

Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen durch ionothermale Karbonisierung von gewöhnlichen Lösungsmitteln und Lösungen**

Yuanqin Chang, Markus Antonietti und Tim-Patrick Fellinger*

Abstract: Eine Kombination aus Ionothermal synthese und Heißinjektionstechnik führte zu aus Lösungsmitteln erzeugten neuartigen Kohlenstoff nanostrukturen. Bei kontrollierter Zugabe von gewöhnlichen Lösungsmitteln zu heißer Zinkchloridschmelze entstanden sphärische, schichtartige oder verzweigt-nanofaserige Nanopartikel mit erstaunlich hoher Kohlenstoffeffizienz. Die Verwendung Heteroatom-haltiger Lösungsmittel hatte die Herstellung von Kohlen mit Dotierungsgraden von bis zu 14 Gew.-% Stickstoff und 13 Gew.-% Schwefel zur Folge. Hohe Oberflächen und große Porenvolumina der Lösungsmittelkohlen von $>1666\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und $2.80\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ sowie CO_2 -Absorptionskapazitäten von 4.13 mmol g^{-1} bei 273 K und 1 bar konnten erhalten werden. Die neuartige Methode ließ sich nicht nur auf reine Kohlen anwenden, sondern wurde zudem auf die Herstellung von Nanokompositmaterialien aus Kohlenstoff und anorganischen Verbindungen ausgeweitet. ZnS@C , Ni@C und Co@C wurden erfolgreich mit der „kinderleichten“ Methode hergestellt. Das Ni@C -Nanokomposit eignet sich zur elektrokatalytischen Wasserspaltung, vergleichbar zu kommerziellen Edelmetallkatalysatoren.

Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien sind aufgrund ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften, darunter elektrische Leitfähigkeit, chemische Stabilität und einmalige Morphologien (große Oberflächen und Porositäten), eine bedeutende Materialklasse in einer Vielzahl von Prozessen wie Absorption, Stofftrennung, Energieumwandlung und -speicherung.^[1] Typischerweise werden Kohlenstoff nanostrukturen in Feststoffsynthesen erhalten. Da die Karbonisierung hohe Temperaturen, oder genauer Pyrolysebedingungen, benötigt, werden Ausgangsmaterialien niedriger Volatilität verwendet. Feststoffsynthesen haben allerdings stets den Nachteil eingeschränkten Stofftransports und mangelnder reorganisierender Dynamik, sodass im Wesentlichen ungeordnete, aber auch heterogene Produkte erhalten werden. Diesem Umstand lässt sich durch Gasphasensynthesen bekommen, und nicht nur Fullerene,^[2] Nanoröhren^[3] und Graphene,^[4] sondern auch kolloidale Kohlen-

stoffspezies wie Druckerfarbstoffe oder Leitruße lassen sich auf diese Art herstellen.^[5] Allerdings haben auch Gasphasenprozesse ihre spezifischen Nachteile, wie niedrige räumliche und zeitliche Ausbeuten sowie schlechte Wärmeübertragung und Temperaturkontrolle.

Ein nasschemischer Weg zu Kohlenstoffmaterialien in Lösung und unter pyrolytischen Bedingungen könnte so manches der zuvor genannten Probleme lösen, zumal sehr viele andere Nanomaterialien wie Metall- oder Metallchalcogenid-Nanopartikel^[6] mittels Keimbildung- und Wachstumsmechanismen z.B. per Heißinduktionstechnik hergestellt werden.^[7] Derart aus organischen Substanzen hergestellte Nanostrukturen können ebenfalls in Kohlenstoffe umgewandelt werden, wobei in einem ersten Schritt die gewünschte Morphologie aus den organischen Vorläufern realisiert wird (z.B. durch Resorcinol-Formaldehyd-Polykondensation^[8] oder hydrothermale Karbonisierung^[9]) und anschließend die Umwandlung in Kohlenstoff erfolgt.

Typische karbonisierbare Polymere sind Poly(acrylnitril),^[10] Resorcinol-Formaldehyd-Harz,^[8] Poly(furfurylalkohol),^[11] Polyanilin^[12] sowie Naturstoffe wie Chitosan^[13] oder Zellulose.^[14] Von wesentlichem Nachteil ist hierbei, dass Stoffverluste und hohe Oberflächenspannung zu einem signifikanten Schrumpfen der finalen Kohlenstoffstrukturen führen.^[15] Eine ideale nasschemische Technik sollte die erwünschten Nanostrukturen direkt und stabil in einem Schritt ermöglichen.

Kürzlich haben wir eine neue nasschemische Syntheseroute für Kohlenstoff nanostrukturen mit hohen Oberflächen und Aerogel-artiger Morphologie mittels anorganischen Salzsämlzen vorgestellt.^[16] Die anorganischen Salzsämlzen oder auch Fluxe dienen zunächst als unkonventionelles Lösungsmittel und wirken dann bei fortschreitender Karbonisierung zudem als Porogen, während der entstehende Kohlenstoff sich temperaturbedingt zunehmend mechanisch gegen mögliche Schrumpfung stabilisiert. Die resultierenden Kohlenstoffe können anschließend einfach durch wässrige Aufarbeitung erhalten werden. Geeignete Präkursoren für die Synthese sollten 1) thermisch stabil und nicht-flüchtig sein, mindestens bis hin zum Schmelzpunkt der anorganischen Salze, 2) mischbar mit oder löslich in der Salzsämlze sein und 3) karbonisierbar sein. Bisher wurde dies nur mit ausgewählten ionischen Flüssigkeiten^[17] und Glukose^[18] erreicht.

Mit dem Anspruch, Kohlenstoff nanostrukturen noch komfortabler und ökonomischer zu synthetisieren, stellen wir nun eine Salzsämlzen-basierte – ionothermale – Karbonisierung mittels Heißinjektion vor. Bedingt durch die sehr schnelle pyrolytische Reaktandenzerersetzung konnten eine Auswahl aus zehn flüchtigen und preiswerten, laborüblichen

[*] Dr. Y. Chang, Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. T.-P. Fellinger
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Am Mühlberg 1, 14476 Potsdam (Deutschland)
E-Mail: Tim.Fellinger@mpikg.mpg.de

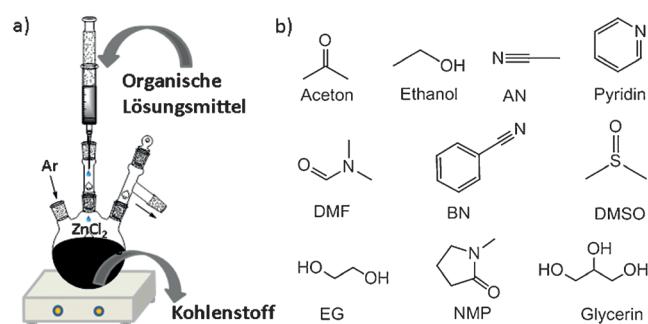
[**] Wir danken den Mitgliedern der Forschungsgruppe Kohlenstoff und Energie am MPIKG für zahlreiche Diskussionen, Sören Selve (TU Berlin) für HRTEM-Messungen und Fei Hong (Shenzhen University, China) für XPS-Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411685> zu finden.

organischen Lösungsmitteln als Ausgangsstoffe für Kohlenstoff in einer Hochtemperatur-Schlenkapparatur (bis zu 550 °C) mit geschmolzenem Zinkchlorid als Lösungsmittel verwendet werden (Schema 1). Jegliche organischen Lösungsmittel konnten erfolgreich in teils überraschend hohen Ausbeuten in Kohlenstoffnanostrukturen umgewandelt werden. In Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels besitzen die Kohlenstoffe große Heteroatomanteile, Oberflächen, Porenvolumina und CO₂-Absorptionskapazitäten. Besonders interessant ist, dass sich die Produkte, abhängig von der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel, in drei charakteristischen Morphologien erhalten ließen. Die Methode wurde weiterhin für die einstufige Synthese von Nanokompositmaterialien verwendet, welche in einem Fall zu einem Material mit erhöhter Aktivität für die elektrochemische Oxidation von Wasser führt.

Die Lösungsmittelinjektionskarbonisierung erfordert einen Hochtemperatur-Schlenkaufbau, in dem für die organische Synthese übliche Duran-Glaskolben verwendet werden können (Schema 1a und Hintergrundinformationen). Gleiche Lösungsmittelvolumina (2 mL) wurden mittels Spritzenpumpe und unter Inertgasstrom bei konstanter Rate in die ZnCl₂-Schmelze injiziert. Die hier beschriebenen Kohlen wurden direkt aus Aceton, Ethanol, Acetonitril (AN), Pyridin, Dimethylformamid (DMF), Benzonitril (BN), Dimethylsulfoxid (DMSO), Ethylenglykol (EG), N-Methylpyrrolidon (NMP) und Glycerin erhalten (Schema 1b). Die Produkte wurden nach Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure und anschließendem Trocken bei 60 °C für 8 h im Vakuum in Ausbeuten zwischen 4.1 Gew.-% für Pyridin und 37.5 Gew.-% für NMP erhalten. Der Einfachheit halber werden die entsprechenden Kohlen im Folgenden als „Lösungsmittel/ Kürzel“-C bezeichnet.

Rasterelektronenmikroskopie wurde verwendet, um Aufschluss über die Morphologien der Lösungsmittelkohlen zu erhalten (Abbildung 1a und Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Interessanterweise lassen sich bei der ionother-



Schema 1. a) Aufbau zur Heißinjektionskarbonisierung von Lösungsmitteln. b) Strukturen der verwendeten Lösungsmittel.

malen Karbonisierung von organischen Lösungsmitteln drei unterschiedliche Produktmorphologien beobachten. N-C, BN-C und DMSO-C bilden vornehmlich Aggregate sphäri-

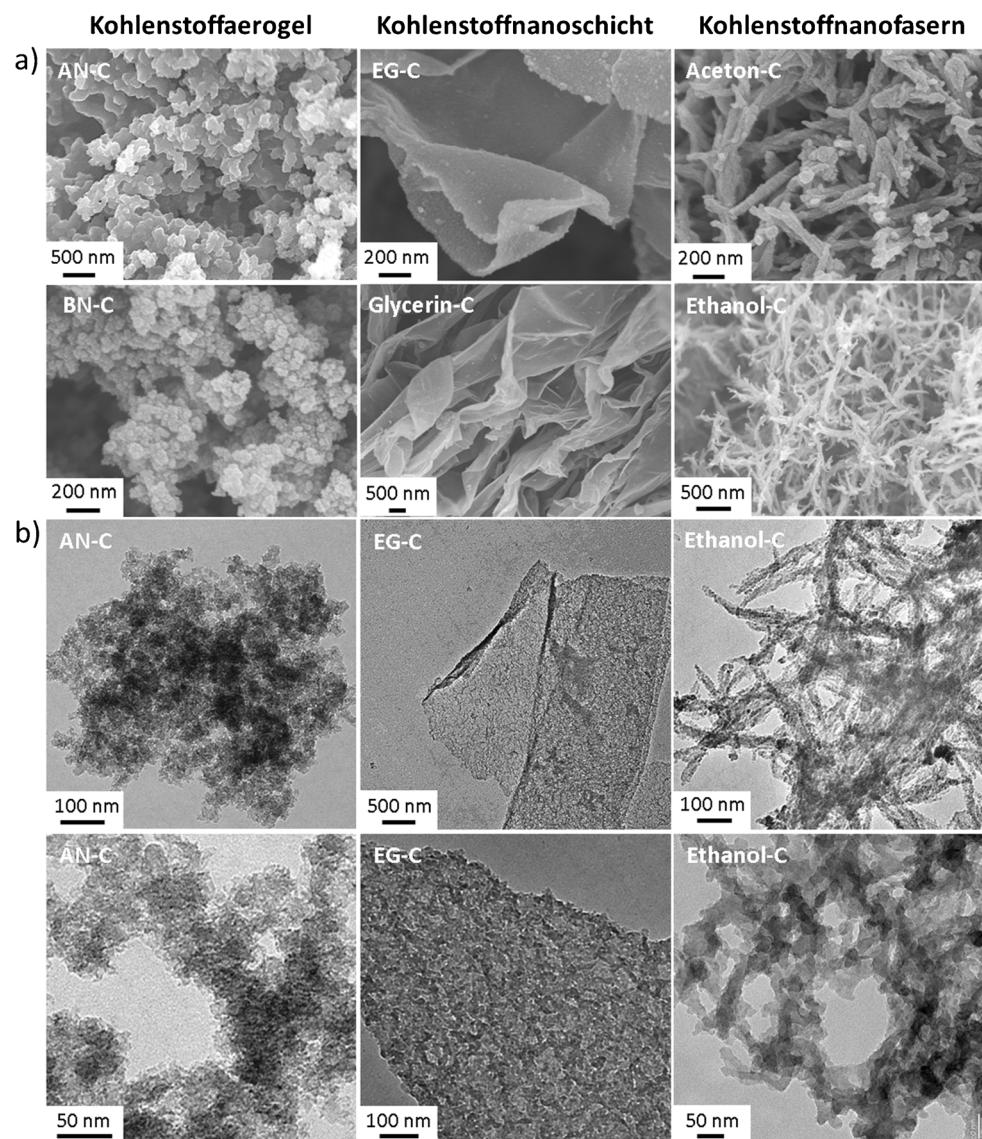


Abbildung 1. a) REM-Aufnahmen von repräsentativen Lösungsmittelkohlen. b) TEM-Aufnahmen der repräsentativen Lösungsmittelkohlen.

scher Nanopartikel. Diese Morphologie ähnelt der von Kohlen, die durch Polykondensationen erhalten werden, wie den klassischen Resorcinol-Formaldehyd-, Borax-unterstützen hydrothermalen Kohlen oder den zuvor erwähnten, auf ionischen Flüssigkeiten basierenden Kohlen, aber auch denen, die durch Gasphasenprozesse erhalten werden.^[9,19] Die zweite charakteristische Morphologie sind Schichten, welche für EG-C und Glycerin-C gefunden wurden. Ähnliche schichtartige Strukturen wurden kürzlich in unserer Gruppe durch die Pyrolyse von Glukose in einer LiCl/KCl-Mischung erhalten.^[18] Allerdings unterliegen diese noch dünneren Schichten oder Oligographene wohl einem anderen Bildungsmechanismus.

Eine kompliziertere, dritte Struktur wurde für Ethanol-C, Aceton-C, Pyridin-C, DMF-C und NMP-C beobachtet. Diese Kohlenstoffnanostrukturen manifestieren sich als vernetzte und verzweigte Nanofasern. Es sei erwähnt, dass sich diese drei Formen bisher nur im Falle von Lösungsmittelinkjection erhalten ließen, während die Karbonisierung von Lösungsmitteldämpfen (die ebenfalls möglich ist) gewöhnlich zu sphärischen Nanopartikeln führt (Abbildung S2). Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde verwendet, um die Strukturen genauer zu untersuchen. Repräsentativ seien hier Abbildungen von AN-C für Nanosphären, EG-C für Nanoschichten und Ethanol-C für verzweigte Nanofasern dargestellt (Abbildung 1b). Im Falle von AN-C haben die kugelförmigen Primärpartikel eine Größe von etwa 10 nm. Die Partikelzwischenräume bilden ein offenes meso- und makroskopisches Poresystem. Die fältigen Schichten, als Morphologie von beispielsweise EG-C, haben eine laterale Ausdehnung von vielen Mikrometern, während sich die Schichtdicke auf etwa 100 nm beläuft. Die Schicht ist hochgradig porös/nanostrukturiert und erscheint homogen mit Poren, die offensichtlich im mesoskopischen Bereich liegen. Im Falle von Ethanol-C bestehen die verzweigten Nanofasern aus ähnlichen, jedoch anisotrop aneinander ausgerichteten Nanopartikeln, die so die interessante faserige Morphologie bilden. Die Faserzweige von Ethanol-C sind einige hundert Nanometer lang und ca. 120 nm im Durchmesser. Das Aspektverhältnis der Fasern vergrößert sich in der Reihenfolge NMP-C < DMF-C < Pyridin-C < Aceton-C < Ethanol-C und erreicht einen Maximalwert von ca. 10 in geschmolzenem ZnCl₂ unter den vorher beschriebenen Reaktionsbedingungen. Die Fasern sind wohl durch nicht-lineare Defektaggregation zufällig verzweigt, was insgesamt zu einer offenporigen Gerüststruktur, erneut mit interpartikulärer meso- und makroskopischer Porosität, führt.

Da wir bei Verwendung einer Vielzahl organischer Lösungsmittel mit unterschiedlichen chemischen Merkmalen nur drei Morphologien erhalten, ist es interessant hier über den Entstehungsmechanismus zu spekulieren.

Nitrile (AN und BN), welche schnelle pericyclische Reaktionen eingehen, oder leicht zersetzbare Verbindungen wie DMSO werden instantan karbonisiert und bilden sphärische Nanopartikel ohne Anisometrie und ohne innere Ordnung mittels einfachen Keimwachstums. Die Aggregation dieser Strukturen ergibt folgerichtig „gewöhnliche“ Kohlenstoff-(aero)gele wie schon häufig berichtet. Vektorielle Anordnung zu supramolekularen Assemblaten wie Nanostäbchen oder

-schichten waren bisher für Kohlenstoffe nicht bekannt, ist aber ein gewöhnlicher Prozess bei anorganischen Nanopartikeln.^[20] Hierbei sind die Hamaker-Wechselwirkungen (Kraftfelder) zwischen den Nanopartikeln anisotrop, bedingt durch unterschiedliche Polarisierbarkeitstensoren der Primärpartikel, sodass in der Regel Nanostäbchen oder -schichten erhalten werden. Im Falle von Kohlenstoffnanopartikeln könnte eine solche Anisotropie durch die räumlich bevorzugte Ausrichtung von beispielsweise Graphenschichten innerhalb von Primärpartikeln zustande kommen. So würde beispielsweise eine bevorzugt zylindrische Ausrichtung zu nur einer überwiegenden Polarisierungsrichtung führen, während eine geschichtete Ausrichtung zu überwiegend zweidimensionaler Polarisierbarkeit führt. Die Möglichkeit zu dieser bevorzugten Ausrichtung und Anordnung ist in diesem Fall durch die erhöhte Mobilität als Mehrwert des Salzfluxes gegeben. Mittels dieser These lassen sich aus unserer Sicht die gefundenen aggregierten Strukturen gut erklären. Die Qualität der Anordnung sollte dann natürlich stark von der Qualität der Ausrichtung in den primären Partikeln abhängen, die wiederum von der Mobilität des Systems und damit den Eigenschaften der Schmelze und deren Temperatur abhängen würde. Um jenen Faktor in einem einfachen Proof-of-Concept-Experiment zu untersuchen, verwendeten wir eine wesentlich dünnflüssigere LiCl/ZnCl₂-Mischung (3:1), um NMP zu karbonisieren. NMP-C aus reinem ZnCl₂ hat eine Faserzweiglänge von 100 nm. In der LiCl/ZnCl₂-Schmelze hingegen erhalten wir eine mehr als zehnfach verlängerte Zweiglänge, d.h. ein Aspektverhältnis von ca. 50 (Abbildung S3a). Stereoskopische Teilbilder aus winzerveränderten hochauflösenden TEM-Aufnahmen von NMP-C aus der LiCl/ZnCl₂-Mischung bestätigen in einem nur vorläufigen Schluß (Abbildung S3b), dass die Nanofasern tatsächlich aus parallel zur Faserachse angeordneten primären Graphenen zusammengesetzt sind. Interessanterweise beeinträchtigt jene Ausrichtung der primären Graphene nicht die Möglichkeit der Mikroporenbildung, da einige der stark angeordneten Proben dennoch über eher große Oberflächen verfügen (siehe Ethanol-C).

Stickstoff-Absorption wurde zur weiteren Untersuchung und Quantifizierung der Porosität der Lösungsmittelkohlen verwendet (Abbildung S4). Die BET-Oberflächen und absoluten Porenvolumina können beeindruckende Werte erlangen, variieren allerdings stark in Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels. Bemerkenswerterweise korreliert die spezifische Oberfläche nicht mit der Morphologie, was darauf hindeutet, dass lokale chemische Eigenschaften, wie die Wechselwirkung mit den Salzionen, den molekularen Zuwachs und damit die Mikroporosität bestimmen. Ethanol-C, AN-C und DMSO-C besitzen sehr hohe Oberflächen von 1621, 1666 und 1387 m² g⁻¹ und große absolute Porenvolumina von 2.80, 2.69 und 2.30 cm³ g⁻¹ (Abbildung 2a). Andere Lösungsmittel wie EG, Glycerin, NMP, BN und Pyridin haben immer noch recht hohen Oberflächen über 400 m² g⁻¹. Die Porengrößenverteilung (Abbildung S5) gibt zudem Aufschluss über eine hierarchische Porosität, die durch – auf die Mikroporen folgende – interpartikuläre Zwischenräume zu erwarten ist.

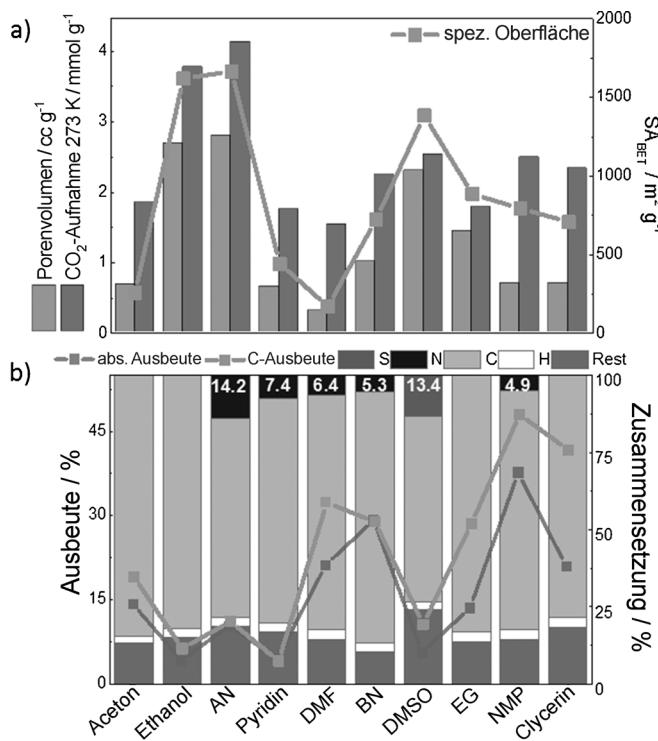


Abbildung 2. a) Gassorptionskapazitäten der Lösungsmittelkohlen. b) Absolute Ausbeute, Kohlenstoffausbeute und Elementzusammensetzung der Lösungsmittelkohlen. Die absolute Ausbeute wurde aus dem Massenverhältnis der Lösungsmittelkohlen und der eingesetzten Lösungsmittelmasse berechnet. Die Kohlenstoffausbeute wurde aus absoluter Ausbeute multipliziert mit dem Quotienten der Kohlenstoffanteile von Produkt und Edukt berechnet.

Die Lösungsmittelkohlenstoffe weisen eine interessante Kombination aus Heteroatomdotierung, hoher Oberfläche und großen Porenvolumina auf und sind daher geeignete Kandidaten für die CO₂-Absorption. Tatsächlich finden wir sehr hohe Sorptionskapazitäten von 4.13 und 3.77 mmol g⁻¹ für AN-C und Ethanol-C, die deutlich über Werten von häufig verwendeten kommerziellen mikroporösen Kohlen (Black Pearl 2000, 2000 m² g⁻¹) und im Bereich einiger metallorganischer Netzwerke liegen (Abbildung S6).^[21] Eine Zusammenfassung der verschiedenen Sorptionsdaten der Lösungsmittelkohlen zeigt Abbildung 2a. Es ist eine deutliche Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche und CO₂-Absorptionskapazität zu finden, was darauf hindeutet, dass die hohen Kapazitäten eher durch Physisorption in geeigneten Poren als durch Chemisorption zustande kommen.

Die Kohlenstoffausbeute (Atomeffizienz) kann als Indikator für die Effektivität der Karbonisierung verstanden werden und hängt stark von dem gewählten Edukt ab. Hierbei ist anzumerken, dass ein Lösungsmittel, das höchst ineffizient karbonisiert wird, nicht unbedingt unerwünscht ist. Ein solches Lösungsmittel kann verwendet werden, um Feststoffe in Form ihrer Lösung zu injizieren, ohne größere Verunreinigungen durch Lösungsmittelkarbonisierung zu verursachen. AN-C weist die höchste spezifische Oberfläche und Porosität auf, karbonisiert allerdings nur mit 10% Kohlenstoffeffizienz. EG und NMP hingegen können mit guten Kohlenstoffausbeuten von ca. 40% und 60% und mit hohen Oberflächen-

von 886 und 795 m² g⁻¹ hergestellt werden. Weiterhin sehr interessant ist, dass Polyol-Lösungsmittel zu einem sehr hohen Grad karbonisiert werden, mit Kohlenstoffanteilen von ca. 80%, was auf den Verlust des Großteils an Hydroxyfunktionen hinweist und damit Ergebnissen gleicht, die mit Glukose als Ausgangssubstanz erzielt wurden.^[18] Eine Zusammenfassung der Ausbeuten und chemischen Zusammensetzungen ist in Abbildung 2b gezeigt.

Die absoluten Ausbeuten und Kohlenstoffeffizienzen weisen auf eine starke Wechselwirkung zwischen Lösungsmitteln und Salzschmelzen hin, die der einfachen Verdampfung entgegenwirken. Ein qualitativer Nachweis für die Wechselwirkung lässt sich mithilfe von Thermogravimetrie-(TGA)- und Differenzialkalorimetrie(DSC)-Messungen (Abbildungen S7 und S8) von Mischungen aus Lösungsmitteln und ZnCl₂ gewinnen, die eine deutliche Unterdrückung der Verdampfung zeigen.

Eine weitere bedeutende Eigenschaft von Kohlenstoffmaterialien ist der Heteroatomanteil, der die Produkteigenschaften stark beeinflussen kann. Elementaranalysedaten zeigen, dass AN-C, Pyridin-C, DMF-C, BN-C und NMP-C stickstoffdotiert sind, mit bis zu 14 Gew.-% im Falle von AN-C. DMSO-C auf der anderen Seite ist hochgradig schwefel-dotiert mit einem Schwefelgehalt von 13.4 Gew.-%. Die Restmassen steigen mit wachsender innerer Oberfläche, was auf einen zunehmenden Anteil an Sauerstofffunctionalitäten hindeutet. Fourier-transformierte Infrarot(FT-IR)-Spektroskopie (Abbildung S9) wurde zur Untersuchung der funktionellen Gruppen der Lösungsmittelkohlenstoffe herangezogen. Typische C=N- und C=S-Schwingungen können für die entsprechenden N- und S-dotierten Kohlenstoffe beobachtet werden. Die nur geringe Intensität an OH-Schwingungen bei den alkoholischen Ausgangssubstanzen unterstreicht den zuvor erwähnten hohen Grad an Dehydratisierung. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt die Anwesenheit von pyridinischen und graphitischen Stickstoffatomen in allen N-dotierten Kohlen. Die S2p-Spektren weisen auf oxidierte Schwefelspezies hin. Hochauflöste Spektren sowie die Quantifizierung der einzelnen Spezies sind in den Hintergrundinformationen zu finden (Abbildung S10).^[22]

Der Grad der Karbonisierung wurde weiterhin mittels Raman-Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht (Abbildung S11). Trotz der recht niedrigen Karbonisierungstemperatur von 550°C weisen alle Lösungsmittelkohlen wohldefiniert die charakteristischen D- und G-Banden mit recht großem Verhältnis der Intensitäten von G und D auf.^[23] Das Ergebnis zeigt, wie vielversprechend die Heißinjektionskarbonisierung ist.

Kohlenstoffgestützte Nanokomposite mit anorganischen Spezies wie beispielsweise Ni/N/C-Materialien^[24] zeigen manche synergistisch verbesserten Eigenschaften im Vergleich zu ihren Einzelbestandteilen, z.B. als Hochleistungselektrokatalysatoren.^[1d,25] Zur Unterstreichung der Vielseitigkeit und Bandbreite der vorgestellten Synthesemethode, die weit über die Herstellung von reinen Kohlenstoffen hinausgeht, wurde die ionothermale Heißinjektionstechnik auf die Herstellung von Nanokompositen ausgeweitet.

Im ersten Beispiel gelingt die Herstellung eines ZnS/DMSO-C-Nanokomposit einfach durch Aufarbeitung des Produkts aus der ionothermalen Verkohlung von DMSO mit verdünnter KOH-Lösung anstelle von verdünnter Salzsäure. HRTEM-Hell- und Dunkelfeldaufnahmen ergeben, dass die ZnS-Nanokristalle im Größenbereich von 15 nm liegen, was in guter Übereinstimmung mit einem mittels Debye-Scherrer-Gleichung berechneten Wert von 17 nm auf Basis der Röntgenbeugung ist (Abbildung S12a). Die ZnS-Partikel sind homogen in die Matrix des DMSO-C eingebettet, und Korngrenzen zwischen agglomerierten ZnS-Partikeln lassen sich deutlich erkennen (Abbildung 3a–c). Die ZnS-Kristalle werden direkt beim pyrolytischen Zerfall von DMSO in der Umgebung von Zink-Ionen gebildet. Im weiteren Beispielen wurden organische Lösungen von Nickelacetat und -nitrat in EG und Ethanol (1.7 und 2.5 Gew.-% Ni-Lösungen) als zu injizierenden Ausgangsstoff gewählt, um Ni@C Nanokomposite (als Ni-EG-C und Ni-Et-C bezeichnet) zu synthetisieren. In beiden Produkten lässt sich mittels HRTEM und energiedispersiver Röntgenspektroskopie die homogene Verteilung von Nickelatomen in der Kohlenstoffmatrix beobachten, wobei die Morphologie der Matrix sich nicht von den entsprechenden reinen Lösungsmittelkohlen unterscheidet (Abbildung 3d und e, sowie S13 und S14). Röntgenpulverdiffraktogramme der Nickelnanokomposite zeigen eine Ni⁰-Phase (JCPDS No. 87-712), welche auf karbothermale

Reduktion hindeutet (Abbildung S12b), mit einer berechneten mittleren Partikelgröße von 30 nm. Thermische Nachbehandlung bei 900 °C in Inertgasatmosphäre wurde zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit für die elektrochemischen Anwendungstests durchgeführt. Hierbei sei erwähnt, dass jegliche Lösungsmittelkohlen thermisch nachbehandelt werden können, ohne dass sie ihre charakteristische Nanomorphologie zu verlieren (Abbildung S15).

Die elektrokatalytischen Eigenschaften der Nickelkomposite in der Sauerstoffentwicklung wurden in O₂-gesättigter 0.1 M wässriger KOH gemessen. Die Überspannung bei 10 mA cm⁻² wurde als Kennwert für die Aktivität gewählt.^[26] Die charakteristischen Überspannungen für Ni-EG-C-900 und Ni-Et-C-900 sind 339 und 350 mV, während der teure edelmetallbasierte kommerzielle Katalysator (IrO₂/C) zum Vergleich eine Überspannung von 334 mV bei gleicher Stromdichte aufweist (Abbildung 3f und S16 für Tafel-Auftragungen). Bei höheren Überspannungen übersteigen die Stromdichten von Ni@C sogar die des Iridiumkatalysators.

Auch ein Co(OH)₂-DMF-C-Nanokomposit wurde aus einer Lösung von Cobaltacetat in Dimethylformamid (3.1 Gew.-% Co) als Vorläufer gewonnen. Das charakteristische Beugungsmuster der Co(OH)₂-Phase (JCPDS No. 30-443, Abbildung S12c) wird mittels XRD erhalten. Thermische Nachbehandlung bei 900 °C reduziert das Co(OH)₂ karbothermisch zu Co⁰ (JCPDS No. 15-806). Co-DMF-C-900 (und

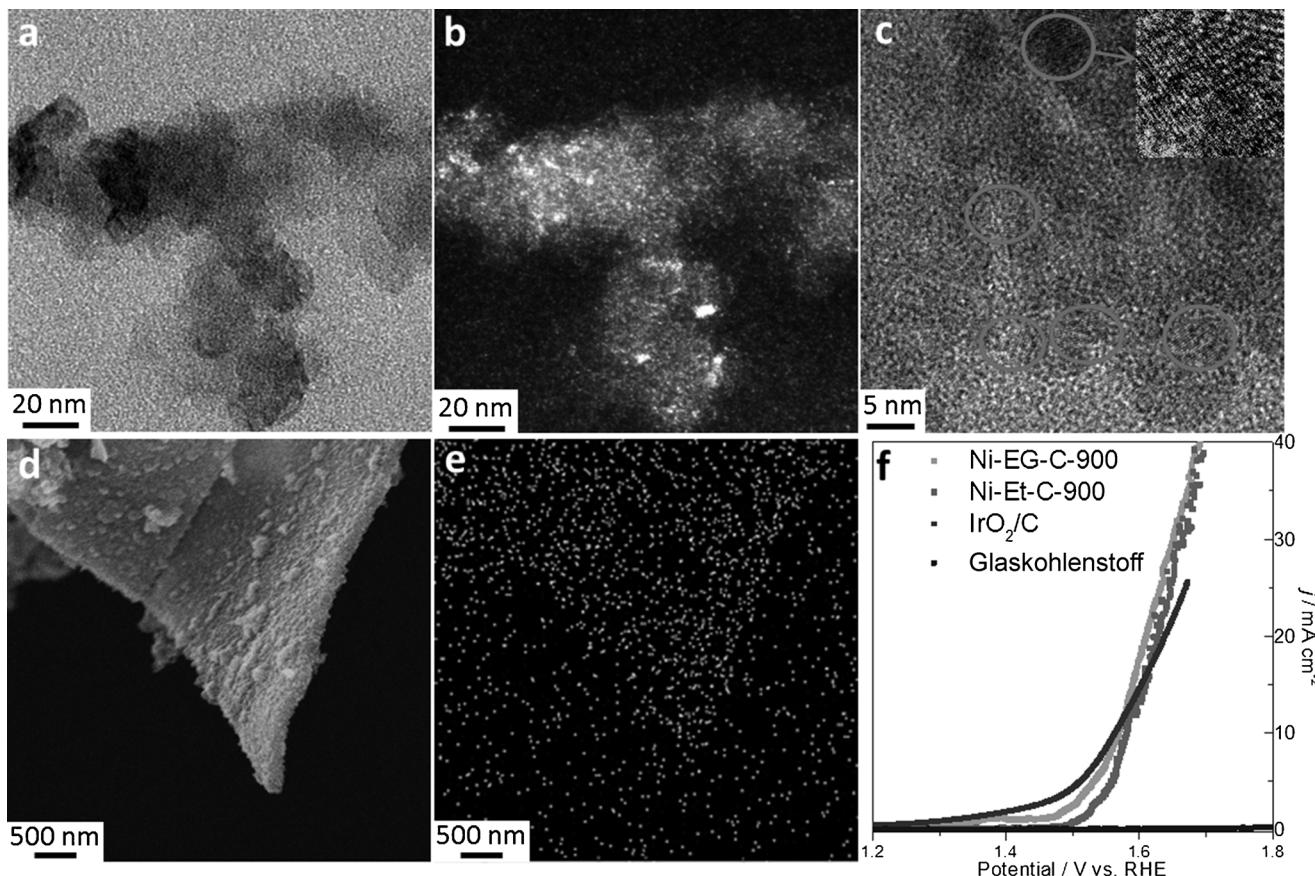


Abbildung 3. a) TEM-, b) Dunkelfeld-TEM- und c) HRTEM-Aufnahme von ZnS-DMSO-C. d) SEM-Aufnahme von Ni-EG-C. e) EDX-K α -Abbildung von Nickel in Ni-EG-C. f) OER-Leistung von Ni@C-Kompositen und IrO₂/C in 0.1 M KOH.

ebenso AN-C-900) wurden als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in basischen Elektrolyten verwendet, und es ergab sich ein Anlaufpotenzial von 0.84 V vs. RHE, wobei sich eine stark erhöhte Aktivität im Vergleich zum reinen Lösungsmittelkohlenstoff DMC-900 zeigt (Abbildung S17).

Zusammenfassend konnte eine Vielfalt an Kohlenstoffnanomaterialien mit unterschiedlichen Morphologien wie aggregierten Nanosphären, Nanoschichten und verzweigten Nanofasern mittels Heißinjektionskarbonisierung in ZnCl_2 -Schmelzen aus laborüblichen organischen Lösungsmitteln hergestellt werden. Bedenkt man die Einfachheit und Zugänglichkeit sowie den günstigen Preis der Lösungsmittel, sind die Kohlenstoffausbeuten konkurrenzfähig mit herkömmlichen Methoden. Des Weiteren benötigt die gesamte Synthese nur gängige Glasgeräte, und der Prozess kann einfach skaliert werden. Lediglich durch die Wahl heteroatomhaltiger Lösungsmittel als Kohlenstoffvorläufer können auch heteroatomhaltige Produkte mit bis zu 14 Gew.-% N und 13 Gew.-% S und hohen spezifischen Oberflächen, großen Porovolumina und beeindruckenden CO_2 -Absorptionskapazitäten erhalten werden. Zusätzlich wurde die Methode auch auf die Synthese von Kompositmaterialien wie ZnS@DMSO-C , Ni@C und Co@C erweitert. Co@C zeigt eine interessante elektrokatalytische Aktivität. Bedenkt man die große Anzahl an Kombinationen aus anorganischen Salzen und organischen Lösungsmitteln, hat dieser Ansatz das Potenzial zur Herstellung maßgeschneiderter und anwendungsbezogener Hybridmaterialien beispielsweise für die Heterogenkatalyse, sowie Energiespeicherung und -umwandlung.

Stichwörter: Elektrokatalysatoren · Heißinjektion · Ionothermalsynthese · Kohlenstoffnanostrukturen · Kompositmaterialien

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5507–5512
Angew. Chem. **2015**, *127*, 5598–5603

- [1] a) S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao, *Carbon* **1996**, *34*, 1–12; b) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677–681; c) L. Dai, D. W. Chang, J.-B. Baek, W. Lu, *Small* **2012**, *8*, 1130–1166; d) Y. Liang, Y. Li, H. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2013–2036.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [3] P. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1787–1800.
- [4] a) A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30–35; b) X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2816–2819.
- [5] M. Voll, P. Kleinschmit, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

- [6] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [7] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1696–1709.
- [8] J. Liu, S. Z. Qiao, H. Liu, J. Chen, A. Orpe, D. Zhao, G. Q. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5947–5951; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6069–6073.
- [9] T. P. Fellinger, R. J. White, M. M. Titirici, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3254–3260.
- [10] Y. Chang, F. Hong, C. He, Q. Zhang, J. Liu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4794–4799.
- [11] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169–172.
- [12] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **2011**, *332*, 443–447.
- [13] Y. Yang, J. Cui, M. Zheng, C. Hu, S. Tan, Y. Xiao, Q. Yang, Y. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 380–382.
- [14] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2009**, *47*, 2281–2289.
- [15] J. S. Lee, X. Wang, H. Luo, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1004–1007.
- [16] N. Fechner, T. P. Fellinger, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 75–79.
- [17] K. Elumeeva, N. Fechner, T. Fellinger, M. Antonietti, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 588–594.
- [18] X. Liu, C. Giordano, M. Antonietti, *Small* **2014**, *10*, 193–200.
- [19] A. M. Elkhatat, S. A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2887–2903.
- [20] a) S.-H. Yu, H. Cölfen, K. Tauer, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 51–55; b) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576–5591; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5714–5730.
- [21] a) T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621–9624; b) R. Vaithyanathan, S. S. Iremonger, G. K. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi, T. K. Woo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1826–1829; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1862–1865; c) A. M. Fracaroli, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gandara, J. A. Reimer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8863–8866; d) D. H. Hong, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 426–434.
- [22] a) J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11496–11500; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11664–11668; b) Y. Zheng, Y. Jiao, L. Ge, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3110–3116; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3192–3198.
- [23] M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. Cancado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276–1290.
- [24] J. Ren, M. Antonietti, T.-P. Fellinger, *Adv. Energy Mater.* **2014**, DOI: 10.1002/aenm.201401660.
- [25] a) D. Eder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1348–1385; b) C. Zhang, M. Antonietti, T.-P. Fellinger, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7655–7665.
- [26] C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.

Eingegangen am 4. Dezember 2014,
veränderte Fassung am 21. Januar 2015
Online veröffentlicht am 4. März 2015