

Ein Energiespeicherprinzip auf Basis bipolarer poröser Polymernetzwerke**

Ken Sakaushi,* Georg Nickerl, Florian M. Wisser, Daisuke Nishio-Hamane, Eiji Hosono, Haoshen Zhou,* Stefan Kaskel und Jürgen Eckert

In unserer Gesellschaft besteht eine große Nachfrage nach sehr effizienten und mobilen Energiespeichern,^[1–6] die aus ökologischer wie auch ökonomischer Sicht nachhaltig sein müssen. Beispielsweise benötigen Batterien in der Automobilindustrie sehr hohe spezifische Energien, die vergleichbar mit der Energie der herkömmlichen Verbrennungsmotoren sind.^[7] Ein Fokus der Forschung liegt daher auf der Optimierung des Verhältnisses von Leistung und Energie der Speichermedien,^[8–12] die die hohe Lade- und Entladerate von Superkondensatoren mit der spezifischen Energie von Batterien vereinigen sollen. Ziel ist es, ein Energiespeicherprinzip zu entwickeln, das bei einer hohen Kapazität eine zweibis dreimal höhere spezifische Energie aufweist als herkömmliche Batterien.

Hier zeigen wir, dass ungeordnete, poröse, kovalente Triazin-Polymernetzwerke (amorphous covalent triazine-based framework, ACTF) als Kathodenmaterial verwendet werden können. Diese Netzwerke zeichnen sich durch eine einzigartige Faraday-Reaktion aus, da sie sowohl im p- als auch im n-dotierten Zustand vorliegen können. Der Übergang vom geladenen in den ungeladenen Zustand und umgekehrt erfolgt dabei über einen kontinuierlichen linearen Redoxmechanismus. Das Resultat ist eine bemerkenswert hohe spezifische Energie von 1084 Wh kg^{-1} bei einer spezifischen Leistung von 13238 W kg^{-1} , bezogen auf die Masse des

eingesetzten ACTF. Die hier gezeigten Befunde bieten eine neue Möglichkeit, wie durch die Verwendung poröser Polymernetzwerke als Elektrodenmaterial die Leistung von Lithium-Ionen-Batterien verbessert werden kann.

Die auf dem Interkalationsmechanismus basierenden Lithium-Batterien scheinen wegen der geringen Kapazität des Kathodenmaterials ihre physikalische Leistungsgrenze bei der spezifischen Energie erreicht zu haben.^[1,3,5,7] Wiederaufladbare Lithium-Luft-Batterien,^[13] die theoretisch sehr hohe spezifische Energien liefern, zeigen meist aufgrund der geringen Diffusionsrate des Sauerstoffes im verwendeten porösen Kathodenmaterial eine schlechte Leistungsfähigkeit.

Die Synthese poröser Polymere erfolgt über die rationale Anordnung der organischen Monomere.^[14–18] Die Eigenschaften dieser Polymere können durch die Auswahl der Monomere an die jeweilige Anwendung angepasst werden,^[14,16–19] so z. B. für die Katalyse,^[20,21] für Gasadsorption^[14,22] oder für die Herstellung von Doppelschichtkondensatoren (electric double layer capacitors, EDLCs).^[23] Die Vorteile dieser Polymere liegen dabei in der Ungiftigkeit, dem Verzicht auf Seltenerdmetalle, der hohen Stabilität der Netzwerke sowie der Veränderbarkeit der elektronischen Eigenschaften durch Strukturvariation.^[16] Dank diesen Eigenschaften sind sie interessante Kandidaten für Elektrodenmaterialien in wiederaufladbaren Energiespeichermedien.

Auf Grundlage dieser Überlegungen wurde das ungeordnete, poröse, kovalente Triazin-Polymernetzwerk ACTF-1 untersucht, das ausgehend von p-Dicyanbenzol synthetisiert wurde. Es zeichnet sich durch eine hohe spezifische Kapazität und Leistung, ein großes Arbeitspotential aufgrund der stabilen C-N-Bindung,^[14] einen schnellen Ionentransport im elektrolytgefüllten Polymernetzwerk und eine große Elektrodenoberfläche aus. Die hohe spezifische Kapazität und Leistung beruhen dabei auf dem einzigartigen Energiespeichermechanismus, der beide dotierten Zustände des Kathodenmaterials nutzt und eine Kondensator-ähnliche bipolare Redoxreaktion mit einem linearen Verlauf zwischen dem p- und dem n-dotierten Zustand zeigt. Diese Eigenschaften der Kathode aus einem porösen Triazin-Polymernetzwerk liefern eine beachtlich hohe spezifische Energie und spezifische Leistung.

Das kovalente Triazin-Polymernetzwerk wurde dabei sowohl ungeordnet (ACTF-1) als auch geordnet (CTF-1) synthetisiert (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen).^[15] Stickstoff-Physisorptionsmessungen und IR-Spektroskopie belegen die spezifische Oberfläche und die Reinheit der untersuchten Systeme (Abbildungen S2 und S3 der Hintergrundinformationen). Die Porosität des ACTF-

[*] K. Sakaushi, Prof. Dr. J. Eckert
Institut für Komplexe Materialien, IFW Dresden
Helmholtzstraße 20, 01069 Dresden (Deutschland)
E-Mail: k.sakaushi@ifw-dresden.de

K. Sakaushi, G. Nickerl, F. M. Wisser, Prof. Dr. S. Kaskel
Institut für Anorganische Chemie,
TU Dresden (Deutschland)

Prof. Dr. J. Eckert
Institut für Werkstoffwissenschaft,
TU Dresden (Deutschland)

Dr. D. Nishio-Hamane
Institute for Solid State Physics (ISSP),
The University of Tokyo (Japan)

Dr. E. Hosono, Prof. Dr. H. Zhou
Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (Japan)
E-Mail: hs.zhou@aist.go.jp

[**] Wir danken Prof. Dr. T. Kudo (AIST/Univ. Tokyo) für seine wertvollen Kommentare sowie Dr. S. Pauly, Dr. P. Dunne und den Mitarbeitern in den Arbeitsgruppen. Diese Arbeit wurde teilweise an Gerätschaften des ISSP (Univ. Tokyo) durchgeführt. K.S. wird vom DAAD unterstützt (A/09/74990).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202476> zu finden.

1 wurde mithilfe hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und über Porengrößenverteilungen aus der Stickstoff-Physisorptionsmessung nachgewiesen. Um die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden aus porösen Polymernetzwerken zu charakterisieren, wurden Cyclovoltammetriemessungen mit 1M LiPF₆ in einer Mischung aus Ethylenkarbonat und Dimethylkarbonat (1:1) durchgeführt. Dabei weist das ACTF-1 ein deutlich besseres elektrochemisches Reaktionsverhalten auf als das geordnete CTF-1 (Abbildung 1 a, siehe auch Hintergrundinformationen). Die

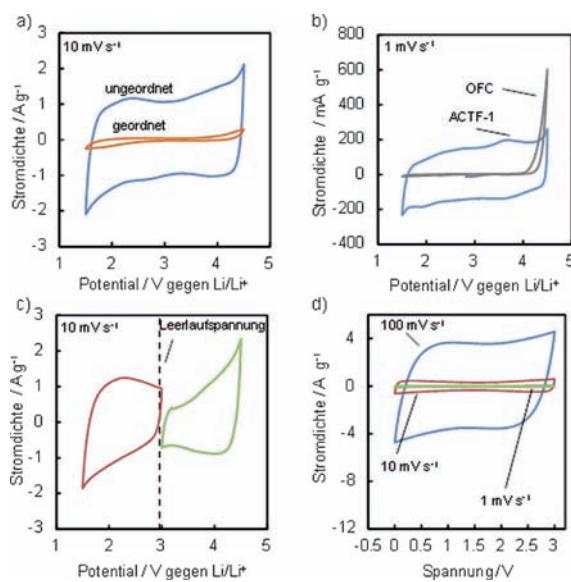


Abbildung 1. Vergleich der Cyclovoltammogramme von a) ACTF-1 und CTF-1 sowie b) ACTF-1 und OFC. c) Cyclovoltammogramm einer Elektrode aus ACTF-1 ober- und unterhalb der Leerlaufspannung (3 V gegen Li/Li⁺). d) Cyclovoltammogramm einer Polymer/Polymer-Zelle. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde von 1 bis 100 mV s⁻¹ variiert.

Leistungsfähigkeit des Benzol-Polymernetzwerkes (organic frameworks by cyclotrimerization, OFC; Lit. [22]) zeigt, dass die Triazin-Ringe an der elektrochemischen Reaktion des ACTF-1 teilnehmen und verantwortlich für die Stabilität im Bereich von 1.5 bis 4.5 V gegen Li/Li⁺ sein müssen, da sie den wesentlichen Unterschied zwischen diesen beiden ungeordneten Polymernetzwerken darstellen (Abbildung 1 b). Darüber hinaus weisen sowohl das geordnete CTF-1 als auch das OFC geringe spezifische Kapazitäten trotz hoher spezifischer Oberflächen auf (Tabelle S1 der Hintergrundinformationen). Diese Befunde zeigen, dass der Mechanismus der Energiespeicherung beim ACTF-1 ein anderer als der der EDLCs ist, da bei diesen die elektrochemischen Eigenschaften von der spezifischen Oberfläche abhängen. Das Cyclovoltammogramm des ACTF-1 oberhalb und unterhalb der Leerlaufspannung (open-circuit voltage, OCV) von 3 V gegen Li/Li⁺ (Abbildung 1 c) lässt auf einen reduzierten (n-dotierten) Zustand unterhalb und einen oxidierten (p-dotierten) Zustand oberhalb von 3 V gegen Li/Li⁺ schließen. Mit Cyclovoltammetriemessungen an einer symmetrischen Polymer/Polymer-Zelle mit ACTF-1 als Anoden- und Kathodenmaterial wurde bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten dessen

Bipolarität überprüft (Abbildung 1 d).^[24] Der lineare Anstieg der Stromstärke bei 2.5 V mit der Vorschubgeschwindigkeit (siehe Abbildung S5 der Hintergrundinformationen) weist auf einen oberflächenlimitierten Redoxprozess hin.^[11] Das Vorhandensein von oxidiertem und reduziertem Zustand wie im ACTF-1 ist für ein Elektrodenmaterial in wiederaufladbaren Energiespeichermedien unbedingt notwendig. Ein solches Polymer kann Ionen aufnehmen bzw. abgeben, um während der Oxidation bzw. der Reduktion die Elektroneutralität zu wahren.^[25,26]

Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 mV s⁻¹ sind im Cyclovoltammogramm mehrere Redoxsignale sowohl im Bereich der p- als auch im Bereich der n-Dotierung zu erkennen (Abbildung 2 a). Diese Signale konnten mit OCV-Kurven aus GITT-Messungen (GITT = galvanostatic intermittent titration technique) bestätigt werden (Abbildung 2 b,c und Abbildung S6 der Hintergrundinformationen). Beide

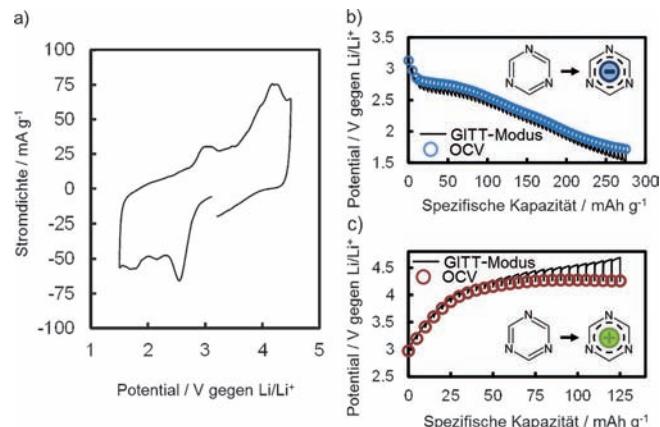


Abbildung 2. a) Cyclovoltammogramm von ACTF-1 bei 0.1 mV s⁻¹. b) Leerlaufspannungskurve ausgehend von der ursprünglichen Leerlaufspannung zu der Spannung der n-Dotierung (1.5 V gegen Li/Li⁺). c) Leerlaufspannungskurve ausgehend von der ursprünglichen Leerlaufspannung zu der Spannung der p-Dotierung (4.7 V gegen Li/Li⁺). Durchgezogene Linien markieren die Spannungsänderung während der GITT-Experimente.

OCV-Kurven wurden ausgehend von der ursprünglichen Leerlaufspannung (3 V gegen Li/Li⁺) des ACTF-1 gemessen, da so Informationen über den jeweiligen Dotierungsprozess (n oder p) erhalten werden konnten. Im Cyclovoltammogramm sind bei 2.8 und 4.2 V gegen Li/Li⁺ deutliche Redoxsignale erkennbar (Abbildung 2 a). Diese werden durch die Plateaus bei 2.8 V gegen Li/Li⁺ für den Prozess der n-Dotierung und bei 4.2 V gegen Li/Li⁺ für den der p-Dotierung in den OCV-Kurven bestätigt (Abbildung 2 b,c, siehe auch Hintergrundinformationen).

Zur genaueren Untersuchung des Mechanismus der Energiespeicherung des ACTF-1 wurden In-situ-Impedanzspektroskopiemessungen in einem Frequenzbereich von 10 mHz bis 10 kHz und einer Amplitude von 5 mV im Bereich der n- bzw. p-Dotierung durchgeführt (Abbildung S7 und experimentelle Details in den Hintergrundinformationen). Die im Nyquist-Graphen im Bereich der n- wie auch der p-Dotierung erkennbaren Halbkreise deuten auf einen La-

dungstransfer an der Grenzfläche von Elektrolyt und ACTF-1 hin und der Anstiegswinkel der Geraden von etwa 45° auf eine Redoxreaktion (Abbildung S7 der Hintergrundinformationen).^[27,28] PF_6^- , das durch elektrochemische Dotierung in das ACTF-1 eingelagert wurde, konnte IR- und Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abbildung S8 der Hintergrundinformationen). Diese Befunde lassen darauf schließen, dass der Mechanismus der Energiespeicherung des ACTF-1 sowohl über eine n-Dotierung als auch über eine p-Dotierung verläuft. Wir nehmen daher an, dass das Energiespeicherprinzip auf einer bipolaren Faraday-Reaktion beruht.

Auf Grundlage unserer Befunde schlagen wir einen elektrochemischen Reaktionsmechanismus des ACTF-1 gemäß Abbildung 3 vor. Für weitere Erklärungen verweisen auf Diskussion 2 und Schema S1 der Hintergrundinforma-

Dieses Energiespeichersystem unterscheidet sich damit von derzeitigen aufladbaren Lithiumbatterien durch den Interkalationsmechanismus. Es besteht ebenfalls ein Unterschied zu organischen Batterien, die bipolare redoxaktive Polymere für eine p-dotierte Polymerkathode und n-dotierte Polymeranode nutzen.^[1–13,23,25,26,29–31] Die neutrale Form des Triazinrings überbrückt seine oxidierte Form [Gl. (1)] mit der reduzierten Form [Gl. (2)] durch einen kontinuierlichen, linearen, bipolaren Redoxmechanismus (Abbildung 3). Dieser einzigartige Mechanismus von ACTF-1 ist verantwortlich für die hohe elektrochemische Leistungsfähigkeit.

Die elektrischen Energiespeichereigenschaften von ACTF-1-Elektroden wurden in den Potentialbereichen 1.5–4.5 V und 1.0–5.0 V gegen Li/Li^+ gemessen. In Abbildung 4a sind die Lade- und Entladeprofile bei Stromdichten zwischen 0.05 und 20 A g^{-1} im Spannungsbereich von 1.5 bis 4.5 V

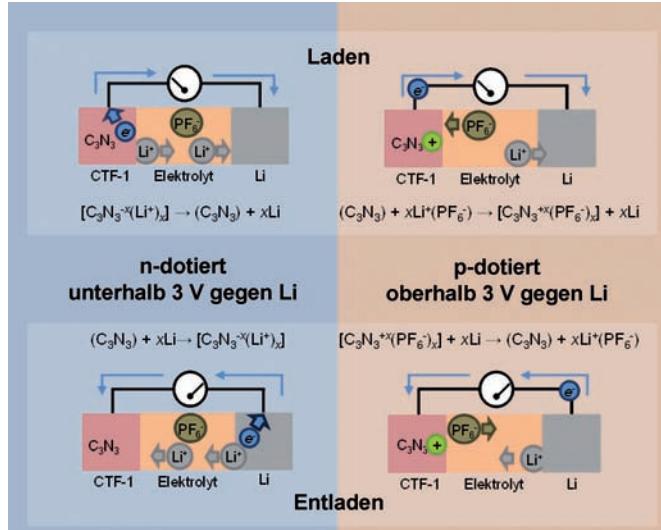


Abbildung 3. Mechanismus der Energiespeicherung des ACTF-1.

tionen. Der Triazinring, C_3N_3 , kann im Potentialbereich unterhalb von 3 V gegen Li/Li^+ (Leerlaufspannung) gemäß $(\text{C}_3\text{N}_3) + xe^- \rightleftharpoons \text{C}_3\text{N}_3-x$ reduziert oder oxidiert werden. Für den Bereich oberhalb von 3 V nehmen wir an, dass die Redoxreaktion – bei Verwendung von LiPF_6 als Lithiumsalz im Elektrolyten – unter Teilnahme des Anions PF_6^- gemäß $(\text{C}_3\text{N}_3) + x\text{PF}_6^- \rightleftharpoons [\text{C}_3\text{N}_3^{+x}(\text{PF}_6^-)_x] + xe^-$ abläuft.^[25,26] Beträgt man diese zwei Reaktionen mit der Reaktion an der Anode (Li-Metall) – $x\text{Li} \rightleftharpoons x\text{Li}^+ + xe^-$ –, vollzieht sich der Lade- und Entladevorgang von C_3N_3 in zwei kontinuierlichen linearen Redoxreaktionen. Bei einer Entladung zwischen 4.5 und 1.5 V gegen Li/Li^+ kann die erste Reaktion (4.5 bis 3.0 V gegen Li/Li^+) gemäß Gleichung (1) beschrieben werden. Der kontinuierliche, lineare Übergang vom p-dotierten (oxidierte Form) zum n-dotierten Zustand (reduzierte Form) führt unterhalb von 3.0 V gegen Li/Li^+ zu Reaktion (2). Dabei werden PF_6^- vom Elektrolyten und Li^+ von der Anode bereitgestellt.

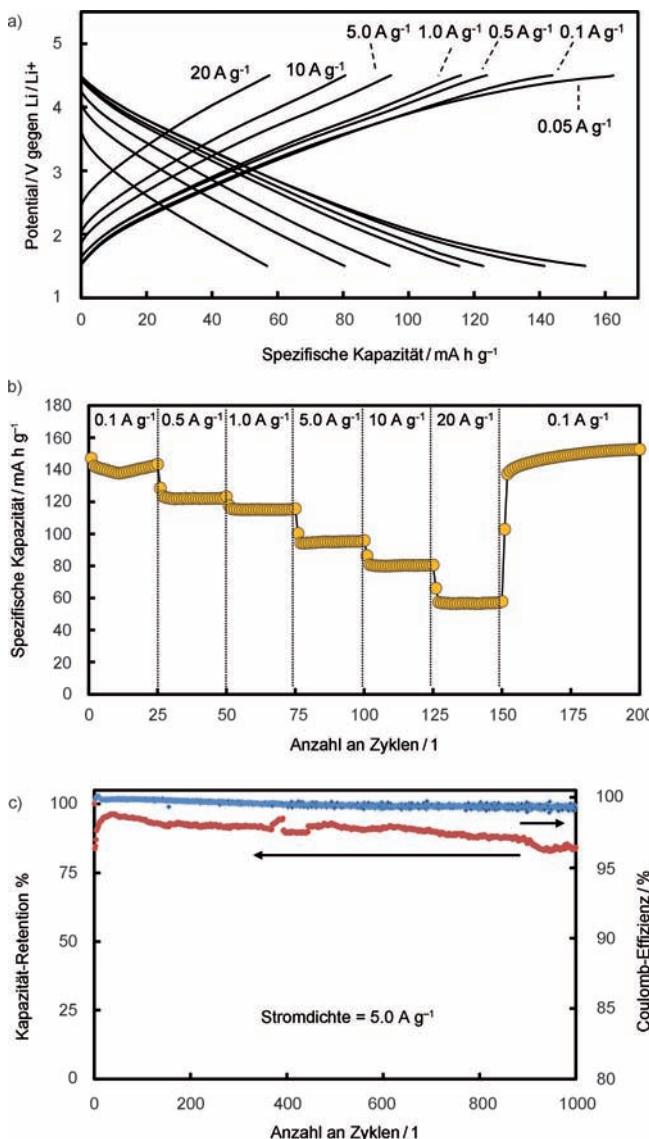
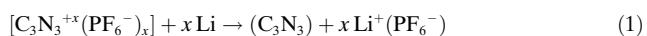


Abbildung 4. a) Lade-Entlade-Profil von ACTF-1 bei verschiedenen Stromdichten. b) Zyklenstabilität bei verschiedenen Stromdichten. c) Zyklenstabilität von ACTF-1 bei bis zu 1000 Zyklen und einer Stromdichte von 5.0 A g^{-1} .

gegen Li/Li^+ dargestellt. Bei einer konstanten Stromdichte von 0.05 A g^{-1} zeigt die ACTF-1-Elektrode eine spezifische Kapazität von ca. 160 mAh g^{-1} bezogen auf die Masse des ACTF-1 bei einem gekrümmten Spannungsprofil. Selbst bei der relativ hohen Stromdichte von 20 A g^{-1} hat ACTF-1 eine spezifische Kapazität von 60 mAh g^{-1} . Dies entspricht einer Rate von 125 C , wenn eine spezifische Kapazität von 160 mAh g^{-1} für ACTF-1 bei einem Potential von 1.5 bis 4.5 V gegen Li/Li^+ vorausgesetzt wird. Dabei bezieht sich die Rate von $n \text{ C}$ auf eine volle Entladung in $1/n \text{ h}$. Die Zyklenstabilität der ACTF-1-Elektroden wurde bei verschiedenen Stromdichten untersucht (Abbildung 4b) und erwies sich als relativ hoch. Sogar nach sehr hohen Belastungen (je 25 Zyklen bei verschiedenen Stromdichten zwischen 0.1 und 20 A g^{-1}) erreicht ACTF-1 wieder eine stabile spezifische Kapazität von ca. 150 mAh g^{-1} bei 0.1 A g^{-1} und somit die spezifische Kapazität der ersten 25 Zyklen bei 0.1 A g^{-1} . Des Weiteren können ACTF-1-Elektroden bis zu 1000-mal getestet werden, wobei 84% der Kapazität bei einer Stromdichte von 5.0 A g^{-1} beibehalten werden (Abbildung 4c).

Abbildung S9a der Hintergrundinformationen zeigt das Cyclovoltammogramm von ACTF-1 im Potentialbereich von 1.0 bis 5.0 V gegen Li/Li^+ . Bei diesem Potential hat die ACTF-1-Elektrode eine hohe spezifische Kapazität von 542 mAh g^{-1} bei einer konstanten Stromdichte von 0.05 A g^{-1} oder 164 mAh g^{-1} bei einer konstanten Stromdichte von 5.0 A g^{-1} (Abbildung S9b). Nach 50 Zyklen bei 5.0 A g^{-1} konnten 70% der Ausgangskapazität gemessen werden (Abbildung S9c). ACTF-1-Elektroden zeigen eine hohe spezifische Energie von 340 Wh kg^{-1} in Kombination mit einer hohen spezifischen Leistung von 50085 W kg^{-1} im Potentialbereich zwischen 1.5 und 4.5 V gegen Li/Li^+ bezogen auf die Masse von ACTF-1. Im Bereich von 1.0 bis 5.0 V gegen Li/Li^+ liefert ACTF-1 eine beachtliche spezifische Energie von 1084 Wh kg^{-1} und eine spezifische Energie von 13238 W kg^{-1} bezogen auf die Masse von ACTF-1 (siehe Hintergrundinformationen für die Berechnung der spezifischen Energie E (Wh kg^{-1}) und der spezifischen Leistung P (W kg^{-1}). Diese Ergebnisse verdeutlichen die hohe elektrochemische Leistungsfähigkeit von ACTF-1 relativ zu anderen Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien, die Werte von etwa 500 Wh kg^{-1} (Lit. [11]) für die spezifische Energie sowie Werte zwischen 500 und 2000 W kg^{-1} (Lit. [10]) für die spezifische Leistung zeigen.

Unter der Annahme, dass ACTF-1 35% zur Gesamtmasse einer Gesamtzelle beiträgt, hat diese Zelle eine hohe spezifische Energie von $119 \text{ Wh kg}_{\text{Zelle}}^{-1}$ und zeigt eine beachtliche spezifische Leistung von $17529 \text{ W kg}_{\text{Zelle}}^{-1}$ bei einem Arbeitspotential von 1.5 bis 4.5 V gegen Li/Li^+ (Abbildung 5, rot). Im Fall eines Arbeitspotentials von 1.0 bis 5.0 V gegen Li/Li^+ (Abbildung 5, blau) erreicht die ACTF-1/Li-Zelle eine spezifische Energie von $379 \text{ Wh kg}_{\text{Zelle}}^{-1}$ und eine spezifische Leistung von $4633 \text{ W kg}_{\text{Zelle}}^{-1}$, was vergleichbar mit der spezifischen Energie von Brennstoffzellen und der spezifischen Leistung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren ist.^[3]

ACTF-1 ist ein vielversprechendes, metallfreies, poröses Polymernetzwerk mit einem neuartigen Energiespeicherprinzip, das als Kathodenmaterial sowohl p- als auch n-dotiert ist.^[3]

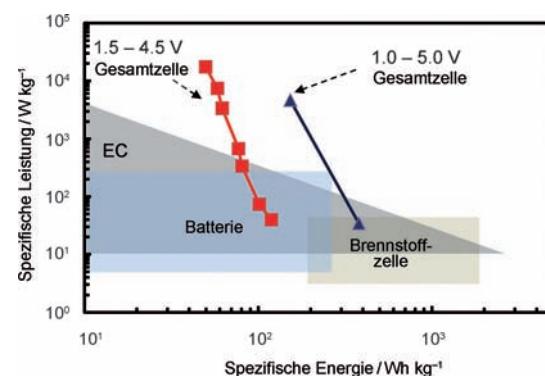


Abbildung 5. Vergleich von spezifischer Leistung und spezifischer Energie (Ragone-Auftragung) von ACTF-1/Li-Zellen und anderen elektrischen Energiespeichersystemen. ACTF-1/Li-Zellen bei einem Arbeitspotential von 1.5 bis 4.5 V gegen Li/Li^+ sind rot gekennzeichnet und bei einem Arbeitspotential von 1.0 bis 5.0 V gegen Li/Li^+ blau. EC = elektrochemische Kondensatoren (electrochemical capacitors). Der Gesamtzelle liegt die Annahme zugrunde, dass ACTF-1 35% der Masse des aktiven Materials ausmacht.

tierte Zustände nutzt. Basierend auf diesem Energiespeicherkonzept konnten eine ungewöhnlich hohe spezifische Energie und spezifische Leistung für ACTF-1 gezeigt werden, die vergleichbar mit anderen Energiespeichersystemen der zweiten Generation, z. B. Lithium-Luft- und Lithium-Schwefel-Batterien, sind. Eine weitere Verbesserung der spezifischen Leistung und Energie scheint dank der großen Zahl von funktionellen Bausteinen oder Monomeren möglich zu sein. Dies würde die Möglichkeiten der Energiespeicherung deutlich erweitern, während man zugleich auf den Einsatz toxischer Übergangsmetalle oder auf Seltenerden, wie in den heutigen Hochleistungsbatterien, verzichten könnte.

Eingegangen am 30. März 2012
Online veröffentlicht am 21. Juni 2012

Stichwörter: Amorphe Materialien · Bipolarität · Energiespeicherung · Polymere · Poröse Materialien

- [1] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [2] A. S. Aricò, P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
- [3] M. S. Whittingham, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 411–419.
- [4] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [5] J. M. Tarascon, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 3227–3241.
- [6] Y. G. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. S. Zhou, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1294–1305.
- [7] Y. G. Wang, P. He, H. S. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4994–4999.
- [8] K. S. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey, G. Ceder, *Science* **2006**, *311*, 977–980.
- [9] Y. G. Wang, Y. R. Wang, E. Hosono, K. X. Wang, H. S. Zhou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7571–7575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7461–7465.
- [10] B. Kang, G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190–193.
- [11] S. W. Lee, N. Yabuuchi, B. M. Gallant, S. Chen, B. S. Kim, P. T. Hammond, Y. Shao-Horn, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 531–537.
- [12] H. Zhang, X. Yu, P. V. Braun, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 277–281.

- [13] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390–1393.
- [14] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ochwig, M. O’Keefe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- [15] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499–3502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [16] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291–1295.
- [17] J. X. Jiang, A. I. Cooper, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 1–33.
- [18] A. Thomas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8506–8523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344.
- [19] A. Thomas, P. Kuhn, J. Weber, M. M. Titirici, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 221–236.
- [20] X. C. Wang, M. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [21] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7042–7045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909–6912.
- [22] M. Rose, N. Klein, I. Senkovska, C. Schrage, P. Wollmann, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 711–716.
- [23] Y. Kou, Y. Xu, Z. Guo, D. Jiang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8912–8916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8753–8757.
- [24] K. Oyaizu, T. Sukegawa, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 184–185.
- [25] P. J. Nigrey, D. MacInnes, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1651–1654.
- [26] P. Novák, K. Müller, S. V. Santhanam, O. Hass, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 207–281.
- [27] P. G. Bruce, M. Y. Saidi, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *332*, 93–105.
- [28] Y. Mizuno, M. Okubo, D. Asakura, T. Saito, E. Hosono, Y. Saito, K. Ohishi, T. Kudo, H. S. Zhou, *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 139–145.
- [29] H. Nishide, T. Suga, *Electrochim. Soc. Interface* **2005**, *15*, 32.
- [30] H. Chen, M. Armand, G. Demainly, F. Dolhem, P. Poizot, J. M. Tarascon, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 348–355.
- [31] T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, H. Nishide, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1627–1630.