

Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien: Synthese und Modifizierung

Chengdu Liang, Zuojiang Li und Sheng Dai*

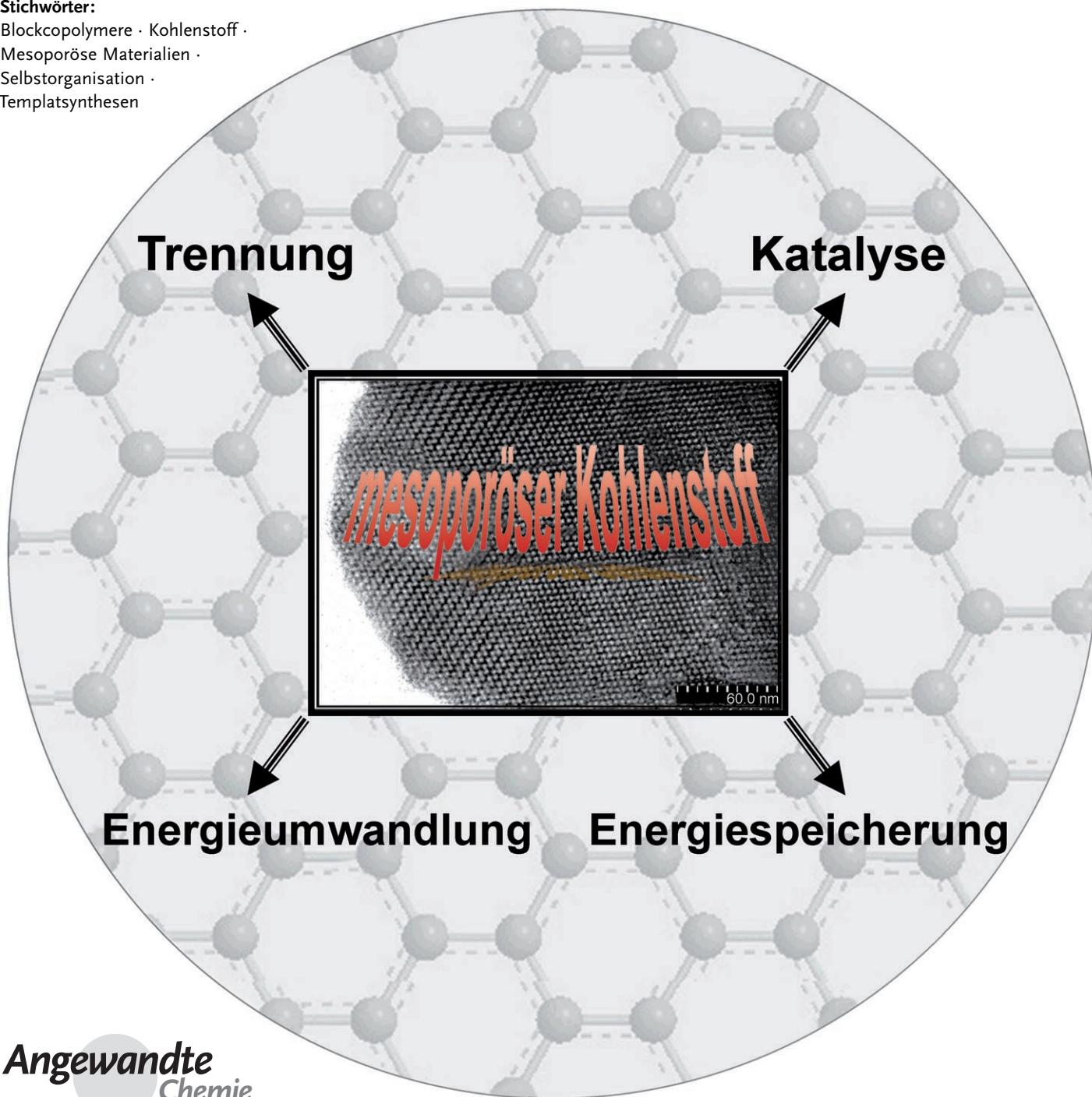
Stichwörter:

Blockcopolymeren · Kohlenstoff ·

Mesoporöse Materialien ·

Selbstorganisation ·

Templatsynthesen



Ihre große spezifische Oberfläche und ihre physikochemischen Eigenschaften machen poröse Kohlenstoffmaterialien für viele Anwendungen interessant. Die konventionellen Herstellungsmethoden liefern jedoch nur uneinheitlich poröse Materialien, deren Porengrößenverteilungen, ganz zu schweigen von den Mesostrukturen, kaum zu steuern sind. Fortschritte bei anderen mesoporösen Materialien haben auch zur Entwicklung von Verfahren zur Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit extrem großen spezifischen Oberflächen und geordneten Mesostrukturen geführt, die als potenzielle Katalysatoren, Trennmedien und hochentwickelte elektronische Materialien in vielen Wissenschaftszweigen von Interesse sind. Die derzeit gängigen Synthesemethoden lassen sich in Harttemplat- und Weichtemplatmethoden unterteilen. Beide werden in diesem Beitrag gemeinsam mit Verfahren zur Funktionalisierung der Oberflächen der erhaltenen Kohlenstoffmaterialien vorgestellt.

1. Einführung

Poröse Kohlenstoffmaterialien sind in modernen wissenschaftlichen Anwendungen allgegenwärtig und unverzichtbar. Sie dienen als Elektrodenmaterialien in Batterien, Brennstoffzellen und Superkondensatoren, als Sorbentien in Trennprozessen und zur Gasspeicherung sowie als Trägermaterial in vielen wichtigen Katalyseprozessen. Ihre Attraktivität für so viele unterschiedliche Anwendungsbereiche erklärt sich nicht nur mit ihren speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wozu ihre elektrische und thermische Leitfähigkeit, chemische Stabilität und geringe Dichte zählen, sondern auch mit ihrer guten Verfügbarkeit. Die Kohlenstofftechnologie hat in den letzten Jahren eine stetige Verbesserung etablierter Herstellungsmethoden und die Entwicklung und Einführung neuer Synthesetechniken erlebt. Anhand des Porendurchmessers unterscheidet man zwischen mikroporösen (Porengröße < 2 nm), mesoporösen (Porengröße zwischen 2 und 50 nm) und/oder makroporösen Kohlenstoffmaterialien (Porengröße > 50 nm). Herkömmliche poröse Kohlenstoffmaterialien, z.B. Aktivkohle und Kohlenstoffmolekularsiebe, werden durch die Pyrolyse und die physikalische oder chemische Aktivierung organischer Vorstufen wie Kohle, Holz, Fruchtschalen oder Polymere bei erhöhten Temperaturen hergestellt.^[1-3] In der Regel haben diese Kohlenstoffmaterialien eine relativ breite Porengrößenverteilung, sowohl im Mikro- als auch im Mesoporenbereich. Aktivkohle und Kohlenstoffmolekularsiebe werden in großen Mengen hergestellt und häufig für Adsorptions-, Trenn- und Katalyseprozesse verwendet.

Die wichtigsten Neuerungen bei der Herstellung mikroporöser Kohlenstoffmaterialien durch Aktivierung sind a) der Einsatz von Kaliumhydroxid, der zu supermikroporösen Kohlenstoffmaterialien (spezifische Oberfläche $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) führt,^[4,5] und b) die selektive Reaktion von Carbiden mit Halogen-Gasen, die Kohlenstoffmaterialien mit kontrollierter Mikroporosität liefert.^[6] Bei der zweiten Methode sind die Carbidionen die Kohlenstoffquelle, und die Metallionen werden durch Reaktion mit dem Halogen-Gas

Aus dem Inhalt

1. Einführung	3755
2. Harttemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien	3756
3. Weichtemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien	3762
4. Die Modifizierung der Oberfläche mesoporöser Kohlenstoffmaterialien	3771
5. Zusammenfassung und Ausblick	3773

selektiv entfernt. Mit diesem chemischen Ätzen erzeugt man Mikroporen mit einer sehr schmalen Porengrößenverteilung. Aus der Mikroporosität solcher Kohlenstoffmaterialien ergeben sich eine große spezifische Oberfläche, ein großes Porenvolumen sowie eine hohe Adsorptionskapazität in Gas- und Flüssigkeitsadsorptionen. Ungeachtet ihrer breiten Anwendung in Adsorptions-, Trenn- und Katalyseprozessen haben mikroporöse Materialien einige Nachteile, die sich aus der angewendeten Herstellungsmethode ergeben. Zu den wichtigsten zählen a) ein langsamer Transport von Molekülen wegen der mit der geringen Porengröße verbundenen räumlichen Enge, b) eine geringe Leitfähigkeit aufgrund einer großen Zahl an funktionellen Gruppen und Defekten auf der Materialoberfläche und c) das Zusammenbrechen der porösen Struktur bei Hochtemperaturbehandlung oder Graphitierung.

Man ist bestrebt, diese Probleme mit alternativen Synthesemethoden zu umgehen, und zwar durch a) eine starke Aktivierung mithilfe physikalischer Methoden oder einer Kombination aus physikalischen und chemischen Methoden,^[1,7-9] b) die Verkokung von Kohlenstoffvorstufen, die aus einer duroplastischen und einer thermisch instabilen Komponente bestehen,^[10,11] c) die katalysatorunterstützte Aktivierung von Kohlenstoffvorstufen mit Metallverbindungen (Oxiden) oder Organometallverbindungen,^[9,12-14] d) die Verkokung von Aerogelen oder Cryogelen,^[15,16] e) die Replikationssynthese unter Verwendung eines vorsynthetisierten harten Templaats mit den Teilschritten Imprägnierung, Verkokung und Templatentfernung^[17,18] sowie f) die Synthese durch Selbstorganisation mithilfe weicher Template mit den Teilschritten Cokondensation und Verkokung.^[19-21] Mit den Methoden a-d werden lediglich mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit breiten Porengrößenverteilungen und ausge-

[*] Dr. C. Liang, Dr. Z. Li, Prof. Dr. S. Dai
P.O. Box 2008
Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831 (USA)
Fax: (+1) 865-576-5235
E-Mail: dais@ornl.gov

prägter Mikroporosität erhalten.^[9,22] Daher sind diese Methoden nicht sonderlich attraktiv.

Der Schwerpunkt dieser Übersicht liegt auf den Methoden e und f, auf denen die neuen Entwicklungen in der Synthese von Kohlenstoffmaterialien mit kontrollierter Mesoporenstruktur beruhen. Die Methode e, bei der man vorsynthetisierte (organische oder anorganische) Template verwendet, wird auch als Harttemplatsynthese bezeichnet.^[23] Dabei dient das Templat vornehmlich als Gussform für die Replikation des mesoporösen Kohlenstoffmaterials, wobei es zwischen Templat und Kohlenstoffvorstufe zu keinen signifikanten chemischen Wechselwirkungen kommt. Das Templat mit seiner wohldefinierten Nanostruktur gibt die schließlich entstehende poröse Struktur vor. Bei der Methode f dagegen verwendet man weiche Template, welche die Nanostruktur durch Selbstorganisation organischer Moleküle erzeugen. Die entsprechenden Porenstrukturen sind von Synthesebedingungen wie dem Mischungsverhältnis, dem Lösungsmittel und der Temperatur abhängig. Mit dem Begriff „weiches Templat“, für den es keine formale Definition gibt, werden in dieser Übersicht selbstorganisierende Template bezeichnet. Der Unterschied zur Harttemplatsynthese ist die Selbstorganisation eines organischen Templates, wobei die Moleküle oder Molekülseinheiten auf molekularer Ebene manipuliert und im Nanoraum mithilfe von Wasserstoffbrücken, hydrophoben/hydrophilen Wechselwirkungen, Ionenpaarung und/oder dativen Wechselwirkungen angeordnet werden. In der Weichtemplatsynthese ist die chemische Wechselwirkung zwischen Templat und Kohlenstoffvorstufe entscheidend.

Die intensive Forschung zu mesoporösen anorganischen Materialien während des letzten Jahrzehnts^[24–27] hat die Grundlage dafür geschaffen, dass die Synthese mit harten und weichen Template zum bislang erfolgreichsten Weg zu mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit wohldefinierten Porenstrukturen und engen Porengrößenverteilungen wurde. Mit der Harttemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien, insbesondere mit methodischen Entwicklungen, beschäftigt sich Abschnitt 2. Die Weichtemplatsynthese wird in Abschnitt 3 diskutiert. Informationen über andere Herstellungsmethoden können der Literatur entnommen werden.^[9,22,28,29] Abschnitt 4 schließlich behandelt die chemische Modifizierung mesoporöser Kohlenstoffmaterialien.

2. Harttemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien

Mikroporöse Aktivkohlen werden schon seit langem in großer Menge produziert und dienen bei Gas- oder Flüssigkeitsadsorptionen als Adsorbentien. Die Synthese von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit der Templatmethode gelang aber erst in den frühen 1980er Jahren. Knox et al. beschrieben damals eine Synthese von mesoporösem Kohlenstoff, bei der kugelförmiges festes Gel als Templat diente.^[17,18] Ihre Methode bestand aus folgenden Schritten, die noch heute bei vielen Harttemplatsynthesen von Kohlenstoffmaterialien mit wohldefinierter mesoporöser Struktur angewendet werden: a) Herstellen eines Silicamaterials mit definierter Porenstruktur, b) Imprägnieren/Infiltrieren des Silica-Templats mit einer Monomer- oder Polymervorstufe, c) Vernetzen und Verkoken der organischen Vorstufe, d) Auflösen des Silica-Templats. Der ursprünglich vom Silica-Wirt ausgefüllte Raum wird im sich bildenden Kohlenstoffmaterial zu den Poren, und der in den Poren des Silica-Wirts lokalisierte Kohlenstoff bildet ein unendlich ausgedehntes Kohlenstoffgerüst. Mit einer Phenol-Hexammin-Mischung als Kohlenstoffvorstufe erhielten Knox et al. einen starren, mesoporösen Kohlenstoff. Das Phenolharz wurde in den Poren eines kugelförmigen Silica-Templats hergestellt und verkocht, und nach dem Auflösen des Templat verblieb ein starres, kugelförmiges, mesoporöses Kohlenstoffmaterial mit einer Brunauer-Emett-Teller(BET)-Oberfläche von $460\text{--}600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Durch Graphitierung bei 2500°C unter Inertgas wurden die komplementären Mikroporen aus ihm entfernt, und zum Schluss betrug die spezifische Oberfläche etwa $150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Das so synthetisierte Kohlenstoffmaterial wurde später unter dem Namen „Hypercarb“ vermarktet. Diese graphitierten, mesoporösen Kohlenstoffkugeln verfügen über einzigartige Retentionseigenschaften in der Flüssigkeitschromatographie.^[17,18]

Die Erforschung der Templatssynthese poröser Kohlenstoffmaterialien, insbesondere solcher mit einer geordneten porösen Struktur, wurde nach dieser grundlegenden Arbeit fortgesetzt. Von Kyotani und anderen Wissenschaftlern wurden Zeolithe als Template in der Synthese poröser Kohlenstoff- und Polymermaterialien verwendet. Allerdings bildeten die porösen Materialien nach dem Auflösen des Zeolithgerüsts dessen feine kristalline Struktur nicht nach.^[30–32] Kyotani et al. beschrieben kürzlich eine zweistufige Synthese (Imprägnierung mit anschließender Abscheidung aus der



Sheng Dai promovierte 1990 an der University of Tennessee, Knoxville, bei T. F. Williams. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei G. Mamantov und J. P. Young am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) erhielt er dort 1994 eine Festanstellung. Er leitet gegenwärtig die Nanomaterials Chemistry Group, Chemical Sciences Division, ORNL, und ist zugleich außerordentlicher Professor an der University of Tennessee. Schwerpunkte seiner Forschung sind poröse Materialien, ionische Flüssigkeiten, Trennungen sowie die Katalyse.



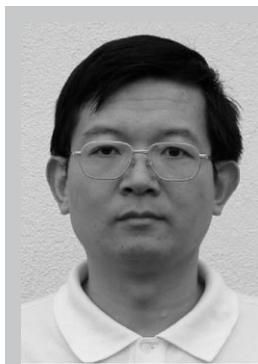
Chengdu Liang promovierte 2005 an der University of Tennessee, Knoxville, bei Georges Guiochon und Sheng Dai über neue Trennmedien. Nach einem kurzen Postdoc-Aufenthalt bei Sheng Dai am ORNL nahm er 2006 eine Doppelberufung an das Center for Nanophase Materials Sciences und das Oak Ridge National Laboratory, Chemical Science Division, an. Die Synthese nanostrukturierter Materialien und das Design neuer Katalysatorsysteme bilden den Fokus seiner aktuellen Forschung.

Gasphase), die einen mikroporösen Kohlenstoff mit einem Röntgenbeugungsreflex bei $2\theta = 6.26^\circ$ lieferte.^[33,34] Dieses Kohlenstoffmaterial wies eine überraschend große spezifische Oberfläche von $3600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf und hatte ein Mikroporenvolumen von $1.52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.^[34] Weiterhin beschrieb diese Gruppe die Verwendung von β - und L-Zeolithen als Templaten.^[35] Das mithilfe von Zeolithtemplaten erzeugte geordnete mikroporöse Kohlenstoffmaterial hat großes Anwendungspotenzial für die Energiespeicherung.

2.1. Geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien

Das Interesse an der Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien entwickelte sich in den späten 1990er Jahren, nachdem viele Erfahrungen bei der Synthese mesoporöser Molekularsiebe mit einheitlicher Porengröße und geordneter Struktur durch den Einsatz von ionischen Tensiden, Blockcopolymeren und neutralen Aminen als strukturdirigierenden Agentien gewonnen worden waren.^[24,26,27,36,37] Die unseres Wissens erste Studie über ein geordnetes Kohlenstoffmaterial in geordneten Silica-Poren stammt von Wu und Bein.^[38] Diese Autoren interessierten sich für die Leitfähigkeit von Kohlenstoff in den hexagonalen zylindrischen Mesoporen von MCM-41. Den ersten selbsttragenden hochgeordneten mesoporösen Kohlenstoff beschrieben jedoch Ryoo et al. 1999. Sie erhielten ein geordnetes mesoporöses Kohlenstoffmaterial (CMK-1) mit dem geordneten Alumosilikat MCM-48 als hartem Templat.^[39] Drei Monate später berichteten Hyeon et al. über die Synthese eines geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials (SNU-1) ebenfalls mit MCM-48 als Templat und mit Phenolharz als Kohlenstoffvorstufe sowie über seine Leistung in einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator.^[40]

Bei der von Ryoo et al. entwickelten Synthesemethode^[39] wurden die Mesoporen des kubischen ($Ia3d$) Alumosilikats MCM-48 mit Saccharose- und Schwefelsäurelösung imprägniert. Letztere wirkt als Katalysator während der bei $1073\text{--}1373^\circ\text{C}$ durchgeföhrten Verkokung. Das Silicagerüst wurde anschließend mit einer heißen ethanolischen NaOH-Lösung entfernt. Der dabei gebildete kubische mesoporöse Kohlenstoff CMK-1 wies eine durchschnittliche Porengröße von etwa 3 nm auf. In seinen Stickstoff- und Argonadsorptionsisothermen tritt ein scharfer Adsorptionssprung auf, der durch Kapillarkondensation der Adsorbatmoleküle in den einheitlichen Mesoporen verursacht wird.^[39,41,42] Abbildung 1



Zuojiang Li promovierte 2003 an der Kent State University bei M. Jaroniec über neuartige Säulen für chromatographische Trennungen. Anschließend nahm er eine Postdoc-Tätigkeit in der Gruppe von Sheng Dai am ORNL auf, deren Thema nanostrukturierte Materialien sind. Seine Forschungsinteressen umfassen Entwicklung, Modifizierung und anspruchsvolle Anwendungen von porösen Adsorbentien und Kohlenstoffmaterialien.

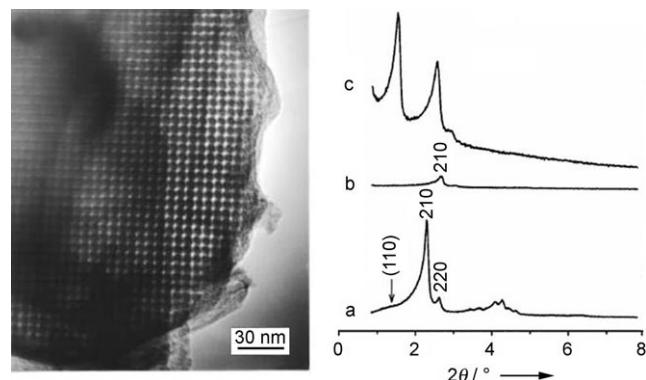


Abbildung 1. Links: TEM-Bild des Kohlenstoffmolekularsiebs CMK-1; rechts: Röntgenpulverdiffraktogramme von a) MCM-48, b) dem Komposit aus verkoktem Kohlenstoff und MCM-48 und c) CMK-1 nach dem Auflösen des Templat.^[39]

zeigt ein Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Bild von CMK-1 sowie Pulverdiffraktogramme der Edukte und Produkte. CMK-1 hat eine periodische mesoporöse Struktur mit einer Elementarzellengröße von etwa 9 nm, d.h., es ist ein mesoporöses Kohlenstoffmolekularsieb mit einer amorphen, mikroporösen Porenwandstruktur.^[22,39] Ein interessanter Aspekt ist die Änderung der Struktur, die bei der Bildung von CMK-1 im MCM-48-Templat auftritt (siehe Abbildung 1), denn CMK-1 ist keine wirkliche inverse Kopie von MCM-48, da es statt dessen kubischer $Ia3d$ -Struktur eine kubische $I4_1/a$ -Struktur hat.^[43] Erklärt wurde diese Strukturänderung damit, dass die zwei in MCM-48 mit Kohlenstoff gefüllten, nicht miteinander verbundenen Mesoporensysteme nach dem Entfernen des Templatums ihre Positionen relativ zueinander ändern.^[43]

Bei den Kohlenstoffmaterialien, die mit MCM-48 als Templat, jedoch durch Abscheiden aus der Gasphase (chemical vapor deposition, CVD) hergestellt wurden, waren die Röntgenbeugungsbefunde nicht einheitlich. So berichteten Ryoo, Terasaki et al., dass der mit der CVD-Methode hergestellte Kohlenstoff CMK-4 das gleiche Röntgenbeugungsmuster liefert wie das Templatmaterial MCM-48,^[43] während nach Vix-Guterl et al.^[44] die Röntgenbeugungsmuster für Kohlenstoff, der mit der CVD-Methode erzeugt wurde, den in Abbildung 1 gezeigten Bildern der durch Imprägnieren erhaltenen Probe nahekommen. Interessanterweise trat erneut eine Strukturtransformation auf, als mit Tetraethylorthosilicat (TEOS) als Vorstufe ein Silica-Replikat von CMK-1 erzeugt wurde. Dieses Replikat hat eine kubische Struktur mit geordneten Poren von 4.2 nm, die weder der Struktur von MCM-48 noch der von CMK-1 ähnelt.^[45]

Unsere Gruppe synthetisierte vor kurzem einen geordneten Kohlenstoff („C48“) mit MCM-48 als Templat und Mesophasenpech als Kohlenstoffvorstufe, dessen Röntgenbeugungsmuster dem von CMK-1 ähnelt.^[46,47] Die hohe Beständigkeit und Leitfähigkeit von Kohlenstoffmaterialien auf Pechbasis machte eine Untersuchung durch hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (SEM) möglich (Abbildung 2). Das Gerüst des C48-Netzwerks besteht aus Kohlenstoffnanostäben von 1.5–2 nm Länge, die untereinander dreidimensional verbunden sind, wohingegen die Mesoporen

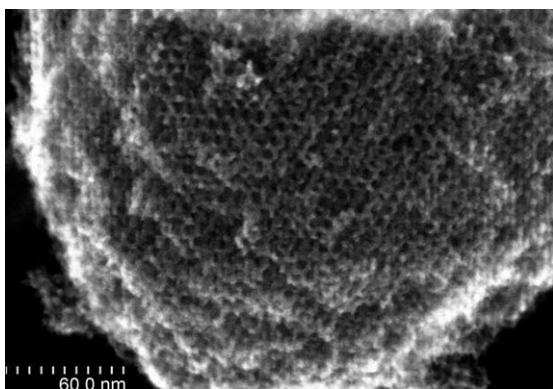


Abbildung 2. Hochauflöste SEM-Bild von C48, das mit MCM-48 als Templat und mit Mesophasenpech als Kohlenstoffvorstufe hergestellt wurde.^[46]

im Templat MCM-48 ein System dreidimensional verbundener Poren von etwa 2.5 nm Durchmesser sind. Auf der Grundlage der SEM-Analyse folgerten wir, dass die Strukturumwandlung das Ergebnis einer Kontraktion der Struktur und/oder eines bevorzugten Einbaus der gebildeten Kohlenstoffmesophase in die MCM-48-Poren während der Wärmebehandlung sein könnte.^[46] Die verstärkte Kontraktion der Struktur bei der Verkokung würde den Kohlenstoffnanostäben mehr Orientierungsfreiheit geben. Ein ähnlicher Prozess lief wahrscheinlich bei der Bildung des Silica-Replikats von CMK-1 mit TEOS als Vorstufe ab.^[45] Allerdings zeigten Parmentier et al., dass, neben der Prozesstemperatur, die Anwesenheit von Dampf während der Verkokung einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität von MCM-48 hat.^[48] Die Aufklärung der Strukturumwandlung erfordert somit noch weitere Experimente und Simulationen.

Es ist allgemein akzeptiert, dass für die erfolgreiche Synthese poröser Kohlenstoffmaterialien mit der Harttemplatmethode ein dreidimensional poröses Templatmaterial erforderlich ist. Aus diesem Grund gelingt z.B. mit dem Silicamaterial MCM-41, das hexagonal angeordnete, eindimensionale zylindrische Poren aufweist, als Templat die Synthese von geordnetem mesoporösem Kohlenstoff nicht.^[49] Allerdings gelang Tian et al. die Synthese eines Assoziats aus ultradünnen Kohlenstoffnanodrähten, indem sie die Herstellung von MCM-41 um ein Mikrowellenaufschlussverfahren ergänzten, das zu Verbindungen zwischen den eindimensionalen zylindrischen Poren führte.^[50] Mit diesem Templat konnten selbsttragende Kohlenstoffnanodrähte von 2–2.4 nm Länge erhalten werden. Interessanterweise unterscheidet sich deren Röntgenbeugungsmuster von dem des MCM-41-Templats, was wahrscheinlich von der Kontraktion der Struktur während der Verkokung herrührt. Lee, Hyeon et al. beschrieben die Synthese eines mesoporösen Kohlenstoffmaterials (SNU-2), bei der hexagonales mesoporöses Alumosilikat (Al-HMS) das Templat und Phenolharz die Kohlenstoffvorstufe waren.^[49] HMS wurde mit einem primären Alkylamin als strukturdirezierendem Agens und mit TEOS als Silica erhalten und wies eine gleichmäßige Porengröße von etwa 3 nm und einen Röntgenreflex bei $2\theta = 2^\circ$ auf.^[36, 51] Es wurde durch Behandeln mit Aluminiumchlorid

in Al-HMS überführt, wobei sich die Mesostruktur nicht änderte. Das damit synthetisierte SNU-2 hatte eine gleichmäßige Porengröße von 2 nm und zeigte einen Röntgenreflex bei $2\theta = 2.18^\circ$. Die TEM-Analyse von Al-HMS und seinem SNU-2-Replikat erwies sich als sehr hilfreich bei der Aufklärung der dreidimensional verbundenen wurmartigen hexagonalen Struktur von HMS, für das zuvor eine Struktur mit geraden Kanälen angenommen worden war.^[51]

Kurz nach der Synthese von SNU-2 beschrieb die Gruppe von Ryoo^[52] die Synthese eines hochgeordneten mesoporösen Kohlenstoffs mit hexagonaler Struktur (CMK-3). Als Templat diente dabei das hexagonale mesoporöse Silica-Molekularsieb SBA-15, das mit einem Triblockcopolymer-Tensid, Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO, Pluronic P123), als strukturdirezierendem Agens hergestellt wurde^[26, 27] und für das man ursprünglich eine hexagonale Struktur mit unverbundenen zylindrischen Poren, ähnlich wie bei MCM-41, angenommen hatte. Nachfolgende Stickstoffadsorptionsstudien zeigten aber, dass die primären zylindrischen Poren von SBA-15 durch Mikro- oder kleine Mesoporen verbunden sind.^[53] Eine mögliche Erklärung für die Bildung dieser komplementären Poren ist das Eindringen von PEO-Ketten des Triblockcopolymer-Tensids in die Silicaporenwände während der SBA-15-Synthese. Die Struktur von SBA-15 wurde zusätzlich durch die seines Kohlenstoffreplikats CMK-3 bestätigt, das eine echte inverse Kopie seines Templat ist. Es besteht aus Kohlenstoffnanostäben, die in einem hexagonalen Muster angeordnet und zudem noch miteinander verbrückt sind. In der Porenwandstruktur von CMK-3 gibt es, wie auch bei CMK-1, eine beträchtliche Zahl komplementärer Mikroporen. Daraus folgt eine viel größere spezifische Oberfläche, als Berechnungen für CMK-3 mit unporösen Wänden vorhersagen. Die Synthese von CMK-3 mit SBA-15 als Templat ist eine Bestätigung dafür, dass in letzterem neben den primären hexagonalen Poren auch noch verknüpfende Mikro- und kleine Mesoporen existieren.^[54]

Die Größe der Poren in einem mit der Harttemplatmethode synthetisierten geordneten Kohlenstoff wird hauptsächlich von der Porenwandstärke des anorganischen Templat bestimmt, die sich wiederum über die Synthesebedingungen maßschneidern lässt.^[27] Ryoo et al. haben Silicamaterialien des SBA-15-Typs systematisch hergestellt und die Porenwandstärke über das Verhältnis von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (HTAB) zum Polyoxyethylenhexadecylether-Tensid ($C_{16}EO_8$) zwischen 1.4 und 2.2 nm eingestellt. Mithilfe dieser Silica-Templates gelang ihnen die gezielte Synthese von CMK-3-Materialien mit Mesoporengrößen im Bereich von 2.2 bis 3.3 nm.^[55]

Yu et al. berichteten über die Synthese eines stäbchenförmigen, hexagonal geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials vom CMK-3-Typ durch Verwendung eines stäbchenförmigen SBA-15-Templats. Diese Templatmorphologie wurde möglich, indem das anorganische Salz KCl in die Synthese von SBA-15 einbezogen wurde.^[56] Kim und Pinnavaya beschrieben ein geordnetes mesoporöses Kohlenstoffmaterial mit einer Porengröße von etwa 4 nm, das sie als C-MSU-H bezeichneten und für dessen Synthese das Silicamaterial MSU-H als Templat diente. MSU-H ist SBA-15 sehr

ähnlich, wird aber unter nahezu neutralen Bedingungen und mit Natriumsilicat als Silicaquelle synthetisiert.^[57] Man hat auch versucht, das Triblockcopolymer (z.B. Pluronic P123) im nicht nachbehandelten Silica/Triblockcopolymer-Nanokomposit durch direkte Verkokung und Templatentfernung unmittelbar in geordneten Kohlenstoff umzuwandeln.^[58,59] Der Gruppe von Hyeon gelang so mit Schwefelsäure die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit einer engen Porengrößenverteilung um 3 nm. Schwefelsäure ist als Katalysator für die Dehydrierung und Verkokung des Triblockcopolymer-Tensids unabdingbar; ohne sie kann frisch synthetisiertes SBA-15/Triblockcopolymer-Nanokomposit nicht direkt in geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien überführt werden.

Eine weiterer wesentlicher Fortschritt gelang der Gruppe von Ryoo mit der Synthese von CMK-5, einem geordneten mesoporösen Kohlenstoff mit hexagonal angeordneten amorphen Kohlenstoffnanoröhren.^[60,61] Bei der Synthese wurde Aluminium in die Oberfläche von SBA-15 eingebaut, sodass nun saure Plätze für die Katalyse der Polymerisation von Furfurylalkohol an den Porenwänden zu Verfügung standen. Ausschlaggebend bei dieser Synthese ist die teilweise Imprägnierung der Poren von SBA-15 mit Furfurylalkohol. Man hat später herausgefunden, dass sich die Qualität von CMK-5 durch ein wiederholtes Imprägnieren mit Furfurylalkohol und Verkoken unter Vakuum verbessern lässt.^[61] Die im SBA-15-Templat vorhandenen komplementären Mikro-/Mesoporen führen dazu, dass die Kohlenstoffnanoröhren in CMK-5 an bestimmten Punkten miteinander verbunden sind. Wegen dieser besonderen Struktur liefert CMK-5 ein ähnliches Röntgenbeugungsmuster wie CMK-3, weist aber zwei Maxima in der Porengrößenverteilung auf. Das erste Maximum bei 5.9 nm entspricht den Poren in den zylindrischen Kanälen und das zweite bei 4.2 nm den Poren, die zwischen benachbarten Zylindern gebildet werden.^[60] Der Außen-durchmesser der zylindrischen Poren in CMK-5 wird über den Poredurchmesser des SBA-15-Templats gesteuert, ihr Innen-durchmesser und die Wandstärke hingegen über die Menge des an den Poren polymerisierten Furfurylalkohols. Die Porenwand von CMK-5 ist, ebenso wie die von CMK-3, mikroporös, was eine große spezifische Oberfläche von etwa $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Gesamt-porenvolumen von ungefähr $1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ zur Folge hat.^[61] Abbildung 3 zeigt ein TEM-Bild des geordneten Kohlenstoffmaterials CMK-5, das aus einheitlich großen Kohlenstoffnanoröhren besteht.^[60,62]

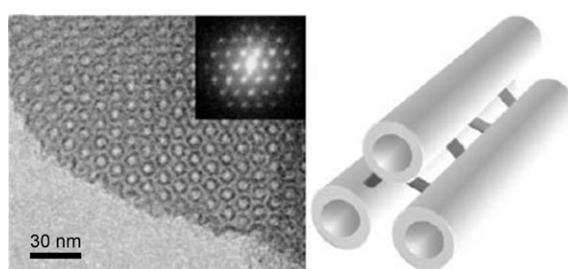


Abbildung 3. Links: TEM-Bild von CMK-5 mit Blick in Richtung der Nanoröhren sowie das zugehörige Fourier-Diffraktogramm. Rechts: schematische Darstellung der CMK-5-Struktur.^[60]

Kürzlich synthetisierten Lu, Schüth et al. ein Kohlenstoffmaterial mit bimodaler Porengrößenverteilung („NCC-1“), dessen Struktur der von CMK-5 ähnlich ist – ein weiterer Beleg für das mesoporöse Kompositsystem aus Poren der inneren Kohlenstoffnanoröhren sowie Poren, die bei der Auflösung der Porenwand von SBA-15 entstehen.^[63]

Auch CVD-Verfahren wurden für die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien genutzt. So berichtete die Gruppe von Ryoo über die CVD-Herstellung von mesoporösem CMK-4 bei 1073 K mit dem Alumosilicat MCM-48 als Templat und Acetylen als Kohlenstoffvorstufe.^[43] Von Vix-Guterl et al. wurden 2.5 Vol.-% Propylen als Kohlenstoffvorstufe verwendet, und dessen CVD in MCM-48 bei 1020 K ergab einen geordneten Kohlenstoff, dessen Röntgenbeugungscharakteristika mit denen von CMK-1 übereinstimmten.^[44] Zhang et al. berichteten über eine katalytische CVD-Methode zur Synthese hexagonaler Materialien vom CMK-5-Typ, bei der SBA-15 mit adsorbierten Cobaltionen als Templat und Ethylengas als Kohlenstoffvorstufe verwendet wurde. Dabei war für die Synthese von Material hoher Qualität eine ausreichend lange Abscheidungsdauer wesentlich.^[64] Xia und Mokaya berichteten, dass durch CVD von Styrol auf SBA-15 bei höheren Temperaturen und anschließende Templatentfernung ein hohles, kugelförmiges, mesoporöses Kohlenstoffmaterial erhalten wird.^[65]

Parallel zu den intensiven Studien zur gezielten Synthese von Kohlenstoffmaterialien unterschiedlicher Struktur gab es große Anstrengungen, Silicamaterialien mit der kubischen $Ia\overline{3}d$ -Struktur herzustellen, weil diese wegen ihrer größeren geordneten Mesoporen und Elementarzelldimensionen als Katalysator/Katalysatorträgermaterial von Interesse sind. Anders als bei SBA-15 konnte bei MCM-48 die Porenwandstärke nicht einfach verändert werden, um so mit diesem Templat zu Kohlenstoffmaterialien mit maßgeschneiderter Porengröße zu gelangen.^[42] Dank intensiver Studien zu geordneten mesoporösen Molekularsiebmaterien ist es nunmehr möglich, mit dem Triblockcopolymer P123 als strukturdirigierendem Agens $Ia\overline{3}d$ -Silicamaterialien mit Mesoporen von 3 bis über 10 nm Durchmesser zu synthetisieren.^[66–69] Liu, Zhao et al. synthetisierten ein großporiges dreidimensional bikontinuierliches mesoporöses Silicamaterial (FDU-5) durch Lösungsmittelverdampfung mit P123 als Templat und dem Organosiloxan (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan als Modifikator.^[67] Mit großporigen Silicamaterialien kubischer Struktur als Templat wurden stäbchenförmige^[70] und röhrenförmige^[66] mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit bikontinuierlicher kubischer $Ia\overline{3}d$ -Symmetrie hergestellt. Durch Hydrothermalsynthese mit Butanol als Modifikator erhielten Klietz, Ryoo et al. das kubische mesoporöse Silicamaterial KIT-6 ($Ia\overline{3}d$) in hoher Qualität und mit einer fein abstimmbaren Porengröße (4–12 nm), mit dem als Templat stäbchen- und röhrenförmige Kohlenstoffreplikate entstanden.^[68,69] Die Kohlenstoffmaterialien, die mit FDU-5 oder KIT-6 als Templat hergestellt wurden, hatten, anders als CMK-1, die Symmetrie ihres Templat. Zhao et al. erklärten diese Erhaltung der Struktur als Konsequenz des in den größeren Poren von FDU-5 gebildeten starren Kohlenstoffgerüsts, das eine Änderung der Symmetrie verhindert.^[67] Ryoo et al. sahen die porösen Brücken zwischen den kanal-

artigen enantiomeren Systemen von kubischem KIT-6 als Ursache für die Erhaltung der Struktur an. Wie im Fall von CMK-3 waren die verbrückenden Mikroporen/kleinen Mesoporen zwischen den hexagonalen zylindrischen Poren des Templaats SBA-15 für die Erhaltung der Struktur verantwortlich.^[52]

Die Fortschritte bei der Synthese geordneter Silicamaterialien unterschiedlichster Struktur eröffneten auch den Zugang zu geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien in vielen unterschiedlichen Strukturen mit diesen Silicamaterialien als Templaaten. Dazu zählen a) eine kubische Struktur der Symmetrie $I4_1/a$,^[39] b) eine zweidimensionale hexagonale Struktur der Symmetrie $P6mm$,^[52,60] c) eine kubische Struktur der Symmetrie $Ia3d$,^[39,43,70] d) eine kubisch-innenzentrierte Struktur der Symmetrie $Im3m$,^[71] e) eine flächenzentrierte Struktur der Symmetrie $Fm3m$ ^[71] und f) eine kubische Struktur der Symmetrie $Pm3n$.^[22] Die gegenwärtige intensive Forschung zu porösen Silicamaterialien lässt für die Zukunft die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit neuen Strukturen und Symmetrien erwarten.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der die Struktur und die Porengröße der mit Harttemplatmethoden erzeugten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien beeinflusst, ist die Molekülstruktur der Kohlenstoffvorstufe. Bei Verwendung von Kohlenstoffvorstufen mit lockerer Molekülstruktur, wie Saccharose, Zucker und Furfurylalkohol, erhält man oft mesoporöse Kohlenstoffmaterialien, deren Porenwände komplementäre Mikroporen aufweisen.^[22,39] So kennzeichnen die mit Saccharose als Vorstufe synthetisierten Materialien CMK-1 und CMK-3 geordnete primäre Mesoporen und eine mikroporöse Wandstruktur.^[39,60,61] Diese Mikroporen sind die Ursache der großen BET-Oberfläche und des großen Porenvolumens dieser Materialien. Im Unterschied dazu haben mesoporöse Kohlenstoffmaterialien, die ausgehend von annellierten aromatischen Verbindungen wie Mesophasenpech, Acenaphthen und Pyren synthetisiert wurden, eine hohe mechanische Beständigkeit und kleinere BET-Oberflächen.^[72-75] Li und Jaroniec konnten mit geordnetem oder ungeordnetem Silicamaterial^[73,76] oder Silica-Sol^[72,77] als Templat und Mesophasenpech oder Polyacrylnitril als Kohlenstoffvorstufe mesoporöse Kohlenstoffmaterialien erzeugen, deren Mikroporosität vernachlässigbar klein war.^[77] Die Poren geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien aus Mesophasenpech sind kleiner als die, die mit weniger aromatischen Vorstufen erhalten werden. Die Ursache hierfür ist eine drastisch herabgesetzte Kontraktion der Struktur während der Verkokung. Kohlenstoffmaterialien, die mit annellierten aromatischen Vorstufen erzeugt werden, haben relativ kleine Poren, eine kleinere Oberfläche, ein geringeres Porenvolumen, und sie sind mechanisch widerstandsfähiger.^[72,73,76,77]

2.2. Geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit graphitähnlicher Porenwandstruktur

Einige Forschungsgruppen arbeiten an geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit einer graphitähnlichen Porenwandstruktur,^[75,78-82] denen ein großes Potenzial, zum Beispiel für Brennstoffzellen und Doppelschichtkondensato-

ren, zugeschrieben wird. Allerdings haben Kohlenstoffmaterialien mit gut ausgebildeter Porenstruktur üblicherweise eine amorphe Porenwandstruktur und zeigen keine graphitähnliche Kristallinität. Auf drei Arten wurde versucht, dennoch geordneten mesoporösen Kohlenstoff mit graphitähnlicher Struktur herzustellen: 1) durch die Verwendung von annellierten aromatischen Verbindungen als Kohlenstoffvorstufen, 2) durch CVD bei hoher Temperatur ($> 900^\circ\text{C}$) und 3) durch die Behandlung von Kohlenstoffmaterialien mit amorphen Porenwänden bei Temperaturen oberhalb von 2000°C , um eine Graphitierung herbeizuführen.

Kim, Ryoo et al. synthetisierten bei 900°C einen mesoporösen Kohlenstoff des CMK-3-Typs mit graphitähnlichem Gerüst. Acenaphthen war die Kohlenstoffvorstufe, und das Templat war SBA-15, in das Aluminiumoxid eingebaut war.^[75] Das Kohlenstoffgerüst bestand aus scheibenförmigen Graphenlagen, die sich während der Synthese senkrecht zu den Templatwänden angeordnet hatten. Dieser neue Kohlenstoff war mechanisch hoch beständig und an Luft thermisch stabil. Kim, Lee und Pinnavaia^[78] untersuchten den Einfluss von Kohlenstoffvorstufen wie Naphthalin, Anthracen, Pyren und Benzol auf die graphitähnliche Struktur und die Porengröße des mesoporösen Kohlenstoffs, der mit dem hexagonalen Silicamaterial MSU-H^[83] als Templat erzeugt wurde. Man fand bei Kohlenstoffmaterialien aus Pyren und Naphthalin eine stärkere Ausprägung der graphitähnlichen Struktur und bei dem aus Benzol hergestellten Material die größte Leitfähigkeit, hervorgerufen durch die katalytische Verkokung/Graphitierung der in MSU-H eingebauten Eisen-Nanopartikel. Die Leitfähigkeit der mit diesen Vorstufen hergestellten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien lag stets um wenigstens eine Größenordnung über jener von Kohlenstoffmaterialien mit Saccharose als Vorstufe.

Yang, Zhao et al. synthetisierten mit Pech als Vorstufe geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit einer zweidimensionalen hexagonalen $p6mm$ - oder kubischen $Ia3d$ -Symmetrie.^[79] Dabei zeigte sich, dass die (002)-Ebene des Kohlenstoffs vertikal zur langen Achse der Kohlenstoffnanostäbe lag. Xia und Mokaya entwickelten eine CVD-Methode zur Synthese stickstoffdotierter, graphitähnlicher mesoporöser Kohlenstoffmaterialien, bei der Acetonitril die Kohlenstoffvorstufe ist.^[80,81] Fuertes und Alvarez berichteten ebenfalls über geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit Polyvinylchlorid als Kohlenstoffvorstufe sowie SBA-15 und MSU-1 als Templaaten. Die Graphitierung (2300°C) dieser Kohlenstoffmaterialien ergab mesoporöse Materialien mit hoher elektrischer Leitfähigkeit (0.3 Scm^{-1}), breiter Porenverteilung und einem geringeren Ordnungsgrad der Struktur.^[84] Die gleiche Arbeitsgruppe berichtete später über die FeCl_3 -katalysierte Graphitierung von geordnetem Kohlenstoff aus Pyrrol bei einer Temperatur von nur 900°C .^[85]

2.3. Fehlgeordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit einheitlichen Mesoporen

Neben den Verfahren zur Synthese von geordnetem mesoporösem Kohlenstoff unterschiedlicher Struktur mit einem geordneten Silicamaterial als Templat sind einige Ansätze für

die Synthese von fehlgeordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien mit einheitlichen Poren entwickelt worden. Dazu zählen der Einsatz von Silica-Nanopartikeln oder -Kristallen,^[72,77,86–91] anodischem Aluminiumoxid^[92–95] und Kieselgel oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid als Templat^[17,18,73,96,97] sowie die Copolymerisation von Kohlenstoffvorstufen mit anorganischen Alkoxidvorstufen wie Tetraethylorthosilikat (TEOS).^[98–102] Auf diese Weise wurden mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit verschiedenen hierarchischen Porenstrukturen und/oder interessanten Morphologien erzeugt.

2.3.1. Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien durch Copolymerisation/Cokondensation

Kawashima, Kyotani et al. synthetisierten mesoporösen Kohlenstoff aus einem Kohlenstoff/Silica-Nanokomposit, das durch Copolymerisation von TEOS und Furfurylalkohol (FA) entstanden war. Die Größe der Mesoporen im hergestellten Kohlenstoff wird stark durch das FA/TEOS-Verhältnis beeinflusst.^[98] Eine ähnliche Technik verwendeten Pang, Lu et al. zur Herstellung mesoporöser Kohlenstofffilme.^[101] Han et al. entwickelten eine einstufige Nanoguss-Technik zur Erzeugung von Kohlenstoffmaterialien mit etwa 2 nm großen Mesoporen durch Cokondensation von β -Cyclodextrin mit Tetramethylorthosilikat. Verkoken des transparenten Cyclodextrin/Silica-Komposit und Auflösen des Silicamaterial ergeben einen mesoporösen Kohlenstoff, der je nach den Synthesebedingungen als Granulat oder Monolith vorlag.^[102]

2.3.2. Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit kolloidalen Silica-Partikeln als Templat

Han, Sohn und Hyeon synthetisierten einen mesoporösen Kohlenstoff mit Silica-Nanopartikeln von 12 nm als Templat. Zunächst wurde in Gegenwart dieser Nanopartikel Resorcin mit Formaldehyd polymerisiert, wobei ein Kohlenstoff/Silica-Nanokomposit entstand. Der nach dem Auflösen der Silica-Nanopartikel erhaltene Kohlenstoff wies eine relativ breite Verteilung der Porengrößen (PSD) auf.^[103] Die Autoren stellten auch fest, dass das Silica/Resorcin-Verhältnis einen starken Einfluss auf die PSD des hergestellten Kohlenstoffmaterials hatte. Sie verbesserten anschließend die Synthesemethode, indem sie durch Zugabe von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) die Agglomeration der Silica-Nanopartikel verhinderten. Der nun erhaltene Kohlenstoff besaß eine schmale PSD mit einem Maximum bei etwa 10 nm, was der Größe der ursprünglichen Silica-Nanopartikel entspricht.^[87]

Jang und Lim berichteten über eine Technik zur Herstellung von porösem Kohlenstoff mit tensidmodifizierten Silicamaterialien durch auf die Silica-Oberfläche beschränkte Polymerisation von Divinylbenzol,^[88] und Hampsey, Lu et al. stellten vor kurzem einen kugelförmigen mesoporösen Kohlenstoff vor, der durch das Zerstäuben einer Silica-Nanopartikel/Saccharose-Mischung mit anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels erhalten worden war.^[90] Über die Bildung eines einheitlichen Kohlenstofffilms definierter Dicke auf den Porenwänden eines kolloidalen Silica-Kristalls gelang es Gierszal und Jaroniec, einen Kohlenstoff mit einheitlichen

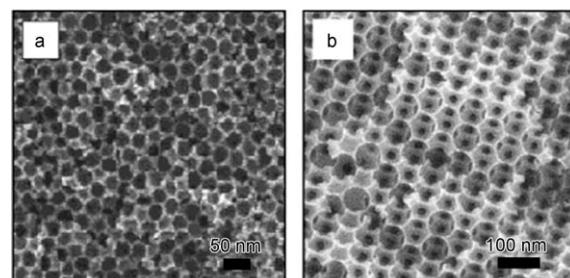


Abbildung 4. SEM-Bilder von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien (Porengrößen 25 (a) und 68 nm (b)), bei deren Synthese kolloidale Silica-Partikel als Templat dienten.^[105]

Mesoporen und einem extrem großen Mesoporenvolumen (ca. $6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) zu erzeugen.^[104] Abbildung 4 zeigt SEM-Aufnahmen von Kohlenstoffmaterialien, die mit kolloidalem Silicamaterial als Templat erzeugt wurden.^[105]

Li und Jaroniec entwickelten ein kolloidales Prägen zur Synthese von mesoporösem Kohlenstoff mit einheitlichen Mesoporen.^[72] Die Kohlenstoffvorstufe war Mesophasenpech, und das Templat waren kommerzielle kolloidale Silicamaterialien. Die beim Auflösen der Kolloidkugeln entstandenen Mesoporen des Kohlenstoffs hatten eine einheitliche Größe von 13 bzw. 24 nm. Die maximale BET-Oberfläche des erzeugten Kohlenstoffs stimmte gut mit Berechnungen auf der Grundlage eines Modells mit nichtmikroporöser Porenwandstruktur überein. Li, Jaroniec et al. berichteten auch über den ersten graphitisierten mesoporösen Kohlenstoff mit einheitlicher und gut einstellbarer Porengröße sowie großer und homogener Oberfläche.^[106] Die Struktur kontrahiert bei der Graphitierung jedoch, und die Porengröße nimmt von 24 auf 16 nm ab. Abbildung 5 zeigt die Stickstoffadsorptionsisothermen und die Verteilung der Porengrößen für kolloidal geprägte mesoporöse Kohlenstoffmaterialien vor und nach der Graphitierung bei 2400 °C.

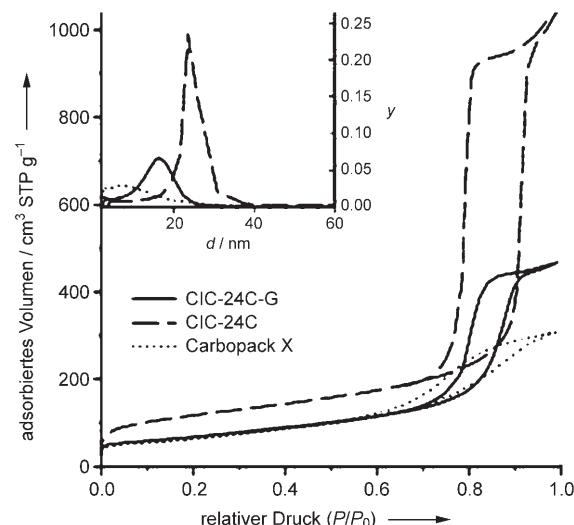


Abbildung 5. Stickstoffadsorptions/desorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen (d : Poredurchmesser, y : Porengrößenverteilung in $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ nm}^{-1}$) für drei kolloidal geprägte mesoporöse Kohlenstoffmaterialien vor (gestrichelte Linien) und nach der Graphitierung bei 2400 °C (durchgehende Linien).^[106]

Fuertes berichtete über einen mesoporösen Kohlenstoff, dessen Partikelgröße in drei Längenbereichen ($2\text{--}8\ \mu\text{m}$, $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$ und $10\text{--}20\ \text{nm}$) über die Bedingungen bei der Synthese des mesostrukturierten Silica-Templats eingestellt werden konnte.^[107] Mesoporöse/makroporöse Kohlenstoffmaterialien mit einheitlichen Porengrößen wurden mit kolloidalen Silica-Kristallen als Templaten auch durch Imprägnierung^[105, 108–111] oder mit CVD-Methoden synthetisiert.^[112] Es ist nicht ungewöhnlich, bei der Synthese von makroporösem Silicamaterial einen Sinterprozess durchzuführen, um vor der Imprägnierung Verknüpfungen zwischen den Silicakugeln zu erzeugen.^[91] So beschrieben Hyeon et al. einen bimodalen mesoporösen Kohlenstoff, dessen etwa 4 nm großen Gerüstmesoporen und rund 30 nm großen Strukturporen mithilfe eines Silica-Templats gebildet wurden, das aus 30–40 nm großen Nanopartikeln mit etwa 3.5 nm großen, dreidimensional verbundenen Mesoporen besteht.^[113] Einen mesoporösen Kohlenstoff mit bimodaler Porengrößenverteilung stellten auch Gierszal und Jaroniec her, die dafür eine Mischung aus geordnetem SBA-15 und kolloidalen Silicakugeln als Templat verwendeten.^[114]

2.3.3. Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit Silica/Alumosilicat-Gelen als Templat

Lee, Sohn und Hyeon erzeugten einen mesozellulären Kohlenstoffschaum mit einheitlichen Mesoporen durch teilweises Imprägnieren eines mesozellulären Alumosilicatschaums mit Phenol/Formaldehyd und anschließendes Verkoken und Entfernen des Templat.^[96] Im Silicatschaum gibt es einheitlich große Zellen und Fensteröffnungen sowie einige komplementäre Mesoporen (ca. 3.5 nm) in den Zellwänden.^[96, 115] Bei der Synthese wurde die Kohlenstoffvorstufe in die komplementären Mesoporen imprägniert, wobei das Füllen des primären Zellraums vermieden werden musste. Die Primärzelle des hergestellten zellulären Kohlenstoffschaums hat eine Abmessung von 27 nm und Fensteröffnungen von etwa 11 nm. Abbildung 6 zeigt schematisch die Struktur des Silica- und des daraus erhaltenen Kohlenstoffschaums.^[96] Oda, Tatsumi et al. beschrieben mesozelluläre Kohlenstoffschäume mit ähnlicher Struktur, jedoch mit geschlossenen Zellen, die sie durch wiederholtes Imprägnieren und mit Saccharose als Kohlenstoffvorstufe erhielten.^[97] Hyeon et al. stellten ein weiteres mesostrukturiertes Kohlenstoffmaterial, HMMC, mit mesozellulären Poren von etwa 40 nm sowie Mesoporen von ca. 4.7 nm vor, die beim Auflö-

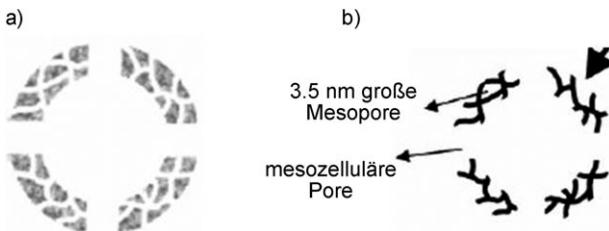


Abbildung 6. Strukturmodelle a) von mesozellulärem Silicamaterial und b) von damit – mit Phenolharz als Kohlenstoffquelle – hergestelltem mesozellulärem Kohlenstoffmaterial.^[96]

sen der Silicawände entstanden. In diesem mesoporösen Kohlenstoff ist der Ordnungsgrad geringer.^[96, 116, 117]

Weiterhin wurden Kohlenstoffmaterialien mit hohlem makroporösem Kern und mesoporöser Schale synthetisiert. Das dafür verwendete Silica-Templat bestand aus einem festen Kern und einer mesoporösen Schale.^[118, 119] Ebenso wurden monolithische mesoporöse Kohlenstoffmaterialien hergestellt, wobei als Template monolithische oder kolloidale Silicamaterialien dienten.^[70, 120–124] Erwähnenswert ist die Synthese eines monolithischen mesoporösen Kohlenstoffmaterials durch Feng et al.,^[122] bei der ein monolithisches mesoporöses Silicamaterial, das durch ein Sol-Gel-Verfahren erzeugt worden war, als Templat diente.

2.3.4. Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit anodischem Aluminiumoxid als Templat

Anodisches Aluminiumoxid (AAO) besteht gewöhnlich aus einem eindimensionalen hexagonalen Assoziat zylindrischer Kanäle, deren Durchmesser von 20 nm bis zu einigen Mikrometern betragen kann. Die Porengröße und der Porenabstand können über die Oxidationsspannung und -zeit eingestellt werden. Die AAO-Membran wurde für die Herstellung kristalliner wie amorpher Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt.^[92, 93] Kyotani et al. berichteten über die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mit einem Durchmesser von rund 30 nm, bei der AAO als eindimensionales Templat und Propylen oder Furfurylalkohol als Kohlenstoffvorstufe verwendet wurden.^[92] Auch andere Gruppen beschrieben Kohlenstoffnanoröhren, die mit einer AAO-Membran als Templat erhalten wurden.^[94, 95] Allerdings liegen die Durchmesser dieser Kohlenstoffnanoröhren oft über 50 nm, und es sind, wohl wegen des Fehlens geeigneter Proben, keine Daten für die Stickstoffadsorption bekannt.

2.3.5. Mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit Polymerkügelchen als Templat

Kügelchen aus organischen Polymeren, z.B. Polystyrolkügelchen, dienten als Template für die Synthese von Kohlenstoffmaterialien mit geordneten makroporösen Hohlräumen, die durch mesoporöse Fenster verbunden sind. An die Bildung des Phenolharzes auf den Kügelchen schließen sich das Auflösen des Templat mit Toluol und eine Wärmebehandlung an, bei der ein geordneter makroporöser Kohlenstoff mit Hohlräumen von etwa 100 nm und verbrückenden Mesoporen von rund 6 nm entsteht.^[124] Die Verwendung von Polymerkügelchen als Templaten könnte den bei anorganischen Templat unverzichtbaren Schritt der Templatauflösung überflüssig machen, da sich die Polymerkügelchen bei der Verkokung der Kohlenstoffvorstufe thermisch leicht zersetzen.

3. Weichtemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien

Amphiphile Moleküle wie Tenside und Blockcopolymere sind häufig verwendete weiche Template für die Synthese geordneter mesoporöser Oxide. Seit dem ersten Bericht von

Forscher bei Mobil über mesoporöses Silicamaterial im Jahr 1992^[24] tauchten geordnete anorganische Oxide häufig in der Nanomaterialforschung auf. Geordnete mesoporöse organische Polymermaterialien, obgleich weniger populär als ihre anorganischen Verwandten, werden seit dem ersten Bericht über analoge nanoporöse Materialien vor zwei Jahrzehnten^[125] untersucht. Die mesoporösen Kohlenstoffmaterialien können als eine natürliche Weiterentwicklung auf dem Gebiet der mesoporösen Materialien gesehen werden, da ihre einzigartigen physikochemischen Eigenschaften bei vielen Anwendungen technologische Lücken schließen, die weder mesoporöse Oxid- noch mesoporöse Polymermaterialien füllen können. Ihre Synthese mithilfe der Templatselfstorganisation ist allerdings aus vielen Gründen nicht einfach.^[29, 126]

Es gibt vier Voraussetzungen für die erfolgreiche Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit der Weichtemplatmethode: 1) Die Vorstufenkomponenten müssen sich in Nanostrukturen anordnen können; 2) mindestens zwei Komponenten müssen vorhanden sein – eine porenbildende und eine, die den Kohlenstoff liefert; 3) die Stabilitätseigenschaften der porenbildenden Komponente müssen so beschaffen sein, dass einerseits die für das Aushärten der kohlenstoffliefernden Komponente erforderliche Temperatur toleriert wird, dass aber andererseits während der Verkokung eine leichte Zersetzung mit möglichst geringer Kohlenstoffausbeute erfolgt; 4) die kohlenstoffliefernde Komponente muss ein hochvernetztes polymeres Material bilden können, dessen Nanostruktur bei der Zersetzung oder Extraktion der porenbildenden Komponente erhalten bleibt. Bisher entsprechen nur wenige Materialien diesen Anforderungen. In den folgenden Abschnitten wird auch auf einige Arbeiten zur Weichtemplatsynthese polymerer Strukturen eingegangen, und zwar weil die Prinzipien, die der Synthese dieser selbstorganisierten Nanostrukturen zugrunde liegen, sehr ähnlich auch für die Synthese von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien gelten. Aus ihnen lassen sich somit Hinweise für die Entwicklung neuer Strategien zur Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien ableiten.

3.1. Die Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mithilfe amphiphiler Moleküle

Erste Versuche zur Synthese von geordnetem mesoporösem Kohlenstoff mithilfe eines Micellentemplats unternahmen Moriguchi et al.^[127] Als Vorbild diente die Synthese von MCM-41, als Templat wurde das Tensid CTAB eingesetzt, und es wurden Mesphasen aus Phenolharz und dem Tensid erzeugt. Als Triebkraft dieser Selbstorganisation vermutete man Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Kopf des Tensids und dem negativ geladenen Phenolharz. Durch Variation des Phenol-CTAB-Verhältnisses zwischen 1:1 und 6:1 ließen sich Lamellen, hexagonale und fehlgeordnete Mesphasen herstellen. Der *d*-Abstand der Mesophase ließ sich über die Länge der Alkylkette im Tensidtemplat beeinflussen: Die CTAB-Analoga mit Octadecyl- (C18), Hexadecyl- (C16) und Tetradecylrest (C14) lieferten mesoskopische Materialien mit *d*-Werten von 37, 35 bzw.

29 Å. Allerdings kollabierten diese Mesphasen nach Alterung bei 200°C. Leider wurde kein poröser Kohlenstoff erhalten.

CTAB als weiches Templat bei die Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien wurde auch von unserer Gruppe untersucht.^[128] Als Kohlenstoffvorstufe setzten wir solubilisiertes Pechmaterial mit negativ geladenen Endgruppen ein und erhielten mit der Micellentemplatstrategie ein interessantes Kohlenstoffmaterial mit einer bläschenartigen, hierarchischen Struktur, aber keine geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien. 2006 berichteten Zhao et al. über einen weiteren Versuch zur Herstellung von mesoporösem Kohlenstoff mithilfe von Alkyltensiden.^[129] Sie verwendeten kommerzielle Brij-Tenside der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}(EO)_x$ (EO: Ethylenoxy) als Templat und Phenolharz als Kohlenstoffvorstufe und erhielten so zwar hochgeordnete Mesphasen, aber die Struktur der verkakten Materialien war nicht mesoporös. Das lag vermutlich an der hohen Kohlenstoffausbeute aus der Zersetzung der Alkyltensidtemplate. Für die Synthese von mesoporösem Kohlenstoff mithilfe eines weichen Templat sollte die vollständige Zersetzung des Templat daher mit einer möglichst kleinen Kohlenstoffausbeute verbunden sein. Ideale Template sind amphiphile Moleküle, deren Pyrolyseprodukte gasförmig sind. Zwar werden Alkyltenside bei der Synthese von Metalloxiden mit Erfolg eingesetzt, aber die direkte Synthese von mesoporösem Kohlenstoff mit solchen Templayen ist wegen der Bildung von Kohle bei der Pyrolyse der Alkylketten wenig wahrscheinlich. Diese Kohle kann die eigentlich für die Bildung der Mesoporen bestimmten Räume ausfüllen. Eine Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit solchen Tensidtemplayen sollte dann möglich sein, wenn das Templat vor der Verkokung mit einem Lösungsmittel extrahiert wird.

3.2. Kohlenstoffnanostrukturen durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren

An Blockcopolymeren faszinieren ihr vielfältiges Phasenverhalten und ihre fein abstimmbaren Eigenschaften, die sich aus dem Selbstorganisationscharakter der makromolekularen Architekturen ergeben.^[130–133] Für die direkte Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen sind die meisten Blockcopolymeren dennoch ungeeignet. Dafür gibt es zwei Gründe: 1) die Instabilität der durch die Assoziation linearer Blockcopolymeren erzeugten Nanostrukturen bei der Verkokungstemperatur (> 450°C) und 2) die geringe Kohlenstoffausbeute der meisten Blockcopolymeren. Um Kohlenstoffnanostrukturen mithilfe von Blockcopolymeren zu erhalten, ist eine möglichst unterschiedliche Verkokung der kohlenstoffliefernden und der porenbildenden Komponenten sehr wünschenswert.

Es hat mehrere Anstrengungen zur Herstellung mesoskopischer Kohlenstoffstrukturen durch direkte Verkokung selbstorganisierter Blockcopolymeren gegeben. Hervorzuheben ist ein Versuch von Matyjaszewski et al., Kohlenstoffnanostrukturen durch die Verkokung einer Struktur herzustellen, die aus der Selbstorganisation eines Triblockcopolymer aus Acrylnitril (AN) und *n*-Butylacrylat (BA) resultierte

durchschnittliche Zusammensetzung $(AN)_{45}-(BA)_{530}-(AN)_{45}$.^[11] Der Unterschied zwischen den kohlenstoffliefernden (AN) und den porenbildenden Blöcken (BA) bei der Verkokung wurde durch thermische Stabilisierung maximiert, einer industriellen Methode zur Herstellung von Kohlenstofffasern aus PA-Homopolymeren.^[11] Zuerst wurde ein sehr dünner Film des Blockcopolymers hergestellt, das eine gut definierte Nanostruktur bildete. Man hatte ein großes Verhältnis von BA zu AN gewählt, um nach der Mikrophasentrennung kugelförmige Domänen von AN zu erhalten. Durch Oxidation wurde der AN-Block weiter zu einem leiterförmigen Polymer vernetzt, das die Nanostruktur stabilisierte. Bei der Verkokung des vernetzten AN-Blocks zersetzte sich der BA-Block, sodass ein kugelförmiges Kohlenstoffmaterial als trägerfixierter Film resultierte (Abbildung 7).

Ein anderer Ansatz ist die Synthese von Filmen aus kugelförmigen Kohlenstoffnanopartikeln über eine Stabilisierung der Micellenstruktur durch Schalenvernetzung (Bildung von SCKs (shell cross-linked knedels)).^[134] Dazu wurde zunächst ein wasserlösliches Diblockcopolymer [Polyacrylsäure-*b*-polyacrylnitril (PAA-*b*-PAN)] durch Hydrolyse des BA-Blocks des Diblockcopolymers PBA-*b*-PAN hergestellt. PAA-*b*-PAN bildet in Wasser kugelförmige Micellen mit PAN als Kern und PAA als Schale. Das Vernetzen der PAA-Schale mit einem Diamin, 1,2-Bis(2-aminoethoxy)ethan, wandelte die Micellen in kovalent stabilisierte SCK-Nanopartikel um, deren Pyrolyse Kohlenstoffnanopartikel lieferte (Abbildung 8). Diese Studien zeigten, dass es möglich ist, allein aus Blockcopolymeren mit einem Block als Kohlenstofflieferant und dem anderen als Opfer über Selbstorganisation Nanostrukturen herzustellen. Leider sind noch keine mesoporösen

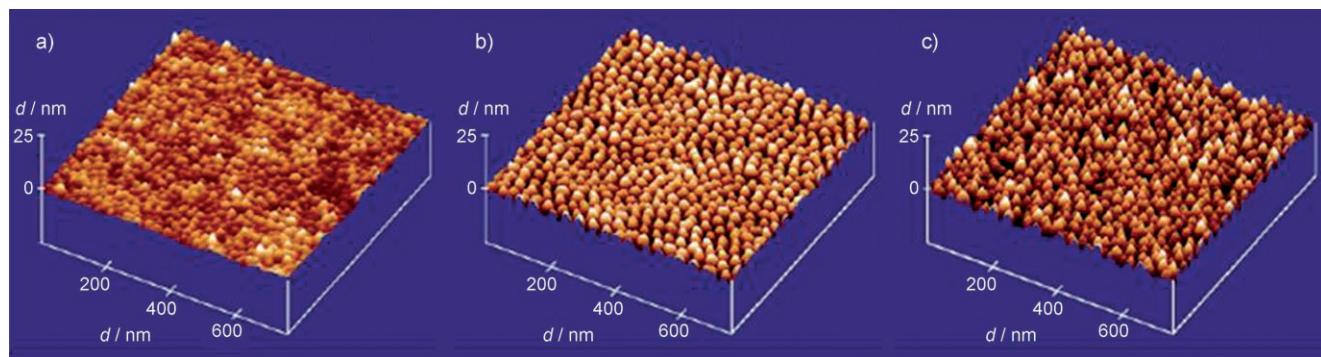


Abbildung 7. Atomkraftmikroskopie(AFM)-Bilder (Tapping Mode) zum Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Nanomorphologie eines ultradünnen ($d < 50$ nm) Films des Blockcopolymers $(AN)_{45}-(BA)_{530}-(AN)_{45}$, der durch Aufschleudern auf einem Siliziumwafer hergestellt wurde. Die Probe wurde 2 h bei 220°C im Vakuum getempert, um eine Gleichgewichtsmorphologie zu erhalten (a), sowie unter Stickstoff mit 20 Kmin^{-1} von Raumtemperatur auf 600 (b) bzw. 1200°C (c) aufgeheizt.^[11]

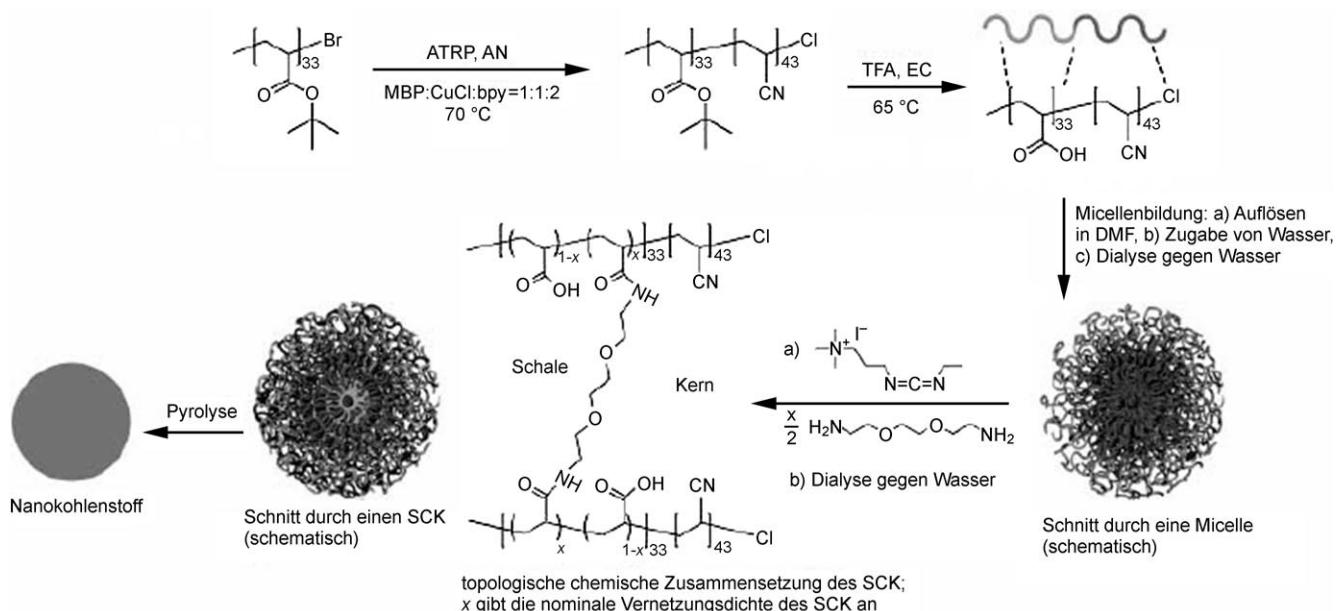


Abbildung 8. Illustration der fünf Teilschritte einer Synthese von Kohlenstoffnanopartikeln allein aus einem Blockcopolymer: 1) Bildung des Diblockcopolymers PBA-*b*-PAN durch radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP), 2) Bildung des amphiphilen Diblockcopolymers PAA-*b*-PAN, 3) Bildung von Polymermicellen durch Selbstorganisation, 4) Bildung von SCKs durch Vernetzung der Schalenstruktur der Polymermicellen, 5) Bildung nanostrukturierter Kohlenstoffpartikel durch Pyrolyse. MBP = Methyl-2-brompropionat, bpy = 2,2'-Bipyridin, TFA = Trifluoressigsäure.^[134]

Kohlenstoffmaterialien auf der Basis solcher Blockcopolymersysteme bekannt.

3.3. Geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren

Anders als die Synthese mesoporöser Oxidmaterialien hat die Synthese von mesoporösem Kohlenstoff viele Gemeinsamkeiten mit der Synthese von Makromolekülen. Die selbstorganisierten Nanostrukturen der Kohlenstoffvorstufen sind bis zur abschließenden Verkokungsreaktion rein organische Phasen (genauer gesagt hochvernetzte organische Polymere). Ein erster Bericht über die Verwendung eines weichen Templaats für die Synthese hochgeordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien erschien 2004.^[19]

3.3.1. Das System aus Polystyrol-*b*-poly(4-vinylpyridin) (PS-P4VP) und Resorcin-Formaldehyd

Ein Bericht über das System PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd war unseres Wissens die erste Veröffentlichung zur Synthese eines hochgeordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials mit einem weichen Templat.^[19] Durch Wasserstoffbrücken wurde eine bevorzugte Ausrichtung der Resorcin-polymervorstufe in der P4VP-Domäne erreicht. Danach wurde Resorcin mit Formaldehyd zu einer Kohlenstoffvorstufe mit hoher Kohlenstoffausbeute polymerisiert. Die hohe Ausbeute der Verkokung wurde durch Thermogravimetrie-(TGA)-Untersuchungen bestätigt. Abbildung 9 veranschaulicht die vier Syntheseschritte. Der erste Schritt war die Selbstorganisation von PS-P4VP mittels Wasserstoffbrücken und Filmguss, der zweite das kontrollierte Verdampfen des Lösungsmittels, um die Orientierung der mikrophasentrennten Nanostruktur einzustellen, der dritte die Copolymerisation von Resorcin und gasförmigem Formaldehyd in den P4VP-Domänen (Gas-fest-Reaktion) und der vierte die Verkokung des Polymers zum entsprechenden porösen Kohlenstofffilm.

Die Kohlenstoffausbeute organischer Verbindungen hängt von deren chemischer und räumlicher Umgebung ab. Bei der Pyrolyse eines organischen Templaats in Nanokompositen ist sie normalerweise höher als bei der Pyrolyse des

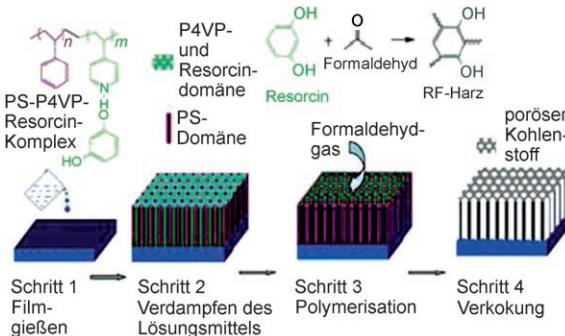


Abbildung 9. Schematische Beschreibung der Herstellung wohldefinierter Kohlenstoffnanostrukturen mithilfe des Systems PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd.^[19]

reinen Templaats. Es ist möglich, dass räumliche Einschränkungen auf der Nanoskala die Kohlenstoffausbeute von Pyrolyseprozessen beeinflussen. In Abschnitt 3.1 wurde erwähnt, dass die Pyrolyse von Alkyltensiden, z. B. von CTAB und den Brij-Tensiden, eine geringe Kohlenstoffausbeute ergibt. Sie kann jedoch durch den Einschluss eines solchen Tensids in den Nanoraum eines Polymerkomplexes signifikant erhöht werden.^[57,59] TGA-Untersuchungen am System PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd haben gezeigt, dass nur 1.05 Gew.-% des Kohlenstoffs im erhaltenen Film aus der PS-P4VP-Komponente stammten.^[19] Um eine bei den hohen Verkokungstemperaturen beständige, stabile Struktur zu erhalten, ist normalerweise eine Stabilisierung der Mesophase durch Vernetzung notwendig. Die Vernetzung verhindert allerdings auch die Beweglichkeit der Polymerketten, die für die Bildung von Mesphasen über Mikrophasentrennung erforderlich ist. Beim System PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd umging man dieses Problem mit einer mehrstufigen Reaktion, die eine Feinabstimmung der Mikrophasentrennung vor der Polymerisation der Kohlenstoffvorstufe ermöglichte. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durch Tempern („Solvent Annealing“) wurde ein hochgeordneter Kohlenstofffilm mit Porendurchmessern von (33.7 ± 2.5) nm und einer Wandstärke von (9.0 ± 1.1) nm erhalten (Abbildung 10).

Das System PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd zeigt einige Prinzipien der Synthese von geordnetem mesoporösem Kohlenstoffmaterial mit weichen Templaatsen auf. Erstens verwendet man – anders als bei der direkten Herstellung von Kohlenstoffnanostrukturen aus Blockcopolymeren, die gleichzeitig Opferkomponente und Kohlenstofflieferant sind (siehe Abschnitt 3.2) – ein binäres System mit einem Block-

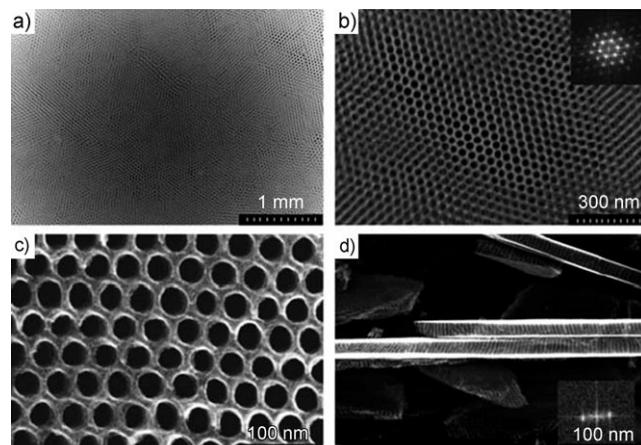


Abbildung 10. EM-Bilder des Kohlenstofffilms, der mit dem System PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd erhalten wurde. a) Z-Kontrastaufnahme des homogenen Kohlenstofffilms in einem $4 \times 3 \mu\text{m}$ großen Gebiet. b) Z-Kontrastaufnahme mit Einzelheiten der hochgeordneten Kohlenstoffstruktur. Das Fourier-transformierte Bild im Einschub zeigt ein Muster mit mehreren Reflexen, wie es für ein hochgeordnetes, hexagonales Assoziat charakteristisch ist. c) Hochauflöste SEM-Bild der Oberfläche des Kohlenstofffilms mit einheitlicher Anordnung hexagonaler Poren. d) SEM-Bild des Filmquerschnitts, das alle parallelen geraden Kanäle, die senkrecht zur Filmoberfläche liegen, wiedergibt. Das Fourier-transformierte Bild im Einschub zeigt die Reflexe der periodischen parallelen Kanäle.^[19]

copolymer als porenbildendem und strukturdirezierendem Reagens und einem hochvernetzten kohlenstoffliefernden Reagens als Kohlenstoffvorstufe. Zweitens ist die Tatsache, dass die Kohlenstoffvorstufe wärmehärtend ist, ein Schlüsselfaktor für das Überleben der Mesostruktur bei der Hochtemperaturpyrolyse. Drittens sind Wechselwirkungen zwischen Templat- und Kohlenstoffvorstufe-Molekülen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) die Triebkraft des Selbstorganisationsprozesses.

Kosonen et al. entwickelten eine ähnliche Strategie zur Synthese poröser polymerer Nanostrukturen mittels Selbstorganisation und Pyrolyse.^[135] Sie nutzten ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen zur Selbstorganisation unausgehärteter Phenolharze mit PS-P4VP-Blockcopolymeren. Nach dem Aushärten der Phenolharze hatte die Selbstorganisation noch immer Bestand. Diese porösen Materialien wiesen eine hierarchische Porenstruktur auf, und es wurde gezeigt, dass sie leistungsstarke Sorbentien sind. Die gleiche Arbeitsgruppe demonstrierte später, dass mit ihrer Methode Materialien mit hochgeordneter Porenstruktur auch in größeren Mengen hergestellt werden können.^[136] In beiden Fällen wurde Hexamethylentetramin als Härter bei der Vernetzung verwendet, weil es eine sehr gleichmäßige Vernetzung ermöglicht.

3.3.2. Das System aus Polyethylenoxid-*b*-polypropylenoxid-*b*-polyethylenoxid (PEO-PPO-PEO) und Resorcin-Formaldehyd

Obwohl PS-P4VP ein hervorragendes weiches Templat für die Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien ist, wird es hierfür nicht in großem Maßstab eingesetzt, weil es käuflich kaum erhältlich ist. Einige Gruppen^[20,119], darunter auch unsere,^[137] haben sich deshalb auf die Suche nach billigeren alternativen Templatssystemen begeben. Unsere Gruppe patentierte 2004 die Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit den weichen Triblockcopolymertemplaten PEO-PPO-PEO (Pluronic-Tenside),^[137] doch dann beschrieben Tanaka et al. als Erste die gelungene Synthese geordneter poröser Kohlenstofffilme (als COU-1 bezeichnet) mithilfe eines Pluronic-Templats (F127).^[20] Sie schlugen das Resorcin-Formaldehyd-Copolymer und Triethylorthoacetat (EOA) als gemeinsame Kohlenstoffvorstufe vor. Zwar ergaben sich keine Anhaltspunkte dafür, dass EOA einen Beitrag zum Kohlenstoffgehalt des erhaltenen porösen Kohlenstoffs lieferte, aber mit EOA hatte sich die Periodizität des porösen Kohlenstofffilms nachweislich verbessert. Die *d*-Abstände der hexagonalen Kohlenstoffnanostrukturen lagen zwischen 7.0 und 9.2 nm.

Tanaka et al. führten an den bei 400, 600 und 800 °C hergestellten Kohlenstoffnanostrukturen Elementaranalysen durch und identifizieren C, H und O.^[20] In den bei 400 °C verkokten Filmen betrug der Gewichtsanteil von C und H zusammen 66.4 % und damit der von Sauerstoff 33.6 %, was in etwa der Zusammensetzung von Resorcin-Formaldehyd-Copolymeren entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass das Resorcin-Formaldehyd-Harz bei 400 °C noch nicht verkocht wird. Vielmehr sind die gebildeten porösen Filme höchstwahrscheinlich Polymerfilme, was durch spätere Untersuchungen der Gruppe von Zhao auch bestätigt wurde.^[138] Die Mesoporen der Filme bildeten sich bei der Pyrolyse des

PEO-PPO-PEO-Templats.^[129,138] Bei 600 und 800 °C erhöhte sich der Kohlenstoffgehalt auf 72.9 bzw. 82.6 Gew.-%, d.h., selbst in dem bei 800 °C gebildeten Kohlenstofffilm waren noch 17.4 Gew.-% Sauerstoff enthalten. Bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 400 auf 800 °C nahm die Porengröße von 7.4 auf 5.9 nm ab und die Oberfläche von 624 auf 1354 m² g⁻¹ zu. Mikroporen sind ursächlich für die Oberflächenzunahme bei der Erhöhung der Verkokungstemperatur von 400 auf 600 °C. Zwar verlor der Kohlenstofffilm bis 800 °C weiter an Gewicht, jedoch war das Erhitzen oberhalb 600 °C mit keiner weiteren Zunahme des Mikroporenvolumens und der Oberfläche im entstehenden mesoporösen Kohlenstoff verbunden. Allerdings zeigen die Feldemissionselektronenmikroskopie(FE-SEM)-Aufnahmen in Abbildung 11, dass die Struktur einer bei 600 °C verkockten Probe der bei 800 °C verkockten Probe überlegen ist. Zur Aufklärung der Mechanismen, die zu diesen Mesostrukturen führen, ist offensichtlich eine systematischere Untersuchung nötig.

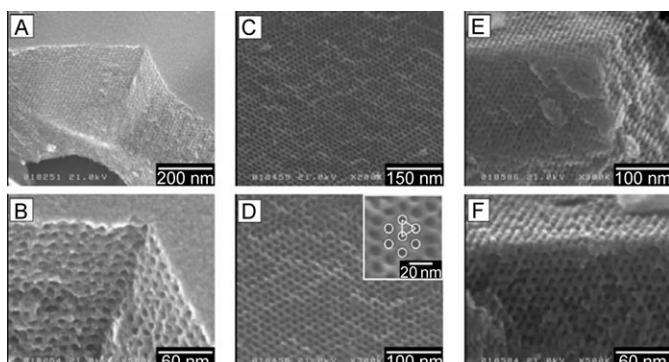


Abbildung 11. FE-SEM-Bilder von verkoktem COU-1. Die Verkokungstemperaturen waren: A, B) 400, C, D) 600 und E, F) 800 °C.^[20]

3.3.3. Das PEO-PPO-PEO/Resol-System

Zhao et al. sind bei der Weichtemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mithilfe von PEO-PPO-PEO-Templaten große Fortschritte gelungen. Sie beschrieben die Selbstorganisation von Mischungen aus PEO-PPO-PEO und Resol und die gelungene Entfernung des Templat (F127, F108 und P123) bei verschiedenen Temperaturen. Dabei erhielten sie mesoporöse Polymere und Kohlenstoffmaterialien.^[119,129,138,139] Resol ist ein Phenolharz mit geringem Molekulargewicht, das aus Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 mit einer Base als Katalysator synthetisiert wird. Nach der Neutralisation mit Säure gehen die zahlreichen Hydroxygruppen von Resol Wasserstoffbrückenbindungen mit den PEO-Einheiten des Templat ein. Im Anschluss an die Pyrolyse des selbstorganisierten organischen Kompositen wurden, als Ergebnis der Mikrophasentrennung, hochgeordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien in Form von dünnen Filmen und Partikeln erhalten. Abbildung 12 zeigt einen möglichen Mechanismus für die Bildung von FDU-14, einem selbstorganisierten Komposit aus Triblockcopolymer und Resol.

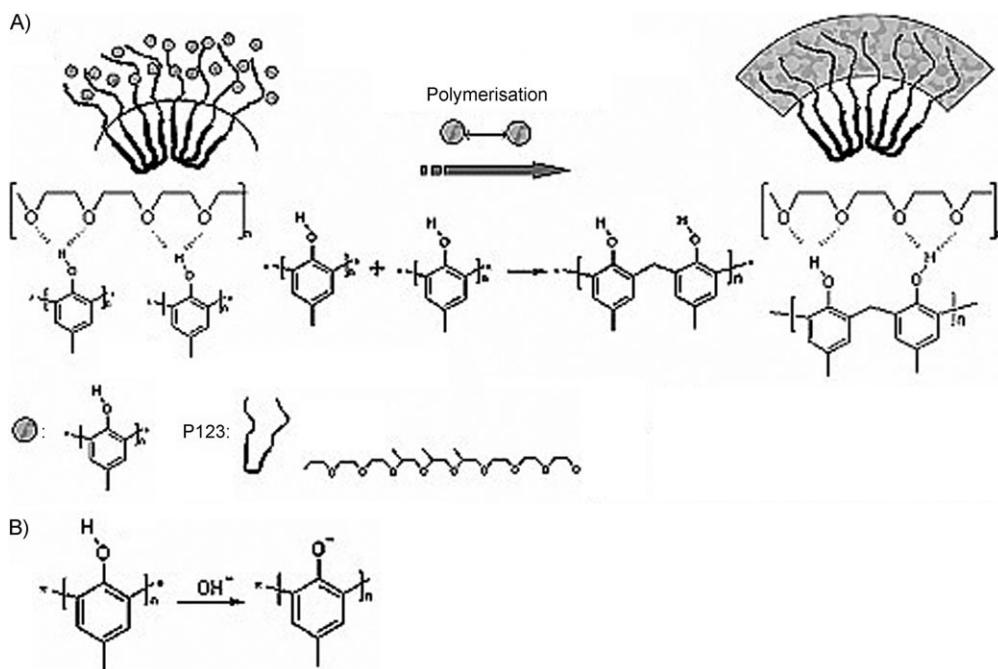


Abbildung 12. A) Ein möglicher Mechanismus für die FDU-14-Bildung. B) In stark basischen Medien vorliegende Resolanionen.^[119]

In einer neueren Veröffentlichung fassten Zhao et al. die fünf Teilschritte der Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit Resol als Kohlenstoffvorstufe zusammen (Abbildung 13):^[129] 1) die Synthese von Resol, 2) die Bildung des Tensid-Resol-Komplexes und die Bildung von

Mesostrukturen, 3) das Aushärten von Resol durch Thermo-polymerisation, 4) das Entfernen des Templaats und 5) die Verkokung. Die Morphologie der entstehenden Mesostrukturen wird von folgenden drei Faktoren beeinflusst: 1) dem PEO-PPO-Volumenverhältnis im Tensid, 2) dem Kohlenstoffvorstufe-Tensid-Verhältnis sowie 3) den Bedingungen, unter denen die Verkokung durchgeführt wird. Durch Änderungen beim Resol-Tensid-Verhältnis und durch den Einsatz von Tensiden mit unterschiedlichen PEO-PPO-Verhältnissen gelang es, hochgeordnete Kohlenstoffmaterialien mit zweidimensionaler hexagonaler Symmetrie (*p6m*), dreidimensionaler bikontinuierlicher Symmetrie (*Ia*³*d*) sowie kubisch-innenzentrierter Symmetrie (*Im*³*m*) herzustellen (Abbildung 14). Weiterhin wurden Polymerkomposite mit einer Lamellenstruktur synthetisiert, die allerdings nach der Templatentfernung zusammenbrach. Zhao et al. beschrieben nicht nur die Entfernung des Templaats durch thermische Zersetzung unter Inertgas, sondern auch durch Extraktion mit 48 Gew.-% Schwefelsäure, was eine dicke

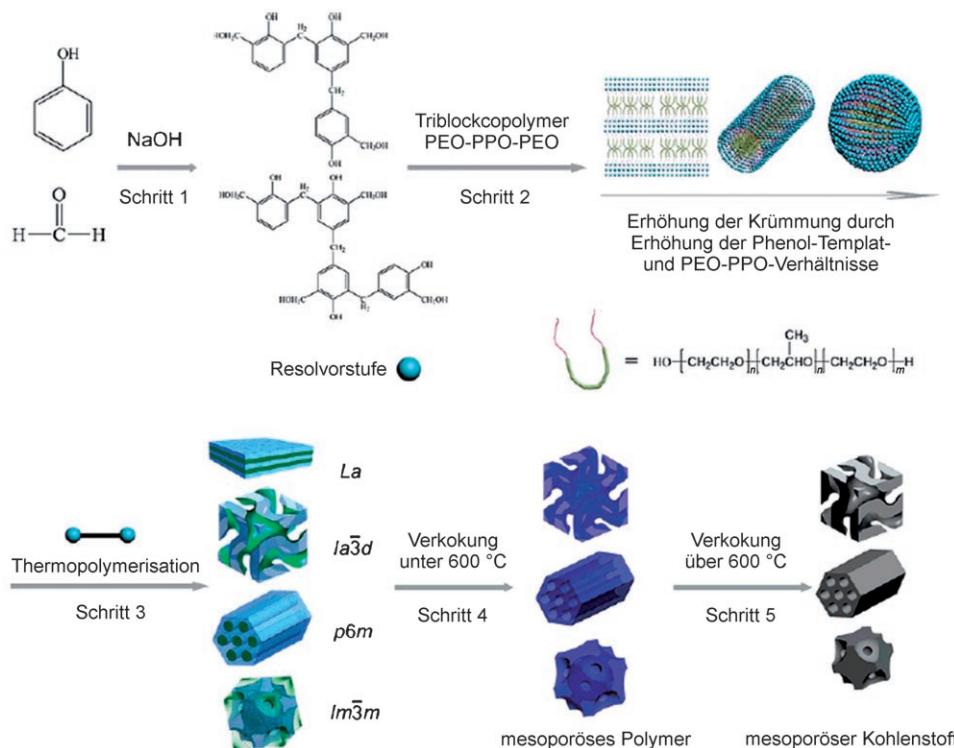


Abbildung 13. Herstellung geordneter mesoporöser Polymerharze und Kohlenstoffgerüste mit Resol als Kohlenstoffvorstufe.^[129]

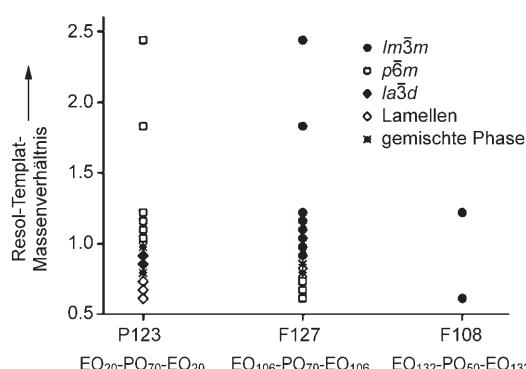


Abbildung 14. Symmetrien frisch synthetisierter mesostrukturierter Materialien in Abhängigkeit vom Resol-Tensid- und vom PEO-PPO-PEO-Verhältnis.^[129]

und kondensierte Wand aus porösem Kohlenstoff ergab. Erwähnenswert ist außerdem, dass sich die Symmetrie gleichartig hergestellter Kohlenstoffstrukturen änderte, wenn das Templat in Gegenwart einer geringen Menge an Sauerstoff entfernt wurde: Bei Anwesenheit von 2.4 Vol.-% Sauerstoff in der Verkokungsatmosphäre wurde statt hexagonalem FDU-15 kubisches FDU-16 erhalten.

3.3.4. Das System PEO-PPO-PEO/Phenol-Formaldehyd-Harz/Silica

Lin et al.^[140] untersuchten als Erste den weichen Coaufbau mesoporöser Kohlenstoff/Silica-Komposite mithilfe eines F127-Templats. Als Kohlenstoffvorstufe verwendeten sie ein Phenol-Formaldehyd(PF)-Harz mit einem Molekulargewicht M_w von ca. 96 000, das durch eine der Verkokung vorausgehende Hochtemperaturbehandlung vernetzt wurde. Mesoporöse Kohlenstoff/Silica-Komposite mit hochgeordneten Mesostrukturen wurden auch durch die Verkokung mesoskopischer F127/Resol/Silica-Komposite erhalten.^[141] Zhao et al.^[141] führten eine systematische Untersuchung über den Einfluss einer Reihe von Syntheseparametern auf die Bildung der Mesophasen durch. Hochgeordnete Kompositfilme wurden bei der durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels ausgelösten Selbstorganisation (evaporation-induced self-assembly, EISA) erhalten.^[142] Derartige binäre Systeme sind aufgrund ihrer Multifunktionalität von Interesse.

3.3.5. Das System aus PEO-PPO-PEO und Phloroglucin-Formaldehyd

In Abschnitt 3.3.1 wurde darauf hingewiesen, dass die Synthese hochgeordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mittels Selbstorganisation im System PS-P4VP/Resorcin-Formaldehyd nur dank der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Templat

und Kohlenstoffvorstufe gelingt. Deshalb beschlossen wir, die Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit dem Templat F127 unter Einsatz anderer Kohlenstoffvorstufen mit einer größeren Neigung zur Bildung von Wasserstoffbrücken zu untersuchen. Für eine Vergleichsstudie setzten wir die drei Phenolharzmonomere Phenol, Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) und Phloroglucin (1,3,5-Trihydroxybenzol) ein. Da diese drei Monomere mit den PEO-Ketten von F127 eine, zwei bzw. drei Wasserstoffbrücken bilden können, lässt sich mit ihnen der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Selbstorganisation untersuchen.^[21] Die Pyrolyse eines Polymers, das mit „einzhähnigem“ Phenol hergestellt wurde, ergab ein Kohlenstoffmaterial mit sehr kleiner spezifischer Oberfläche. Mit „zweizähnigem“ Resorcin als Kohlenstoffvorstufe erhielten wir ein Kohlenstoffmaterial mit einer wesentlich größeren spezifischen Oberfläche, aber schlechter Mesostruktur. „Dreizähniges“ Phloroglucin schließlich lieferte hochgeordnete Kohlenstoff-Mesostrukturen.

Ein möglicher Mechanismus für die Bildung dieser hochgeordneten Kohlenstoff-Mesostrukturen ist in Abbildung 15 gezeigt. Alle drei Hydroxygruppen von Phloroglucin wechselwirken mit den PEO-Einheiten des Blockcopolymers, was zur Vernetzung von Intra- und Interpolymerketten durch Wasserstoffbrücken führt. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Interpolymerketten „vernetzen“ die Triblockcopolymertemplate und stabilisieren damit die Micellenstruktur, in der sich Phloroglucin innerhalb der PEO-Domänen anreichert. Die Polymerisation von Phloroglucin und Formaldehyd ist somit in den PEO-Domänen lokalisiert. Sie führt dazu, dass sich das durch Selbstorganisation entstandene Polymerkomposit als Polymerphase vom Lösungsmittel trennt. Anschließend kann es zu Filmen, monolithischen

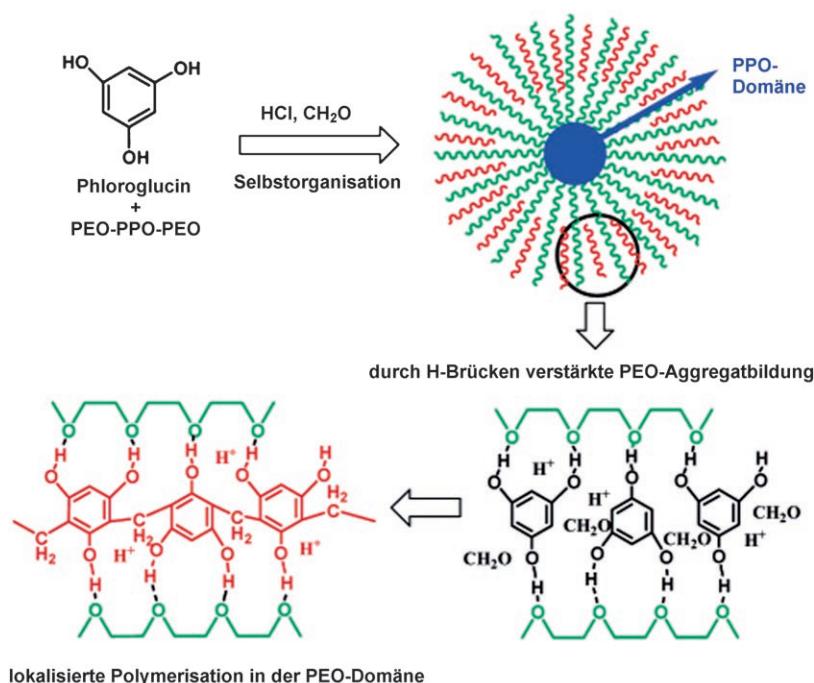


Abbildung 15. Schematische Illustration der lokalisierter Polymerisation von Phloroglucin und Formaldehyd bei der Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mit dem Templat F127.^[21]

Formen, Fasern und Partikeln aus mesoporösem Kohlenstoff weiterverarbeitet werden.

Eine auf dieser Methode basierende Synthese von geordnetem mesoporösem Kohlenstoff im großen Maßstab ist realisierbar. Die Periodizität und Porengrößenverteilung der hergestellten Kohlenstoffmaterialien hängt von den Bedingungen der weiteren Prozessierung der phasengetrennten Polymerphase ab. Wurde das Polymer zu schnell ausgehärtet, bevor die Mikrophasentrennung ihr Gleichgewicht erreicht hatte, entstand eine wurmartige Struktur. Die Mikrophasentrennung wurde erleichtert, wenn auf das Polymer gerichtete Kräfte wirkten, weshalb durch kontrolliertes Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Scherkräfte hochgeordnete Strukturen zugänglich wurden. Es entstand eine hexagonale Struktur, wie durch Röntgenbeugung bestätigt wurde. Die Porengrößen konnten im Bereich von 5–10 nm eingestellt werden. Die Morphologien (Monolith, Film und Faser) der porösen, aus Resorcin oder Phloroglucin hergestellten Materialien zeigt Abbildung 16.

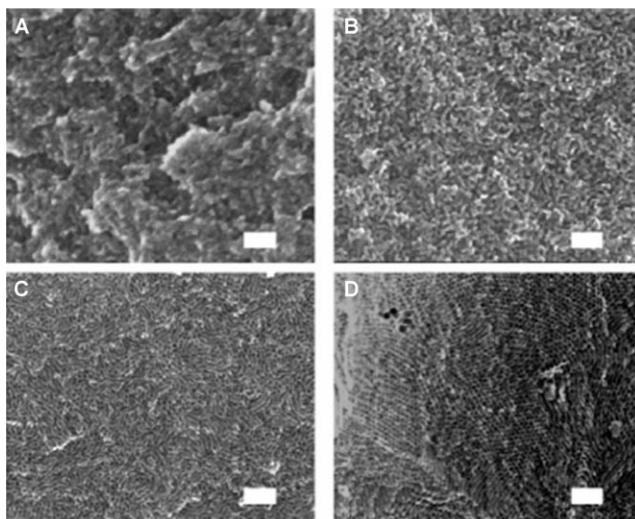


Abbildung 16. Hochauflöste SEM-Bilder von Kohlenstoffmaterialien, die aus Resorcin oder Phloroglucin hergestellt wurden. A) Monolith aus Resorcin, B) Monolith aus Phloroglucin, C) Film aus Phloroglucin, D) Fasern aus Phloroglucin. Maßstab: 100 nm.^[21]

3.3.6. Das System PS-P4VP/Kohlenhydrat unter räumlich begrenzten Bedingungen

Ihre Fähigkeit zur Bildung mehrerer Wasserstoffbrücken macht Kohlenhydrate zu geeigneten Kandidaten für die Synthese geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mittels einer auf Wasserstoffbrücken basierenden Selbstorganisation von Blockcopolymeren. Fan et al. verwendeten PS-P4VP und PS-P2VP als Templat und Turanose, Raffinose sowie Glucose als Kohlenstoffvorstufe in porösem anodischem Aluminiumoxid (AAO).^[143] Die Kohlenhydratmoleküle bildeten mit den PVP-Einheiten der Diblockcopolymere Mehrfachwasserstoffbrücken, sodass sie sich nach der Mikrophasentrennung vorwiegend in den PVP-Domänen befanden. Die PS-Domänen zersetzen sich bei der Verkokung der Kohlenhydrate bei einer relativ niedrigen Verkokungs-

temperatur von 460 °C. Die Zusammensetzung der erzeugten Kohlenstoffmaterialien wurde nicht bestimmt. Nach dem Ablösen vom AAO-Harttemplat durch chemisches Ätzen wurden poröse Kohlenstoffnanoröhren erhalten. Die Röhrenstruktur wurde von den AAO-Kanälen vorgegeben, und die Mesoporen in den Wänden der Kohlenstoffnanoröhren sind auf die Zersetzung der Blockcopolymere zurückzuführen. Eine TEM-Aufnahme der Kohlenstoffnanoröhren belegte die hexagonale Symmetrie der Mesoporen. Mit PS-P2VP als Templat ergab sich eine fehlgeordnete Struktur. Der Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren betrug 200 nm, was der Größe der Kanäle im AAO-Templat entspricht. Die Mesoporen hatten einen Durchmesser von etwa 16 nm und das erzeugte Kohlenstoffmaterial eine spezifische Oberfläche von 130 m² g⁻¹ (Abbildung 17 und Abbildung 18).

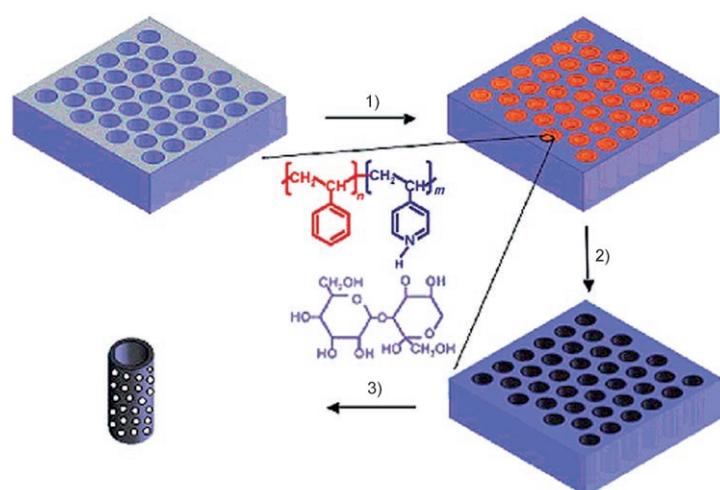


Abbildung 17. Schematische Darstellung der Synthese nanoporöser Kohlenstoffnanoröhren mithilfe des Systems PS-P4VP/Kohlenhydrat in AAO. 1) Beladung von AAO, 2) Verkokung, 3) Entfernung von AAO.^[143]

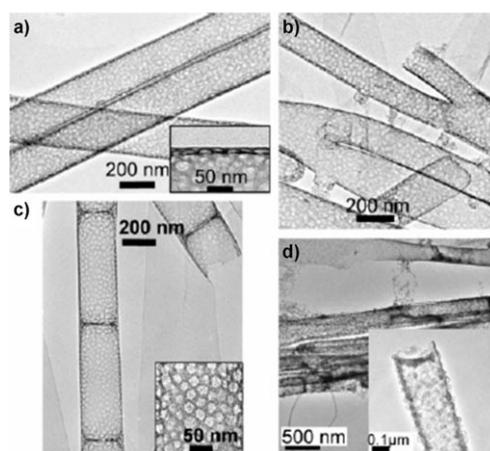


Abbildung 18. TEM-Bilder von nanoporösen Kohlenstoffnanoröhren. a) Das Kohlenstoffmolekularsieb CMK-1 von Abbildung 1; Einschub: vergrößertes Bild einer Nanoröhrenwand, in dem die Nanoporen in der Wand zu erkennen sind. b) Verzweigte Nanoröhren. c) Bambusartige Nanoröhren; Einschub: hexagonale Poren in der Röhrenwand. d) Kohlenstoffnanoröhren, die mit PS-P2VP hergestellt wurden; Einschub: hochauflöste TEM-Aufnahme der gleichen Probe.^[143]

3.4. Mesoporöse Kohlenstofffilme

In den letzten beiden Jahrzehnten ist die Bildung dünner Blockcopolymerofilme durch Selbstorganisation gründlich untersucht worden. Es ist kein Zufall, dass die mithilfe weicher Template anfangs synthetisierten geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien als dünne Filme vorlagen.^[19–21, 129, 138] Man kann die Selbstorganisation von Blockcopolymeren durch gerichtete Kräfte, die aus Scherung,^[144, 145] Temperaturgradienten,^[146] Konzentrationsgradienten,^[147] Kristallisation,^[148] elektrischen Feldern,^[133, 149] Graphoepitaxie^[150, 151] und kontrollierten Grenzflächenwechselwirkungen resultieren, befördern oder verfeinern.^[152] Im Folgenden fassen wir die Techniken kurz zusammen, die für die Synthese hochgeordneter mesoporöser Kohlenstofffilme verwendet werden.

3.4.1. Die Synthese eines orientierten mesoporösen Kohlenstofffilms durch Solvent Annealing

Solvent Annealing ist eine Dünnfilmtechnik, die für die Synthese hochgeordneter Blockcopolymerofilme mit orientierten Nanostrukturen entwickelt wurde. Das Wichtigste dabei ist eine starke gerichtete Kraft parallel zur Richtung des Gradienten der Lösungsmittelkonzentration, durch die die Selbstorganisation der Blockcopolymere in eine bestimmte Richtung getrieben wird. Abbildung 19 zeigt, dass durch das

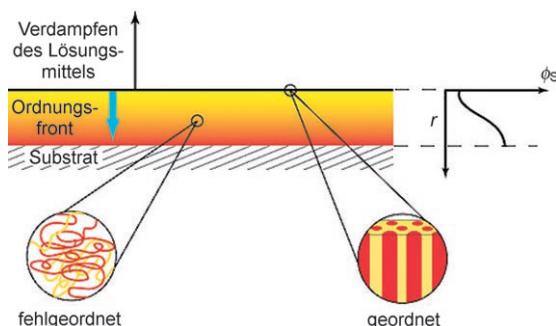


Abbildung 19. Vorgänge beim Solvent Annealing in einem dünnen Blockcopolymerenfilm und der Gradient der Lösungsmittelkonzentration ϕ_s als Funktion der Tiefe r .^[147]

Verdampfen des Lösungsmittels eine Ordnung an der Oberfläche des dünnen Films erreicht wird.^[147] Diese Ordnung durchläuft bei fortschreitendem Verdampfen des Lösungsmittels als Front die gesamte Filmdicke. An der Oberfläche ist die Lösungsmittelkonzentration am geringsten, und das Blockcopolymer unterliegt einer Ordnung oder Mikrophasentrennung. Senkrecht zur Filmoberfläche ergibt sich ein Gradient der Lösungsmittelkonzentration als Funktion der Tiefe r . Durch das Verdampfen des Lösungsmittels bewegt sich, ähnlich wie beim Zonenschmelzen, eine Ordnungsfront durch den Film hindurch. Dabei entsteht ein hochgeordnetes, orientiertes Assoziat aus zylindrischen Mikrodomänen des Films.^[147] Das Lösungsmittel hat zwei Funktionen: Es liefert die gerichtete Kraft für die Assoziation der durch Mikrophasentrennung erzeugten Domänen und gewährleistet zugleich die Beweglichkeit der Polymerketten.

Die Umkehr der Nanodomänenorientierung in einem supramolekularen Assoziat (SMA) aus PS-P4VP und 2-[4-Hydroxyphenyl]azobenzoesäure (HABA) durch Lösungsmittelwechsel liefert ein elegantes Beispiel für die Steuerung der Synthese hochgeordneter Blockcopolymerofilme durch Verdampfen des Lösungsmittels.^[153] Während sich in Chloroform eine hexagonale SMA-Phase parallel zum Substrat bildet, entsteht sie in 1,4-Dioxan senkrecht zum Substrat. Die Orientierung lässt sich durch Wechsel des Lösungsmittels beim Temperiern des Films beliebig oft ändern. Die Fähigkeit des Lösungsmittels zur Bildung von Wasserstoffbrücken beeinflusst die Ausrichtung der Nanodomänen (Abbildung 20).

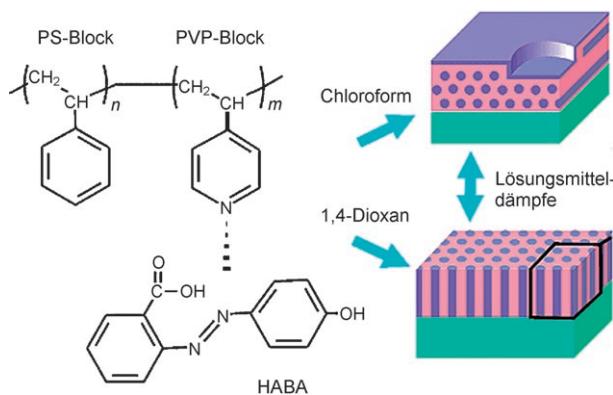


Abbildung 20. Umkehr der SMA-Orientierung durch Wechsel des Lösungsmittels beim Temperiern.^[153]

Durch unsere Gruppe wurde diese Technik erstmals für die Weichtemplatsynthese orientierter mesoporöser Kohlenstofffilme genutzt.^[19] Wie Abbildung 10 zeigt, richten sich die kanalartigen Nanoporen in einer hochgeordneten hexagonalen Symmetrie senkrecht zur Substratoberfläche aus. Das Temperiern des vororganisierten PS-P4VP/Resorcin-Komplexes mit einer gasförmigen Benzol-Dimethylformamid-Mischung richtete die Kohlenstoffvorstufe bei der Mikrophasentrennung aus. Der Schlüssel für diese Ausrichtung der Mesophase liegt in der Beweglichkeit des PS-P4VP/Resorcin-Komplexes.

3.4.2. EISA für die Selbstorganisation geordneter mesoporöser Kohlenstofffilme und kugelförmiger Kohlenstoffpartikel

Das Auslösen einer Selbstorganisation durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels (EISA) ist eine robuste und vielseitige Methode für die Synthese geordneter mesoporöser Filme und Partikel, insbesondere von Oxiden. Für eine genaue Beschreibung von EISA sei auf eine von Brinker et al. publizierte Übersicht^[142] verwiesen, da mesoporöse Oxide nicht Thema dieser Übersicht sind. Die Synthese von hochgeordnetem mesoporösem Kohlenstoff mittels EISA haben Zhao et al. beschrieben.^[129, 138] Lu et al.^[154] synthetisierten in einem EISA-basierten Aerosolprozess mit einem F127-Templat ein Multikomponentenassoziat aus Silicamaterial und Kohlenstoff. Die so gewonnenen mesoporösen Kompositpartikel wurden als Kohlenstoffelektroden in Brennstoffzellen getestet. Ähnlich wie beim Solvent Annealing bedient man sich bei der EISA-Technik eines Konzentrationsgradi-

enten, um in der Umgebung des Templaats eine Ordnung der Kohlenstoffvorstufe zu erzeugen. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Methoden besteht hinsichtlich der Umkehrbarkeit des ursprünglichen Selbstorganisationsprozesses. Beim EISA-Prozess ist die Bildung des Films irreversibel, weil das Verdampfen des Lösungsmittels mit der Vernetzung der Moleküle der Kohlenstoffvorstufe einhergeht, d.h., beim Verdampfen des Lösungsmittels geht auch die Beweglichkeit der Vorstufe verloren, und es gibt keine Mechanismen, um entstandene Defekte auszuheilen. Bei der Dünnfilmsynthese durch Solvent Annealing sind die Prozesse der Selbstorganisation und Vernetzung dagegen entkoppelt, was eine nachträgliche Verbesserung der selbstorganisierten Strukturen erlaubt.

4. Die Modifizierung der Oberfläche mesoporöser Kohlenstoffmaterialien

Wir haben in den vorausgehenden Abschnitten beschrieben, wie mithilfe einer Vielzahl anorganischer und organischer Template, Kohlenstoffvorstufen und Synthesestrategien mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit vielen unterschiedlichen Strukturen hergestellt werden können. Der Einsatz dieser hochgeordneten mesoporösen Materialien für Trennungen, Katalysen und in der Elektronik erfordert allerdings eine Modifizierung ihrer Oberfläche. Die chemische Modifizierung einer Kohlenstoffoberfläche ist wegen der geringen Reaktivität von Kohlenstoff schwierig. Eine Funktionalisierungsmöglichkeit ist die Oxidation mit Säuren oder Ozon, bei der sauerstoffhaltige funktionelle Einheiten wie Carbonsäure-, Ester- oder Chinoneinheiten entstehen. Die anschließende Reaktion von Thionylchlorid mit den Carboxygruppen ermöglicht eine weitere Verfeinerung der Oberflächeneigenschaften.^[155] Die Nachteile dieser Methode liegen in einer geringen Bindungsdichte und einer Beschädigung der Kohlenstoffoberfläche oder der Porenstruktur bei der oxidativen Behandlung.^[156, 157]

Ryoo et al.^[158, 159] funktionalisierten geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien durch kontrolliertes Imprägnieren mit organischen Monomeren und anschließendes Überführen der Monomere in vernetzte Polymere. Die organischen Monomere können so gewählt werden, dass bestimmte funktionelle Gruppen in das Kohlenstoffmaterial eingeführt werden. Die erhaltenen Strukturen sind difunktionell, da sie die Eigenschaften mesoporöser Kohlenstoffmaterialien (elektrische Leitfähigkeit) und organischer Polymere in sich vereinen. Ein wesentlicher Vorteil einer solchen Funktionalisierung ist die Erhaltung der Kohlenstoffstrukturen bei der Polymerisation.

In unserer Gruppe wurden geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien mit einer lösungsmittelfreien Technik^[160–163] funktionalisiert, indem Diazoniumverbindungen *in situ* hergestellt und mit der Kohlenstoffoberfläche zur Reaktion gebracht wurden.^[46, 47] Auf diese Art gelang es – wie IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie, Elektronenmikroskopie und Stickstoffadsorption bestätigten –, an der 4-Position substituierte Arylguppen (ArR , $\text{R} = \text{Cl}, \text{CO}_2\text{R}'$, Alkyl) mit einer hohen Ankerdichte von $0.9\text{--}1.5 \mu\text{mol m}^{-2}$ kovalent

an die Oberfläche der geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterialien zu binden, die mit SBA-15 oder MCM-48 als Templat hergestellt worden waren. Wir haben den Prozess der Oberflächenfunktionalisierung für unterschiedliche geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien untersucht und festgestellt, dass die Dichte der auf der Oberfläche verankerten funktionellen Gruppen von der in erster Linie auf die Mesoporen zurückzuführenden spezifischen Oberfläche abhängt.^[46] Die kovalent gebundenen funktionellen Gruppen verminderten die Weite der primären Mesoporen deutlich um $1\text{--}1.5 \text{ nm}$, obwohl sowohl die Mesostruktur als auch die Abmessungen der Elementarzelle des geordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials erhalten blieben. Bei Kohlenstoffmaterialien, die mit MCM-48 oder SBA-15 als Templat hergestellt worden waren, führte die Funktionalisierung zu Kohlenstoffmaterialien mit Mikroporen. Demgegenüber wies CMK-5 nach der Modifizierung einen Mix aus Mikroporen und kleinen Mesoporen auf. Die Funktionalisierung verminderte auch die BET-Oberfläche und das Porenvolumen. Daraus kann man folgern, dass sich die Oberflächenfunktionalisierung auch als Technik zur Manipulation der Porengröße geordneter mesoporöser Kohlenstoffmaterialien eignet.

Li et al. beobachteten eine unsymmetrische Abschwächung der Röntgenbeugungsmuster funktionalisierter Kohlenstoffmaterialien, die mit MCM-48 als Templat erzeugt worden waren, bei der Modifizierung. Dies könnte mit einer bevorzugt in den C48-Poren stattfindenden Adsorption/Reaktion zusammenhängen. Abbildung 21 zeigt die thermogravimetrischen Profile in Stickstoff für modifizierte und nichtmodifizierte geordnetes Kohlenstoffmaterial, hergestellt mit SBA-15 als Templat und Mesophasenpech als Kohlenstoffvorstufe. Der Gewichtsverlust zwischen 200 und 600°C korreliert mit dem Verlust an gebundenen funktionellen Gruppen. Abbildung 22 veranschaulicht die Veränderung der Stickstoffadsorptionsisothermen bei 77 K sowie das Schrumpfen der Porengrößen. Durch die Reduktion des entsprechenden Diazoniumsalzes haben Wang, Feng et al.

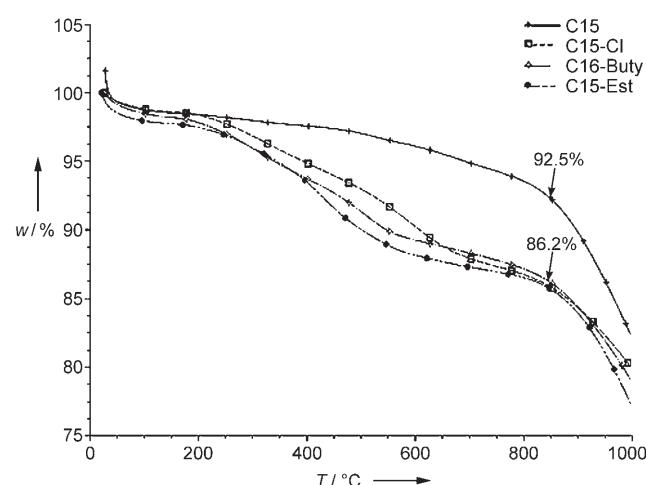


Abbildung 21. Thermogravimetrische Profile in Stickstoff für das unmodifizierte Kohlenstoffmaterial C15 und für Proben, die Cl- (C15-Cl), Ester- (C15-Est) oder Alkylgruppen (C15-Buty) trugen.^[47]

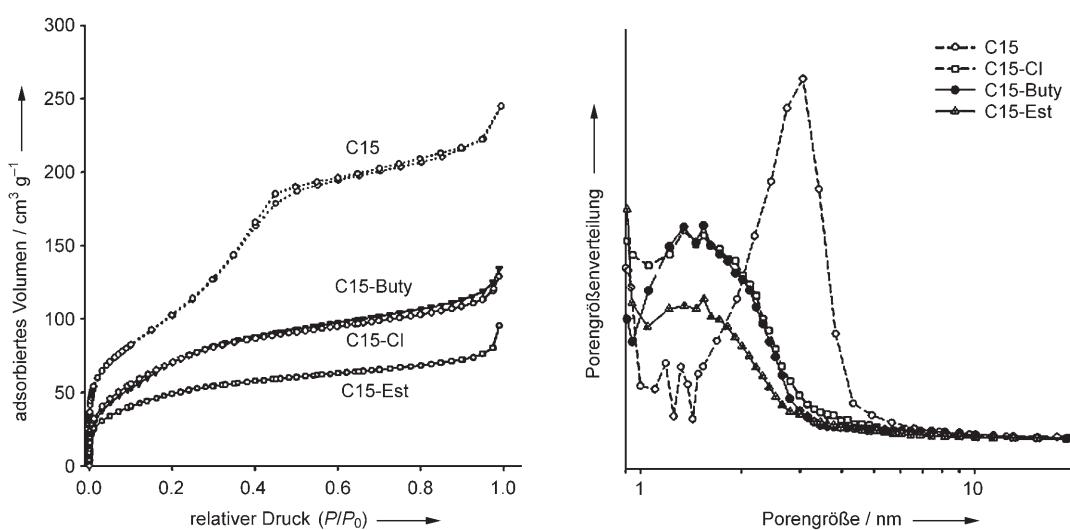


Abbildung 22. Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Stickstoffadsorptionsisothermen und die zugehörigen Porengrößenverteilungen.^[47]

den geordneten mesoporösen Kohlenstoff CMK-5 mit Sulfosäureresten enthaltenden Arylgruppen funktionalisiert. Das erzeugte Material ist ein stabiler und hochaktiver Protonensäurekatalysator für Verestierungen und Kondensationen.^[164]

Neben der Verankerung funktioneller organischer Gruppen ist die Fluorierung eine wichtige Strategie zur Modifizierung von Graphit, Aktivkohle und Kohlenstoffnanoröhren für eine Anwendung als Schmiermittel oder als Elektrode in Lithiumbatterien.^[165] Unsere Gruppe beschrieb die Fluorierung eines hochgeordneten mesoporösen Kohlenstoffmaterials, hergestellt mit MCM-48 als Templat, und die damit einhergehende Strukturänderung. Der geordnete mesoporöse Kohlenstoff wurde vier Tage bei Raumtemperatur oder leicht erhöhte Temperatur mit verdünntem Fluorgas (4 Vol.-% in Helium) behandelt. Mit zunehmender Reaktionstemperatur zersetzte sich die Struktur allmählich, und die Farbe des fluorierten Kohlenstoffmaterials änderte sich von Schwarz über Braun nach Weiß. Das bei Raumtemperatur fluorierte Kohlenstoffmaterial behielt seine geordnete mesoporöse Struktur, allerdings kam es offenbar zu einer Strukturdehnung. Die bei höherer Temperatur fluorierte Probe dagegen verlor ihre geordnete Porenstruktur. Die Strukturdehnung wie der Zerfall der geordneten Kohlenstoffmaterialien lassen sich mit der hohen Reaktivität von Fluor begründen, das sowohl mit gesättigten als auch mit ungesättigten Kohlenstoffmaterialien reagiert.^[166] Abbildung 23 zeigt ein fluoriertes mesoporöses Kohlenstoffmaterial mit geordneter Struktur.

Ebenfalls von großem Interesse ist die Funktionalisierung von geordnetem mesoporösem Kohlenstoff, um superhydrophobe Materialien zu erhalten.^[167] Solche Materialien haben generell einen Kontaktwinkel mit Wasser über 150° und ein großes Anwendungspotenzial.^[168–170] Es wurde festgestellt, dass neben einer hydrophoben Oberfläche eine minimierte Kontaktfläche zwischen Wasser und Oberfläche und eine maximierte zwischen Wasser und Luft anzustreben ist. Des Weiteren trägt die in Vertiefungen auf der Oberfläche eingeschlossene Luft stark zur Hydrophobie bei.^[170] Entsprechend konnten superhydrophobe Materialien durch Bindung

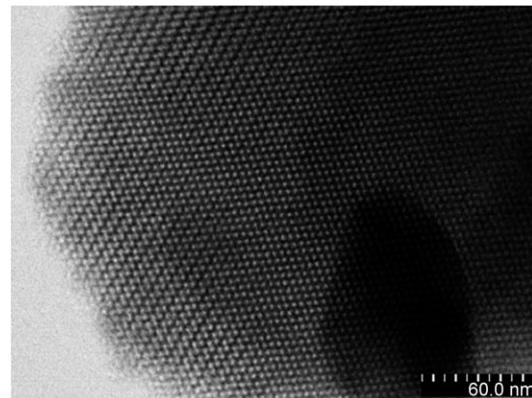


Abbildung 23. TEM-Bild eines bei Raumtemperatur hergestellten fluorierten mesoporösen Kohlenstoffmaterials. Die geordnete Porenstruktur blieb erhalten.^[165]

fluorreicher organischer Gruppen an die rauhe Oberfläche von Silicamaterialien und anderen nanostrukturierten Materialien hergestellt werden.

Jiang et al. berichteten, dass sich auf Filmen anisotrop ausgerichteter Kohlenstoffnanoröhren (aligned carbon nanotubes, ACNTs) sowohl Superhydrophobie als auch ausgeprägte Hydrophilie dadurch erreichen ließen, dass man die Strukturparameter ohne eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung variierte. Als Erklärung wurde das gleichzeitige Vorhandensein horizontaler und vertikaler ACNT-Assoziate angeboten.^[169] Später berichteten Xiao, Jiang et al., dass geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien durch die Behandlung mit konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure und eine anschließende Modifizierung mit dem Fluoralkylsilan $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (FAS-17) superhydrophob gemacht werden können.^[167] Der Wasserkontaktwinkel des modifizierten Kohlenstoffs war 150.2 °C, und die geordnete Mesostruktur blieb erhalten. Abbildung 24 zeigt Aufnahmen eines Wassertröpfchens auf modifiziertem und nichtmodifiziertem geordnetem mesoporösem Kohlen-

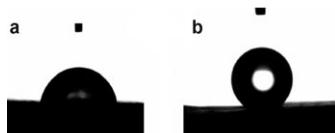


Abbildung 24. Fotos eines Wassertröpfchens auf einem mesoporösen Kohlenstoffmonolithen a) vor und b) nach der Modifizierung mit dem Fluoralkilsilan FAS-17.^[167]

stoffmaterial. Wesentlich für die Superhydrophobie ist die Oberflächenrauheit des geordneten mesoporösen Kohlenstoffs.^[167]

Schon seit mehr als zehn Jahren wird die elektrochemisch unterstützte Modifizierung von Kohlenstoff an nichtporösen Materialien wie Glaskohlenstoff und Graphit untersucht.^[171–176] 2001 beschrieb die Gruppe von Porter eine erste Anwendung von elektrochemisch modifiziertem porösem Kohlenstoff.^[176] Porös graphitierter Kohlenstoff (PGC) wurde in eine Säule gepackt, die als Arbeitselektrode eines Systems für die elektrochemisch modulierte Flüssigkeitschromatographie diente. Anschließend wurde die Säule mit einem Diazoniumsalz in Acetonitril beschickt und eine negative Spannung angelegt, um das Diazoniumsalz auf der Kohlenstoffoberfläche zu reduzieren. Bei dieser elektrochemischen Reduktion entstehen Radikale, die C-C-Bindungen mit der Kohlenstoffoberfläche eingehen. Die auf diese Weise kovalent modifizierten PGC-Partikel wurden als Trennmedium für die Umkehrphasenchromatographie verwendet. Liang et al. modifizierten poröse Kohlenstoffstäbe mit [*p*-Butylbenzoldiazonium][bis(trifluormethansulfonyl)amid], einer ionischen Flüssigkeit auf Diazoniumbasis.^[177] Die ionische Flüssigkeit diente sowohl als Reaktionspartner als auch als Lösungsmittel. Durch chemische oder elektrochemische Reaktion auf der Kohlenstoffoberfläche wurden Funktionalisierungsdichten von 3.38 bzw. 6.07 µmol m⁻² erreicht.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Thema dieser Übersicht war die Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien mithilfe von Templaten und ihre chemische Modifizierung. Seit der Einführung der Harttemplatsynthese von PGC in Jahr 1980 war dies das einzige Verfahren zur Herstellung kugelförmiger mesoporöser Kohlenstoffpartikel. Der Grund für den Erfolg der Harttemplatsynthese ist ihre Einfachheit und Genauigkeit bei der Abformung der Templatstruktur. In jüngster Zeit erfuhr die Technik durch die Verknüpfung mit neuen nanostrukturierteren Templaten als „Nanocasting“-Methode eine bemerkenswerte Renaissance.^[23,29] Das liegt an der Verfügbarkeit einer großen Zahl harter Template mit periodischen porösen Strukturen, die über Sol-Gel-Verfahren und Weichtemplatsynthese zugänglich sind. Angesichts der zahlreichen Beispiele für die Replizierung von Templaten unterschiedlicher Strukturen, Porengrößen und Symmetrien setzt die Harttemplatsynthese den Standard für die gesteuerte Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien. Sie ist allerdings nicht thermodynamisch getrieben, denn zwischen den harten

Templaten und den Kohlenstoffvorstufen gibt es während des Replikationsprozesses kaum chemische Wechselwirkungen. Daher hat die Harttemplatsynthese einige Nachteile, wie den Verbrauch des harten Templat, die nicht immer gewährleistete Stabilität der reproduzierten Mesostrukturen und die schwierige Synthese großer Film- oder Monolithstrukturen.

Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Weichtemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien eröffnen die Möglichkeit, die mit der Harttemplatmethode verbundenen Probleme zu umgehen.^[19,21,119,129,138,139,178] Die Weichtemplatmethode beruht auf der Templatierung der Polymerisation einer Kohlenstoffpolymervorstufe durch Selbstorganisation. Sie ist thermodynamisch getrieben und damit durch die chemischen Wechselwirkungen zwischen den supramolekularen Templaten und den Kohlenstoffvorstufen gesteuert. Zwar existieren viele Weichtemplatsynthesemethoden, durch die die mesoskopischen Architekturen und Oberflächeneigenschaften von Silica- und Metalloxidmaterialien eingestellt werden können, analoge Methoden für die Synthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien sind aber noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Sie alle nutzen ausschließlich Wasserstoffbrücken als Wechselwirkung zwischen dem weichen Templat und der Kohlenstoffvorstufe. Andere chemische Wechselwirkungen, wie Coulomb-Kräfte^[179] und/oder dative Kräfte,^[180] wurden noch nicht umfassend untersucht. Der künftigen Forschung auf diesem Gebiet stehen viele Wege offen. Mit dem Auffinden weiterer Synthesewege werden auch neue Templat-Vorstufen-Kombinationen getestet werden, und das Nutzen anderer Wechselwirkungen als Wasserstoffbrücken für die Selbstorganisation der Kohlenstoffvorstufe ist nur eine Frage der Zeit.

Bisher wird die Weichtemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien von den leicht zu verarbeitenden Blockcopolymertemplaten dominiert, was allerdings mit einem unteren Grenzwert für die Porengröße von ca. 3 nm einhergeht. Die derzeitige Lücke in der Mesoporengröße zwischen 2 und 3 nm könnte durch kleine amphiphile Templatmoleküle, wie CTAB und die Brij-Tenside, geschlossen werden. Leider waren alle bisher beschriebenen Versuche, diese Tensidmoleküle bei der Synthese von mesoporösem Kohlenstoff einzusetzen, wenig erfolgreich. Durch das Nutzen anderer Triebkräfte für die Selbstorganisation ließe sich der Porengrößenbereich von 2 bis 3 nm überbrücken. Dadurch würde die Weichtemplatsynthese mesoporöser Kohlenstoffmaterialien zugleich vielseitiger.

Ein anderes vielversprechendes Forschungsgebiet ist die Synthese von bimodalem, d.h. sowohl Meso- als auch Makroporosität aufweisendem, porösem Kohlenstoffmaterial. Potenzielle Einsatzgebiete für solche Materialien sind Katalysen, Trennungen sowie die Energiespeicherung und -umwandlung. Die Makroporosität dieser bimodalen Kohlenstoffmaterialien vergrößert die Strukturvielfalt der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien. Ein gangbarer Weg wäre die Kombination von harten und weichen Templaten.^[143,181] Eine andere Möglichkeit der Weichtemplatsynthese solcher hierarchisch poröser Kohlenstoffmaterialien ist die Mikrophasentrennung in Verbindung mit spinodaler Zersetzung.

Bei der Entwicklung von funktionellen mesoporösen Kohlenstoffsorbentien ist die Steuerung der Grenzflächenei-

genschaften mithilfe gezielt eingeführter funktioneller Oberflächengruppen entscheidend. Die chemische Modifizierung der neuartigen Kohlenstoffstrukturen wurde bereits vor dem Hintergrund möglicher Anwendungen untersucht, wobei sich zeigte, dass das kovalente Anbinden funktioneller Gruppen wegen der chemischen Inertheit der Kohlenstoffmaterialien nicht ganz einfach ist. Die Schaffung von Oberflächenfunktionalitäten durch Oxidation erfordert eine sehr aggressive chemische Behandlung, bei der sowohl die chemischen Strukturen als auch die Porenstrukturen geschädigt werden können. Eine Alternative ist die Oberflächenfunktionalisierung durch die chemische oder elektrochemische Reduktion von adsorbierten Diazoniumsalzen. Mit dieser Methode wird eine gute Bedeckung der Kohlenstoffoberfläche mit funktionellen Gruppen erreicht. Eine elektrochemische Reduktion des Diazoniumsalzes ist wegen der großen Funktionalisierungsausbeute attraktiv. Die Bedeckung von Kohlenstoffoberflächen mit defektfreien Monoschichten aus funktionellen Gruppen wurde bereits beschrieben.

Diese Arbeit wurde durch die Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy im Rahmen des Vertrags DE-AC05-00OR22725 mit dem Oak Ridge National Laboratory, geleitet und durchgeführt durch UT-Battelle, LLC, unterstützt.

Eingegangen am 9. Mai 2007
Online veröffentlicht am 18. März 2008

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Southampton

- [1] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, **1988**.
- [2] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, New York, **2003**.
- [3] T. R. Gaffney, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 69.
- [4] A. Anson, J. Jagiello, J. B. Parra, M. L. Sanjuan, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Martinez, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15820.
- [5] M. A. Lillo-Rodenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *Carbon* **2004**, *42*, 1371.
- [6] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760.
- [7] T. G. Lamond, H. Marsh, *Carbon* **1964**, *1*, 293.
- [8] Z. H. Hu, M. P. Srinivasan, Y. M. Ni, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 62.
- [9] T. Kyotani, *Carbon* **2000**, *38*, 269.
- [10] J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshiida, T. Iizuka, *Carbon* **1997**, *35*, 1031.
- [11] T. Kowalewski, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10632.
- [12] H. Marsh, B. Rand, *Carbon* **1971**, *9*, 63.
- [13] H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 454.
- [14] A. Oya, S. Yoshida, J. Alcanizmonge, A. Linaressolano, *Carbon* **1995**, *33*, 1085.
- [15] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki, *Carbon* **1999**, *37*, 2049.
- [16] R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **1989**, *24*, 3221.
- [17] J. H. Knox, B. Kaur, G. R. Millward, *J. Chromatogr.* **1986**, *352*, 3.
- [18] J. H. Knox, K. K. Unger, H. Mueller, *J. Liq. Chromatogr.* **1983**, *6*, 1.
- [19] C. D. Liang, K. L. Hong, G. A. Guichon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785.
- [20] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* **2005**, 2125.
- [21] C. D. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316.
- [22] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677.
- [23] A. H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793.
- [24] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [25] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 131.
- [26] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [27] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- [28] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 478.
- [29] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073.
- [30] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 609.
- [31] S. A. Johnson, E. S. Brigham, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2448.
- [32] J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L. R. Radovic, J. J. Rodriguez, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 550.
- [33] Z. X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **2000**, 2365.
- [34] Z. X. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4413.
- [35] T. Kyotani, Z. X. Ma, A. Tomita, *Carbon* **2003**, *41*, 1451.
- [36] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865.
- [37] P. T. Taney, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, *271*, 1267.
- [38] C. G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *266*, 1013.
- [39] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
- [40] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* **1999**, 2177.
- [41] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1414.
- [42] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7960.
- [43] M. Kaneda, T. Tsubakiyama, A. Carlsson, Y. Sakamoto, T. Ohsuna, O. Terasaki, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1256.
- [44] C. Vix-Guterl, S. Boulard, J. Parmentier, J. Werckmann, J. Patarin, *Chem. Lett.* **2002**, 1062.
- [45] J. Y. Kim, S. B. Yoon, J. S. Yu, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1932.
- [46] Z. J. Li, W. F. Yan, S. Dai, *Langmuir* **2005**, *21*, 11999.
- [47] Z. J. Li, S. Dai, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1717.
- [48] J. Parmentier, C. Vix-Guterl, P. Gibot, M. Reda, M. Ilescu, J. Werckmann, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *52*, 87.
- [49] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C. H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 359.
- [50] B. Z. Tian, S. N. Che, Z. Liu, X. Y. Liu, W. B. Fan, T. Tatsumi, O. Terasaki, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2003**, 2726.
- [51] W. Z. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2491.
- [52] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712.
- [53] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11465.
- [54] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* **2001**, 349.
- [55] J. S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1156.
- [56] C. Z. Yu, J. Fan, B. Z. Tian, D. Y. Zhao, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1742.

- [57] S. S. Kim, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **2001**, 2418.
- [58] J. Kim, J. Lee, T. Hyeon, *Carbon* **2004**, 42, 2711.
- [59] S. S. Kim, D. K. Lee, J. Shah, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **2003**, 1436.
- [60] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, 412, 169.
- [61] M. Kruk, M. Jaroniec, T. W. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2815.
- [62] S. N. Che, K. Lund, T. Tatsumi, S. Iijima, S. H. Joo, R. Ryoo, O. Terasaki, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2182.
- [63] A. H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1602.
- [64] W. H. Zhang, C. H. Liang, H. J. Sun, Z. Q. Shen, Y. J. Guan, P. L. Ying, C. Li, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1776.
- [65] Y. D. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 886.
- [66] S. N. Che, A. E. Garcia-Bennett, X. Y. Liu, R. P. Hodgkins, P. A. Wright, D. Y. Zhao, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3930.
- [67] X. Y. Liu, B. Z. Tian, C. Z. Yu, F. Gao, S. H. Xie, B. Tu, R. C. Che, L. M. Peng, D. Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3876.
- [68] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136.
- [69] T. W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7601.
- [70] H. F. Yang, Q. H. Shi, X. Y. Liu, S. H. Xie, D. C. Jiang, F. Q. Zhang, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 2842.
- [71] J. Fan, C. Z. Yu, T. Gao, J. Lei, B. Z. Tian, L. M. Wang, Q. Luo, B. Tu, W. Z. Zhou, D. Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3146.
- [72] Z. J. Li, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9208.
- [73] Z. J. Li, M. Jaroniec, *Carbon* **2001**, 39, 2080.
- [74] C. Vix-Guterl, S. Saadallah, L. Vidal, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2535.
- [75] T. W. Kim, I. S. Park, R. Ryoo, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4375.
- [76] Z. J. Li, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 824.
- [77] Z. J. Li, M. Jaroniec, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1327.
- [78] C. H. Kim, D. K. Lee, T. J. Pinnavaia, *Langmuir* **2004**, 20, 5157.
- [79] H. F. Yang, Y. Yan, Y. Liu, F. Q. Zhang, R. Y. Zhang, Y. Meng, M. Li, S. H. Xie, B. Tu, D. Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17320.
- [80] Y. D. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1553.
- [81] Y. D. Xia, R. Mokaya, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1553.
- [82] Y. D. Xia, Z. X. Yang, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19293.
- [83] S. S. Kim, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* **2000**, 1661.
- [84] A. B. Fuertes, S. Alvarez, *Carbon* **2004**, 42, 3049.
- [85] A. B. Fuertes, T. A. Centeno, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1079.
- [86] S. J. Han, T. Hyeon, *Carbon* **1999**, 37, 1645.
- [87] S. J. Han, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **1999**, 1955.
- [88] J. Jang, B. Lim, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1390.
- [89] J. Jang, B. Lim, M. Choi, *Chem. Commun.* **2005**, 4214.
- [90] J. E. Hampsey, Q. Y. Hu, L. Rice, J. B. Pang, Z. W. Wu, Y. F. Lu, *Chem. Commun.* **2005**, 3606.
- [91] S. B. Yoon, G. S. Chai, S. K. Kang, J. S. Yu, K. P. Gierszal, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4188.
- [92] T. Kyotani, L. F. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1427.
- [93] T. Kyotani, L. F. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2109.
- [94] J. Li, M. Moskovits, T. L. Haslett, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1963.
- [95] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 367.
- [96] J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5146.
- [97] Y. Oda, K. Fukuyama, K. Nishikawa, S. Namba, H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3860.
- [98] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3397.
- [99] S. J. Han, M. Kim, T. Hyeon, *Carbon* **2003**, 41, 1525.
- [100] J. B. Pang, Q. Y. Hu, Z. W. Wu, J. E. Hampsey, J. B. He, Y. F. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 74, 73.
- [101] J. B. Pang, X. Li, D. H. Wang, Z. W. Wu, V. T. John, Z. Z. Yang, Y. F. Lu, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 884.
- [102] B. H. Han, W. Z. Zhou, A. Sayari, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3444.
- [103] S. J. Han, K. Sohn, T. Hyeon, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3337.
- [104] K. P. Gierszal, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10026.
- [105] G. S. Chai, S. B. Yoon, J. S. Yu, J. H. Choi, Y. E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7074.
- [106] Z. J. Li, M. Jaroniec, Y. J. Lee, L. R. Radovic, *Chem. Commun.* **2002**, 1346.
- [107] A. B. Fuertes, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 3085.
- [108] J. S. Yu, S. B. Yoon, G. S. Chai, *Carbon* **2001**, 39, 1442.
- [109] Z. B. Lei, Y. G. Zhang, H. Wang, Y. X. Ke, J. M. Li, F. Q. Li, J. Y. Xing, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1975.
- [110] S. Kang, J. S. Yu, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* **2002**, 1670.
- [111] J. S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon, G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9382.
- [112] A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. X. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, I. Marti, V. G. Ralchenko, *Science* **1998**, 282, 897.
- [113] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 1138.
- [114] K. P. Gierszal, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* **2004**, 2576.
- [115] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, D. Y. Zhao, P. D. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 254.
- [116] J. Lee, J. Kim, H. F. Jia, M. I. Kim, J. H. Kwak, S. M. Jin, A. Dohnalkova, H. G. Park, H. N. Chang, P. Wang, J. W. Grate, T. Hyeon, *Small* **2005**, 1, 744.
- [117] J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2002**, 2674.
- [118] S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C. H. Shin, J. S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 19.
- [119] F. Q. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13508.
- [120] A. Taguchi, J. H. Smatt, M. Linden, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1209.
- [121] C. D. Liang, S. Dai, G. Guiuchon, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 4904.
- [122] Z. G. Shi, Y. Q. Feng, L. Xu, S. L. Da, M. Zhang, *Carbon* **2003**, 41, 2677.
- [123] S. Alvarez, J. Esquena, C. Solans, A. B. Fuertes, *Adv. Eng. Mater.* **2004**, 6, 897.
- [124] T. F. Baumann, J. H. Satcher, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3745.
- [125] J. S. Lee, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1988**, 21, 274.
- [126] Y. Lu, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7826; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7664.
- [127] I. Moriguchi, A. Ozono, K. Mikuriya, Y. Teraoka, S. Kagawa, M. Kodama, *Chem. Lett.* **1999**, 1171.
- [128] Z. J. Li, W. F. Yan, S. Dai, *Carbon* **2004**, 42, 767.
- [129] Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. X. Wu, Z. X. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4447.
- [130] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- [131] M. R. Bockstaller, E. L. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93.
- [132] M. Templin, A. Franck, A. DuChesne, H. Leist, Y. M. Zhang, R. Ulrich, V. Schadler, U. Wiesner, *Science* **1997**, 278, 1795.
- [133] T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, T. P. Russell, *Science* **1996**, 273, 931.
- [134] C. B. Tang, K. Qi, K. L. Wooley, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2783.
- [135] H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykanen, M. Toivanen, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 201.

- [136] S. Valkama, A. Nykanen, H. Kosonen, R. Ramani, F. Tuomisto, P. Engelhardt, G. ten Brinke, O. Ikkala, J. Ruokolainen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 183.
- [137] S. Dai, G. A. Guiochon, C. D. Liang, US Patent App. 20050169829, 3. Februar 2004.
- [138] Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, H. F. Yang, Z. Li, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053.
- [139] F. Q. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Z. X. Chen, B. Tu, D. Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5279.
- [140] H. P. Lin, C. Y. Chang-Chien, C. Y. Tang, C. Y. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93*, 344.
- [141] Y. H. Deng, T. Yu, Y. Wan, Y. F. Shi, Y. Meng, D. Gu, L. J. Zhang, Y. Huang, C. Liu, X. J. Wu, D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1690.
- [142] C. J. Brinker, Y. F. Lu, A. Sellinger, H. Y. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.
- [143] A. T. Rodriguez, M. Chen, Z. Chen, C. J. Brinker, H. Y. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9276.
- [144] M. A. Villar, D. R. Rueda, F. Ania, E. L. Thomas, *Polymer* **2002**, *43*, 5139.
- [145] R. J. Albalak, E. L. Thomas, M. S. Capel, *Polymer* **1997**, *38*, 3819.
- [146] J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, T. Hashimoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2075.
- [147] S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 226.
- [148] C. De Rosa, C. Park, E. L. Thomas, B. Lotz, *Nature* **2000**, *405*, 433.
- [149] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, *290*, 2126.
- [150] J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3657.
- [151] R. A. Segalman, H. Yokoyama, E. J. Kramer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1152.
- [152] E. Huang, L. Rockford, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Nature* **1998**, *395*, 757.
- [153] A. Sidorenko, I. Tokarev, S. Minko, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12211.
- [154] Q. Y. Hu, R. Kou, J. B. Pang, T. L. Ward, M. Cai, Z. Z. Yang, Y. F. Lu, J. Tang, *Chem. Commun.* **2007**, 601.
- [155] K. Kinoshita, *Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, 1998.
- [156] M. B. Martinhopkins, R. K. Gilpin, M. Jaroniec, *J. Chromatogr. Sci.* **1991**, *29*, 147.
- [157] J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952.
- [158] M. Choi, R. Ryoo, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 473.
- [159] S. Jun, M. Choi, S. Ryu, H. Y. Lee, R. Ryoo, *Nanotechnol. Mesostruct. Mater.* **2003**, *146*, 37.
- [160] B. K. Price, J. L. Hudson, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14867.
- [161] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, 155.
- [162] C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.
- [163] J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- [164] X. Q. Wang, R. Liu, M. M. Waje, Z. W. Chen, Y. S. Yan, K. N. Bozhilov, P. Y. Feng, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2395.
- [165] Z. J. Li, G. D. Del Cul, W. F. Yan, C. D. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12782.
- [166] E. W. Hagaman, D. K. Murray, G. D. Del Cul, *Energy Fuels* **1998**, *12*, 399.
- [167] L. F. Wang, Y. Zhao, K. F. Lin, X. J. Zhao, Z. C. Shan, Y. Di, Z. H. Sun, X. J. Cao, Y. C. Zou, D. Z. Jiang, L. Jiang, F. S. Xiao, *Carbon* **2006**, *44*, 1336.
- [168] X. F. Gao, L. Jiang, *Nature* **2004**, *432*, 36.
- [169] T. Sun, G. J. Wang, H. Liu, L. Feng, L. Jiang, D. B. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14996.
- [170] T. L. Sun, L. Feng, X. F. Gao, L. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 644.
- [171] Y. C. Liu, R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11254.
- [172] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883.
- [173] A. J. Downard, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1085.
- [174] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429.
- [175] H. G. Hong, M. D. Porter, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *578*, 113.
- [176] J. A. Harnisch, D. B. Gazda, J. W. Anderegg, M. D. Porter, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3954.
- [177] C. D. Liang, J. F. Huang, Z. J. Li, H. M. Luo, S. Dai, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 586.
- [178] R. L. Liu, Y. F. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Q. Zhang, D. Gu, Z. X. Chen, B. Tu, D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11652.
- [179] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [180] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 426.
- [181] M. Steinhart, C. D. Liang, G. W. Lynn, U. Gosele, S. Dai, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2383.