hochgeordnete und poröse Kohlenstofffilme zu erzeugen. Pionierarbeit leisteten dabei Dai *et al.* 2004, indem sie als erstes zeigten, dass die Präparation mit Hilfe der Selbstassemblierung des Blockcopolymeres Polystyren-block-Poly(4-vinylpyridin) und Resorcinol-Formaldehyd-Harzen unter Anwendung der Rotationsbeschichtung möglich ist.⁹² Basierend auf dieser Entdeckung gab es in den Folgejahren weitere Gruppen, die dieses Ausgangssystem (Phenolharze) mit dem heutigen industriellen Standardblockpolymeren der Pluronic-Reihe (P123 oder F127) zu kubisch innenzentrierte (Im3m) oder orthorhombisch flächenzentrierte poröse Strukturen (Fmmm) in rotationsbeschichteten Kohlenstofffilmen verarbeiteten.^{92,102,192–195} Diese Filme konnten mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt werden (50 bis 3000 nm) und hatten BET-Oberflächen von 500 bis 700 m²/g. Die elektrochemische Untersuchung als Doppelschichtkondensator wiesen Werte von 136 F/g oder 20-30 mF/cm² auf.^{193,194} Jedoch lassen die konzeptionellen Grenzen weicher Template die Anwendung anderer Ausgangsverbindungen und die Heteroatomdotierung nur bedingt zu, sodass ein erhebliches Interesse nach alternativen Synthesen besteht.

Konzeptionell wäre auch die Synthese von spinodal strukturierten Kohlenstofffilmen interessant.

Im klassischen Fall weisen dabei zwei nicht komplett miteinander mischbare Flüssigkeiten bzw. Komponenten A und B unterhalb einer kritischen Temperatur eine Mischungslücke auf, in der eine Phasenseparation stattfinden kann. Diese Mischungslücke kann in Abhängigkeit des Molenbruches beider vermischten Komponenten und der Temperatur durch eine Binodale dargestellt werden (Abbildung 35a).

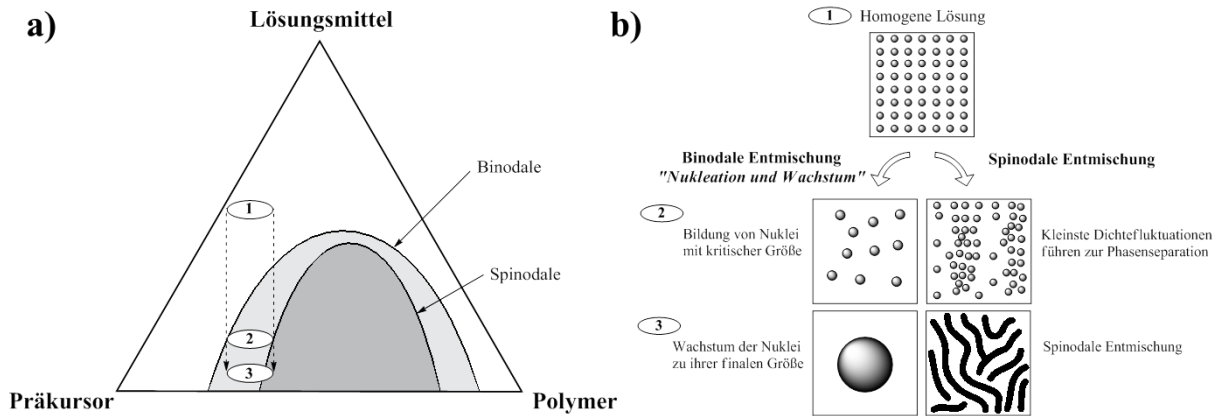


Abbildung 35 a) Schematische Darstellung eines ternären Phasendiagrammes mit Mischungslücke bzw. Binodale und Spinodale; b) Schematische Darstellung der binodalen bzw. spinodalen Entmischung und der resultierenden Strukturen.

Innerhalb dieser Mischungslücke (Binodale) kann das System abhängig von der Änderung der freien Mischungsenergie (ΔG^{mix}) anhand zweier verschiedener Gleichgewichtsmechanismen (binodal oder spinodal) separieren (Abbildung 35). Generell kann ΔG^{mix} dabei durch die freie Mischungsenthalpie (ΔH^{mix}), der Temperatur (T) und der freien Mischungsentropie determiniert werden (Gleichung 9).

$$\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T\Delta S^{mix} \quad (9)$$

In einer idealen polymeren Mischung können ΔH^{mix} und ΔS^{mix} weiterhin durch die Volumenbrüche der Mischungsspezies Φ_A , Φ_B und eines Interaktionsparameters χ dargestellt werden (Gleichungen 10, 11, 12).¹⁹⁶

$$\Delta H^{mix} = RTn_A\Phi_B\chi \quad (10)$$

$$\Delta S^{mix} = -R(n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B) \quad (11)$$

$$\rightarrow \Delta G^{mix} = RT(n_A \ln \Phi_A + n_B \ln \Phi_B + n_A\Phi_B\chi) \quad (12)$$

Die freie Mischungsenergie hängt damit von dem Mischverhältnis beider Komponenten und der Temperatur ab. Bestimmt man nun die erste oder zweite Ableitung nach der Konzentration einer Komponente von Gleichung 12 und setzt diese gleich null, können die Grenzen für die binodale resp. spinodale Entmischung bestimmt werden (Abbildung 35).¹⁹⁶ Folglich ist die zweite Ableitung nach der Zusammensetzung von ΔG^{mix} , also $\delta^2 \Delta G^{mix} / \delta \Phi_B^2$, wichtig, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob eine binodale oder spinodale Phasenseparation einsetzt. Ist nun eine Mischung hinsichtlich kleiner Konzentrationsfluktuationen metastabil, muss die zweite Ableitung (Änderung) von ΔG^{mix} positiv sein und eine binodale Phasenseparation wird ablaufen.¹⁹⁶ Diese Separation wird

demnach nur unter Bildung eines Nukleus einsetzen, der daraufhin wachsen kann (Abbildung 35b). Bei einer spinodalen Phasenseparation führen selbst kleinste Konzentrationsfluktuationen zu einer Phasenseparation. Das heißt, die Mischung ist komplett instabil und kann als reines Diffusionsproblem betrachtet werden. In diesem Bereich ist die zweite Ableitung von ΔG^{mix} negativ.¹⁹⁶ Die spinodale Phasenseparation führt zu kontinuierlichen Domänen, die mit fortschreitender Zeit anwachsen (Abbildung 35b).

Bei Betrachtung einer ternären Mischung, wie im vorliegenden System (Tanninsäure/Harnstoff - Pluronic P123 - Ethanol), kann die Phasenseparation thermisch oder durch Anstieg der Komponentenkonzentrationen A und B etwa durch Verdampfung des Lösemittels hervorgerufen werden (Abbildung 35a). Letztere Situation muss im Falle der hier angewandten Rotationsbeschichtung angenommen werden. So ist es theoretisch möglich abseits der bereits beschriebenen Mesophasen-Strukturen auch spinodale Porensysteme zu erzeugen.

5.2 Herstellung und Charakterisierung poröser Kohlenstofffilme aus Tanninsäure und Harnstoff

Die Herstellung von dünnen Kohlenstofffilmen aus Tanninsäure und Harnstoff ist mit der in dieser Arbeit bereits beschriebenen Ausgangs-Monomermischung durch Anwendung der Rotationsbeschichtung möglich. Hierfür wurden ethanolische Lösungen aus Tanninsäure, Harnstoff und Pluronic P123 auf verschiedenen Substraten mit Hilfe der Rotationsbeschichtung aufgebracht, bei 100 °C getrocknet und anschließend pyrolysiert (Abbildung 36).



Abbildung 36 Schematische Darstellung der Präparationsprozedur von porösen Kohlenstofffilmen aus Tanninsäure und Harnstoff.

Dabei wurde die Phasenseparation bei Trocknung der Lösung ausgenutzt. Aus synthetischen Gründen wurde auf die Zugabe von Wasser in der Stammlösung verzichtet, um eine hohe Verdampfungsrate und einen guten Kontaktwinkel mit verschiedenen Substraten zu garantieren. Diese Methode ermöglicht dabei die Kontrolle über die Ausgangsmischung, dem Pluronic P123-Anteil, der Lösungskonzentration, der Rotationsgeschwindigkeit und der chemischen Beschaffenheit des Substrates, welche die finale Filmmorphologie, Porosität und Zusammensetzung beeinflussen. Aus Gründen der Einfachheit wurde entschieden, die Ausgangsmischung bei allen Filmen konstant zu halten, sodass die vorher optimierte Tanninsäure/Harnstoff-Mischung (1:9; molares Verhältnis) mit einem Pluronic P123-Anteil von einem Gramm pro Gramm Ausgangsmischung eingesetzt wurde.

In einem ersten Versuch konnten unter der Verwendung von Glassubstraten und einer Kohlenstoffvorläuferkonzentration von 20 %wt nach der Karbonisierung bei 500 °C homogene und schwarze Kohlenstofffilme erhalten werden (Abbildung 36). Die Untersuchung über REM zeigt eine poröse Struktur des mit Tanninsäure und Harnstoff fabrizierten Kohlenstofffilmes (Abbildung 37b), welche durch die thermische Zersetzung der Strukturierungagens (Pluronic P123) entstanden ist. Im Vergleich zu den im vorherigen

Kapitel diskutierten Bulkmaterialien (KPN) erhält man mit Hilfe der Rotationsbeschichtung eine komplett andere Morphologie (Abbildung 37).

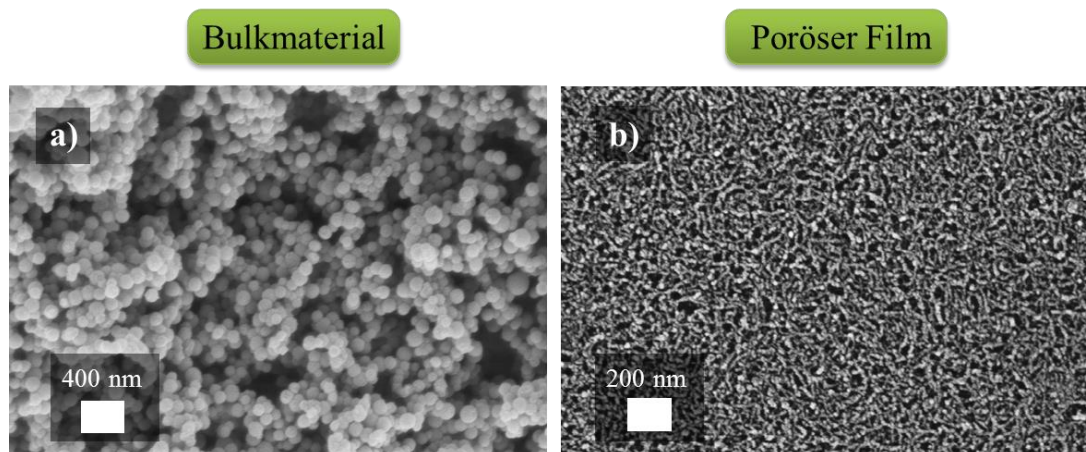


Abbildung 37 a) REM-Aufnahme der KP einer Bulkprobe (Probe: TaU1P_O) b) REM-Aufnahme eines karbonisierten Kohlenstofffilmes der durch Rotationsbeschichtung präpariert wurde (Substrat: Glas, Stammlösungskonzentration: 20 wt%, Rotationsgeschwindigkeit: 6000 rpm).

Offensichtbar konnte durch die Erhöhung der Verdampfungsrate und der Grenzflächeneffekte eine spinodale Entmischung zwischen den Ausgangsverbindungen und der Strukturierungsagens (Pluronic P123) erzeugt werden. Während des Karbonisierungsschrittes konnte daraufhin diese Struktur durch Heterophasenkondensation stabilisiert werden, welche nach der Zersetzung von Pluronic P123 als Poren sichtbar werden. Die spinodale Entmischung von polymeren Filmen/Blends in nasschemischen Beschichtungsmethoden stellt hierbei kein neues Verfahren dar, jedoch wurde dies bis jetzt nicht in der Synthese von porösen Kohlenstofffilmen angewandt.^{197–199}

Der Einfluss von Harnstoff konnte hierbei nicht gänzlich geklärt werden, da alle Untersuchungen der elementaren Zusammensetzung (EA, XPS, EDX) die Abwesenheit einer signifikanten Stickstoffdotierung im Kohlenstofffilm aufzeigten (Tabelle A14). Wahrscheinlich hält sich daher der Harnstoff vornehmlich in der Pluronic-Phase auf. So konnte beobachtet werden, dass Filme, welche ohne Harnstoffzusatz präpariert und bei 500 °C auf einem Glassubstrat karbonisiert wurden, sehr instabil, klebrig und weich waren. So war es nicht möglich REM-Aufnahmen dieser Filme zu generieren, da sie bei der Messung sofort zerstört wurden. Filme, die mit Harnstoffzusatz bei selbigen Karbonisierungstemperaturen hergestellt wurden, waren hingegen bei REM-Messungen deutlich stabiler und wiesen keine adhäsiven Eigenschaften auf. Auch in einer anderen Publikation konnte die Abreicherung von Stickstoff bei hohen spezifischen Oberflächen beobachtet werden. Obwohl Antonietti *et al.* Polymere aus (1Z)-1-Amino-1,2-dicyano-3-aza-1,3,5-hexatrien in einem

Rotationsbeschichtungsverfahren einsetzen, die einen hohen Anteil an kovalent gebundenen Stickstoff enthielten, wiesen deren Kohlenstofffilme nach der Karbonisierungsprozedur nur Spuren von Stickstoff auf der Oberfläche und in tieferen Schichten auf.¹⁷⁶ Dies bestätigte die Annahme der verstärkten Stickstoffeliminierung durch die Vergrößerung der effektiven Grenzfläche in nanoskalierten Kohlenstofffilmen.

Morphologisch und räumlich konnten die synthetisierten Kohlenstofffilme mittels der angewandten Rotationsgeschwindigkeit und Stammlösungskonzentration kontrolliert werden. Hierfür wurden alle präparierten Kohlenstofffilme mit folgender Nomenklatur benannt:

$$TaU_C\%_R,$$

wobei C die Konzentration der Ausgangsmischung (Tanninsäure und Harnstoff) bzw. Pluronic P123 in der Stammlösung in wt% widerspiegelt und R die verwendete Rotationsgeschwindigkeit angibt. Beispielsweise wurde die Probe TaU_10%_6000 auf einem Glassubstrat mit einer Stammlösungskonzentration von 10 wt% bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 6000 rpm aufgebracht und anschließend bei 500 °C karbonisiert. Die Schichtdicken aller präpariert Filmproben sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 6 Ermittelte Filmdicken bei variierten Rotationsgeschwindigkeiten und Stammlösungskonzentrationen. (Substrat: Glas)

Probe	Filmdicke [nm]
TaU_10%_1000	410
TaU_10%_3000	180
TaU_10%_6000	110
TaU_20%_6000	420
TaU_40%_6000	830

Die Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit führte demzufolge zu einer Abnahme der Filmdicke im finalen Kohlenstofffilm von 410 nm auf 110 nm (Tabelle 6). Dieser Trend ist typisch für die Rotationsbeschichtung mit polymeren Stammlösungen (Gleichung 8, Kapitel 5.1). Es konnte sogar näherungsweise der beschriebene antiproportionale Wurzelzusammenhang der Rotationsgeschwindigkeit zur generierten Filmdicke beobachtet werden.¹⁸⁴ Morphologisch konnten mit Zunahme der Rotationsgeschwindigkeit feinere Strukturen beobachtet werden (Abbildung 38). Diese feineren Strukturen lassen sich durch die Reduktion der Entmischungszeit bei erhöhten Rotationsgeschwindigkeiten erklären. So wird aufgrund der erhöhten Verdampfungsrate bei erhöhten Drehgeschwindigkeiten die

diffusionskontrollierte Phasenseparation immer frühzeitiger gestoppt, was feinere spinodale Strukturen entstehen lässt.

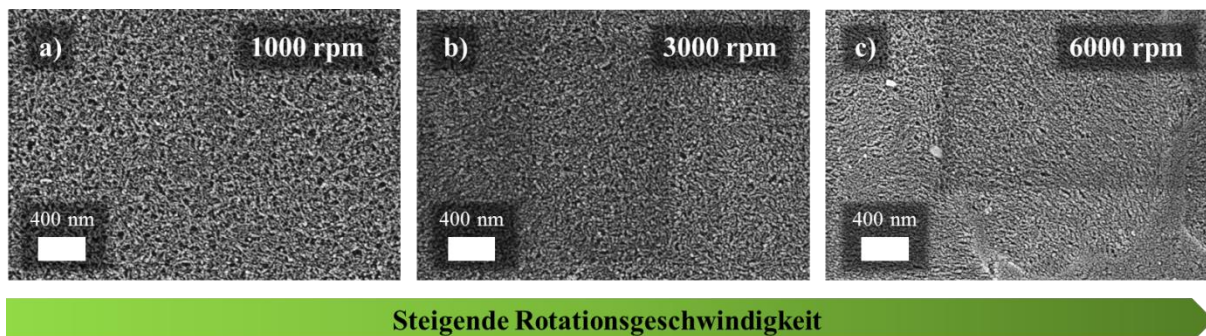


Abbildung 38 Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit auf die finale Kohlenstofffilmmorphologie (REM-Aufnahmen) a) 1000 rpm, b) 3000 rpm und c) 6000 rpm (Substrat: Glas, Stammlösungskonzentration: 10wt%).

Wie aus Gleichung 8 (Kapitel 5.1) hervorgeht, kann die Schichtdicke von rotationsbeschichteten Polymerfilmen auch durch Alteration der Stammlösungsviskosität (η_0) bzw. des Lösungsmittel-Masse-Anteils (x) beeinflusst werden. Hierfür wurde bei gleichbleibender Ausgangsmischung der Lösungsmittelanteil (Ethanol) reduziert, sodass mit unterschiedlichen Stammlösungskonzentrationen rotationsbeschichtet wurde. Nach der Karbonisierung dieser Filme konnten theoriekonform Schichtdicken von 110 bis 830 nm ermittelt werden (Tabelle 5, Abbildung 39d-f). Bei Betrachtung ihrer Morphologien fiel auf, dass mit steigender Konzentration deutlich größere Entmischungsstrukturen erzielt wurden (Abbildung 39a-c).

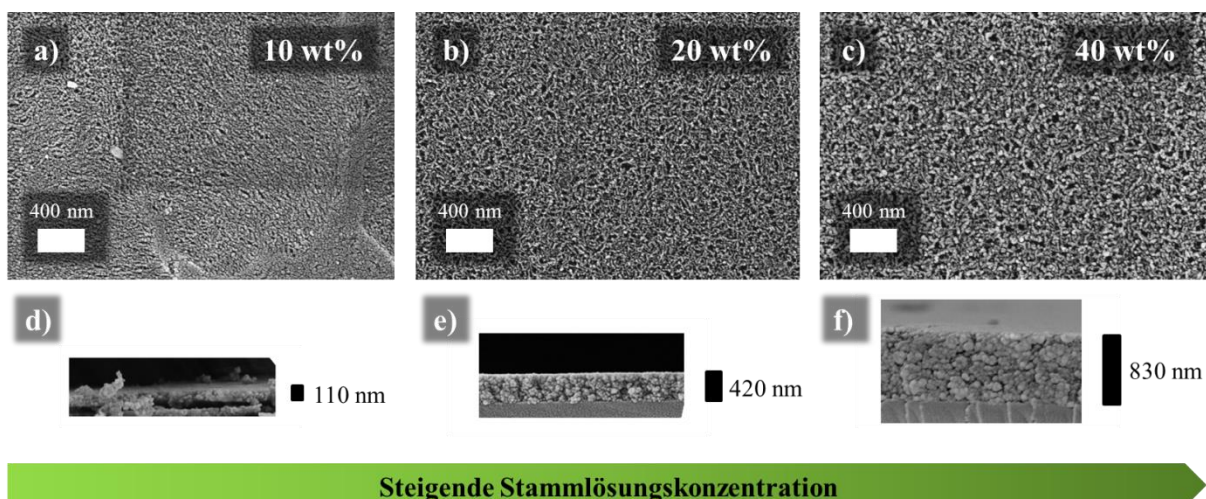


Abbildung 39 REM-Aufnahmen der Kohlenstofffilme präpariert mit unterschiedlichen Stammlösungskonzentrationen a) 10 wt%, b) 20 wt% und c) 40 wt% (Substrat: Glas, Rotationsgeschwindigkeit: 6000 rpm) d-f) zugehörige REM-Querschnittsansichten der Kohlenstofffilme.

Phänomenologisch ist dies nicht einfach zu erklären. Während die reduzierte Diffusion unter Bezug auf den diffusionskontrollierten Entmischungsvorgang eher feinere Strukturen vermuten ließ, kann durch Zunahme der Filmdicken eine Verlängerung der Trockenzeit bzw. Diffusionszeit angenommen werden. Zudem ist bei der Präparation solch dünner Filme die räumliche Symmetrie gebrochen, was zu einem anisotropen Strukturfaktor parallel und orthogonal zur Substratoberfläche führt. Außerdem ändert sich die Morphologie mit dem orthogonalen Abstand zur Oberfläche.¹⁹⁹ Eine Erklärung für die größeren Strukturen bei erhöhten Stammlösungskonzentrationen ist damit sehr komplex.

Die Oberflächen der porösen Kohlenstofffilme wurden über Kryptonsorptionsmessungen bestimmt. Dabei wird eine signifikante Wechselbeziehung von Filmdicke und generierter Oberfläche ersichtlich (Tabelle 7, S_{BET}). Die hohe Oberfläche deutet generell darauf hin, dass die beobachtete poröse spinodale Struktur durch den gesamten Film hinweg zugänglich ist. Zur Normierung wurde ergänzend die Substratoberfläche (l_a^2) einbezogen (Gleichung 13, Tabelle 7, S_A).

$$S_A = \frac{S_{BET}}{l_a^2} \quad (13)$$

S_A stellt nun einen dimensionslosen Faktor (m^2/m^2) dar, der den Oberflächenzuwachs der beschichteten Oberfläche in Relation zur Glasoberfläche widerspiegelt.

Tabelle 7 Ermittelte Filmdicken und Oberflächen von Kohlenstofffilmen bei variierten Rotationsgeschwindigkeiten und Stammlösungskonzentrationen. (Substrat: Glas)

Probe	Filmdicke [nm]	S_{BET} [m ²]	S_A ¹ [m ² /m ²]	S_{Spez} ² [m ² /g] oder [m ² /cm ³]
TaU_10%_1000	410	0.06	301	734
TaU_10%_3000	180	0.008	41	227
TaU_10%_6000	110	0.006	29	272
TaU_20%_6000	420	0.013	64	142
TaU_40%_6000	830	0.045	227	271

¹ unter Bezug auf die Substratoberfläche (2 cm²)

² unter Annahme einer Filmdichte von 1 g/cm³ mit Bezug zu realen Dichten aus der Literatur²⁰¹⁻²⁰³

Demzufolge konnte durch die Verringerung der Rotationsgeschwindigkeit während der Filmpräparation die Oberfläche des Substrates aufsteigend um das 29-, 41- und letztlich 301fache gesteigert werden (Tabelle 7). Die Zunahme der Oberfläche mit steigender Stammlösungskonzentration hingegen ist weniger relevant. Der Vergleich zeigte: Während bei TaU_10%_1000 mit einer Filmdicke von 410 nm ein 301facher Zuwachs gefunden wurde,

wiesen die Proben TaU_20%_6000 und TaU_40%_6000 bei größeren Filmdicken (420 und 830 nm) deutlich geringere Zuwächse um das 64- und 227fache auf (Tabelle 7).

Der Zuwachs der Oberfläche ist folglich hauptsächlich auf die Filmdicke der porösen Kohlenstofffilme zurückzuführen. Damit stellt die im REM beobachtete Vergrößerung der Strukturen einen Oberflächeneffekt der Filmoberfläche dar. Diese Feststellung kann anhand von scheinbaren spezifischen Oberflächen (S_{Spez}) der Kohlenstofffilme dargestellt werden. Diese Oberflächen wurden durch folgende Gleichung berechnet:

$$S_{Spez} = \frac{S_{BET}}{l_a^2 \cdot d_f \cdot \rho_{theo}} / \frac{S_{BET}}{l_a^2 \cdot d_f} \quad (14)$$

S_{Spez} – Speifische Oberfläche; l_a^2 – Substratoberfläche; d_f – Filmdicke; ρ_{theo} – theoretische Dichte

Die ermittelten volumetrischen Berechnungen zeigten schließlich relativ konstante volumetrische Oberflächen um die 140 bis 270 m^2/cm^3 auf, ohne einen Trend aufzuweisen (Tabelle 6). Lediglich Probe TaU_10%_1000 wies eine erstaunlich hohe volumetrische Oberfläche von 734 m^2/cm^3 auf (Tabelle 7).

Um eine Einordnung der berechneten theoretischen Oberflächen zu ermöglichen, wurden diese mit anderen Kohlenstoffen, die eine spinodale Porenstruktur aufwiesen, verglichen. So konnten Nelson und Adelhelm *et al.* zeigen, dass Oberflächen im Bereich von 140 bis 370 m^2/g mit komplett unterschiedlichen Stoffsystemen erreichbar sind.^{39,204} Die in unseren Experimenten gefundenen Oberflächen stellten demnach durchaus realistische Werte dar (Tabelle 7, mit Ausnahme von Probe TaU_10%_1000).

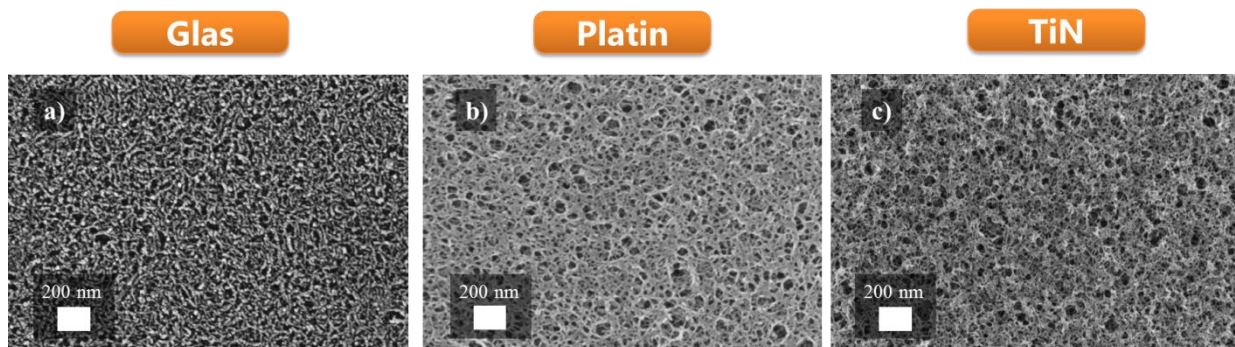


Abbildung 40 REM-Aufnahmen von rotationsbeschichteten Kohlenstofffilmen aus Tanninsäure, Harnstoff und Pluronic P123 auf den Substraten a) Glas, b) Platin und c) Titanitrid (TiN) (Stammlösungskonzentration: 20 wt%, Rotationsgeschwindigkeit: 6000 rpm, * die Beschichtungen auf Platin und TiN wurden bei 800 °C karbonisiert)

Weiterhin konnte abseits von Rotationsgeschwindigkeit und Konzentration, die Filmmorphologie durch die Wahl des Substrates beeinflusst werden (Abbildung 40). Im Vergleich zum Substrat Glas resultierten aus der Anwendung von Platin oder Titanitrid feinere Strukturen, die mit mehr runden Löchern durchsetzt waren. Dies ließ sich mit

verschiedenen Effekten (Orientierung, Wechselwirkungen der Substrate, Grenzflächenenergien) und möglicherweise sogar katalytischen Reaktionen der jeweiligen Substrate erklären, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht betrieben wurde.

5.3 Die elektrochemische Untersuchung der Kohlenstofffilme

Die Anwendung von porösen Kohlenstofffilmen aus Tanninsäure und Harnstoff in elektrochemischen Geräten könnte vorteilhaft gegenüber typischerweise präparierten Elektroden sein, da bei dessen Herstellung auf den Einsatz von weiteren passiven und isolierenden Zusätzen verzichtet werden kann. Folglich wurden für die elektrochemische Analyse Platinscheiben ($d=1\text{ cm}$) mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen der beschriebenen Rezeptur rotationsbeschichtet und anschließend bei 800 °C karbonisiert, um eine hinreichende Leitfähigkeit der Kohlenstofffilme zu erlauben. Wie bereits beschrieben, können dabei morphologische Unterschiede durch das beschichtete Substrat (Pt) beobachtet werden (Abbildung 40). Auch hier findet man einen ähnlichen Zusammenhang zwischen angewandter Stammlösungskonzentration und erzeugter Filmdicke des Kohlenstofffilms (Tabelle 8).

Tabelle 8 Vergleich der generierten Kohlenstofffilmdicken auf den Substraten Glas und Platin.

Probe	Filmdicke auf Glas [nm]	Filmdicke auf Platin [nm]
TaU_10%_6000	110	140
TaU_20%_6000	420	430
TaU_40%_6000	830	670

Für die elektrochemische Analyse wurden die mit Kohlenstofffilmen beschichteten Platinscheiben in einem 3-Elektrodensystem und $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ – Lösung als Elektrolyt analysiert. Hierbei wurde darauf geachtet, dass jegliche Parameter (Interner Widerstand der Arbeitselektrode, Elektrolytkonzentration, Elektrodenabstände,...) während jeder Messungen konstant gehalten wurde. Weiterhin wurde durch die Wahl des Elektrolyten das Auftreten von Faraday'schen Phänomenen unterbunden, um nur die elektrochemische Zugänglichkeit des Porensystems überprüfen zu können. Dies ermöglichte in der erweiterten Analyse eine Einschätzung der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche unter Anwendung von Gleichung 1 (Kapitel 3 $C_{dl} \sim A$, Tabelle 9).

Die Zyklovoltammetriemessungen (CV-Messungen) zeigten mit zunehmender Schichtdicke der Kohlenstofffilme größer werdende Arbeitsflächen bzw. Stromdichten bei gleichbleibender Scanrate auf (Abbildung 41, Tabelle 9). Außerdem wiesen die beschichteten Platinscheiben deutlich größere CV-Kurven im Vergleich zur nicht beschichteten Platinreferenz auf (Abbildung 41). Unter Bezug auf diese Platinreferenzmessung können relative elektrochemische Oberflächen (S_{A_El}) berechnet werden (Gleichung 15). Hierfür wurden die ermittelten Strömstärken im kathodischen Potentialbereich von 0.2-0.3 V (konstante Stromdichteregion) der beschichteten Platinscheiben ins Verhältnis zur Stromdichte der Platinreferenz gesetzt. Der relative Oberflächenzuwachs (S_{A_El}) errechnet sich dann zu:

$$S_{A_El} = S_{Pt} \cdot \frac{\int I_F \cdot dt_l}{\int I_{Pt} \cdot dt_l} \quad (15)$$

S_{A_El} – Elektrochemische Oberfläche relativ zur Platinreferenz; S_{Pt} – Oberfläche der Platinreferenz; I_F – Stromstärke des Kohlenstofffilmes im Potentialbereich von 0.2-0.3 V; I_{Pt} – Stromstärke der Platinreferenz im Potentialbereich von 0.2-0.3 V; t_l – Ladezeit

Die Daten aus der Mittelung dreier CV-Messungen mit unterschiedlicher Scanrate sind in der Tabelle 9 zusammengefasst und zeugen einen proportionalen Zuwachs der Doppelschichtkapazität mit der Filmdicke bzw. 8.8, 37.6 und 79fachen Zuwachs der Kapazität mit ansteigender Filmdicke in Relation zur Platinreferenz. Laut Gleichung 1 bedeutet dies, dass innerhalb der beschichteten Platinprobenreihe auch die Oberfläche proportional zur Filmdicke angestiegen sein muss. Die poröse spinodale Struktur ist also auch bei größeren Schichtdicken elektrochemisch zugänglich und hängt im wesentlichen nur wenig von der Tiefe in der Probe ab.

Die spezifische elektrochemischen Oberflächen wurden anhand Gleichung 16 berechnet:

$$S_{Spez_El} = \frac{S_{A_El} \cdot \frac{\pi d^2}{4}}{m_{theo}} / \frac{S_{A_El} \cdot \frac{\pi d^2}{4}}{V} \quad (16)$$

$$\left(m_{theo} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h_f \cdot \rho_{theo} \text{ oder } V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h_f \right)$$

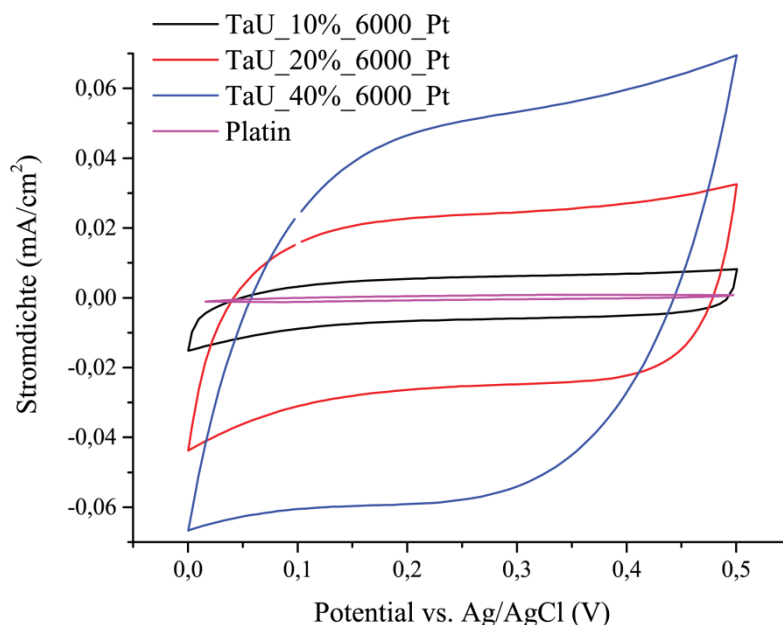


Abbildung 41 Zyklovoltammetrie poröser Kohlenstofffilme auf Platinscheiben-Substraten in 1 M NaSO₄ – Lösungen bei einer Scanrate von 5 mV/s.

Tabelle 9 Zusammenfassung der Ergebnisse und berechneten Werte der elektrochemischen Analyse aller Kohlenstofffilmproben auf Platinscheiben-Substraten.

Probenbezeichnung	Scan-rate [mV/s]	ΣI_{real}^1 [μA]	Filmdicke [nm]	$S_{\text{A El}}^2$ [m^2/m^2]	$S_{\text{Spez El}}^3$ [m^2/g o. [m^2/cm^3]	C^{Theo}^3 [F/g] o. [F/ cm^3]	$S^{\text{Theo El}}^{3,4}$ [m^2/g o. [m^2/cm^3]
Pt	5	0.19	0	1	-	-	-
TaU_10%_6000_Pt	5	1.56	140	8.1	58	28.1	145
TaU_20%_6000_Pt	5	7.50	430	39	91	44.4	228
TaU_40%_6000_Pt	5	14.1	670	74	59	34.5	178
Pt	10	0.34	0	1	-	-	-
TaU_10%_6000_Pt	10	3.05	140	9	64	27.7	161
TaU_20%_6000_Pt	10	12.4	430	36	84	36.7	210
TaU_40%_6000_Pt	10	27.7	670	82	79	33.9	197
Pt	20	0.62	0	1	-	-	-
TaU_10%_6000_Pt	20	5.87	140	9.4	67	26.7	167
TaU_20%_6000_Pt	20	23.7	430	38	90	35.9	220
TaU_40%_6000_Pt	20	50.4	670	81	77	30.8	194

¹ Summe der Stromstärke in einem Potentialbereich von 0.2 bis 0.3 V

² unter Bezug auf die Platinreferenzoberfläche von 1 m^2/m^2

³ unter Annahme einer Filmdichte von 1 g/cm^3 , kann auch als Volumenfläche oder Volumenkapazität gesehen werden

⁴ unter Bezug auf einen Korrekturfaktor von 2.5

Im Vergleich zu den volumetrischen Oberflächen der Physisorptionsmessungen, welche im Mittel bei 228 m²/cm³ lagen, wiesen die volumetrisch-elektrochemischen Oberflächen nur geringe Durchschnittswerte von 63 bis 88.3 m²/cm³ auf (Tabelle 9).

Die Ähnlichkeit der ermittelten volumetrisch-elektrochemischen Werte verdeutlichte nochmals die gleichartige Porenstruktur auch bei größeren Schichtdicken. Die Daten sind im Allgemeinen nur als relativ zu verstehen, weil auf Parameter wie der unterschiedlichen Leitfähigkeit, dem zusätzlichen Grenzflächenwiderstand zwischen Kohlenstofffilm und Platinsubstrat, dem limitierten Massentransport in den Mesoporensystem der Kohlenstofffilme und der unterschiedlichen Benetzbarkeit der Oberflächen (Platin oder Kohlenstoff) nicht im idealen Modell her eingegangen wird. Entsprechend der in der Fachliteratur beschriebenen üblichen Werte der spezifischen Doppelschichtkapazität von reinem Platin und amorphen Kohlenstoffen/Kohlenstofffilmen können solche Faktoren zu einem eher pragmatischen Korrekturfaktor zusammengefasst werden ($C_{S,Pt} = 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$; $C_{S,C} = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$).^{194,205}

Es sei zusätzlich zu erwähnen, dass mit den oben aufgeführten theoretischen Größen eine durchschnittliche spezifische theoretische Kohlenstofffilmkapazität von 14.6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ermittelt werden kann.

Durch Multiplikation mit den bereits ermittelten volumetrischen bzw. masseabhängigen elektrochemischen Oberflächen können scheinbare elektrochemische Oberflächen ($S_{\text{theo_El}}$) aus den CV Messungen erhalten werden (Gleichung 17, Tabelle 9 und 10).

$$S_{\text{theo_El}} = \frac{C_{S,Pt}}{C_{S,C}} S_{\text{Spez_El}} \quad (17)$$

Tabelle 10 Vergleich der bestimmten volumetrischen bzw. theoretisch masseabhängigen Oberflächen aus der Physisorption (S_{Spez}) und den CV-Messungen ($S_{\text{theo_El}}$).

Probe	S_{Spez} (Glas)		$S_{\text{Theo_El}}$ (Platin)	
	[m ² /g]	o. [m ² /cm ³]	[m ² /g]	o. [m ² /cm ³]
TaU_10%_6000		272		158
TaU_20%_6000		142		219
TaU_40%_6000		271		189

Die Einführung des Korrekturfaktors führte zu vergleichbaren Oberflächen der Physisorption und Elektrochemie.

Fortfolgend konnten zusätzlich scheinbare Doppelschichtkapazitäten der Kohlenstofffilme aus den CV-Messungen berechnet werden (Gleichung 18, Tabelle 9).

$$C_{theo} = \frac{\int I_F \cdot dt}{m_{theo} \Delta V v_s} / \frac{\int I_F \cdot dt}{V \Delta V v_s} \quad (18)$$

C_{theo} – Theoretische Kapazität; I_F – Stromstärke des Kohlenstofffilmes im Potentialbereich von 0.2-0.3 V; t – Zeit; m_{Cal} – Theoretische Masse einer Elektrode; ΔV – Potentialbereich; v_s – Scanrate

Mit aufsteigender Filmdicke wiesen diese Kapazitäten Werte von 27.5, 39 und 33.1 F/cm³ bzw. F/g auf.

Folglich können sich diese Kohlenstofffilme als potentielle Elektrode für Batterien oder anderen elektrochemischen Anwendungen eignen, da sie eine äußerst gute Zugänglichkeit für Elektrolyte aufweisen und durch ihre durchgängige Nanostruktur kurze Insertionswege ermöglichen. Diesbezüglich liegen jedoch noch keine Daten vor.

6 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, nachhaltige, alternative und flexible Synthesen für verschiedene strukturierte Kohlenstoffmaterialien zu entwickeln und die Eignung dieser Kohlenstoffprodukte hauptsächlich in verschiedenen elektrochemischen Anwendungen zu untersuchen.

Als Ausgangsmaterial für alle vorgestellten Synthesen wurde hierbei Tanninsäure verwendet, welche durch verschiedene Prozesse in strukturierte Kohlenstoffmaterialien umgewandelt werden konnten. Dabei spielte die Verwendung von Blockcopolymeren der Pluronic Reihe eine zentrale Rolle. So konnten mehrstufige Prozesse umgangen werden und der Einsatz von gefährlichen Chemikalien vermieden werden.

An Stelle des weitläufig gebräuchlichen, aber kanzerogenen Vernetzungsagens Formaldehyd wurden bei den vorgestellten Synthesen Harnstoff und Thioharnstoff gewählt, um zugleich die synthetisierten Kohlenmaterialien variabel dotieren zu können.

Für das allgemeine Verständnis des chemischen und thermisch-induzierten Verhaltens von Tanninsäure wurde sie als Reinstoff und mit allen verwendeten Zusätzen (Harnstoff und Thioharnstoff) als Mischungen mittels unterschiedlicher Analysen (IR, NMR, TGA-MS, EA) untersucht. Dadurch konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung verschiedener Zusätze variable Stickstoffdotierungen bzw. binäre Dotierungen der Kohlenstoffmaterialien mit Stickstoff und Schwefel mit den verwendeten Ausgangsmischungen möglich waren.

Im zweiten Teil der Arbeit konnten durch die Anwendung der polymeren Strukturierungsagens Pluronic P123 aus Tanninsäure und Harnstoff dotierte Kohlenstoffpartikel mit Durchmessern im Nanometerbereich synthetisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Modifikation verschiedener Syntheseparameter die hergestellten Kohlenstoffpartikel in Bezug auf ihre gemittelten Partikeldurchmesser, ihre BET-Oberfläche, ihre Zusammensetzung, ihre Leitfähigkeit und ihre chemische Stabilität einstellbar waren. Dies konnte durch die Variation des Pluronic P123-Anteils, der Trocknungs- und Vorbehandlungstemperatur, des Harnstoffanteils und der Karbonisierungstemperatur ermöglicht werden. Dabei wurde gezeigt, dass durch die Erhöhung des Pluronic P123-Anteils mehr Oberfläche in der vorbehandelten Mischung stabilisiert werden kann, was zur Verkleinerung der erhaltenen Partikel führt. Zudem konnte durch Erhöhung der Trocknungstemperatur der Prozess der Ostwaldreifung schneller unterbunden werden und durch die Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur die Partikel in der Polymerphase stabilisiert werden. Dies führte dazu, sodass kleine Kohlenstoffpartikel mit

durchschnittlichen Durchmessern bis unter 20 nm synthetisiert werden konnten. Außerdem war es möglich durch die Einstellung des Harnstoffanteils im Ausgangsgemisch Stickstoffanteile von bis zu 5 wt% im Kohlenstoffprodukt zu realisieren.

Als verbesserungswürdiger synthetischer Aspekt ist jedoch der Einsatz der polymeren Strukturagens Pluronic P123 zu sehen, welches ein petrochemisches Produkt ist. So ist es erstrebenswert, zukünftig nachhaltigere amphiphile Strukturagentien/Polymere zu entwickeln und zu untersuchen.²⁰⁶

Aufgrund der guten Perkolationsstruktur der synthetisierten Kohlenstoffpartikel wurden in einer gezielten und größeren Synthese leitfähige Kohlenstoffpartikel (TaUBB) für den direkten Vergleich mit einem kommerziellen Leitruß hergestellt. So konnten selbst unter Laborbedingungen größere Mengen der nachhaltigen Partikel (etwa 8 g pro Ansatz) synthetisiert werden. Dieses Material wurde fortfolgend mittels Vier-Punkt Leitfähigkeitsmessung und Lade-Entlade-Experimenten in einer standardisierten Li-Ionen Batterie mit einem kommerziellen Leitruß, dem Super C65, verglichen. Dabei wies die Probe TaUBB ähnliche Leitereigenschaften wie Super C65 auf und zeigte auch im praktischen Test in einer SLP30-Standardelektrode für Li-Batterien vergleichbare Ergebnisse.

In einer weiteren Synthese konnten hoch poröse Kohlenstoffpartikel über den ionothermalen Ansatz mit Tanninsäure und Harnstoff als Ausgangsverbindungen hergestellt werden. Zunächst wurden dabei diverse KM mit verschiedenen eutektischen Mischungen als Porogen und unterschiedlichen Harnstoffmengen hergestellt und analysiert.¹⁶² Dies war Teil eines Kooperationsprojektes mit dem IMDEA in Madrid, wodurch Kohlenstoffpartikel mit Stickstoffgehalten von 8.83 wt% und Oberflächen von 1570 m²/g synthetisiert wurden. Diese wurden in einem Zwei-Elektrodenaufbau mit 1-Butyl-1-methylpyrolidiniumbisfluoro-sulfonylimid als Elektrolyt analysiert, wobei spezifische Kapazitäten von 110 F/g und Energiedichten von bis zu 33 Wh/kg bestimmt wurden.¹⁶²

Die weiteren Untersuchungen mit reinen ZnCl₂ als Porogen ergaben, dass die Harnstoffzusätze und ihr chemisches Verhalten einen ähnlich gewichteten Einfluss auf den ionothermalen Prozess haben, wie der Zusatz von Alkalisalzen im eutektischen Verhältnis zum Porogen. Mit 1 M H₂SO₄ als Elektrolyt konnten zudem spezifische Kapazitäten von bis zu 220 F/g in elektrochemischen Tests bestimmt werden.

Auf diesen Erkenntnissen aufbauend konnten mittels der Rotationsbeschichtung poröse binderfreie und strukturierte Kohlenstofffilme synthetisiert werden, die eine spinodale Struktur aufwiesen. Diese Filme konnten durch anschließende Karbonisierung unter Erhalt der Struktur und gleichzeitiger Zersetzung des polymeren Mediums in poröse

Kohlenstofffilme überführt werden. Anhand der Modifikation der Stammlösungskonzentration, der Rotationsgeschwindigkeit und der verwendeten Substrate konnten die Filmdicke (100-1000 nm), die Morphologie und die Gesamtoberfläche gezielt beeinflusst werden. Die erweiterte elektrochemische Analyse zeigte außerdem ein sehr gut zugängliches Porensystem der porösen Kohlenstofffilme.

Die in dieser Arbeit dargestellten nachhaltigen Kohlenstoffmaterialien können sich potentiell als Leitruß eignen und in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren eingesetzt werden. Zudem können die dargestellten binderfreien porösen Kohlenstofffilme in elektronischen Geräten oder Beschichtungen Anwendung finden.

Diese Arbeit stellte die Nützlichkeit von Tanninen in unterschiedlichen kontrollierten Kohlenstoffsynthesen heraus. Dies ist weiterer Schritt hin zu nachhaltigen und zugleich kontrolliert strukturierten Kohlenstoffmaterialien für unterschiedliche Anwendungen.

7 Literaturverzeichnis

- (1) <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/pariser-abkommen/>.
- (2) *Agenda 2030, Bundesministerium Für Wirtschaftliche Zusammenarbeit Und Entwicklung*; 2016.
- (3) Bundesregierung. *Klimaschutzplan 2050*; 2016.
- (4) <http://www.powertogas.info/power-to-gas/sektoreneuebergreifende-systemloesung/>.
- (5) http://www.pv-magazine.de/nachrichten/details/beitrag/groe-batteriespeicher-erobern-die-stromnetze_100019866/?L=1%27&cHash=6c7355d81d45667fe156f1fd8ece117a.
- (6) <http://benchmarkminerals.com/graphite-demand-from-lithium-ion-batteries-to-more-than-treble-in-4-years/>.
- (7) Münch, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438–9484.
- (8) Allen, S. J.; Whitten, L.; McKay, G. *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* **2008**, *6*, 231–261.
- (9) Kicinski, W.; Szala, M.; Bystrzejewski, M. *Carbon N. Y.* **2014**, *68*, 1–32.
- (10) Chuenchom, L.; Kraehnert, R.; Smarsly, B. M. *Soft Matter* **2012**, *8*, 10801.
- (11) Fechler, N.; Antonietti, M. *Nano Today* **2015**, *10*, 593–614.
- (12) Khanbabae, K.; Ree, T. van. *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18*, 641–649.
- (13) <http://www.sigmaldrich.com/catalog/product/sial/403040?lang=de®ion=DE>.
- (14) Krüger, A. *Neue Kohlenstoffmaterialien*; 1. Auflage.; B. G. Teubner Verlag: Wiesbaden, 2007.
- (15) Breitmaier, E.; Jung, G. *Organische Chemie*; 6. Auflage.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2009.
- (16) <https://www.cas.org/content/chemical-substances>.
- (17) Inagaki, I.; Feiyu, K. *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*; 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Waltham, 2014.
- (18) Wang, T.; Wang, L.-X.; Wu, D.-L.; Xia, W.; Jia, D.-Z. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9591.
- (19) Kiciński, W.; Szala, M.; Bystrzejewski, M. *Carbon N. Y.* **2014**, *68*, 1–32.
- (20) Shen, W.; Fan, W. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 999–1013.
- (21) Zhang, P.; Qiao, Z.-A.; Dai, S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9246–9256.
- (22) Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 781–794.
- (23) Wiggins-Camacho, J. D.; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19082–19090.
- (24) Fechler, N.; Fellingner, T.-P.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 75–79.
- (25) Stein, A.; Wang, Z.; Fierke, M. A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 265–293.
- (26) Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon N. Y.* **2001**, *39*, 937–950.
- (27) Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R. J. *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 3132–3143.
- (28) Wohlgemuth, S.-A. A.; White, R. J.; Willinger, M.-G. G.; Titirici, M.-M. M.; Antonietti, M. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1515–1523.
- (29) Pampel, J.; Fellingner, T.-P. *Adv. Energy Mater.* **2016**, n/a-n/a.
- (30) Stanczyk, K.; Dziembaj, R.; Piwowarska, Z.; Witkowski, S. *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 1383–1392.
- (31) Jordan, T.; Antonietti, M.; Fechler, N. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2016**, 258–261.
- (32) Mahmood, J.; Lee, E. K.; Jung, M.; Shin, D.; Jeon, I.-Y.; Jung, S.-M.; Choi, H.-J.; Seo, J.-M.; Bae, S.-Y.; Sohn, S.-D.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6486.
- (33) Zhang, S.; Tsuzuki, S.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 1302–1306.
- (34) Yang, W.; Fellingner, T. P.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 206–209.
- (35) Joucken, F.; Tison, Y.; Le Fèvre, P.; Tejada, A.; Taleb-Ibrahimi, A.; Conrad, E.;

- Repain, V.; Chacon, C.; Bellec, A.; Girard, Y.; *et al. Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14564.
- (36) Zhang, S.; Miran, M. S.; Ikoma, A.; Dokko, K.; Watanabe, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1690–1693.
- (37) Quan, M.; Sanchez, D.; Wasylkiw, M. F.; Smith*, D. K. *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 12847–12856.
- (38) Milczarek, G.; Inganas, O. *Science (80-.)*. **2012**, *335*, 1468–1471.
- (39) Adelhelm, P.; Hu, Y. S.; Chuenchom, L.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M.; Maier, J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4012–4017.
- (40) Pampel, J.; Denton, C.; Fellingner, T.-P. *Carbon N. Y.* **2016**, *107*, 288–296.
- (41) Titirici, M.-M.; Antonietti, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 103–116.
- (42) Yagmur, E.; Ozmak, M.; Aktas, Z. *Fuel* **2008**, *87*, 3278–3285.
- (43) Saha, D.; Payzant, E. A.; Kumbhar, A. S.; Naskar, A. K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5868–5874.
- (44) Braghiroli, F. L.; Fierro, V.; Parmentier, J.; Pasc, A.; Celzard, A. *Green Chem.* **2016**, 3265–3271.
- (45) Helmholtz, H. *Ann. der Phys. und Chemie* **1853**, *6*, 211–233.
- (46) Stern, O. *Z. Electrochem* **1924**, *30*, 508–516.
- (47) Grahame, D. C. *Chem. Rev.* **1947**, *3*, 441–501.
- (48) Stojek, Z. *Electroanal. Methods* **2010**, 3–9.
- (49) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- (50) Lewandowski, A.; Galinski, M. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 822–828.
- (51) Vix-Guterl, C.; Frackowiak, E.; Jurewicz, K.; Friebe, M.; Parmentier, J.; Béguin, F. *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 1293–1302.
- (52) Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11–27.
- (53) Gryglewicz, G.; Machnikowski, J.; Lorenc-Grabowska, E.; Lota, G.; Frackowiak, E. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1197–1206.
- (54) Tsay, K. C.; Zhang, L.; Zhang, J. *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 428–436.
- (55) Lota, G.; Grzyb, B.; Machnikowska, H.; Machnikowski, J.; Frackowiak, E. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 53–58.
- (56) Lota, G.; Frackowiak, E.; Mittal, J.; Monthieux, M. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 73–77.
- (57) Park, J. H.; Ko, J. M.; Park, O. O.; Kim, D.-W. *J. Power Sources* **2002**, *105*, 20–25.
- (58) Goodenough, J. B.; Park, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167–1176.
- (59) Julien, C.; Mauger, A.; Vijn, A.; Zaghib, K. *Lithium Batteries*; Springer International: Cham, 2016.
- (60) Huggins, R. A. *Energy Storage*; 2nd Editio.; Springer International: Cham, 2010.
- (61) Manev, V.; Naidenov, I.; Pureshva, B.; P., Z.; Pistoia, G. *Power* **1995**, *55*, 211–215.
- (62) Davies, A.; Yu, A. *Can. J. Chem. Eng.* **2011**, *89*, 1342–1357.
- (63) Borchardt, L.; Oschatz, M.; Kaskel, S. *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 7324–7351.
- (64) Gratuito, M. K. B.; Panyathanmaporn, T.; Chumnanklang, R. A.; Sirinuntawittaya, N.; Dutta, A. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 4887–4895.
- (65) Gurten, I. I.; Ozmak, M.; Yagmur, E.; Aktas, Z. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *37*, 73–81.
- (66) Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Socha, R. P.; Gurgul, J.; Wisniewski, M. *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 2113–2123.
- (67) Tiryaki, B.; Yagmur, E.; Banford, A.; Aktas, Z. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *105*, 276–283.
- (68) Wang, J.; Heerwig, A.; Lohe, M. R.; Oschatz, M.; Borchardt, L.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13911.
- (69) Ma, Z.; Zhang, H.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Yu, B.; Liu, Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19324–19329.

- (70) Endo, M.; Kim, Y. A.; Hayashi, T.; Nishimura, K.; Matusita, T.; Miyashita, K.; Dresselhaus, M. S. *Carbon N. Y.* **2001**, *39*, 1287–1297.
- (71) Huang, X. *Materials (Basel)*. **2009**, *2*, 2369–2403.
- (72) Ra, E. J.; Raymundo-Piñero, E.; Lee, Y. H.; Béguin, F. *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 2984–2992.
- (73) Che, G.; Lakshmi, B. B.; Martin, C. R.; Fisher, E. R.; Ruoff, R. S. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 260–267.
- (74) Chung, G. S.; Jo, S. M.; Kim, B. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 165–170.
- (75) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- (76) Lu, A. H.; Schüth, F. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805.
- (77) Lee, J.; Han, S.; Hyeon, T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 478.
- (78) Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073–2094.
- (79) Li, Q.; Jiang, R.; Dou, Y.; Wu, Z.; Huang, T.; Feng, D.; Yang, J.; Yu, A.; Zhao, D. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 1248–1257.
- (80) Ruiz-Rosas, R.; Valero-Romero, M. J.; Salinas-Torres, D.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1458–1467.
- (81) Gogotsi, Y.; Nikitin, A.; Ye, H.; Zhou, W.; Fischer, J. E.; Yi, B.; Foley, H. C.; Barsoum, M. W. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 591–594.
- (82) Presser, V.; Heon, M.; Gogotsi, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 810–833.
- (83) Yamada, Y.; Imamura, T.; Kakiyama, H.; Honda, H.; Oi, S.; Fukuda, K. *Carbon N. Y.* **1974**, *12*, 307–319.
- (84) Honda, H. *Carbon N. Y.* **1988**, *26*, 139–156.
- (85) Endo, M.; Kim, C.; Karaki, T.; Kasai, T.; Matthews, M. ; Brown, S. D. ; Dresselhaus, M. ; Tamaki, T.; Nishimura, Y. *Carbon N. Y.* **1998**, *36*, 1633–1641.
- (86) Imanishi, N.; Kashiwagi, H.; Ichikawa, T.; Takeda, T.; Yamamoto, O.; Inagaki, M. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 315–320.
- (87) Liang, C.; Dai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316–5317.
- (88) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 10834–10843.
- (89) Riste, T.; Sherrington, D. *Phase Transitions in Soft Condensed Matter*; 1st Editio.; Plenum Press: New York, 1989.
- (90) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. **1998**, *7863*, 6024–6036.
- (91) Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4145–4159.
- (92) Liang, C.; Hong, K.; Guiochon, G. a.; Mays, J. W.; Dai, S. *Angew. Chemie* **2004**, *116*, 5909–5913.
- (93) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- (94) Ma, T.-Y.; Liu, L.; Yuan, Z.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3977–4003.
- (95) Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- (96) Liang, C.; Li, Z.; Dai, S. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717.
- (97) Deng, Y.; Yu, T.; Wan, Y.; Shi, Y.; Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, L.; Huang, Y.; Liu, C.; Wu, X.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1690–1697.
- (98) Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A.; *et al.* **2006**, 4447–4464.
- (99) Deng, Y.; Cai, Y.; Sun, Z.; Gu, D.; Wei, J.; Li, W.; Guo, X.; Yang, J.; Zhao, D. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3658–3665.
- (100) Suryavanshi, U. B.; Ijima, T.; Hayashi, A.; Hayashi, Y.; Tanemura, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10758–10760.
- (101) Long, D.; Qiao, W.; Zhan, L.; Liang, X.; Ling, L. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *121*, 58–66.

- (102) Tanaka, S.; Doi, A.; Nakatani, N.; Katayama, Y.; Miyake, Y. *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 2688–2698.
- (103) Liu, J.; Qiao, S. Z.; Liu, H.; Chen, J.; Orpe, A.; Zhao, D.; Lu, G. Q. *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 5947–5951.
- (104) Song, J. C.; Lu, Z. Y.; Sun, Z. Y. *J Colloid Interface Sci* **2014**, *431*, 132–138.
- (105) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- (106) Liu, J.; Qiao, S. Z.; Liu, H.; Chen, J.; Orpe, A.; Zhao, D.; Lu, G. Q. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 5947–5951.
- (107) Tanaka, S.; Nakao, H.; Mukai, T.; Katayama, Y.; Miyake, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26791–26799.
- (108) Choma, J.; Jamiola, D.; Augustynek, K.; Marszewski, M.; Gao, M.; Jaroniec, M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12636–12642.
- (109) Pol, V. G.; Shrestha, L. K.; Ariga, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 10649–10655.
- (110) Wang, S.; Li, W. C.; Hao, G. P.; Hao, Y.; Sun, Q.; Zhang, X. Q.; Lu, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15304–15307.
- (111) Ai, K.; Liu, Y.; Ruan, C.; Lu, L.; Lu, G. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 998–1003.
- (112) Fang, Y.; Gu, D.; Zou, Y.; Wu, Z.; Li, F.; Che, R.; Deng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 7987–7991.
- (113) Tang, J.; Liu, J.; Li, C.; Li, Y.; Tade, M. O.; Dai, S.; Yamauchi, Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 588–593.
- (114) Nelson, K. M.; Mahurin, S. M.; Mayes, R. T.; Williamson, B.; Teague, C. M.; Binder, A. J.; Baggetto, L.; Veith, G. M.; Dai, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *222*, 94–103.
- (115) Schlienger, S.; Graff, A.-L.; Celzard, A.; Parmentier, J. *Green Chem.* **2012**, *14*, 313.
- (116) Zhang, P.; Qiao, Z.-A.; Dai, S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9246–9256.
- (117) Liu, J.; Yang, T.; Wang, D.-W.; Lu, G. Q. (Max); Zhao, D.; Qiao, S. Z. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–7.
- (118) Zhang, L.; Tang, X.; Rothman, N.; Vermeulen, R.; Ji, Z.; Shen, M.; Qiu, C.; Guo, W.; Liu, S.; Reiss, B.; *et al.* *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.* **2010**, *19*, 80–88.
- (119) Arbenz, A.; Avérous, L. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2626–2646.
- (120) Duval, A.; Avérous, L. *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 1751–1760.
- (121) Kim, S.; Lee, Y.; Eom, Y. G. *Mokchea Konghak* **2002**, *30*, 34–41.
- (122) Xia, Z.; Singh, A.; Kiratitanavit, W.; Mosurkal, R.; Kumar, J.; Nagarajan, R. *Thermochim. Acta* **2015**, *605*, 77–85.
- (123) Zickler, G. A.; Smarsly, B.; Gierlinger, N.; Peterlik, H.; Paris, O. *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 3239–3246.
- (124) Jones, J. M.; Rollinson, A. N. *Thermochim. Acta* **2013**, *565*, 39–45.
- (125) Koebel, M.; Elsener, M. *J. Chromatogr. A* **1995**, *689*, 164–169.
- (126) Schaber, P. M.; Colson, J.; Higgins, S.; Thielen, D.; Anspach, B.; Brauer, J. *Thermochim. Acta* **2004**, *424*, 131–142.
- (127) Stradella, L.; Argentero, M. *Thermochim. Acta* **1993**, *219*, 315–323.
- (128) Keuleers, R.; Desseyn, H. O.; Rousseau, B.; Van Alsenoy, C. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4621–4630.
- (129) Timchenko, V. P.; Novozhilov, A. L.; Slepysheva, O. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1046–1050.
- (130) Wang, S.; Gao, Q.; Wang, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17281–17289.
- (131) Singh, S.; Murthy, A. S. N. ; Rao, C. N. R. *Trans. Farad. Soc.* **1965**, *26*, 1056–1066.
- (132) Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951–976.
- (133) <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row2/n.html>.
- (134) Alberti, A.; Granato, D.; Nogueira, A.; Mafra, L. I.; Colman, T. A. ; Schnitzler, E. *Int.*

- Food Res. J.* **2016**, *23*, 30–33.
- (135) Morley, J., *S. J. Chem. Soc.* **1952**, 4008–4014.
- (136) Kathawate, L.; Joshi, P. V.; Dash, T. K.; Pal, S.; Nikalje, M.; Weyhermüller, T.; Puranik, V. G.; Konkimalla, V. B.; Salunke-Gawali, S. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1075*, 397–405.
- (137) Lloyd-jones, G. C.; Moseley, J. D.; Renny, J. S. *Synlett* **2007**, *3*, 1–31.
- (138) Spain, I.L.; Volin, K. J.; Goldberg, H. A.; Kalnin, I. *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44*, 839–849.
- (139) Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M. *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 1641–1653.
- (140) Goenka, S.; Annual Report Phillips Carbon Black. 2014.
- (141) Sieglä, D. C.; Smith, G. W. *Particulate Carbon*; Plenum Press: New York, 1981.
- (142) Donnet, J.-B. *Carbon N. Y.* **1994**, *32*, 1305–1310.
- (143) Inagaki, M.; Kang, F. *Chapter 2 - Fundamental Science of Carbon Materials*; 2014.
- (144) Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Zhao, M. Q.; Wei, F. *Chinese Sci. Bull.* **2012**, *57*, 157–166.
- (145) Bergius, F. *Die Anwendung Hoher Drücke Bei Chemischen Vorgängen Und Eine Nachbildung Des Entstehungsprozesses Der Steinkohle*; Halle/Saale, 1913.
- (146) Titirici, M.-M.; Antonietti, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 103–116.
- (147) Titirici, M. M.; Thomas, A.; Yu, S. H.; Müller, J. O.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205–4212.
- (148) Hu, B.; Wang, K.; Wu, L.; Yu, S. H.; Antonietti, M.; Titirici, M. M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 813–828.
- (149) Titirici, M.-M.; Thomas, A.; Antonietti, M. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 787–789.
- (150) Fellingner, T. P.; White, R. J.; Titirici, M. M.; Antonietti, M. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3254–3260.
- (151) Zhang, P.; Yuan, J.; Fellingner, T. P.; Antonietti, M.; Li, H.; Wang, Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 6028–6032.
- (152) Fechler, N.; Wohlgemuth, S.-A.; Jäker, P.; Antonietti, M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9418.
- (153) Baccile, N.; Antonietti, M.; Titirici, M. M. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 246–253.
- (154) White, R. J.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8645.
- (155) Zhang, Q.; Ames, J. M.; Smith, R. D.; Baynes, J. W.; Metz, O.; Metz, T. O. *J Proteome Res.* **2009**, *8*, 754–769.
- (156) Berthold, T.; Castro, C. R.; Winter, M.; Hoerpel, G.; Kurttepel, M.; Bals, S.; Antonietti, M.; Fechler, N. *Chem. Nanomater. Energy, Biol. more* **2017**.
- (157) Maeda, H.; Bando, Y.; Haketa, Y.; Honsho, Y.; Seki, S.; Nakajima, H.; Tohnai, N. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 10994–11002.
- (158) Cho, E. J.; Moon, J. W.; Ko, S. W.; Lee, J. Y.; Kim, S. K.; Yoon, J.; Nam, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12376–12377.
- (159) Freudenmann, R.; Behnisch, B.; Lange, F.; Hanack, M. *Synth. Met.* **2000**, *111*, 441–443.
- (160) Draper, S. M.; Gregg, D. J.; Madathil, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3486–3487.
- (161) Liu, C.; Yu, M.; Li, Y.; Li, J.; Wang, J.; Yu, C.; Wang, L. *Nanoscale* **2015**, *7*, 11580–11590.
- (162) Tiruye, G. A. PhD Thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2016.
- (163) Wang, L. .; Hong, G. . *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 695–701.
- (164) Arul Dhas, N.; Zaban, a; Gedanken, a. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 806.
- (165) Peng, W.; Zhao, W.; Zhao, N.; Li, J.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1219–1223.
- (166) Bourrat, X. *Carbon N. Y.* **1993**, *31*, 287–302.
- (167) Holm, R. *Electric Contacts, Theory and Applications*; 4th ed.; Springer-Verlag:

- Berlin/Heidelberg, 1967.
- (168) Mrozowski, S. In *3rd Carbon Conf.*; Buffalo, 1959; p. 495.
- (169) Celzard, A.; Marêché, J. F.; Payot, F.; Furdin, G. *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 2801–2815.
- (170) Wang, W.; Thomas, K. M. *Fuel* **1992**, *71*, 871–877.
- (171) Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Kinloch, I. A.; Asanov, I. P.; Kurennya, A. G.; Kudashov, A. G.; Chen, X.; Song, H. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2008**, *245*, 1971–1974.
- (172) Ismagilov, Z. R.; Shalagina, A. E.; Podyacheva, O. Y.; Ischenko, A. V.; Kibis, L. S.; Boronin, A. I.; Chesalov, Y. A.; Kochubey, D. I.; Romanenko, A. I.; Anikeeva, O. B.; *et al.* *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1922–1929.
- (173) Yun, Y. S.; Park, H. H.; Jin, H. J. *Materials (Basel)*. **2012**, *5*, 1258–1266.
- (174) Luo, G.; Huang, H.; Lei, C.; Cheng, Z.; Wu, X.; Tang, S.; Du, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *366*, 46–52.
- (175) Antonietti, M.; Fechler, N.; Fellingner, T. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 196–210.
- (176) Chung, K. K.; Fechler, N.; Patrini, M.; Galinetto, P.; Comoretto, D.; Antonietti, M. *Carbon N. Y.* **2015**, *94*, 1044–1051.
- (177) Chen, S.; Duan, J.; Ran, J.; Qiao, S.-Z. *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1400015.
- (178) Obratsov, A. N.; Obratsova, E. A.; Tyurnina, A. V.; Zolotukhin, A. A. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 2017–2021.
- (179) C. Mattevi *et al.* *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3324–3334.
- (180) Seah, C. M.; Vigolo, B.; Chai, S. P.; Mohamed, A. R. *Carbon N. Y.* **2016**, *105*, 496–509.
- (181) Ito, Y.; Christodoulou, C.; Nardi, M. V.; Koch, N.; Sachdev, H.; Müllen, K. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3337–3346.
- (182) Liu, Y.; Luo, J.; Helleu, C.; Behr, M.; Ba, H.; Romero, T.; Hébraud, A.; Schlatter, G.; Ersen, O.; Su, D. S.; *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2151–2162.
- (183) Pang, J.; Li, X.; Wang, D.; Wu, Z.; John, V. T.; Yang, Z.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 884–886.
- (184) Hall, D. B.; Underhill, P.; Torkelson, J. M. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 2039–2045.
- (185) Chu, P. K.; Li, L. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*, 253–277.
- (186) Lee, H.; Rajagopalan, R.; Robinson, J.; Pantano, C. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 927–933.
- (187) Torbensen, K.; Iruthayaraj, J.; Ceccato, M.; Kongsfelt, M.; Breitenbach, T.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18172.
- (188) Darányi, M.; Sarusi, I.; Sápi, A.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Erdohelyi, A. *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 57–63.
- (189) Mondal, K.; Kumar, J.; Sharma, A. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *427*, 83–94.
- (190) Zhang, J.; Wang, C.; Chen, J.; Sun, Y.; Yan, J.; Zou, Y.; Xu, W.; Zhu, D. *Sci. China Chem.* **2016**, *59*, 672–678.
- (191) Takeichi, T.; Yamazaki, Y.; Zuo, M.; Ito, A.; Matsumoto, A.; Inagaki, M. *Carbon N. Y.* **2001**, *39*, 257–265.
- (192) Tanaka, S.; Katayama, Y.; Tate, M. P.; Hillhouse, H. W.; Miyake, Y. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3639.
- (193) Feng, D.; Lv, Y.; Wu, Z.; Dou, Y.; Han, L.; Sun, Z.; Xia, Y.; Zheng, G.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15148–15156.
- (194) Mitome, T.; Uchida, Y.; Egashira, Y.; Nishiyama, N. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *449*, 51–56.
- (195) Song, L.; Feng, D.; Campbell, C. G.; Gu, D.; Forster, A. M.; Yager, K. G.; Fredin, N.; Lee, H.-J.; Jones, R. L.; Zhao, D.; *et al.* *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1691.
- (196) Favvas, E. P.; Mitropoulos, A. C. *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* **2008**, *1*, 25–27.

- (197) Bruder, F.; Brenn, R. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 624–627.
- (198) Walheim, S.; Böltau, M.; Mlynek, J.; Krausch, G.; Steiner, U. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4995–5003.
- (199) Jones, R. A. L.; Norton, L. J.; Kramer, E. J.; Bates, F. S.; Wiltzius, P. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1326–1329.
- (200) Masaro, L.; Zhu, X. X. *Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids*; 1999; Vol. 24.
- (201) Grigorovici, R.; Devenyi, A. *J. Non-Crystalline* **1972**, *89*, 44–48.
- (202) Bullen, A. J.; O'Hara, K. E.; Cahill, D. G.; Monteiro, O.; von Keudell, A. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 6317–6320.
- (203) Iwaki, M. *Surf. Coatings Technol.* **2002**, *158–159*, 377–381.
- (204) Nelson, K. M.; Qiao, Z.-A.; Mahurin, S. M.; Mayes, R. T.; Bridges, C. A.; Dai, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23703–23706.
- (205) Lukaszewski, M.; Soszko, M.; Czerwiński, A. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 4442–4469.
- (206) Brosnan, S. M.; Schlaad, H.; Antonietti, M. *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 9851–9855.
- (207) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (208) Chanwitheesuk, A.; Teerawutgulrag, A.; Kilburn, J. D.; Rakariyatham, N. *Food Chem.* **2007**, *100*, 1044–1048.
- (209) Kulkarni, A.; Suzuki, S.; Etoh, H. *J. Wood Sci.* **2008**, *54*, 153–157.
- (210) Mendonca, J. G. P.; Silla, J. M.; Andrade, L. A. F.; Fernandes, S. A.; Cormanich, R. A.; Freitas, M. P. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1114*, 13–20.
- (211) Cheng, K.; Wang, X.; Zhang, S.; Yin, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 12246–12249.

I Anhang

I.I Verwendete Messmethoden

Die **Elementaranalyse (EA)** basiert auf der vollständigen Verbrennung einer Probe und die anschließende quantitative Analyse der entstandenen gasförmigen Produkte wie CO₂, H₂O, SO₂ oder N₂, um die elementare Zusammensetzung zu bestimmen. Hierbei wird zuerst die Probe katalytisch in einer O₂-Atmosphäre bei 1000 °C verbrannt. Die gasförmigen Produkte werden daraufhin separat und präzise mithilfe eines kalibriertem Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert.

Die Elementaranalyse wurde mit einem Vario El Micro Gerät durchgeführt.

Die **Thermo-Gravimetrische Analyse (TGA)** ist eine Methode, um die thermische Stabilität einer Probe zu untersuchen. Hierbei wird der Massenverlust der zu untersuchenden Probe temperatur- und zeitabhängig mittels einer sehr sensitiven Waage aufgezeichnet.

Die TGA wurde mit einem Perkin-Elmer STA 6000 Gerät unter N₂- oder He-Atmosphäre mit einer Heizrate von 2.5 K/min aufgenommen, um die Bedingungen während der Karbonisierungen nachzuahmen.

Die **Weitwinkel Röntgenbeugung (WAXS)** ist eine Technik, um kristalline Strukturen einer Substanz oder Probe zu analysieren. Diese basiert auf der Interaktion zwischen einem Röntgenstrahl und den Elektronen der Atome in der Probe. Dabei wird ein monochromatischer Röntgenstrahl üblicherweise durch die Cu-K_α-Strahlung erzeugt. Dieser Strahl wird beim Durchgang durch die zu analysierende Probe inelastisch oder elastisch von geordneten Gitterebenen mit dem Abstand d gestreut. Kommt es zu inelastischer kohärenter Streuung aufgrund geordneter Gitterebenen innerhalb der Probe, interferieren die reflektierten Wellen konstruktiv. Die konstruktive Interferenz ist nur zu beobachten, wenn der Gangunterschied der an verschiedenen parallelen Gitterebenen gestreuten Röntgenstrahlen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge (λ) entspricht. Daher wird nach der Bragg-Gleichung (Gleichung M1) positive Interferenz nur für probenspezifische Beugungswinkel (θ) während einer Messung beobachtet.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{M1})$$

Das Bragg'sche-Gesetz beschreibt hierbei den Zusammenhang zwischen dem Ebenenabstand (d) des Atomgitters und der eingestrahnten Wellenlänge bezüglich des Beugungswinkels. Im erhaltenen Diffraktogramm können die Reflektionen bei bekannter Kristallstruktur der

Verbindung über die Miller'schen Indizes (hkl) den jeweiligen Gitterebenen zugeordnet werden.

WAXS-Diffraktogramme wurden mit einem Bruker D8 Advance Messgerät zwischen $2\theta = 3$ und 60° in 0.05° Schritten detektiert. Für die Messung wurde eine Cu- K_α Strahlungsquelle verwendet ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)

Die **Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)** ist eine auf dem photoelektrischen Effekt basierende Methode um die elementare Zusammensetzung und funktionelle Beschaffenheit der Oberfläche einer Probe zu untersuchen. Hierfür wird die zu untersuchende Probe mit energiereichen Photonen (im Bereich von 100 bis 10000 eV) in einem Hochvakuum bestrahlt. Diese energiereichen Photonen dringen daraufhin wenige Nanometer in die Probe ein und interagieren mit den Kernelektronen der Atome. Dadurch können Kernelektronen ausgelöst werden und anschließend detektiert werden. Aufgrund des Energieerhaltungssatzes kann anschließend die Bindungsenergie des Elektrons wie folgt berechnet werden:

$$E_{kin} = E_{phot} - E_{bind} \quad (M2)$$

Diese Bindungsenergie vergrößert sich hauptsächlich mit steigender Ordnungszahl. Bindungspartner der Atome können zudem die Bindungsenergie leicht verschieben, sodass mithilfe von theoretischen Betrachtungen und Dekonvolutionsoftware Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche eines Materials getroffen werden können.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde mit einem AXIS-ULTRA HSA Kratos unter Benutzung einer monochromatischen Al- K_α Strahlung (1486.7 eV) durchgeführt. Für die Messung wurden die Proben in Pulverform auf einem haftenden Kohlenstofffilm verteilt und bei Raumtemperatur unterhalb eines Druckes von 10^{-9} Torr mit einer Durchgangsenergie von 120 eV vermessen. Die Datenanalyse wurde mit der Software Casa XPS-Kratos durchgeführt, wobei alle Spektren gegen C1 bei 284.5 eV (graphitischer Kohlenstoff) korrigiert wurden.

Die **Fourier transformierte Infrarot Spektroskopie (FT-IR)** basiert auf der strukturspezifischen Absorption elektromagnetischer Strahlung von Molekülen. Hierzu wird die zu untersuchende Probe mit Infrarotstrahlung im Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} bestrahlt und die Absorptionsbereiche als Funktion der Wellenzahl aufgezeichnet. Hierbei kommt es zur Absorption, wenn die Energie der eingestrahlten Strahlung mit der Resonanzfrequenz der Schwingungs- oder Rotationsübergänge übereinstimmt. Diese

Übergänge finden jedoch nur statt, wenn das Molekül ein veränderbares oder ein induzierbares Dipolmoment aufweist. Dabei hängt die energetische Lage des Überganges von der Bindungsstärke und der Masse der beteiligten Atome ab. Den beobachteten Signalen können dann typische Valenzschwingungen zugeordnet werden.

Heutzutage werden IR-Spektren meist mittels Fourier transformierter Spektroskopie ermittelt. Hierfür wird die Infrarotstrahlung durch ein Michelson-Interferometer (eine Art halbdurchlässiger Spiegel) geschickt und in zwei Einzelstrahlen aufgespalten. Durch die Reflektion und erneute Zusammenführung dieser Strahlen kann ein Interferogramm generiert werden. Die Anwendung der Fourier Transformation liefert anschließend aus den ermittelten Daten ein FT-IR-Spektrum, welches ein deutlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als gewöhnliche IR-Spektren aufweist.

Alle FT-IR Spektren wurden mit einem Varian 600 FTIR Spektrometer gemessen.

Die **RAMAN-Spektroskopie** verwendet zur Ermittlung eines Spektrums den RAMAN-Effekt bzw. die RAMAN-Streuung. Dieser Effekt beruht darauf, dass elektromagnetische Strahlung des sichtbaren Lichtes Schwingungen in Molekülen anregen kann. Hierzu wird ein Laserstrahl durch eine Messlösung oder eine Probe geschickt und das seitliche Streulicht detektiert. Zusammen mit der elastischen Rayleigh-Streuung kann auch inelastische Streuung der eingestrahnten Photonen beobachtet werden. Inelastische Streuphänomene des sichtbaren Lichtes entstehen dadurch, dass die Photonen einerseits Energie an das Molekül verlieren (Stokes-Streuung) und dieses zu Schwingungen anregt. Andererseits wird auch Schwingungsenergie von Molekülen an die Photonen abgegeben (Anti-Stokes). Dieser sogenannte RAMAN-Effekt kann nur auftreten, wenn die untersuchte Probe RAMAN-aktive Schwingung oder Rotationsübergänge aufweist. RAMAN-aktiv ist eine Schwingung, wenn sich dessen Polarisierbarkeit (die Deformierbarkeit der Elektronenorbitale) zeitlich ändert. Viele Schwingungen sind hierbei sowohl RAMAN-aktiv als auch IR-aktiv. Einige Schwingungen sind aus Gründen der Molekülsymmetrie IR-inaktiv. Ein Spektrum (ähnlich dem IR-Spektrum) kann durch die ermittelten Energiedifferenzen ($h\nu'$) berechnet und als RAMAN Verschiebung in cm^{-1} angegeben werden.

Im Falle von Kohlenstoffmaterialien dient die RAMAN-Spektroskopie dazu, die RAMAN-Aktiven D- und G-Banden zu ermitteln. Die D-Bande (bei $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) ist dabei ein Maß für die Unordnung von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffmaterialien und die G-Bande (bei $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) resultiert aus der Streckung der C-C-Bindung. Demzufolge ist das

Intensitätsverhältnis (I_D/I_G) dieser beiden charakteristischen Banden ein Maß für die Ordnung und den Graphitisierungsgrad von Kohlenstoffmaterialien.

Raman Messungen wurden an einem Horiba LabRam HR Evolution Raman Mikroskop mit einem grünen YAG-Laser (532 nm, 20 mW) aufgenommen. Als dispersives Element wurde ein Gitter mit 400 Gittern pro mm eingesetzt und als Objektiv ein Olympus MPLN50x (50fache Vergrößerung). Die Analyse wurde in einem Bereich von 600 bis 3000 cm^{-1} und einer Akquisitionszeit von 3 mal 40 s mit Kohlenstoffpulvern versehenen Objektträgern durchgeführt.

Mithilfe der **Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)** lässt sich die Struktur von Molekülen in deuterierten Lösungsmitteln ermitteln. Grundlage dieser spektroskopischen Methode ist der Zeeman-Effekt, wonach sich Atomkerne (mit Kernspin) in einem magnetischen Feld der Stärke H_0 ausrichten und präzessieren. Im einfachsten Fall richten sich dabei die Atomkerne mit halbzahligen Kernspin (^1H , ^{13}C , ^{19}F etc.) parallel oder antiparallel zur angelegten Feldrichtung aus. In Abhängigkeit der verwendeten Magnetfeldstärke weisen die beiden Orientierungen eine Energiedifferenz ΔE auf. Dadurch kann durch zusätzliches einstrahlen einer Resonanzfrequenz ($E=h\nu$) im Radiobereich die Besetzung der erzeugten Niveaus beeinflusst werden. Nach einer solchen Anregung kann das Abklingen bzw. die Rückkehr des Systems in den Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Temperatur durch eine Empfängerspule aufgezeichnet werden. Diese Abklingkurven können im Anschluss mittels Fourier-Transformation in ein NMR-Spektrum umgewandelt werden. Ein solches NMR-Spektrum zeigt verschiedene chemische Verschiebungen und Kopplungen der in der Probe vorliegenden Kerne in Abhängigkeit von deren Bindungselektronen und Nachbaratomen auf. Durch verschiedene Pulsabfolgen durch die eingestrahlte Resonanzfrequenz kann zudem der Einfluss von verschiedenen Atomen entkoppelt oder genauer untersucht werden.

^1H -NMR wurden bei Umgebungstemperatur mit einem Agilent-Spektrometer mit einer Messfrequenz von 400 MHz aufgenommen.

^{13}C -NMR wurden bei Umgebungstemperatur an einem Agilent-Spektrometer mit einer Messfrequenz von 100 MHz aufgenommen.

Physisorptionsmessungen sind für die Charakterisierung von Oberflächen und Porositäten von Feststoffen unabdingbar. Physisorption kann überall auftreten, wo ein Gas (das Adsorptiv) in Kontakt mit einer soliden Oberfläche (dem Adsorbent) kommt. Die attraktiven Dispersionskräfte, die Abstoßungskräfte über die kurze Distanz zwischen einer Gasphase und

einer festen Phase sowie spezifische molekulare Interaktionen bilden dabei die Basis für das Adsorptionsphänomen.

Die Messungen werden üblicherweise unterhalb des kritischen Punktes durchgeführt (für N_2 , 77 K und für Ar, 87 K), um die allgemeine Gültigkeit des Sättigungsdruckes p^0 bzw. die Vereinfachungen basierend auf der Clausius-Clapeyron Gleichung zu garantieren. Oberhalb des kritischen Punktes, wenn keine Kondensation stattfindet, ist es gebräuchlich den Gleichgewichtsdruck zu verwenden. Um eine Adsorptionsisotherme einer Probe in einer Messzelle zu messen, wird der Druck in dieser stufenweise bis zum Sättigungsdruck erhöht und das aufgenommene Gasvolumen bei jeder Erhöhung gegen den Sättigungsdruck gemessen. Dabei repräsentiert das adsorbierte Gasvolumen die Adsorptionsisotherme im untersuchten Druckbereich. Durch die anschließende stufenweise Verminderung des Druckes kann auch die Desorptionsisotherme des adsorbierten Gases aufgezeichnet werden. In Erscheinung tretende Hysteresen können weitere Informationen über die porösen Materialien liefern.

Basierend auf den Physisorptionseigenschaften von Stickstoff wurden durch die IUPAC einheitliche Definitionen bezüglich der Porengröße, Porenform und Oberfläche von porösen Materialien festgelegt. Poren mit einem internen Durchmesser kleiner als 2 nm werden als Mikroporen klassifiziert, Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 und 50 nm als Mesoporen und Poren mit einem Durchmesser größer als 50 nm als Makroporen. Da die Porengrößen bzw. Porengrößenverteilung in einer Probe maßgeblich die Erscheinungsform von Physisorptionsisothermen beeinflusst, wurden Stickstoffsorptionsisothermen in acht verschiedene Typen nach IUPAC klassifiziert (Abbildung A1).

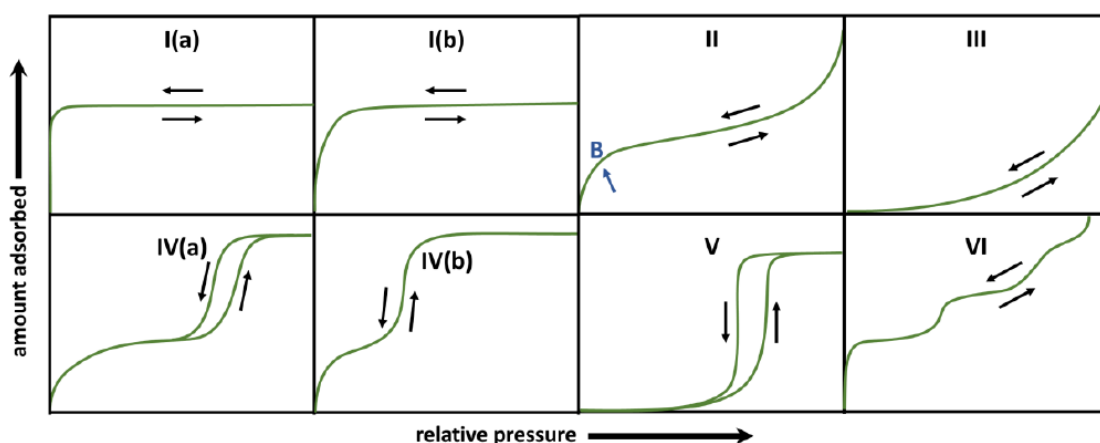


Abbildung A1 Die klassifizierte Isothermen und ihre typische Erscheinungsform entsprechend dem aktualisierten IUPAC Report von 2015 (Übernommen aus Referenz²⁰⁷)

Der erste Isothermen Typ I wird nur erhalten, wenn mikroporöse Feststoffe ohne messbare externe Oberfläche vermessen werden. Die hohe Aufnahme bei niedrigen Drücken weist bei diesem Typus auf eine verstärkte Stickstoffsorption hin, welche durch das hohe Aufkommen von Mikroporen erklärt werden kann. Genauer wurde Typ I nach dem aktualisierten Report der IUPAC (2015) in den Typ I(a), der auf Mikroporen kleiner als 1 nm schließen lässt, und dem Typ I(b), der auf größere Mikroporen hindeutet, unterteilt (Abbildung A1). Typ II Isothermen indizieren, dass das untersuchte Material nicht oder kaum Mikroporös ist. Dabei kann bei Punkt B die Vervollständigung der Monolage angenommen werden (Abbildung A1). Weitere Stickstoffaufnahme erfolgt durch die Ausbildung von mehrlagigen Adsorptionsschichten bei höheren Drücken. Makroporöse Proben, die eine schwache Adsorbat-Adsorbent Wechselwirkung aufweisen, zeichnen sich durch die Typ III – Isotherme aus, da bei ihnen keine Adsorption bei niedrigen Drücken auftritt (Abbildung A1). Die Typ IV(a) – Isotherme kann hingegen mesoporösen Materialien zugeordnet werden, da die typische Porenkondensation bei höheren Drücken beobachtet werden kann. Diese Kondensation geschieht aufgrund der Kapillarkondensation, sobald Poren eine bestimmte kritische Größe erreichen bzw. überschreiten, sodass eine Hysterese beobachtet werden kann. Sind in einer Probe hauptsächlich Mesoporen unterhalb der kritischen Größe (4 nm) vorhanden, kann der reversible Typ IV(b) beobachtet werden (Abbildung 1). Zusätzlich existieren noch die eher seltenen Typ V – Isothermen, welche charakteristisch für ein poröses Material mit schwacher Adsorbat-Adsorbent Wechselwirkung ist, und die Typ IV – Isothermen, welche die Schicht-für-Schicht Adsorption eines nicht porösen Materials darstellen (Abbildung A1).

Abseits der idealisierten Isothermen Typen kann die Form der Hysterese (wie bei Typ IV(a)), ausgelöst durch Porenkondensation und daraus resultierende thermodynamische Gleichgewichtsveränderungen, einiges über die Porengröße, Porenform und die Zwischenverbindungen von Poren in diesen mesoporösen Materialien aussagen. Daher definierte das IUPAC Komitee sechs charakteristische Hystereseschleifen (Abbildung A2).

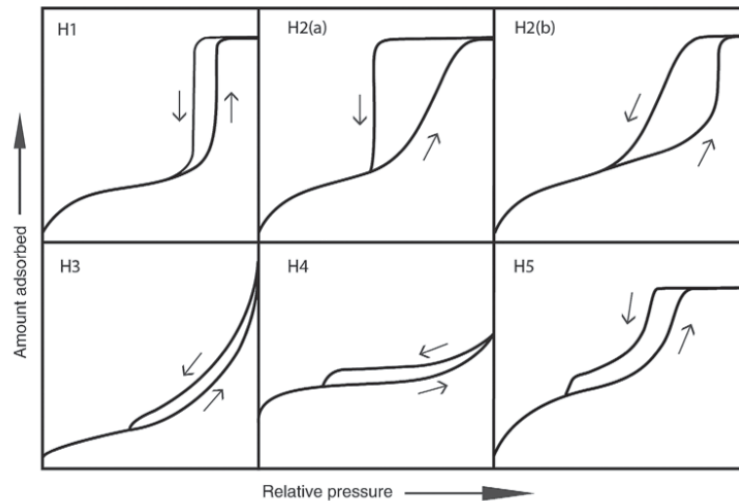


Abbildung A2 Klassifizierte Hystereseschleifen in der Physisorption gemäß dem aktualisierten IUPAC Bericht (Übernommen aus Referenz²⁰⁷)

Typus H1 der Hysteresekurven deutet hierbei auf eng verteilte einheitliche Mesoporen hin, welche durch die verspätete Kondensation in diesen während des Adsorptionszyklus hervorgerufen wird. Die Hysterese des H2-Typs weisen da schon auf komplexere Porenstrukturen hin. Demnach kann die Hystereseschleife H2(a) durch Porenblockierung aufgrund von eng Größenverteilten Porenhälsen oder durch kavitationsinduzierter Verdampfung des Adsorptives zustande kommen. Bei Typ H2(b) hingegen ist die Größenverteilung der Porenhalsdurchmesser deutlich größer als bei H2(a). Der Hysteresentypus H3 kann meist nur bei Isothermen des Typus II beobachtet werden. Hierbei verweist der eher kleine Hystereseabstand und die späte Reassemblierung dieser Hysterese meist auf plattenförmige Partikel oder eher seltener auf ein makroporöses Netzwerk, welches nicht komplett mit Kondensat gefüllt werden konnte. Typus H4 ähnelt dem H3-Typ, jedoch ist deren Isothermenform eher einer Mischung aus Typ I und II zu zuordnen. Folglich findet man ihn meist bei Feststoffen, die Micro- und Mesoporen aufweisen. Der letzte Hysteresentyp (H5) ist sehr ungewöhnlich und wird sehr selten angetroffen. Ihm kann man eine Porenstruktur mit offenen und partiell geblockten Mesoporen zuweisen.

Hauptfunktion der Physisorptionsanalyse ist mit Hilfe des Brunauer-Emmett-Teller (BET) Models die spezifische Oberfläche einer Probe zu bestimmen. Dabei wird im relativem Druckbereich der Monolagenadsorption (bis max. $0.3 p/p_0$) das adsorbierte Volumen zur Berechnung herangezogen. In Bezug zum relativen Druck können die bestimmten Werte in die BET-Gleichung eingesetzt (Gleichung M3) und die spezifische Menge an Adsorbens zur Ausbildung einer Monolage bestimmt werden. Im Anschluss kann die spezifische Menge an

Adsorbens durch die exakt determinierten Gasparameter in eine spezifische Oberfläche umgerechnet werden.

$$\frac{\frac{p}{p^0}}{n \cdot (1 - \frac{p}{p^0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p^0} \quad (\text{M3})$$

n – Menge des adsorbiertes Gases bei einem bestimmten relative Druck; n_m – Spezifische Menge an Gas die zur Ausbildung einer Monoschicht benötigt wird ; C – Adsorptionsparameter

Für eine erweiterte Analyse der Oberflächenbeschaffenheit einer Probe kann zusätzlich die isosterische Adsorptionswärme berechnet werden, welche abhängig von der Porengröße, Porenverteilung und Oberflächenfunktionen ist. Hierfür muss bei mindestens einer weiteren Messtemperatur eine Physisorptionsisotherme ermittelt werden. Indem die Drücke in Abhängigkeit vom Adsorptionsvolumen in Relation zu den reziproken Temperaturen (in Kelvin) aufgetragen werden, kann durch die Anwendung der Clausis-Clapeyron-Gleichung (Gleichung M4) die isosterische Adsorptionswärme bestimmt werden.

$$(\ln p)_V = -\frac{q_{st}}{R} \frac{1}{T} + D \quad (\text{M4})$$

p – Relativer Druck; q_{st} – Isosterische Adsorptionswärme; R – Ideale Gaskonstante; T – Temperatur in K;
 D – Konstante

Für Stickstoffsorptionmessungen wurden alle Proben in einer Messzelle bei 150 °C für 20 h entgast und flüchtige Rückstände entfernt. Im Anschluss wurden die entgasten Proben mit N₂ an einem Quantachrome Quadrasorb SI Porosimeter bei einer Temperatur von 77 K gemessen.

Für Kryptonsorptionmessungen wurden alle Proben in einer Messzelle bei 150 °C für 4 h entgast. Anschließend wurden die entgasten Proben mit Kr an einem Quantachrome Quadrasorb SI Porosimeter bei 77 K gemessen.

CO₂-Sorptionsmessungen wurden bei 273 K und RT an einem Quantachrome Quadrasorb SI Porosimeter durchgeführt, nachdem die Proben für 20 h bei 150 °C in einer Messzelle entgast wurden.

Die augenscheinlichen Oberflächen wurden unter Anwendung des Brunauer-Emmett-Teller (BET) Models anhand der gemessenen Adsorptionsbranches unterhalb eines relativen Druckes (p/p_0) von 0.3 berechnet. Die totalen Porenvolumen wurden bei relativen Drücken (p/p_0) von 0.99 berechnet.

Porengrößenberechnungen wurden anhand der „quenched solid“ Dichtefunktionaltheorie (QSDF) für schlitz- und zylindrische Poren durchgeführt, welche mit Hilfe der mitgelieferten Software von Quantachrome (Version 5.11) im Adsorptionszweig durchgeführt

wurde. Im Falle von CO₂-Sorptionsmessungen wurden Porengrößenberechnungen mit nicht lokaler Dichtefunktionaltheorie mithilfe der mitgelieferten Software von Qunatachrome berechnet.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren bei dem die zu untersuchende Probe mit einem Elektronenstrahl im Vakuum gerastert wird. Dabei wechselwirken die auf die Probe auftreffenden Elektronen unterschiedlich, wodurch es möglich ist, Informationen über die Morphologie und chemischen Eigenschaften zu erhalten. Es wird in zwei Signalarten unterschieden: dem Sekundärelektronen-Kontrast und dem Rückstreuelektronen-Kontrast. Der Sekundärelektronenkontrast ergibt sich aus der Kollision vom Elektronenstrahl mit den Valenzelektronen der Probe. Dabei werden sekundäre Elektronen erzeugt, welche geringe Energien besitzen und nur aus der Probe austreten können, wenn sie nahe der Oberfläche erzeugt wurden. Abhängig von der lokalen Probenmorphologie werden somit mehr oder weniger solcher Elektronen erzeugt, sodass der Sekundärelektronenkontrast hauptsächlich die topologischen Eigenschaften einer Probe abbildet. Beim Rückstreuelektronen-Kontrast werden die Elektronen des Elektronenstrahls direkt am Kern der Probenatome in alle Richtungen gestreut. Diese direkt zurückgestreuten Elektronen weisen deutlich höhere Energien auf und können so Informationen aus deutlich größeren Eindringtiefen enthalten. Die Anzahl dieser Rückstrahlelektronen hängt maßgeblich von der Kernladungszahl des Elementes ab, sodass schwerere Atome mehr Elektronen zurückstreuen als leichtere Atome. Daher enthält der Rückstreukontrast den sogenannten Materialkontrast der Probe.

REM-Bilder wurden an einem LEO 1550-Gemini Instrument aufgenommen. Hierfür wurden die Proben mit einer Legierung aus Platin und Gold (20/80 wt%) beschichtet (gesputtert). Die aufgenommenen Bilder wurden anschließend mit Image J ausgewertet.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (und HAADF-STEM) ist eine zusätzliche Methode zum REM, welche die Untersuchung der Nanostruktur von Proben ermöglicht. Hierbei erlaubt die Transmittierung von Elektronen durch sehr dünne Proben die Abbildung feinsten Strukturen. Für eine Aufnahme werden im üblicherweise angewandten Hellfeldmodus nicht gestreute Elektronen detektiert und in ein aussagekräftiges Bild umgewandelt. Die Kontraste der Aufnahme werden dabei durch die Probendicke und die chemische Zusammensetzung beeinflusst. Dickere Gebiete erscheinen dunkler als fein strukturierte Gebiete und leichtere Elemente erscheinen heller als schwerere Elemente.

Bei der hochwinkeligen annularen Dunkelfeld Methode (HAADF) werden nur die gestreuten Elektronen detektiert, was zu einem umgekehrten Kontrast führt und so eindeutig zwischen verschiedenen Elementen unterschieden werden kann.

Für die Vorbereitung von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden die Pulver in Ethanol suspendiert. Ein Tropfen dieser Lösung wurde auf ein kohlenstoffbeschichtetes TEM-Gitter gegeben und an der Luft getrocknet.

TEM Aufnahmen wurden an einem Zeiss EM 912 Ω generiert.

Hoch-Winkel annulare Dunkelfeld Abtastungs-TEM (HAADF-STEM) Bilder und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wurden an einem abweichungskorrigierten FEI Titan bei 200 kV durchgeführt, welches mit einem Super-X Detektor für die EDX-Analyse ausgestattet war.

Elektrochemische Methoden

Die *Zyklovoltammetrie* ist eine geläufige Methode, um das elektrochemische Verhalten einer Elektrode oder einer redoxaktiven Substanz zu untersuchen. Dafür wird erst ein ansteigendes und dann ein abfallendes Potential zwischen einer Arbeitselektrode (die zu untersuchende Elektrode) und einer Gegenelektrode (häufig eine Platinelektrode) angelegt, welches durch eine Referenzelektrode/Bezugssystem exakt determiniert wird. Während der zyklischen Potentialveränderung wird die Stromstärke gemessen, wodurch ein Zyklovoltammogramm in Abhängigkeit der Scanrate ermittelt werden kann.

Bei einem *Lade-Entlade-Experiment bzw. einer galvanostatistische Messung* werden konstante Ströme zwischen einer Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode angelegt und die resultierende Spannung bis zu einer festgelegten Grenzspannung aufgezeichnet. Ähnlich wie bei der Zyklovoltammetrie können durch die Vorzeichenalternierung beim konstant angelegten Strom, Lade- und Entladezyklen des elektrochemischen Systems aufgenommen werden. Folglich zeigen die resultierenden Graphen die zeitabhängige Entwicklung der Spannung während konstant positiver bzw. negativer Ladeströme an. Die galvanostatische Messung wird häufig verwendet, um das reale Verhalten einer Elektrode in einer Batterie oder einem Doppelschichtkondensator aufzuzeichnen.

Impedanzmessungen liefern detaillierte Informationen über ein elektrochemisches System. Das Messprinzip umfasst das Anlegen einer alternierenden Spannung in einem zwei- oder drei-Elektrodenaufbau, wobei die alternierende Stromresonanz gemessen wird. Während der

Messung wird dabei die Frequenz der alternierenden Spannung in einem festgelegten Bereich variiert. Durch die unterschiedlichen Stromresonanzen können anschließend die Real- und Imaginäranteile der Impedanz in einem Nyquist-Plot aufgetragen werden. Die Auswertung solcher Impedanzgraphen ist komplex und setzt die Anwendung eines geeigneten Modellsystems voraus.

Die Vierleitermessung ist eine spezielle elektrische Impedanzmessmethode zur Ermittlung kleiner Widerstände in verschiedenen Proben. Der Messaufbau umfasst eine sogenannte Thompson-Brücke. Bei der Messung wird ein konstanter Strom über ein erstes Paar von Kontakten angelegt und durch ein weiteres Paar von Elektroden der Spannungsabfall gegenüber einem hochohmigen Innenwiderstandes gemessen. Dies ermöglicht die Bestimmung des Widerstandes der Probe durch die Abnahme der Spannung mittels Spannungsmessgerätes.

Untersuchung der Leitruße

Die Kompositelektroden wurden durch das Durchmischen von aktiven Material (SLP 30), Leitadditiv (Super C65 oder TaUBB) und der Binder (CMC und SBR) in einem Gewichtsverhältnis von 92:5:2:1 in wässrigem Medium vorbereitet. Diese Aufschlämmung wurde im Anschluss auf eine Cu-Folie mit einem Rakel aufgebracht und auf dieser über Nacht bei 60°C getrocknet. Mit einer Stanze wurden dann Elektroden mit einer Oberfläche von 1.13 cm², einer Massenladung von ungefähr 13 mg/cm² und einer Dicke von 120 µm hergestellt, welche für die folgenden Untersuchungen benutzt wurden.

Die elektronische Leitfähigkeit der Elektroden wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie an einem Alpha-A Modular Messgerätesystem der Firma Novocontrol GmbH in einem Frequenzbereich von 10 MHz bis 0.1 Hz durchgeführt.

Die galvanostatischen Messungen wurden an einem Maccor 4300 Batterietest System in einer Swagelock-Zelle mit einem 3-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Als Gegen- und Referenzelektrode wurde Lithium eingesetzt, als Separator diente ein nicht gewebter Polypropylen-Separator der Firma Freudenberg (FS2190) und als Elektrolyt wurde einer 1 M LiPF₆ Lösung in Ethylencarbonat und Diemthylcarbonat benutzt. Die Messung wurde in einem Potentialbereich zwischen 1.5 bis 0.02 V gegen Li/Li⁺ durchgeführt und mit zwei Konditionierungszyklen bei 0.1 C vorbereitet. Anschließend wurden die C-Rate Tests zwischen 0.2 C bis 5 C (jeweils 5 Zyklen) und ein Stabilitätstest für 100 Zyklen bei 1 C durchgeführt.

Untersuchung der ionothermal synthetisierten Kohlenstoffpartikel

Zur Untersuchung der ionothermal templatierten Kohlenstoffpartikel wurden pro Messung je zwei Elektroden mittels Drop-Cast-Verfahren hergestellt. Dazu wurden jeweils 4.75 mg Kohlenstoffmaterial mit einer 0.31 wt% konzentrierten Dispersion aus Polyvinylidenfluorid und Aceton homogen vermischt und auf einer Platinelektrode mit 1 cm Durchmesser aufgebracht. Die Rohlinge wurden zunächst an der Luft getrocknet und anschließend für 2 h in einem Ofen bei 60 °C behandelt. Daraufhin wurden zwei hergestellte Elektroden derselben Probe in einer Swagelokzelle platziert, durch einen Separator aus Filterpapier getrennt und mit 50 µl 1M H₂SO₄ als Elektrolyt versehen. Die elektrochemischen Tests der Zellen wurden abschließend an einem Bio-Logic VMP3 durchgeführt und die Lade/-Entlade-Experimente mit Hilfe von Gleichung M5 ausgewertet.

$$C_{Spez} = \frac{4I}{m_{ges} \cdot \frac{dV}{dt}} \quad (M5)$$

I – Ladestrom; *m_{ges}* – Gesamtmasse des aktiven Kohlenstoffes; *V* – Potential, *t* – Zeit

Untersuchung der porösen Filme

Kohlenstofffilme zur elektrochemischen Untersuchung wurden mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt. Dafür wurden die verwendeten Stammlösungen bei 6000 rpm auf ein Platinplättchen (d = 1 cm, h = 0.1 mm) aufgetragen und im Stickstoffofen karbonisiert. Die beschichteten Platinplättchen wurden daraufhin auf einer Glaskohlenstoffelektrode mit leitfähigen Graphitklebeband befestigt.

Die elektrochemischen Tests dieser Filmelektroden wurden mit einer 3-Elektrodenzelle (Platin als Gegenelektrode) an einem Bio-Logic VMP3 durchgeführt. Alle Elektroden wurden in einem 1 M Na₂SO₄-Elektrolyt zwischen einem Potential von 0 bis 0.5 V (gegen Ag/Ag⁺) gemessen. Die resultierenden Zyklovoltammogramme wurden durch die Subtraktion des Referenzvoltammograms korrigiert.

Auswertung der elektrochemischen Resultate

Für die elektrochemische Oberfläche der Kohlenstofffilme wurde im Potentialbereich von 0.2 V bis 0.3 V (Konstante Stromregion) folgende Gleichung angewandt:

$$S_{El} = S_{Pt} \cdot \frac{\int I_F \cdot dt}{\int I_{Pt} \cdot dt} \quad (M6)$$

S_{El} – Elektrochemische Oberfläche; *S_{Pt}* – Oberfläche der Referenzprobe; *I_F* – Ladestrom des Kohlenstofffilmes;
I_{Pt} – Ladestrom der Referenzprobe, *t* – Zeit

Die elektrochemische Oberfläche der porösen Filme wurde im Verhältnis zum Ladestrom der Referenzprobe (leeres Platinplättchen) unter der Annahme einer Referenzoberfläche ($S_{Pt} = 1 \frac{m^2}{m^2}$) berechnet.

Zusätzlich wurde die spezifische Kapazität und die spezifische elektrochemische Oberfläche unter Annahme einer konstanten Dichte des Kohlenstofffilmes (wie in Abschnitt 5 beschrieben) durch die aufgeführten Gleichungen berechnet:

$$C_{Cal} = \frac{\int I_F \cdot dt}{m_{Cal} \Delta V v_s} \quad (M7)$$

$$S_{El} = \frac{S_{A,El}}{m_{Cal}} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \quad (M8)$$

$$m_{Cal} = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h_f \cdot \rho_{theo} \quad (M9)$$

C_{Cal} – theoretische spezifische Kapazität; m_{Cal} – theoretische Masse einer Elektrode; ΔV – Angewandter Potentialbereich; v_s – Scanrate; S_{El} – Spezifische elektrochemische Oberfläche; d – Radius der Elektrode; h_f – Filmdicke; ρ_{theo} – theoretische Dichte

I.II Experimentelle Verfahren und zugehörige Daten

Chemikalien

Tabelle A1 Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, deren Reinheit und Lieferant.

Name	Formel	Reinheit	Lieferant
Tanninsäure	$C_{76}H_{52}O_{46}$	n.a.	Sigma Aldrich
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	97.5%	Sigma Aldrich
Harnstoff	CH_4N_2O	>98%	Sigma Aldrich
Thioharnstoff	CH_4N_2S		Sigma Aldrich
Pluronic P123	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	n.a.	Sigma Aldrich
Pluronic F127	$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	n.a.	Sigma Aldrich
Önologisches Tannin	-	n.a.	Wolfgang Krauß Weinbehandlungsmittel
Getostetes Tannin	-	n.a.	Wolfgang Krauß Weinbehandlungsmittel
French getoastetes Tannin	-	n.a.	Wolfgang Krauß Weinbehandlungsmittel
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	98%	Alfa Aesar
Ethylcarbonat	$C_5H_{10}O_3$	>99%	LP30 Selectilyte™ BASF
Dimethylcarbonat	$C_3H_6O_3$	>99%	LP30 Selectilyte™ BASF
Lithiumhexafluorophosphat	$LiPF_6$	>99%	LP30 Selectilyte™ BASF
Lithium	Li	>99,9%	Rockwood Lithium
CMC (Binder)	-	n.a.	
SBR (Binder)	-	n.a.	
Polyvinylidenfluorid	$(C_2H_2F_2)_n$		Sigma Aldrich
Nafion® Lösung	-	5 wt% in kleinen aliphatischen Alkoholen und Wasser	Sigma Aldrich
Timcal Super C65	-	n.a.	Alibaba
SLP 30 (Aktives Material)	-	n.a.	
Natriumsulfat	Na_2SO_4	99%	Sigma Aldrich
Kaliumhydroxid	KOH		Sigma Aldrich
1M Salzsäure	HCl_{aq}	Abweichung 0.02%	Merck
1M Schwefelsäure	H_2SO_{4aq}		Sigma Aldrich
DMSO-d ⁶	C_2D_6OS	99.9%	Roth
Ethanol	C_2H_6O	99.8%	Sigma Aldrich

Präparation der Proben zur Untersuchung des Karbonisierungsprozesses von Tanninsäure und Mixturen mit Additiv

Zum Verständnis des Karbonisierungsprozesses der Reinmaterialien wurde für jede zu untersuchende Temperatur (400, 500, 650, 800 und 900 °C) 1 g Tanninsäure (Ta) oder 1 g Mixtur mit Additiv (TaU: 0.759 g Tanninsäure und 0.241 g Harnstoff; TaT: 0.712 g Tanninsäure und 0.288 g Thioharnstoff) gemörsert in einen Keramiktiegel gegeben. Diese Tiegel wurden darauf in einem Ofen unter Inertgas (N₂) auf die jeweilige Temperatur mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt und für eine Stunde bei dieser gehalten. Nachdem die Proben abgekühlt waren wurden sie gemörsert und ohne weitere Aufbereitung analysiert.

Table A2 Übersicht der elementaren Zusammensetzung und Ausbeute der Reinproben nach der Karbonisierung bei der jeweiligen Temperatur (Grün unterlegt sind die Proben vor dem Heizschritt)

Mixtur	Karbonisierungstemperatur [°C]	Elementaranalyse [wt%]					C/N-Verhältnis	Ausbeute [%]
		C	H	N	O*	S		
Ta	20	46.5	4.5	0.2	48	0.7	-	-
Ta	400	71.6	2.7	0.8	24.9	0.7	-	35.6
Ta	500	79.6	2.4	1.0	17	0.7	-	34.7
Ta	650	84.7	1.9	0.7	12	0.6	-	23
Ta	800	93.9	1.2	1.6	3.3	0.7	-	21
Ta	900	95.5	1.0	1.5	2	0.7	-	14.4
TaU	20	43.2	4.7	11.9	41.2	0.7	-	-
TaU	400	68.4	3.0	8.1	20.5	0.8	8.5	40.4
TaU	500	76.3	2.7	8.5	12.7	0.7	9.0	38.7
TaU	650	80.2	2.1	10	7.1	0.6	8.0	26.2
TaU	800	81.7	1.3	7.8	7.4	0.7	10.5	23.3
TaU	900	89.5	1.2	7.2	5.6	0.7	12.4	22.1
TaT	20	40.8	4.5	10.2	12.3	3.9	-	-
TaT	400	63.9	2.9	9.8	19.6	3.8	6.5	39.3
TaT	500	73.8	2.5	10.7	12.8	4.3	6.9	32.3
TaT	650	73.1	2.2	9.1	14.7	4.3	8.0	28.4
TaT	800	82.6	1.2	9.0	6.6	4.7	9.2	23.3
TaT	900	84.8	0.9	7.2	4	4.7	11.7	21.7

Mixturen zur Untersuchung von Wechselwirkungen von Tanninsäure und Harnstoff

Verschiedene molare Verhältnisse aus Tanninsäure und Harnstoff wurden in 2 mL Ethanol gelöst und durchgeschüttelt. Die Lösung wurde anschließend für einen Tag unter reduziertem Druck bei 60 °C getrocknet. (Probenbezeichnung: TaUX)

Proben für die Investigation von Intermediatverbindungen durch NMR und IR

Eine Mischung bestehend aus Gallussäure oder Tanninsäure und Additiv (Im Detail: Mixturen mit Harnstoff bestanden aus 0.759 g Gallussäure bzw. Tanninsäure und 0.241 g Harnstoff und Mixturen mit Thioharnstoff bestanden aus 0.712 g Gallussäure bzw. Tanninsäure und 0.288 g Thioharnstoff) wurden mit 0.1 g ZnCl₂ als Katalysator gemörsert und in einen 100 mL Kolben gegeben. Diese Mischung wurde unter Argonatmosphäre auf 130, 150, 180, 200 oder 235 °C erhitzt und für eine Stunde bei dieser Temperatur behandelt. Nachdem das Produkt abgekühlt war, wurde es in 100 mL Ethanol unter Rühren gelöst (für 2 h). Die erhaltene Lösung wurde gefiltert und unter reduziertem Druck getrocknet.

Table A3 Übersicht über die elementare Zusammensetzung und Ausbeute der Mixturen aus Gallussäure/Tanninsäure und Harnstoff/Thioharnstoff nach dem einstündigem Erhitzen bei der jeweiligen Temperatur.

Mixtur	Temperatur [°C]	Elementaranalyse [wt%]				C/N- Verhältnis	Ausbeute [%]
		C	H	N	S		
GaU	RT	41.7	4.4	12.0	0.7	3.5	-
GaU	130	39.4	4.3	10.5	0.7	3.7	91.1
GaU	150	41.1	5.1	14.0	0.7	2.9	67.6
GaU	180	39.3	5.2	13.6	0.7	2.9	56.9
GaU	200	42.4	4.8	10.7	0.7	4.0	46.7
TaU	RT	43.2	4.7	11.9	0.7	3.6	-
TaU	130	41.8	4.4	10.8	0.7	3.9	90.3
TaU	150	42.6	4.0	9.3	0.7	4.6	75.5
TaU	180	45.1	4.2	8.3	0.7	5.4	52.4
TaU	200	48.9	4.3	7.3	0.7	6.7	48.6
GaT	RT	40.5	4.0	9.7	11.6	4.1	-
GaT	130	35.7	3.8	10.5	12.3	3.4	95.2
GaT	150	37.4	4.3	11.2	12.4	3.4	85.1
GaT	180	41.3	4.6	9.4	7.0	4.4	51.9
GaT	200	41.8	4.9	12.1	4.9	4.4	31.1
TaT	RT	40.8	4.5	10.2	12.3	3.9	-
TaT	130	35.6	3.9	11.1	12.9	3.2	92.3
TaT	150	37.4	4.1	11.5	12.6	3.3	90.1
TaT	180	39.0	4.2	11.5	9.0	3.4	57.7
TaT	200	36.1	4.5	12.9	6.3	2.8	30.4

Generelle Prozedur zur Herstellung von Kohlenstoffnanopartikeln aus Tanninsäure und Additiven (Harnstoff oder Thioharnstoff)

Für die Präparation der Kohlenstoffnanopartikel wurde 1 g einer Mischung aus Tanninsäure und Additiv mit einer genau eingewogenen Menge an Pluronic P123 (Tabelle A4) in einer Mischung aus 18 mL Ethanol und 1 mL deionisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde im Anschluss in eine Petrischale gegeben und bei unterschiedlichen Temperaturen getrocknet. Der trockene und klare Film wurde anschließend bei einer moderat erhöhten Temperatur (maximal 180 °C) für eine genau festgelegte Zeit vorbehandelt (Tabelle A4). Der resultierende dunkelrote bis schwarze Film wurde darauf in einen Keramiktiegel überführt und unter einer Stickstoffatmosphäre auf die gewünschte Temperatur mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt. Die Probe wurde noch für 1 Stunde bei der gewünschten Temperatur gehalten, konnte anschließend abkühlen und wurde letztlich fein gemörsert.

Tabelle A4 Übersicht über alle Proben und Präparationskonditionen, die für die Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren.

Proben- bezeichnung	Mixtur aus ... [mg]			Trocknungs- temperatur [°C]	Vorkondensation		Karbonisierungs- temperatur [°C]
	Tanninsäure	Harnstoff	Pluronic P123		Temperatur [°C]	Zeit [h]	
TaUP_O150	749	251	1500	120	150	2	800
TaUP_O180	749	251	1500	120	180	2	800
TaUP_RT	749	251	1500	RT	180	2	800
TaUP_T50	749	251	1500	50	180	2	800
TaUP_T75	749	251	1500	75	180	2	800
TaUP_T120	749	251	1500	120	180	2	800
TaU0P_O	1000	0	1500	120	180	2	800
TaU1P_O	965	35	1500	120	180	2	800
TaU5P_O	850	170	1500	120	180	2	800
TaU9P_O	749	251	1500	120	180	2	800
TaU13P_O	685	315	1500	120	180	2	800
TaUP0_RT	749	251	0	RT	100	12	800
TaUP0.5_RT	749	251	500	RT	100	12	800
TaUP1_RT	749	251	1000	RT	100	12	800
TaUP1.5_RT	749	251	1500	RT	100	12	800
TaUP2_RT	749	251	2000	RT	100	12	800
TaP_400	1000	0	1500	120	180	2	400
TaP_500	1000	0	1500	120	180	2	500
TaP_650	1000	0	1500	120	180	2	650
TaP_800	1000	0	1500	120	180	2	800
TaP_900	1000	0	1500	120	180	2	900
TaUP_400	749	251	1500	120	180	2	400
TaUP_500	749	251	1500	120	180	2	500
TaUP_650	749	251	1500	120	180	2	650
TaUP_800	749	251	1500	120	180	2	800
TaUP_900	749	251	1500	120	180	2	900

Durchgeführte Experimente für die Mischungen aus Tanninsäure und Harnstoff*Untersuchung des Harnstoffeinflusses:*

Die Mischungen zur Herstellung der Kohlenstoffpartikel mit unterschiedlichem Stickstoffanteil wurden anhand der allgemeinen Prozedur mit verschiedenen Tanninsäure-Harnstoff-Mischungen, wie in Tabelle A4 aufgeführt (Proben TaU0P_O bis TaU13P_O), eingewogen und zusammen mit 1.5 g Pluronic P123 in 18 mL Ethanol und 1 mL deionisierten Wasser gelöst. Dabei wurden die hergestellten Lösungen in einer Petrischale bei erhöhter Temperatur (120 °C) getrocknet und daraufhin bei 180 °C für 2 h vorbehandelt. Alle Filme wurden, wie in der allgemeinen Prozedur beschrieben, bei 800 °C karbonisiert. Zusätzlich wurden diese Proben vor deren Analyse für 10 min bei einer Schüttelfrequenz von 20 Hz in der Kugelmühle verfeinert.

Tabelle A5 Die elementare Komposition, Durchmesser, Ausbeute und Oberfläche der KP aus Tanninsäure mit variiertem Harnstoffanteil in der Ausgangsmischung.

Probe	Elementaranalyse [wt%]			C/N- Verhältnis	Ausbeute [wt%]	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]
	C	H	N				
TaU0P_O	89.3	1.8	1.2	77.1	37	362	0.51
TaU1P_O	88.3	1.8	2.4	37.2	40.7	295	0.55
TaU5P_O	86.9	1.7	3.3	26.7	40.1	372	0.7
TaU9P_O	85.5	1.6	3.7	23.0	36.4	263	0.41
TaU13P_O	86.3	1.7	3.7	23.5	39.4	184	0.38

Untersuchung des Pluronic P123-Einflusses:

Zur Untersuchung des Pluronic P123-Einflusses wurden Mischungen aus 0.751 g Tanninsäure und 0.249 g Harnstoff mit verschiedenen Pluronic P123-Anteilen, wie in Tabelle A4 (Proben TaUP0_RT bis TaUP2_RT), in 18 mL Ethanol und 1 mL deionisierten Wasser gelöst. Die hergestellten Lösungen wurden langsam bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend für 12 h bei 100 °C vorbehandelt. Alle Filme wurden, wie in der allgemeinen Prozedur beschrieben, bei 800 °C karbonisiert.

Tabelle A6 Die elementare Komposition, Durchmesser, Ausbeute und Oberfläche der Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure und Harnstoff bei unterschiedlichen Pluronic P123 Einsatz in der Ausgangsmischung.

Probe	Elementaranalyse [wt%]			C/N- Verhältnis	Ausbeute [wt%]	S _{BET} [m ² /g]	Partikeldurchmesser (Durchschnitt) [nm]
	C	H	N				
TaUP0_RT	81.7	1.3	7.8	10.5	23.3	0	-
TaUP0.5_RT	83.4	1.8	4.7	17.6	27.7	28	590
TaUP1_RT	83.5	1.7	4.5	18.6	31.9	32	460
TaUP1.5_RT	86.1	1.7	4.4	19.8	38	44	250
TaUP2_RT	85.5	1.7	4.1	21.0	39.7	69	160

Untersuchung der Kondensationstemperatur:

Zur Untersuchung des Einflusses der Kondensationstemperatur wurde eine Mischung aus 0.751 g Tanninsäure und 0.249 g Harnstoff mit 1.5 g Pluronic P123 in 18 mL Ethanol und 1 mL deionisierten Wasser gelöst. Die hergestellte Lösung wurde bei 120 C getrocknet (mit Ausnahme TaUP_O100, da die Kondensationstemperatur sonst niedriger gewesen wäre) und anschließend die so hergestellten Lösungen für 2 h bei unterschiedlichen Temperaturen (Siehe Tabelle A4, Proben TaUP_O100) vorbehandelt. Alle Filme wurden, wie in der allgemeinen Prozedur beschrieben, bei 800 °C karbonisiert.

Tabelle A7 Die elementare Komposition, Durchmesser und Oberfläche der Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure und Harnstoff bei Anwendung verschiedener Kondensationstemperaturen.

Probe	Elementaranalyse [wt%]			C/N- Verhältnis	S _{BET} [m ² /g]	Partikeldurchmesser (Durchschnitt) [nm]
	C	H	N			
TaUP_O100	86.1	1.7	4.4	19.8	44	250
TaUP_O150	86.0	1.5	3.8	22.4	127	125
TaUP_O180	86.3	1.7	3.7	23.5	288	<30

Untersuchung der Verdampfungsrate/Trocknungstemperatur:

Zur Untersuchung des Einflusses der Verdampfungsrate wurde eine Mischung aus 0.751 g Tanninsäure und 0.249 g Harnstoff mit 1.5 g Pluronic P123 in 18 mL Ethanol und 1 mL deionisiertem Wasser gelöst. Die so hergestellte Lösung wurde bei unterschiedlichen Temperaturen, wie in Tabelle A4 aufgeführt (Proben TaUP_RT bis TaUP_T120) getrocknet und anschließend für 2 h bei 180 °C vorbehandelt. Alle Filme wurden, wie in der allgemeinen Prozedur beschrieben, bei 800 °C karbonisiert.

Tabelle A8 Die elementare Komposition, Durchmesser und Oberfläche der Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure und Harnstoff bei Anwendung unterschiedlicher Trocknungstemperaturen.

Probe	Elementaranalyse [wt%]			C/N- Verhältnis	S _{BET} [m ² /g]	Partikeldurchmesser (Durchschnitt) [nm]
	C	H	N			
TaUP_RT	83.4	1.7	4.5	18.6	55	160
TaUP_T50	85.8	1.7	3.8	22.5	87	140
TaUP_T75	85.5	1.8	3.6	23.7	100	125
TaUP_T120	86.3	1.7	3.7	23.5	288	<30

Untersuchung der Karbonisierungstemperatur:

Zur Untersuchung der Karbonisierungstemperatur wurde eine Mischung aus 0.751 g Tanninsäure und 0.249 g Harnstoff mit 1.5 g Pluronic P123 in 18 mL Ethanol und 1 mL deionisiertem Wasser gelöst. Die hergestellte Lösung wurde bei 120 °C getrocknet und anschließend für 2 h bei 180 °C vorbehandelt. Die so erhaltenen Filme wurden im Anschluss in einen Keramiktiegel überführt und in einem Stickstoffofen jeweils auf 400, 500, 650, 800 oder 900 °C mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt (Siehe Tabelle A4, Proben TaUP_400 bis TaUP_900). Alle folgenden Schritte gleichen sich mit der allgemein beschriebenen Prozedur.

Tabelle A9 Die elementare Komposition, Durchmesser, Ausbeute und Oberfläche der Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure und Harnstoff bei Anwendung unterschiedlicher Karbonisierungstemperaturen.

Probe	Elementaranalyse [wt%]			C/N- Verhältnis	Ausbeute [wt%]	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]
	C	H	N				
TaUP_400	74.4	3.4	4.0	18.6	49.4	226	0.90
TaUP_500	79.2	3.0	4.1	19.4	42.6	381	0.76
TaUP_650	86.3	1.9	3.4	25.4	40.5	386	0.96
TaUP_800	85.5	1.6	3.7	23.0	40.2	263	0.41
TaUP_900	90.6	1.1	3.6	25.2	37.2	140	0.85

Durchgeführte Experimente für die Herstellung von Kohlenstoffnanopartikel aus Tanninsäure*Untersuchung der Karbonisierungstemperatur*

Zur Untersuchung des der Karbonisierungstemperatur nicht dotierter Proben wurde eine Mischung aus 1 g Tanninsäure und 1.5 g Pluronic P123 in 18 mL Ethanol und 1 mL deionisierten Wasser gelöst. Die hergestellte Lösung wurde bei 120 °C getrocknet und anschließend für 2 h bei 180 °C vorbehandelt. Die so erhaltenen Filme wurden im Anschluss in einen Keramiktiegel überführt und in einem Stickstoffofen jeweils auf 400, 500, 650, 800 oder 900 °C mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt (Siehe Tabelle A4, Proben TaP_400 bis TaP_900). Alle nachkommenden Schritte gleichen sich mit der allgemein beschriebenen Prozedur.

Tabelle A10 Die elementare Komposition, Durchmesser, Ausbeute und Oberfläche der Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure bei Anwendung unterschiedlicher Karbonisierungstemperaturen.

Probe	Elementaranalyse [wt%]			Ausbeute [wt%]	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]
	C	H	N			
TaP_400	76.2	3.7	0.4	47.3	393	1.02
TaP_500	82.1	3.2	0.4	43.0	372	0.63
TaP_650	91.0	1.8	0.6	38.6	503	1.08
TaP_800	94.2	1.4	0.5	33.3	400	0.67
TaP_900	95.4	1.1	0.6	32.9	179	0.54

Durchgeführte Experimente für die Mischungen aus Tanninsäure und ThioharnstoffUntersuchung der Karbonisierungstemperatur

Zur Untersuchung des der Karbonisierungstemperatur doppelt (N und S) dotierter Proben wurde eine Mischung aus 0.721 g Tanninsäure und 0.279 g Thioharnstoff mit 1.5 g Pluronic P123 in 18 mL Ethanol und 1 mL deionisierten Wasser gelöst. Die hergestellte Lösung wurde bei 120 °C getrocknet und anschließend für 2 h bei 180 °C vorbehandelt. Die so erhaltenen Filme wurden im Anschluss in einen Keramiktiegel überführt und in einem Stickstoffofen jeweils auf 400, 500, 650, 800 oder 900 °C mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt. Alle weiteren Schritte gleichen sich mit der allgemein beschriebenen Prozedur.

Tabelle A11 Die elementare Komposition, Durchmesser, Ausbeute und Oberfläche der Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure und Thioharnstoff bei Anwendung unterschiedlicher Karbonisierungstemperaturen.

Probe	Elementaranalyse [wt%]				C/N- Verhältnis	Ausbeute [wt%]	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]
	C	H	N	S				
TaTP_400	73.8	3.4	5.0	2.5	14.7	51.5	213	0.88
TaTP_500	80.0	2.8	5.2	2.1	15.4	42.9	386	0.96
TaTP_650	83.2	1.9	4.4	1.8	18.9	39.1	414	0.84
TaTP_800	88.6	1.3	4.8	2.0	18.5	38.0	232	0.83
TaTP_900	89.0	1.1	4.0	2.1	22.1	35.6	123	0.72

Ionothermale Herstellung von Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff mit Zinkchlorid

In einer charakteristischen Synthese für ionothermale Kohlenstoffe wurde zu Beginn 1 g eine Mischung aus Tanninsäure und Harnstoff oder Thioharnstoff hergestellt (Ta = 1 g Tanninsäure; TaU = 0.751 g Tanninsäure und 0.249 g Harnstoff; TaT = 0.721 g Tanninsäure und 0.279 g Thioharnstoff) und mit 3 g Zinkchlorid in einem Achatmörser zermahlen, bis eine homogene Mischung entstanden war. Diese verschiedenen Mischungen wurden im Anschluss sofort in einen Keramiktiegel überführt und in einem Stickstoffofen jeweils auf 400, 500, 800 und 900 °C mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt und für eine Stunde bei der jeweiligen Temperatur gehalten. Nachdem die Proben abgekühlt waren, wurden sie in 1L 1 M Salzsäure suspendiert und für 24 h in dieser gerührt. Abschließend wurden alle Proben per Filtration aufgefangen mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C im Vakuumtrockenofen getrocknet.

Tabelle A12 Die elementare Zusammensetzung, Ausbeute und Oberfläche der ionothermal hergestellten Kohlenstoffpartikel aus Tanninsäure und Harnstoff bzw. Thioharnstoff bei Anwendung unterschiedlicher Karbonisierungstemperaturen.

Probe	Elementare Komposition [wt%]				C/N- Verhältnis	Ausbeute [wt%]	S_{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]		
	C	H	N	S				Total	Mikro	Meso
	TaZn_400	78.4	2.5	0.4				0.8	-	42.2
TaZn_500	90.9	2.0	0.5	0.7	-	34.4	2789	1.76	1.22	0.54
TaZn_800	92.7	1.3	0.5	0.7	-	33.9	2260	1.38	0.99	0.39
TaZn_900	92.6	1.1	0.5	0.7	-	35.5	2200	1.19	0.92	0.27
TaUZn_400	74.6	2.9	7.0	0.7	10.7	40.7	606	0.47	0.23	0.24
TaUZn_500	73.9	2.6	10.4	0.7	7.1	32.4	1587	1.34	0.66	0.68
TaUZn_800	76.8	1.6	9.2	0.7	8.3	31.5	1372	1.16	0.57	0.59
TaUZn_900	80.6	1.2	7.0	0.7	11.5	30.1	1203	1.06	0.49	0.57
TaTZn_400	61.6	2.5	5.9	11.7	10.5	34.5	47	0.15	0.02	0.13
TaTZn_500	57.6	2.1	9.6	16.4	6.0	32.0	579	0.44	0.23	0.21
TaTZn_800	66.3	1.4	8.6	14.2	7.7	39.3	915	0.77	0.38	0.36
TaTZn_900	68.6	1.2	6.9	14.8	9.9	36.9	738	0.62	0.31	0.31

Großer Ansatz N-dotierter Kohlenstoffpartikel (TaUBB)

Für den großen Ansatz der Kohlenstoffpartikelsynthese wurde einer Mischung aus 22.5 g Tanninsäure und 7.5 g Harnstoff mit 45 g Pluronic P123 in einer Mischung aus 540 mL Ethanol und 30 mL deionisiertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde im Anschluss in eine Auflaufform (aus Glas) gegeben und bei 120 °C Temperatur getrocknet. Es folgte eine 2-stündige Vorbehandlung des Filmes bei 180 °C. Der resultierende schwarze Film wurde daraufhin in eine ausreichend große Anzahl an Keramikziegeln überführt und unter einer Stickstoffatmosphäre auf 950 °C mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt. Die Probe wurde für 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und nach dem Abkühlen fein gemörsert.

Herstellung von Kohlenstofffilmen aus Tanninsäure und Harnstoff (Proben TaU_C%_R)

Eine Mischung aus 0.759 g Tanninsäure, 0.251 g Harnstoff und 1 g Pluronic P123 wurde in Abhängigkeit der angestrebten Konzentration in 11.5 (10 wt%), 5.75 (20 °wt%) oder 2.87 mL (40 wt%) Ethanol gelöst. Im Anschluss wurden mit Hilfe der Rotationsbeschichtung die unterschiedlich konzentrierten Lösungen auf verschiedene Substrate (Glas (2 x 2 cm)/Platin(d=1 cm)/Titanitrid) aufgebracht. Hierzu wurde 0.1 mL der frisch hergestellten Lösung bei Rotationsgeschwindigkeiten von 1000, 3000 oder 6000 rpm aufgetragen und für 45 s rotiert. Die Filme wurden daraufhin über Nacht bei 100 °C getrocknet und anschließend auf

500 °C (im Falle der Glas-Substrate) oder 800 °C (im Falle der Platin- oder Titanitrid-Substrate) in einem Ofen unter Inertgas mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Proben nicht weiter behandelt.

Synthese der porösen Kohlenstoffe aus verschiedenen Tanninen

Um mittels Selbstassemblierung poröse Kohlenstoffe aus Tanninen herzustellen, wurde 0.5 g Tannin (OT, TT oder FT) in 1 mL deionisierten und warmen (80 °C) Wasser gelöst. Dieser warmen Lösung wurde im Anschluss eine Lösung aus verschiedenen Anteilen Pluronic P123 (0.25, 0.5 oder 0.75 g) oder 0.5 g Pluronic F127, 1 mL 1 M HCl_{aq} und 2 mL deionisierten Wasser beigemischt. Die dabei entstandene weißlich-trübe Lösung wurde für 3 Tage stehen gelassen. Der Überstand wurde abdekantiert und das ausgefallene Zwischenprodukt wurde dann bei 60 °C im Vakuumofen getrocknet. Das getrocknete Zwischenprodukt wurde anschließend in einen Keramiktiegel überführt und anschließend im Stickstoffofen auf 500 °C oder 900 °C mit einer Heizrate von 2.5 K/min erhitzt. Die Proben wurden für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Proben dem Ofen entnommen und gemörsert.

Tabelle A13 Die elementare Zusammensetzung, Ausbeute und Oberfläche der Kohlenstoffe aus önologischen Tanninen.

Probe	Elementaranalyse [wt%]				Ausbeute [wt%]	S _{BET} [m ² /g]	Porenvolumen [cc/g]		
	C	H	N	S			Total	Mikro	Meso
OT0.5_500	87.2	2.4	0.2	0.7	28	399	0.38	0.15	0.23
OT1_500	86.1	2.5	0.2	0.7	48.8	414	0.38	0.16	0.22
OT1.5_500	85.4	2.4	0.2	0.6	35	326	0.39	0.13	0.26
TT0.5_500	86.9	2.4	0.2	0.7	26	417	0.43	0.16	0.27
TT1_500	86.2	2.4	0.2	0.6	30.8	427	0.52	0.16	0.36
TT1.5_500	84.6	2.6	0.2	0.6	28.8	449	0.55	0.17	0.38
FT0.5_500	81.6	2.5	0.2	0.5	16.8	394	0.49	0.15	0.34
FT1_500	81.8	2.7	0.2	0.6	21.8	376	0.54	0.15	0.39
FT1.5_500	81.9	2.7	0.2	0.6	35.6	417	0.63	0.16	0.47
OT0.5_900	94.9	1.1	0.3	0.6	30.7	132	0.14	0.06	0.08
TT0.5_900	93.4	1.1	0.3	0.6	32.5	351	0.37	0.13	0.24
FT0.5_900	94.5	1.0	0.3	0.6	29.1	333	0.53	0.13	0.4
OTF1_800	88.2	1.2	0.3	0.6	46.9	282	0.44	0.11	0.33
TTF1_800	88.1	1.2	0.3	0.6	48.8	281	0.46	0.11	0.35
FTF1_800	85.0	1.2	0.3	0.6	49.6	112	0.35	0.05	0.3

I.III Zusätzliche Daten

Tabelle A14 Zersetzungsprodukte von Tanninsäure unter Inertgas. (von Referenz ¹²²)

Temperaturbereich	Massenverlust (wt%)	Detektierbare gasförmige Produkte
30-150	3.5	Wasser
150-230	2.4	Essigsäure
230-400	52.1	1,2,3-Benzentriol, CO ₂
400-750	18.3	Aromatische Verbindungen, CO, CO ₂ , Methan

NMR Literaturdaten von Referenzverbindungen:

Gallussäure ²⁰⁸: ¹H-NMR (Aceton-d⁶): δ 7.15 (2H, s) ppm; ¹³C-NMR (Aceton-d⁶): δ 167.4 (1C), 144.9 (2C), 137.7 (1C), 120.8 (1C), 109.1 (2C) ppm.

Pyrogallol ²⁰⁹: ¹H-NMR (MeOH-d⁴): δ 6.49 (1H, t), 6.31 (2H, d) 5.14 (3H, breites Signal) ppm;
¹³C-NMR (MeOH-d⁴): δ 147.7 (2C), 134.9 (1C), 120.9 (1C), 109.1 (2C) ppm.

Harnstoff ²¹⁰: ¹H-NMR (DMSO-d⁶): δ 5.46 (4H, breites Signal) ppm ; ¹³C-NMR (DMSO-d⁶): δ 162.5 (1C) ppm.

Thioharnstoff ²¹⁰: ¹H-NMR (DMSO-d⁶): δ 7.04 (4H, breites Signal) ppm; ¹³C-NMR (DMSO-d⁶): δ 184.2 (1C) ppm

N-butyl-3,4,5-trihydroxybenzamide ²¹¹: ¹H-NMR (Aceton-d⁶): δ 8.15 (s, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.06 (s, 2H), 3.46–3.25 (m, 2H), 1.57 (dq, *J* = 7.5, 6.6 Hz, 2H), 1.43–1.25 (m, 2H), 0.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H); ¹³C-NMR (Acetone) δ 167.10 (1C), 145.24 (2C), 135.96 (1C), 125.83 (1C), 106.81 (2C), 39.35 (1C), 31.61 (1C), 19.90 (1C), 13.24 (1C) ppm.

Ammoniumchlorid ¹³¹: ¹H-NMR (1 M HCl): δ 7.12 (t mit Intensitätsverhältnis 1:1:1) ppm.

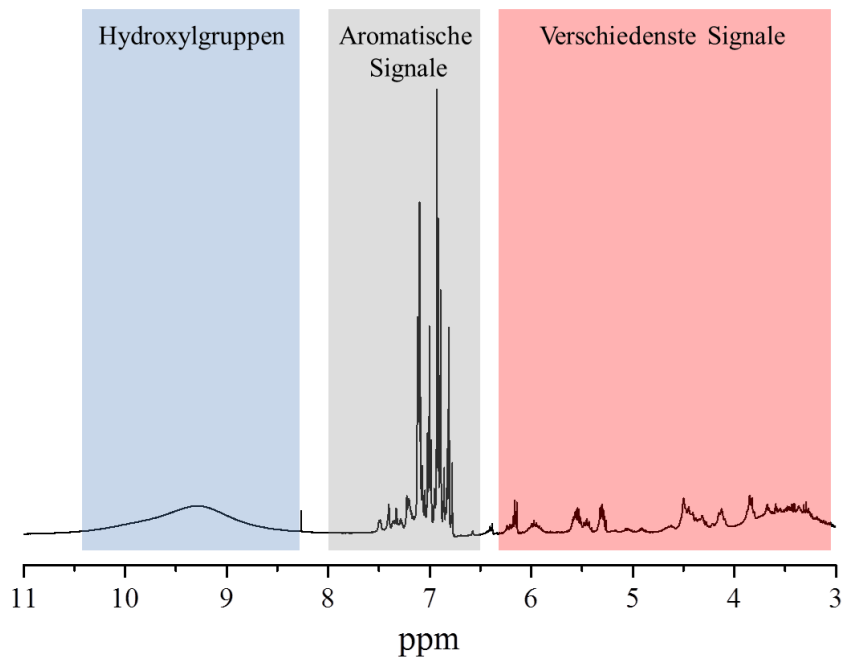


Abbildung A2 $^1\text{H-NMR}$ von Tanninsäure (in DMSO-d^6)

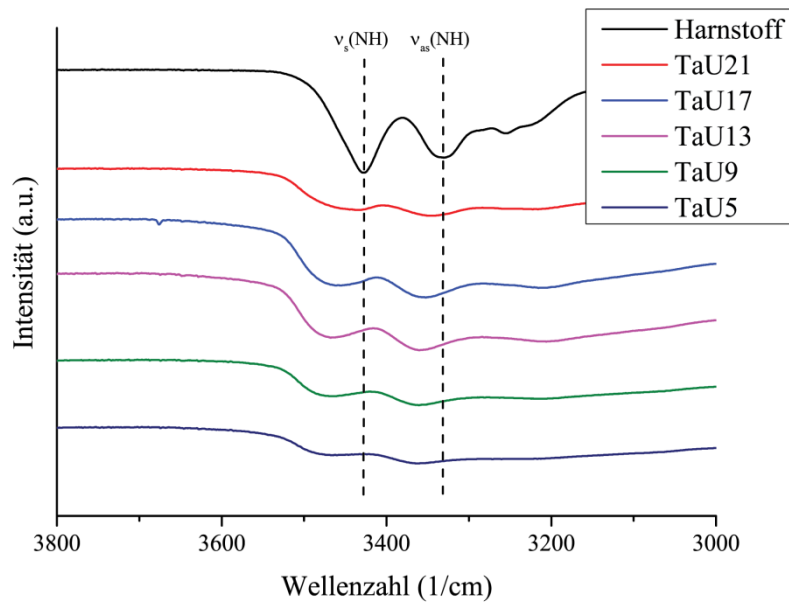


Abbildung A3 FTIR-Spektren im Bereich von 3000 bis 3800 cm^{-1} von verschiedenen molaren Tanninsäure/Harnstoff-Mixturen (die Zahl hinter der Probenbezeichnung TaU gibt das molare Verhältnis von Harnstoff zu Tanninsäure an).

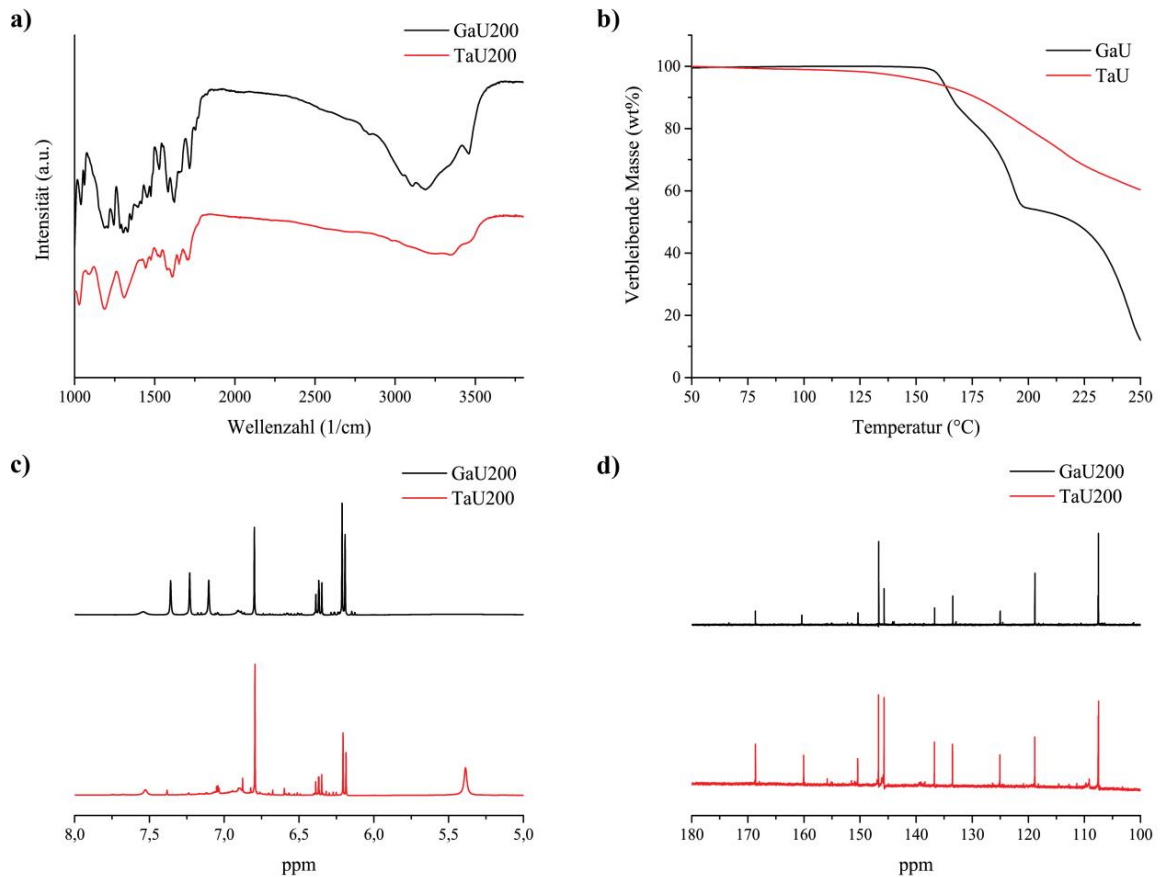


Abbildung A4 Vergleich der Proben für die Investigation von Intermediatverbindungen aus Gallussäure bzw. Tanninsäure und Harnstoff bei 200 °C untersucht mit a) FTIR b) TGA mit einer Heizrate von 2.5 K/min c) ¹H-NMR (DMSO-d⁶) d) ¹³C-NMR (DMSO-d⁶)

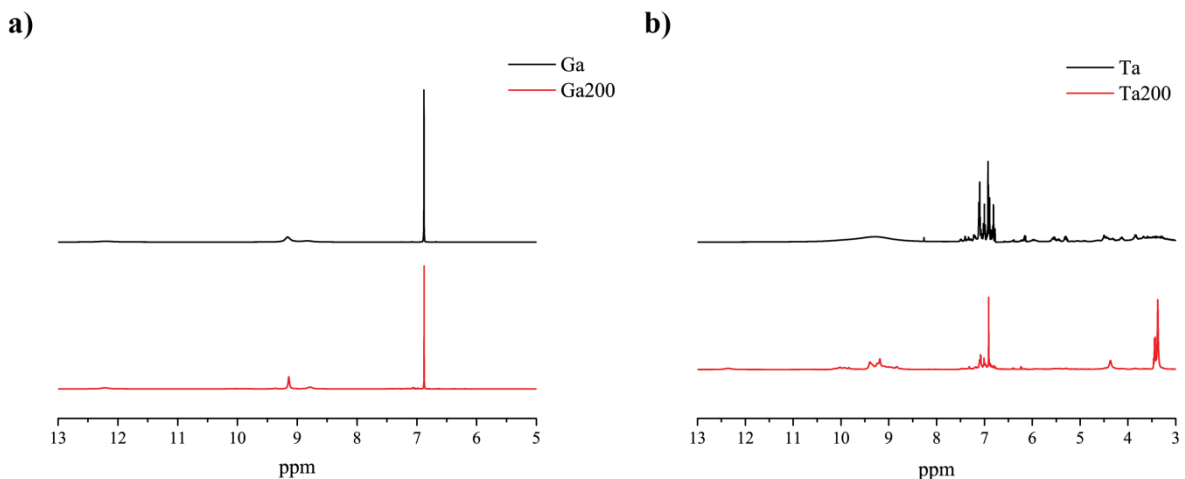


Abbildung A5 a) ¹H-NMR von reiner unbehandelter Gallussäure (Ga) und nach dem Erhitzen auf 200 °C (Ga200) b) ¹H-NMR von reiner unbehandelter Tanninsäure (Ta) und nach dem Erhitzen auf 200 °C (Ta200) in DMSO-d⁶. Wie zu sehen sind die Reinsubstanzen Gallussäure und Tanninsäure nur geringfügige Änderungen im ¹H-NMR zu sehen.

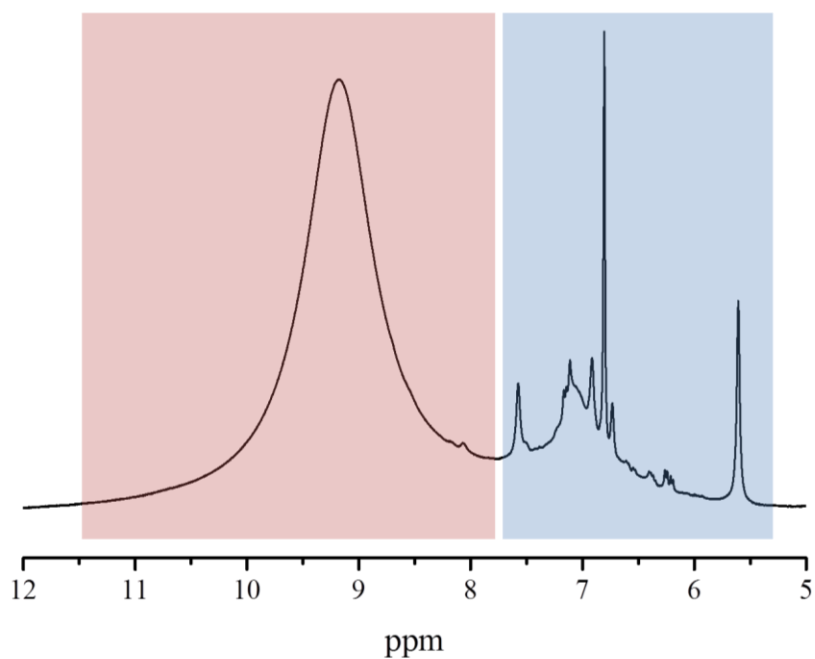
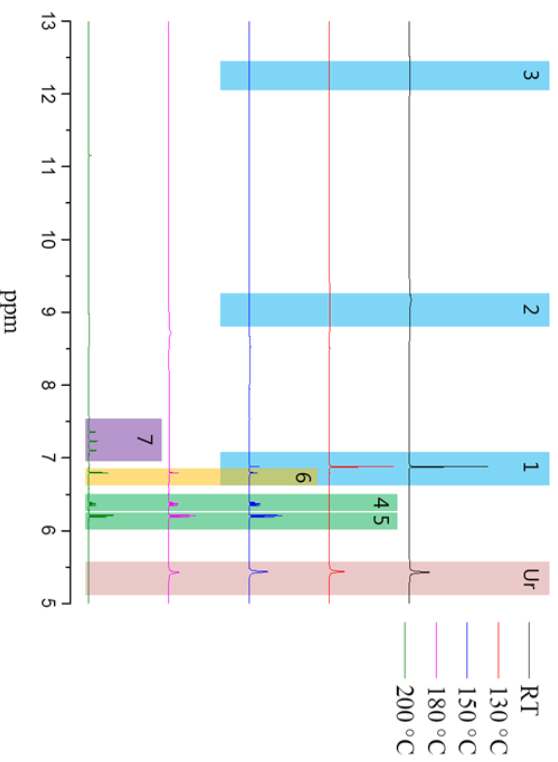
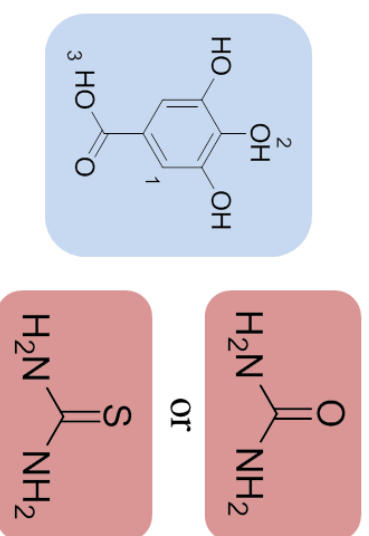


Abbildung A6 $^1\text{H-NMR}$ des Testsystems Gallussäure/Harnstoff-Mischung nach thermischer Behandlung bei 235 °C (der rote Bereich zeigt die entstandenen konjugierten/aromatischen Makromoleküle an, der blaue Bereich beweist das Vorhandensein niedermolekularen Verbindungen nach der thermischen Behandlung)

Gallussäure/Harnstoff



Zugehörige Edukte und gebildete Intermediate



Gallussäure/Thioharnstoff

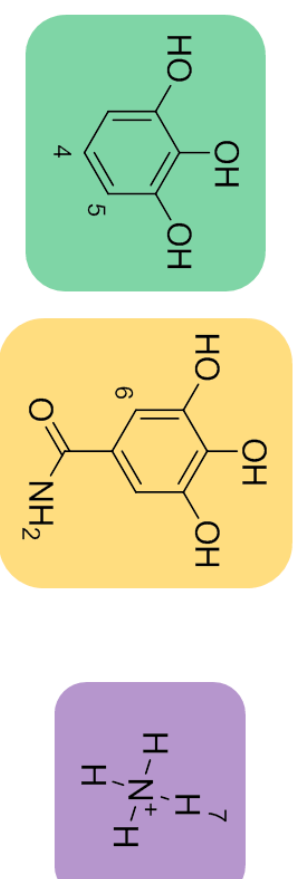
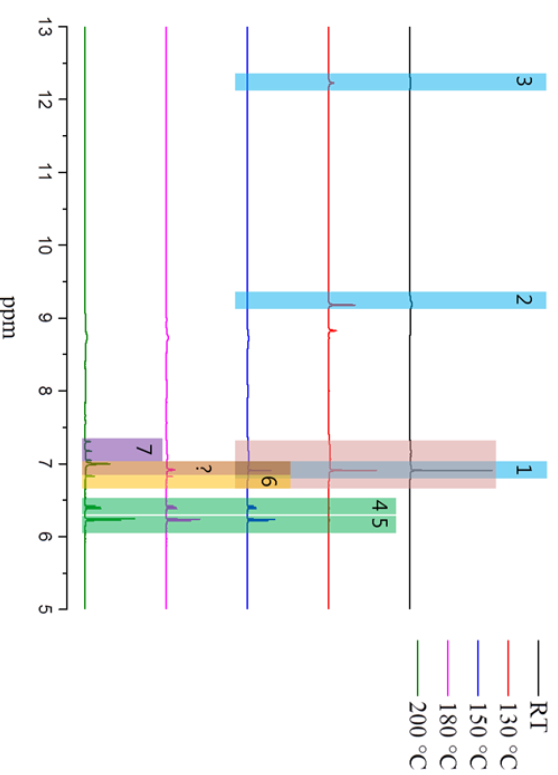
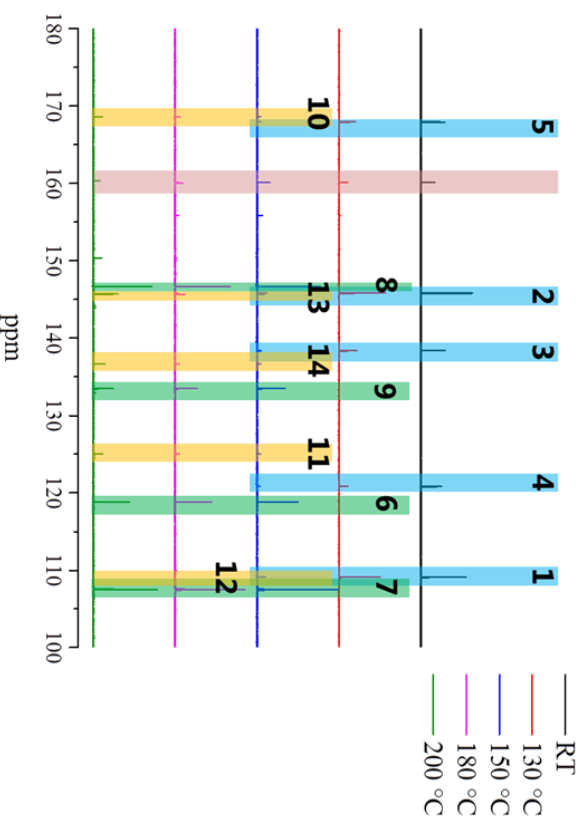
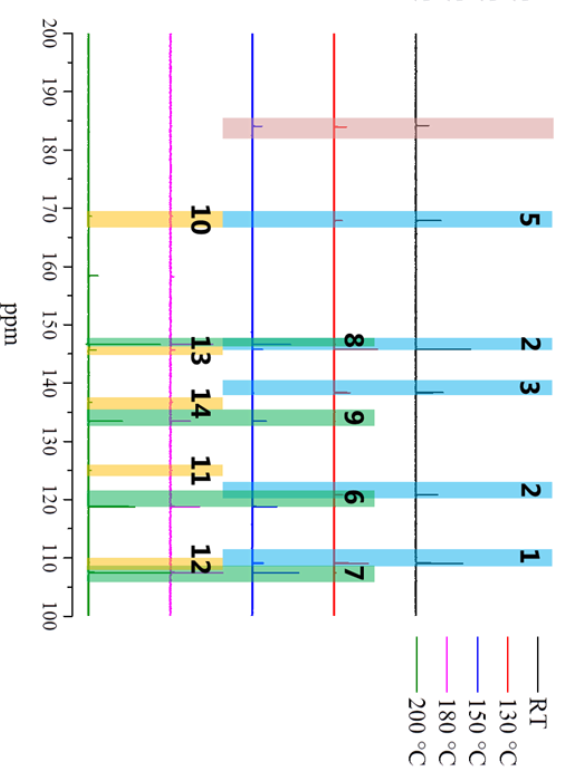


Abbildung A8 $^1\text{H-NMR}$ s einer Gallussäure/Harnstoff bzw. Thioharnstoff-Mischung, welche bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurde in DMSO-d_6 (Präparation Abschnitt I.II, Proben für die Investigation von Intermediatverbindungen).

Gallussäure/Harnstoff



Gallussäure/Thioharnstoff



Zugehörige Edukte und gebildete Intermediate

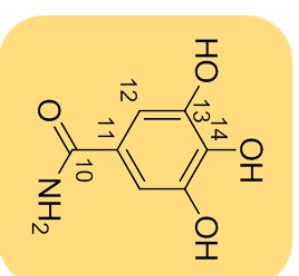
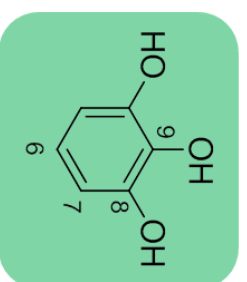
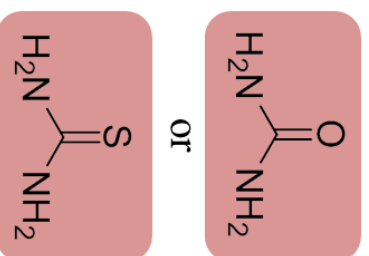
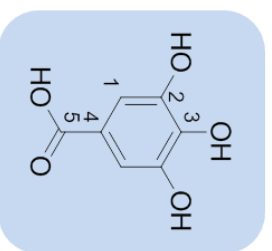


Abbildung A9 ^{13}C -NMRs einer Gallussäure/Harnstoff bzw. Thioharnstoff-Mischung, welche bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurde in DMSO-d_6 (Präparation Abschnitt I.II, Proben für die Investigation von Intermediatverbindungen).

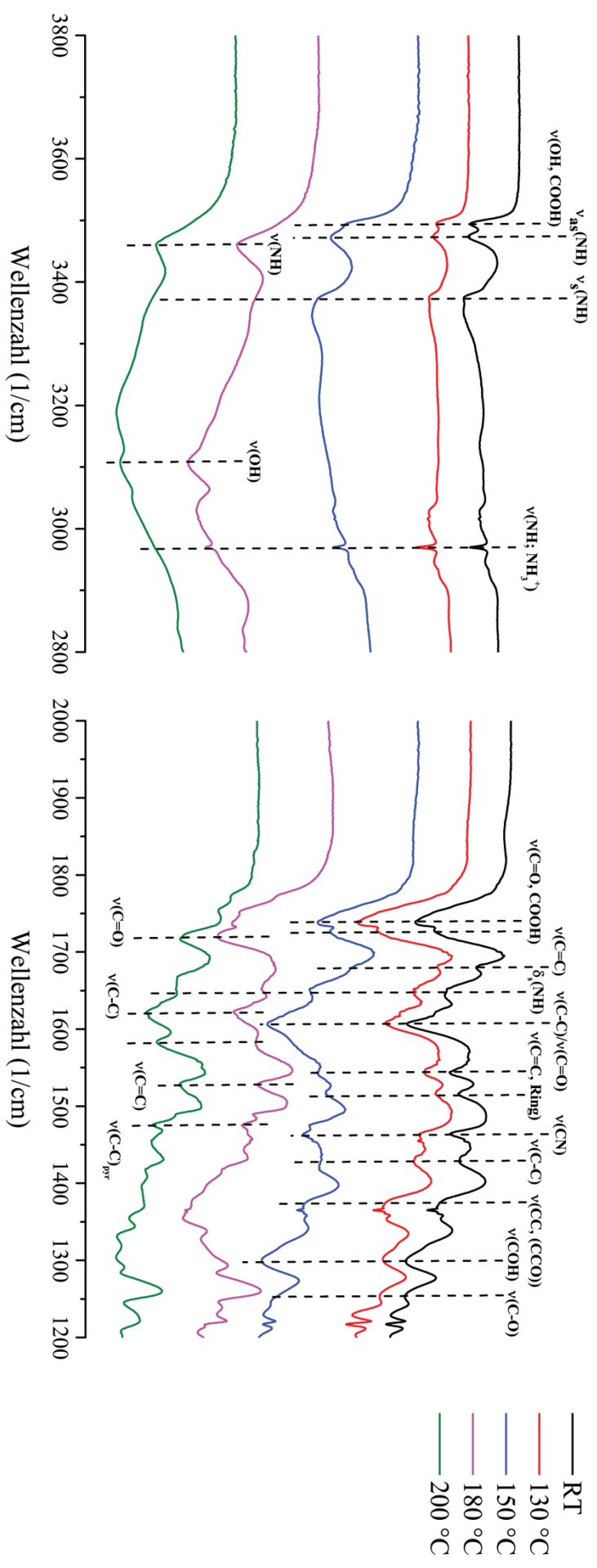


Abbildung A10 FTIR-Spektren einer Gallussäure/Harnstoff-Mischung, welche bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurde (Präparation Abschnitt I.II, Proben für die Investigation von Intermediatverbindungen).

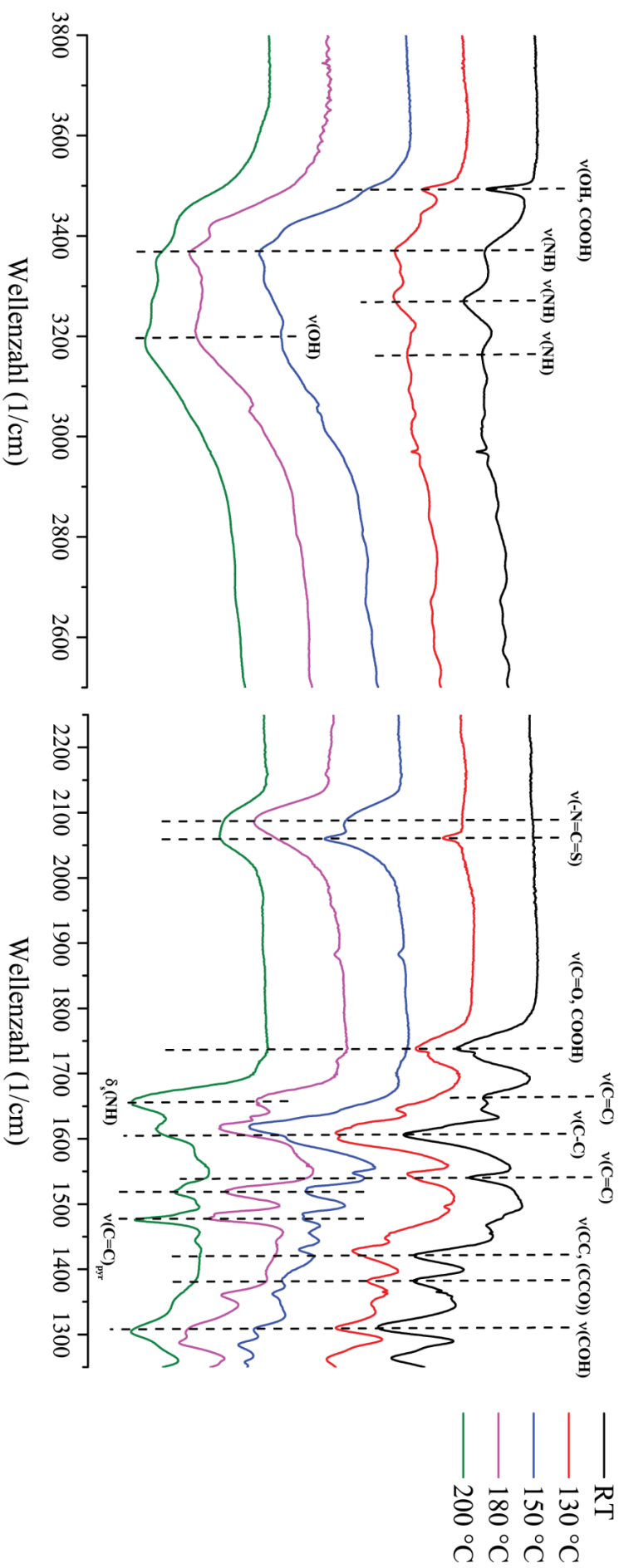


Abbildung A11 FTIR-Spektren einer Gallussäure/Thioharnstoff-Mischung, welche bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurde (Präparation Abschnitt I,II, Proben für die Investigung von Intermediatverbindungen).

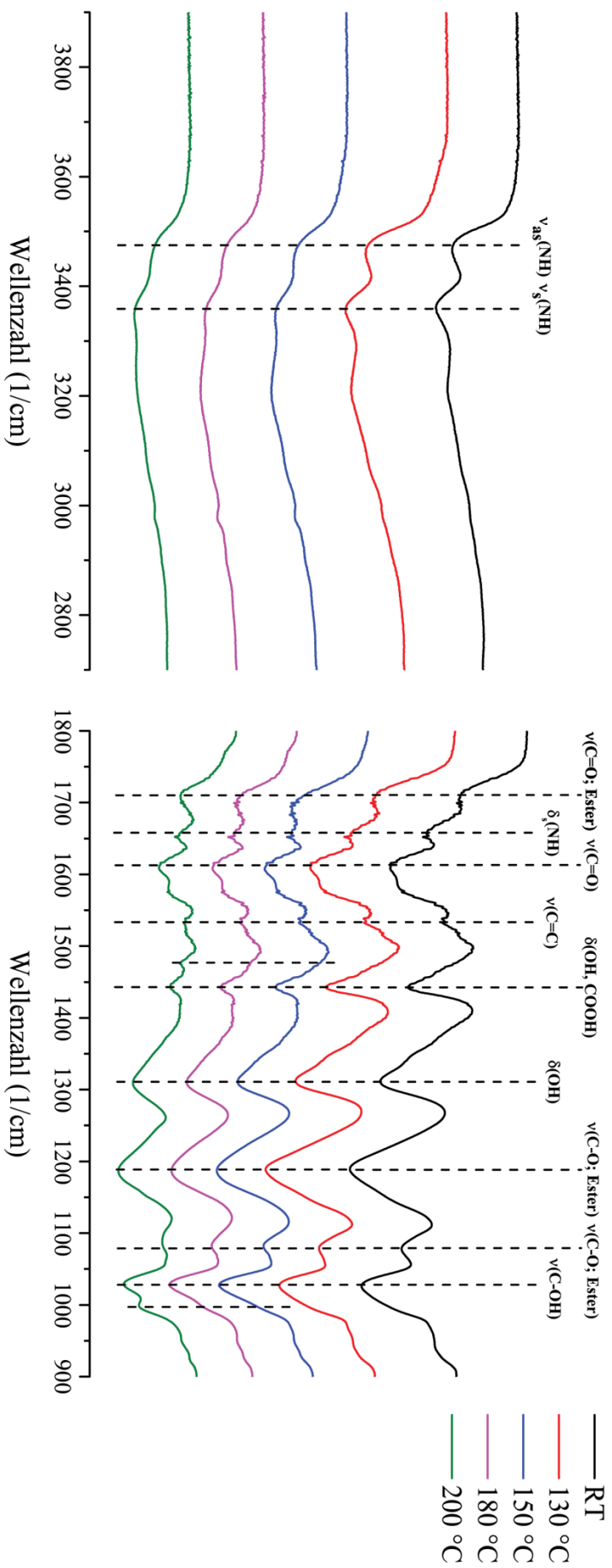


Abbildung A12 FTIR-Spektren einer Tanninsäure/Harnstoff-Mischung, welche bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurde (Präparation Abschnitt I.II, Proben für die Investigation von Intermediatverbindungen).

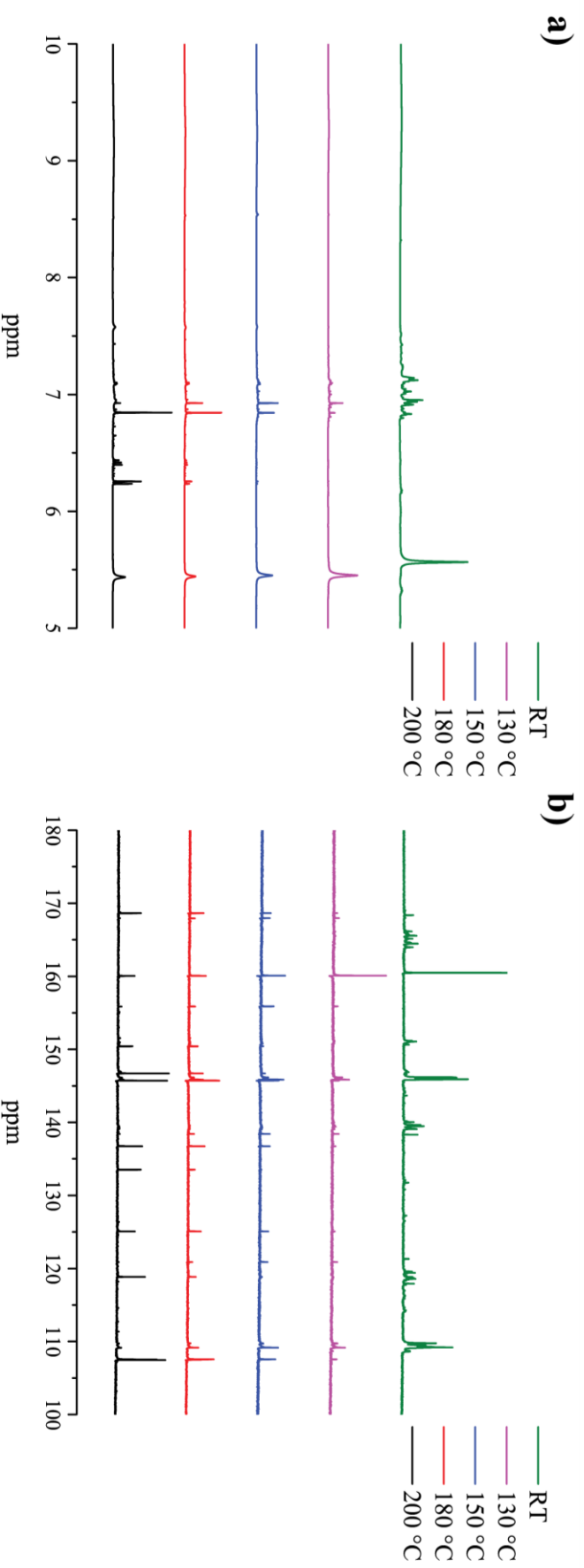


Abbildung A13 NMRs einer Tanninsäure/Harnstoff-Mischung, welche bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurde a) $^1\text{H-NMR}$ b) $^{13}\text{C-NMR}$ in DMSO-d^6 (Präparation Abschnitt I.II, Proben für die Investigation von Intermediatverbindungen).

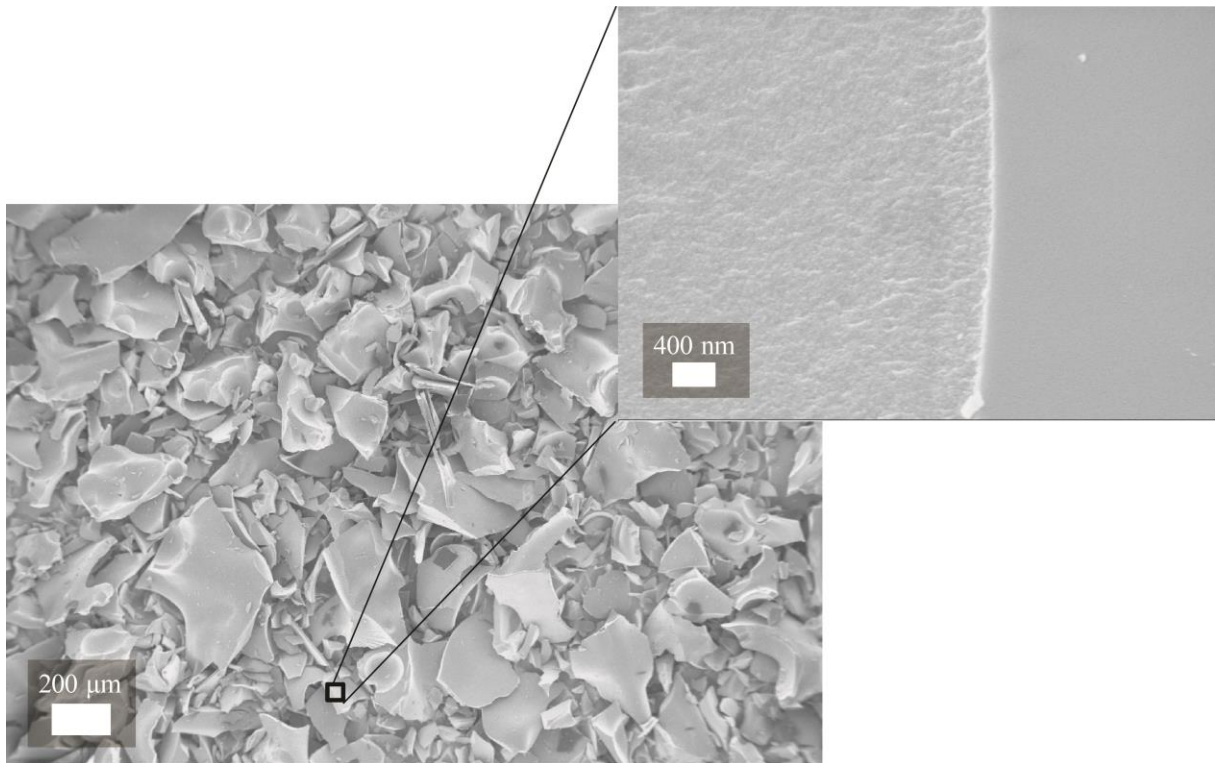


Abbildung A14 SEM-Aufnahme einer Reinprobe (TaU) nach der Karbonisierung bei 500 °C.

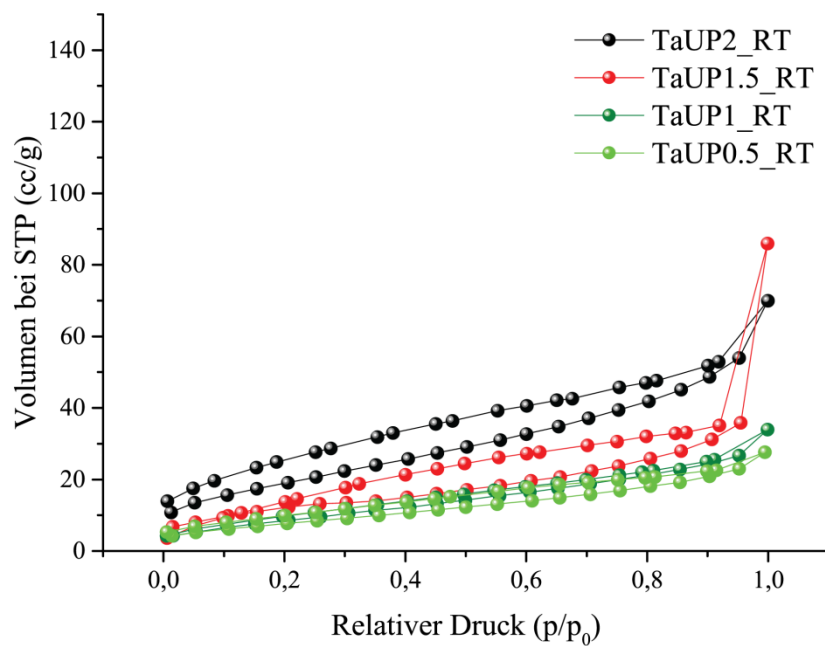


Abbildung A15 Physisorptionsisothermen von Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure und Harnstoff (molares Verhältnis 1:9), die mit verschiedenen Anteilen von Pluronic P123 synthetisiert wurden.

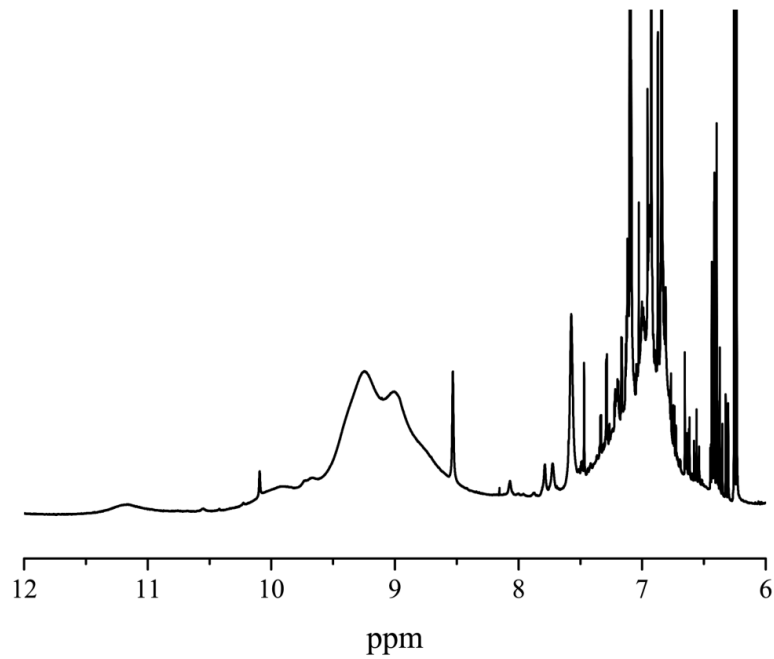


Abbildung A16 Vergrößerte Darstellung des ^1H -NMR im Tieffeldbereich von 6 bis 12 ppm der Probe TaU nach einer thermischen Behandlung von 180 °C.

Tabelle A15 Ermittelte BET-Oberflächen der Proben mit unterschiedlichen Harnstoffanteil in der Vorläufermischung vor und nach der Behandlung in der Kugelmühle.

Probe	BET-Oberfläche vor der Behandlung in der Kugelmühle [m^2/g]	BET-Oberfläche nach der Behandlung in der Kugelmühle [m^2/g]
TaP_O	180	362
TaU1P_O	178	295
TaU5P_O	322	372
TaU9P_O	288	263
TaU13P_O	107	184

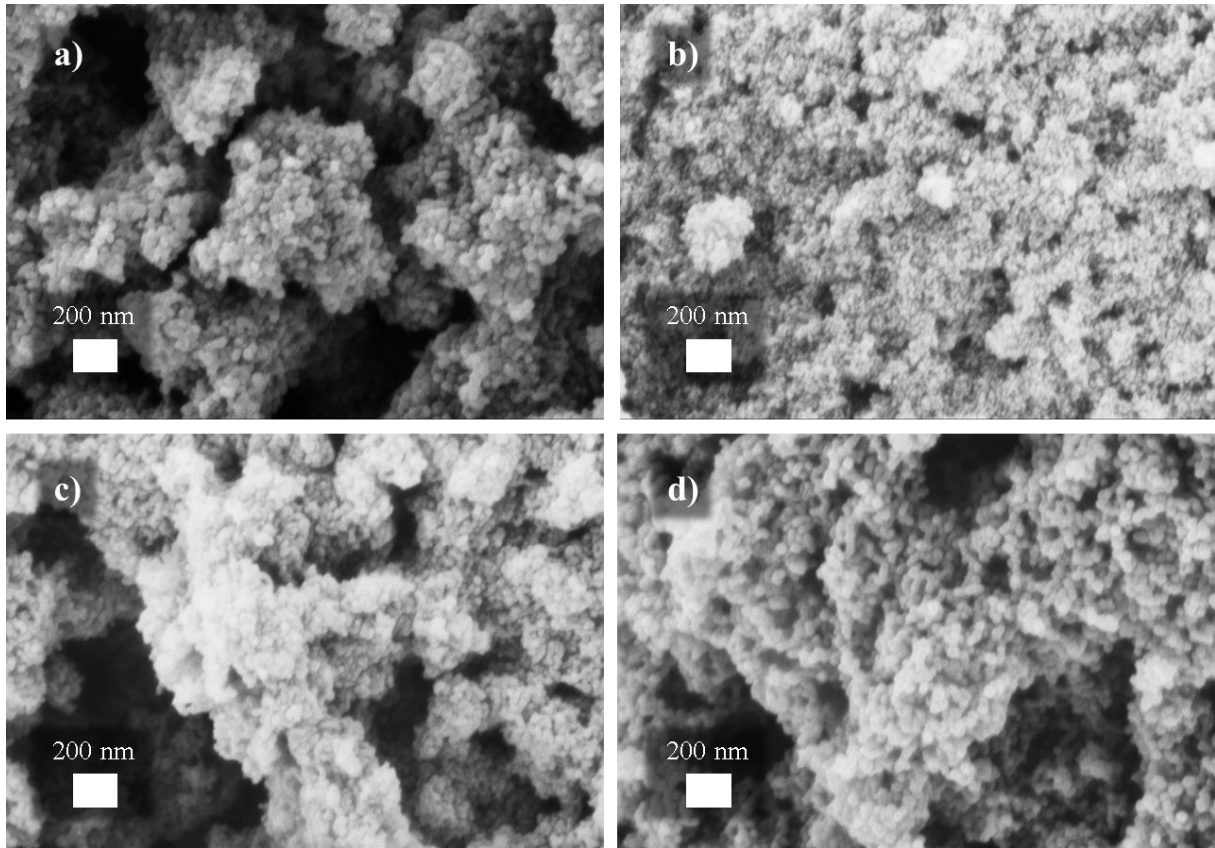


Abbildung A17 REM-Aufnahmen der Proben a) TaU1P_O, b) TaU5P_O, c) TaU9P_O und d) TaU13P_O (Kohlenstoffpartikel aus verschiedenen Ausgangsmischungen synthetisiert)

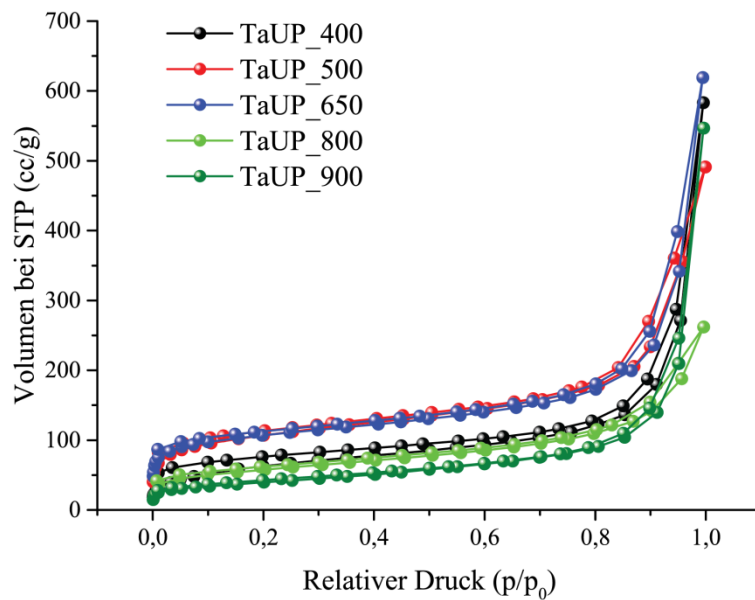


Abbildung A18 Isothermen von Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure und Harnstoff (Molare Mischung 1:9), die bei unterschiedlichen Karbonisierungstemperaturen synthetisiert wurden.

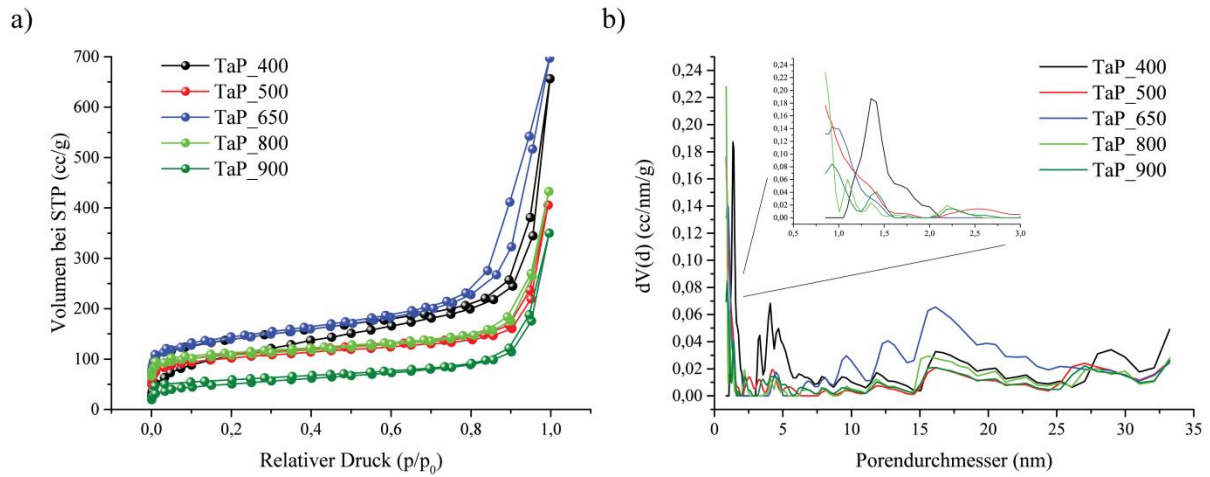


Abbildung A19 a) Isothermen von Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure, die bei unterschiedlichen Karbonisierungstemperaturen synthetisiert wurden und b) deren berechnete Porengrößenverteilungen (QSDFT, Adsorptionsbranch).

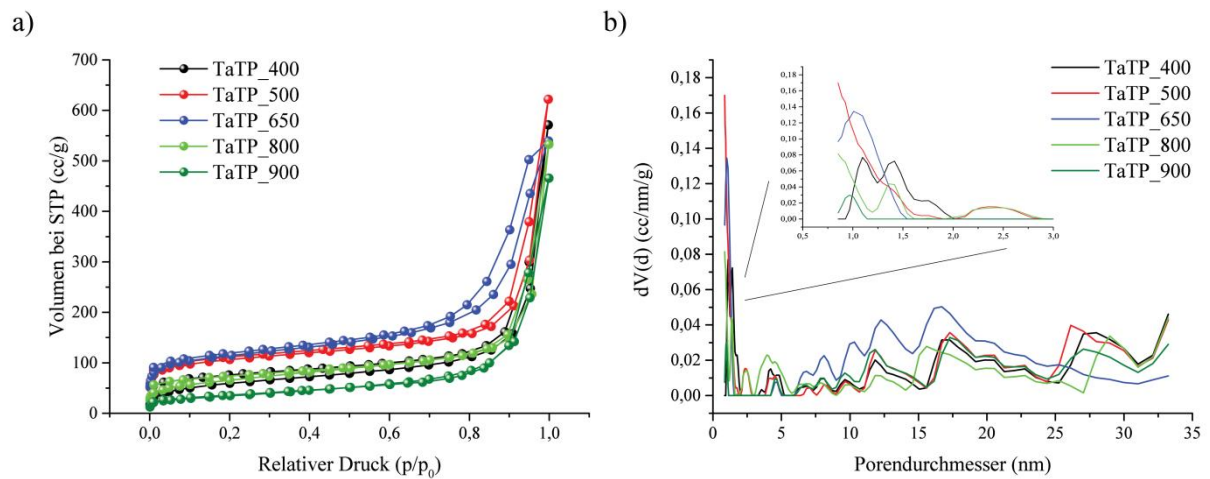


Abbildung A20 a) Isothermen von Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure und Thioharnstoff (Molare Mischung 1:9), die bei unterschiedlichen Karbonisierungstemperaturen synthetisiert wurden und b) deren berechnete Porengrößenverteilungen (QSDFT, Adsorptionsbranch).

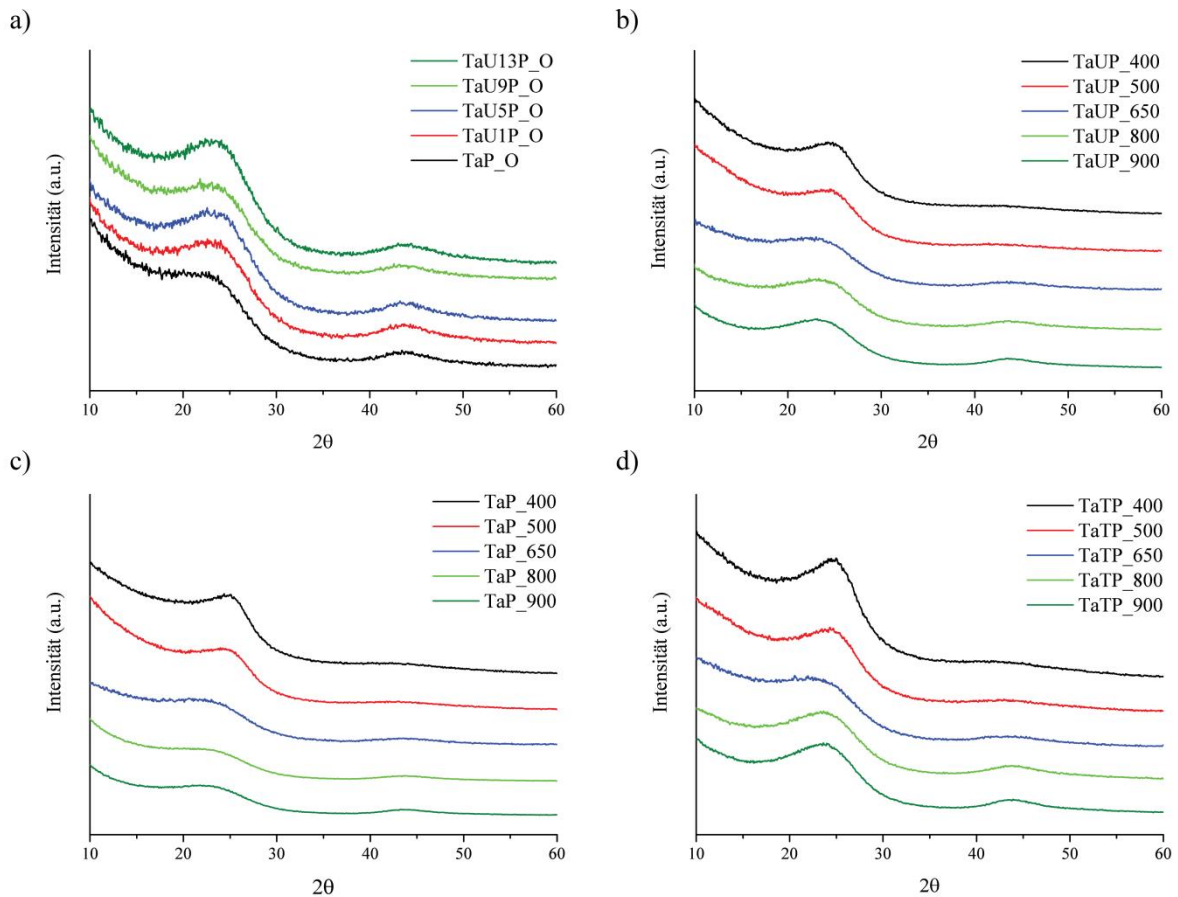


Abbildung A21 XRD-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure a) mit variiertem Harnstoffanteil in der Ausgangsmischung b) mit Harnstoff (molares Verhältnis 1:9) unter Anwendung verschiedener Karbonisierungstemperaturen c) unter Anwendung verschiedener Karbonisierungstemperaturen d) mit Thioharnstoff (molares Verhältnis 1:9) unter Anwendung verschiedener Karbonisierungstemperaturen.

Tabelle A16 Schmelzpunkte verschiedener eutektischer Alkalisalzmischungen mit ZnCl_2 (Von Referenz ²⁴).

Salz/Eutektikum	Schmelzpunkt [°C]
ZnCl_2	318
$\text{LiCl}/\text{ZnCl}_2$	290
$\text{NaCl}/\text{ZnCl}_2$	270
KCl/ZnCl_2	230

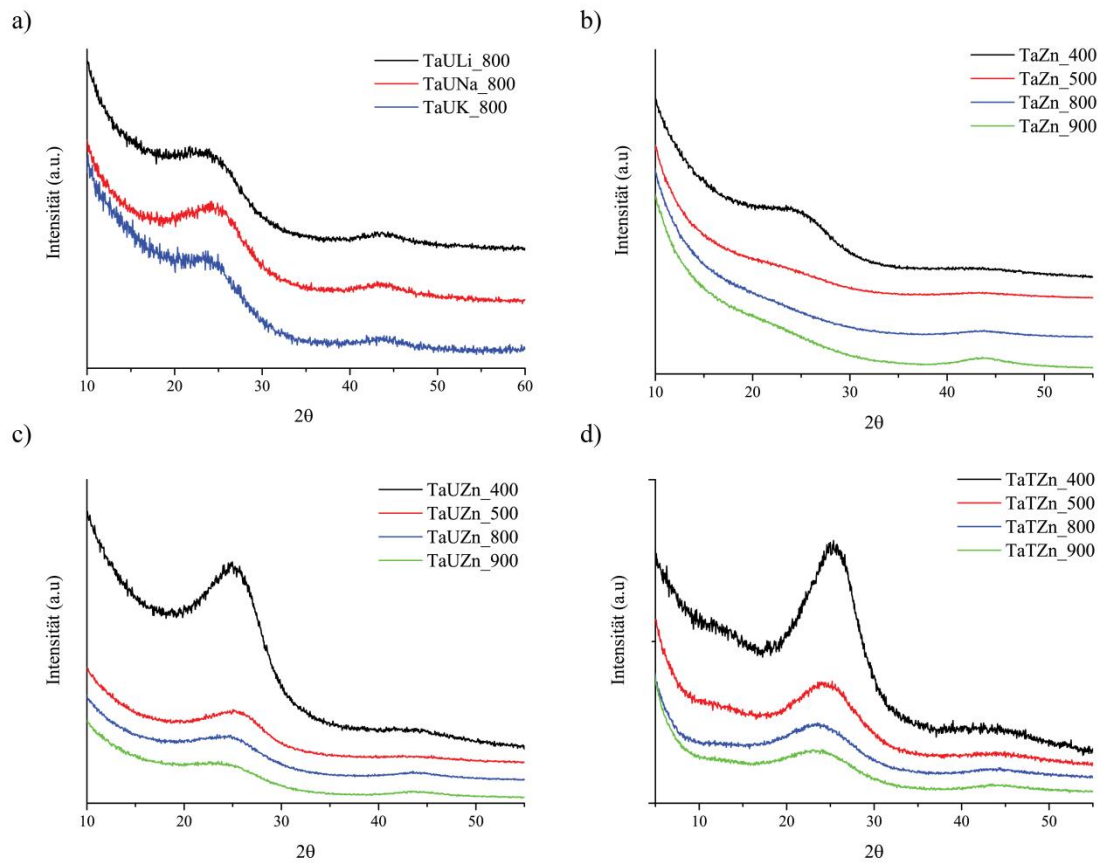


Abbildung A22 XRD-Aufnahmen von Kohlenstoffpartikeln aus Tanninsäure a) synthetisiert mit verschiedenen eutektischen Salzmischungen und Harnstoffzusatz, b) ionothermal mit ZnCl_2 templatiert, c) und Harnstoff ionothermal mit ZnCl_2 templatiert, d) und Thioharnstoff ionothermal mit ZnCl_2 templatiert.

Zusätzliche Ergebnisse der ICP-OES-Messungen (Zn^{2+}): TaTZn_400: 1.2 mg/g; TaTZn_500: 5.67 mg/g; TaTZn_800: 19 mg/g; TaTZn_900: 17 mg/g.

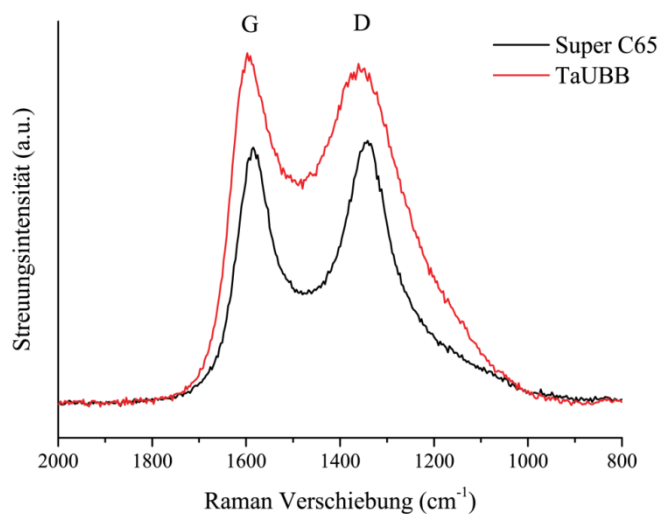


Abbildung A23 Raman-Spektren der Leitrußproben TaUBB und Super C65 (Timcal® Super C65).

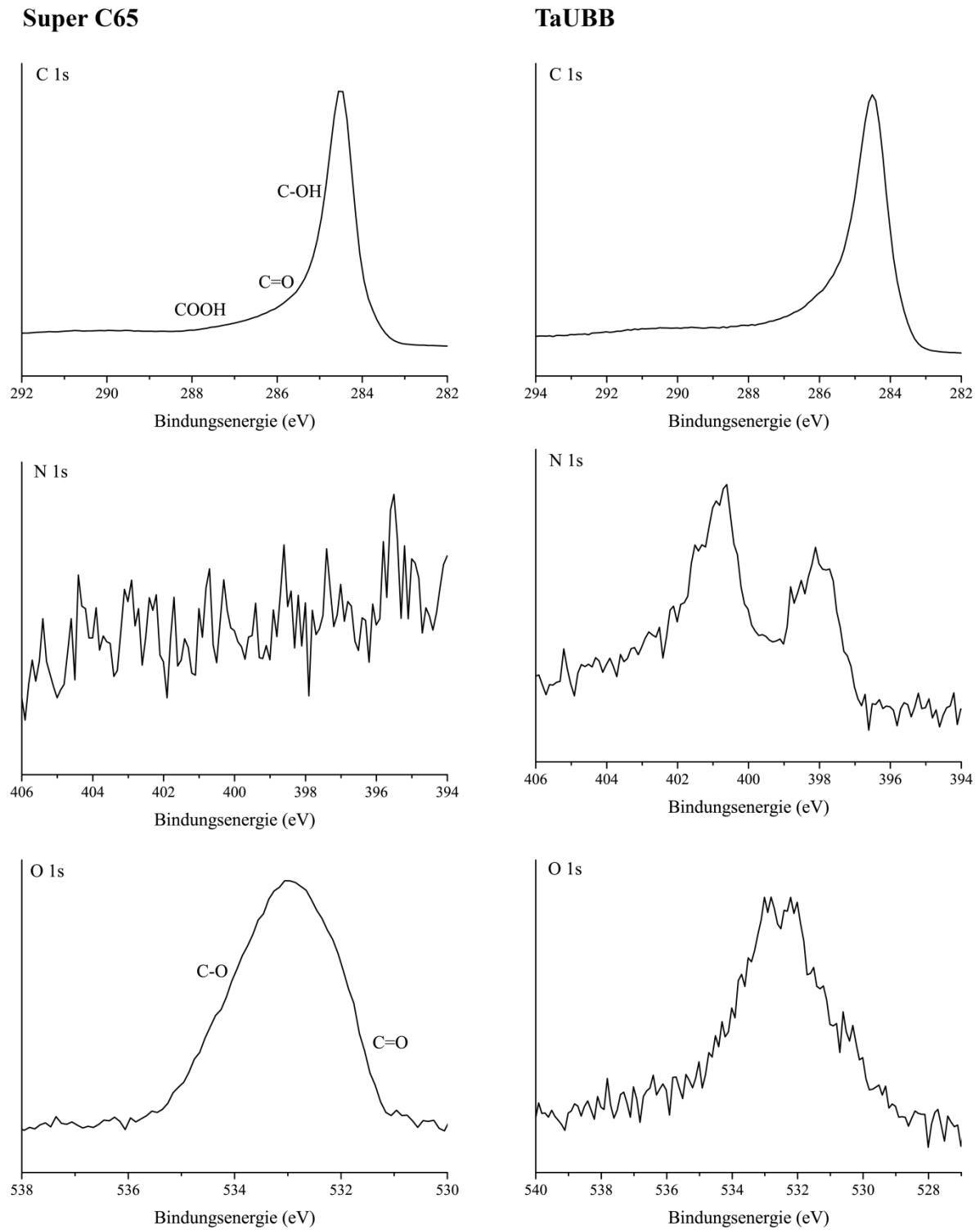


Abbildung A24 Linke Seite: XPS-Spektren des kommerziellen Leitrußes Super C65 in den wichtigsten Abschnitten; Rechte Seite: XPS-Spektren der Leitrußprobe TaUBB in den wichtigsten Abschnitten.

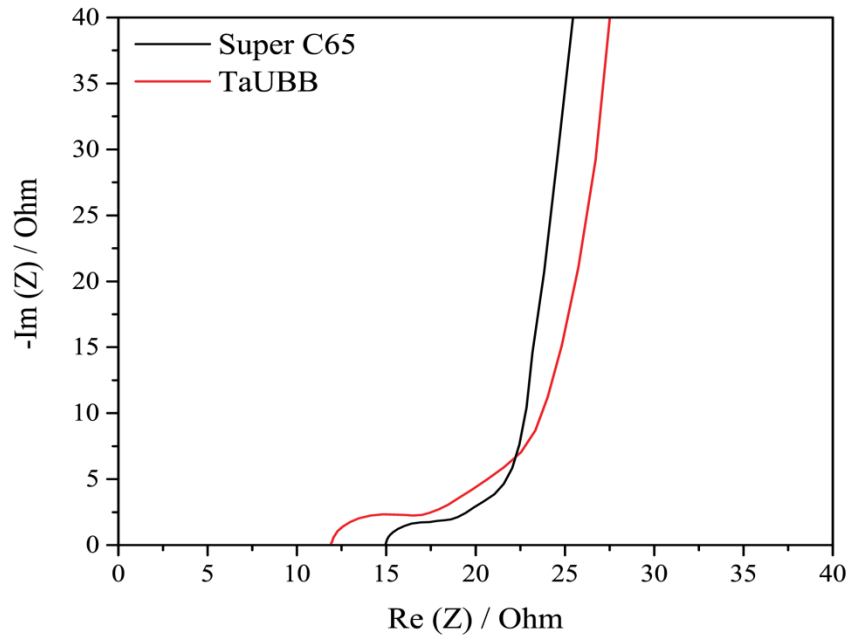


Abbildung A25 Impedanzmessungen von Elektroden mit Super C65 und TaUBB mit 1 M LiPF₆ Lösung in Ethylencarbonat:Dimethylencarbonat.

Tabelle A17 Resultate der elementaren Untersuchungen der Kohlenstofffilmprobe TaU_40%_6000 per Elementaranalyse, XPS und EDX.

Methode	Elementare Zusammensetzung [wt%]			
	C	H	N	O
Elementaranalyse	59.6	3.6	0.4	-
XPS	81	-	0	14
EDX (Substrat: Platin)	89.8	-	0	3.1

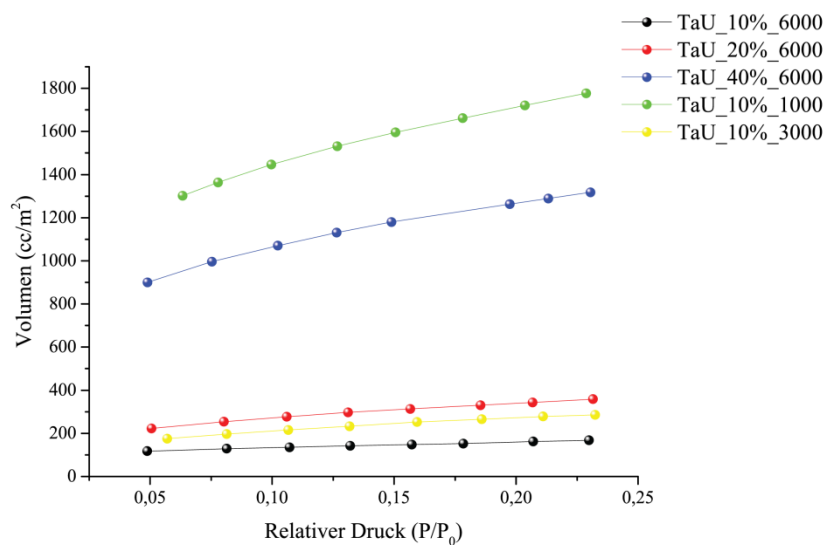


Abbildung A26 Kryptonadsorptionsisothermen von Kohlenstofffilmen hergestellt bei verschiedenen Stammlösungskonzentrationen und Rotationsgeschwindigkeiten (Substrat: Glas)

I.IV Publikationsliste

„Cubism“ on the Nanoscale: from Squaric Acid to Porous Carbon Cubes

Christian Mbaya Mani, Thomas Berthold, Nina Fechner

Small, 2016

Tunable nitrogen-doped carbon nanoparticles from tannic acid and urea and their potential for sustainable soots

Thomas Berthold, Claudia Ramirez Castro, Martin Winter, Gerhard Hoerpel, Mert Kurttepli, Sara Bals, Markus Antonietti and Nina Fechner

Chemistry of Nanomaterials for Energy, Biology and more (Accepted)

Functional Porous Carbon Nanospheres from Sustainable Precursors for High Performance Supercapacitors

Girum Ayalneh Tiruye, David Munoz-Torrero, Thomas Berthold, Markus Antonietti, Nina Fechner, Rebeca Marcilla

Journal of Materials Chemistry A (Accepted)

Kraft Lignin as Electrode Material for Sustainable Electrochemical Energy Storage

Saowaluk Chaleawler-umpon, Thomas Berthold, Xuewan Wang, Markus Antonietti, Clemens Liedel

Advanced Materials Interfaces (Submitted)

I.V Eigenständigkeitserklärung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum zwischen Oktober 2014 und Juni 2017 am Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung unter Betreuung von Prof. Dr. Dr. h.c. Markus Antonietti.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt wurde, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet wurden und diese bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht wurde.

Thomas Berthold

Potsdam, 20.06.2017