

Aus Carbiden abgeleitete Kohlenstoffmonolithe mit hierarchischer Porenarchitektur**

Martin Oschatz, Lars Borchardt, Matthias Thommes, Katie A. Cychosz, Irena Senkovska, Nicole Klein, Robert Frind, Matthias Leistner, Volker Presser, Yury Gogotsi und Stefan Kaskel*

Poröse Kohlenstoffmaterialien stellen wichtige Komponenten in Katalyse,^[1] Gasspeicherung,^[2] elektronischen Bauteilen^[3] und in der Biochemie^[4] dar. Ein hierarchisches Poresystem ist dabei vorteilhaft, um neben großen spezifischen Oberflächen auch einen effektiven Stofftransport zu gewährleisten.^[5] Gängige Methoden zur Erzeugung von Mikro- und Mesoporen sind Aktivierung^[6] und „Nanocasting“.^[7] Makroporöse Kohlenstoffmaterialien werden in erster Linie über die Verkokung gelierter Polymer-Vorstufen^[8] oder durch Replizierung größerer Template hergestellt.^[9]

Eine verhältnismäßig neue Klasse mikro- und mesoporöser Kohlenstoffe mit modifizierbaren Porengrößen sind die aus Carbiden abgeleiteten Kohlenstoffe („carbide-derived carbons“, CDCs).^[10] Die Hochtemperaturbehandlung verschiedener Carbide unter Chloratmosphäre ermöglicht ein selektives Entfernen von Metall- oder Halbmetallatomen. Die Porengröße der resultierenden CDC-Materialien wird dabei durch die gezielte Veränderung der Reaktionsbedingungen oder der als Vorstufen eingesetzten Carbide im Sub-Ångström-Bereich kontrolliert.^[11] Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberflächen wurden diese Materialien bezüglich ihrer Eignung in der Gasspeicherung^[12] oder als Elektrodenmaterialien in Doppelschichtkondensatoren^[13] erforscht.

Kürzlich hat sich gezeigt, dass die Extraktion von Metallen aus pyrolysierten präkeramischen Verbindungen (Polysilsequioxane oder Polysilazane) eine nützliche Methode zur Herstellung von CDCs mit verbesserten Porositäten und Gasspeicherungseigenschaften ist.^[14,15] Ein bedeutender Schritt hin zu Materialien mit sehr großen spezifischen Oberflächen in Kombination mit hierarchischen Mesoporen-Mikroporen-Systemen wurde mithilfe des „Nanocastings“ von Siliciumoxidtemplates (SBA-15^[16] oder KIT-6^[17]) erreicht. Dabei kamen Polycarbosilane als Vorstufen zum Einsatz, die zunächst in geordnete mesoporöse Siliciumcarbide umgesetzt wurden.^[18] Die nach den Chlorgasbehandlungen erhaltenen geordneten mesoporösen CDCs weisen spezifische Oberflächen bis $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Porenvolumina bis $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf. Dabei ist die Mesoporenstruktur über die Wahl des SiO₂-Harttemplates modifizierbar,^[19] was zu exzellenten Eigenschaften in der Proteinadsorption,^[18] der Gasspeicherung^[19,20] und als Elektrodenmaterial in Doppelschichtkondensatoren führt.^[19,21] Solche Kohlenstoffmaterialien sind allerdings nur als Pulver herstellbar und können nicht ohne Zusatz von Bindemitteln oder durch starke mechanische Belastungen und die damit verbundenen Strukturdeformationen in Filme überführt werden.

Die Chlorgasbehandlung mechanisch vermengter Si/SiC-Vorstufen hat sich als geeigneter Weg zur Herstellung monolithischer CDCs mit hierarchischen Poresystemen erwiesen. Mithilfe der freien elementaren Metalle können zusätzlich zum Mikroporesystem der CDCs Makroporen in Gestalt von Kanälen erzeugt werden, die $3 \mu\text{m}$ groß sind und ein Porenvolumen von $0.23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufweisen.^[22]

Die Integration größerer Transportporen in polymerbasierte CDCs könnte ein alternativer Ansatz sein, um Materialien herzustellen, die große Oberflächen und effektiven Stofftransport miteinander kombinieren. In der aktuellen Literatur ist eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Herstellung makroporöser Keramiken aus polymeren Vorstufen mit modifizierbaren Zellen- und Fenstergrößen beschrieben.^[23] Insbesondere das Aufblähen von Polycarbosilanen stellt einen Ansatz zur Erzeugung von Siliciumcarbidschäumen dar, die als Ausgangsmaterial für die Synthese hierarchischer CDCs geeignet wären.^[24]

Hier wird ein neuer Ansatz zur Synthese monolithischer CDCs mit Mikro-, Meso- und Makroporen sowie sehr großen spezifischen Oberflächen beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt durch Hochtemperatur-Chlorgasbehandlung makroporöser polymerbasierter Siliciumcarbide (SiC-PolyHIPEs).^[25] Diese wurden über ein Weichtemplatverfahren ausgehend von Emulsionen mit hoher innerer Phase („high internal phase emulsion“, HIPE)^[26] hergestellt. Die innere, wässrige

[*] M. Oschatz, L. Borchardt, Dr. I. Senkovska, N. Klein, Dr. R. Frind, Prof. Dr. S. Kaskel
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Dresden
Bergstraße 66, 01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: stefan.kaskel@chemie.tu-dresden.de

Dr. M. Thommes, Dr. K. A. Cychosz
Quantachrome Instruments
1900 Corporate Drive, Boynton Beach, FL 33426 (USA)

M. Leistner, Prof. Dr. S. Kaskel
Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden (Deutschland)

Dr. V. Presser
INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)

Prof. Dr. Y. Gogotsi
Department of Materials Science and Engineering
A.J. Drexel Nanotechnology Institute
3141 Chestnut Street, Philadelphia, PA 19104 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (SPP 1181 NANOMAT) und vom DAAD unterstützt. Y.G. und V.P. danken dem U.S. Energieministerium/Büro des Programms für Speicherung von Elektroenergie für Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (detaillierte Informationen zur Synthese von DUT-38, zu Adsorptionsmessungen und Charakterisierung) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200024> zu finden.

Phase wird dabei über das Tensid Span-80 stabilisiert. Die äußere Ölphase besteht aus dem flüssigen Polycarbosilan SMP-10 und dem Vernetzer *para*-Divinylbenzol. Durch die Verwendung dieses Weichtemplatansatzes kann auf oxidische oder kohlenstoffbasierte Harttemplate und somit auch auf deren nur unter schwierigen Bedingungen durchführbare nachträgliche Entfernung verzichtet werden. Nach dem Vernetzen der Polymerketten wurden die erhaltenen polymerisierten HIPEs (PolyHIPEs) bei 700, 800 und 1000 °C zu Siliciumcarbid pyrolysiert und dann durch Chlorgasbehandlung bei maximaler Pyrolysetemperatur in CDCs überführt (Schema S1 in den Hintergrundinformationen). Anschließend wurde eine Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt, um in den Poren der CDC-Materialien (im Folgenden als DUT-38 bezeichnet; DUT = Dresden University of Technology) adsorbiertes Chlor sowie Metallchloride zu entfernen (Tabelle S1). Das monolithische Erscheinungsbild der PolyHIPEs bleibt dabei über die gesamte Synthese erhalten (Abbildung S1). Aufgrund der Kombination großer spezifischer Oberflächen mit einem präzise definierten Makroporennetzwerk gewährleistet DUT-38 hohe Kapazitäten in Gaspeicheranwendungen in Verbindung mit vorteilhaften Stofftransporteigenschaften.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten CDCs (Abbildung 1 und Abbildung S1) zeigen das für PolyHIPEs typische Makroporennetzwerk. Dieses besteht

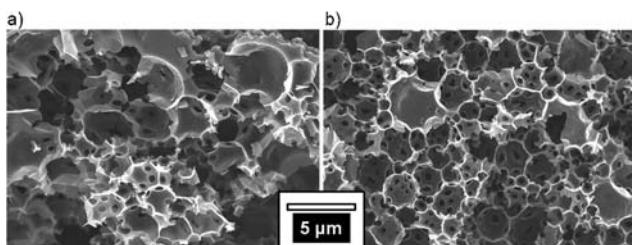


Abbildung 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von bei 700 °C (a) und 800 °C (b) hergestelltem DUT-38.

aus mikrometergroßen Poren („voids“), die durch kleinere Verbindungen („windows“) von einigen 100 nm Durchmesser verbunden sind. Analoge Aufnahmen der Siliciumcarbid-Vorstufe (Abbildung S2) zeigen die gleiche Textur. Dies belegt, dass die Chlorgasbehandlung konformal abläuft und die Makroporenstruktur erhalten bleibt.

Die Raman-Spektren der DUT-38-Materialien (Abbildung 2) sind vergleichbar mit denen mikroporöser CDC-Materialien.^[10] Das I_D/I_G -Verhältnis steigt signifikant an, wenn die Synthesetemperatur von 700 °C auf 1000 °C erhöht wird. Dies ist auf die bevorzugte Bildung graphitischen Kohlenstoffs und einer infolgedessen stärker geordneten Struktur zurückzuführen. Die verringerte Halbwertsbreite der D-Bande und das Verschwinden der D²-Bande deuten ebenfalls auf einen höheren Graphitisierungsgrad der bei höheren Temperaturen hergestellten CDCs hin.

Um die Mikro- und Mesoporenvolumina der CDCs zu charakterisieren, wurden Stickstoffphysisorptionsmessungen durchgeführt (Abbildung 3 und Tabelle S2). In der halblog-

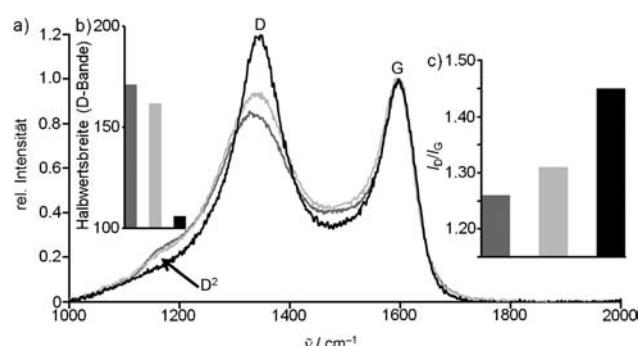


Abbildung 2. Raman-Spektren (a), Halbwertsbreite der D-Bande (b) und I_D/I_G -Verhältnis (c) von bei 700 °C (dunkelgrau), 800 °C (hellgrau) und 1000 °C (schwarz) hergestelltem DUT-38.

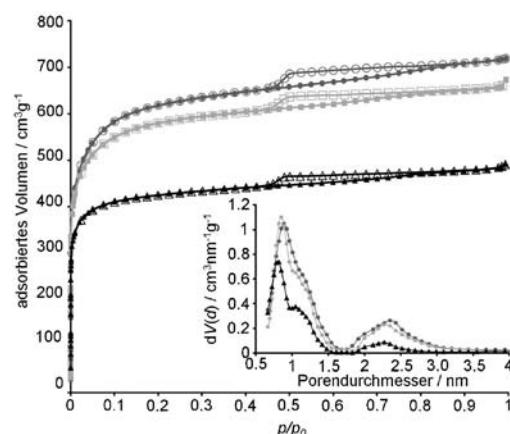


Abbildung 3. Stickstoffphysisorptionsisothermen (77 K) von bei 700 °C (Kreise), 800 °C (Vierecke) und 1000 °C (Dreiecke) hergestelltem DUT-38. Gefüllte Symbole stellen die Adsorption dar, leere die entsprechende Desorption. Einschub: Zugehörige Porengrößenverteilungen.

arithmischen Auftragung der Isothermen (Abbildung S3) wird insbesondere im Tiefdruckbereich die Gasaufnahme der kleineren Mikroporen deutlich. Materialien, die bei 700, 800 und 1000 °C synthetisiert wurden, haben BET-Oberflächen von 2345, 2201 bzw. 1649 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ und Porenvolumina von 1.1, 1.03 bzw. 0.74 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. Die Abnahme der spezifischen Oberflächen und Porenvolumina bei höheren Synthesetemperaturen stehen im Zusammenhang mit der bevorzugten Bildung graphitischen Kohlenstoffs (Abbildung 2) und mit Strukturdeformationen. Obwohl die Wände der DUT-38-Materialien hauptsächlich aus mikroporösem Kohlenstoff bestehen, zeigen die Stickstoffphysisorptionsisothermen Hystereseschleifen vom Typ H4, was auf das Vorhandensein ungeorderter Mesoporen hindeutet. Die Absätze in den Desorptionsästen bei Relativdrücken von 0.4–0.5 werden durch Kavitationseffekte (im Zusammenhang mit dem klassischen Zugfestigkeitseffekt) innerhalb der Kohlenstoffmaterialien verursacht, was darauf schließen lässt, dass einige der Mesoporen nur durch Mikroporen zugänglich sind.^[27] Da deshalb das Adsorbat nicht über einen Gleichgewichtszustand desorbiert werden kann, wurden die Porengrößenverteilungen aus den Adsorptionsästen der Isothermen berechnet. Hierbei

kam eine Methode zum Einsatz, welche die durch die metastabilen Adsorptionszustände hervorgerufene Verzögerung der Adsorption berücksichtigt. Wie bereits an der Gestalt der Isothermen zu erkennen ist, zeigen die Porengrößenverteilungen sowohl Mikro- als auch Mesoporen mit Maxima im Durchmesserbereich von 0.8–0.9 und 2.2–2.3 nm. Die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der QSDFT-Methode („quenched solid density functional theory“), die unter der Annahme eines Adsorptionskernels, das für Kohlenstoffe mit schlitz- und zylinderförmigen Poren operiert,^[28,29] und den experimentellen Daten zeigt, dass diese Rechenmethode realistische Porengrößenverteilungen liefert (Abbildung S4).

Quecksilberintrusionsporosimetrie-Messungen (Abbildung 4 und Tabelle S2) zeigen, dass das offene Makroporesystem von DUT-38 sehr große intrinsische Makroporenvolumina (> 50 nm im Durchmesser) bis $7.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufweist.

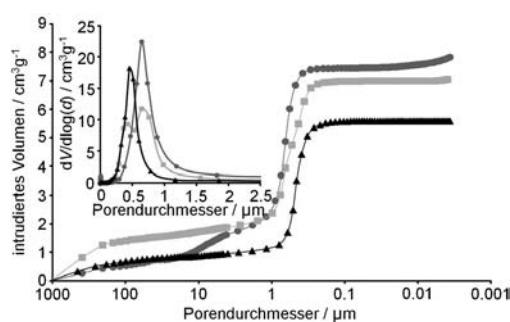


Abbildung 4. Quecksilberintrusionskurven von bei 700°C (Kreise), 800°C (Vierecke) und 1000°C (Dreiecke) hergestelltem DUT-38. Einschub: Zugehörige Makroporengrößenverteilungen.

Aufgrund ausgeprägter Schrumpfungsprozesse bei der Umwandlung vom PolyHIPE zum Siliciumcarbid führt eine Erhöhung der Synthesetemperatur allerdings zu einer Veränderung dieses Volumens. Die Größenverteilungen dieser Makroporen wurden auf der Grundlage der Washburn-Gleichung ermittelt. Sie stimmen mit den Lücken zwischen den größeren Hohlräumen überein und zeigen Maxima im Bereich von 0.45 bis 0.65 µm. Ihr Durchmesser nimmt bei höheren Synthesetemperaturen ab, was ebenfalls auf den im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen gesteigerten Volumenschwund zurückzuführen ist. Es sei ebenfalls darauf hingewiesen, dass die bei 700°C hergestellten Materialien eine schmale Porenfenstergrößenverteilung um 0.65 µm aufweisen, während sich das Maximum für die Synthese bei 1000°C zu einem Durchmesser von 0.45 µm verschiebt.

Da sowohl Mikro- als auch Mesoporen in den Wänden vorliegen, stellt DUT-38 ein vielversprechendes neues Material zur Gasspeicherung und zur Abtrennung toxischer Gase dar (Tabelle S3 und Abbildungen S5–S7). Die maximalen gravimetrischen Kapazitäten betragen 0.18 g g^{-1} Methan (Exzess, 298 K), 0.046 g g^{-1} Wasserstoff (Exzess, 77 K) und 0.53 g g^{-1} *n*-Butan (298 K). Darüber hinaus führt das Makroporesystem zu vorteilhaften Adsorptionskineti-

ken, was insbesondere in Filtersystemen und Membranen von großer Bedeutung ist.

Ein Vergleich der *n*-Butan-Adsorptionseigenschaften von bei 700°C herstelltem DUT-38 und eines mikroporösen CDC-Referenzmaterials („CDC-Micro“, Tabelle S4 und Abbildung S8) zeigt sehr ähnliche Adsorptionsisothermen (Abbildung 5, Einschub). Dies ist auf vergleichbare Ober-

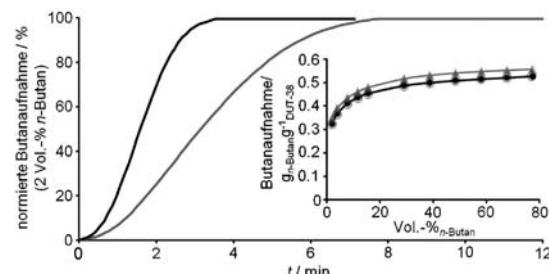


Abbildung 5. *n*-Butan-Adsorptionskinetiken von DUT-38 (schwarz) und dem mikroporösen CDC-Referenzmaterial (grau) bei 2 Vol.-% *n*-Butan. Einschub: *n*-Butan-Adsorptionsisothermen (298 K). Gefüllte Symbole stellen die Adsorption dar, leere die entsprechende Desorption.

flächen und Mikroporenvolumina zurückzuführen. Der Hauptunterschied zwischen beiden Materialien besteht im Fehlen eines Makroporesystems in der ungeschäumten Referenzstruktur (Abbildung S9). Die Adsorptionsrate bei 2 Vol.-% *n*-Butan ist im Fall des Makroporösen DUT-38 signifikant höher. Die zur Einstellung des Gleichgewichts und damit zum Erreichen der maximalen Kapazität benötigte Zeit ist drastisch verkürzt, da das Makroporennetzwerk eine gute Zugänglichkeit zu den Mikroporen bewirkt, in denen dann die Adsorption hauptsächlich stattfindet.

Es ergibt sich hieraus somit eine neue Möglichkeit zur Herstellung monolithischer CDC-Materialien (DUT-38), die gleichzeitig Mikro-, Meso- und Makroporen enthalten. Es wurden spezifische Oberflächen von über $2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Mikro- und Mesoporenvolumina von $1.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ erreicht. Die Materialien können mithilfe einer templatbasierten Methode in komplexen Formen hergestellt werden. Extrem hohe Makroporenvolumina bis $7.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ermöglichen eine gute Zugänglichkeit der Mikroporen und hohe Adsorptionsraten für größere Moleküle. Die hierarchische Porenstruktur ist mithilfe eines Weichtemplatverfahrens kontrollierbar. Hierauf folgt ein Ätzverfahren unter Einsatz von Chlorgas, was zu exzellenten Kapazitäten und Kinetiken in Gasspeicherungsexperimenten führt. Darüber hinaus stellt DUT-38 ein vielversprechendes Elektrodenmaterial in elektrischen Energiespeichersystemen und für kapazitive Deionisierung dar, bei denen hohe Reaktions- oder Adsorptionsraten wünschenswert sind.

Eingegangen am 2. Januar 2012,
veränderte Fassung am 1. März 2012
Online veröffentlicht am 13. Juni 2012

Stichwörter: Adsorption · Hierarchische Strukturen · Kohlenstoff · Poröse Materialien · PolyHIPEs

- [1] a) R. Schloegl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 1 (Hrsg: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 357–427; b) A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.
- [2] a) L. Schlapbach, A. Zuettel, *Nature* **2001**, 414, 353; b) R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4966.
- [3] a) X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 500; b) J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3392.
- [4] G. Yushin, E. N. Hoffman, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, C. A. Howell, S. R. Sandeman, G. J. Phillips, A. W. Lloyd, S. V. Mikhalovsky, *Biomaterials* **2006**, 27, 5755.
- [5] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2073.
- [6] a) F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. T. González, *Carbon* **1995**, 33, 15; b) D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródanas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2001**, 39, 741.
- [7] a) A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1793; b) S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10712.
- [8] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, *Carbon* **2010**, 48, 1757.
- [9] S.-W. Woo, K. Dokko, H. Nakano, K. Kanamura, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1674.
- [10] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 810.
- [11] a) R. K. Dash, A. Nikitin, Y. Gogotsi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 72, 203; b) R. K. Dash, G. Yushin, Y. Gogotsi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 86, 50.
- [12] Y. Gogotsi, R. K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, J. E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16006.
- [13] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, 313, 1760.
- [14] C. Vakifahmetoglu, V. Presser, S.-H. Yeon, P. Colombo, Y. Gogotsi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 144, 105.
- [15] S.-H. Yeon, P. Reddington, Y. Gogotsi, J. E. Fischer, C. Vakifahmetoglu, P. Colombo, *Carbon* **2010**, 48, 201.
- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
- [17] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136.
- [18] P. Krawiec, E. Kockrick, L. Borchardt, D. Geiger, A. Corma, S. Kaskel, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 7755.
- [19] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, *Carbon* **2010**, 48, 3987.
- [20] E. Kockrick, C. Schrage, L. Borchardt, N. Klein, M. Rose, I. Senkovska, S. Kaskel, *Carbon* **2010**, 48, 1707.
- [21] a) Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvít, S. Kaskel, G. Yushin, *ACS Nano* **2010**, 4, 1337; b) M. Rose, Y. Korenblit, E. Kockrick, L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, G. Yushin, *Small* **2011**, 7, 1108.
- [22] M. Schmirler, T. Knorr, T. Fey, A. Lynen, P. Greil, B. J. M. Etzold, *Carbon* **2011**, 49, 4359.
- [23] P. Colombo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, 28, 1389.
- [24] M. Fukushima, P. Colombo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, 32, 503.
- [25] R. Frind, M. Oschatz, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 11936.
- [26] N. R. Cameron, *Polymer* **2005**, 46, 1439.
- [27] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1059.
- [28] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, 47, 1617.
- [29] G. Y. Gor, M. Thommes, K. A. Cyhlosz, A. V. Neimark, *Carbon* **2012**, 50, 1583.