



Ultrahydrophile poröse Kohlenstoffmaterialien mit quaderförmiger Morphologie und hoher Wasseraufnahmekapazität**

Guang-Ping Hao, Giovanni Mondin, Zhikun Zheng, Tim Biemelt, Stefan Klosz, René Schubel, Alexander Eychmüller und Stefan Kaskel*

Abstract: Das Interesse an Hochleistungsmaterialien, die direkt Wasserdampf besonders aus der Umgebungsluft entfernen können, ist groß. Hier berichten wir über eine neue Klasse poröser Kohlenstoffquader mit gut ausgeprägten hydrophilen Eigenschaften, bei denen synergetische Effekte zwischen Oberflächenheterogenität und Mikroporenarchitektur maximiert sind. Dies führt mit einer Wasseraufnahmekapazität von bis zu 9.82 mmol g^{-1} bei $P/P_0 = 0.2$ und 25°C (20 % relative Feuchte oder 6000 ppm) zur bis dato besten Bindungsleistung für Luftfeuchte innerhalb der Materialklasse der porösen Kohlenstoffe. Dank ihrer einzigartigen Eigenschaften könnte diese Serie funktionseller Kohlenstoffe als Modellmaterial für Grundlagenuntersuchungen in der Kohlenstoffchemie und der Entwicklung neuer Materialien für die Sorption von Wasserdampf fungieren. Darüber hinaus ist eine Vielzahl weiterer Anwendungen, die eine sehr hohe Hydrophilie und Stabilität sowie hierarchische Porosität erfordern, denkbar.

Poröse Kohlenstoffe sind eine weitverbreitete Klasse poröser Festkörper zur Abscheidung organischer Dämpfe. Wegen ihrer intrinsisch hydrophoben Oberfläche und breiten Mikroporengrößenverteilungen waren sie bisher keine geeigneten Adsorbentien zur Aufnahme von Wasserdampf, besonders von demjenigen aus der Atmosphäre (atmospheric water capture, AWC; Dampfgehalt von ca. 1 % in Luft oder

10000 ppm; von der NASA bereitgestellte Daten^[1]), was wegen der wachsenden Wasserknappheit^[2] sowie neuartiger umweltfreundlicher Energiegewinnungs- und Speichersysteme, wie Adsorptionswärmepumpen,^[3] ein viel diskutiertes Thema ist.

Unter den aktuellen Techniken finden sich hygroskopische Salzlösungen, hydrophile anorganische Festkörper (z. B. Kieselgel und Zeolithe)^[3] sowie Metall-organische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs)^[3,4] mit guten Leistungen in der AWC. Die Effektivität solcher Trockenmittel wird allerdings oft durch ihre kurze Lebensdauer und den hohen Energieverbrauch bei der Regenerierung begrenzt.^[4] Angesichts der hohen Stabilität und leichten Regenerierbarkeit von Kohlenstoffmaterialien gab es intensive Bemühungen, neue funktionelle, kohlenstoffbasierte Materialien durch Oberflächendekoration sowie Meso- und Nanostrukturierung herzustellen. Dennoch wurde bis jetzt noch kein effizientes Wassersorptionssystem aus nanoporösem Kohlenstoff präsentiert. Von besonderem Interesse ist zudem die aktuelle Forschung zum Verständnis grundlegender Prozesse bei der Bildung primärer Wassermolekülcluster während der Adsorption und Speicherung von Wassermolekülen in Nanoporen.^[5]

Experimentell und theoretisch wurde nachgewiesen, dass der Prozess der Wasserspeicherung in Kohlenstoffnanoporen durch zwei Effekte beeinflusst wird: Heteroatom-dekorierte aktive Zentren und die Mikroporenstruktur.^[6] Die Bindung von Wasser bei niedrigen Drücken ($P/P_0 < 0.2$, $P_0 = 3080 \text{ Pa}$ oder 23.1 mmHg bei 25°C) ist von funktionellen Gruppen an der Oberfläche, wie O- oder N-dotierten polaren Zentren, abhängig, welche die Bildung von H-Brücken induzieren und damit eine dichte Wasserphase stabilisieren.^[6f] Obwohl intensiv geforscht wurde, ist die Wasseraufnahmekapazität (z. B. bei 20 % relativer Feuchtigkeit oder 6000 ppm) für nicht funktionalisierte Kohlenstoffmaterialien^[7] $< 1 \text{ mmol g}^{-1}$ und für modifizierte Kohlenstoffe $< 4 \text{ mmol g}^{-1}$.^[8] Mögliche Gründe dafür sind 1) eine zu kleine Zahl H-Brücken bildender aktiver Zentren zur Förderung der Entstehung eines H-Brückennetzes zwischen den Porenwänden des Kohlenstoffs und der Wasserphase und 2) eine unpassende Mikroporengröße, die es nicht ermöglicht, H-Brücken zwischen Wassernestern an gegenüberliegenden Porenwänden zu bilden, was lediglich zu dünnen Wasserschichten statt einer vollständig gefüllten Pore führt. Eine weitere Hürde besteht darin, gleichzeitig hohe Mikroporosität und große Mengen an Heteroatom-dotierten aktiven Zentren zu erzielen, da sich diese beiden Parameter normalerweise gegenläufig entwickeln: Eine erhöhte Pyrolysetemperatur führt z. B. zu hohen

[*] Dr. G.-P. Hao, G. Mondin, T. Biemelt, Prof. S. Kaskel

Institut für Anorganische Chemie

Technische Universität Dresden

Bergstraße 66, 01062 Dresden (Deutschland)

E-Mail: Stefan.Kaskel@chemie.tu-dresden.de

Dr. Z. Zheng

Departement für Materialwissenschaft

ETH Zürich (Schweiz)

S. Klosz, Prof. A. Eychmüller

Institut für Physikalische Chemie

Technische Universität Dresden (Deutschland)

R. Schubel

Professur für Makromolekulare Chemie

Technische Universität Dresden (Deutschland)

Prof. S. Kaskel

Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS

Winterbergstraße 28, 01277 Dresden (Deutschland)

[**] Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch die Alexander von Humboldt-Stiftung und die DFG. Außerdem sei A. Brünner für die Anfertigung der SEM-Aufnahmen (Abbildung 1 b,c), J.-Q. Mu für das Zeichnen der 3D-Grafik in Abbildung 3 b sowie M. Oschatz, W. Nickel und V. Bon für hilfreiche Diskussionen gedankt.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409439> zu finden.

Mikroporenvolumina, aber stark verringerten Mengen an Heteroatomen an der Oberfläche.^[9]

Hier berichten wir von einer neuen Klasse poröser Kohlenstoffquader (porous carbon cuboids, PCCs) mit ungewöhnlich guter Hydrophilie, die durch Einstellen der Oberflächenheterogenität und Mikroporenarchitektur erhalten werden und infolgedessen mit bis zu 9.82 mmol g^{-1} bei $P/P_0 = 0.2$ und 25°C die beste Wasseraufnahmeleistung in der Gruppe der porösen Kohlenstoffmaterialien zeigen. Strukturell zeichnet sich PCC durch eine enge Größenverteilung von Mikroporen um 7.6 \AA Durchmesser und chemisch durch eine unerwartet hohe Zahl von Heteroatom-dekorierten aktiven Zentren mit N/C- und O/C-Verhältnissen bis zu 1:5 bzw. 2:5 aus. Sogar nach einer Pyrolyse bei 1000°C unter Argon bleibt die hohe Oberflächenheterogenität zu 66 % erhalten, und die Wasseraufnahmekapazität beträgt immer noch bis zu 5.80 mmol g^{-1} – ebenfalls ein Rekordwert unter den porösen Kohlenstoffmaterialien, auch wenn die spezifische Oberfläche in diesem Fall bei nur $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ liegt.

Das Kohlenstoffmaterial wird durch eine schnelle Koordination (30 s; Video S1) von 4,4'-Bipyridin an Cu^{II} -Ionen in Gegenwart des Triblockcopolymers F127 in einer Wasser/Ethanol-Lösung und anschließendes Abtrennen des Präzipitats durch Zentrifugation erhalten (Abbildung 1a). F127 wurde zum Erhalt eines fein dispergierten Produktkolloids genutzt. Während der schnellen Reaktion koordiniert das freie Elektronenpaar des im heterocyclischen 4,4'-Bipyridin befindlichen Stickstoffatoms an ein Kupferkation.^[10]

Dies führt zur Bildung eines Koordinationspolymers mit der theoretischen Zusammensetzung $\text{CuC}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$. Bei der anschließenden Pyrolyse trennen sich die Kupferionen von dem Stickstoff-haltigen Rückgrat, während die Carbonisierung des Materials fortschreitet, wobei die stickstoffhaltigen Heterocyclen miteinander in Wechselwirkung treten und sich um die zurückgebliebene Kupferspezies stapeln. Mikroporosität wird danach etabliert, indem die Kupferspezies mit einer oxidierenden Säure wie 4 M HNO_3 herausgewaschen wird. Gleichzeitig wird dadurch eine große Zahl von Sauerstoff-haltigen funktionellen Gruppen eingeführt.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Aufnahmen (Abbildung 1b,c) der einheitlichen und hierarchisch porösen Kohlenstoffquader PCC-1, die bei 500°C carbonisiert wurden, zeigen eine irreguläre Aggregation und Aufsichtung, die mit einer sehr rauen Oberfläche und vielen makroporösen Löchern, die verteilt über das gesamte Partikel vorkommen, verbunden ist. Die in Abbildung 1d,e dargestellten Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen illustrieren die amorphe Struktur von PCC-1. Kurze einheitliche Graphen-Multischichten mit einer Dicke von 2–

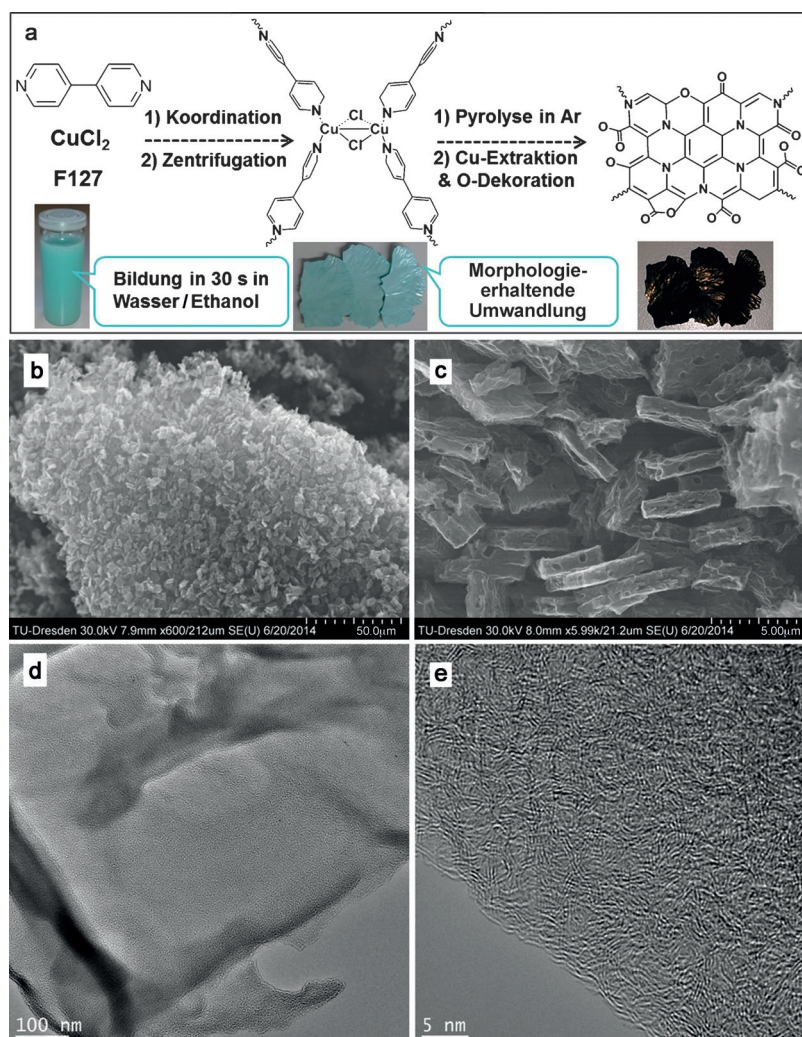


Abbildung 1. a) Synthese der porösen Kohlenstoffquader; b,c) SEM- und d,e) TEM-Aufnahmen von PCC-1 mit niedriger und hoher Auflösung.

3 nm sind zufällig gepackt und miteinander verknüpft. Zwischen ihnen befindet sich eine Vielzahl von Mikroporen.

Stickstoffphysisorptionsmessungen (Abbildung 2a) wurden durchgeführt, um die Porenstruktur von PCC-1 zu bewerten. Die Typ-I-Isotherme verdeutlicht die mikroporösen Eigenschaften des Materials. Der abrupte Anstieg bei Relativdrücken von $P/P_0 > 0.9$ ist charakteristisch für enthaltene Makroporen, was die Beobachtungen aus den SEM-Aufnahmen untermauert. Weiterhin zeigt die halblogarithmische Auftragung der Isotherme (Abbildung S1a in den Hintergrundinformationen), dass die Füllung der Mikroporen mit Stickstoffmolekülen in einem sehr engen Relativdruckbereich erfolgt ($P/P_0 \approx 2 \times 10^{-5}$), was für eine Vielzahl von Mikroporen mit enger Größenverteilung spricht. Die mithilfe der Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Theorie ($0.05 < P/P_0 < 0.18$) ermittelte spezifische Oberfläche beträgt $826 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Gesamtporenvolumen bei $P/P_0 = 0.9$ $0.45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Das Maximum der Porengrößenverteilung basierend auf der nicht lokalisierten Dichtefunktionaltheorie (non localized density functional theory, NLDFT) liegt bei ca. 7.6 \AA . Dessen Zuverlässigkeit wird wiederum durch die gute Übereinstim-

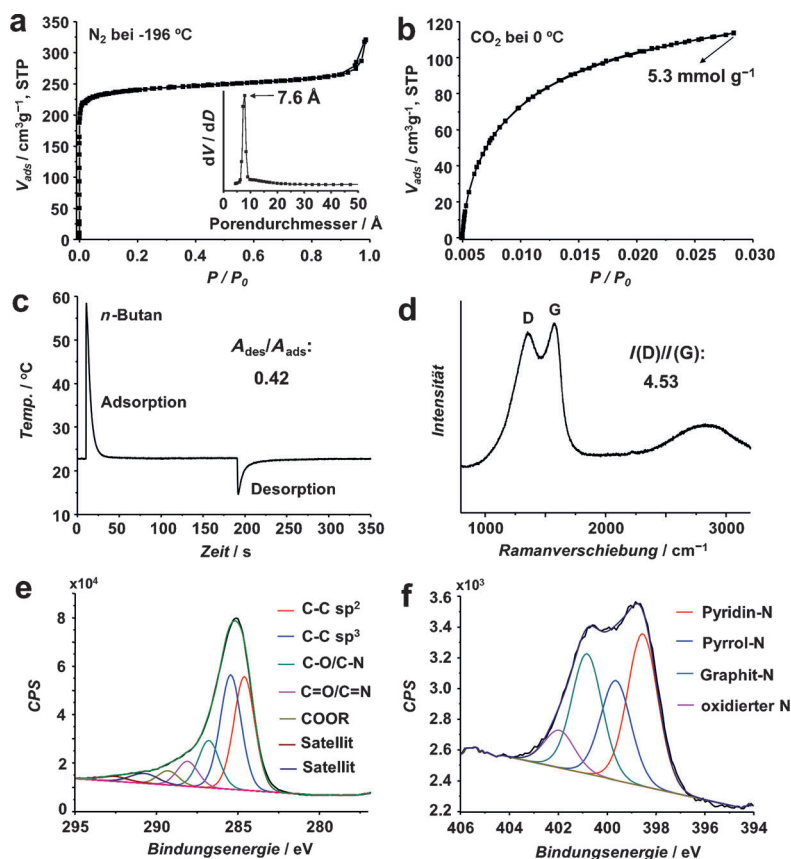


Abbildung 2. Strukturelle Charakterisierung von PCC-1: a) N₂-Isotherme und die dazugehörige Porengrößenverteilung (Einschub); b) CO₂-Sorption bei 0 °C; c) Kinetikabschätzung mit der InfraSORP-Technik durch die Nutzung von *n*-Butan als Sondenmolekül; d) Ramanspektrum; e) und f) XPS-Spektren des C1s- bzw. N1s-Niveaus.

mung der mit der NLDFT-Theorie unter Nutzung eines Schlitzporenmodells für Kohlenstoffoberflächen simulierten Adsorptionsisotherme mit den experimentellen Daten (Abbildung 1b) untermauert. Der mikroporöse Charakter des Materials wird weiterhin durch die Aufnahme von großen Mengen CO₂ (5.3 mmol g⁻¹; Abbildung 2b) bei 0 °C bestätigt, was sich mit den Stickstoffphysisorptionsdaten und den TEM-Beobachtungen deckt.

Die InfraSORP-Technik, bei der ein Infrarotsensor direkt den Temperaturanstieg des Adsorbens infolge der freiwerdenden Adsorptionswärme beim Überströmen des Materials mit einem Testgas (typischerweise *n*-Butan bei 1 bar) detektiert, wurde verwendet, um Informationen über die Sorptionskinetik von PCC-1 zu erlangen (Abbildung 2c).^[11] Ein scharfer Temperaturanstieg geht mit der Adsorption von *n*-Butanmolekülen in den Mikroporen einher. Diese weisen ein höheres Adsorptionspotenzial als größere Poren auf. Für PCC-1 können nur 42 % der adsorbierten Moleküle durch das Überströmen mit Inertgas für eine Dauer von 120 s desorbiert werden. Dies entspricht einem viel geringeren Wert als bei nichtdotierten Kohlenstoffen mit ähnlichen Porengrößenverteilungen^[12] und verdeutlicht den stark ausgeprägten Bindungseffekt der mit Heteroatomen dekorierten Mikroporen, was zusätzlich durch die gleichbleibende Leistung über zehn aufeinanderfolgende Zyklen bestätigt wird (Abbildung S2).

Das Ramanspektrum von PCC-1 (Abbildung 2d) enthält zwei Maxima um 1578 (G-Bande) und 1357 cm⁻¹ (D-Bande). Die G-Bande bei 1578 cm⁻¹ wird durch die symmetrische Valenzschwingung aller sp²-hybridisierten C-Atome hervorgerufen, wohingegen die D-Bande bei 1357 cm⁻¹ den Schwingungen der sp²-hybridisierten C-Atome in Ringen zugeordnet wird, was in direktem Zusammenhang mit Defekten oder Fehlorderungen steht.^[13] Das I_D/I_G-Intensitätsflächenverhältnis beträgt 4.53 für PCC-1 (Angleichungsdetails sind in Tabelle S2 enthalten) und veranschaulicht damit die Natur und die Gegenwart zahlreicher Defekte infolge des hohen Grades an N- und O-Atomdotierung.

Die chemische Oberflächenzusammensetzung und der Zustand der in den PCCs enthaltenen Elemente wurden mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht (Tabelle 1, Abbildung 2e,f und Abbildungen S3–6), während die Bestimmung der Gesamtzusammensetzung durch Elementaranalyse erfolgte (Tabelle 1). Die Maxima bei 285, 399 und 532 eV für PCC-1 können den drei Signalen für C1s, N1s und O1s zugeordnet werden und spiegeln einen Gehalt von 60 At.-% C, 14 At.-% N und 26 At.-% O wider. Das N/C-Verhältnis beträgt 0.23 und ist damit sogar höher als im 4,4'-Bipyridinmolekül (N/C = 0.2), was eine hohe Überföhrungsrate des Stickstoffs während der Pyrolyse anzeigt. Das Verhältnis von sp²- (34.1 %) zu sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen ist nahezu 1:1, und der Gehalt an C-Atomen, die an N- oder O-Atome gebunden sind, ist > 30 %. Diese

Befunde untermauern die amorphe und sehr heterogene Natur von PCC-1, wie schon durch die Interpretation der ramanspektroskopischen Daten geschlussfolgert wurde. Zusätzlich beträgt der Gehalt der an sp²-C-Atome gebundenen N-Atome in einer Graphenschicht für Pyridin-N und Pyrrol-N 37.2 bzw. 24.3 % und der Gehalt an graphitischen N-Atomen, an die jeweils drei sp²-C-Atome gebunden sind, ist zu 29.3 % bestimmt worden. Der Stickstoff in diesen Positionen hat ein freies Elektronenpaar, was ihn hydrophil macht

Tabelle 1: Oberflächen- und Gesamtzusammensetzung der porösen Kohlenstoffquader.

	Oberfläche ^[a]				gesamt ^[b]			
	Atom-% C	Atom-% N	Atom-% O	(N + O)/C	Atom-% C	Atom-% N	Atom-% O	(N + O)/C
PCC-1	60	14	26	0.67	61	13	27	0.64
PCC-2	62	13	25	0.61	66	11	23	0.51
PCC-3	65	11	24	0.54	70	9	21	0.42

[a] Oberflächenzusammensetzung, basierend auf den XPS-Spektren in den Abbildungen S3–S5. [b] Gesamtzusammensetzung, basierend auf der Elementaranalyse und von Gewichtsprozent in Atomprozent umgerechnet. Der O-Gehalt wurde durch Differenzbildung ermittelt: 100 % – C % – N %. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Wasserstoffgehalt nicht mit in die Berechnung einbezogen. PCC-1, PCC-2 und PCC-3 wurden bei 500, 700 und 1000 °C carbonisiert.

und die Bildung von Wassernestern über H-Brücken induziert.^[14] Der Gesamtgehalt an C-, N- und O-Atomen beläuft sich auf 61, 13 bzw. 27% für PCC-1. Diese Werte liegen sehr nah an der Oberflächenzusammensetzung und verdeutlichen die einheitliche Verteilung der Atome über die gesamte Probe. Überraschenderweise sind die N/C- und O/C-Verhältnisse nach der Pyrolyse bei 700 °C (PCC-2) immer noch größer als 0.17 und 0.34 (N- und O-Gehalt von 11 und 23 %) und sogar größer als 0.13 und 0.29 (N- und O-Gehalt von 9 und 21 %) nach einer Pyrolyse bei 1000 °C (PCC-3) (Tabelle 1, Abbildungen S4 und S5). Diese Werte übertreffen jene anderer synthetischer Kohlenstoffe nach einer Pyrolyse bei 1000 °C.^[15]

Aus thermodynamischer und kinetischer Sicht sollte die Wasseraufnahme bei niedrigen Drücken in hohem Maße von der N- und O-dekorierten Oberfläche, die sich durch zahlreiche Mikroporen mit enger Größenverteilung und eine hierarchische Morphologie auszeichnet, profitieren. Die Wasserphysorptionsisothermen (Abbildung 3a) zeigen die bereitwillige Aufnahme von Wasser bis $P/P_0=0.2$, verbunden mit einer enormen Kapazität von 9.82 mmol g^{-1} . Dieser Wert überragt jene der weitverbreiteten, teilweise kommerziell erhältlichen und gut charakterisierten Kohlenstoffmaterialien, die normalerweise vernachlässigbare Mengen an Wasser bei diesen niedrigen Relativdrücken adsorbieren. Zum Beispiel werden für BPL Werte $<0.04 \text{ mmol g}^{-1}$ und NC100 $<1 \text{ mmol g}^{-1}$ erhalten.^[7a,b] Kohlenstoffnanoröhren und aus Carbiden abgeleitete Kohlenstoffe erreichen Werte $<0.2 \text{ mmol g}^{-1}$ bzw. $0.04\text{--}0.2 \text{ mmol g}^{-1}$.^[7f] Sogar hochporöser modifizierter Kohlenstoff, wie N-dotierte Kohlenstoffnanofasern, erreicht nicht mehr als $2\text{--}4 \text{ mmol g}^{-1}$,^[7a,8a] genauso wie O-angereicherter poröser Kohlenstoff ($<4.4 \text{ mmol g}^{-1}$) und synthetische Kohlenstoffe ($<2 \text{ mmol g}^{-1}$)^[8] (Tabelle S1). Zu unserer Überraschung weist PCC-1 vor dem Herauswaschen der Kupferspezies trotz der schlecht entwickelten Porosität (BET-Oberfläche: $58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Porenvolumen: $0.06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, Abbildung S7b) eine Wasseraufnahmekapazität von 3.0 mmol g^{-1} bei $P/P_0=0.2$ (Abbildung S7a) auf. Dies bestätigt die hohe Polarität seiner Mikroporenwände.

Bemerkenswerterweise wurden für PCC-1 13 Wassermoleküle berechnet, die pro nm^3 Mikroporenvolumen eingefangen werden, während eine Anlagerung von sieben Wassermolekülen je nm^2 Oberfläche stattfindet (Abbildung 3b). Diese Werte demonstrieren die hohe Effektivität der sehr heterogenen Mikroporenoberfläche als „Wasserreservoir“. Auf 100 Kohlenstoffatome kommen 60 N- oder O-dotierte, auf molekularer Ebene verteilte, aktive Zentren vor. Des-

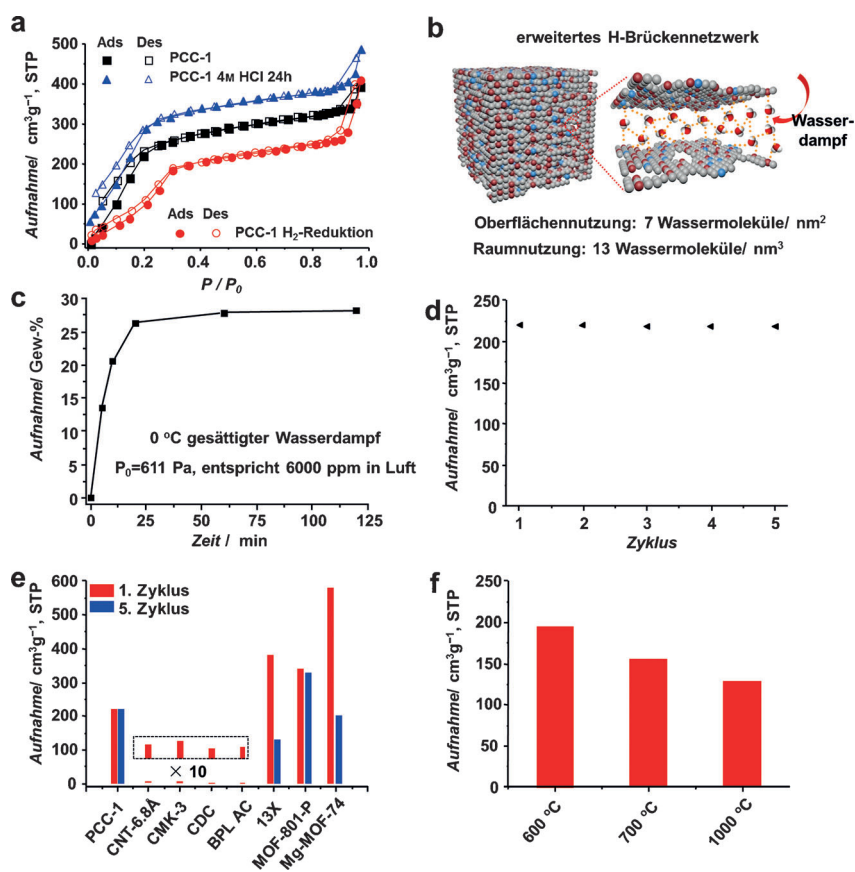


Abbildung 3. Wasseraufnahme: a) H₂O-Adsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptionsisothermen (leere Symbole) bei 25 °C für PCC-1, PCC-1 nach einer H₂-Reduktion bei 500 °C für 3 h und PCC-1 nach Tauchen in 4 m HCl Lösung bei 25 °C für 24 h (vertikaler Versatz um $50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$); b) Schemata der Niederdruckerfassung von Wasser in den PCC-Mikroporen: intermolekulare H-Brücken und H-Brücken zwischen der Wasserphase und den Porenwänden des Kohlenstoffs; c) zeitaufgelöste Wasseradsorption bei 0 °C; d) 5 Zyklen der Wassersorption in PCC-1 bei 25 °C und $P/P_0=0.2$; e) Vergleich der Wasseraufnahme von PCC-1 mit der anderer Hochleistungsmaterialien aus der Literatur, z. B. CNT-6.8 Å,^[7d] CMK-3,^[7e] CDC,^[7f] BPL AC,^[7a] Zeolith 13X,^[4b] MOF-801-P^[4b] und Mg-MOF-74;^[4b] f) Wasseradsorptionskapazität bei $P/P_0=0.2$ und 25 °C der bei 600, 700 und 1000 °C carbonisierten PCCs.

wegen ist ein „physikalisches Bild“ vorstellbar, in dem viele H-Brücken zur dotierten Kohlenstoffoberfläche für eine Stabilisierung der Wasserphase sorgen, die wiederum ein erweitertes H-Brückennetzwerk bildet. Des Weiteren wurde PCC-1 einer H₂-Reduktion bei 500 °C ausgesetzt, die einen Großteil der am Rand befindlichen funktionellen Gruppen entfernt. Auf diese Weise lässt sich ein Beitrag von bis zu 50 % der stabilen Heterogenität (hauptsächlich graphitischer Stickstoff, gebunden in den Graphenschichten) zur Wasseraufnahme bei $P/P_0=0.2$ abschätzen, indem die Wasserisothermen von PCC-1 vor und nach der Reduktion verglichen werden (Abbildung 3a). Die reichlich vorhandenen, einheitlich großen Mikroporen verstärken außerdem die Dispersionswechselwirkungen zwischen der Wasserphase und den Porenwänden.^[6g] Zusammen tragen diese Faktoren zur vollständigen Nutzung der Porosität der PCCs bei. Die Wasserbindedinetik wurde bei 0 °C mit einer gravimetrischen Methode (Abbildung S8) getestet. Die Adsorption von Wasser erfolgt in den ersten 30 min und erreicht dann das Gleichgewicht bei einer aufgenommenen Wassermenge von

27.9 Gew.-% (15.5 mmol g^{-1} ; Abbildung 3c), was auf eine rasche Adsorptionskinetik schließen lässt.

Außer einer hohen Kapazität und schnellen Kinetik ist für die Anwendung als Atmosphärenwasserrezeptor auch eine dauerhafte Haltbarkeit der festen Trockenmittel erforderlich. Wie erwartet ist die Wasseraufnahmekapazität nach fünf Gleichgewichts-Adsorptions-Desorptions-Zyklen vollständig stabil (Abbildung 3d). Diese hervorragende Leistung ist einzigartig unter den bislang untersuchten Kohlenstoffmaterialien, wie den aktivierten Kohlen,^[7a,b] den CNTs,^[7c,d] dem mesoporösen Kohlenstoff CMK-3^[7e] sowie aus Carbiden erhaltenen Kohlenstoffen.^[7f] Außerdem ist sie den Leistungen von Zeolithen und vielen MOFs (insbesondere hinsichtlich der Zyklenstabilität) überlegen und sogar vergleichbar mit derjenigen der bis dato am besten geeigneten MOFs, wie MOF-801-P.^[4b] Die hervorragende Stabilität von PCC-1 wird weiterhin durch konstante Leistungen über 20-Adsorptions-Desorptions-Zyklen bei 0 °C (Abbildung S9) untermauert. Mehr als 95 % der Kapazität können durch einstündige Regeneration bei 100 °C im Vakuum oder zweistündige Regeneration im Argonstrom von 40 mL min^{-1} bei 80 °C wiederhergestellt werden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die bemerkenswerte chemische und thermische Stabilität der PCC-Materialien. Zum Beispiel weist PCC-1 nach einer 24-stündigen Umsetzung mit 4 M HCl-Lösung eine Wasseraufnahmekapazität von 10.4 mmol g^{-1} bei $P/P_0=0.2$ auf, was sogar einen größeren Wert als für PCC-1 darstellt (Abbildung 3a). Die Wasserbindekcapazität bei $P/P_0=0.2$ beläuft sich auf 88, 72 und 59 % bei Proben, die mit erhöhten Pyrolysetemperaturen von 600, 700 und 1000 °C synthetisiert wurden (Abbildung 3f, Abbildung S10). Während sich die Morphologie nur unmerklich ändert (Abbildungen S11 und 12), nehmen spezifische Oberfläche und Porosität deutlich infolge des höheren Grades an Graphitisierung ab (Abbildungen S13 und S14, Tabelle S2). Zum Beispiel wurde eine 67-prozentige Reduktion der Oberfläche nach der Pyrolyse bei 1000 °C von $826 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt. Durch den Vergleich des Verlustes an Porosität (67 %) und der restlichen Wasserspeicherkapazität (59 %, 5.8 mmol g^{-1}) wird die wichtige Rolle der N- und O-dotierten aktiven Zentren weiter hervorgehoben. Zusätzlich ist es möglich, die Mikrostruktur der PCC-Serie ohne großen Aufwand von mikrometergroßen Kohlenstoffquadern zu dreidimensionalen Netzwerken in der Form von Dünnschichten oder Monolithen mit enorm verkürzten Grundbausteinen (100–200 nm) zu verändern, wobei die Wasserbindefähigkeiten erhalten oder sogar verbessert werden (Abbildungen S15 und S16).

Wir haben hier eine neue Klasse sehr hydrophiler, poröser Kohlenstoffquader vorgestellt, die durch Bildung eines unporösen Koordinationspolymers mit anschließender Carbonisierung synthetisiert wurden. Die PCCs zeichnen sich durch eine hohe Dichte von Mikroporen mit enger Größenverteilung und Oberflächenheterogenität aus. Aus diesen Eigenschaften resultieren eine für Kohlenstoffmaterialien ungewöhnlich hohe und schnelle Wasseraufnahme sowie eine hohe Zyklenstabilität bei der Bindung von großen Mengen an Wasserdampf bei geringen Umgebungskonzentrationen, die mit der Stabilität der bis dato besten Kandidaten aus der Gruppe der hochmikroporösen sowie der mit vielen funk-

tionellen Gruppen ausgestatteten MOFs vergleichbar ist. Wir glauben, dass diese einzigartige Klasse von funktionellen Kohlenstoffmaterialien von großer Bedeutung für das fundamentale Verständnis der Kohlenstoffchemie ist, ebenso wie für die Weiterentwicklung neuer Materialien zur Aufnahme von Wasser aus Luft bei niedrigen Drücken und für weitere Applikationen, die sehr hydrophile Oberflächen erfordern. Außerdem könnte sich aus PCC-1 ein hochwertiges Katalysatorträgermaterial für die Imprägnierung aus wässrigen Lösungen mit hohen Affinitäten zu geladenen Metallvorstufen entwickeln lassen.

Wegen der einzigartigen Oberflächenhydrophilie und -chemie, der enormen Zahl an Heteroatomen und der großen Dichte an gleichförmigen Mikroporen wird das aus dem Koordinationsnetzwerk erhaltene, neuartige PCC-Material in nachfolgenden Veröffentlichungen DUT-108 (DUT = Dresden University of Technology) genannt werden. In diesen Folgearbeiten soll die Nutzung als metallfreier Katalysator für die in Brennstoffzellen ablaufende Sauerstoffreduktionsreaktion, als Katalysatorträger oder als Adsorptionsmaterial in Wärmepumpen untersucht werden.

Eingegangen am 25. September 2014,
veränderte Fassung am 3. November 2014
Online veröffentlicht am 17. Dezember 2014

Stichwörter: Dotierung · Kohlenstoff · Mikroporöse Materialien · Stickstoff · Wasserdampferfassung

- [1] NASA Earth Fact Sheet: <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>.
- [2] a) E. Kang, G. S. Jeong, Y. Y. Choi, K. H. Lee, A. Khademhosseini, S. H. Lee, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 877–883; b) H. Yang, H. Zhu, M. M. R. M. Hendrix, N. J. H. G. M. Lousberg, G. de With, A. C. C. Esteves, J. H. Xin, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1150–1154.
- [3] a) S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2625–2634; b) S. G. Wang, R. Z. Wang, X. R. Li, *Renewable Energy* **2005**, *30*, 1425–1441.
- [4] a) P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325–330; b) H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381.
- [5] a) S. Han, M. Y. Choi, P. Kumar, H. E. Stanley, *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 685–689; b) H.-J. Wang, X.-K. Xi, A. Kleinhammes, Y. Wu, *Science* **2008**, *322*, 80–83; c) M. H. Factorovich, E. G. Solveyra, V. Molinero, D. A. Scherlis, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16290–16300; d) T. Ohba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8032–8036; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8170–8174; e) O. Byl, J.-C. Liu, Y. Wang, W.-L. Yim, J. K. Johnson, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12090–12097.
- [6] a) L. Cossarutto, T. Zimny, J. Kaczmarczyk, T. Siemieniowska, J. Bimer, J. V. Weber, *Carbon* **2001**, *39*, 2339–2346; b) N. Qi, M. D. LeVan, *Carbon* **2005**, *43*, 2258–2263; c) D. D. Do, S. Junpirom, H. D. Do, *Carbon* **2009**, *47*, 1466–1473; d) P. Lodewyckx, *Carbon* **2010**, *48*, 2549–2553; e) T. Horikawa, N. Sakao, T. Sekida, J. Hayashi, D. D. Do, M. Katoh, *Carbon* **2012**, *50*, 1833–1842; f) H.-J. Wang, A. Kleinhammes, T. P. McNicholas, J. Liu, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8474–8480; g) J.-C. Liu, P. A. Monson, *Langmuir* **2005**, *21*, 10219–10225.
- [7] a) P. D. Sullivan, B. R. Stone, Z. Hashisho, M. J. Rood, *Adsorption* **2007**, *13*, 173–189; b) Ref. [6a]; c) T. Ohba, H. Kanoh, K.

- Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1560–1562; d) Y. Tao, H. Muramatsu, M. Endo, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1214–1215; e) M. Thommes, J. Morell, K. A. Cychosz, M. Fröba, *Langmuir* **2013**, *29*, 14893–14902; f) M. Rose, E. Kockrick, I. Senkovska, S. Kaskel, *Carbon* **2010**, *48*, 403–407.
- [8] a) Y. Bai, Z.-H. Huang, F. Kang, *Carbon* **2014**, *66*, 705–712; b) Ref. [6 f]; c) M. Thommes, C. Morlay, R. Ahmad, J. P. Joly, *Adsorption* **2011**, *17*, 653–661.
- [9] a) A. Aijaz, N. Fujiwara, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6790–6793; b) G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian, A.-H. Lu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 853–857.
- [10] a) K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* **2006**, 4169–4179; b) J. Y. Lu, B. R. Cabrera, R.-J. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4608–4611.
- [11] a) M. Leistner, W. Grählert, S. Kaskel, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 747–752; b) P. Wollmann, M. Leistner, W. Graeert, O. Throl, F. Dreisbach, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149*, 86–94.
- [12] W. Nickel, M. Oschatz, M. von der Lehr, M. Leistner, G.-P. Hao, P. Adelhelm, P. Müller, B. M. Smarsly, S. Kaskel, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12703–12707.
- [13] a) A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107; b) G.-P. Hao, F. Han, D.-C. Guo, R.-J. Fan, G. Xiong, W.-C. Li, A.-H. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10303–10311.
- [14] T. Matsuoka, H. Hatori, M. Kodama, J. Yamashita, N. Miyajima, *Carbon* **2004**, *42*, 2346–2349.
- [15] a) L. Zhang, Z. Su, F. Jiang, L. Yang, J. Qian, Y. Zhou, W. Lia, M. Hong, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6590–6602; b) L. Sun, C. Tian, Y. Fu, Y. Yang, J. Yin, L. Wang, H. Fu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 564–574; c) G.-P. Hao, Z.-Y. Jin, Q. Sun, X.-Q. Zhang, J.-T. Zhang, A.-H. Lu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3740–3747.