

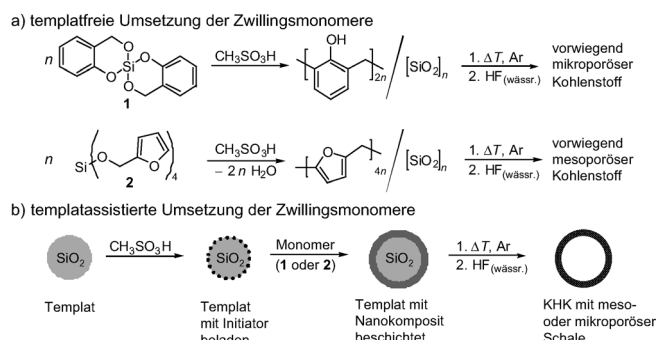
Zwillingspolymerisation an sphärischen Hart-Templaten – ein Weg zu Kohlenstoffhohlkugeln mit einstellbarer Größe und mikro- oder mesoporöser Schale**

Falko Böttger-Hiller, Patrick Kempe, Gerhard Cox, Alexander Panchenko, Nicole Janssen, Albrecht Petzold, Thomas Thurn-Albrecht, Lars Borchardt, Marcus Rose, Stefan Kaskel, Colin Georgi, Heinrich Lang und Stefan Spange*

Kohlenstoffhohlkugeln (KHK) finden vielfach Anwendung als Gasspeicher,^[1] Katalysatorträger,^[2] Filter,^[3] als Templat für andere Hohlphären,^[4] Elektrodenmaterial für Lithium-ionenbatterien^[5] und zur Wasserreinigung.^[6] In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an Verfahren zum Aufbau von KHK beschrieben,^[7] die sich vor allem in Hart-Templat^[8] und Solvothermal-synthesen^[9] untergliedern.

Bisherige Publikationen beschreiben vorwiegend eigenständige Synthesen, bei denen KHK mitunter zufällig entstehen, und analysieren deren Eigenschaften.^[8f–g,10] Vereinzelt Veröffentlichungen zeigen, wie der Innendurchmesser, die Schalendicke der KHK oder deren Morphologie variiert werden können.^[7d,8a–b,9f,11] Einen Überblick über die Synthesemöglichkeiten von KHK mit verschiedenen Eigenschaften geben bisher nur Übersichtsartikel, in denen die Einzelphänomene zusammengefasst werden.^[12]

Mit der Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten stellen wir einen universellen Syntheseansatz vor, der den kontrollierten Aufbau von KHK mit anwendungsrelevanten Eigenschaften ermöglicht. Die templatfreie Synthese führt zu einem SiO₂-Polymer-Nanokomposit, der durch Carbonisieren und anschließende HF-Behandlung in porösem Kohlenstoff mit, je nach Monomer, unterschiedlicher Porentextur resultiert. Dabei führt die Umsetzung von 2,2'-Spirobi(4H-1,3,2-benzodioxasilin)^[13] (**1**) zu mikroporösen ($d < 2$ nm, 72 Vol.-%) und die von Tetrafur-furyloxysilan^[14] (**2**) zu vorwiegend



Schema 1. Synthese von porösem Kohlenstoff durch a) templatfreie und b) Zwillingspolymerisation an SiO₂-Partikeln.

mesoporösen ($2 \text{ nm} \leq d < 50 \text{ nm}$, 41 Vol.-%) Kohlenstoffen mit großen spezifischen Oberflächen von 1400 bzw. $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Schema 1a).^[13,14]

Für die templatassistierte Synthese wurden sphärische Siliciumdioxidpartikel mit Durchmessern von 7 nm (Aerosil 300), 40 nm (Aerosil OX 50) bzw. 5–10 μm (LiChrospher 100) verwendet. Im ersten Schritt erfolgte eine Beladung der Template mit Methansulfonsäure, die als Oberflächenkatalysator fungiert.^[15] (Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen.) Nach Zugabe des Zwillingsmonomers **1** bzw. **2** startet die Polymerisation an der Oberfläche der Partikel, welche zwangsläufig von SiO₂-Polymer-Nanokomposit eingeschlossen werden (Schema 1b). Die erhaltenen SiO₂-Polymer-Hybride wurden mit ¹³C{¹H}-CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Elementaranalyse und Thermogravimetrie charakterisiert (siehe die Hintergrundinformationen).

Durch Carbonisieren wird die Polymerkomponente des Hybridmaterials in Kohlenstoff umgewandelt, und sowohl die SiO₂-Phase des Zwillingspolymerisates als auch das SiO₂-Templat werden mit Flusssäure kontrolliert entfernt. Analog der templatfreien Synthese (Schema 1a) resultieren beim Verwenden von Zwillingsmonomer **1** KHK mit vorwiegend mikroporöser Schale und im Fall von **2** KHK mit vorwiegend mesoporöser Schale (Schema 1b).

Die Größe der hergestellten KHK wird durch das verwendete Templat vorgegeben. Die Morphologie der KHK ist dabei vom eingesetzten Monomer unabhängig (siehe die Hintergrundinformationen). In Abbildung 1a,b wurde

[*] F. Böttger-Hiller, P. Kempe, Prof. Dr. S. Spange
Professur für Polymerchemie, Technische Universität Chemnitz
09107 Chemnitz (Deutschland)
E-Mail: stefan.spange@chemie.tu-chemnitz.de

C. Georgi, Prof. Dr. H. Lang
Professur für Anorganische Chemie
Technische Universität Chemnitz (Deutschland)

L. Borchardt, Dr. M. Rose, Prof. Dr. S. Kaskel
Professur für Anorganische Chemie
Technische Universität Dresden (Deutschland)

Dr. A. Petzold, Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
Professur für Experimentelle Polymerphysik
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Deutschland)

Dr. G. Cox, Dr. A. Panchenko, Dr. N. Janssen
BASF SE Ludwigshafen (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG (Projekt: Sp392/31-1) sowie der BASF SE für die finanzielle Unterstützung und Merck sowie Evonik für die Bereitstellung der SiO₂-Template.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209849> zu finden.

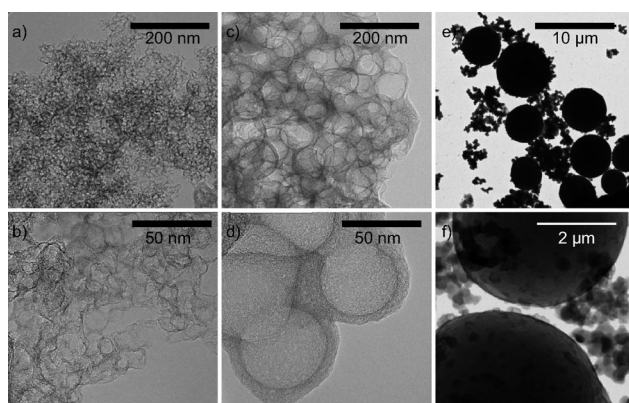


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen der mit a,b) Aerosil 300 und c,d) Aerosil OX 50 sowie e,f) LiChrospher 100 hergestellten KHK.

Aerosil 300 als Templat verwendet und es werden KHK mit einem Innendurchmesser von rund 7 nm erhalten. Die Synthese mit Aerosil OX 50 und LiChrospher 100 führt zu KHK mit Innendurchmessern von etwa 40 nm bzw. 5–10 µm (Abbildung 1 c–f). Bei den Mikrometer großen Partikeln tritt dabei Nebenprodukt aus der Zwillingspolymerisation in Lösung auf, die durch die schlechtere Initiatoradsorption der Methansulfonsäure an LiChrospher begünstigt wird.

Die Morphologie der KHK kann neben der Variation des Templates durch das Monomer/Substrat-Verhältnis beeinflusst werden. Dabei korreliert der Kohlenstoffanteil der beschichteten Template linear mit der Menge an eingesetztem Monomer (siehe die Hintergrundinformationen) und die Schalendicke der resultierenden KHK kann durch die Monomermenge eingestellt werden (Abbildung 2).

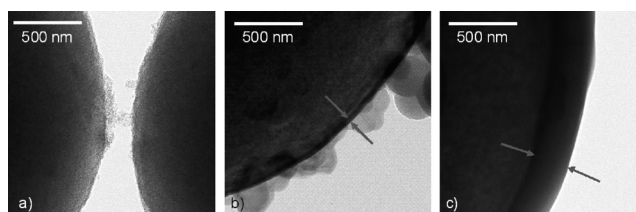


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen der mit LiChrospher 100 und a) 33 Gew.-%; b) 67 Gew.-% und c) 89 Gew.-% Monomer 1 hergestellten KHK.

Bei einem Monomeranteil von 33 Gew.-% liegen KHK vor, deren Schalendicke nicht messbar ist. Dagegen werden bei Monomeranteilen von 67 Gew.-% bzw. 89 Gew.-% Schalendicken von 40–50 nm bzw. 250–350 nm festgestellt.

Mithilfe von TEM bestimmten Innendurchmesser der KHK werden von Ergebnissen der Röntgenkleinwinkelstreuung (RKWS) bestätigt (siehe die Hintergrundinformationen). Die RKWS kann darüber hinaus für die Bestimmung der Porenstrukturen genutzt werden und weist den hergestellten Substanzen neben den vom Templat erzeugten Hohlräumen eine poröse Struktur unterhalb von 1 nm nach (hohe q -Werte), die der Schalenporosität zugeordnet wird.

Die Porenanalysen durch Stickstoffsorptionsexperimente weisen ebenfalls eine bimodale Porenverteilung auf. Dabei

lassen sich kleine Poren der Kugelschale und große Poren dem Kugellinnenraum zuweisen. Die Innendurchmesser betragen hier 20–100 nm (siehe die Hintergrundinformationen), was den Schluss zulässt, dass die Gassorptionsexperimente weniger präzise Angaben liefern als die TEM- und RKWS-Analysen. Die durch die unterschiedlichen Methoden ermittelten Porendurchmesser in der Kugelschale variieren zwar ebenfalls, allerdings wird in jedem Fall eine Abhängigkeit der Schalenporenstruktur vom verwendeten Zwillingsmonomer festgestellt (siehe die Hintergrundinformationen). Dabei führt der Einsatz von Monomer 2 laut Stickstoffsorptionsexperimenten zu Poren, die in etwa doppelt so groß sind wie die Poren aus den mit 1 hergestellten Kohlenstoffen. Die Auswertung nach DIN 66135 weist den aus Monomer 1 hergestellten Kohlenstoffen vorwiegend Mikroporen und denen aus Monomer 2 hauptsächlich Mesoporen zu.

Darüber hinaus übt das verwendete Monomer/Templat-Verhältnis einen signifikanten Einfluss auf die Porenstruktur aus. Bei nahezu konstantem Mikroporenvolumen nimmt die Zahl der Mesoporen mit zunehmender Templatmenge zu (Abbildung 3).

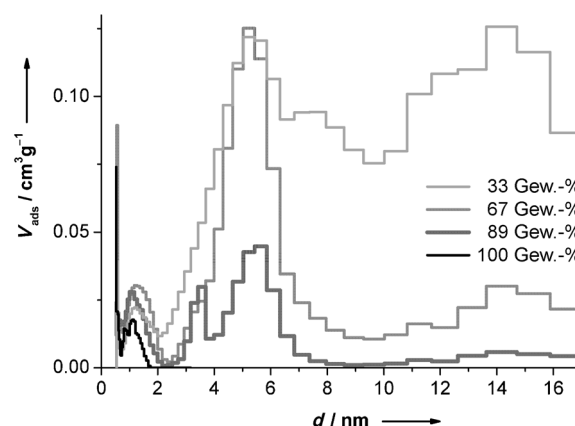


Abbildung 3. Porengrößenverteilung (Histogramm aus DFT-Analyse) der Kohlenstoffe aus templatfreier Zwillingspolymerisation von 1 (100 Gew.-%) und aus der Synthese an Aerosil-300-Partikeln unter Verwendung von 33 Gew.-%, 67 Gew.-%, bzw. 89 Gew.-% Monomer 1.

Im Kohlenstoff des Referenzmaterials aus templatfreier Synthese (100 Gew.-%) werden ausschließlich Mikroporen verzeichnet. Das absolute Volumen dieser Mikroporen ist bei allen Proben nahezu gleich groß während das Volumen der vom Templat erzeugten Hohlräume mit steigendem Templatanteil zunimmt. Die unter Einsatz von Monomer 2 hergestellten KHK zeigen eine ähnliche Abhängigkeit (siehe die Hintergrundinformationen).

Die hergestellten KHK weisen eine große spezifische Oberfläche (690–1370 m² g⁻¹) und große Gesamtporenvolumina (0.49–2.33 cm³ g⁻¹) auf (siehe die Hintergrundinformationen). Bei vergleichbaren KHK^[11d] ($d = 20$ –60 nm) ist die spezifische Oberfläche mit 670 m² g⁻¹ vergleichsweise klein. Das Porenvolumen beträgt dabei 0.93 cm³ g⁻¹, und weder der Innenradius der beschriebenen Hohlkugeln noch die Porengrößenverteilung können eingestellt werden.

Die Morphologie und Porosität der hier erzeugten KHK wird im Wesentlichen während der Polymerisation festgelegt und kann nach der Bildung des Zwillingspolymerisates auf den Templatoberflächen nicht mehr beeinflusst werden. Die Schaleigenschaften können dagegen bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit und des graphitischen Anteils verändert werden. Die Leitfähigkeit der KHK kann im Allgemeinen während des Carbonisierens beeinflusst werden. Je höher die Temperatur, desto höher ist die Leitfähigkeit der KHK, wobei die Schale der KHK laut Röntgenpulverdiffraktogrammen und Raman-Spektren aus amorphem Kohlenstoff besteht (siehe die Hintergrundinformationen).

Es ist des Weiteren möglich die KHK, durch abermaliges Carbonisieren unter Zugabe von FeCl_3 zu graphitisieren. Die ursprüngliche Kugelmorphologie wird durch den FeCl_3 -Zusatz allerdings zerstört. Es entstehen 0.4–1.0 μm große kompakte graphitische Kugeln (siehe die Hintergrundinformationen). Insgesamt bietet die Zwillingspolymerisation an sphärischen Hart-Templaten dadurch die Möglichkeit KHK nach einem modularen Prinzip individuell herzustellen (Abbildung 4).

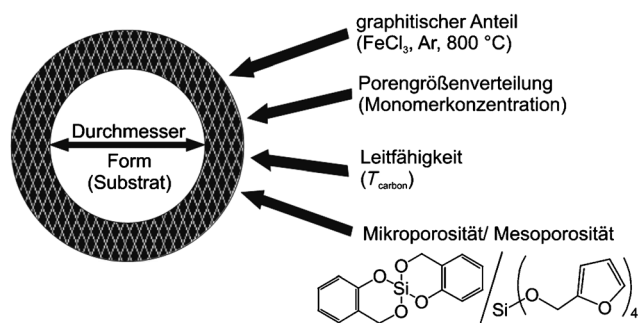


Abbildung 4. Modulares Prinzip zur individuellen Synthese von KHK durch Zwillingspolymerisation an sphärischen Hart-Templaten.

Ausgewählte KHK wurden als Wasserstoffspeicher für eine Anwendung in Brennstoffzellen und als neues Elektrodenmaterial für Lithium-Schwefel-Batterien getestet.

Wasserstoff kann in Form eines komprimierten Gases oder in flüssiger Form gelagert werden; alternativ kann er durch Tieftemperaturadsorption an Materialien mit großen Oberflächen, wie den hergestellten KHK, gespeichert werden.^[16] Wasserstoff-Sorptionsisothermen zeigen, dass der Wasserstoff reversibel in den KHK gespeichert werden kann (siehe die Hintergrundinformationen). Die Wasserstoffaufnahme der untersuchten KHK liegt mit Werten zwischen 1.1 und 1.5 Gew.-% im moderaten Bereich und ist vergleichbar mit Kapazitäten von porösen Polymeren (1.9 Gew.-%).^[17] Die Höchstwerte von mikroporösen Kohlenstoffen (5.1 Gew.-%)^[18] sowie von Metall-organischen Gerüstverbindungen (z.B. MOF-210: 8.6 Gew.-%),^[19] als Spitzenreiter, werden nicht erreicht.

Ein vielversprechenderes Anwendungspotential bieten KHK, die bei 140 °C mit Schwefel verschmolzen und als C-S₈-Hybridmaterialien in Lithium-Schwefel-Batterien getestet wurden. Die hergestellten Elektrodenmaterialien weisen ähnliche Eigenschaften auf, wie von Gao et al.^[20] und von

Archer et al.^[21] beschriebene Systeme, die auf mikroporösen bzw. mesoporösen Kohlenstoffkugeln basieren. Der Schwefel befindet sich sowohl in den Poren als auch auf der Oberfläche der KHK (siehe die Hintergrundinformationen). Die mit Aerosil 300 hergestellten KHK bestehen in Lithium-Schwefel-Batterien durch eine hohe Zyklenstabilität (Abbildung 5).

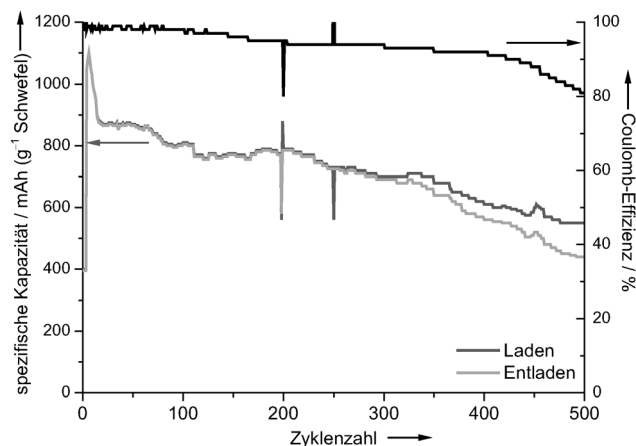


Abbildung 5. Kapazität und Zyklenstabilität einer Li-S-Batterie in der KHK-S₈-Hybride, aus der Reaktion von Monomer **1** (67 Gew.-%) und Aerosil 300, verwendet wurden.

Es wird eine Kapazität von 850 mAh(g⁻¹ Schwefel) erreicht, die nach 500 Zyklen noch 580 mAh(g⁻¹ Schwefel) beträgt. Die Volumenexpansion und -kompression beim Laden bzw. Entladen sowie eine Abschwächung der Adsorptionskräfte zwischen Schwefel und Kohlenstoff können Gründe für die Abnahme der spezifischen Kapazität sein. Dabei ist anzumerken, dass die Anode aufgrund der schnelleren Abnutzung (Dendritenbildung) nach 200 Zyklen gewechselt wurde und die Ausschläge in Abbildung 5 als Präparationsartefakte zu betrachten sind. Dieser Umstand kann ebenfalls zu einer schnelleren Verminderung der spezifischen Kapazität in den folgenden Zyklen führen.

Batterien aus mikroporösem Kohlenstoff, der durch templatfreie Synthese von **1** hergestellt wurde, weisen eine Kapazität von 650 mAh(g⁻¹ Schwefel) auf, die nach 250 Zyklen noch 390 mAh(g⁻¹ Schwefel) beträgt. Die Ergebnisse der ersten Batterietests sind mit aktuellen Arbeiten vergleichbar, in denen zumeist eine Kapazität von 600–1000 mAh(g⁻¹ Schwefel) angegeben und die Messung nach 50 bis 100 Zyklen abgebrochen wird.^[22]

Die Batterietests der vorgestellten Materialien illustrieren das große Potenzial der Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten. Sie ist ein geeignetes Verfahren, um Kohlenstoffmaterialien, je nach Anforderung der Anwendung, gezielt herzustellen. Im Gegensatz zu vergleichbaren Arbeiten auf dem Gebiet der Lithium-Schwefel-Batterie ist es möglich, die Eigenschaften der KHK beliebig zu variieren, wodurch die am besten geeigneten KHK für eine leistungsfähige Lithium-Schwefel-Zelle evaluiert werden können.

Die äußere Form und der Innendurchmesser der KHK sind durch den Einsatz verschiedener Template variabel ein-

stellbar. Die Monomerkonzentration bestimmt die Schichtdicke der Kugelschale und damit die Porengrößenverteilung des Gesamtmaterials, wobei die Art des Monomers die Porenstruktur der KHK-Schale beeinflusst. Tetrafururyloxysilan führt zu KHK mit überwiegend mesoporöser, Spirobi(4H-1,3,2-benzodioxasilin) mit vorwiegend mikroporöser Schale. Damit bietet die Zwillingspolymerisation an Hart-Template einen modularen Ansatz, um eine Vielzahl an KHK herzustellen.

Inwieweit Kohlenstoffe unimodaler Porengrößenverteilung, durch den Einsatz mehrerer Template oder mehrerer Zwillingsmonomere, eingestellt werden können und welche Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen den KHK und daraus hergestellten Batterien bestehen, sowie die verbesserte Elektrodenherstellung, sind Bestandteil laufender Arbeiten.

Eingegangen am 10. Dezember 2012,
veränderte Fassung am 13. Februar 2013
Online veröffentlicht am 25. April 2013

Stichwörter: Kohlenstoffhohlkugeln · Lithium-Schwefel-Batterie · Poröser Kohlenstoff · Zwillingspolymerisation

- [1] a) H. Tamai, T. Sumi, H. Yasuda, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 177, 325–328; b) A. C. Dillon, M. J. Heben, *Appl. Phys. A* **2001**, 72, 133–142.
- [2] a) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, 412, 169–172; b) G. S. Chai, S. B. Yoon, J. H. Kim, J.-S. Yu, *Chem. Commun.* **2004**, 2766–2767; c) S. Ikeda, S. Ishino, T. Harada, N. Okamoto, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, T. Torimoto, M. Matsumura, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7221–7224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7063–7066.
- [3] A. Vinu, M. Miyahara, T. Mori, K. Ariga, *J. Porous Mater.* **2006**, 13, 379–383.
- [4] G. M. Yang, H. W. Tian, X. Wang, W. T. Zheng, *J. Phys. D* **2008**, 41, 195504–195509.
- [5] K. T. Lee, Y. S. Jung, S. M. Oh, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5652–5653.
- [6] S. Han, S. Kim, H. Lim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 58, 131–135.
- [7] a) T. Zheng, J. Zhan, J. Pang, G. Tan, J. He, G. McPherson, Y. Lu, V. John, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2735–2738; b) N. A. Katcho, E. Urones-Garrote, D. Ávila-Brandé, A. Gómez-Herrero, S. Urbonaité, S. Csillag, E. Lomba, F. Agulló-Rueda, A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2304–2309; c) S. Ding, C. Zhang, X. Qu, J. Liu, Y. Lu, Z. Yang, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 1093–1096; d) K. Niwase, T. Homae, K. G. Nakamura, K. Kondo, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 47–50.
- [8] a) F. Su, X. S. Zhao, Y. Wang, L. Wang, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 4413–4419; b) M. Kim, S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, T. Hyeon, J.-S. Yu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 63, 1–9; c) Y. Ni, M. Shao, Y. Tong, G. Qian, X. Wei, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 908–911; d) M. Yang, J. Ma, S. Ding, Z. Meng, J. Liu, T. Zhao, L. Mao, Y. Shi, X. Jin, Y. Lu, Z. Yang, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1633–1639; e) V. V. Kovalevski, A. N. Safronov, *Carbon* **1998**, 36, 963–968; f) S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C.-H. Shin, J.-S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 19–21; g) Y. D. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 886–891; h) R. J. White, K. Tauer, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17360–17363.
- [9] a) B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. H. Yu, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 813–828; b) G. Hu, D. Ma, M. Cheng, L. Liu, X. Bao, *Chem. Commun.* **2002**, 1948–1949; c) J. Liu, M. Shao, Q. Tang, X. Chen, Z. Liu, Y. Qian, *Carbon* **2003**, 41, 1682–1685; d) M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1010–1018; e) Z. L. Wang, J. S. Yin, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 189–192; f) D. Ni, L. Wang, Y. Sun, Z. Guan, S. Yang, K. Zhou, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4319–4323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4223–4227.
- [10] a) Z. Zhi, J. Wang, G. Cui, M. Kastler, B. Schmaltz, U. Kolb, U. Jonas, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1849–1853; b) S. D. X. Yu, Z. Meng, J. Liu, X. Qu, Y. Lu, Z. Yang, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286, 1435–1536; c) N. Liu, W. Xinlu, Y. Wu, L. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **2009**, 158, 79–81; d) L. Chen, R. K. Singh, P. Webber, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 102, 159–170; e) A.-H. Lu, W.-C. Li, G.-P. Hao, B. Spliethoff, H.-J. Bongard, B. B. Schaack, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1659–1662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1615–1618.
- [11] a) Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Carbon* **2001**, 39, 2211–2214; b) Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics* **2002**, 43, 152–153; c) C. Song, J. Du, J. Zhao, S. Feng, G. Du, Z. Zhu, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1524–1530; d) Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. Wu, F. Li, R. Che, Y. Deng, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8159–8163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7987–7991.
- [12] a) A. Stein, Z. Wang, M. A. Fierke, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 265–293; b) T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6644–6664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6496–6515.
- [13] S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8403–8408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8254–8258.
- [14] S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 636–640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 628–632.
- [15] S. Spange, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 781–849.
- [16] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6732–6757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6608–6630.
- [17] M. G. Rabbani, H. M. El-Kaderi, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1650–1653.
- [18] F. Cheng, J. Liang, J. Zhao, Z. Tao, J. Chen, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1889–1895.
- [19] H. Furukawa, N. Ko, Y. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O. Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, 329, 424–428.
- [20] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1531–1537.
- [21] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6026–6030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5904–5908.
- [22] a) G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4462–4467; b) N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10134–10166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9994–10024; c) S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.* **2012**, accepted; d) G. He, X. Ji, L. Nazar, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2878–2883; e) X. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 325–332; f) K. T. Lee, R. Black, T. Yim, X. Ji, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 1490–1496; g) J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. F. Nazar, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3651–3655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3591–3595; h) Y. Yang, G. Yu, J. J. Cha, H. Wu, M. Vosgueritchian, Y. Yao, Z. Bao, Y. Cui, *ACS Nano* **2011**, 5, 9187–9193; i) Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M. F. Toney, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 15387–15394.