

- [140] L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, N. K. Baranetskaya, V. I. Zdanovich, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 297.
- [141] T. C. Flood, E. Rosenberg, A. Sarhangi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4334.
- [142] M. L. H. Green, L. C. Mitchard, W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2929.
- [143] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) C 39.
- [144] a) H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C 59; b) H. Kletzin, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe H. Kletzin, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [145] a) H. Werner, J. Gotzig, *Organometallics* 2 (1983) 547; b) J. Gotzig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [146] H. Werner, J. Wolf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 296.
- [147] H. Werner, H. Kletzin, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) 289.
- [148] W. Hofmann, H. Werner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 119.
- [149] H. Kletzin, H. Werner, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1983) 46.
- [150] J. C. Hayes, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5570.
- [151] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 117.
- [152] H. Werner, R. Werner, C. Burschka, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [153] a) I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2024; b) A. N. Nesmeyanov, N. A. Volkenau, L. S. Shilovtseva, V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) 365.
- [154] R. Werner, H. Werner, *Chem. Ber.* 116 (1983), im Druck.
- [155] M. Brookhart, W. Lamanna, W. R. Pinhas, *Organometallics* 2 (1983) 638.
- [156] M. I. Bruce, I. B. Tomkins, F. S. Wong, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 687.
- [157] T. A. Albright, R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch: P. Hofmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 536.
- [158] R. Hoffmann, persönliche Mitteilung (7. Juni 1976).
- [159] R. G. Pearson, P. E. Figdore, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1541.
- [160] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* 77 (1977) 313.
- [161] W. Hofmann, Dissertation, Universität Würzburg 1980.
- [162] a) H. Werner, W. Hofmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 158; b) H. Werner, W. Hofmann, R. Zolk, L. F. Dahl, J. Kocal, A. Kühn, *Organometallics*, im Druck.
- [163] B. Klingert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C 47.
- [164] W. Hofmann, H. Werner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1014.
- [165] a) R. Zolk, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C 53; b) H. Werner, B. Klingert, R. Zolk, noch unveröffentlicht.
- [166] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York 1980; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, Kap. 29; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York 1980.
- [167] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 352.
- [168] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3723.
- [169] W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics* 2 (1983) 562.
- [170] a) H. Werner, Hauptvortrag XII. Sheffield-Leeds International Symposium on Organometallic, Inorganic and Catalytic Chemistry, Sheffield 28. März 1983; b) H. Kletzin, H. Werner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 873.

Elektrochemie schwarzer Kohlenstoffe

Von Jürgen O. Besenhard* und Heinz P. Fritz

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Kohlenstoff-„Modifikationen“ zeigen – sofern sie überwiegend die Schichtstruktur des Graphits aufweisen – 1) elektronische Leitfähigkeit, 2) die Fähigkeit, Ionen oder Moleküle zwischen die Schichten des Gitters einzulagern, und 3) die Fähigkeit, über funktionelle Gruppen ihrer Oberflächen (im wesentlichen der Schichtränder) zu reagieren. Dem ersten Aspekt verdanken sie ihre Anwendung als „inertes“ Elektrodenmaterial; darauf sei hier nicht näher eingegangen. Die Kombination der Punkte 1) und 2) eröffnet die Möglichkeit der elektrochemischen Intercalation, deren Grundlagen, Methodik und Anwendungen vorgestellt werden. Neben der Bildung von Graphitsalzen wird auch die von Graphitoxid beschrieben; weiterhin werden die Methoden zur Untersuchung solcher Produkte referiert. Auch die funktionellen Gruppen – nach 3) – lassen sich elektrochemisch umsetzen. Aktuelle Untersuchungen betreffen Elektroden aus chemisch modifiziertem Kohlenstoff, Oberflächenoxide und -fluoride sowie die Oberflächenoxidation von Kohlenstoff-Fasern im Hinblick auf den technischen Einsatz in Verbundwerkstoffen. Eine Fülle weiterer Anwendungsmöglichkeiten zeichnet sich ab.

1. Vorbemerkungen

„Schwarze Kohlenstoffe“ klingt für Molekülchemiker, die an präzise differenzierende Nomenklatur gewöhnt sind, wohl reichlich alchimistisch. Diese trivial-phänomenologische Bezeichnungsweise ist aber der kleinste gemeinsame Nenner für all jene vielfältigen Erscheinungsformen des

elementaren Kohlenstoffs, die zumindest überwiegend graphitartige *Schichtstruktur* und damit auch eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen – Kohlenstoff ist ja wie kein anderes Element in nahezu beliebiger Abstufung der strukturellen Ordnung und der Morphologie verfügbar, etwa von streng dreidimensional geordnetem Graphit bis hin zu röntgenamorphem Glaskohlenstoff^[1–4].

Ziel dieses Beitrags ist es, die Chemie *von* und nicht *an* Kohlenstoff-Elektroden vorzustellen – Reaktionen an „inerten“ Kohlenstoff-Elektroden bleiben somit ausgeklammert.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Besenhard, Prof. Dr. H. P. Fritz
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Chemie und Elektrochemie des schwarzen Kohlenstoffs werden durch zwei Reaktionstypen geprägt, durch Einlagerungs- oder Intercalationsreaktionen und durch Oberflächenreaktionen.

Bei den *Intercalationsreaktionen* treten Kationen oder Anionen und häufig auch noch solvatisierende Neutralmoleküle zwischen die graphitähnlich angeordneten Kohlenstoff-Ebenen, wobei sich deren Abstand vergrößert. Da die intercalierten Ionen in der Regel von zwei einander genau gegenüberstehenden Kohlenstoff-Ebenen eingeschlossen sind ($\alpha\alpha$ -Schichtung) und sich überdies vorzugsweise im Mittelpunkt der Kohlenstoff-Sechsecke aufhalten, drängt sich eine Analogie zu Metalloenen und Aren-Metall-Komplexen auf. Es muß aber eingeschränkt werden, daß es trotz erheblicher Bemühungen^[5-10], zum Teil auch mit Hilfe der Elektrochemie^[11,12], nie gelungen ist, Graphit-Intercalate mit den für die Metalloen-Chemie typischen Übergangselementen zu erhalten.

Zum Thema Graphit-Intercalation gibt es mehrere, zum Teil sehr aktuelle und spezialisierte Übersichten (vgl. Tabelle 1), in denen allerdings der gerade in den letzten Jahren rasch angewachsene Bereich „Elektrochemie“ meist nicht oder nur am Rande behandelt wird. Außerdem ist die Anwendung von Graphit-Verbindungen als „molekular verpackte Reagentien“^[13-17], aber auch in der heterogenen Katalyse^[18-22] (insbesondere die stereospezifische anionische Polymerisation durch Alkalimetall-Graphite^[23,24]) schon ausführlich referiert worden.

Tabelle 1. Übersichten und gut zugängliche neuere Konferenzbände zum Thema „Graphitintercalation“.

| Jahr | Schwerpunkt/Konferenzthema | Lit. |
|------|--|------|
| 1959 | Chemie, Eigenschaften | [25] |
| 1959 | Chemie, Eigenschaften | [26] |
| 1960 | Chemie, Eigenschaften | [27] |
| 1960 | Chemie, Eigenschaften | [28] |
| 1965 | Chemie, Eigenschaften | [29] |
| 1976 | Chemie, Eigenschaften | [30] |
| 1977 | Reaktionsmechanismen | [31] |
| 1978 | Elektrische Leitfähigkeit | [32] |
| 1979 | Elektrische Leitfähigkeit | [33] |
| 1979 | Physikalische Eigenschaften | [34] |
| 1979 | Chemie, Eigenschaften | [35] |
| 1979 | Struktur | [36] |
| 1979 | Optische Spektroskopie | [37] |
| 1980 | Chemie | [38] |
| 1981 | Eigenschaften | [39] |
| 1981 | Präparation, Struktur, optische Spektroskopie, elektrische Leitfähigkeit | [40] |
| 1982 | Elektrochemische Anwendungen | [41] |
| 1982 | Optische Spektroskopie | [42] |
| 1982 | Struktur | [43] |
| 1982 | Chemie, Fluorverbindungen | [44] |
| 1983 | Chemie, Eigenschaften | [45] |
| 1977 | „Intercalation Compounds of Graphite“ | [46] |
| 1979 | „Layered Materials and Intercalates“ | [47] |
| 1980 | „Intercalation Compounds of Graphite“ | [48] |
| 1980 | „Physics and Chemistry of Layered Materials“ | [49] |
| 1982 | „Intercalated Graphite“ | [50] |
| 1983 | „Intercalation Compounds of Graphite“ | [51] |

Oberflächenreaktionen von schwarzem Kohlenstoff sind im allgemeinen Reaktionen von C-Atomen an Schichtenden oder anderen Gitterdefekten, oder es sind Reaktionen von funktionellen Gruppen, die an solche C-Atome gebunden sind. Große Effekte sind daher nur an mikrokristalli-

nen Kohlenstoff-Materialien zu erwarten. Auf den Basisflächen wird dagegen im wesentlichen nur physikalische Adsorption beobachtet^[52], die wegen ihrer Regelmäßigkeit von gewissem Interesse ist (vgl. z. B. ^[53-57]).

Die klassische Chemie der funktionellen Gruppen auf Kohlenstoff ist ebenfalls schon zusammenfassend dargestellt worden^[58-61]. Einige jüngere Arbeiten behandeln vor allem die Funktionalisierung von Kohlenstoff-Fasern für Verbundwerkstoffe^[62-69]. Daneben gibt es noch eine Fülle von Arbeiten über Eigenschaften, Anwendung und Herstellung von Aktivkohlen und Rußen.

Auch die elektrochemischen Oberflächenstudien bis ca. 1975^[70,71] und außerdem einige Entwicklungen auf dem Gebiet der „chemisch modifizierten“ Kohlenstoff-Elektroden^[72-74] wurden bereits umfassend referiert.

Hier werden daher nur neuere Ergebnisse aus den Bereichen „chemisch modifizierte Elektroden“ und „elektrochemische Oberflächenoxidation von Kohlenstoff-Fasern“ zusammengestellt.

2. Historisches

Das Elektrodenmaterial Kohlenstoff beschäftigt die Elektrochemiker schon seit sehr langer Zeit – freilich nicht mit dem Ziel, Einlagerungs- und Oberflächenverbindungen zu erhalten. Kohlenstoff war und ist interessant als ein – in Anbetracht seiner thermodynamischen Daten – erstaunlich „inertes“ Elektrodenmaterial, das vor allem für Anoden in korrosiven Medien benutzt wurde (z. B. Produktion von Cl_2 , ClO_3^- , Schmelzelektrolyse von Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden) und zum Teil auch noch benutzt wird. Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß die ersten beiläufigen Berichte über Reaktionen von Kohlenstoff-Anoden zu Einlagerungsverbindungen (z. B. in HClO_4 ^[75] oder HNO_3 ^[76]) oder zu Oberflächenverbindungen (z. B. in $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ^[77]) im Tenor eher klagend waren.

Des weiteren haben sich Elektrochemiker seit mehr als 100 Jahren herausgefordert gefühlt von der Aufgabe, Kohlenstoff direkt als Brennstoff in elektrochemischen Zellen mit O_2 -Kathoden zu benutzen. Bemühungen, solche Brennstoffzellen aufbauend auf Untersuchungen von A. C. Becquerel (1855)^[78], Ostwald (1894)^[79] und anderen (vgl. ^[80]) vor allem in alkalischen Elektrolyten bei höheren Temperaturen zu verwirklichen, scheiterten immer wieder. In neuerer Zeit wird daher versucht, durch Kohlevergasung gewonnenes H_2 und CO in konventionellen Brennstoffzellen zu oxidieren^[80,81].

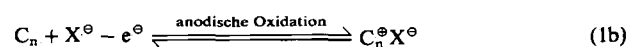
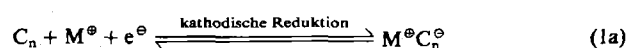
Elektroorganische Synthesen unter Verbrauch der Kohlenstoff-Elektroden haben ebenfalls eine sehr lange Tradition. Beispiele hierfür sind die Herstellung von Harnstoff (C-Anoden in wäßrigem NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ^[82,83]) oder von Mellitsäure (C-Anoden in alkalischer Lösung^[84]). O_2 , CO und CO_2 wurden als wesentliche Nebenprodukte bei Elektrolysen an Kohlenstoff-Anoden in sauren und alkalischen, wäßrigen Lösungen schon früher erkannt^[85,86], während man größere Moleküle, z. B. H_2CO oder $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ ^[87], allenfalls in Spuren fand. Bei der Elektrolyse wäßriger Braunkohle-Suspensionen läßt sich die Kohle in mehr oder weniger guter Ausbeute reduktiv in lösliche Verbindungen umwandeln^[88]; dabei wurden aromatische Verbindungen wie Benzoesäure oder Brenzcate-

chin sowie niedermolekulare organische Säuren wie Bernsteinsäure, Malonsäure oder Oxalsäure gebildet. Die Glimmlicht-Elektrolyse wäßriger Graphit-Suspensionen (20–25 g Graphit/100 mL) in 1 N LiOH ergab neben CO, CO₂ und CH₄ vor allem H₂^[89].

3. Elektrochemische Intercalation

3.1. Grundvorstellungen

Elektrochemische Intercalationsreaktionen sind Elektronen/Ionen-Transferreaktionen^[90–96]. Gast-Ionen (Kationen M⁺ bzw. Anionen X[−]) schieben sich (bei der kathodischen Reduktion bzw. anodischen Oxidation der Kohlenstoff-Elektrode) in die van-der-Waals-Lücken zwischen den Kohlenstoff-Schichten ein und erweitern den Schichtabstand. Die (negativen bzw. positiven) Gegenladungen werden vom Kohlenstoff-Wirtgitter aufgenommen.



Voraussetzung für diesen Reaktionsmechanismus ist Elektronenleitung in C_n und „Mischleitung“, d.h. Elektronen- und M⁺- bzw. X[−]-Leitung in M⁺C_n[−] bzw. C_n⁺X[−].

Außerdem muß die Wirtgittermatrix C_n nicht nur sterisch, sondern auch elektronisch die Aufnahme von Gast-Ionen ermöglichen, d.h. über eine entsprechende Struktur der Energiebänder verfügen. Über Bandstrukturen von Graphit-Verbindungen gibt es zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen (z. B. ^[32,40,97–105]). Qualitativ ist zu sagen, daß die für die Elektronenaufnahme bzw. -abgabe verfügbaren Bänder recht hoch bzw. tief liegen und somit Phasen M⁺C_n[−] bzw. C_n⁺X[−] stark reduzierenden bzw. oxidierenden Charakter haben. Folglich sind sie nur mit reduktionsstabilen Kationen M⁺ (z. B. Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen) bzw. oxidationsstabilen Anionen (z. B. ClO₄[−], Tetra- und Hexafluor-Anionen) zugänglich.

Intercalationsreaktionen vom Typ (1a) und (1b) sind im Idealfall reversibel und außerdem „topotaktisch“, d.h. in ihrem Verlauf ändert sich zwar der Abstand zwischen den Kohlenstoff-Schichten, aber die Anordnung der C-Atome in diesen Schichten bleibt praktisch gleich. Die elektrochemische Intercalation führt allerdings nur in Ausnahmefällen zu binären Phasen M⁺C_n[−] bzw. C_n⁺X[−], z. B. bei der reduktiven Intercalation von Kationen aus festen^[106], polymeren^[107] oder schmelzflüssigen^[108,109] Elektrolyten. In der Regel entstehen hingegen ternäre Phasen M⁺(solv)_yC_n[−] oder C_n[−](solv)_yX[−], weil das in der Elektrolytlösung vorhandene polare Solvens mit aufgenommen wird.



Nach dem Ausmaß der Solvation kann man zwei- und dreidimensional solvatisierte Phasen unterscheiden (vgl. Fig. 1).

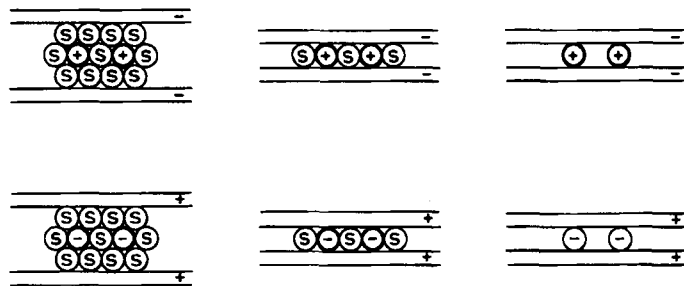


Fig. 1. Schematische Darstellung drei- und zweidimensional solvatisierter sowie unsolvatisierter Kationen- und Anionen-Intercalationsverbindungen; S = Solvens.

Bei den zweidimensionalen Solvaten kann entweder der Raumbedarf der Solvensmoleküle, z. B. in K(THF)₁C₂₄ (THF = Tetrahydrofuran)^[110] oder in Na(DME)₂C₃₂ und K(DME)₂C₃₂ (DME = 1,2-Dimethoxyethan)^[111], oder der der Ionen den Schichtabstand bestimmen. Letzteres gilt z. B. für C_n(NM)₂PF₆ oder C_n(NM)₂AsF₆ (NM = Nitromethan)^[112,113], deren Schichtabstände etwa ebenso groß wie in den unsolvatisierten Phasen C_nPF₆ bzw. C_nAsF₆ sind (vgl. Abschnitt 3.5). Gelegentlich werden auch noch andere Formen der Solvation diskutiert, z. B. „einseitige“ Solvation wie bei den Benzol-solvatisierten Phasen K(Bz)₂C_n, bei der die eingelagerten Ionen nur von einer der beiden Kohlenstoff-Ebenen durch ein Solvensmolekül getrennt sind^[114–117]. Die Beweglichkeit der Ionen und Solvensmoleküle in den ternären Phasen ist allerdings schon bei Raumtemperatur so groß, daß das Bild der „geschmolzenen Intercalatschicht“ im allgemeinen zutrifft.

Selbstverständlich können alle hier angeführten Typen von Graphit-Verbindungen nicht nur durch kathodische Reduktion bzw. anodische Oxidation, sondern auch mit chemischen Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln synthetisiert werden. Die elektrochemische Methode hat aber gravierende Vorteile^[118]:

- die Präparate sind frei von Verunreinigungen durch das Reduktions- bzw. Oxidationsmittel,
- der Reduktions- bzw. Oxidationsgrad kann eingestellt werden,
- die Reaktionsgeschwindigkeit kann eingestellt werden^[*],
- über das elektrochemische Potential kann die Thermodynamik des Intercalationsvorganges beobachtet werden,
- über die Korrelation von Strom, Potential und Zeit lassen sich kinetische Effekte – zumindest qualitativ – studieren.

Diesen Vorteilen steht ein Nachteil gegenüber: Die Übertragung in einen größeren Maßstab – das „scaling up“ – ist bei der elektrochemischen Intercalation schwierig, da eine große Anzahl kleiner Partikeln in elektronischen Kontakt gebracht werden muß. Dies ist aber durchaus möglich, z. B. durch Druck^[119], in Fließbettelektro-

[*] Die Kristallinität von Intercalationsverbindungen – nicht nur solcher des Kohlenstoffs – kann über die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend beeinflusst werden. Dies zeigte sich z. B. beim Studium der Sprungtemperaturen supraleitender Phasen K₄(H₂O)₂TaS₂, die auf verschiedene Weise hergestellt wurden [121].

den^[120] oder mit „Röhrelektroden“ (Suspensionen der umzusetzenden Partikeln, die durch Netzelektroden gerührt werden).

Die Intercalation von Graphit ist dadurch gekennzeichnet, daß bei niedriger Konzentration der Gäste in *regelmäßiger* Folge Schichtlücken unbesetzt bleiben (= Stufenbildung). In Verbindungen der Stufe s sind nächst-benachbarte Gast-Schichten durch jeweils s Kohlenstoff-Schichten getrennt; gebrochene s -Werte (z. B. 1.5) bezeichnen alternierende Schichtfolge (z. B. Gast – $1 \times C$ – Gast – $2 \times C \dots$). Röntgenographisch lassen sich Stufen von $s=1$ bis etwa $s=VII$ sicher nachweisen, jedoch sind auch schon wesentlich höhere Stufen postuliert worden. Nach unseren Vorstellungen sind auch in Stufen $s>I$ alle Schichtlücken mit Gästen besetzt, wobei die Gäste jedoch „Inseln“ bilden, die wiederum in Stufen gestaffelt sind^[122] (Fig. 2).

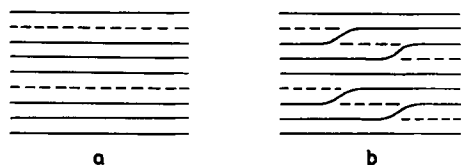


Fig. 2. Klassisches (a) und neueres (b) Modell einer Stufe III; — Kohlenstoff-, --- Gast-Schicht (nach [122]).

Aus strukturell wenig geordneten Kohlenstoff-Materialien lassen sich keine Einlagerungsverbindungen hoher Stufe s herstellen.

Die Verteilung der Gäste in den Schichtlücken kann grundsätzlich „kommensurabel“ oder „inkommensurabel“ sein. In kommensurablen Strukturen ordnen sich die Gäste nach dem „Raster“ der Kohlenstoff-Ebenen, d. h. sie bilden Überstrukturen. Kommensurable Strukturen findet man vor allem bei den binären Verbindungen $M^+C_n^-$, in denen die Metalle in geordneter Weise nur bestimmte Mittelpunkte von Kohlenstoff-Sechsecken besetzen. Mit steigender Temperatur sind Ordnungs-/Unordnungs-Übergänge zu beobachten, die zu inkommensurablen Strukturen führen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Schreibweisen $M^+C_n^-$, $M^+(\text{sol})_yC_n^-$, $C_n^+X^-$, $C_n^+(\text{sol})_yX^-$ nicht vollständige Ladungsübertragung, also die Ionizität $f=1$, unterstellen wollen. Vor allem bei unsolvatisierten oder nur zweidimensional solvatisierten Phasen sind Zweifel an der vollständigen Ladungsübertragung angebracht. Leider ist die Bestimmung von f , obwohl sie mit mehreren unabhängigen physikalischen Methoden möglich ist^[123–125], recht problematisch. In der Literatur finden sich daher stark abweichende Angaben, und zwar sowohl für die C_n^+ (= Acceptor)-Verbindungen (vgl. z. B. ^[126] und ^[127], ferner ^[128, 129]), als auch für die C_n^- (= Donor)-Verbindungen (vgl. z. B. niedrige Werte in ^[130–132] und hohe Werte in ^[133, 134]). Mit zunehmender Verdünnung wird generell steigende Ionizität gefunden.

3.2. Elektrochemische Standardmethoden und ihre Anwendung auf Intercalationsreaktionen

Die Elektrochemie – mit Betonung auf Chemie – hat in den letzten Jahren rasch zunehmende Verbreitung gefun-

den, vor allem aufgrund der Verfügbarkeit relativ billiger kommerzieller Geräte, mit denen sich Strom und Potential genau und bequem einstellen lassen.

Für die Untersuchung von Intercalationsvorgängen haben sich zwei einfache Grundmethoden als nützlich erwiesen, die sich auch für die Herstellung von Intercalationsverbindungen unter definierten Bedingungen eignen, nämlich die kathodische oder anodische Intercalation

- mit konstantem Strom (galvanostatisch) bei gleichzeitiger kontinuierlicher Aufzeichnung des elektrochemischen Potentials des Präparats gegen eine Bezugselektrode und
- mit kontinuierlicher, durch einen Potentialregler (= Potentiostat) aufgezwungener Änderung des elektrochemischen Potentials des Präparats (potentiostatisch) bei gleichzeitiger Aufzeichnung der daraus resultierenden Ströme.

3.2.1. Reaktionsführung mit kontrolliertem Strom (= galvanostatisch)

Im einfachsten Fall wird das Präparat (Arbeitselektrode A) in einer geteilten Zelle (Fig. 3) über eine Gegenelektrode G mit konstantem Strom I belastet; das Potential der Arbeitselektrode wird gegen die Referenzelektrode R mit einem hochohmigen Schreiber registriert (Fig. 4).

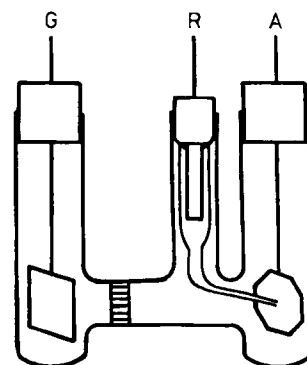


Fig. 3. Geteilte Elektrolysezelle mit Arbeitselektrode A, Referenzelektrode R und Gegenelektrode G.

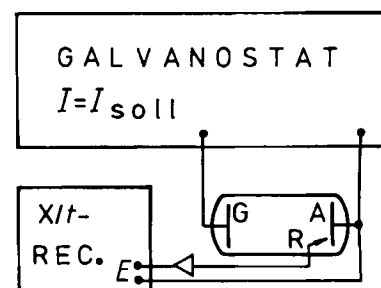


Fig. 4. Prinzip der galvanostatischen Reaktionsführung mit Elektrolysezelle, Galvanostat und X/t-Schreiber mit Impedanzwandler.

Die so erhaltene Meßgröße E' ist jedoch noch kein Gleichgewichtspotential, denn sie enthält noch die Überspannung. Von den Arten der Überspannung (vgl. Lehrbücher der Elektrochemischen Kinetik, z. B. ^[135, 136], auch ^[137–140]) sind bei Intercalationsreaktionen vor allem diejenigen relevant, die durch diffusionsbedingte Konzentrationsgradienten im Festkörper und – insbesondere bei

porösen Elektroden – auch in der Elektrolytphase entstehen ($\eta_{d(\text{fest})}$, $\eta_{d(\text{flüssig})}$). Die Durchtrittsüberspannung η_D ist dagegen im allgemeinen gering.

Unter Berücksichtigung des Ohmschen Spannungsabfalls $I \cdot R$ (R steht für den Elektrolytwiderstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode) läßt sich schreiben

$$E' = E + \eta_{d(\text{fest})} + \eta_{d(\text{flüssig})} + \eta_D + \dots + I \cdot R \quad (3)$$

Eine vollständige Separation der Teil-Überspannungen ist nur bedingt möglich und erfordert hohen meßtechnischen Aufwand (siehe Abschnitt 3.7).

Bei ausreichend geringer Stromdichte^[*] vereinfacht sich Gl. (3) zu $E' \approx E$. Die Berechtigung dieser Annahme ist qualitativ leicht zu verifizieren – z. B. durch gepulste Strombelastung (E'_{belastet} sollte dann von E'_{stromlos} nur wenig abweichen).

Für den Fall der anodischen Intercalation von Graphit bei unveränderlicher Packungsdichte der Anionen in den Schichtzwischenräumen zeigt Figur 5, linke Seite, eine konstruierte Potential-Ladungsumsatz-Kennlinie.

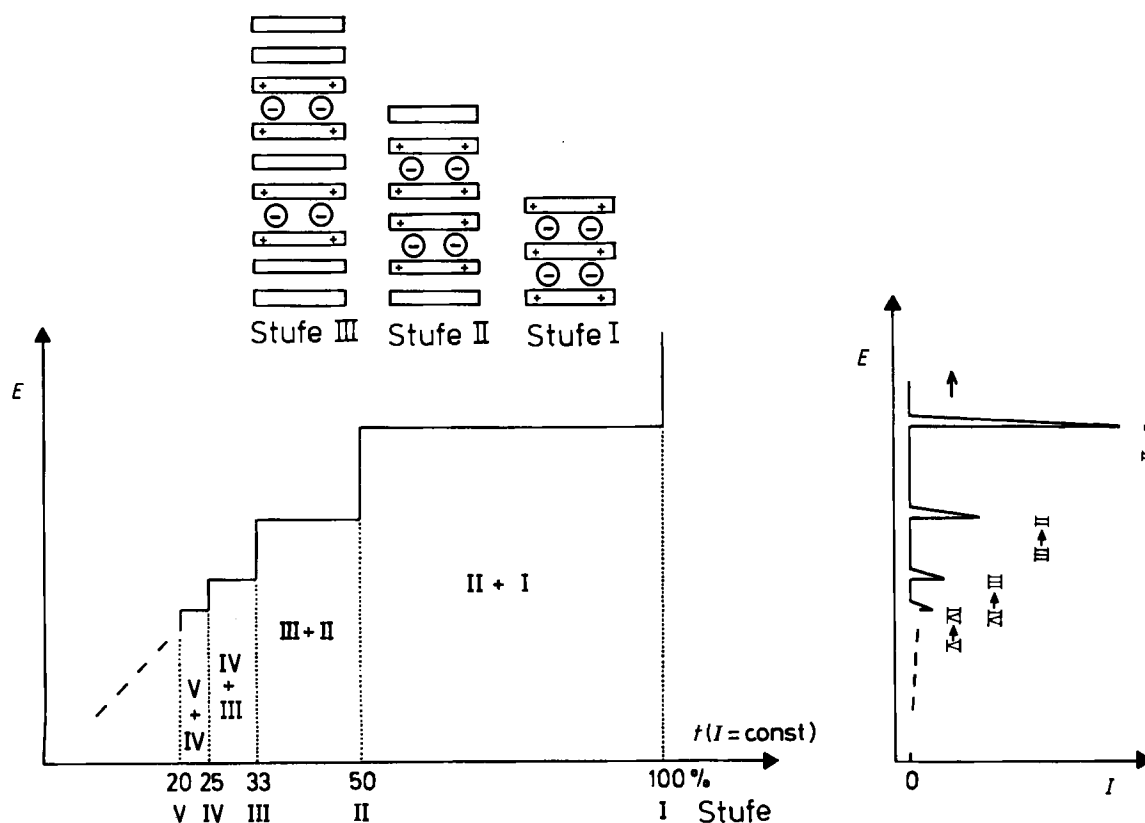


Fig. 5. Elektrochemische Intercalation mit Stufenbildung; links unten: konstruierte E /Ladungsumsatz-Kurve, rechts unten: konstruierte I/E -Kurve für $\Delta E/\Delta t = \text{const.}$

Die Potential-Plateaus entsprechen jeweils zweiphasigen Bereichen (Gemischen zweier benachbarter Stufen) – reine Stufen sind unter der vorausgesetzten strengen Stöchiometrie ein infinitesimaler Grenzfall. Für höhere Stufen s unterscheidet sich das durch die Koexistenz der Stufen

$s+1$ und s festgelegte Potential $E_{(s+1)/s}$ immer weniger vom Potential $E_{s/(s-1)}$.

E /Ladungsumsatz-Kennlinien ermöglichen demnach eine Phasenanalyse und – unter Voraussetzung 100proz. Stromausbeute – die Bestimmung des stöchiometrischen Faktors n der reinen Stufen C_nX . Stromausbeute und/oder Reversibilität der Intercalation lassen sich durch Stromumkehr, d. h. Auslagerung oder „Desintercalation“, überprüfen – im Idealfall erhält man dabei eine Spiegelung der Intercalations-Kennlinie. Für die gezielte Herstellung einer bestimmten Stufe oder Stöchiometrie ist die Aufzeichnung von E oder E' fast unentbehrlich.

3.2.2. Reaktionsführung mit kontrolliertem Potential (= potentiostatisch)

Hier wird üblicherweise, beginnend mit dem Ruhepotential der Arbeitselektrode, d. h. bei $I=0$, das Potential mit konstanter Geschwindigkeit $\Delta E/\Delta t$ verändert und der resultierende Strom aufgezeichnet. Ein elektronischer Potentiostat bringt das Potential der Arbeitselektrode (hoch-

[*] Aufgrund der relativ schnellen Diffusion in hochorientiertem Graphit „vertragen“ Kristallite mit einer Basisfläche von einigen mm^2 durchaus Prismenstromdichten, d. h. Stromdichten bezogen auf die Summe der Prismenseitenflächen, in der Größenordnung von $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

ohmig gegen die Referenzelektrode gemessen) durch Nachregeln von I auf den Sollwert. Diese Methode („linear sweep voltammetry“) entspricht somit der Polarographie (Fig. 6).

Figur 5, rechte Seite, zeigt den zu erwartenden Stromverlauf bei einer Intercalation mit Stufenbildung: Den Potential-Plateaus bei galvanostatischer Reaktionsführung entsprechen hier Strom-Peaks, während beim Überstreichen der zwischen diesen Plateaus liegenden Potentialbereiche kein Strom fließt.

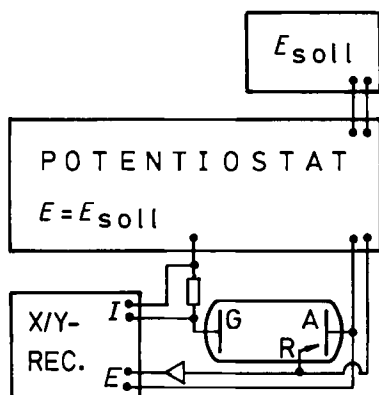


Fig. 6. Prinzip der potentiostatischen Reaktionsführung mit Elektrolysezelle, Potentiostat, Sollspannungsgeber (meist Dreiecksgenerator) und X/Y-Schreiber.

Anschließende Umkehr der Durchlaufrichtung des Potentials (=Cyclovoltammetrie) führt bei reversiblen Reaktionen und bei Reaktionsführung nahe dem Gleichgewicht, d.h. bei ausreichend geringer Durchlaufgeschwindigkeit v des Potentials^[1], zur Spiegelung der Strom-Peaks an der Achse $I=0$.

Die schon genannten Arten der Überspannung führen in der Cyclovoltammetrie zu Peakverbreiterungen mit charakteristischer Form. Für einfache Reaktionen, insbesondere in flüssiger Phase, lassen sich daraus kinetische Parameter bestimmen^[141–144]. Eine ähnlich weitgehende Analyse elektrochemischer Messungen ist auch für Intercalationsreaktionen oder allgemein für Reaktionen von Mischleitern schon mehrfach versucht worden^[145–147]. Problematisch sind jedoch die zahlreichen, experimentell schwer beherrschbaren Parameter, insbesondere bei polykristallinen Elektroden (Orientierung und Größe der Kristallite und Poren, ionische und elektronische interkristalline Orientierung u. a.).

3.3. Galvanostatische und potentiostatische anodische Intercalation von Graphit in H_2SO_4 als Solvens – eine Modellreaktion

Die anodische Oxidation von Graphit zu $C_n(H_2SO_4)_x(HSO_4)_y$ sowie dessen Rückreduktion wurde schon von *Rüdröff* und *Hofmann* beschrieben^[148], die dabei auch schon die stufenweise Veränderung von E verfolgt hatten. Röntgenographische und analytische Daten führten für die Stufe I zur Zusammensetzung $C_{24}(H_2SO_4)_2(HSO_4)$ ^[148, 149], entsprechend einer kommensurablen C_8X -Struktur.

Zahlreiche andere Autoren haben später die Graphit-Oxidation in H_2SO_4 potentiometrisch untersucht^[150–154]. Allgemein wurde ein scharfer Potentialknick bei der Stöchiometrie C_{48}^+ gefunden; es lag daher nahe, den Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und Stufe s mit $C_{24 \times s}^+$ zu beschreiben.

Neuere, mit sehr geringer Stromdichte – also „gleichgewichtsnah“ – an hochorientiertem Pyrographit (HOPG)

durchgeführte Potentialmessungen^[120, 155–159] beweisen jedoch wesentlich kompliziertere Zusammenhänge zwischen Stöchiometrie und Stufe. Diese Untersuchungen am System Graphit/ H_2SO_4 haben Modellcharakter; die daraus gewonnenen Erkenntnisse lassen sich weitgehend verallgemeinern, und zwar sowohl auf andere Graphit-Verbindungen als auch auf die Intercalation anderer Schichtgitter.

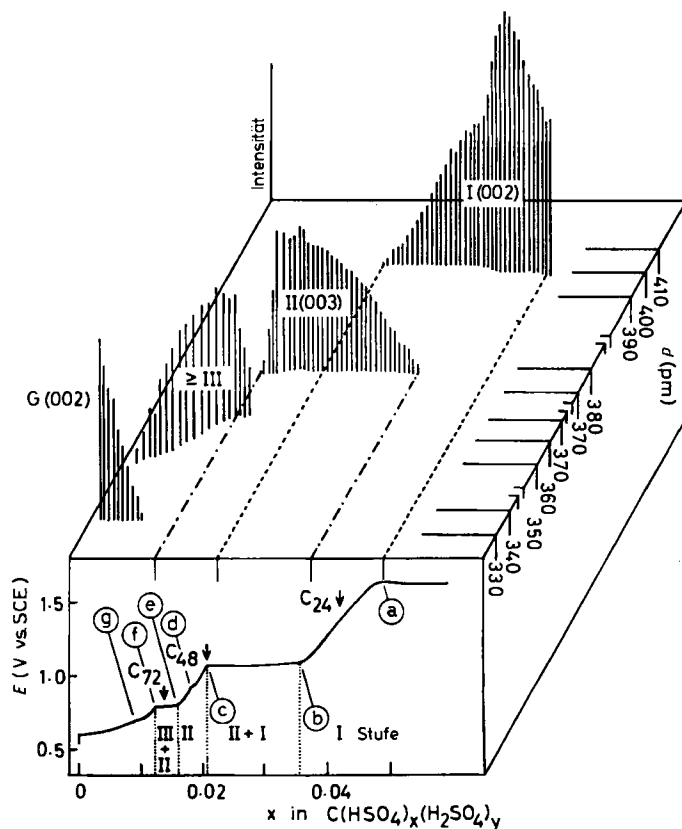


Fig. 7. Gleichgewichtsnah galvanostatische Oxidation von HOPG (hochorientiertem Pyrographit) in 96% H_2SO_4 (Präparat ca. $4 \times 4 \times 0.03$ mm; $I = 15 \mu A$); oben: Schichtabstand und Intensität des jeweils intensivsten 001-Reflexes jeder Stufe, unten: E /Ladungsumsatz-Kurve (Markierungen a–g siehe Text). SCE = gesättigte Kalomel-Elektrode.

Den Potentialverlauf bei der langsamen galvanostatischen Oxidation von HOPG in H_2SO_4 zeigt Figur 7, unten^[1]. Signifikant weichen vom konstruierten Potentialverlauf in Figur 5 (links unten) vor allem die „schrägen“ Potentialbereiche ab, die charakteristisch für einphasige Präparate sind. In einphasigen Graphit-Verbindungen ist die Packungsdichte der intercalierten Ionen variabel, ohne daß es zu einer Änderung der Stufe kommt – daraus folgt zwangsläufig Nichtstöchiometrie und Inkommensurabilität. Das variable elektrochemische Potential in Abhängigkeit von der Ionendichte ist qualitativ ein Analogon zur EMK von Amalgamketten, die vom Konzentrationsterm $\ln c_1/c_2$ bestimmt wird. Eine quantitative Betrachtung unter Berücksichtigung der Aufnahmefähigkeit des Wirtgitters sowohl für die Ionen als auch für die zur Ladungskompensation erforderlichen Elektronen oder Defektelektronen gibt *Armand*^[145, 160].

[*] Gute Auflösung der Peaks wird bei Kristalliten aus hochorientiertem Graphit mit einer Basisfläche von einigen mm^2 erst bei $v < ca. 0.1 V h^{-1}$ erreicht.

[*] Zur Linearisierung der Abszisse werden Phasen $C_n(H_2SO_4)_x(HSO_4)_y$ als $C(HSO_4)_x(H_2SO_4)_y$ dargestellt.

Die aus den Potentialkurven getroffene Zuordnung „einphasig“ oder „zweiphasig“ läßt sich leicht durch Röntgenbeugung bestätigen. In Figur 7 oben sind dazu die stärksten 001-Reflexe^[*] jeder auftretenden Stufe mit ihrer Position und Intensität aufgetragen; die Diffraktogramme wurden in situ mit einer auf ein Zweikreis-Diffraktometer montierten Elektrolysezelle (Fig. 8) aufgenommen. Ähnliche Anordnungen werden auch von anderen Gruppen verwendet (z. B. [161–163]).

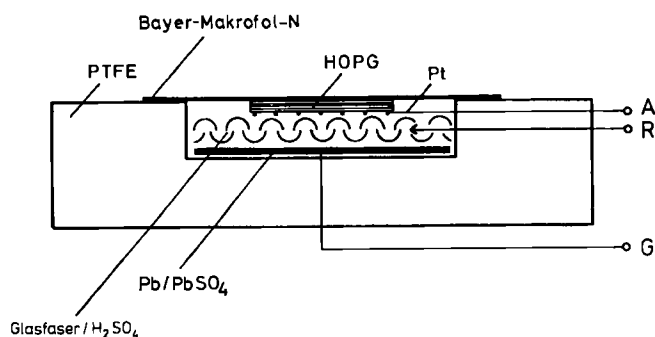


Fig. 8. Elektrolysezelle für Zweikreis-Diffraktometer. PTFE = Polytetrafluor-ethylen.

In Figur 7 ist deutlich erkennbar, daß im einphasigen Bereich der Stufe I (b – a) kein Anteil von Stufe II vorhanden ist, daß im zweiphasigen Bereich der Stufen II + I (c – b) wirklich immer beide Stufen vorhanden sind usw. Die nach dem Modell $n = 24 \times s$ zu erwartende Abfolge der n -Werte (24, 48, 72, ...) wird dagegen eindeutig nicht gefunden – lediglich der Potentialknick bei $n = 48$ paßt in diese Folge. Die tatsächlich beobachteten Potentialknicks (Markierungen a–g) liegen bei folgenden n -Werten (ermittelt aus mehreren Messungen): (a) 21–20/(b) 29–27/(c) 48/(d) 56–54/(e) ca. 60/(f) 84–81/(g) ca. 110.

Zwei aus Figur 7 ersichtliche Besonderheiten sind ein „zusätzlicher“ Potentialknick im scheinbar einphasigen Bereich der Stufe II (d) sowie der mit steigender Anionendichte abnehmende Schichtabstand im einphasigen Bereich der Stufe I.

Zur Absicherung und weiteren Aufklärung solcher kleinen, aber für das Verstehen des Intercalationsvorganges doch wichtigen Effekte hat sich die in-situ-Dilatometrie bewährt. Dabei wird das makroskopische Anschwellen eines Graphitkristalls^[**] vermessen.

In Figur 9 ist unten ein Cyclovoltammogramm von HOPG in H_2SO_4 gezeigt, allerdings in ungewöhnlicher, „aufgeklappter“ Darstellung. Die Querbeziehungen zu Figur 7 unten können anhand der Markierungen a–f leicht erkannt werden.

Für in-situ-Strukturuntersuchungen ist die potentiostatische Reaktionsführung mit linearer Potentialänderung besonders vorteilhaft, da die „informationsarmen“ zweiphasigen Bereiche mit hoher Stromdichte schnell durchlaufen werden, so daß in den einphasigen Bereichen die Auflösung entsprechend höher wird.

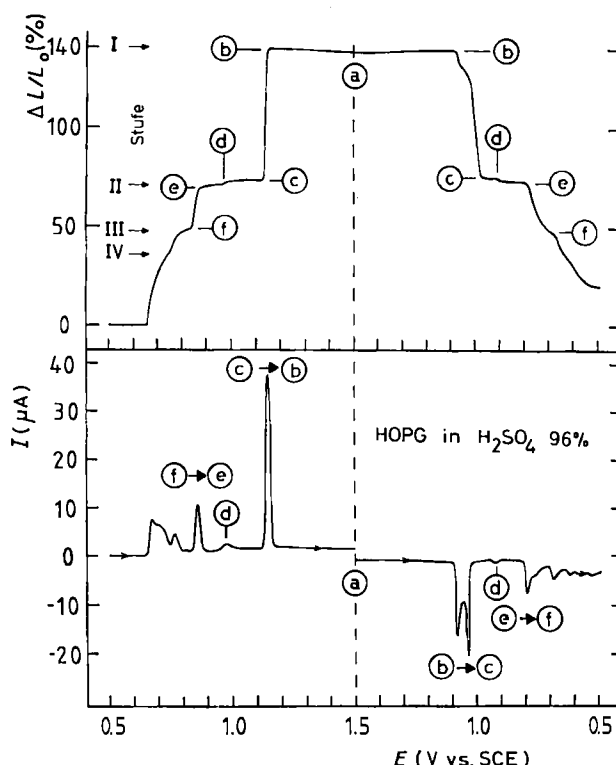


Fig. 9. Oxidation/Reduktion von HOPG in 96% H_2SO_4 (langsame Cyclovoltammetrie, $v = 1.4 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$); oben: relative Aufweitung des Kristalls in c-Richtung, unten: Strom/Potential-Kurve (Markierungen a–f siehe Text).

In der Aufzeichnung der relativen Expansion in c-Richtung $\Delta L/L_0$ (Fig. 9 oben) erscheinen die einphasigen Bereiche als Plateaus, während den zweiphasigen Bereichen nahezu senkrechte Sprünge entsprechen. Im einphasigen Bereich der Stufe I wird wieder deutlich, daß die Schichtaufweitung mit zunehmender Anionendichte aufgrund der Coulombschen Anziehung leicht abnimmt – und bei der Rückreaktion entsprechend wieder zunimmt.

Der „zusätzliche“ Potentialknick bei d kann aus der Aufzeichnung der Expansion eindeutig einer geringfügigen Änderung des Schichtabstandes im nur „pseudo-einphasigen“ Bereich der Stufe II zugeordnet werden. Tatsächlich gibt es zwei zweite Stufen, IIa und IIb, die sich in ihrer Anionenpackungsdichte unterscheiden^[*]. In der Rückreaktion erweist sich der Übergang IIa/IIb als umkehrbar.

Auf einen irreversiblen Reaktionsanteil deutet dagegen das „gespaltene“ Signal b → c bei der Rückreaktion hin. Da in 99% H_2SO_4 ^[**] diese Aufspaltung nicht beobachtet wird, ist sie einer sekundären Hydratation oder Hydrolyse des primär elektrochemisch gebildeten Produkts (EC-Mechanismus, d. h. chemische Sekundärreaktion nach elektrochemischer Primärreaktion) zuzuordnen.

Die nach vollständiger Rückreduktion des Präparates zu erwartende Rückstellung des Dilatometers auf den Ausgangswert wird nur gelegentlich beobachtet^[155]; sie ist aufgrund experimenteller Schwierigkeiten (z. B. Eindringen

[*] Netzebenenabstände entlang der kristallographischen c-Achse, also senkrecht zu den Schichtebenen.

[**] Solche Untersuchungen erfordern nicht unbedingt Einkristalle; HOPG, ein polykristallines Material [39] mit allerdings sehr regelmäßiger Anordnung der Kristallite, reicht aus.

[*] Neueste röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß sich beim Übergang von Stufe IIa zu IIb auch die Stapelfolge der Kohlenstoff-Ebenen ändert [159].

[**] Bei noch höherer Konzentration ist aufgrund partieller Selbstoxidation eine ausschließlich elektrochemische Reaktionsführung nicht mehr möglich.

von Elektrolyt in Kapillarspalte) nicht immer realisierbar. Röntgenographisch ist das Endprodukt der Rückreduktion einwandfrei Graphit.

Die Konstruktion des hochauflösenden Dilatometers zeigt Figur 10: Das Präparat verschiebt den Ferritkern einer Spule, die Teil eines Schwingkreises ist, dessen Resonanzfrequenz in Längeneinheiten geeicht werden kann^[155].

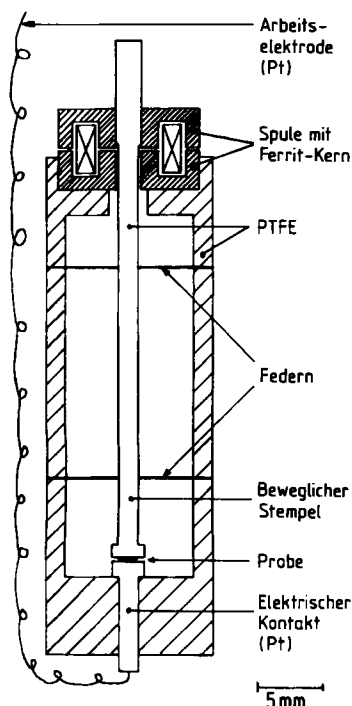


Fig. 10. Dilatometer für elektrochemische Untersuchungen.

Stark profilierte Potential/Stöchiometrie- bzw. Strom/Potential-Kurven wie in Figur 7 bzw. Figur 9 erhält man nur mit Elektroden aus gut kristallinem Graphit. Schlecht kristalline Materialien (mit nichtäquivalenten Lagen der C-Atome und folglich auch der Gast-Ionen und -Moleküle sowie zum Teil erheblich behinderter Diffusion der Gäste in den Schichtlücken) sind an „verschmierten“ Kurven erkennbar. Dies sei mit Figur 11 demonstriert, die den Potentialverlauf während einer „gleichgewichtsnahen“ Oxidation von Kohlenstoff-Fasern^[*] (überprüft durch gepulste Reaktionsführung) zeigt.

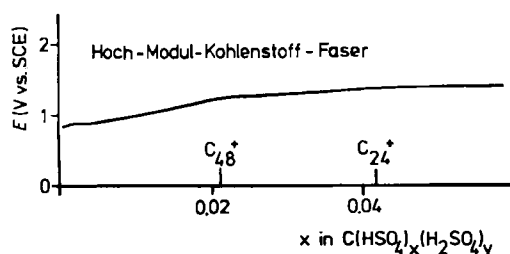


Fig. 11. Gleichgewichtsnahе galvanostatische Oxidation hochorientierter Kohlenstoff-Fasern (Celion GY 70, Celanese USA) in 96% H₂SO₄; Potentiale wurden punktweise jeweils 2 min nach Stromunterbrechung aufgezeichnet.

[*] Der Schichtabstand dieser Fasern liegt bei ca. 340 pm und ist damit typisch für turbostratische Anordnung der C-Ebenen. Die „Schichtpakete“ sind relativ dünn (< 10 nm) [164, 165] und zudem gewellt.

Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung von Kohlenstoff-Materialien durch elektrochemische Messungen werden in Abschnitt 3.8 beschrieben.

3.4. Anodische Intercalation von Graphit in anderen sauren Elektrolyten

Der in Abschnitt 3.3 am Beispiel H₂SO₄ ausführlich dargestellte Reaktionstyp läßt sich auf zahlreiche andere wasserfreie oder wasserarme Brønsted-Säuren übertragen. Mit zunehmendem Wassergehalt werden allerdings Nebenreaktionen wie Entwicklung von O₂ oder auch CO₂ und CO schließlich dominant; außerdem führt eine partielle Hydrolyse der „sauren Graphitsalze“ C_n(HX)_yX zu „Graphitoxid“ (vgl. Abschnitt 3.7). Selbstverständlich muß die Säure HX ausreichend oxidationsstabil sein; das Redoxpotential von sauren Graphitsalzen der Stufe I liegt bei rund +1 V gegen eine H₂-Elektrode.

3.4.1. Konzentrierte und wasserarme Säuren

Die in der Literatur mitgeteilten Stöchiometrien für die sauren Graphitsalze der Stufe I kommen der „idealen“ Zusammensetzung C₂₄(HX)₂X meist recht nahe. Es muß aber betont werden, daß die am Beispiel HX = H₂SO₄ demonstrierte Abfolge von ein- und zweiphasigen Bereichen und das damit verbundene Auftreten inkommensurabler Strukturen *qualitativ* auf die ganze Verbindungsklasse übertragbar ist.

Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß analytisch oft „ungerade“ Stöchiometrien gefunden werden; insbesondere die Anzahl der Neutralkomplexe HX weicht – in Abhängigkeit von ihrer Größe – oft erheblich von 2 ab.

Für y in C_n(HX)_yX der Stufe I wurden z. B. gefunden: H₂SO₄ (y = 2^[148], y = 2.5^[166], y = 2.42^[167]); H₂F₂ (y = 2^[168]); HClO₄ (y = 2^[166, 169]); HSO₃F (y = 2.5^[170, 171]); HNO₃ (y = 3^[172]); HSO₃CF₃ (y = 1.63^[167]).

Gut charakterisierte Phasen C_n(HX)_yX der Stufe I wurden durch anodische Oxidation von Graphit z. B. in folgenden Säuren erhalten: H₂SO₄^[148, 150–159], HClO₄^[150, 151], HNO₃^[151], H₂F₂^[168], HSO₃F^[173], HSO₃Cl^[151, 174] und HSO₃CF₃^[167, 175]. Auch in H₂SeO₄, HIO₄, H₃AsO₄^[151], CF₃COOH^[176] sowie in Fluorsäuren wie HBF₄ und HPF₆ wird Graphit anodisch intercaliert. Die Produkte sind allerdings bisher kaum charakterisiert worden; Komplikationen sind hier durch die Abspaltung von HF zu erwarten. In H₃PO₄ findet dagegen überraschenderweise keine Intercalation statt. Umstritten sind die Verbindungen mit HX = HSO₃Cl – hier wird angenommen, daß tatsächlich vorwiegend SO₃ und H₂SO₄ oder H₂S₂O₇ aufgenommen werden^[177].

Die anodische Oxidation von Graphit in CF₃COOK/CF₃COONa-Schmelzen ergibt im wesentlichen Fluorkohlenwasserstoffe und CO₂^[178].

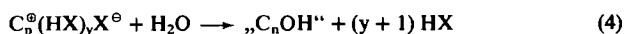
Indizien für Isopolysäuren im Schichtzwischenraum gibt es auch bei den Verbindungen mit HX = H₂SO₄^[179, 180]; auch die reinen Säureanhydride (z. B. SO₃^[181]; Cl₂O₇^[182]) werden in Graphit intercaliert. Hier liegen jedoch keine „molekularen“ Intercalationsverbindungen vor – es handelt sich vielmehr um partiell ionische, vom Säureanhydrid jedoch „zweidimensional solvatisierte“ Verbindungen wie

$C_n^{2+}(SO_3)_ySO_4^{2-}$ ^[181]. Die Stöchiometrie C_{12}^+ als „Obergrenze“ für salzartige Verbindungen im System Graphit/ H_2SO_4 wird ebenfalls gelegentlich diskutiert^[154, 183].

Ähnliche Verhältnisse liegen in den Metallhalogenid-Graphiten (z. B. „ $AlCl_3$ -Graphit“, „ AsF_5 -Graphit“) vor; diese Verbindungen sind ebenfalls partiell ionisch aufgebaut (z. B. $C_n^+(AlCl_3)_yAlCl_4^-$). Erwartungsgemäß kann daher „ $AlCl_3$ -Graphit“ nur in Gegenwart von Oxidationsmitteln wie Cl_2 aus $AlCl_3$ + Graphit hergestellt werden. Solche Reaktionen sind in mehreren Übersichten (vgl. ^[30, 38, 45]) ausführlich beschrieben. Elektrochemisch ist „ $AlCl_3$ -Graphit“ durch anodische Oxidation von Graphit in einer $LiCl/AlCl_3$ -Schmelze zugänglich – der bei der chemischen Intercalation notwendige Cl_2 -Partialdruck kann dabei mit dem elektrochemischen Potential korreliert werden^[184]. Ähnlich werden $BiCl_3$ ^[185] und $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ^[175, 186] nach partieller anodischer Oxidation intercaliert.

3.4.2. Verdünnte Säuren

Von den sauren Graphitsalzen sind mit zunehmendem Wassergehalt der Säure nur noch höhere Stufen erhältlich; Obergrenzen sind z. B. in 10 M H_2SO_4 Stufe II, in 6 M H_2SO_4 Stufe IV und in 1 M H_2SO_4 ca. Stufe XX^[187, 188]. Der Potentialverlauf bei der galvanostatischen anodischen Oxidation von HOPG in 70–100% H_2SO_4 gleicht qualitativ weitgehend dem in Figur 7, d. h. die Abfolge der Phasen wird bis zum Erreichen dieser maximalen Packungsdichte der Anionen durch H_2O kaum beeinträchtigt. Die weitere Oxidation führt dann neben der Entwicklung von O_2 , CO_2 und CO zu „Graphitoxid“ (GO), einer C_6H_4O -Verbindung mit kovalenten C–O-Bindungen. Ursache hierfür ist die Hydrolyse der in Gegenwart von Wasser nicht mehr stabilen sauren Salze, insbesondere der Stufe I^[151]:



Während aber in stark verdünnten Säuren die Gasentwicklung überwiegt^[189], wird z. B. in 70% $HClO_4$ oder 80% H_2SO_4 noch mit praktisch 100% Stromausbeute GO gebildet^[190].

Bei der Intercalation aus verdünnten Säuren tritt offenbar auch H_2O in den Schichtzwischenraum ein. Die Schichtabstände einer Stufe nehmen mit steigendem H_2O -Gehalt ab^[187].

Es ist auch schon früh daran gedacht worden, Graphitsalze $C_n(HX)_yX$ als positives aktives Elektrodenmaterial für wiederaufladbare Batterien zu verwenden^[148]. Da aber in konzentrierten Säuren die bewährten negativen Elektroden (vor allem Pb, Zn, Cd) nicht mehr betrieben werden können, lag es nahe, auf verdünnte Säuren als Elektrolyt auszuweichen. Fujii hat z. B. eine solche wiederaufladbare Zelle mit $H_2(Pd)$ als negativer Elektrode in 12 M H_2SO_4 ^[191] und mit Cu als negativer Elektrode in 15 M H_2SO_4 untersucht und über hohe Cyclenzahlen (bis zu 6500 Lade-/Entladecyclen) berichtet^[192].

In neueren Untersuchungen haben Beck et al. anstelle von H_2SO_4 vor allem HF , H_2F_2 und $HClO_4$ verwendet, wobei die Konzentration der Säuren meist im Bereich 20–80 Gew.-% liegt^[193–201]. Cu, Pb, Zn und Fe sind unter diesen Bedingungen geeignete Anodenmaterialien; als Kathode wird vorzugsweise ein mechanisch stabiles, heißge-

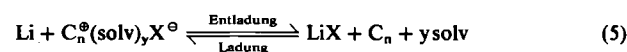
preßtes Verbundmaterial aus 80% Naturgraphit und 20% Polypropylen verwendet. Da aufgrund des hohen Wassergehalts der Säuren Graphitsalze der Stufe II die Obergrenze beim Laden der Graphitkathode bilden dürften, ist die Energiedichte solcher Akkumulatoren sehr gering. Für eine Zelle $C_{48}(H_2F_2)_2HF_2/50\% H_2F_2/Zn$ errechnet man bei einer Entladespannung von 2.2 V^[198] eine theoretische Energiedichte von 70 Whkg⁻¹. Für die „schwereren“ Säuren und edleren Anodenmetalle liegt dieser Wert noch erheblich ungünstiger; die theoretische Energiedichte des Bleiakkumulators beträgt demgegenüber 161 Whkg⁻¹ (vgl. z. B. ^[202, 203]).

3.5. Anodische Intercalation von Graphit in neutralen Elektrolyten

In neutralen, wäßrigen Lösungen sind ionische Graphit-Verbindungen nicht zugänglich bzw. nicht stabil^[1] – an Graphit-Anoden wird hier nur O_2 -Entwicklung bzw. Oxidation zu kovalenten Kohlenstoff-Verbindungen beobachtet (siehe Abschnitt 3.4).

In vielen nichtwäßrigen Elektrolytlösungen entstehen dagegen Verbindungen $C_n^+(solv)_yX^-$ sehr leicht durch anodische Oxidation von Graphit, wenngleich sich diese Verbindungen im allgemeinen innerhalb weniger Tage zersetzen, weil die zum Bereiten einer Elektrolytlösung notwendigerweise stark polaren Solventien nicht oxidationsbeständig sind^[**]. Es gibt jedoch viele Solventien, die ausreichend kinetisch stabil sind, d. h. ausreichend langsam oxidiert werden, so daß sich zunächst Verbindungen $C_n(solv)_yX$ bilden können.

Interesse fand die Möglichkeit der anodischen Oxidation von Graphit in nichtwäßrigen Lösungen, vor allem im Zusammenhang mit Bemühungen, wiederaufladbare Lithium-Batterien gemäß Gl. (5) zu entwickeln^[175, 204–217] (vgl. auch Abschnitt 5.1):



Trotz der hohen Spannung dieser Zellen (bis ca. 5.2 V) ist ihre Energiedichte unter Berücksichtigung der Solvation mäßig ($E_{\text{theor.}}$ in der Größenordnung von 200 Wh·kg⁻¹). Außerdem wurde bisher kein ausreichend stabiles Lösungsmittel gefunden. Die Reversibilität solcher Graphit-Elektroden belegt das Cyclovoltammogramm in Figur 12.

Die Stöchiometrie der Phasen $C_n(solv)_yX$ wurde aus Potentialmessungen bei galvanostatischen Oxidationen bestimmt – für Stufe I ist n im allgemeinen ca. 24 [einphasiger Bereich etwa $\pm 15\%$, wie bei $C_n(H_2SO_4)_y(HSO_4^-)$], für Stufe II ca. 48^[175, 209, 211, 218–221]. Der Verlauf der E/Ladungsumsatz-Kurven ist in der Regel dem bei der Oxidation von Graphit in H_2SO_4 sehr ähnlich; selbst Details, wie der Knick im „pseudo-einphasigen“ Bereich von Stufe II (entsprechend Markierung d in Fig. 7), finden sich häufig auch bei der anodischen Oxidation von Graphit in Lösun-

[*] Damit wird nur ein Trend fortgesetzt, der sich schon in wäßrigen Säuren bemerkbar macht: Das elektrochemische Potential der Graphitsalze steigt mit der Verdünnung, während das Potential der beginnenden O_2 -Entwicklung sinkt.

[**] Die Normalpotentiale von Phasen $C_n(solv)_yX$ der Stufe I liegen bei ca. +2 V.

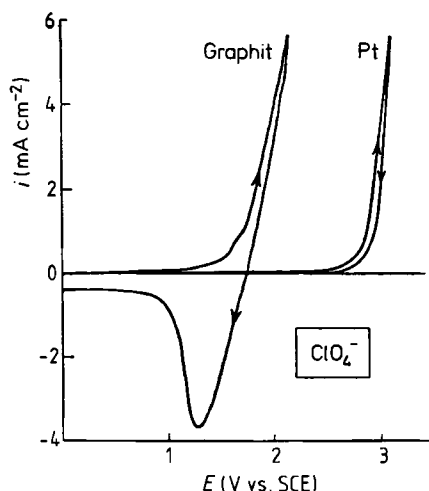


Fig. 12. Oxidation/Reduktion von Graphit-Folie (feinkristallines, sehr gut texturiertes Material mit ca. 50% Porenvolumen [1]) in 1 M LiClO₄/Propylen-carbonat, $\nu = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; zum Vergleich: Inertelektrode unter den gleichen Bedingungen.

gen organischer Elektrolyte. Der Solvationsgrad y hängt von der Art des Lösungsmittels ab; in zweidimensional solvatisierten Phasen (z. B. solv = Nitromethan) ist y ca. 2^[221], bei dreidimensionaler Solvation jedoch höher. Für die mit Propylencarbonat (PC) solvatisierten PF₆⁻-Verbindungen wurde $y = 4$ gefunden^[218, 219]. Der Schichtabstand (Stufe I: 1410 pm^[219]) sowie die berechneten Strukturfaktoren^[220] sind vereinbar mit der Annahme tetraedrischer Koordination von PC an PF₆⁻; aufgrund der Polarität müssen dabei die Carbonyl-Gruppen auf die Kohlenstoff-Ebenen des Graphits gerichtet sein^[219].

In Tabelle 2 sind die Anionen (X⁻) und Solventien (solv) der bisher bekannt gewordenen Phasen C_n(solv)_yX zusammengestellt – die „weißen Flecken“ in Tabelle 2 sind dabei wohl ausschließlich zufälliger und nicht grundsätzlicher Art. Für solv = NM (Nitromethan) ist die Selbstzersetzung am langsamsten. Die anodische Intercalation zweierwertiger Anionen scheitert im allgemeinen an der Schwerlöslichkeit ihrer Salze in den Solventien. Gut löslich sind in der Regel nur 1:1-Salze mit großen Anionen.

Außerdem gibt es einige noch nicht befriedigend aufgeklärte Produkte der Selbstzersetzung oder der „Überoxidation“ von C_n(solv)_yX^[232–234]; da sie häufig noch „redoxaktiv“ sind, wurden sie als aktives Material für Batterieelektroden vorgeschlagen^[224, 232].

Tabelle 2. Bisher bekannt gewordene Phasen C_n⁺(solv)_yX⁻ [a].

| X ⁻ | F ⁻ | BF ₄ ⁻ | AlCl ₄ ⁻ | PF ₆ ⁻ | AsF ₆ ⁻ | SbF ₆ ⁻ | CF ₃ SO ₃ ⁻ | ClO ₄ ⁻ | HSO ₄ ⁻ |
|----------------|----------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|
| solv | | | | | | | | | |
| AA | | | | [175] | | | | | |
| AN | | | | [175, 209] | | | | | |
| CAME | | | | | | | | [175, 211] | |
| DMSA | | | | | | | | [175] | |
| DMSI | | | | | | | | | |
| EC | | [175] | | | | | [204, 212] | [175, 208, 224] | |
| ES | | | | | | | | [175] | |
| MSL | | [206] | | [206] | | | | | |
| MM | [222] | [225, 226, 229] | [228] | [112, 225, 226, 231] | [113, 221, 227] | [225, 226, 229, 230] | | [175, 211] | |
| OATEE | | | | | | | | [175] | |
| PC | | [175, 211] | [175, 223] | [175, 209, 211, 219, 220] | [175, 211, 220] | [175, 220] | | [175, 209, 211, 213, 219] | [175] |
| SL | | [206] | | [206] | | | | [175] | |

[a] AA = Acetanhydrid, AN = Acetonitril, CAME = Chlorameisensäuremethylester, DMSA = Dimethylsulfat, DMSI = Dimethylsulfid, EC = Ethylencarbonat, ES = Ethylensulfid, MSL = 3-Methylsulfolan, NM = Nitromethan, OATEE = Orthoameisensäuretriethylester, PC = Propylencarbonat, SL = Sulfolan.

Mit Ausnahme der NM-solvatisierten Phasen, die auch durch Einwirken von NO⁺X⁻^[225, 226, 228, 230] oder NO₂⁺X⁻^[225–227, 229, 231] auf Graphit in Nitromethan herstellbar sind, bietet die Elektrochemie den bisher einzigen Zugang zu dieser Stoffklasse^[233, 234]. Wird in der Elektrolytlösung ein organisches Lösungsmittel zusammen mit einer Säure (HX) angeboten, so gelangt man zu Phasen C_n⁺(HX)_x(solv)_yX⁻, z. B. C₄₈⁺(HBF₄)_{1.4}(Et₂O)_{0.9}BF₄⁻^[235].

Unsolvatisierte Phasen C_n⁺X⁻ sind durch Vakuumbehandlung ternärer, solvatisierter Phasen, insbesondere solcher mit leichtflüchtigem Solvens, erhältlich^[175, 211]. Möglicherweise führt auch die anodische Oxidation von Graphit in SO₂ClF-Lösungen (z. B. von Bu₄N⁺-Salzen) direkt zu unsolvatisierten Phasen^[118]. Zumindest solvatisiert SO₂ClF sehr schwach, da in diesen Lösungen z. B. mit PF₆⁻ oder AsF₆⁻ Graphitsalze der angenäherten Stöchiometrie C₁₂x_s gebildet werden, also mit verdoppelter Packungsdichte der Anionen. Die Salze der Stufe I sind nur noch wenig stabil; dabei ist offenbar – wie auch bei anderen Graphit-Verbindungen mit Fluoro-Anionen^[236–239] – die partielle kovalente Fluorierung der Kohlenstoff-Ebenen die entscheidende Nebenreaktion.

Die Produkte der Elektrolyse in SO₂ClF entsprechen bei Raumtemperatur und Normaldruck der Zusammensetzung C_nX; allerdings ist aufgrund der großen Flüchtigkeit von SO₂ClF (Kp = +7.1°C) nicht auszuschließen, daß unter diesen Bedingungen bereits Desolvatation eintritt. Figur 13 zeigt den Potentialverlauf während einer gepulsten galvanostatischen Oxidation von Graphit-Folie in gesättigtem Bu₄NAsF₆/SO₂ClF.

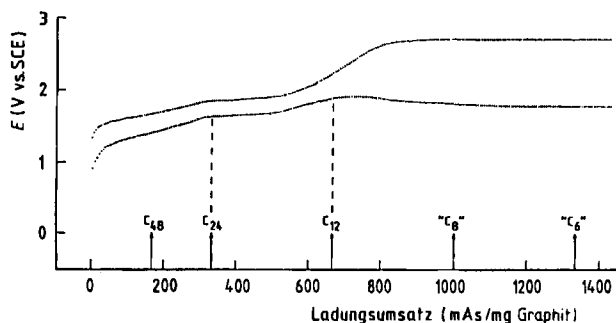


Fig. 13. Gepulste galvanostatische Oxidation von Graphit-Folie in gesättigtem Bu₄NAsF₆/SO₂ClF (Präparat ca. 7 × 7 × 0.2 mm; I = 200 µA); obere Kurve: Stromkreis offen (jeweils 66 s); untere Kurve: Stromkreis geschlossen (jeweils 78 s).

Man erkennt Potentialknicke nahe bei C_{24}^+ (Stufe II, $d=1137$ pm) und C_{12}^+ (Stufe I, $d=800$ pm) entsprechend einer Stufenfolge $C_{12 \times s}^{[240]}$; die irreversible Oxidation über C_{12}^+ hinaus führt zu kovalenten C–F-Bindungen. Dabei nimmt das Potential im stromlosen Zustand mit zunehmender Fluorierung sogar leicht ab. Dieses Verhalten ist typisch für kovalente Graphitfluoride $C_nF^{[145, 241]}$.

Bartlett et al. haben die Herstellung eines „Graphitsalzes“ $C_8^+AsF_6^-$ durch Oxidation von Graphit mit $O_2^+AsF_6^-$ in SO_2ClF beschrieben^[126, 242, 243]; die Stöchiometrie C_8^+ ist aber mit der Potentialkurve in Figur 13 nicht vereinbar. Wir glauben daher, daß Produkte der analytischen Zusammensetzung C_8AsF_6 auch nicht-ionische Gruppierungen $C_nF \cdot AsF_5$ enthalten (vgl. auch^[244]), etwa gemäß $C_{24}^+F(AsF_5)(AsF_6)_2^-$. Auch andere C_8^+ -Verbindungen wurden schon postuliert (z. B. in^[126, 245]). An ihrem vollständig ionischen Aufbau sind Zweifel angebracht, da der Kohlenstoff dem starken „Charge Transfer“ (in elektrochemischer Betrachtungsweise: Normalpotentialen deutlich über +2 V) leicht durch Bildung kovalenter Bindungen ausweichen kann. Bei Einwirkung von $AsF_5 + F_2$ auf Graphit wurde dagegen – wie bei der anodischen Oxidation – eine Stufenfolge $C_{12 \times s}$ gefunden^[246]. C_{12}^+ -Salze wurden auch schon mit $CF_3SO_3^-$ ^[247] und diversen anderen Anionen formuliert^[245, 248, 249].

Die elektrochemisch gewonnenen Phasen C_nPF_6 und C_nAsF_6 zeichnen sich im allgemeinen durch relativ gute Kristallinität und somit definierte und reproduzierbare Schichtabstände aus – für die mit $O_2^+AsF_6^-$ oder $AsF_5 + F_2$ hergestellten Präparate werden dagegen recht variable Schichtabstände mitgeteilt (jeweils Stufe I: 810 pm für „ C_8AsF_6 “^[242]; 786 pm für „ $C_{8.1}AsF_6$ “^[245]; 804 pm für $C_{13.1}AsF_6$ ^[245]).

3.6. Kathodische Intercalation von Graphit in Lösungen aprotischer Elektrolyte

Die kathodische Reduktion von Graphit in Lösungen reduktionsstabiler^[*] Elektrolyte (z. B. Alkalimetall-, NR_4^+ -, SR_3^+ -Salze in Ethern, Estern, Amiden, Sulfoxiden usw.) führt immer zu solvatisierten Phasen $M^+(solv)_yC_n^-$ – unsolvatisierte Phasen sind daraus gelegentlich durch Vakuumbehandlung zugänglich^[250]. Analoge Produkte mit zweiwertigen Kationen existieren ebenfalls (z. B. $Mg(HMPT)_{2.1}C_{130}$ ^[251]; HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriämid); allerdings ist diese Verbindungsklasse aufgrund der im allgemeinen geringen Löslichkeit von M^{2+} -Salzen in organischen Solventien durch kathodische Intercalation nur bedingt zugänglich.

Erste Arbeiten über die kathodische Reduktion von Graphit in Lösungen von NR_4^+ - bzw. K^+ -Salzen in flüssigem NH_3 bewiesen die Bildung recht unbeständiger Phasen $NR_4(NH_3)_yC_n^{[252, 253]}$ bzw. $K(NH_3)_yC_n$ ^[254]. Wesentlich stabiler sind dagegen die DMSO-solvatisierten Phasen $A^+(DMSO)_yC_n^-$ ($A^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) bzw. $NMe_4^+(DMSO)_yC_n^-$ (DMSO = Dimethylsulfoxid)^[255–257]. Die Beziehung Stöchiometrie/Stufe für diese Phasen wurde aus E /Ladungsumsatz-Kurven bestimmt.

[*] Die Normalpotentiale von Phasen $A^+(solv)_yC_n^-$ der Stufe I liegen bei ca. –2 V, also rund 1 V positiver als jene der freien Alkalimetalle A.

Für $A^+ = K^+, Rb^+$ und Cs^+ sowie für NMe_4^+ liegt die Grenzstöchiometrie der Stufe I im Bereich C_{24} (einphasiger Bereich \pm ca. 15%), die der Stufe II bei ca. C_{48} . Für $A^+ = Li^+$ oder Na^+ ist die maximale Packungsdichte der Anionen möglicherweise noch höher^[256]. In schlechter solvatisierenden Lösungsmitteln als DMSO werden höhere Packungsdichten erreicht (z. B. $Li^+(DME)_yC_{18}$ bei der Reduktion von Graphitfolie in $LiClO_4/DME$ (1,2-Dimethoxyethan)^[256]).

Die Reversibilität der elektrochemischen Reduktion von Graphit in einem NMe_4^+ -Elektrolyten belegt Figur 14. An Inertelektroden, z. B. Pt, wird dieses Kation irreversibel reduziert.

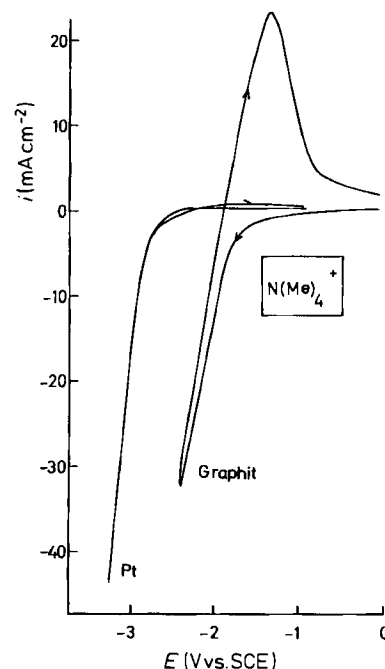


Fig. 14. Reduktion/Oxidation von Graphit-Folie in gesättigtem $NMe_4Cl/DMSO$, $v = 50$ $mV \cdot s^{-1}$; zum Vergleich: Inertelektrode unter den gleichen Bedingungen.

Durch Variation von A^+ , NR_4^+ und/oder dem Solvens kann wiederum eine große Anzahl von Phasen $M^+(solv)_yC_n^-$ elektrochemisch hergestellt werden. Ihre Stabilität ist aber ähnlich wie bei den Phasen $C_n^+(solv)_yX^-$ in den meisten Fällen fragwürdig, da die notwendigerweise stark polaren organischen Lösungsmittel auch gegenüber der Reduktion durch die Graphit-Verbindungen nur kinetisch stabil sind. Die scheinbare Stabilität der freien Alkalimetalle in vielen dieser Lösungsmittel ist nur auf passivierende Oberflächenschichten zurückzuführen (siehe z. B. ^[258–262]).

Die Stabilität der Phasen $M^+(solv)_yC_n^-$ kann leicht durch elektrochemische „Rücktitration“ überprüft werden. Figur 15 zeigt das Prinzip am Beispiel der Rückoxidation von $K^+(DMSO)_yC_{24}$ und $Li^+(DME)_yC_{18}$. Während $K^+(DMSO)_yC_{24}$ mit ca. 90% Ladungsausbeute bei rund –2 V vs. SCE (d. h. reversibel, nahe beim Bildungspotential) rückoxidiert werden kann, liegt die Ladungsausbeute für $Li^+(DME)_yC_{18}$ nur bei ca. 60%; danach folgt erst bei ca. +1 V vs. SCE die Oxidation von Zersetzungsprodukten der Ausgangsphase. Extrem instabil sind die Phasen $A^+(PC)_yC_n^-$ ^[175, 255, 263].

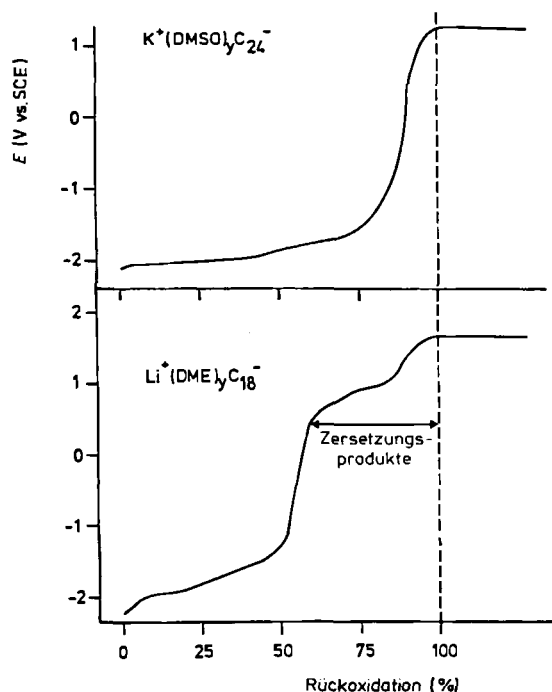


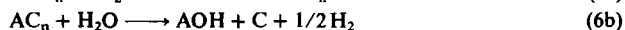
Fig. 15. Galvanostatische Rückoxidation von $K^+(DMSO)_7C_{24}^-$ und $Li^+(DME)_7C_{18}^-$, $i = 250 \mu A \cdot cm^{-2}$; Zeitskala: 100% Rückoxidation entspricht 300 min, Zeitbedarf für die vorausgegangene Erzeugung ebenfalls 300 min.

Andere Wege zur Erzeugung solvatisierter Alkalimetall-Graphite sind die sekundäre Solvatation^[264, 265] binärer Verbindungen, die aus den Elementen bei erhöhter Temperatur (z. B. ^[25, 26, 38, 266, 267]) oder durch A-Transfer in unpolaren Medien^[268–270] hergestellt wurden, oder aber die Reduktion von Graphit, z. B. durch Alkalimetallsalze organischer Radikalanionen wie Naphthalin-Natrium in Ethern (z. B. ^[271, 272], vgl. auch die bei ^[256] zit. Arbeiten) oder durch Lösungen von Alkalimetallen in „Elektronen-solvatisierenden“ Medien wie HMPT^[273, 274] oder flüssigem NH_3 (z. B. ^[25–27, 266]). Dabei entstehen die Ether-, HMPT- oder NH_3 -solvatisierten Alkalimetall-Graphite. Phasen $NR_4^+(solv)_n C_n^-$ sowie die DMSO-solvatisierten Phasen sind bisher nur elektrochemisch hergestellt worden.

Die Phasen $NMe_4^+(DMSO)_n C_n^-$ sind dreidimensional solvatisiert und zeichnen sich durch sehr große Schichtabstände aus, z. B. 1582 pm für Stufe I von $NMe_4^+(DMSO)_n C_n^-$ oder 1493 pm für Stufe I von $K^+(DMSO)_n C_n^-$ ^[257]. Aus diesen Schichtabständen und durch eine Volumenabschätzung (das durch die Intercalation geschaffene Volumen abzüglich der Volumina der NMe_4^+ - bzw. K^+ -Ionen sei mit DMSO gefüllt, dessen Dichte gleich der von $DMSO_n$ sei) wurde auf jeweils ca. sechsfache, oktaedrische Koordination der Kationen durch DMSO geschlossen^[219]. Diese Befunde widersprechen allerdings jenen von Okuyama et al.^[275], die aufgrund gravimetrischer Untersuchungen für $K^+(DMSO)_n C_n^-$ den Solvatationsgrad $y=3$ angeben. Möglicherweise gibt es ähnlich wie bei $K^+(THF)_n C_{24}^-$ unterschiedliche Solvatationsgrade^[264, 276, 277].

Die elektrochemischen Potentiale der Phasen $A^+(solv)_n C_n^-$ gegenüber dem Alkalimetall A hängen deutlich vom Solvens ab; dabei nähert sich das elektrochemische Potential von $A^+(solv)_n C_n^-$ mit abnehmender Donorstärke^[257] des Solvens dem des freien Alkalimetalls.

Der ionische Charakter der solvatisierten Alkalimetall-Graphite ist erheblich stärker ausgeprägt als derjenige der binären Phasen AC_n . Darauf deutet schon ihre überraschend hohe elektronische Leitfähigkeit. Außerdem entsteht bei Umsetzungen mit Wasser kaum H_2 . Dies gilt nach Bergbreiter und Killough^[278, 279] gemäß Gl. (6a) oder (6b) als Ionizitätsindikator:



3.7. Elektrochemische Herstellung und Untersuchung von Graphitoxid

Graphitoxid (GO) ist eine recht unscharfe Bezeichnung für C,H,O -Verbindungen mit von Graphit abgeleiteten Schichtstrukturen und kovalenten C–O-Bindungen, die durch „Überoxidation“ von sauren Graphitsalzen in Gegenwart von Wasser entstehen.

Überoxidation bedeutet Überschreiten des maximal möglichen (ionischen) Charge Transfers zum konjugierten π -System; deshalb führt die Überoxidation nur noch zu Oxidationsprodukten mit kovalenten Bindungen. Das elektrochemische Potential der beginnenden Überoxidation hängt von den für diese kovalenten Bindungen angebotenen Partnern (Nucleophile) ab. So sinkt z. B. bei der Überoxidation in wasserhaltigen Brønsted-Säuren der maximal mögliche (ionische) Charge Transfer zu den Kohlenstoff-Ebenen mit zunehmendem Wassergehalt^[280].

Das klassische Herstellungsverfahren für GO ist die Oxidation von Graphit durch starke Oxidationsmittel in wasserhaltigen Brønsted-Säuren, z. B. in rauchendem $HNO_3 + KClO_3$ ^[281, 282], in $H_2SO_4 + HNO_3 + KClO_3$ ^[282–284] oder in $H_2SO_4 + NaNO_3 + KMnO_4$ ^[282, 285]. Mechanistisch verläuft die Reaktion über saure Graphitsalze als Zwischenstufe^[286].

Alle genannten Verfahren ergeben als Endprodukt ein elektrisch nicht mehr leitendes GO mit hohem Oxidationsgrad, der im folgenden durch die Anzahl der Oxidationsäquivalente pro C-Atom angegeben wird.

Graphitoxid der idealisierten Stöchiometrie $C_8O_2(OH)_2$ ^[287] hat demnach den Oxidationsgrad $x=0.75$; $>C=O$ und $>C-OH$ ^[288] sind wohl die dominierenden funktionellen Gruppen.

Ferner ist anzunehmen, daß die CC-Schichten in GO partiell gewellt sind (sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff^[289, 290]), wenngleich über Keto-Enol-Tautomerie auch eine erhebliche (kovalente) Oxidation ohne Wellung vorstellbar ist^[287, 291].

Sehr wenig ist bisher über den Aufbau von elektrochemisch erzeugtem GO (EGO) bekannt, das durch anodische Überoxidation von Graphit in wasserhaltigen Säuren zugänglich ist. Sein maximaler Oxidationsgrad x liegt erheblich niedriger als der von konventionellem GO ($x=\max.$ ca. 0.5)^[41, 190]. Eine weitere elektrochemische Oxidation ist aufgrund drastisch abnehmender elektrischer Leitfähigkeit nicht mehr möglich. Die anodische Bildung von EGO in wäßrigen Salzlösungen ist ebenfalls bekannt^[292].

Die Eigenschaften von EGO gleichen denen von GO in vieler Hinsicht: z. B. beträgt der Schichtabstand d gewässertes und vakuumgetrockneter Präparate (empirische Formel „ $C_{4.6}O \cdot 0.75 H_2O$ “, x ca. 0.43^[293], oxidiert in 70%

HClO_4 , Ausgangsmaterial Graphit-Folie) ca. 650 pm (zum Vergleich: d konventionell chemisch oxidierte Präparate liegt bei 590–670 pm^[287]).

Auch das Quellverhalten in polaren Medien ist für GO und EGO ähnlich. Durch interkristalline Quellungen steigt der Schichtabstand von EGO häufig um mehr als 100%^[41, 294–296] (z. B. von ca. 650 pm auf ca. 1000 pm in H_2O , auf ca. 1150 pm in Nitrobenzol, auf ca. 1430 pm in Propylencarbonat und auf ca. 1640 pm in Pyridin).

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten ist anzunehmen, daß EGO sich vom klassischen GO im wesentlichen nur durch den Oxidationsgrad unterscheidet. Für den Bereich der beginnenden Bildung von EGO (Plateaus bei Markierung a in Fig. 7 unten und bei A in Fig. 16a) wurde allerdings auch schon die Bildung saurer Salze $\text{C}_n(\text{HX})_y\text{X}$ mit Peroxosulfaten diskutiert^[154, 248, 249].

Eine herausragende Eigenschaft von EGO ist seine Rückreduzierbarkeit zu Graphit mit praktisch 100% Strom- und Material-Ausbeute; allerdings erhält man nach einem solchen Oxidations/Reduktions-Cyclus strukturell erheblich gestörten „Graphit“, während ein nur die sauren Salze umfassender Oxidations/Reduktions-Cyclus das Gitter nur wenig schädigt. Trotzdem ist die umkehrbare Bildung von EGO eine für die Stromspeicherung interessante Reaktion. Sie ist allerdings nicht im thermodynamischen Sinn „reversibel“, denn aufgrund erheblicher Reaktionsüberspannung verläuft die Reduktion von EGO bei erheblich negativerem Potential als seine Rückoxidation (in 70% HClO_4 ca. +0.8 bzw. +1.6 V vs. SCE).

Mit zunehmender Verdünnung der Säure öffnet sich die Lücke zwischen dem Potential der „Entladung“ und „Ladung“. Im Alkalischen ist die Reduktion irreversibel^[297].

Figur 16 zeigt die Oxidation und Rückreduktion von Graphit-Folie in 70% HClO_4 . Die Oxidation bis zur Markierung A in Figur 16a entspricht der Oxidation zum sauren Salz $\text{C}_n(\text{HClO}_4)_y(\text{ClO}_4)$ der Stufe I, die weitere Oxidation von A bis B der Bildung von EGO^[*], während jenseits von B die Entwicklung von O_2 dominiert.

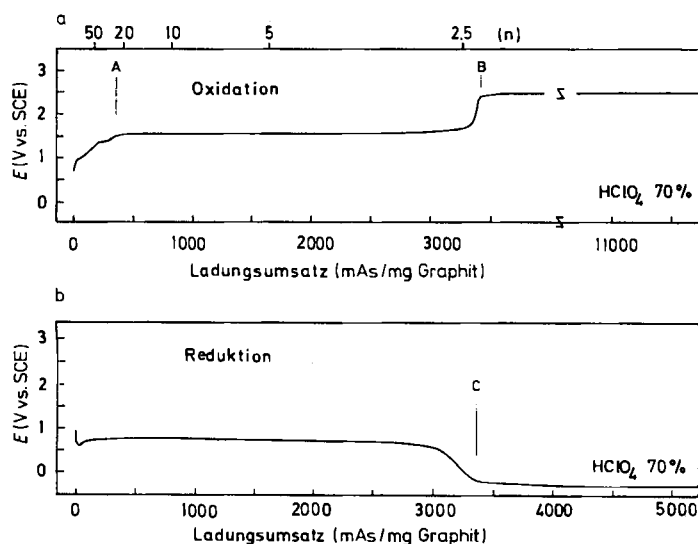


Fig. 16. Galvanostatische Oxidation (a) und Reduktion (b) von Graphit-Folie in 70% HClO_4 , $i = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

[*] Die Eigenschaften des noch im sauren Medium befindlichen EGO sind naturgemäß nicht identisch mit denen der durch Wässern und Vakuum-trocknen erhaltenen Präparate; so ist z. B. der Schichtabstand von EGO in Säure praktisch gleich dem der sauren Salze der Stufe I.

Bei der Rückreaktion mißt man annähernd 100% der eingesetzten Ladungsäquivalente, bis schließlich die H_2 -Entwicklung beginnt (Markierung C). Solche Oxidations/Reduktions-Cyclen sind wiederholbar. Allerdings kumulieren sich dabei die Gitterfehler, wodurch die Leitfähigkeit des Materials immer mehr abnimmt.

Im Vergleich zur Intercalation von Ionen in Graphit ist die Bildung von EGO eine relativ „langsame“, d. h. kinetisch stark gehemmte Elektrodenreaktion. Das läßt sich qualitativ dadurch zeigen, daß das Plateau A–B in Figur 16a mit zunehmender Stromdichte i rasch kürzer wird, während der „Intercalationsbereich“ (Start: A) sehr viel weniger von i beeinträchtigt wird^[158].

Quantitative Aussagen über die Kinetik elektrochemischer Reaktionen erfordern zunächst eine Separation der Gesamtpolarisation in die Polarisationsarten (vgl. Abschnitt 3.2). Das leistungsfähigste Verfahren dafür ist die „Impedanzspektroskopie“, bei der Real- und Imaginärteil des komplexen Wechselstrom-Widerstands der Arbeitselektrode über einen möglichst breiten Frequenzbereich gemessen werden (siehe z. B. ^[298–304]). Die Analyse der Daten ermöglicht in nicht zu komplizierten Fällen die Aufstellung eines physikalisch einleuchtenden Ersatzschaltbildes mit den wesentlichen Komponenten „Elektrolytwiderstand“ R_{EL} , „Durchtrittswiderstand“ R_{D} , „Doppelschichtkapazität“ C_{DS} sowie der „Warburg-Impedanz“ W ^[*].

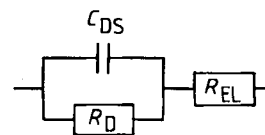


Fig. 17. Einfaches Ersatzschaltbild für die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ohne Berücksichtigung von Diffusionseffekten; C_{DS} = Doppelschichtkapazität, R_{D} = Durchtrittswiderstand, R_{EL} = Elektrolytwiderstand.

Ein häufig für die Beschreibung von Elektrodenvorgängen ausreichendes Ersatzschaltbild zeigt Figur 17. Wechselstrom kann die Phasengrenze Arbeitselektrode/Elektrolyt über eine Faradaysche Reaktion und/oder über die Doppelschichtkapazität C_{DS} passieren. Diese Situation entspricht einer Parallelschaltung von C_{DS} und R_{D} . Ferner ist der meßtechnisch nicht vermeidbare Elektrolytwiderstand R_{EL} (zwischen Arbeits- und Referenzelektrode) als Serienwiderstand zu berücksichtigen.

Da bei einer Widerstandsmessung mit Wechselstrom oder -spannung der Frequenz $f \rightarrow 0$ die Doppelschichtkapazität „blockiert“, kann auf diese Weise die Summe aus R_{EL} und R_{D} erfaßt werden. Für $f \rightarrow \infty$ geht der kapazitive Widerstand nach $R_C = 1/\omega C \rightarrow 0$, d. h. es wird nur noch R_{EL} gemessen.

Die Gesamtheit der Meßpunkte, die für Frequenzen $0 < f < \infty$ erhalten werden, liegt für das Ersatzschaltbild der Figur 17 bei Auftragung von R_{real} gegen $R_{\text{imaginär}}$ (= Ortskurve der Elektrodenimpedanz) auf einem Halbkreis, dessen Durchmesser gleich R_{D} ist (vgl. Fig. 18).

[*] W ist ein in der Elektrotechnik nicht gebräuchliches „Bauelement“, das den komplexen Widerstand diffusionskontrollierter Reaktionen beschreibt. In den folgenden Beispielen sind die Untersuchungsparameter so gewählt, daß W vernachlässigbar ist.

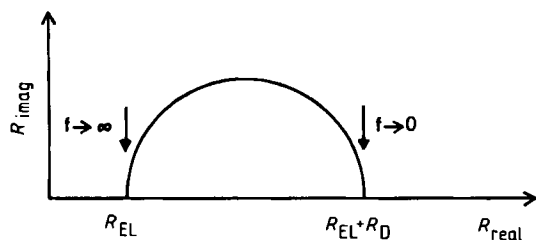


Fig. 18. Ortskurve der Elektrodenimpedanz für das Ersatzschaltbild der Figur 17.

Beobachtet man die anodische Oxidation von Graphit in wasserhaltigen Säuren mit der Impedanzspektroskopie, so kann man die zum Teil drastischen Änderungen des Widerstands der Durchtrittsreaktion beim Übergang von der reinen Intercalation zur Bildung von EGO und schließlich zur O_2 -Entwicklung verfolgen. Figur 19 zeigt am Beispiel der Oxidation von HOPG in 96% H_2SO_4 , wie R_D gegen Ende der Bildung von EGO rasch ansteigt und schließlich für die O_2 -Entwicklung sehr hohe Werte annimmt. Dagegen ist R_D für den Intercalationsbereich überraschend niedrig; die – auf die Prismenfläche der HOPG-Elektrode bezogenen – Werte im Bereich von $0.1 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ zeigen, daß der elektrochemische Teilschritt der Intercalationsreaktion kaum gehemmt ist. Die Austauschstromdichten i_0 liegen hier gemäß $i_0 = R \cdot T / n \cdot F \cdot R_D$ [139, 305] im Bereich von $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (zum Vergleich: H_2 an Pt in 1 N Säure ergibt $i_0 = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, Ag in 10^{-3} M Ag^+ ergibt $i_0 = 150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [139]).

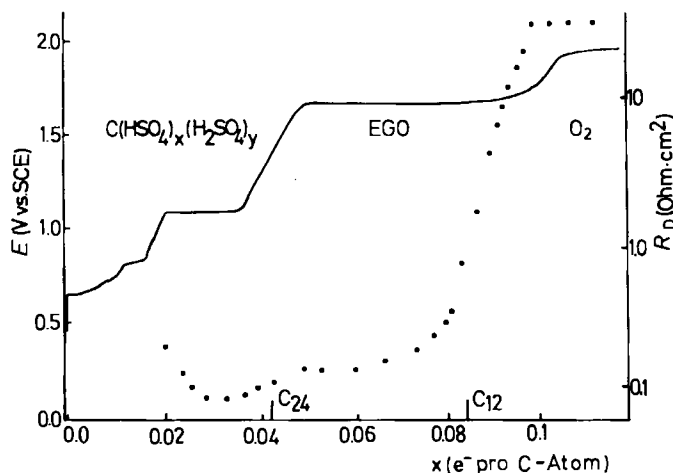


Fig. 19. Galvanostatische Oxidation von HOPG in 96% H_2SO_4 (Präparat ca. $5 \times 5 \times 0.07 \text{ mm}$; $I = 100 \mu\text{A}$) mit simultaner Messung des Durchtrittswiderstands R_D (Frequenzbereich 2.5 Hz–50 kHz; überlagerter Wechselstrom im Bereich 5–50 μA); die Werte von R_D sind nur auf die Prismenflächen bezogen.

Die geringe Hemmung der Intercalationsreaktion ist erstaunlich in Anbetracht der erheblichen *Deformationen* der Kohlenstoff-Ebenen. Die Übergangszone vom ursprünglichen um mehr als 100% aufgeweiteten Schichtabstand wandert aber offenbar als „Welle“ durch das Gitter, ohne große Aktivierungsenergie zu erfordern.

Die Beschränkung der Intercalationsgeschwindigkeit durch die *Diffusion* der Gäste im Wirtgitter wurde bei diesen Messungen nicht erfaßt. Sie machen sich vor allem bei

sehr niedrigen Meßfrequenzen sowie bei hoher Stromdichte und langen Diffusionswegen deutlich bemerkbar.

Diffusionskoeffizienten D der Gast-Ionen und -Moleküle in lamellaren Graphit-Verbindungen sind schon mehrfach gemessen worden. Die Zahlenwerte streuen erheblich, doch mag die Größenordnung von 10^{-6} – $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei Raumtemperatur als Richtwert dienen (z. B. „ HNO_3 “ in HOPG: $3.38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [306]; „ Br_2 “ in HOPG: $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [306]; HSO_4^- in Pyrographit: $9.75 \cdot 10^{-6}$ – $13.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [192]; Anionen in sauren Graphitsalzen: 10^{-7} – $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [195, 196, 198, 199]).

Die nahezu ideale Halbkreisordnung der Meßdaten (Fig. 20) bestätigt, daß das relativ einfache Ersatzschaltbild der Figur 17 ohne Diffusionsglied in diesem Fall völlig ausreicht.

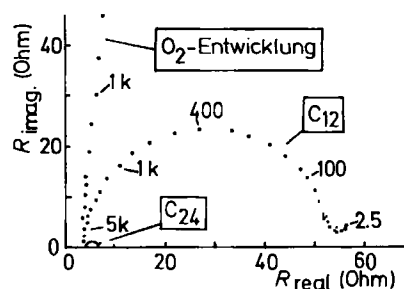


Fig. 20. Charakteristische Ortskurven der Elektrodenimpedanz während der Oxidation von HOPG in 96% H_2SO_4 ; die Kurven entsprechen drei Meßpunkten der Figur 19 (bei den Stöchiometrien „ C_{24} “, „ C_{12} “ und bei der O_2 -Entwicklung).

Figur 21 zeigt den Versuchsaufbau, der sich aus der galvanostatischen Schaltung (Fig. 4) ableitet. Der konstante Gleichstrom wird hier mit Wechselstrom unterschiedlicher Frequenz moduliert. Die daraus resultierende Modulation

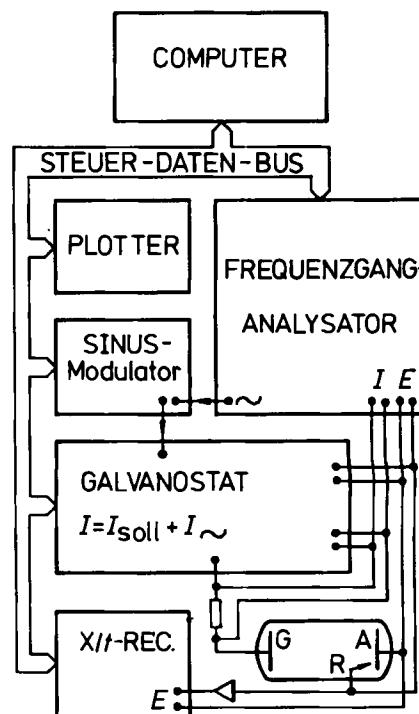


Fig. 21. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Impedanzspektroskopie unter galvanostatischen Bedingungen.

von E wird auf Phasenlage und Amplitude analysiert (zum „Frequenzganganalysator“ vgl. [307,308]).

3.8. Elektrochemische Intercalation als Hilfsmittel zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Materialien

Die Kinetik von Intercalationsreaktionen hängt zum Teil empfindlich vom Ordnungsgrad des Wirtgitters ab. Bei hoher Konzentration von Gitterfehlern wird auch die Thermodynamik spürbar beeinflusst. Damit bieten die elektrochemischen Meßmethoden die Möglichkeit der Charakterisierung von Wirtgitter-Materialien^[153,309–311]. Am Beispiel der Standardreaktion „Oxidation/Reduktion in H_2SO_4 “ sei im folgenden die elektrochemische Charakterisierung von Kohlenstoff-Fasern unterschiedlicher Kristallinität vorgestellt. Solche Fasern werden z.B. durch Graphitieren von Polyacrylnitril- oder Cellulose-Fasern gewonnen und haben vor allem als Versteifungselemente in Verbundwerkstoffen eine bedeutende technische Anwendung gefunden^[68,312]. In Figur 11 wurde bereits gezeigt, daß die E /Ladungsumsatz-Kurven von Kohlenstoff-Fasern (im Vergleich zu denen von HOPG) kaum profiliert sind. Mangelhafte Profilierung macht sich naturgemäß auch in den Cyclovoltammogrammen (vgl. Fig. 22) bemerkbar. Darüber hinaus ist dort vor allem der Unterschied zwischen erstem und zweitem Durchlauf bemerkenswert.

Für die *erstmalige* Intercalation eines wenig geordneten Kohlenstoff-Materials ist eine relativ hohe „Zusatzspannung“ aufzubringen^[34,68,311,313–317], die benötigt wird, um z.B. Vernetzungen zwischen den Kohlenstoff-Ebenen aufzubrechen. Es handelt sich also um einen thermodynamisch bedingten Effekt und nicht um eine kinetisch bedingte „Überspannung“. Bei der Gasphasenintercalation von Graphit ist für die erstmalige Intercalation ein entsprechender „Schwellenwert“ des Dampfdrucks erforderlich^[318,319].

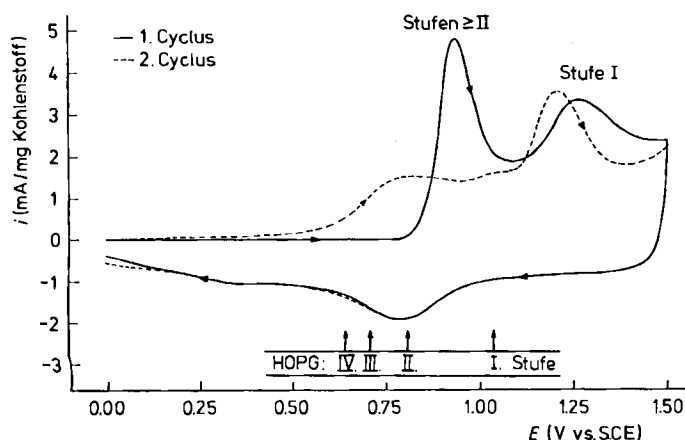


Fig. 22. Cyclovoltammogramme (1. und 2. Zyklus) hochorientierter Kohlenstoff-Fasern (Thornel 100, Union Carbide) in 96% H_2SO_4 , $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Im zweiten Durchlauf beginnt dann die Intercalation praktisch bei dem Potential, das für die beginnende Intercalation hochorientierten Graphits gefunden wird (die Pfeile in Fig. 22 markieren die Positionen der Peaks der Stufen IV–I einer HOPG-Elektrode unter gleichen Meßbedingungen).

Interessanterweise wird im ersten Durchlauf die Bildung von Phasen $C_n(H_2SO_4)_x$, HSO_4 höherer Stufe nicht beobachtet – für die Kohlenstoff-Faser Celion GY 70 werden z.B. nur die Stufen I und II erhalten. Nach einem kompletten Intercalations/Desintercalations-Cyclus lassen sich dagegen auch höhere Stufen herstellen. Für die Erzeugung von Intercalationsverbindungen mit oxidationsempfindlichen Anionen oder reduktionsempfindlichen Kationen auf der Basis von Kohlenstoff-Fasern ist ein entsprechender „Vorbereitungscyclus“ mit stabilen Ionen ebenfalls sehr nützlich^[118].

Die für die erstmalige Intercalation von Kohlenstoff-Fasern erforderliche Zusatzspannung kann als „Kristallinitätsindikator“ herangezogen werden. Mit abnehmender Kristallinität steigt sie an (vgl. Fig. 23), bis die Intercalation schließlich völlig unterbleibt.

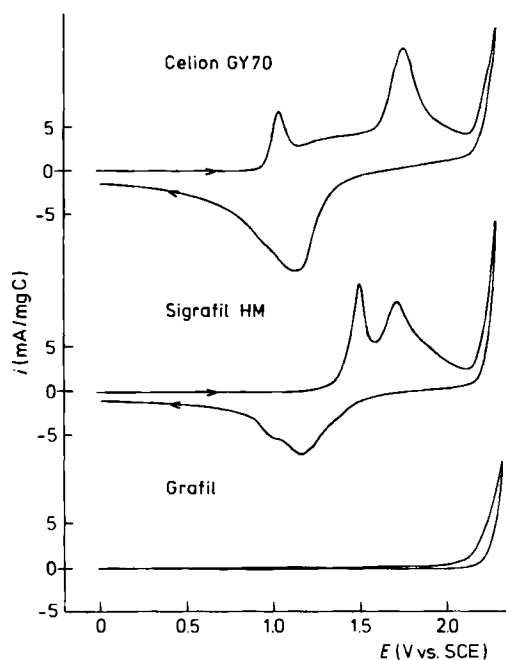


Fig. 23. Cyclovoltammogramme (jeweils 1. Zyklus) von Kohlenstoff-Fasern unterschiedlicher Kristallinität (charakterisiert z.B. durch *Franklins p-Wert* [320], *Youngs Elastizitätsmodul* E [$N \cdot m^{-2}$] und 001-Linienbreite b [Grad 2θ]; in 96% H_2SO_4 , $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$:

Celion GY 70: $p = 0.731$, $b = 0.70$, $E = 5.2 \cdot 10^{11}$;

Sigrafil HM: $p = 0.940$, $b = 1.55$, $E = 3.5 \cdot 10^{11}$;

Grafil: $p = (1.886)$, $b = (3.50)$, $E = 2.4 \cdot 10^{11}$.

Das Potential der Bildung von EGO ist dagegen praktisch unabhängig von der Art des graphitischen Ausgangsmaterials, da ja Vernetzungen bei der Bildung der sauren Salze bereits aufgebrochen wurden.

Auch andere „elektrochemische Parameter“ lassen sich zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Materialien heranziehen, z.B. die Vollständigkeit der galvanostatischen Desintercalation (HOPG ist im Gegensatz zu wenig geordnetem Material praktisch quantitativ desintercalierbar). Selbstverständlich lassen sich diese zum Teil sehr einfach meßbaren „elektrochemischen Parameter“ mit strukturellen Parametern (z.B. dem durchschnittlichen Schichtabstand, der 001-Linienbreite, *Franklins p-Wert* usw.^[320]) oder auch mit dem Elastizitätsmodul oder der elektronischen Leitfähigkeit korrelieren^[311].

4. Elektrochemie der Oberflächen schwarzer Kohlenstoffe

4.1. Grundvorstellungen

Der anisotrope Charakter von Kohlenstoffen mit Schichtstruktur macht sich auch bei ihren elektrochemischen Eigenschaften drastisch bemerkbar; so liegen z. B. die Doppelschichtkapazitäten C_{DS} von Basisflächen im Bereich von ca. $3 \mu F \cdot cm^{-2}$, während die der Prismenflächen meist $> 50 \mu F \cdot cm^{-2}$ sind^[70]. Allerdings enden die Schicht-ränder an den Prismenflächen nicht mit „dangling bonds“. Sie sind vielmehr mit Heteroatomen abgesättigt – in wäßrigen Elektrolytlösungen im allgemeinen mit Sauerstoff-Spezies.

Diese „Oberflächenoxide“ an den Schichträndern schwarzer Kohlenstoffe sind bereits mehrfach ausführlich referiert worden^[58–61, 70]. In wäßrigen Elektrolytlösungen sind nur die „sauren Oberflächenoxide“ von Bedeutung, also im wesentlichen Carboxy-, alkoholische und phenolische Hydroxy-Gruppen sowie Chinone; außerdem ist die Keto-Enol-Tautomerie sowie die Bildung von Lactonen zu berücksichtigen^[59, 60, 321–323].

Für die Untersuchung der Oberflächenoxide wurden auch elektrochemische Methoden wie die Polarographie von Kohlenstoff-Suspensionen (z. B. ^[71, 324–327]) und vor allem die Cyclovoltammetrie an Kohlenstoff-Elektroden verwendet^[328–332]. Gut bewährt hat sich die elektrochemische Analytik allerdings fast nur für den Nachweis chinoider Gruppen in unterschiedlicher Umgebung^[328, 330, 331]. Die Reduktion der anderen (schwerer reduzierbaren) Gruppen ist dagegen, zumindest in wäßrigen Elektrolytlösungen, elektroanalytisch nur mühsam zu verfolgen – zum einen wegen der H_2 -Entwicklung als Konkurrenzreaktion und zum anderen wegen des langsamen Verlaufs dieser Reaktionen, der z. B. dazu führt, daß die Positionen cyclovoltammetrischer Peak-Potentiale extrem stark von der Spannungsdurchlaufgeschwindigkeit v abhängen.

Schließlich sei noch auf den Unterschied zwischen GO und EGO und den Oberflächenoxiden hingewiesen: GO und EGO enthalten die O-haltigen Funktionen zwischen den Schichtebenen, während sie bei den Oberflächenoxiden nur an den Schichträndern oder an Gitterfehlern in den Basisflächen zu finden sind. Elektrochemisch unterscheiden sich GO und EGO von den Oberflächenoxiden drastisch durch ihr Reduktionsverhalten. Während EGO in starken Säuren nahe beim Potential seiner Bildung (z. B. nach Fig. 23, obere und mittlere Kurve, in 96% H_2SO_4 ca. $+ 1.25 V$ vs. SCE oder $+ 1.5 V$ vs. H_2 und damit einem sehr starken Oxidationsmittel entsprechend) *quasireversibel* reduziert wird, sind die Oberflächenoxide – abgesehen vom relativ kleinen Anteil chinoider Gruppen – erst nahe am Potential der H_2 -Entwicklung *irreversibel* reduzierbar. Die Reduktion der Oberflächenoxide gleicht somit der Reduktion einfacher organischer Verbindungen mit den entsprechenden funktionellen Gruppen.

Bei vielen technischen Anwendungen von Kohlenstoff, insbesondere Aktivkohle^[333] oder Ruß^[334], sind die Oberflächenoxide von entscheidender Bedeutung, z. B. bei Sorptionsmitteln, Füllmitteln für Kautschuk oder andere Polymerisate^[334–336], Druckerschwarzen usw. In der Elektrochemie haben die Oberflächenoxide von Kohlenstoff in

den letzten Jahren besonders großes Interesse gefunden, und zwar als Ankergruppen für eine irreversible Belegung der Elektrodenoberfläche mit spezifisch wirksamen Stoffen. Basisflächen lassen sich dagegen nur via Adsorption und somit reversibel belegen. Da Elektrodenreaktionen heterogene Reaktionen sind, können ihre Geschwindigkeit und auch ihre Produktverteilung durch eine solche „chemische Modifizierung“ der Elektrodenoberfläche außerordentlich stark verändert werden.

4.2. Chemisch modifizierte Kohlenstoff-Elektroden

Unter Modifizierung von Elektrodenoberflächen versteht man die gezielte Belegung mit Fremdmolekülen^[337]. Miller et al.^[338] waren die ersten, welche die Verankerung von optisch aktiven Aminosäuren auf Graphit-Oberflächen beschrieben. Später erwies sich dann, daß die Basisflächen und die Schichtkanten enthaltende Oberflächen des pyrolytisch erzeugten Graphits sich bei der Modifizierung deutlich unterschiedlich verhalten. Kovalente Fixierung findet bevorzugt an den Schichtkanten^[339, 340], physikalische Adsorption an beiden Flächen statt, wenngleich an den Basisflächen geringere Hintergrundströme beobachtet wurden^[341].

Da zur allgemeinen Thematik Zusammenfassungen erschienen sind^[71–73, 342], sei im folgenden kurz auf die experimentelle Arbeitsweise eingegangen und des weiteren die neuere Literatur behandelt.

Die Erzeugung modifizierter Elektroden, d. h. die Immobilisierung von Fremdmolekülen auf den Elektrodenoberflächen, findet jeweils in mehreren Stufen statt. Besonders wichtig ist die Vorbehandlung der Kohlenstoff-Oberflächen. Will man durch Adsorption eine modifizierende Schicht aufbringen, muß man in der Regel die Sauerstoff-Spezies möglichst vollständig beseitigen. Ist eine kovalente Verankerung der Schicht erwünscht, so wird meist zunächst reduziert oder oxidiert und dann eine die Verankerung vermittelnde Gruppe aufgebracht, bevor das Substrat festgelegt wird.

Die Graphit-Oberflächen werden mechanisch durch Schleifen oder in einem Argon-Plasma gereinigt^[343]; eine geeignete Apparatur wurde kürzlich beschrieben^[344].

Die reduzierende Behandlung der Kohlenstoff-Oberflächen erfolgt entweder chemisch, z. B. durch $LiAlH_4$ (wodurch aus Carboxy- Hydroxymethylgruppen werden) oder elektrochemisch^[345] (was Folgereaktionen mit Elektrophilen ermöglicht). Die oxidierende Behandlung der Kohlenstoff-Oberflächen findet chemisch (z. B. durch $KMnO_4$ ^[346], $NaOCl$ ^[58] oder O_2 bei erhöhter Temperatur^[338]), elektrochemisch (z. B. durch anodische Oxidation in H_2SO_4 oder HNO_3 ^[347]) oder physikalisch (d. h. in einem RF-Sauerstoff-Plasma^[348, 349]) statt, wobei durch die Plasma-Behandlung eine höhere Zahl von funktionellen Gruppen an der Oberfläche erzeugt wird als durch konventionelle elektrochemische Oxidation, d. h. es sind dann auch mehr Verankerungsstellen verfügbar^[349]. Die reduzierten oder oxidierten Elektroden werden in der Regel vor dem Aufbringen der interessierenden Verbindung mit Verankerungsgruppen versehen. Sulfinylchlorid^[338, 347] und Acetylchlorid^[350] reagieren dabei mit Carboxygruppen, Cyanurchlorid wurde häufig mit Hydroxygruppen auf den Kohlenstoff-Oberflächen umgesetzt^[349, 351–355], die von Metallelektroden be-

kannte Silanisierung übertrugen Murray et al.^[356] auf Kohlenstoff-Elektroden, phenolische OH-Gruppen wurden ferner mit Iminodiessigsäure umgesetzt^[346]. Gegebenenfalls erzeugt man durch vorgelagerte Reduktion von HOOC-Gruppen der Oberflächen zu HOCH₂-Gruppen kupplungsbereite Alkoholfunktionen.

Verwendet man keine Verankerungsgruppen, so wird der Übergang zwischen kovalenter Bindung und Chemisorption fließend. Ausdrücklich erwähnt sei eine frühe Arbeit^[357], in der die Kupplung von Olefinen an „oxid-freiem“ Kohlenstoff nachgewiesen wurde. In den zitierten Übersichten^[71-73, 342] sind zahlreiche Hinweise auf die Ausnutzung dieses Prinzips gegeben. Damit eng verwandt ist die Adsorption von Polymeren an den Elektrodenoberflächen. Vinylverbindungen, wie 4-Vinylpyridin^[71] oder Vinylferrocen (z. B. ^[358]) wurden häufig verwendet, um Polymerisate zu erzeugen. Weitere Typen von Polymeren sind Polyacrylsäure^[359], chinoide Polymere^[360] oder Poly(xylyl-viologen)^[361]. Immer häufiger werden Untersuchungen, bei denen die Polymere nur als Einbettungsmedien für Redoxsysteme dienen. Ergänzend zu den Angaben von ^[71-73, 342] seien die Koordination von Ru^{III}(edta) in oder auf Schichten aus Poly(4-vinylpyridin) auf transparenten, d. h. durch Aufdampfen von Kohlenstoff auf Quarzträger hergestellten Graphit-Elektroden^[362] sowie die Bindung von Cyanokomplexen von Mo, W und Fe^[363, 364] oder von [Ru(bpy)₃]²⁺^[365] an Polymere erwähnt, wobei im zweiten Fall die so beschichtete Graphit-Elektrode Teil einer photogalvanischen Zelle ist.

Mit Redoxpolymeren beschichtete Graphit-Elektroden wurden zur Entionisierung von Wasser vorgeschlagen^[366, 367]. Dabei wurden kathodisch bevorzugt mehrwertige Kationen – im Sinn einer Wasser-Enthärtung – abgeschieden. Zur Regenerierung des „Kationen- und Anionen-Adsorbens“ wird lediglich umgepolt.

Eine spektroelektrochemische Anwendung fand eine mit Berliner Blau beschichtete Glaskohlenstoff-Elektrode^[368]. Eisenporphyrin, ebenfalls auf Glaskohlenstoff, wurde zur Reduktion von O₂ benutzt^[369]; dabei war die Reduktion effektiver, wenn die Eisenporphyrin-Einheiten flach auf der Elektrode angeordnet waren, statt senkrecht dazu. Elektrokatalytische Effekte fanden sich bei Graphit-Elektroden, die mit Phthalocyaninen von Fe, Co, Ni und Cu beschichtet waren^[370, 371]; im Fall der Eisenverbindung wurden sie auch zur Untersuchung adsorbierter Spezies durch Mößbauer-Spektroskopie herangezogen^[372]. In der Biochemie wurden auf einer mit Cyanurchlorid modifizierten Graphit-Elektrode immobilisierte Flavoenzyme verwendet^[354]; die Reduktion von FAD bewies einen direkten Elektronen-Transfer zwischen Enzym und Elektrode.

Modifizierte Kohlenstoff-Elektroden hat man zwar vielfach bei analytischen und kinetischen Untersuchungen eingesetzt, bei Elektrosynthesen jedoch nicht.

In der ersten Untersuchung mit einer modifizierten Graphit-Elektrode verwendeten Miller et al.^[338] eine „chirale“ Elektrode zur Gewinnung optisch aktiver Alkohole durch kathodische Reduktion von Ketonen. Die Resultate stehen jedoch im Gegensatz zu denen analoger Untersuchungen von Horner und Brich^[347].

Erst neuerdings wurde eine asymmetrische Reduktion von prochiralen aktivierten Olefinen an einer mit Poly-L-valin beschichteten Graphit-Elektrode beschrieben. Die

optischen Ausbeuten betrugen 25 und 43%^[373]. Möglicherweise liegt dieser spärliche Einsatz der modifizierten Graphit-Elektroden auch daran, daß die Stabilität der Beschichtungen nicht befriedigt. Besonders bei den Polymer-schichten beobachtet man Aufquellen im Elektrolyten oder bei adsorbierten Spezies sogar ein Auswaschen etwa der Redoxsysteme. Deshalb dürften die Bestrebungen, nicht nur oberflächlich, sondern auch im Inneren modifizierte Elektroden herzustellen, besondere Bedeutung erlangen.

4.3. Oberflächenoxide und dreidimensional verteilte „Störstellenoxide“

Durch die in Abschnitt 4.2 aufgeführten klassischen Verfahren der Oberflächenoxidation von Kohlenstoff wie auch durch anodische Oxidation in verdünnten, wäßrigen Elektrolytlösungen lassen sich intakte Basisflächen graphitischer Kohlenstoffe nicht angreifen^[374]. Eine Verlängerung der Oxidationszeit oder Verschärfung der Oxidationsbedingungen (z. B. H₃PO₄ bei 135°C^[375]; Hydrosulfat-Schmelze bei 180–320°C^[376]) führt nur zum völligen Abtrag des Materials (vorwiegend als CO₂), ausgehend von den Schichträndern. Zur Verminderung dieses Abtrags werden z. B. technische Kohlenstoff-Anoden mit Öl oder Pech imprägniert (z. B. ^[377]) und umfangreiche Patentliteratur; dadurch werden Poren verschlossen, die aufgrund ihrer schlechten Zugänglichkeit kaum zur gewünschten Elektrodenreaktion beitragen, für die Korrosion aber eine große Angriffsfläche bieten.

Da bei Kohlenstoff-Elektroden im allgemeinen überwiegend Basisflächen exponiert werden, müßten z. B. für eine wirkungsvolle Oberflächenmodifizierung auch die Basisflächen funktionalisiert werden. Dies ist durch einen zweistufigen Prozeß bedingt möglich, bei dem zunächst EGO gebildet wird (vgl. Abschnitt 3.7), das man anschließend zu „Graphit“ rückreduziert.

Durch Reduktion von EGO erhaltener „Graphit“ zeichnet sich durch eine hohe Konzentration von Gitterdefekten aus. C–C-Bindungen, die bei der Bildung von EGO gebrochen wurden, werden bei der Reduktion nur unvollständig wiederhergestellt. Die Anzahl dieser „irreversiblen Defekte“ läßt sich durch Wiederholung der Bildung von EGO mit anschließender Rückreduktion erheblich steigern^[378].

Elektrochemisch kann die Einführung von Gitterdefekten aufgrund der charakteristischen Potentiale von Reaktionen dieser Defekte bequem und sogar weitgehend quantitativ verfolgt werden. Dies sei an Figur 24 erläutert, die den fünften Cyclus (von –0.7 bis +2.1 V vs. SCE) der Oxidation/Reduktion von hochorientierten Kohlenstoff-Fasern (Celion GY 70) in 96% H₂SO₄ zeigt; ein erster Cyclus unter weitgehend gleichen Meßbedingungen ist in Figur 23 (oben) gezeigt.

Die Peaks (1), (2) und (3) entsprechen ähnlich^[*] wie im ersten Cyclus der Bildung von sauren Salzen C_n(H₂SO₄)_nHSO₄, EGO und der kaum mehr aufgelösten Rückreduktion dieser Produkte zu „Graphit“. Der Peak (1'), der beim ersten Oxidationshalbcyclus noch nicht erkennbar war, entspricht einer Oxidation an Defektstellen,

[*] Die Bildung von C_n(H₂SO₄)_nHSO₄ beginnt bei weniger positiven Potentialen als beim ersten Cyclus (vgl. Fig. 23).

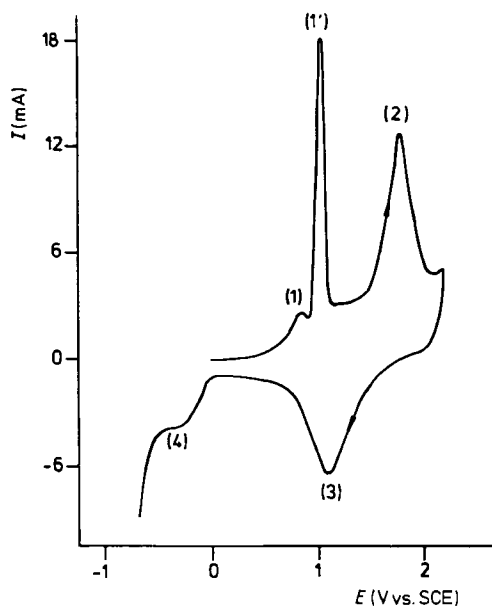


Fig. 24. Cyclovoltammogramm (5. Zyklus) von Kohlenstoff-Fasern (Celion GY 70) in 96% H_2SO_4 , $v = 2.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $F(\text{geom}) = \text{ca. } 0.7 \text{ cm}^2$ (Markierungen 1–4 siehe Text).

die bei der Reduktion von EGO verblieben sind. „Peak“ (4) korreliert mit Peak (1'); er entspricht der kinetisch stark gehemmten Reduktion der im Verlauf von Peak (1') gebildeten Oxidationsprodukte. Die Flächen der Peaks (1') und (4) wachsen mit der Cyclenzahl stark an, während die von (2) und (3) nur geringfügig zunehmen; bei Cyclenzahlen > 5 gehen jedoch die elektronische Leitfähigkeit und die mechanische Stabilität der Faserelektroden bald verloren. Beschränkt man das „Cyclisieren“ auf den Potentialbereich zwischen -0.7 und $+1.2 \text{ V vs. SCE}$ und vermeidet somit die neuerliche Bildung und Rückreduktion von EGO, so bleiben die Peaks (1') und (4) in Fläche und Form konstant.

Aus den Flächen der Peaks (1') und (4) läßt sich errechnen, daß unter der Annahme von Einelektronen-Redoxprozessen an den Defektstellen ca. 15% der C-Atome zu einem reaktiven Defekt gehören und somit funktionalisiert oder funktionalisierbar sind. Dieser hohe Anteil der beteiligten C-Atome schließt eine Interpretation als „Oberflächenoxide an Schichträndern“ aus.

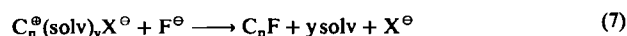
Allerdings liegt der Potentialbereich des Reduktions-„Peaks“ (4) gerade dort, wo typischerweise Oberflächenoxide wenigstens teilweise reduziert werden (vgl. Abschnitt 4.4). Es ist daher anzunehmen, daß hier zumindest sehr ähnliche funktionelle Gruppen vorliegen wie bei den Oberflächenoxiden^[*]. Freilich sind bei diesen stark gestörten Kohlenstoffen nicht nur die Schichtränder oxidierbar, sondern ganz allgemein die Gitterdefekte, so daß man in Analogie zu den „Oberflächenoxiden“ hier von Defekt- oder „Störstellenoxiden“ sprechen sollte. Die Störstellenoxide des schwarzen Kohlenstoffs lassen an mehrere technische Anwendungen denken (vgl. Abschnitt 5); man hat

mit ihnen relativ gut elektronisch leitende Materialien^[*] zur Verfügung, die sowohl an den Basisflächen als auch im Inneren hochgradig funktionalisiert sind.

An Störstellenoxiden können ähnlich wie an Oberflächenoxiden Folgereaktionen durchgeführt werden; sie lassen sich „chemisch modifizieren“ wie $-\text{C}-\text{OH}$ -Gruppen, z. B. mit $\text{Cl}-\text{SiMe}_3$ ^[379]. Dabei wird ein höherer Grad der Modifizierung erreicht als mit konventionell oberflächenoxidierten Basismaterialien. Als Modellreaktion diente die Reduktion von *o*-Nitrophenol, das an trimethylsilylierten Kohlenstoff-Faser-Elektroden adsorbiert war. Während bei konventionell, also nur an den Schichträndern oberflächenoxidierten Fasern der silylierbare Anteil der Gesamtoberfläche und damit die Menge des adsorbierten *o*-Nitrophenols gering war, wurde an Elektroden auf der Basis von „störstellenoxidierten“ Fasern so viel *o*-Nitrophenol gefunden, daß man sowohl von der Silylierung der Basisflächen als auch von einer partiellen Silylierung tiefer liegender Flächen ausgehen muß^[379].

4.4. Oberflächenfluoride

Die elektrochemische Oberflächenoxidation von Kohlenstoff beschränkt sich nicht auf die Erzeugung von Oberflächenoxiden. Kohlenstoff-Anoden in Fluorid-Schmelzen werden z. B. erheblich fluoriert; dabei bauen sich „Graphitfluoride“^[30, 38, 45, 241, 380, 381] auf und bilden schlechtleitende Deckschichten. Diese in der Technik (z. B. bei der Al-Gewinnung) sehr lästige Erscheinung („Anodenefekt“^[382–385]) sowie allgemein das Verhalten von Kohlenstoff-Anoden in Fluorid-Schmelzen sind vielfach untersucht worden (vgl. Übersicht in ^[386] sowie z. B. ^[387–391]). Auch als Korrosionsschutz ist die Fluorierung von Kohlenstoff-Anoden schon genutzt worden^[392]. Eine elektrochemische Präparation von Graphitfluoriden $(\text{CF}_x)_n$ analog der Bildung von Graphitsalzen [Gl. (1b)] ist nicht möglich, da $(\text{CF}_x)_n$ aufgrund seines kovalenten Charakters kein Mischleiter ist. Lediglich eine indirekte elektrochemische Herstellung von $(\text{CF}_x)_n$ durch Angriff von F^- auf $\text{C}_n^+(\text{soln}), \text{X}^-$ gemäß Gl. (7) ist bekannt^[145]:



4.5. Elektrochemische Oberflächenoxidation von Kohlenstoff-Fasern

Kohlenstoff-Fasern^[1–3, 393–395] werden wegen ihrer in Relation zum Gewicht hervorragenden mechanischen Eigenschaften in hochwertigen Faser/Polymerisat-Verbundwerkstoffen zunehmend verwendet. Die Qualität von Verbundwerkstoffen wird häufig durch die unzureichende Verankerung der Fasern im Polymerisat limitiert, d. h. die hohe Festigkeit der Fasern kann nicht voll genutzt werden.

[*] Nach ESCA-Messungen (C1s und O1s) von R. Schlögl (Universität München) an Kohlenstoff-Fasern, die nach einem Oxidations/Reduktions-Cyclus bei 0 V vs. SCE , also vor Reduktion (4), aus der Elektrolytlösung entfernt und mit Wasser gewaschen wurden, liegt viel $\text{>C}-\text{O}-$ neben wenig $\text{>C}=\text{O}$ vor.

[*] Aufgrund der starken Störung der Struktur der Kohlenstoff-Ebenen sollte man eine drastische Abnahme der elektronischen Leitfähigkeit erwarten. Dieser Effekt wird kompensiert oder überkompensiert durch einen Anstieg der Leitfähigkeit aufgrund der durch die Oxidation bedingten Erhöhung der Konzentration der Defektelektronen im Valenzband. Die resultierende Leitfähigkeit der Störstellenoxide liegt im allgemeinen einige 100% über der des Ausgangsmaterials [41, 118].

Die Verankerung der Fasern in der polymeren Matrix ist zum Teil rein mechanisch (bedingt durch die Oberflächenrauigkeit^[396–398]), darüber hinaus aber wohl überwiegend chemischer Natur – Oberflächengruppen (im allgemeinen Oberflächenoxide) *reagieren* bei der Polymerisation z. B. mit einer Epoxid-, Phenol- oder Amin-Komponente^[62–64, 66, 399–401]. Eine verbesserte Verankerung der Fasern setzt also eine möglichst weitgehende Funktionalisierung der Oberfläche voraus.

Auch die Oberflächenoxidation von Kohlenstoff-Fasern läßt sich in der Gasphase (z. B. O_2 ^[62–66, 68], O_3 ^[396, 402]) oder in Lösung (z. B. Ce^{4+} , HNO_3 ^[62–66, 68]) sowie anodisch^[403–406] durchführen.

Die Art der gebildeten Oberflächenoxide auf Kohlenstoff-Materialien hängt generell vom Oxidationsverfahren ab^[407]; so liefert z. B. die Oxidation mit HNO_3 mehr Carbonylgruppen als die mit Luftsauerstoff^[408–410]. Während $-COOH$ offenbar als Ankergruppe gut geeignet ist, sind z. B. die durch Oxidation mit O_3 erhaltenen Oberflächenoxide hierfür wesentlich schlechter tauglich^[396]. Nach der elektrochemischen Oberflächenoxidation von Kohlenstoff-Fasern, die vor allem bei den wenig kristallinen und folglich an Gitterdefekten reichen und *nicht intercalierbaren* Fasern (vgl. Fig. 23 unten) leicht gelingt (ähnlich wie die Oberflächenoxidation von Glaskohlenstoff^[332, 411]), wurden mit ESCA $-COOH$ -, $>C=O$ - und $\geq COH$ -Gruppen identifiziert^[406]. Die Ausbeute an Oberflächenoxiden kann im Prinzip elektrochemisch bestimmt werden (vgl. Fig. 25); allerdings dürften vor allem die Carboxygruppen schwer reduzierbar sein, da gerade HNO_3 -oxidierte und somit

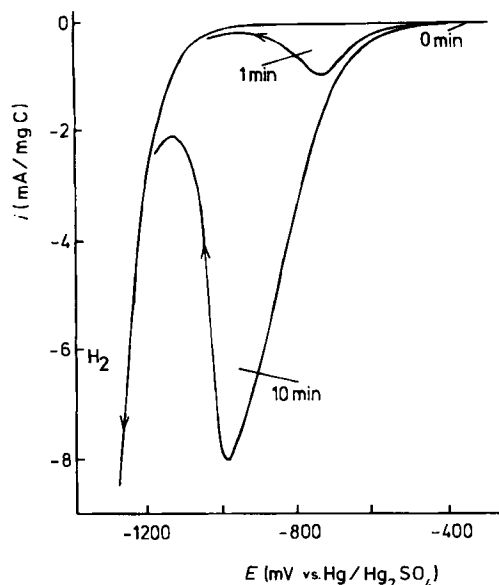


Fig. 25. $I \cdot R$ -korrigierte Voltammogramme der Reduktion von Oberflächenoxiden auf Grafit-Fasern (Daten siehe Fig. 23) in 0.5 M H_2SO_4 (O_2 -frei), $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; die Minutenangaben beziehen sich auf die vorangegangene Oxidation in 0.5 M H_2SO_4 mit 10 mA/mg Fasern. – Zur $I \cdot R$ -Korrektur: Der Widerstand R zwischen Referenz- und Arbeitselektrode führt bei Stromfluß zu einem Spannungsabfall $I \cdot R$, um den die Potentialaufzeichnung verfälscht wird. Bei kleinen Strömen I , gutleitenden Elektrolyten und etwa konstantem R wird dieser Fehler meist hingenommen. Hier sind aber beim Abbau von Deckschichten deutliche Änderungen von R zu erwarten, so daß um den aktuellen Wert von R korrigiert werden sollte. Dies gelingt durch simultane Impedanzmessung bei hoher Frequenz (hier 20 kHz), die im wesentlichen nur den Elektrolytwiderstand inklusive Deckschichtwiderstand erfaßt (vgl. Fig. 17 und 18). Der so erhaltene Widerstand R wird mit I multipliziert; der resultierende Spannungsabfall $I \cdot R$ wird dem Sollspannungssignal automatisch zugeschlagen.

carboxyreiche Fasern nur wenig an kathodisch reduzierbaren Oberflächenoxiden aufweisen, obwohl durch deren thermogravimetrischen Abbau eine erhebliche Oberflächenoxidation nachweisbar ist^[412–414].

Die Aufräuhung der Oberfläche durch die Oxidation läßt sich durch die BET-Methode, aber auch durch Messungen der Doppelschichtkapazität bestimmen^[415–417]. An Grafit-Fasern (Daten vgl. Fig. 23) wurden nach elektrochemischer Voroxidation (entsprechend Fig. 25, 1 bzw. 10 min bei 10 mA/mg Faser in 0.5 M H_2SO_4) und anschließender Reduktion (10 min auf H_2 -Potential) im Potentialbereich der H_2 -Entwicklung Kapazitätzunahmen um den Faktor 15 bzw. 250 gegenüber den nicht vorbehandelten Fasern gefunden^[414](*]. Ähnliche Werte können erst durch sehr langes Rückflußerhitzen mit 65% HNO_3 erreicht werden (Faktor 30 nach 34 bzw. Faktor 150 nach 72 h). Zudem haben die Fasern nach 72 h HNO_3 -Behandlung ihre Festigkeit weitgehend verloren, während die anodische Oxidation die Festigkeit nur wenig beeinträchtigt^[414].

Hochorientierte graphitische Kohlenstoff-Fasern lassen sich – anders als die wenig kristallinen – sowohl chemisch als auch elektrochemisch sehr schwer oberflächenoxidieren, da die Anzahl der C-Atome an Schichträndern und Gitterfehlern relativ gering ist; dies läßt sich z. B. durch BET-Oberflächenbestimmung oder Titration oder durch elektrochemische Reduktion der Oberflächenoxide zeigen. Dazu kommt, daß besonders die auf Polyacrylnitril-Basis hergestellten hochorientierten Fasern in ihrer Außenzone eine „zwiebelschalenartige“ Morphologie aufweisen, also überwiegend Basisflächen exponieren^[66, 418]. Wegen der Gefahr der Intercalation, die mit erheblichen Festigkeits-einbußen verbunden ist, scheiden schließlich allzu drastische Oxidationsverfahren aus, etwa jene, die Graphitoxid erzeugen würden. Deshalb läßt sich auch das in Abschnitt 4.3 beschriebene Verfahren zur Funktionalisierung von Basisflächen hier nicht anwenden, da es eine mehrmalige Intercalation in das *Volumen* der Fasern erfordert, wodurch deren mechanische Eigenschaften außerordentlich verschlechtert werden.

Einen zumindest im Laboratorium gangbaren Ausweg bietet hier eine elektrochemische Oberflächenbehandlung analog der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Herstellung von dreidimensional verteilten Störstellenoxiden durch „Cyclisieren“, z. B. in 96% H_2SO_4 zwischen -0.7 und $+2.1 \text{ V}$ vs. SCE (vgl. auch Fig. 24). Da jedoch hochorientierte Kohlenstoff-Fasern, deren typische Durchmesser etwa bei $5\text{--}10 \mu\text{m}$ liegen, innerhalb weniger Sekunden quantitativ intercaliert werden können^[118], darf natürlich ein Potential im Bereich $+2.1 \text{ V}$ vs. SCE nur sehr kurze Zeit angelegt werden. Sinnvoll sind „Cyclisierfrequenzen“ um 50 Hz – bei deutlich höherer Frequenz bewirkt der Wechselstrom überwiegend nur noch die Umladung der Doppelschichtkapazität, bei niedrigerer Frequenz steigt das Risiko der Intercalation. 20 s „Cyclisieren“ von Celion-GY-70-Fasern in 96% H_2SO_4 (50 Hz, -1.4 bis $+2.1 \text{ V}$ vs. SCE) erzeugt bereits einen elektrochemisch reduzierbaren Oxidanteil

[*] Die erhebliche Zunahme der Doppelschichtkapazität darf nicht ausschließlich als Flächenzunahme gedeutet werden, da aufgrund der stark unterschiedlichen Doppelschichtkapazitäten von Basis- und Prismenflächen davon auszugehen ist, daß Gitterdefekte in den Basisflächen deren Doppelschichtkapazität drastisch erhöhen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Vergrößerung $\times 10000$) zeigen eine überraschend geringe Aufräuhung der Faseroberfläche nach der Oxidation.

von etwa 2.5 mAs/mg Fasern, ohne daß röntgenographisch oder durch Leitfähigkeitsmessungen eine deutliche Volumenintercalation erkennbar wäre^[414]. Die hohen Oxidbedeckungen wenig kristalliner Fasern (die „10 min“-Kurve in Fig. 25 entspricht ca. 400 mAs/mg Fasern) können hier allerdings nicht annähernd erreicht werden.

Bemerkenswert ist, daß „Cyclisieren“ graphitischer Fasern bei 50 Hz in Elektrolytlösungen, in denen keine Intercalation möglich ist (z. B. verdünnte Säuren, H_3PO_4), auch keine nennenswerte Oberflächenoxidation bewirkt – dies spricht deutlich für einen Oxidationsmechanismus über eine primäre Intercalation (vgl. auch ^[419]).

5. Anwendungsmöglichkeiten

Elektrochemische Reaktionen schwarzer Kohlenstoffe führen häufig zu elektronenleitenden Materialien mit recht ungewöhnlichen Eigenschaften, so daß sich Gedanken an technische Anwendungen geradezu aufdrängen. Tatsächlich gibt es zahlreiche Anwendungsideen, die aber – von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen – noch nicht realisiert wurden.

Da das Thema Anwendungen allgemein^[41] und speziell im Hinblick auf elektrochemische Stromquellen^[420] erst kürzlich zusammenfassend dargestellt wurde, beschränkt sich dieser Abschnitt auf Hinweise.

5.1. Elektrochemische Stromquellen

„Graphitfluorid“ $(\text{CF}_x)_n$ mit einem Fluorierungsgrad $x < 1$ wird als Material für die positive Elektrode in Lithium-Batterien mit organischen Elektrolytlösungen verwendet (z. B. ^[41, 241, 420–427]). Die Arbeitsspannung dieser Batterien liegt bei rund 2.8 V, der theoretische Energieinhalt bei $2190 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[427], der praktische Energieinhalt kommerzieller Zellen (Matsushita National-Panasonic) bei rund $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. Die Entladereaktion liefert nicht einfach $\text{LiF} + \text{C}_n$, sondern eine ternäre Verbindung $\text{Li}^+[(\text{CF}_x)_n]$ – ^[241, 426, 428–430]. Auch Teflon^[431] und chlorierte C-Polymere^[432] sowie „Chlorgraphit“^[433] und chlorierter amorpher Kohlenstoff^[434] wurden für diesen Zweck vorgeschlagen.

Graphitoxid (GO) wurde schon früh als Ersatz für MnO_2 in Leclanché-Zellen in Betracht gezogen; *Brown* und *Storey* verwendeten dafür elektrochemisch in verdünntem HNO_3 oxidiertes Material^[435, 436]. GO und EGO lassen sich auch ähnlich wie $(\text{CF}_x)_n$ in organischen Li^+ -haltigen Elektrolyten reduzieren^[41, 420, 437–439]; allerdings bereitet die Quellung des Materials in polaren Elektrolytlösungen Probleme^[41].

Als Material für die positive Elektrode in Lithium-Batterien sind auch zahlreiche andere Graphit-Verbindungen, etwa Metallhalogenid-Graphite wie „ FeCl_3 -Graphit“, diskutiert worden^[433, 440–445], ohne daß klare Vorteile zu erkennen wären. Wiederaufladbare Batterien nach Gl. (5) in Abschnitt 3.5 sind wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Elektrolytlösungen kaum realisierbar. LiC_n in Kombination mit einem Polymerelektrolyten wurde als Material für die negative Elektrode vorgeschlagen^[107]. Eine interessante thermogalvanische Zelle haben *Lalancette* et al.^[446] und –

in verbesserter Form – später *Endo* et al.^[447] und andere Arbeitsgruppen^[448, 449] vorgeschlagen. Die Zelle enthält zwei Elektroden, z. B. aus „ Br_2 -Graphit“ oder aus „ HNO_3 -Graphit“ unterschiedlicher Konzentration; diese Konzentrationszelle kann durch einen Temperaturgradienten diskontinuierlich oder kontinuierlich nachgeladen werden.

Nickel/Cadmium-Akkumulatoren mit modifizierter Ni-Elektrode haben *Flandrois* et al. untersucht; dabei werden ausgehend von „ NiCl_2 -Graphit“ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oder NiOOH und Graphit in feinsten Verteilung erhalten^[420, 450, 451].

5.2. Elektronenleitende Ionenaustauscher

Graphitoxid hat eine nennenswerte Austauschkapazität für Kationen^[41, 287, 290, 452] – das gilt auch für die „Störstellenoxide“ (vgl. Abschnitt 4.3), die nach Reduktion der quasireversibel reduzierbaren Anteile verbleiben^[41]. Die Austauschereigenschaften an einem elektronenleitenden Gerüst lassen sich z. B. nutzen, um Edelmetalle in hochdisperser Form auf Kohlenstoff-Materialien aufzubringen (Eintausch der Edelmetall-Ionen gefolgt von chemischer oder elektrochemischer Reduktion^[41, 453, 454]). Auch Akkumulatoren^[455] mit Elektroden aus ionenaustauschendem Kohlenstoff-Filz wurden vorgeschlagen.

5.3. Aufrauhung von Kohlenstoff-Elektroden

Durch elektrochemische Oxidation lassen sich Kohlenstoff-Elektroden aufrauhern. Dieser bei der Oberflächenoxidation von Kohlenstoff-Fasern schon gezeigte Effekt ist vor allem für die elektrochemische Analytik an Kohlenstoff-Elektroden^[456] (meist Glaskohlenstoff^[1–4]) von Bedeutung, weil sich so vor allem Polarisationserscheinungen vermindern lassen. Zahlreiche elektrochemische Prozeduren zur Aufrauhung sowie Anwendungsbeispiele für die dabei erhaltenen Elektroden sind veröffentlicht worden (z. B. ^[457–459]). Seit kurzem steht aber auch kommerzielles Material („reticulated vitreous carbon“) mit ähnlicher Oberflächenrauigkeit zur Verfügung^[460].

5.4. Graphit-Verbindungen als Zwischenprodukte in elektrochemischen Synthesen

Lamellare Graphit-Verbindungen, die nach Gl. (1a, b) bzw. Gl. (2a, b) gebildet werden, sind starke Reduktions- bzw. Oxidationsmittel, die sekundär mit Bestandteilen der Elektrolytlösung unter Rückbildung von „Graphit“ reagieren können (EC-Mechanismus).

Da elektrochemische Intercalationen im allgemeinen „schnelle“ Reaktionen sind, während z. B. die Umsetzung vieler organischer Verbindungen an Elektrodenoberflächen kinetisch stark gehemmt ist, laufen elektrochemische Reduktionen und Oxidationen auf dem Weg über Graphit-Verbindungen als Zwischenprodukte zum Teil erheblich schneller ab als direkt an Inertelektroden.

Ein – freilich wenig nützliches – Beispiel hierfür ist die Reduktion von Propylencarbonat (PC) zu Propen, z. B. mit LiClO_4 als Leitsalz. Während sich an inerten Kathoden praktisch nur Li-Metall abscheidet, wird an Graphit-Kathoden mit nahezu 100% Stromausbeute Propen gebildet^[263, 461]; Primärprodukt im elektrochemischen Schritt ist

$\text{Li}^+(\text{PC})_y\text{C}_n^{-[255,263]}$. Die meist sehr große Selbstzersetzlichkeit solvatisierter Graphit-Verbindungen deutet an, daß dieser Reaktionsweg von allgemeiner Bedeutung ist.

Gut untersucht sind auch die Folgereaktionen von Phasen $\text{NR}_4^+(\text{solv})_y\text{C}_n^-$ sowie $\text{PR}_4^+(\text{solv})_y\text{C}_n^-$ und $\text{SR}_3^+(\text{solv})_y\text{C}_n^-$ ^[345,462-465]; hier besteht die Möglichkeit, durch mechanistisch wenig übersichtliche Reaktionen mit Elektrophilen oberflächenmodifizierte Kohlenstoff-Elektroden (z. B. polycarboxyliert oder polybutyliert^[345]) zu erhalten.

5.5. Sonstige Anwendungen

Neben den bisher erwähnten Anwendungsbereichen gibt es noch „singuläre“ Ideen für die Anwendung elektrochemischer Reaktionen des schwarzen Kohlenstoffs oder seiner Verbindungen. So wurden z. B. elektrochrome Displays beschrieben^[466,467], die den – reversiblen – Farbumschlag z. B. bei der Bildung von $\text{A}^+(\text{DMSO})_y\text{C}_n^-$ nutzen.

Eine neue Modifikation des Kohlenstoffs mit vermutlich sp-hybridisierten C-Ketten kann durch elektrochemische Reduktion von Polytetrafluorethylen (PTFE) z. B. in $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{Dimethylformamid}$ erhalten werden^[468]. Die chemische Reduktion (z. B. mit Na in $\text{NH}_3(\text{fl})$ oder mit Li-Amalgam^[469-473]) ergab gleiche Produkte; für die Reduktion mit Li_xHg wurde allerdings ein elektrochemischer Mechanismus bewiesen^[469,474,475]. Am „trockenen“ Kontakt $\text{Li}_x\text{Hg}/\text{PTFE}$ entsteht ein Lokalelement; der erforderliche Ladungstransport wird durch Li^+ -Ionen in fester Phase besorgt.

PTFE hat als Hydrophobierungsmittel in Gasdiffusions-elektroden (für Brennstoffzellen) breiteste Anwendung gefunden (z. B. ^[81,476]); für diesen Zweck ist nach neueren Untersuchungen auch Graphitfluorid hervorragend geeignet^[477].

Für die Untersuchung der elektronischen Leitfähigkeit ionischer Graphit-Verbindungen^[*] hat sich die elektrochemische Herstellung bewährt^[118, 150, 154, 215, 248, 257, 479-481], da sich die „chemische Ladungsübertragung“ (nicht die Ionizität!) auf diesem Weg bequem variieren läßt. Messungen der Leitfähigkeit von intercalierten Kohlenstoff-Fasern sind sogar in situ, also in der Elektrolytlösung, möglich, da der „elektrolytische Kurzschluß“ gegenüber der hohen elektronischen Leitfähigkeit vernachlässigt werden kann. Figur 26 unten zeigt eine solche Leitfähigkeitskurve, die simultan mit einem Cyclovoltammogramm aufgenommen wurde^[118, 439].

Bemerkenswert ist die starke Abnahme von R/R_0 mit Beginn der Intercalation, die Zunahme bei der Bildung von EGO, die Wiederabnahme von R/R_0 bei dessen Rückreduktion und der relativ kleine Widerstand der „Restverbindung“ nach Reduktion bis 0 V vs. SCE. Generell verbleiben nach der Desintercalation von Graphit-Verbindungen „Restverbindungen“^[26, 30, 31, 34, 38, 318, 482], in denen noch Gast-Moleküle und -Ionen an Gitterdefekten festgehalten werden. Daher hat auch die bei 0 V vs. SCE vorliegende

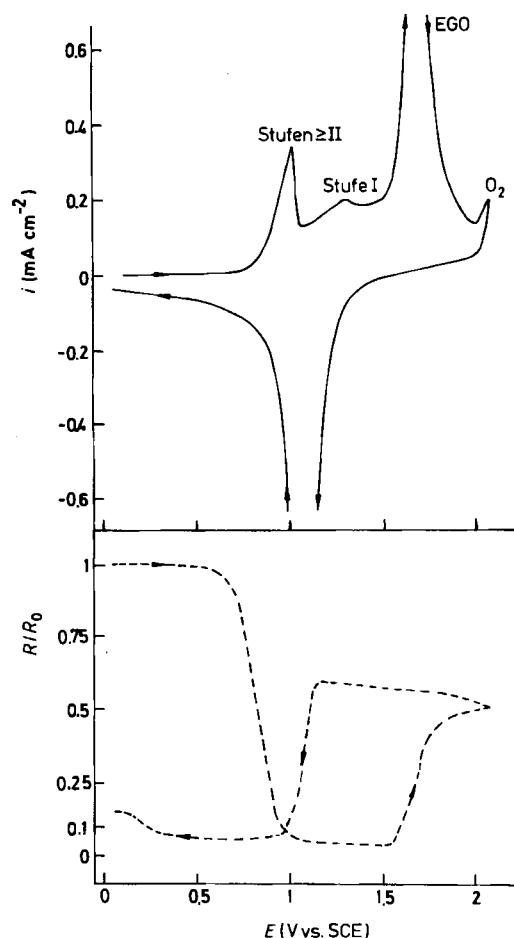


Fig. 26. Cyclovoltammetrie an einer Celion-GY-70-Einzelfaser in 96% H_2SO_4 (vgl. Fig. 23), $\nu = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; oben: Strom/Potential-Kurve, unten: simultane Widerstandsmessung (aktueller Widerstand R /Ausgangswert R_0).

Restverbindung noch ionischen (C_n^+) Charakter und folglich erhöhte Leitfähigkeit. Solche „Restverbindungen“ sind insbesondere auf der Basis relativ defektreicher graphitischer Materialien (z. B. Kohlenstoff-Fasern) überraschend lange beständig^[269].

Schließlich seien noch zwei für die Elektrochemie wichtige Eigenschaften von Oberflächenoxiden und Graphitoxid angeführt. Das elektrochemische Potential der Oberflächenoxide zeichnet sich durch eine starke pH-Abhängigkeit aus^[456,483-487]; das Elektrodenpotential ändert sich um ca. 20 mV/pH. Diese Änderung kann bei potentiometrischen Säure-Base-Titrationen mit Glaskohlenstoff als Indikatorelektrode genutzt werden^[485,486]. Von Graphitoxid ist schon länger bekannt, daß es die Zersetzung von H_2O_2 katalysiert (z. B. ^[488,489]). Damit zusammenhängen dürfte die bemerkenswerte Aktivität von GO als Katalysator für die elektrochemische Reduktion von O_2 ^[487,490,491], da diese Reduktion bekanntlich über H_2O_2 als Zwischenstufe (z. B. ^[492-494]) verläuft.

Eine neue Dimension könnte die Elektrochemie an Kohlenstoff-Oberflächen durch Gewebe aus aktivierten Kohlenstoff-Fasern erhalten, die in ihren Eigenschaften üblichen Aktivkohlen weitgehend entsprechen – so liegen z. B. die spezifischen Oberflächen (N_2 -BET) im Bereich 900–1400 m^2/g ^[495]. Solche Gewebe sind anders als Aktivkohle leicht auf ein definiertes elektrochemisches Potential zu bringen. Dadurch können z. B. Adsorptions- und De-

[*] Graphit ist ein Eigenhalbleiter, dessen Valenz- und Leitungsband sich annähernd berühren (z. B. [27, 71]); seine Reduktion bzw. Oxidation führt zu einer drastischen Zunahme der Elektronen im Leitungsband bzw. der Defektelektroden im Valenzband und damit zu „Synthetischen Metallen“^[478].

sorptionsvorgänge gesteuert werden, da die Adsorption auch neutraler Moleküle extrem vom elektrochemischen Potential abhängt (z. B. ^[496]).

6. Ausblick

Die Elektrochemie des schwarzen Kohlenstoffs kann weitgehend verallgemeinert werden als „Elektrochemie von Polymeren mit konjugierten π -Systemen“. Gerade in jüngster Zeit sind viele der „alten“ Reaktionen von Graphit vor allem auf Polyacetylen, Poly(*p*-phenylen), aber auch auf Polymere mit Heteroatomen wie Polyphenylen-sulfid und Polythiazen „übertragen“ worden. Das gilt für die nicht elektrochemischen Reaktionen, z. B. Reduktion („n-Dotierung“) mit Alkalimetallen (etwa mit Natrium/Naphthalin in Ethern), Oxidation („p-Dotierung“) mit Halogenen sowie die Reaktion mit Lewis-sauren und oxidierenden Metallhalogeniden wie AsF_5 und FeCl_3 . Die Flut der Publikationen übersteigt jene aus dem Bereich Kohlenstoff derzeit um Größenordnungen, so daß hier nur auf einige Zusammenfassungen sowie Bücher und Tagungsbände verwiesen werden kann^[497–500]. Das große Interesse an dieser Verbindungsklasse beruht darauf, daß die n- bzw. p-dotierten Polyene ähnlich wie C_{n-} - bzw. C_{n+} -Graphit-Verbindungen eine weit höhere elektronische Leitfähigkeit als das Ausgangsmaterial aufweisen.

Auch die Elektrochemie der „Polyene“ ist der des Graphits weitgehend analog. Insbesondere die elektrochemische Reduktion und Oxidation in organischen Elektrolytlösungen und die damit verbundene Möglichkeit, wiederaufladbare Batterien entsprechend Gl. (5) zu entwickeln (für Polyacetylen ist „C“ durch „CH“ zu ersetzen), hat viele Arbeitsgruppen fasziniert (z. B. ^[501,502]). Die Probleme von Lithium-Batterien mit $(\text{CH})_n$ -Kathoden gleichen allerdings jenen, die zum Scheitern des Graphit-Analogons geführt haben: ungenügende Langzeitstabilität der Elektrolytlösungen, Tendenz zur Solvatation und schließlich geringe Energiedichte. Die theoretische Energiedichte einer Zelle $\text{Li}/(\text{CH})_n^+\text{ClO}_4^-$, $n=14.3$, liegt ohne Berücksichtigung möglicher Solvatation bei 255 Wh kg^{-1} ^[502] – andere vergleichbare wiederaufladbare Lithium-Batterien bringen es auf etwa 1000 Wh kg^{-1} ^[503–506]. Hinzu kommt, daß die unvergleichliche Stabilität der Graphit-Matrix von den

„Polyenen“ nicht erreicht wird; solche irreversiblen Veränderungen sind zum Teil schon nach wenigen Oxidations-/Reduktionscyclen spürbar^[507] (vgl. Fig. 27).

Die Elektrochemie der „Polyene“ in konzentrierten oder wäßrigen Säuren entspricht ebenfalls weitgehend der des Graphits (z. B. ^[507–509]).

Durch die mittlerweile gut fundierte Elektrochemie der „schwarzen Kohlenstoffe“ werden somit Erfahrungen zur Verfügung gestellt, die sich relativ leicht auf viele andere Polymere mit konjugierten π -Systemen übertragen lassen.

Die Autoren sind zahlreichen Mitarbeitern, insbesondere H. Möhwald sowie Dr. E. Theodoridou sowie R. Sauter und E. Wudy für die Mitwirkung bei den zitierten eigenen Arbeiten zu Dank verpflichtet. Auch zahlreiche Kollegen, vor allem W. Biberacher, Dr. W. Foag und Dr. A. Lerf haben durch intensive Kooperation zur Lösung der zum Teil interdisziplinären Probleme erheblich beigetragen. Die SIGRI Elektrographit GmbH, Meitingen, hat uns mit Kohlenstoff-Materialien aller Art großzügig unterstützt, und ohne die Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie hätte vieles nicht untersucht werden können.

Eingegangen am 29. August 1983 [A 479]

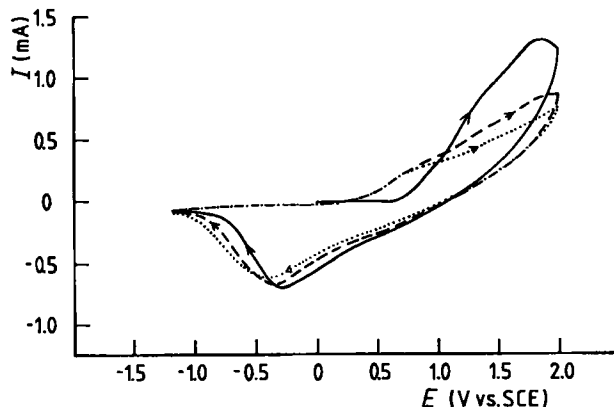


Fig. 27. Cyclovoltammogramme von *cis*-Polyacetylen (Folie ca. $5 \times 5 \text{ mm}$, Gewicht 0.54 mg) in $0.25 \text{ M LiClO}_4/\text{PC}$, $v=10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Oxidation im 1. Zyklus bis $(\text{CH})_n^+\text{ClO}_4^-$; — 1. Zyklus, ---- 2. Zyklus, 3. Zyklus. – Wir danken Dr. K. Menke, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für die Polyacetylen-Filme.

- [1] O. Vohler, P. L. Reiser, R. Martina, D. Overhoff, *Angew. Chem.* 82 (1970) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 414.
- [2] O. Vohler, E. Bäder, H. V. Kienle, P. Kleinschmit, H. Linke, M. Voll in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 14, Verlag Chemie, Weinheim 1977, S. 595–651.
- [3] Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, Bd. 4, Wiley, New York 1978, S. 556–666, 689–709.
- [4] 1982 Annual Book of ASTM Standards, Part 17, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1982.
- [5] H. Klotz, A. Schneider, *Naturwissenschaften* 49 (1962) 448.
- [6] A. Knappwost, W. Metz, *Z. Phys. Chem. Frankfurt am Main* 64 (1969) 178.
- [7] Y. N. Novikov, M. E. Kazakov, A. V. Zvarikina, I. S. Astakhova, M. E. Vol'pin, *Zh. Strukt. Khim.* 12 (1971) 486; *J. Struct. Chem.* 12 (1971) 446.
- [8] M. E. Vol'pin, Y. N. Novikov, N. D. Lapkina, V. I. Kasatochin, Y. T. Struchkov, M. E. Kazakov, R. A. Stukan, V. A. Povitskij, Y. S. Karimov, A. V. Zvarikina, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3366.
- [9] G. Bewer, N. Wichmann, H. P. Boehm, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 73.
- [10] R. Schlögl, H. P. Boehm, 15th Biennial Conf. on Carbon, Philadelphia 1981, Ext. Abstr. S. 373.
- [11] P. Touzain, A. Chamberod, A. Briggs, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 77.
- [12] A. Métrot, R. Vangelisti, P. Willmann, A. Hérol, *Electrochim. Acta* 24 (1979) 685.
- [13] J. M. Lalancette et al., *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3058; 52 (1974) 589; 54 (1976) 2110, 2505.
- [14] H. B. Kagan, *CHEMTECH* 6 (1976) 510.
- [15] H. B. Kagan, *Pure Appl. Chem.* 46 (1976) 177.
- [16] R. Setton, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 303.
- [17] L. B. Ebert, L. Matty, *Synth. Met.* 4 (1982) 345.
- [18] K. Herrmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 25 (1977) 662.
- [19] R. Setton, F. Beguin, S. Piroelle, *Synth. Met.* 4 (1982) 299.
- [20] J.-C. Volta, *Synth. Met.* 4 (1982) 319.
- [21] M. E. Vol'pin, Y. N. Novikov, V. M. Kopylov, L. M. Kananashvili, T. B. Kakuliya, *Synth. Met.* 4 (1982) 331.
- [22] H.-F. Klein, *Kontakte* 1982, 3.
- [23] M. A. M. Boersma, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 10 (1974) 243.
- [24] J. Gole, G. Merle, J. P. Pascault, *Synth. Met.* 4 (1982) 269.
- [25] W. Rüdorff, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1 (1959) 224.
- [26] G. R. Hennig, *Prog. Inorg. Chem.* 1 (1959) 125.
- [27] A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis: *Graphite and Its Crystal Compounds*, Oxford University Press, Oxford 1960.
- [28] R. C. Croft, *Q. Rev. Chem. Soc.* 14 (1960) 19.
- [29] A. Hérol, R. Setton, N. Platzer in A. Pacault: *Les Carbones*, Bd. 2, Masson, Paris 1965, S. 462.
- [30] L. B. Ebert, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 6 (1976) 181.
- [31] J. G. Hooley in R. M. A. Lieth: *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Bd. 1, Reidel, Dordrecht 1977, S. 1.
- [32] J. E. Fischer, T. E. Thompson, *Phys. Today* 31 (1978) 36.
- [33] J. E. Fischer in F. Lévy: *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Bd. 6, Reidel, Dordrecht 1979, S. 481.

- [34] A. R. Ubbelohde in [33], S. 1.
- [35] M. S. Whittingham, L. B. Ebert in [33], S. 533.
- [36] A. Hérold in [33], S. 321.
- [37] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus in [33], S. 423.
- [38] H. Selig, L. B. Ebert, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 281.
- [39] A. W. Moore, *Chem. Phys. Carbon* 17 (1981) 233.
- [40] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* 30 (1981) 139.
- [41] J. O. Besenhard, E. Theodoridou, H. Möhwald, J. J. Nickl, *Synth. Met.* 4 (1982) 211.
- [42] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Top. Appl. Phys.* 51 (1982) 3.
- [43] S. A. Solin, *Adv. Chem. Phys.* 49 (1982) 455.
- [44] N. Bartlett, B. W. McQuillan in M. S. Whittingham, A. J. Jacobson: *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York 1982, S. 19.
- [45] W. C. Forsman, T. Dziemianowicz, K. Leong, D. Carl, *Synth. Met.* 5 (1983) 77.
- [46] Franco-American Conf. on Intercalation Compounds of Graphite, La Napoule 1977; *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 1-355.
- [47] Int. Conf. on Layered Materials and Intercalates, Nijmegen 1979, *Physica B + C* 99 (1980) 1-555.
- [48] 2nd Int. Conf. on Intercalation Compounds of Graphite, Provincetown 1980, *Synth. Met.* 2 (1980) 1-372; 3 (1981) 1-302.
- [49] Yamada Conf. IV on Physics and Chemistry of Layered Materials, Sendai 1980, *Physica B + C* 105 (1981) 1-509.
- [50] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. E. Fischer, M. J. Moran, *Intercalated Graphite*, Boston 1982; North-Holland, New York 1983.
- [51] 3rd Int. Conf. on Intercalation Compounds of Graphite, Pont-à-Mousson 1983; *Synth. Met.*, im Druck.
- [52] N. N. Argul, A. V. Kiselev, *Chem. Phys. Carbon* 6 (1970) 1.
- [53] M. W. Cole, D. R. Frankl, D. L. Goodstein, *Rev. Mod. Phys.* 53 (1981) 199.
- [54] K. Carneiro, L. Passell, W. Thomlinson, H. Taub, *Physica B + C* 107 (1981) 237.
- [55] S. Ramesh, J. D. Maynard, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 47.
- [56] E. F. Wassermann, *Surf. Sci.* 117 (1982) 267.
- [57] C. Bouldin, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 3462.
- [58] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappock, *Angew. Chem.* 76 (1964) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 669.
- [59] H. P. Boehm, *Angew. Chem.* 78 (1966) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 533; *Adv. Catal.* 16 (1966) 179; H. P. Boehm, H. Knözinger in J. R. Anderson, M. Boudart: *Catalysis - Science and Technology*, Bd. 4, Springer, Berlin 1983, S. 40.
- [60] J. B. Donnet, *Carbon* 6 (1968) 161.
- [61] B. R. Puri, *Chem. Phys. Carbon* 6 (1970) 191.
- [62] D. W. McKee, V. J. Mimaault, *Chem. Phys. Carbon* 9 (1973) 151.
- [63] J. B. Donnet, P. Ehrburger, *Carbon* 15 (1977) 143.
- [64] E. Fitzer, K.-H. Geigl, W. Hüttner, R. Weiss, *Carbon* 18 (1979) 389.
- [65] L. T. Drzal in R. L. Patrick: *Treatise Adhesion and Adhesives*, Bd. 5, Marcel Dekker, New York 1981, S. 21.
- [66] E. Fitzer, R. Weiss in Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Ges. Kunststofftechnik: *Processes and Uses of Carbon Fibre Reinforced Plastics*. VDI-Verlag, Düsseldorf 1981, S. 45.
- [67] P. G. Rose in [66], S. 5.
- [68] G. Gynn, R. N. King, S. F. Chappel, M. L. Deviney, *U. S. Rep. AF-WAL-TR-81-4096*, NTIS No. AD-A108233 (1981).
- [69] K. Wolf, R. E. Fornes, J. D. Memory, R. D. Gilbert, *Chem. Phys. Carbon* 18 (1982) 93.
- [70] R. E. Panzer, P. J. Elving, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 635.
- [71] J.-P. Randin in A. J. Bard: *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Bd. 7, Marcel Dekker, New York 1976, S. 1.
- [72] K. D. Snell, A. G. Keenan, *Chem. Soc. Rev.* 8 (1979) 259.
- [73] R. M. Murray, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 135.
- [74] N. Oyama, H. Matsuda, *Denki Kagaku* 49 (1981) 396.
- [75] L. Sprösser, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 7 (1901) 1083.
- [76] H. J. M. Creighton, W. H. Ogden, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 48 (1925) 9.
- [77] O. Ruff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* 69 (1936) 181.
- [78] A. C. Becquerel, zit. in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Bd. 14, Teil B2, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 753.
- [79] W. Ostwald, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1 (1894) 122.
- [80] R. W. Coughlin, G. Kreyssa, *Chem.-Ing.-Tech.* 55 (1983) 8.
- [81] W. Vielstich, *Brennstoffelemente*, Verlag Chemie, Weinheim 1965.
- [82] A. Millot, *C. R. Acad. Sci.* 101 (1885) 432.
- [83] F. Fichter, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 16 (1910) 612.
- [84] A. Bartoli, G. Papasogli, *Gazz. Chim. Ital.* 11 (1881) 468; 12 (1882) 113.
- [85] M. Faraday, *Poggendorfs Ann.* 33 (1834) 301, 433, 481; zit. nach *Chem. Zbl.* 2 (1836) 276.
- [86] V. Sihvonen, L. Tuura, *Acta Chem. Fenn.* B6 (1933) 56.
- [87] V. Sihvonen, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 44 (1938) 659.
- [88] W. Fuchs, I. Schmidt, O. Veiser, *Erdöl Kohle* 7 (1959) 542.
- [89] H. P. Fritz, R. Huber, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1.
- [90] M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1387.
- [91] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 41.
- [92] R. Schöllhorn, *Physica B + C* 99 (1980) 89.
- [93] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983.
- [94] M. S. Whittingham, R. R. Chianelli, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 569.
- [95] R. Schöllhorn in L. Pietronero, E. Tassati: *Physics of Intercalation Compounds*, Springer, Berlin 1981, S. 33.
- [96] M. S. Whittingham, *J. Electroanal. Chem.* 118 (1981) 229.
- [97] I. L. Spain, D. J. Nagel, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 183.
- [98] N. A. W. Holzwarth, S. Rabii, *Mater. Sci. Eng.* 39 (1977) 195.
- [99] J. E. Fischer, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 211.
- [100] H. Kamimura, K. Nakao, T. Ohno, T. Inoshita, *Physica B + C* 99 (1980) 401.
- [101] D. P. Divincenzo, N. A. W. Holzwarth, S. Rabii, *Physica B + C* 99 (1980) 407.
- [102] J. Blinowski, C. Rigaux, *Synth. Met.* 2 (1980) 297.
- [103] G. Dresselhaus, S. Y. Leung, M. Shayegan, T. C. Chien, *Synth. Met.* 2 (1980) 321.
- [104] F. Batallan, I. Rosenmann, C. Simon, *Synth. Met.* 2 (1980) 353.
- [105] N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie, S. Rabii in [50], S. 107.
- [106] P. Pfluger, V. Geiser, S. Stolz, H.-J. Güntherodt, *Synth. Met.* 3 (1981) 27.
- [107] R. Yazami, P. Touzain, Int. Meeting on Lithium Batteries, Rom 1982, Ext. Abstr. S. 63; R. Yazami, P. Touzain, *J. Power Sources* 9 (1983) 365.
- [108] A. Hérold, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955, 999.
- [109] Y. N. Novikov, M. E. Vol'pin, *Russ. Chem. Rev.* 40 (1971) 733.
- [110] J. Amiel, P. Delhaes, F. Beguin, R. Setton, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 243.
- [111] O. Ginderow, *Ann. Chim.* 6 (1971) 5.
- [112] D. Billaud, A. Pron, F. L. Vogel, *Synth. Met.* 2 (1980) 177.
- [113] A. Chenite, D. Billaud, *Carbon* 20 (1982) 120.
- [114] I. Rashkov, I. M. Panayotov, N. N. Tyutyulkow, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1271.
- [115] G. Merle, I. Rashkov, C. Mai, J. Golé, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 35.
- [116] G. Merle, C. Mai, J. Golé, I. Rashkov, *Carbon* 15 (1977) 243.
- [117] L. Bonnetain, P. Touzain, A. Hamwi, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 45.
- [118] J. O. Besenhard, H. Möhwald, J. J. Nickl, *Synth. Met.* 3 (1981) 187.
- [119] S. Watanabe, T. Kondo, J. Ishiguro, *Jpn. Kokai* 8190989, zit. nach *Chem. Abstr.* 95 (1981) 117759s.
- [120] A. Inoui, A. Métrot, A. Storck, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 1247.
- [121] W. Biberacher, A. Lurf, J. O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, 5th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, Cagliari 1982.
- [122] N. Daumas, A. Hérold, *C. R. Acad. Sci. C* 268 (1969) 373.
- [123] I. L. Spain, K. J. Volin in [50], S. 173.
- [124] L. Pietronero, S. Strässler in [95], S. 23.
- [125] L. Pietronero, S. Strässler, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 545.
- [126] N. Bartlett, R. N. Biagoni, B. W. McQuillan, A. S. Robertson, A. C. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 200.
- [127] J. E. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 544.
- [128] L. B. Ebert, D. R. Mills, J. C. Scanlon, H. Selig, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 831.
- [129] R. S. Markiewicz, J. S. Kasper, H. R. Hart, Jr., L. V. Interrante in [95], S. 132.
- [130] P. Delhaes, J. C. Rouillon, J. P. Manceau, D. Guérard, A. Hérold, *J. Phys. Paris Lett.* 37L (1976) 127.
- [131] P. Delhaes, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 225.
- [132] L. Pietronero, S. Strässler, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 593.
- [133] L. R. Hanlon, E. R. Falardeau, J. E. Fischer, *Solid State Commun.* 24 (1977) 377.
- [134] B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, J. E. Fischer, M. J. Moran, N. A. W. Holzwarth, *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 1417.
- [135] K. J. Vetter: *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin 1961.
- [136] W. Vielstich, W. Schmickler: *Elektrochemie II, Kinetik elektrochemischer Systeme*, Steinkopff, Darmstadt 1976.
- [137] G. Kortüm: *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- [138] G. Milazzo: *Elektrochemie I*, Birkhäuser, Basel 1980.
- [139] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, Bd. I und II, Verlag Chemie, Weinheim 1975 bzw. 1981.
- [140] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. I und II, Plenum Press, New York 1970.
- [141] R. N. Adams: *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [142] E. R. Brown, R. F. Large in A. Weissberger, B. W. Rossiter: *Techniques of Chemistry*, Vol. I, Part IIA, Wiley-Interscience, New York 1971, S. 423.
- [143] S. Piekariski, R. N. Adams in [142], S. 531.
- [144] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706; 37 (1965) 178, 190.
- [145] M. Armand, Habilitationsschrift, Universität Grenoble 1978.
- [146] J. R. Dahn, R. R. Haering in [95], S. 61; J. R. Dahn, R. R. Haering, *Solid State Ionics* 2 (1981) 19.
- [147] L. Heyne, *Top. Appl. Phys.* 21 (1977) 169.
- [148] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238 (1938) 1.
- [149] W. Rüdorff, *Z. Phys. Chem.* B45 (1940) 42.

- [150] L. C. F. Blackman, J. F. Mathews, A. R. Ubbelohde, *Proc. R. Soc. A* **258** (1960) 329.
- [151] M. J. Bottomley, G. S. Parry, A. R. Ubbelohde, D. A. Young, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5674.
- [152] S. Aronson, C. Frishberg, G. Frankl, *Carbon* **9** (1971) 715.
- [153] D. Horn, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456** (1979) 117.
- [154] A. Métrot, J. E. Fischer, *Synth. Met.* **3** (1981) 201.
- [155] W. Biberacher, A. Lerf, J. O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, *Mater. Res. Bull.* **17** (1982) 1383.
- [156] C. H. Olk, V. Yeh, F. J. Holler, P. C. Eklund in [50], S. 259.
- [157] A. Métrot in [51], Abstr. S. 7; *Synth. Met.*, im Druck.
- [158] J. O. Besenhard, W. Biberacher, W. Foag, H. Möhwald, E. Wudy in [51], Abstr. S. 8; *Synth. Met.*, im Druck.
- [159] B. Bouayad, H. Fuzellier, M. Lelaurnain, A. Métrot, F. Rousseaux in [51], Abstr. S. 50; *Synth. Met.*, im Druck.
- [160] M. B. Armand in D. W. Murphy, J. Broadhead, B. C. B. Steele: *Materials for Advanced Batteries*, Plenum Press, New York 1980, S. 145.
- [161] J. R. Dahn, M. A. Py, R. R. Haering, *Can. J. Phys.* **60** (1982) 307.
- [162] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1563.
- [163] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon, B. M. L. Rao, *J. Solid State Chem.* **29** (1979) 323.
- [164] Z. Mencik, H. K. Plummer, Jr., L. Bartosiewicz, *Carbon* **13** (1975) 417.
- [165] A. Fourdeux, C. Herinckx, R. Perret, W. Ruland, *C. R. Acad. Sci. C* **269** (1969) 1597.
- [166] S. Aronson, S. Lemont, J. Weiner, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1296.
- [167] D. Horn, H. P. Boehm, *Mater. Sci. Eng.* **31** (1977) 87.
- [168] W. Rüdorff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **254** (1947) 319.
- [169] H. Fuzellier, A. Hérol, *C. R. Acad. Sci. C* **276** (1973) 1887.
- [170] A. Métrot, P. Willmann, A. Hérol, 5th London Carbon and Graphite Conf. 1978, Abstr. S. 685.
- [171] R. Vasse, G. Furdin, J. Melin, *Rev. Chim. Miner.* **18** (1981) 312.
- [172] D. E. Nixon, G. S. Parry, A. R. Ubbelohde, *Proc. R. Soc. A* **291** (1966) 324.
- [173] P. Touzain, E. Buscarlet, L. Bonnetain, *Carbon* **16** (1978) 403.
- [174] A. R. Ubbelohde, *Carbon* **10** (1972) 201.
- [175] J. O. Besenhard, Dissertation, Technische Universität München 1973; erhältlich von NTIS (USA), N74-30505.
- [176] W. Rüdorff, W.-F. Sieke, *Chem. Ber.* **91** (1958) 1348.
- [177] A. Yaddaden, B. Iskander, P. Vast, *Ann. Chim. Fr.* **6** (1981) 351.
- [178] O. John, P. Tissot, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 593.
- [179] B. Iskander, P. Vast, *J. Raman Spectrosc.* **11** (1981) 247.
- [180] M. Ladjadi, A. Yaddaden, P. Vast in [51], Abstr. S. 67; *Synth. Met.*, im Druck.
- [181] A. Yaddaden, M. Ladjadi, P. Vast, *Rev. Chim. Miner.* **19** (1982) 602.
- [182] H. P. Boehm, J. N. Meussdoerffer, *Carbon* **9** (1971) 521.
- [183] R. Fujii, K. Matsuo, *Tanso* **73** (1973) 44.
- [184] M. Fouletier, M. Armand, *Carbon* **17** (1979) 927.
- [185] E. Stumpp, K. Wloka, *Synth. Met.* **3** (1981) 209.
- [186] A. Métrot, P. Willmann, A. Hérol, *Mater. Sci. Eng.* **31** (1977) 83.
- [187] H. Fuzellier, A. Métrot, B. Bouayad, A. Hérol, 15th Biennial Conf. on Carbon, Philadelphia 1981, Ext. Abstr. S. 391.
- [188] R. Fujii, *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, 1888; zit. nach *Chem. Abstr.* **84** (1976) 51404b.
- [189] E. G. Vlasov, I. L. Mor'yasin, M. N. Fokin, *Issled. Zashch. Met. Korroz. Khim. Prom.* **6** (1978) 62; zit. nach *Chem. Abstr.* **91** (1979) 201125x.
- [190] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **416** (1975) 106.
- [191] R. Fujii, *Denki Kagaku* **41** (1973) 52.
- [192] R. Fujii, *Rep. Govern. Ind. Res. Inst., Osaka* **353** (1978) 1.
- [193] R. Wurm, F. Beck, K. Boehlke, *DOS* **2532512** (1975).
- [194] F. Beck, H. Krohn, H. Junge, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** (1980) 1023.
- [195] F. Beck, H. Junge, H. Krohn, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 759.
- [196] F. Beck, H. Junge, H. Krohn, *Power Sources* **8** (1981) 245.
- [197] F. Beck, H. Krohn, *DECHEMA Monographie*, Bd. 92, Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 57.
- [198] F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 83; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 69; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 57.
- [199] F. Beck, H. Krohn, W. Kaiser, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 505.
- [200] H. Krohn, F. Beck, H. Junge, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** (1982) 704.
- [201] H. Krohn, F. Beck, R. Herrmann, *Chem.-Ing.-Tech.* **54** (1982) 530.
- [202] F. von Sturm: *Elektrochemische Stromerzeugung*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [203] K. Wiesener, J. Garche, W. Schneider: *Elektrochemische Stromquellen*, Akademie-Verlag, Berlin 1981.
- [204] D. N. Bennion, *U. S. Rep. NTIS No. AD 701411* (1969).
- [205] D. N. Bennion, J. S. Dunning, *U. S. Rep. NTIS No. AD 722384* (1970).
- [206] A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 461.
- [207] W. H. Tiedemann, D. N. Bennion, Meeting of the Electrochemical Society, Cleveland 1971, Paper 44.
- [208] J. S. Dunning, W. H. Tiedemann, L. Hsueh, D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1886.
- [209] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Z. Naturforsch. B* **26** (1971) 1125.
- [210] H. P. Fritz, J. O. Besenhard, *DBP* **2139714** (1971).
- [211] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Z. Naturforsch. B* **27** (1972) 1294.
- [212] J. S. Dunning, W. H. Tiedemann, L. Hsueh, US-Pat. 3844837 (1972).
- [213] T. Ohzuku, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *Denki Kagaku* **46** (1978) 438.
- [214] Y. Takada, R. Fujii, K. Matsuo, Int. Symp. on Carbon - New Processes and New Applications, Toyohashi 1982, Ext. Abstr. S. 470.
- [215] T. Nogami, M. Nawa, H. Mikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1158.
- [216] R. MacCallum, J. S. McKechni, C. A. Vincent, *Mater. Res. Bull.* **18** (1983) 743.
- [217] D. Billaud, A. Chenite, A. Métrot, *Power Sources* **9** (1983), im Druck.
- [218] D. Billaud, A. Métrot, P. Willmann, A. Hérol, *Carbon '80*, Baden-Baden 1980, Prepr. S. 140.
- [219] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, H. Möhwald, J. J. Nickl, *Carbon '80*, Baden-Baden 1980, Prepr. S. 147.
- [220] A. Jobert, P. Touzain, L. Bonnetain, *Carbon* **19** (1981) 193.
- [221] D. Billaud, A. Chenite, A. Métrot, *Carbon* **20** (1982) 493.
- [222] A. Chenite, A. Métrot, D. Billaud, A. Hérol in [51], Abstr. S. P26.
- [223] P. Touzain, A. Jobert, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1133.
- [224] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1697.
- [225] D. Billaud, A. Pron, F. L. Vogel, A. Hérol, *Mat. Res. Bull.* **15** (1980) 1627.
- [226] D. Billaud, A. Pron, F. L. Vogel, *Synth. Met.* **2** (1980) 177.
- [227] A. Chenite, D. Billaud, *Carbon* **20** (1982) 120.
- [228] K. Leong, W. C. Forsman, F. L. Vogel, 15. Biennial Conf. on Carbon, Philadelphia 1981, Ext. Abstr. S. 398.
- [229] W. C. Forsman, H. E. Mertwoy, *Synth. Met.* **2** (1980) 171.
- [230] W. C. Forsman, H. E. Mertwoy, *Carbon* **20** (1982) 255.
- [231] G. R. Miller, H. Resing, F. L. Vogel, A. Pron, T. C. Wu, D. Billaud, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3333.
- [232] S. L. Deshpande, D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 687.
- [233] D. N. Bennion, S. L. Deshpande, *U. S. Gov. Rep.*, NTIS No. AD-A035409 (1976).
- [234] S.-C. S. Wang, D. N. Bennion, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1827.
- [235] A. Métrot, P. Willmann, A. Hérol, *Carbon* **19** (1981) 119.
- [236] H. Selig, M. J. Vasile, F. A. Stevie, W. A. Sunder, *J. Fluorine Chem.* **10** (1977) 299.
- [237] L. Streifinger, H. P. Boehm, R. Schlögl, R. Pentenrieder, *Carbon* **17** (1979) 195.
- [238] R. Pentenrieder, H. P. Boehm, *Rev. Chim. Miner.* **19** (1982) 371.
- [239] H. Selig, P. K. Gallagher, L. B. Ebert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13** (1977) 427.
- [240] J. O. Besenhard, H. Möhwald, J. J. Nickl, noch unveröffentlicht.
- [241] N. Watanabe, *Solid State Ionics* **1** (1980) 87.
- [242] N. Bartlett, B. W. McQuillan, A. S. Robertson, *Mater. Res. Bull.* **13** (1978) 1259.
- [243] N. Bartlett, R. N. Biagoni, E. M. McCarron, B. W. McQuillan, F. L. Tazella in W. E. Hatfield: *Molecular Metals*, Plenum Press, New York 1979, S. 293.
- [244] L. B. Ebert, R. A. Huggins, J. I. Brauman, *Mater. Res. Bull.* **11** (1976) 615.
- [245] N. Bartlett, E. M. McCarron, B. W. McQuillan, T. E. Thompson, *Synth. Met.* **1** (1979/80) 211.
- [246] E. M. McCarron, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 404.
- [247] S. Karunanthi, F. Aubke, *Carbon* **20** (1982) 237.
- [248] J. E. Fischer, A. Métrot, P. J. Flanders, W. R. Salaneck, C. R. Brucker, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5576.
- [249] W. R. Salaneck, C. F. Brucker, J. E. Fischer, A. Métrot, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 5037.
- [250] M. Nominé, L. Bonnetain, *C. R. Acad. Sci. C* **264** (1967) 2084.
- [251] J.-P. Pascault, M. Prost, C. Stein, J. Golé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 1167.
- [252] H. H. Sick, Dissertation, Universität Tübingen 1959.
- [253] O. Rubisch, Dissertation, Universität Tübingen 1957.
- [254] W. F. K. Wynne-Jones, *Proc. Symp. Colston Res. Soc.* **10** (1958) 35; zit. nach *Chem. Abstr.* **53** (1969) 21046d.
- [255] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* **53** (1974) 329.
- [256] J. O. Besenhard, *Carbon* **14** (1976) 111.
- [257] J. O. Besenhard, H. Möhwald, J. J. Nickl, *Carbon* **18** (1980) 399.
- [258] F. P. Dousek, J. Jansta, J. Riha, *J. Electroanal. Chem.* **46** (1973) 281.
- [259] R. Jasinski, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **8** (1971) 253.
- [260] A. N. Dey, *Thin Solid Films* **43** (1977) 131.
- [261] A. N. Dey, *Electrochim. Acta* **21** (1976) 377.
- [262] R. V. Moshkev, Y. Geronov, B. Puresheva, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1851.
- [263] G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.* **74** (1976) 183.
- [264] F. Béguin, R. Setton, A. Hamwi, P. Touzain, *Mater. Sci. Eng.* **40** (1979) 167.
- [265] R. Setton, F. Béguin, J. Jegoudez, C. Mazières, *Rev. Chim. Miner.* **19** (1982) 360.
- [266] W. Rüdorff, *Chimia* **19** (1965) 489.
- [267] A. Hérol, *C. R. Acad. Sci. C* **275** (1972) 571.

- [268] H.-J. Klein, J. Gross, J. O. Besenhard, *Angew. Chem.* 92 (1980) 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 491.
- [269] J. O. Besenhard, H.-F. Klein, J. Gross, H. Möhwald, J. J. Nickl, *Synth. Met.* 4 (1981) 51.
- [270] J. O. Besenhard, I. Kain, H.-F. Klein, H. Möhwald, H. Witty in [50], S. 221.
- [271] M. Nominé, L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.* 66 (1969) 1731.
- [272] I. B. Rashkov, I. M. Panayotov, V. C. Shishkova, *Carbon* 17 (1979) 103.
- [273] D. Ginderow, R. Setton, *Carbon* 6 (1968) 81.
- [274] R. Setton, Int. Symp. on Carbon - New Processes and New Applications, Toyohashi 1982, Ext. Abstr. S. 427.
- [275] N. Okuyama, T. Takahashi, S. Kanayama, H. Yasunaga, *Physica B* 105 (1981) 298.
- [276] J. Amiel, P. Delhaes, F. Béguin, R. Setton, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 243.
- [277] J. Jegoudez, C. Mazières, R. Setton in [51], Abstr. S. 39; *Synth. Met.*, im Druck.
- [278] D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 913.
- [279] D. E. Bergbreiter, J. M. Killough, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2126.
- [280] J. O. Besenhard, M. Bindl, H. Möhwald, noch unveröffentlicht.
- [281] B. C. Brodie, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 114 (1860) 6.
- [282] H. P. Boehm, W. Scholz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 691 (1965) 1.
- [283] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31 (1898) 1481.
- [284] V. Kohlschütter, P. Haenni, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 105 (1919) 121.
- [285] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [286] H. P. Boehm, M. Eckel, W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 353 (1967) 236.
- [287] W. Scholz, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 369 (1969) 327.
- [288] F. Rodriguez-Reinoso, A. Martin Pozuelo, J. de D. Lopez-Gonzalez, A. Martin Rodriguez, *An. Quim.* 75 (1979) 448.
- [289] G. Ruess, *Monatsh. Chem.* 76 (1947) 381.
- [290] A. Clauss, R. Plass, H. P. Boehm, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 291 (1957) 205.
- [291] K. E. Carr, *Carbon* 8 (1970) 245.
- [292] S. I. Rempel, B. N. Driker, T. N. Priskina, L. V. Yur'eva, N. N. Skornjakov, *Tr. Ural. Lesotekh. Inst.* 28 (1972) 157; zit. nach *Chem. Abstr.* 79 (1973) 60750k.
- [293] J. O. Besenhard, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1210.
- [294] U. Twittmann, Staatsexamensarbeit (R. Schöllhorn), Universität Münster 1976.
- [295] A. Ramirez Garcia, J. Cano Ruiz, D. M. S. MacEwan, *Nature London* 203 (1964) 1063.
- [296] A. Angoso Catalina, R. J. Ruano Casero, J. B. Vericad Raga, *An. Quim.* 73 (1977) 512.
- [297] A. G. Voloshin, I. P. Kolesnikov, *Elektrokhimiya* 16 (1980) 270; *Sov. Electrochem.* 16 (1980) 236.
- [298] J. H. Sluyters, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 1092.
- [299] J. H. Sluyters, J. J. C. Oomen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 1101.
- [300] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters in A. J. Bard: *Electroanalytical Chemistry*, Bd. 4, Marcel Dekker, New York 1970, S. 3.
- [301] I. Epelboin, M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 1052.
- [302] R. D. Armstrong, M. F. Bell, A. A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.* 77 (1977) 287.
- [303] R. D. Armstrong, M. F. Bell, A. A. Metcalfe in H. R. Thirsk, *Electrochemistry*, Bd. 6, Chem. Soc., London 1967, S. 98.
- [304] K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson, *Br. Corros. J.* 15 (1980) 20.
- [305] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 901.
- [306] M. B. Dowell, D. S. Badorrek, *Carbon* 16 (1978) 241.
- [307] L. Zwengel, H. Schmeisser, *Versuchs-Forsch.-Ing.* 4 (1979) S. 127.
- [308] C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron-Schlumberger Firmenschrift, Farnborough 1980.
- [309] D. Horn, H. P. Boehm, *Carbon '76*, Baden-Baden 1976, Prepr. S. 159.
- [310] A. V. Yuzhanina, D. V. Kokoulina, L. A. Mashkovich, L. A. Dronseiko, A. F. Kuteinikov, *Elektrokhimiya* 15 (1979) 308; *Soviet Electrochem.* 15 (1979) 259.
- [311] J. O. Besenhard, H. Möhwald, J. J. Nickl, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982) 588.
- [312] Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Ges. Kunststofftechnik: *Processes and Uses of Carbon Fiber Reinforced Plastics*, VDI-Verlag, Düsseldorf 1981.
- [313] A. R. Ubbelohde, *Nature London* 223 (1969) 495.
- [314] A. R. Ubbelohde, *J. Chim. Phys., Special Volume* 1969, 64.
- [315] A. R. Ubbelohde, *Carbon* 7 (1969) 523.
- [316] A. R. Ubbelohde, *Carbon* 10 (1972) 201.
- [317] R. Fujii, *Denki Kagaku* 44 (1976) 481.
- [318] J. G. Hooley, *Chem. Phys. Carbon* 5 (1969) 321.
- [319] J. G. Hooley, *Carbon* 18 (1980) 83.
- [320] R. E. Franklin, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 1253.
- [321] V. A. Garten, D. E. Weiss, J. B. Willis, *Aust. J. Chem.* 10 (1957) 295.
- [322] J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., *J. Colloid Interface Sci.* 31 (1969) 131.
- [323] S. S. Barton, B. H. Harrison, *Carbon* 13 (1975) 283.
- [324] J. V. Hallum, H. V. Drushel, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 110.
- [325] J. B. Donnet, G. Henrich, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1960, 1609.
- [326] I. F. Jones, R. C. Kaye, *J. Electroanal. Chem.* 20 (1969) 213.
- [327] P. H. Given, L. W. Hill, *Carbon* 7 (1969) 649.
- [328] B. D. Epstein, E. Dalle-Molle, J. S. Mattson, *Carbon* 9 (1971) 609.
- [329] K. Kinoshita, J. A. S. Bett, *Carbon* 11 (1973) 403.
- [330] K. F. Blurton, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 869.
- [331] J. P. Randin, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* 58 (1975) 313.
- [332] A. Z. Zaidenberg, A. M. Skundin, E. F. Dyukiev, Y. K. Kalnin, *Elektrokhimiya* 19 (1983) 174.
- [333] J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr.: *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New York 1971.
- [334] J.-B. Donnet, A. Voet: *Carbon Black*, Marcel Dekker, New York 1976.
- [335] A. Voet, *Macromol. Rev.* 15 (1980) 327.
- [336] E. K. Sichel: *Carbon Black - Polymer Composites*, Marcel Dekker, New York 1982.
- [337] P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882.
- [338] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3549.
- [339] C. A. Koval, F. C. Anson, *Anal. Chem.* 50 (1978) 223.
- [340] B. E. Firth, L. L. Miller, M. Mitani, T. Rogers, J. Lennox, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8271.
- [341] N. Oyama, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 739.
- [342] A. Merz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 16.
- [343] N. Oyama, A. P. Brown, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 87 (1978) 435.
- [344] P. Janda, *Chem. Listy* 77 (1983) 200.
- [345] G. Bernard, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.* 112 (1980) 117.
- [346] M. Karayama, S. Suzuki, Nippon Kagaku Kaishi 1982, 66; *Chem. Abstr.* 96 (1982) 114994q.
- [347] L. Horner, W. Brich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1354.
- [348] J. Evans, T. Kuwana, *Anal. Chem.* 49 (1978) 1632; 51 (1979) 358.
- [349] R. D. Rocklin, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 271.
- [350] D. C. S. Tse, T. Kuwana, G. P. Royer, *J. Electroanal. Chem.* 98 (1979) 345.
- [351] A. M. Yacynych, T. Kuwana, *Anal. Chem.* 50 (1978) 640.
- [352] M. F. Dautartes, J. F. Evans, T. Kuwana, *Anal. Chem.* 51 (1979) 104.
- [353] R. M. Ianiello, T. J. Lindsay, A. M. Yacynych, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1098.
- [354] R. M. Ianiello, T. J. Lindsay, A. M. Yacynych, *Anal. Chim. Acta* 141 (1982) 23.
- [355] H. J. Wieck, R. M. Ianniello, J. A. Osborn, A. M. Yacynych, *Anal. Chim. Acta* 140 (1982) 19.
- [356] D. F. Untereker, J. C. Lennox, L. M. Wier, P. R. Moses, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 309.
- [357] S. Mazur, T. Matusinovic, K. Cammann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3888.
- [358] S. M. F. Dautartes, J. F. Evans, *J. Electroanal. Chem.* 109 (1980) 301.
- [359] G. H. Heider, Jr., M. B. Gelbert, A. M. Yacynych, *Anal. Chem.* 54 (1982) 322.
- [360] M. Fukui, A. Kitani, C. Degrand, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 28.
- [361] P. Martigny, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 139 (1982) 383.
- [362] N. S. Scott, N. Oyama, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 110 (1980) 303.
- [363] N. Oyama, S. Yamaguchi, Y. Nishiki, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* 139 (1982) 371.
- [364] R. J. Mortimer, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 325.
- [365] N. Oyama, S. Yamaguchi, M. Kaneko, A. Yamada, *J. Electroanal. Chem.* 139 (1982) 215; M. Kaneko, A. Yamada, N. Oyama, S. Yamaguchi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3 (1982) 769.
- [366] B. B. Arnold, G. W. Murphy, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 135.
- [367] A. Factor, T. O. Rouse, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1313.
- [368] K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1498.
- [369] N. Kobayashi, M. Fujihira, T. Osa, S. Dong, *Chem. Lett.* 1982, 575.
- [370] M. E. Munoz, M. S. Ureta, J. H. Zagal, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 27 (1982) 121; *Chem. Abstr.* 97 (1982) 13886w.
- [371] R. A. Bull, F.-R. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1636.
- [372] D. Scherson, S. B. Yao, E. B. Yeager, J. Eldridge, M. E. Kordes, R. W. Hoffman, *Appl. Surf. Sci.* 10 (1982) 325; *Chem. Abstr.* 97 (1982) 135597y.
- [373] S. Abe, T. Tonaka, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3630.
- [374] G. R. Henning, Proc. of the 5th Int. Conf. on Carbon 1961, Vol. 1, S. 143.
- [375] K. Kinoshita, J. Bett, *Carbon* 11 (1973) 237.
- [376] A. J. Arvia, W. E. Triaca, H. A. Videla, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 9.
- [377] M. A. Rabah, A. A. Abdul Azim, A. Ismail, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 49.
- [378] E. Theodoridou, J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* 122 (1981) 67.

- [379] E. Theodoridou, J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *J. Electroanal. Chem.* **124** (1981) 87.
- [380] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3832.
- [381] N. Watanabe, *Physica B* **105** (1981) 17.
- [382] N. Watanabe, T. Asaue, *Denki Kagaku* **39** (1971) 123.
- [383] A. J. Calandra, C. M. Ferro, C. E. Castellano, M. Fernandez, *Acta Cient. Venez.* **31** (1980) 526.
- [384] Y. Kanaya, N. Watanabe, *Denki Kagaku* **40** (1972) 417.
- [385] N. Watanabe, M. Ishii, S. Yoshizawa, *Denki Kagaku* **29** (1961) E 179.
- [386] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 14, Teil B-2, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 783.
- [387] N. Watanabe, M. Ishii, S. Yoshizawa, *Denki Kagaku* **30** (1962) 171; N. Watanabe, M. Inoue, S. Yoshizawa, *ibid.* **31** (1963) 168.
- [388] H. Imoto, T. Nakajima, N. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 1633.
- [389] N. Watanabe, S. Koyama, H. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 2731, 3093, 3103.
- [390] D. Dumas, J. Brenet, *C. R. Acad. Sci. C* **265** (1967) 1395.
- [391] N. Watanabe, *J. Fluorine Chem.* **22** (1983) 205.
- [392] R. Jasinski, G. Brilmyer, L. Helland, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1634.
- [393] E. Fitzer, A. K. Fiedler, D. J. Müller, *Chem.-Ing.-Tech.* **43** (1971) 923.
- [394] R. J. Diefendorf, E. Fitzer, M. Heym, *Chem.-Ing.-Tech.* **48** (1976) 765.
- [395] E. Fitzer, *Angew. Chem.* **92** (1980) 375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 375.
- [396] J. C. Goan, S. P. Prosen: *Interfaces in Composites*, ASTM STP, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1969, S. 3.
- [397] R. L. Crane, V. J. Krukons, *Ceramics Bull.* **54** (1974) 184.
- [398] S. Brelant, *Carbon* **19** (1981) 329.
- [399] R. J. Dauksys, *J. Adhes.* **5** (1973) 211.
- [400] L. T. Drzal, *Carbon* **15** (1977) 129.
- [401] L. T. Drzal, J. A. Mescher, D. L. Hall, *Carbon* **17** (1979) 375.
- [402] G. I. Emel'yanova, L. F. At'yakshova, T. I. Treylazova, *Mater.-Vses. Mezhuuz. Konf. Ozone* 1977, 12; zit. nach *Chem. Abstr.* **89** (1978) 165 586 w.
- [403] US-Pat. 3657082 (1968); Br. Pat. 1297946 (1969); 1326736 (1969); 2204156 (1971); DBP 2163 071 (1971); Br. Pat. 1433 712 (1974).
- [404] N. L. Weinberg, T. B. Reddy, *J. Appl. Electrochem.* **3** (1973) 73.
- [405] G. Gynn, R. N. King, S. F. Chappell, M. L. Deviney, *U. S. Rep. NTIS* No. AD-A 108 233 (1981).
- [406] A. Proctor, P. M. A. Sherwood, *Carbon* **21** (1983) 53.
- [407] G. Mamantov, D. B. Freeman, F. J. Miller, H. E. Zittel, *J. Electroanal. Chem.* **9** (1965) 305.
- [408] F. M. Lang, M. de Noblet, J. B. Donnet, J. Lahage, E. Papirer, *Carbon* **5** (1967) 47.
- [409] J. B. Donnet, F. Hueber, C. Reitzer, J. Oddoux, G. Riess, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1727.
- [410] J. B. Donnet, F. Hueber, N. Perol, J. Jaeger, *J. Chim. Phys.* **60** (1963) 426.
- [411] D. Laser, M. Ariel, *J. Electroanal. Chem.* **52** (1974) 291.
- [412] H. P. Böhm, G. Bewer, 4th Int. Carbon and Graphite Conf., London 1974, Prepr. S. 102.
- [413] E. Fitzer, K.-H. Geigl, L. M. Manocha, 5th Int. Carbon and Graphite Conf., London 1978, Proc. S. 405.
- [414] J. O. Besenhard, R. Sauter, noch unveröffentlicht.
- [415] R. Dietz, M. E. Peover, *J. Mater. Sci.* **6** (1971) 1441.
- [416] I. L. Kalnin, *Carbon '76*, Bad Honnef 1976, Prepr. S. 94.
- [417] I. L. Kalnin, 14th Biennial Conf. on Carbon, Pennsylvania 1979, Ext. Abstr. S. 218.
- [418] P. Kwizera, M. S. Dresselhaus, J. S. Perkins, C. R. Desper, 15th Biennial Conf. on Carbon, Philadelphia 1981, Ext. Abstr. S. 102; P. Kwizera, M. S. Dresselhaus, D. R. Uhlmann, J. S. Perkins, C. R. Desper, *Carbon* **20** (1982) 387.
- [419] M. A. Rabah, A. A. Abdul Azim, A. Ismail, *J. Appl. Electrochem.* **11** (1981) 41.
- [420] S. Flandrois, *Synth. Met.* **4** (1982) 255.
- [421] G. Eichinger, J. O. Besenhard, *J. Electroanal. Chem.* **72** (1976) 1.
- [422] H. P. Fritz, J. O. Besenhard in: *Elektrochemische Energietechnik, Entwicklungsstand und Aussichten*, Der Bundesminister für Forschung und Technologie, Bonn 1981, S. 44.
- [423] N. Watanabe, *Prog. Batteries Sol. Cells* **4** (1982) 14.
- [424] M. L. Kronenberg, G. E. Blomgren in J. O'M. Bockris, D. E. Conway, E. Yeager, R. E. White: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 3, Plenum Press, New York 1981, S. 247.
- [425] N. S. Bubyreva, B. K. Marenko, Y. P. Pavlov, I. M. Perederii, N. D. Rozenblyum, O. A. Tomin, *Elektrokhimiya* **18** (1982) 1105.
- [426] K. Ueno, N. Watanabe, T. Nakajima, *J. Fluorine Chem.* **19** (1982) 323.
- [427] a) A. Morita, T. Iijima, T. Fuji, H. Agawa, *J. Power Sources* **5** (1980) 111; b) M. Fukuda, T. Iijima in J.-P. Gabano: *Lithium Batteries*, Academic Press, London 1983, S. 211.
- [428] M. Fukuda, T. Iijima, *Power Sources* **5** (1975) 713.
- [429] M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 526.
- [430] N. Watanabe, M. Endo, K. Ueno, *Solid State Ionics* **1** (1980) 501.
- [431] V. Dechenaux, F. Drouet, J. P. Gabano, Y. Jumel, DOS 2210370 (1972).
- [432] M. Armand, Fr. Pat. 2326047 (1975).
- [433] S. Maximovitch, M. Levart, M. Fouletier, N. Nguyen, G. Bronoël, *J. Power Sources* **3** (1978) 215.
- [434] N. Yokota, N. Watanabe, S. Tokuda, Y. Kanaya, H. Shimizu, DOS 2264057 (1973).
- [435] B. K. Brown, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **53** (1928) 113; B. K. Brown, O. W. Storey, *ibid.* **53** (1928) 129.
- [436] Burgess Battery Company, DRP 527695 (1926).
- [437] H. F. Hunger, G. J. Heymach, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1161.
- [438] H. F. Hunger, G. J. Heymach, *U. S. Rep.*, NTIS No. AD 755 159 und AD/A 037 855.
- [439] J. O. Besenhard, Habilitationsschrift, Technische Universität München 1979.
- [440] M. Armand, P. Touzain, *Mater. Sci. Eng.* **31** (1977) 319.
- [441] Ming-hui Li, Rui-min Yang, Yuan-chun Quin, Int. Meeting on Lithium Batteries, Rom 1982.
- [442] R. Yazami, P. Touzain, L. Bonnetain in [51], Abstr. S. 6; *Synth. Met.*, im Druck.
- [443] K. Kinoshita, *Carbon* **12** (1974) 686.
- [444] P. Touzain, M. Armand, *Carbon '76*, Bad Honnef 1976, Prepr. S. 154.
- [445] W. K. Behl, D. D. Beals, G. R. Frysinger, *J. Electrochem. Soc. Jpn.* **37** (1969) 215.
- [446] J. M. Lalancette, R. Roussel, *Can. J. Chem.* **54** (1976) 3541.
- [447] M. Endo, M. Inagaki in [51], Abstr. S. 20; *Synth. Met.*, im Druck.
- [448] M. Inagaki, H. Kitamura, Y. Maeda in [51], Abstr. S. 59; *Synth. Met.*, im Druck.
- [449] M. Inagaki, A. Matsumoto, M. Sakai, Y. Maeda, Int. Symp. on Carbon, New Processing and New Applications, Toyohashi 1982, Ext. Abstr. S. 474; M. Inagaki, A. Matsumoto, M. Sakai, Y. Maeda, zit. nach *Chem. Abstr.* **98** (1983) 115703 x.
- [450] S. Flandrois, J. M. Masson, J. C. Rouillon, *Synth. Met.* **3** (1981) 195.
- [451] S. Flandrois, F. Baron in [50], S. 237.
- [452] H. Janakowska, S. Neffe, A. Swiatkowski, *Electrochim. Acta* **20** (1981) 1861.
- [453] P. A. Attwood, R. J. Bird, B. D. McNicol, R. T. Short, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **75** (1979) 2312.
- [454] B. D. McNicol, P. A. Attwood, R. T. Short, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **77** (1981) 2017.
- [455] S. Otani, *Chem. Lett.* 1973, 1115.
- [456] L. Dunsch, *Z. Chem.* **14** (1974) 463.
- [457] L. Bjelica, R. Parsons, R. M. Reeves in S. Bruckenstein, J. D. E. McIntyre, B. Miller, E. Yeager: *Proc. 3rd Symp. on Electrode Processes, Electrochem. Soc.* 1980, S. 190.
- [458] F. G. Gonon, C. M. Fombarlet, M. J. Buda, J. F. Pujol, *Anal. Chem.* **53** (1981) 1386.
- [459] L. Falat, H.-Y. Cheng, *Anal. Chem.* **54** (1982) 2111.
- [460] J. Wang, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 1721.
- [461] A. N. Dey, B. P. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 222.
- [462] J. Simonet, H. Lund, *J. Electroanal. Chem.* **75** (1977) 719.
- [463] G. Bernard, J. Simonet, H. Lund, *J. Electroanal. Chem.* **96** (1979) 249.
- [464] L. Hall, J. Simonet, H. Lund, *J. Electroanal. Chem.* **100** (1979) 197.
- [465] G. Bernard, M. A. Martre, J. Simonet, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 805.
- [466] P. Pflüger, H. U. Künzi, H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1979) 771.
- [467] P. Pflüger, P. Oelhafen, H. U. Künzi, R. Jeker, E. Hauser, K. P. Ackermann, M. Müller, H.-J. Güntherodt, *Physica B* **99** (1980) 395.
- [468] D. J. Barker, D. M. Brewis, R. H. Dahm, L. R. J. Hoy, *Electrochim. Acta* **23** (1978) 1107.
- [469] J. Jansta, F. P. Dousek, V. Patzelova, *Carbon* **13** (1975) 377.
- [470] Z. Pelzbauer, J. Baldrian, J. Jansta, F. P. Dousek, *Carbon* **17** (1979) 317.
- [471] F. P. Dousek, J. Jansta, J. Baldrian, *Carbon* **18** (1980) 13.
- [472] J. Jansta, F. P. Dousek, *Carbon* **18** (1980) 433.
- [473] L. Cervinka, F. P. Dousek, J. Jansta, H. G. Neumann, H. Steil, *Carbon* **19** (1981) 413.
- [474] F. P. Dousek, J. Jansta, *Electrochim. Acta* **20** (1975) 1.
- [475] J. Jansta, F. P. Dousek, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 233.
- [476] E. Y. Weissman, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1967) 658.
- [477] K. Horita, G. Kano, N. Watanabe, *Denki Kagaku* **50** (1982) 334.
- [478] A. R. Ubbelohde, *Nature London* **232** (1971) 43.
- [479] L. C. F. Blackman, J. F. Mathews, A. R. Ubbelohde, *Proc. R. Soc. A* **256** (1960) 15.
- [480] A. Métrot, P. Willmann, T. McRae, A. Hérol, *Carbon* **17** (1979) 182.
- [481] E. McRae, A. Métrot, P. Willmann, A. Hérol, *Physica B* **99** (1980) 541.
- [482] I. B. Rashkov, I. M. Panayotov, V. C. Shishkova, *Carbon* **17** (1979) 103, 479.
- [483] E. Samcová, K. Štulic, J. Doležal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37** (1972) 60.
- [484] H. E. Zittel, J. F. Miller, *Anal. Chem.* **37** (1965) 200.
- [485] J. Doležal, K. Štulic, *J. Electroanal. Chem.* **17** (1968) 87.
- [486] V. Majer, J. Vesely, K. Štulic, *J. Electroanal. Chem.* **45** (1973) 113.

- [487] A. G. Voloshin, I. P. Kolesnikova, *Zh. Prikl. Khim.* 51 (1978) 1570.
 [488] I. P. Kolesnikova, A. G. Voloshin, *Kinet. Katal. Engl. Transl.* 16 (1975) 700.
 [489] I. I. Vasilenko, *Khim. Kinet. Katal.* 1979, 201; zit. nach *Chem. Abstr.* 91 (1979) 182070g.
 [490] W. G. Berl, *Trans. Faraday Soc.* 83 (1943) 253.
 [491] A. G. Voloshin, I. P. Kolesnikova, *Elektrokhimiya* 11 (1975) 1903; *Soviet. Electrochem.* 11 (1975) 1776.
 [492] E. Berl, *Trans. Electrochem. Soc.* 76 (1939) 359.
 [493] M. O. Davies, M. Clark, E. Yeager, F. Hovorka, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 56.
 [494] J. P. Randin in [424], Vol. 4, Plenum Press, New York 1981, S. 473.
 [495] Chemical Defence Establishment, Porton Down, Salisbury, Wiltshire (U. K.), Datenblatt.
 [496] H. Jehring: *Elektrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie*, Akademie Verlag, Berlin 1974.
 [497] C. I. Simionescu, V. Percec, *Prog. Polym. Sci.* 8 (1982) 133.
 [498] S. Flandrois in [195], S. 15.
 [499] R. B. Seymour: *Conductive Polymers*, Plenum Press, New York 1981.
 [500] Conference Internationale sur la Physique et la Chimie des Polymer Conducteurs, Les Arcs-Bourg Saint Maurice 1982.
 [501] P. J. Nigrey, D. MacInnes Jr., D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. Heeger, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1651.
 [502] K. Kaneto, M. Maxfield, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 78 (1982) 3417.
 [503] K. M. Abraham, *J. Power Sources* 7 (1981/82) 1.
 [504] K. M. Abraham, S. B. Brummer in [427b], S. 371.
 [505] J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 968.
 [506] J. O. Besenhard, J. Heydecke, H. P. Fritz, *Solid State Ionics* 6 (1982) 215.
 [507] H. Möhwald, Dissertation, Universität München, in Vorbereitung.
 [508] F. Beck, H. Krohn in [51], Abstr. S. 9; *Synth. Met.*, im Druck.
 [509] S. C. Gau, J. Milliken, A. Pron, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 662.

Phosphor-Ylide in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen: Eine Bestandsaufnahme

Von Hubert Schmidbaur*

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphor-Ylide sind nicht nur wichtige Reagentien der Organischen Chemie, sondern spielen in rasch wachsendem Umfang auch eine bedeutende Rolle als neuartige Komponenten metallorganischer Verbindungen. Diese „Ylid-Komplexe“ von Metallen sind entweder nach dem Baukastenprinzip aus „vorgefertigten“ Yliden und Koordinationsverbindungen der Metalle durch Addition oder Substitution erhältlich oder entstehen erst in teilweise verwickelten Reaktionen aus Phosphanen, Metallkomplexen und C_1 -Substraten in der Koordinationssphäre der Metalle. Die Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Ylid-Komplexe sind in ihren Eigenschaften durch die direkte Nachbarschaft der Phosphonium-Zentren stark modifiziert und gehören häufig zu den stabilsten M-C-Struktureinheiten. Das Metall kann aus beliebigen Bereichen des Periodensystems stammen, einschließlich der Lanthanoide und Actinoide. Aus präparativen und strukturellen Studien läßt sich allmählich ein Überblick über die Möglichkeiten dieses Forschungsgebietes gewinnen.

1. Einleitung

Phosphor-Ylide sind in vieler Hinsicht bemerkenswerte Verbindungen. Es wird viel zu wenig darauf hingewiesen, daß sie sich unter anderem auch als phosphanstabilisierte Carbene klassifizieren lassen, so daß sie als die ältesten und bestuntersuchten Carben-Komplexe gelten können^[1]. Anders als bei allen übrigen Elementen sind diese Phosphor-Carben-Komplexe selbst in Abwesenheit stabilisierender Substituenten oder Salzkomponenten sehr beständig. Diese Sonderstellung wird vor allem auch deutlich beim Vergleich mit den Carben-Komplexen der homologen Amine, Arsane oder Stibane (Stickstoff-, Arsen- bzw. Antimon-Ylide) oder der Sulfane (Schwefel-Ylide), die außerordentlich leicht zerfallen und dabei bezeichnenderweise als Carben-Überträger fungieren. Die Phosphor-Ylide werden deshalb nicht nur als dipolare Carben-Kom-

plexe mit der Formel **Ia**, sondern auch im Sinne einer formalen Ladungskompensation als Neutralkomplexe **Ib** beschrieben^[2,3]. Das Reaktionsverhalten und die meisten physikalischen Eigenschaften sprechen aber dafür, daß die 1,2-zwitterionische Form **Ia** der tatsächlichen Bindungssituation erheblich näher kommt. Die funktionelle Wirkung der beiden reaktiven Zentren – Carbanion und Phosphoniumgruppe – ist allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt, und bei den Primärschritten fast aller Reaktionen bleibt die Phosphoniumgruppe fast völlig im Hintergrund.

Die Dominanz der aus dem Carbenteil durch Polarisierung entstandenen Carbanionfunktion manifestiert sich bei Yliden – insbesondere bei „salzfreien“ Yliden – in einer außerordentlich hohen Brønsted-Basizität (bei Protonierung entsteht **II**), die bei den als „Umylidierung“ bekannten Folgeprozessen in Umsetzungen mit freien Yliden ausschlaggebend ist^[4].

Noch auffallender ist der stark ausgeprägte Donorcharakter gegenüber praktisch allen Metallen **M** (Formel **III**), der in vielen Fällen ausreicht, um nahezu sämtliche anderen Liganden aus einer Koordinationssphäre zu verdrängen.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching