Karbidabgeleitete Kohlenstoffe mit hybrider Nanostrukturierung: Synthese, Charakterisierung und Anwendung als Katalysatorträger



Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation von Miriam Geißler

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung:

01. November 2022

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2022

Geißler, Miriam: Karbidabgeleitete Kohlenstoffe mit hybrider Nanostrukturierung: Synthese, Charakterisierung und Anwendung als Katalysatorträger Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2023 URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-230339 Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2022

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International https://creativecommons.org/licenses

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis des Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Miriam Geißler, M. Sc.

Publikationen

Teile dieser vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

Ö. Budak, M. Geißler, D. Becker, A. Kruth, A. Quade, R. Haberkorn, G. Kickelbick, B. J. M. Etzold, V. Presser, "Carbide-Derived Niobium Pentoxide with Enhanced Charge Storage Capacity for Use as a Lithium-Ion Battery Electrode", *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 4275-4285.

Poster

M. Geißler, J. Gläsel, B. J. M. Etzold, "Nano-textured Core-Shell Carbide-Derived Carbon Particles for Electrocatalysis", Südwestdeutscher Katalyse-Lehrverbund (2019), Höchst-Hassenroth, Deutschland.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einer Vielzahl von Personen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit auf unterschiedlichste Weise unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Bastian J. M. Etzold danke ich vielmals für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, sowie für die Diskussionsbereitschaft und Freiheit bei der Bearbeitung des Themas.

Prof. Marcus Rose möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Dr.-Ing. Jan Gläsel danke ich für die sehr gute Leitung der Materialgruppe. Danke für deine Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragestellungen und Diskussionen. Außerdem möchte ich dir für dein offenes Ohr sowie deine Betreuung in vielen anderen Lebenslagen danken.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner danke ich für kritische Fragen und Diskussionen während meiner Promotionszeit sowie für gute Ratschläge und Unterstützung auch schon während des Studiums.

Marianne Blascak danke ich für die Unterstützung und die stete Hilfsbereitschaft bei allen Fragestellungen im Promotionsalltag. Danke, dass wir uns auch über jegliche andere Themen unterhalten konnten.

Für verschiedenste Durchführungen von Materialcharakterisierungen möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken: Kai Brunnengräber für die TEM-Analysen, Denkanstöße und die Diskussion der Ergebnisse; Patrick Schmatz-Engert für die Raman-Analysen; Frau Ingeborg Gärtner von der staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt für die Durchführung der ICP-OES-Analysen und Frau Dr. Katrin Hofmann für die XRD-Messungen und Bereitschaft zur Beantwortung von Fragen.

Weiterhin möchte ich allen Mitgliedern des gesamten Arbeitskreises danken, die meine Promotionszeit zu etwas Einzigartigem gemacht haben. Danke für zahlreiche (fachliche) Diskussionen, das gemeinsame Lachen, Grillabende, "Lauftreffs", Blütenwanderungen und viele weitere denkwürdige Momente. Vor allem den Kollegen des V1-Büros danke ich für die tolle und offene Aufnahme zu Beginn der Promotion, die positive Arbeitsatmosphäre, viele humorvolle Momente und Büro-Ausflüge. Im Speziellen danke ich Hauke Christians für den sehr guten fachlichen Austausch über Kohlenstoffmaterialien; Felix Herold für die wertvollen Denkanstöße und seine Diskussionsbereitschaft; Sebastian Wöllner und Lucas Hüfner für ihre Freundschaft und ihr stets offenes Ohr. Ein besonderer Dank gilt außerdem Stephan Schultheis, Florian Knaus, Bilal Danisman, Oliver Leubner, Nicolai Schmitt und Marco Schöpp. Vielen Dank an Hanna Hübner und Martina Plank für ihre jahrelange Freundschaft.

Sven Schardt und Christian Schmitt danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten. Sie haben durch neue Blickwinkel und Diskussionen der Analysen und Ergebnisse einen wertvollen Beitrag zum Verständnis dieser Arbeit geleistet.

Als letztes möchte ich meiner Familie von Herzen danken - allen voran meinen Eltern Doris und Dietbert sowie Lisa und Sabrina. Danke für die bedingungslose Unterstützung, das Verständnis, die aufbauenden Worte in nicht immer einfachen Zeiten und die Zuversicht, alles schaffen zu können. Andi, danke für alles und dass du immer an mich glaubst.

Inhaltsverzeichnis

| At | Abkürzungs- und Symbolverzeichnis VII | | | VIII |
|--|---------------------------------------|--|--|------|
| 1 | Einl | eitung | | 1 |
| 2 | Star | Stand der Forschung | | |
| | 2.1 | Textu | reigenschaften von homogenen porösen Kohlenstoffen | 3 |
| | 2.2 | Mikro | strukturelle Eigenschaften von homogenen Kohlenstoffen | 12 |
| | 2.3 | Nanos | trukturierte hybride Kohlenstoffe | 19 |
| | 2.4 | Kohlei | nstoffträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion | 25 |
| | | 2.4.1 | Allgemeine Grundlagen | 25 |
| | | 2.4.2 | Alternative Kohlenstoffträger | 26 |
| 3 | Ziel | und Un | nfang der Arbeit | 31 |
| 4 Experimentelle Beschreibung | | elle Beschreibung | 33 | |
| | 4.1 | Mater | ialsynthese | 33 |
| | | 4.1.1 | Synthese der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe \ldots | 34 |
| | | 4.1.2 | Synthese von karbidabgeleiteten Kohlenstoffen mittels Reaktion mit gasförmigem Chlor | 39 |
| | | 4.1.3 | Nasschemische Platinabscheidung mit anschließender Reduktion | 40 |
| 4.2 Analytische Methoden | | ische Methoden | 41 | |
| | 4.3 | Elektr | ochemische Charakterisierung der Katalysatoren | 46 |
| | | 4.3.1 | Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche | 47 |
| | | 4.3.2 | Bestimmung der Aktivität in der Sauerstoffreduktionsreaktion | 48 |
| 5 | Erge | ebnisse | und Diskussion | 50 |
| 5.1 Orientierende Untersuchungen und Methodenentwicklung | | ierende Untersuchungen und Methodenentwicklung | 50 | |
| | | 5.1.1 | Methodenentwicklung der temperaturprogrammierten Oxidation | 50 |
| | | 5.1.2 | Methode der Homogenisierung des Metallkarbids und des Metallchlorids | 52 |
| | | 5.1.3 | Synthesedruck der in situ Chlorierung | 56 |

| Ar | Anhang XX | | | |
|---|---|---|---|------|
| Lit | Literaturverzeichnis | | | XI |
| 6 | Zusa | ammen | fassung | 103 |
| | | 5.3.2 | Halbzellenmessung mittels rotierender Scheibenelektrode | . 98 |
| | | 5.3.1 | Platinabscheidung | . 95 |
| 5.3 Beispielhafte Anwendung als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion | | elhafte Anwendung als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion | . 95 | |
| | | 5.2.4 | Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen | . 90 |
| | | 5.2.3 | Mikrostrukturelle Eigenschaften | . 76 |
| | | 5.2.2 | Texturelle Eigenschaften | . 70 |
| | | 5.2.1 | Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate | . 67 |
| | 5.2 Charakterisierung der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe | | | . 67 |
| | | | der Intermediate und hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe | . 60 |
| | | 5.1.4 | Einfluss des Metallchlorids in der in situ Chlorierung auf die Mikrostruktur und Textur | |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| Abkürzungen | | |
|-------------|--|--|
| | | |
| AE | Arbeitselektrode | |
| BET | Methode nach Brunauer, Emmet, Teller | |
| BWF | Breit-Wigner-Fano-Funktion | |
| CB | Ruß (engl. carbon black) | |
| CDC | Karbidabgeleiteter Kohlenstoff (engl. carbide-derived carbon) | |
| CF | Kohlenstoffnanofasern (engl. carbon nanofibers) | |
| CNT | Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotubes) | |
| CV | Cyclovoltammetrie | |
| ECSA | Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. electrochemically active surface area) | |
| GE | Gegenelektrode | |
| HWHM | Halbwertsbreite (engl. half width at half maximum) | |
| ICP-OES | Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>) | |
| MSA | Massenspezifische Aktivität (engl. mass specific activity) | |
| MWCNT | mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (engl. multi walled carbon nanotubes) | |
| OLC | Kohlenstoffnanozwiebeln (engl. onion-like carbon) | |
| OMC | geordneter, mesoporöser Kohlenstoff (engl. ordered mesoporous carbon) | |
| ORR | Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. oxygen reduction reaction) | |
| PEO | Polyethylenoxid | |
| PEMFC | Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. proton exchange membrane fuel cell) | |
| PMMA | Polymethylmethacrylat | |
| PS | Polystyrol | |
| PTFE | Polytetrafluorethylen | |
| PV | spezifisches Porenvolumen | |

| RDE | rotierende Scheibenelektrode (engl. rotating disk electrode) |
|-----|---|
| RE | Referenzelektrode |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RHE | reversible Wasserstoffelektrode (engl. reversible hydrogen electrode) |
| SA | Spezifische Aktivität (engl. specific activity) |
| STP | Standard Temperatur und Druck (engl. standard temperature and pressure) |
| SSA | Spezifische Porenoberfläche (engl. specific surface area) |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TPO | Temperaturprogrammierte Oxidation |
| XRD | Röntgendiffraktometrie (engl. x-ray diffraction) |

Symbole

| c | Konzentration | $ m molm^{-3}$ |
|---------------|---|-------------------------------|
| d | Netzebenenabstand | nm |
| HWHM | Halbwertsbreite | cm^{-1} |
| Ι | Intensität | a.u. |
| j | Elektrische Stromdichte | $\mathrm{mAcm^{-2}}$ |
| j_k | Kinetische Stromdichte | $\mathrm{mAcm^{-2}}$ |
| $K_{\rm a/c}$ | Scherrer Konstante | - |
| $L_{\rm a/c}$ | Kristallitgröße | nm |
| m | Masse | g |
| MSA | Massenspezifische Aktivität | $\mathrm{A}\mathrm{mg}^{-1}$ |
| p | Druck | bar |
| rpm | Umdrehungen pro Minute | s^{-1} |
| SA | Spezifische Aktivität | $\mathrm{mAcm^{-2}}$ |
| SSA | Spezifische Porenoberfläche (engl. specific surface area) | $\mathrm{m}^2\mathrm{g}^{-1}$ |
| T | Temperatur | °C |
| t | Zeit | h, min |
| | | |

| U | Umsatz | % |
|----------|--------------------|---------------------------------|
| w | Massenanteil | Gew% |
| V | Volumen | 1 |
| X | molares Verhältnis | $\mathrm{mol}\mathrm{mol}^{-1}$ |
| x | Stoffmengenanteil | $\mathrm{mol}\mathrm{mol}^{-1}$ |
| | | |
| β | Halbwertsbreite | 2θ |
| η | Chloreffizienz | % |
| λ | Wellenlänge | nm |
| ν | Scanrate | ${ m mV}{ m s}^{-1}$ |
| θ | Braggwinkel | 0 |
| ρ | Dichte | ${ m kg}{ m m}^{-3}$ |

1 Einleitung

Das Element Kohlenstoff liegt in verschiedenen Modifikationen (u. a. Diamant, Graphit, Fullerene) sowie weiteren Erscheinungsformen (z. B. Aktivkohle, Ruß, Graphen) vor. Die damit einhergehenden vielseitigen Eigenschaften ermöglichen die Anwendung dieses Elements in zahlreichen Gebieten. Während es seit 5000 v. Chr. für die Eisen-Herstellung[1] verwendet wurde, zählen heutzutage unter anderem die Applikation in der Trennung von Gasen[2], als Pigment[3], als Elektrodenmaterial für Doppelschichtkondensatoren[4] oder als Katalysatorträger[5] in heterogen[6] und elektrokatalysierten Reaktionen[7] zum Anwendungsgebiet von Kohlenstoffen.

Aufgrund des steigenden Anspruchs an Materialeigenschaften für verschiedenste herausfordernde Anwendungen ist es von Interesse, die Nanostrukturierung von Kohlenstoffen detaillierter zu erforschen. Diese beschäftigt sich mit der Architektur der Porenstruktur, Mikrostruktur und Oberflächenchemie. Dabei kann zwischen homogenen und heterogenen Kohlenstoffen unterschieden werden. Homogene Kohlenstoffe weisen eine einheitliche Mikro- und Porenstruktur innerhalb der Partikel auf. Im Gegensatz dazu resultiert eine Kombination von Kohlenstoffen mit unterschiedlichen mikrostrukturellen und texturellen Eigenschaften innerhalb eines Materials in heterogenen Kohlenstoffen, die durch gezielte Synthese erhalten werden können. Dabei liegen die Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften räumlich getrennt innerhalb eines Partikels vor. Basierend auf der Literatur werden diese im Rahmen dieser Arbeit als nanostrukturierte hybride Kohlenstoffe

Beispielsweise können in solchen Materialien graphitische und amorphe Bereiche mit entsprechend unterschiedlichen texturellen Eigenschaften nebeneinander vorliegen. Auf diese Weise kann eine Vereinigung graphitischer Strukturen mit hoher Porosität erreicht werden, die für elektrochemische Anwendungen unter harschen Bedingungen von Vorteil ist. Diese erfordern eine erhöhte Stabilität bei gleichzeitig optimiertem Stofftransport.[8, 13] Dazu zählt unter anderem die elektrokatalysierte Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, engl. *oxygen reduction reaction*), die an der Kathode von Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEMFC, engl. *proton exchange membrane fuel cell*) abläuft. In diesem System werden als Katalysatorträgermaterial zumeist homogene, poröse Kohlenstoffe wie Ruße verwendet, die mit einem Aktivmetall, z. B. Platin, beladen sind.[14] Einen Ansatz der aktuellen Forschung zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität stellt die Optimierung des Trägermaterials dar, das bestimmte Eigenschaften aufweisen sollte. Durch hohe spezifische Oberflächen kann eine Minimierung der erforderlichen Masse der kostenintensiven Pt-basierten Aktivmetalle durch eine homogene Metalldispersion erreicht werden, während Mesoporen den Stofftransport begünstigen.[15, 16] Hohe elektrische Leitfähigkeiten ermöglichen den Elektronentransport und eine hohe elektrochemische Stabilität unter den herrschenden operativen Bedingungen wirkt sich positiv auf die Lebensdauer des Katalysatorsystems aus.[15, 16]

Nanostrukturierte hybride Kohlenstoffe bieten eine Möglichkeit zur Vereinigung dieser Eigenschaften und können unter anderem durch karbidabgeleitete Kohlenstoffe (CDC, engl. *carbide-derived carbon*) dargestellt werden.

2 Stand der Forschung

2.1 Textureigenschaften von homogenen porösen Kohlenstoffen

Poröse Kohlenstoffe vereinen ein breites Spektrum an Eigenschaften, die den Einsatz in zahlreichen Applikationen ermöglichen. Zu den für einige Anwendungen wichtigen Eigenschaften zählen neben guter Verarbeitbarkeit, chemischer und thermischer Stabilität, unter anderem hohe spezifische Oberflächen und große Porenvolumina, die die Textureigenschaften eines Materials prägen. Eine Kategorisierung kann nach der Porengröße erfolgen, die Mikroporen ($d_{Pore} < 2 \text{ nm}$), Mesoporen ($2 \text{ nm} < d_{Pore} < 50 \text{ nm}$), Makroporen ($d_{Pore} > 50 \text{ nm}$), oder hierarchisch poröse Kohlenstoffe beschreibt, die verschiedene Größenordnungen innerhalb eines Materials kombinieren.[7, 17] Im Folgenden werden mikro- und mesoporöse Kohlenstoffe behandelt, während makroporöse Systeme im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht werden.

Mikroporöse Kohlenstoffe finden häufig Anwendung in der Adsorption und Speicherung von Gasen.[18, 19] Bei der Adsorption von größeren Molekülen, wie z. B. Farbstoffen, Vitaminen oder Polymeren, sind Mesoporen erforderlich.[20] Diese größere Dimension von Poren erleichtert darüber hinaus den effizienten Stofftransport in der Sauerstoffreduktionsreaktion, bei der der poröse Kohlenstoff als Katalysatorträger eingesetzt wird.[7] Anhand der unterschiedlichen Anwendungsgebiete wird die Flexibilität der Materialklasse der porösen Kohlenstoffe deutlich.

Zur Darstellung von homogenen porösen Kohlenstoffen sind zahlreiche Strategien und Ausgangsstoffe bekannt. Die Präkursoren können sowohl organischer (z. B. Holz[21], Lignin[21], Kokosnussschalen[22], Acetylen, Mineralöle, Polymere wie Polystyrole[23]), als auch anorganischer (z. B. TiC, SiC, VC[24–26]) Herkunft sein. Die verwendeten Präkursoren, sowie die jeweilige Syntheseroute, nehmen Einfluss auf die Porenstruktur des resultierenden porösen Kohlenstoffs.

Eine Kategorisierung der synthetisierten porösen Kohlenstoffe kann anhand der Textureigenschaften des Endproduktes (mikro-/meso-/makroporös) erfolgen, wobei eine scharfe Abgrenzung der jeweiligen Textureigenschaften oftmals nicht möglich ist, wenn die Porengrößenverteilung einen breiten Porengrößenbereich umfasst. In dieser Arbeit sollen verschiedene beispielhafte Synthesestrategien zur gezielten Beeinflussung der Porenstruktur aufgezeigt werden, wobei es zahlreiche weitere Methoden[5, 7, 27–29] gibt. Zur Einstellung von Textureigenschaften in homogenen porösen Kohlenstoffen können unter anderem die **physikalische Aktivierung**[21, 22, 30, 31], die **chemische Aktivierung**[21, 32–37], die **Hart-Templat-Methode**[5, 20, 38–41], die **Weich-Templat-Methode**[40, 42–47] oder die **reaktive Extraktion**[19, 24, 48–53] verwendet werden. Zum Teil kann mit einer Methode abhängig von den bei der Synthese herrschenden Bedingungen oder der verwendeten Materialien eine Mikro- und Mesoporosität erreicht werden.



Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Auswahl an möglichen Methoden zur Synthese von mikroporösen und mesoporösen Kohlenstoffen.

Durch **Aktivierung** von Kohlenstoffen können Poren in einen Kohlenstoff eingebracht werden. [54, 55] Weiterhin kann bereits vorhandene Porosität mittels nachträglicher Aktivierung beeinflusst werden, wobei diese zumeist eine Erhöhung der porösen Eigenschaften mit sich führt. [52, 54, 55] Beispielsweise können auf diese Weise ausgehend von verschiedensten organischen Materialien Aktivkohlen hergestellt werden, was die häufigste Anwendung der Aktivierung darstellt. Aktivkohlen zeichnen sich durch Mikroporosität, hohe spezifische Oberflächen von $>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und Porenvolumina $>0.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ aus. [21, 22, 30, 56] Anwendung finden Aktivkohlen zum Beispiel bei der Trennung oder Aufreinigung von Gasen, Entfernung von toxischen Substanzen [57, 58] oder als Katalysatorträger. [59] Vorteilhaft bei diesen Materialien sind geringe Kosten und eine gute Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe. [22] Die Porosität wird bei der Syntheseroute neben dem Ausgangsstoff ebenfalls durch die Aktivierungsdauer und die Aktivierungsmethode beeinflusst, die chemisch oder physikalisch erfolgen kann. [2, 31]

Bei der häufig kommerziell eingesetzten **physikalischen Aktivierung** handelt es sich um die Behandlung mit verschiedenen oxidierenden Gasen, wie Luft[54, 60], Wasserdampf[2, 22, 31], Kohlenstoffdioxid[22, 61, 62] oder Mischungen dieser Gase. Die Darstellung von Aktivkohlen unter Verwendung dieser Methode umfasst zwei Schritte, bei der zunächst eine Pyrolyse unter Inertgasstrom bei 400-900 °C durchgeführt wird[30],

gefolgt von der Aktivierung bei erhöhten Temperaturen von 600 - 1200 °C, bei der die Porosität entwickelt wird.[21, 30, 31] Bei diesem Schritt werden in Poren eingeschlossene, nicht zu Kohlenstoff umgesetzte Pyrolyseprodukte und reaktive Bereiche des Kohlenstoffs mit geringerer Oxidationsstabilität verbrannt. Eine Verlängerung der Aktivierungszeit und eine Erhöhung der Aktivierungstemperatur bewirkt eine Erhöhung der Porosität, die mit einer Verbreiterung der Porengrößenverteilung einhergeht.[21, 30]

Eine solche Erhöhung der Porosität mit längerer Aktivierungsdauer konnten YANG *et al.* für eine Aktivierung von Aktivkohle mit Wasserdampf und CO₂ unabhängig vom Oxidationsmittel feststellen. Die zugehörigen Stickstoff-Physisorptionsisothermen sind beispielhaft in Abbildung 2.2 A und B dargestellt.



Abbildung 2.2: Stickstoff-Physisorptionsisothermen von Aktivkohle nach physikalischer Aktivierung mit Wasserdampf (A) und CO₂ (B) bei 900 °C und unterschiedlichen Aktivierungszeiten zwischen 15 und 210 min. Reprinted from [22], with permission from Elsevier.

Die Aktivierung mit CO₂ liefert nach um Faktor 2,5 längeren Aktivierungszeiten höhere spezifische Oberflächen (SSA, engl. *specific surface area*) im Vergleich zur Aktivierung mit Wasserdampf. Dieser Unterschied wird der geringen Reaktionsrate von Kohlenstoff mit Kohlenstoffdioxid zugeschrieben.[22] Kohlenstoffdioxid eignet sich als Aktivierungsgas besser als Luft, da die exotherme Reaktion des Kohlenstoffs mit Sauerstoff nachteilig ist.[30]

Eine nachträgliche physikalische Aktivierung wurde darüber hinaus für die Klasse von bereits porösen, karbidabgeleiteten Kohlenstoffen (TiC-CDC, SiC-CDC) angewendet, bei der die Behandlung mit Luft und CO₂ eine Erhöhung der mittleren Porengröße sowie eine Erhöhung der SSA mit sich führte.[52, 54, 55] Luft im Vergleich zum milderen Oxidationsmittel CO₂ bewirkte eine schnelle Vergrößerung der Mikro- zu Mesoporen und damit lediglich eine limitierte Kontrolle über die Porengröße.[54] Die Optimierung der Porenstruktur durch die physikalische Aktivierung von CDCs ermöglichte für die Speicherung von Gasen eine Aufnahme von großen Mengen an Methan.[55]

Im Gegensatz dazu wird die chemische Aktivierung z. B. mit KOH[32], ZnCl₂[33, 34] oder H₃PO₄[34–36]

durchgeführt. Phosphorsäure und Zinkchlorid finden bei lignozellulosehaltigen Materialien Anwendung, während Kaliumhydroxid für die Aktivierung von Holzkohle und Kohle verwendet wird.[36] In diesem einstufigen Prozess wird der Präkursor mit der aktivierenden Substanz, meist einer Säure, Base oder einem Salz imprägniert und anschließend bei 450 - 900 °C pyrolysiert.[21, 30] Die Karbonisierung und Aktivierung erfolgen hierbei gleichzeitig.[21] MOLINA-SABIO *et al.* konnten beim Einsatz von KOH eine Vergrößerung der Mikroporen von Aktivkohlen basierend auf Oliven- und Pfirsichkernen untersuchen, während mit ZnCl₂ die Ausbildung von kleinen Mesoporen und mit H₃PO₄ eine heterogene Porengrößenverteilung festzustellen war.[34] Für die gezielte Beeinflussung der Porengrößenverteilung stellte sich die chemische im Vergleich zur physikalischen Aktivierung als besser geeignet dar. Neben der Aktivierungszeit und der Aktivierungstemperatur konnten darüber hinaus in der chemischen Aktivierung die Methode der Vermischung sowie das Imprägnierverhältnis als wichtige Faktoren zur Beeinflussung des gebildeten Porensystems herausgestellt werden.[37]

Neben der Anwendung der chemischen Aktivierung zur Darstellung von Aktivkohlen wird diese Methode ebenfalls bei anderen Kohlenstoffmaterialien zur Erhöhung der Porosität verwendet. Beispielsweise wurde bei der nachträglichen chemischen Aktivierung von bereits porösen CDCs mit KOH die Bildung von Mikroporen sowie eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche beobachtet.[63] Dies bestätigten YEON *et al.*, die durch eine Behandlung von TiC-CDC-400 und -500 mit KOH im Vergleich zum nicht aktivierten CDC eine Verdopplung der SSA und eine Erhöhung des Porenvolumens um 45 % feststellten.[55]

Die physikalische und chemische Aktivierungsmethode ermöglicht jedoch keine gezielte Kontrolle der Porenstruktur und wird überwiegend zur Einführung von Mikroporen bzw. zur Erhöhung des Mikroporenanteils in Kohlenstoffmaterialien verwendet. Daher eignet sich diese Methode zur Darstellung von Aktivkohlen, deren mikroporöse Textureigenschaften unter anderem vorteilhaft für die Anwendung in der Speicherung von Gasen sind.[20]

Zur Darstellung von porösen Kohlenstoffen mit einer geordneten Porenstruktur können unter Verwendung verschiedener anorganischer Template zahlreiche poröse Kohlenstoffmaterialien mit einheitlichen Porengrößen hergestellt werden. Diese können Mikro-, Meso-, oder Makroporen enthalten.[5] Die **Hart-Templat-Methode** ermöglicht den Einsatz vielseitiger starrer Strukturen wie Pulver, Filme, Fasern oder kolloidale Silikapartikel und liefert definierte Porenstrukturen. Als Templat können verschiedene anorganische Materialien verwendet werden, darunter beispielsweise Silika Nanopartikel, anodische Aluminoxidmembranen, mesoporöse Silika oder Zeolithe. Diese Klasse der Alumosilikate besitzt kristalline, mikroporöse Eigenschaften.[64] Dabei eignet sich beispielsweise Zeolith Y, der eine offene Porengröße von 0,74 nm aufweist und als Templat zur Synthese von geordneten mikroporösen Kohlenstoffen verwendet werden kann.[5, 41] Abhängig von der Art des verwendeten Templats wird unterschieden zwischen Kohlenstoffen mit isolierten Poren (z. B. Silika Nanopartikel eingebettet in einem Kohlenstoff Präkursor) oder vernetzten Porensystemen (Kohlenstoffpräkursor ist in das Porensystem des Templats eingebettet), die bei der Hart-Templat-Methode gebildet werden. Die Template werden mit vernetzten Präkursoren, der Kohlenstoffquelle, gefüllt oder beschichtet und im Anschluss einer chemischen oder thermischen Behandlung unterzogen, bei der die Umwandlung zum Kohlenstoff stattfindet. Im Anschluss werden anorganisch oxidische Template über eine Behandlung mit HF oder NaOH entfernt.[5, 7] Die Syntheseschritte sind schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung zur Synthese eines porösen Kohlenstoffs mit geordneter, mikroporöser Struktur mittels der Hart-Templat-Methode. Die Poren des Templats werden zunächst mit einem Kohlenstoffpräkursor gefüllt, dieser wird karbonisiert und das Hart-Templat wird anschließend entfernt. Adaptiert nach [65].

KNOX *et al.* führten erstmals die Templat-Synthese zur Darstellung von porösem Kohlenstoff ein. Diese wurden unter Verwendung von Silika-Gel als Templat und einer Mischung aus Phenol und Hexamethylentetramin (Urotropin) als Kohlenstoffquelle synthetisiert. Der erhaltene Kohlenstoff wies eine zum Silika Templat vergleichbare Stabilität und Porosität auf.[66]

KYOTANI *et al.* verwendeten als Templat Zeolith Y. Die auf diese Weise synthetisierten Kohlenstoffe unter Verwendung von Polyacrylnitril oder Polyfurfurylalkohol als Kohlenstoffpräkursoren wiesen spezifische Oberflächen zwischen 580 und 700 m² g⁻¹ auf. Als Alternative zum Füllen der Poren mit Kohlenstoffpräkursoren kann die chemische Gasphasenabscheidung zum Einsatz kommen, wie beispielsweise die Gasphasenabscheidung von Propen im Zeolith Y. Eine hinsichtlich der Temperatur, Reaktionszeit und Propenkonzentration optimierte Syntheseroute der Gasphasenabscheidung lieferte im Gegensatz zur Verwendung von Polyacrylnitril oder Polyfurfurylalkohol spezifische Oberflächen von bis zu 2260 m² g⁻¹.[41]

Über die Hart-Templat-Methode können darüber hinaus geordnete, mesoporöse Kohlenstoffe (OMC, engl. *ordered mesoporous carbon*) synthetisiert werden. Ein oftmals verwendetes Templat ist das Alumosilikat MCM-48[67–69], das mit Phenol und Formaldehyd als Kohlenstoffquelle mesoporösen Kohlenstoff mit einer mittleren Porengröße von 2,3 nm und einer spezifischen Oberfläche von bis zu 1257 m² g⁻¹ lieferte.[67, 68]

Dieses Templat MCM-48 wurde von Rvoo *et al.* mit einer wässrigen Lösung aus Saccharose und Schwefelsäure imprägniert, das erhaltene CMK-1 zeigte Mesoporen der Größe von 3 nm.[70] Als weiteres Templat wurde das hexagonal geordnete mesoporöse Silika SBA-15 verwendet. Das entstandene CMK-3 stellte sich als die exakte inverse Replikation des Silikas heraus.[71, 72] Eine Aufnahme dieses geordneten mesoporösen Kohlenstoffs mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist in Abbildung 2.4 dargestellt.



Abbildung 2.4: TEM Aufnahme des geordneten mesoporösen Kohlenstoffs CMK-3 synthetisiert mit Saccharose und Silika SBA-15 als Templat, das durch HF-Behandlung entfernt wurde. Reprinted with permission from [71]. Copyright 2000 American Chemical Society.

Eine weitere Methode zur Synthese von geordneten mesostrukturierten Kohlenstoffmaterialien stellt die **Weich-Templat-Methode** dar.[7] Bei dieser Methode werden thermisch zersetzbare amphiphile Moleküle, wie Blockcopolymere und Tenside, als Template verwendet.[43] Eine Unterscheidung erfolgt zwischen nichtionischen und ionischen Tensiden.[7, 47] Ionische Tenside generieren Mesoporen (<4 nm) und Mikroporen, während nichtionische Tenside (z. B. Pluronics Blockcopolymere) zur Bildung von größeren Mesoporen (>10 nm) führen.[7] Die Vermischung dieser Komponenten mit einem Lösungsmittel und einem Kohlenstoffpräkursor führt zur Ausbildung einer Mesophase, die katalytisch oder thermisch quervernetzt und somit stabilisiert werden kann. Die Synthese mesoporöser Kohlenstoffe unter Verwendung der Weich-Templat-Methode erfordert vier wesentliche Anforderungen. Erstens müssen die Präkursoren zur Selbstassemblierung fähig sein. Zweitens sind eine kohlenstoffhaltige Spezies, sowie eine Komponente erforderlich, die die Bildung von Poren ermöglicht. Drittens sollte das Templat während der chemischen oder thermischen Aushärtung stabil sein, sich jedoch während der Karbonisierung zersetzen. Viertens muss die kohlenstoffhaltige Komponente eine hohe Stabilität aufweisen, um die Struktur bei der Dekomposition oder Extraktion der porenbildenden Spezies beizubehalten. Dies wird durch die Bildung von hochvernetzten Polymeren erreicht.[43] In diesem Zusammenhang kann beispielsweise Phloroglucinol als Präkursor mit einem Triblockcopolymer[73] oder das Blockcopolymer Pluronic F127 mit dem Phenolharz Phloroglucinol-Formaldehyd verwendet werden. Letzteres System lieferte mesoporösen Kohlenstoff mit einer spezifischen Oberfläche von 410 m² g⁻¹ und einer mittleren Porengröße von 9,2 nm.[74] In Anlehnung daran bestätigten HEROLD *et al.* die Bildung eines Kohlenstoffs mit mesoporöser Struktur, der durch die Polykondensation einer Mischung aus Phloroglucinol/Formaldehyd in der Gegenwart des Weich-Templats Pluronic F127 synthetisiert wurde.[75]

Im Gegensatz zur Verwendung des kommerziellen Blockcopolymers Pluronics können ebenfalls maßgeschneiderte amphiphile Blockcopolymere wie PEO-*b*-PS oder PEO-*b*-PMMA als Weich-Template Anwendung finden.[47] Diese speziellen Blockcopolymere beinhalten zwei nicht mischbare hydrophile (PEO) und hydrophobe Blöcke (PS bzw. PMMA), die in wässrigen Phasen Mizellen ausbilden können. Diese Strategie ermöglichte die Synthese von geordneten mesoporösen Kohlenstoffen mit vergleichsweise großen Poren von 10-37 nm.[47]

Als weitere Strategie zur Synthese von mikroporösen und mesoporösen Kohlenstoffen eignet sich die **reaktive Extraktion** von Metallkarbiden. Die bei dieser Methode gebildeten karbidabgeleiteten Kohlenstoffe sind poröse Kohlenstoffe, die durch die selektive Extraktion des Metalls aus dem Metallkarbid entstehen. Die Metalle werden auf atomarer Ebene Lage für Lage aus dem Kristallgitter des Metallkarbid-Templats extrahiert.[19] CDCs können durch hydrothermale Behandlung, Zersetzung im Vakuum oder Halogenierung synthetisiert werden. Zumeist wird die Halogenierung eines Metallkarbids angewendet.[76] Neben Fluor[77, 78], Brom[79] und Iod[76], stellt insbesondere die Reaktion mit Chlor eine skalierbare und wirtschaftliche Methode dar. Außerdem wird CDC als Nebenprodukt bei der Synthese von Metallchloriden gewonnen.[76] Die Reaktion zwischen einem Metallkarbid MC und Cl₂ zum CDC sowie zum Metallchlorid ist in Gleichung 2.1 aufgeführt.

$$iMC_{(s)} + \frac{j}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow M_iCl_{j(s)} + iC_{(s)}$$
(2.1)

Die Umsetzung findet ausgehend von der Oberfläche ins Innere des Partikels statt, was auch als *shrinking core* Mechanismus bezeichnet wird.[49, 52] Xu *et al.* untersuchten den Prozess der Umwandlung von Karbid zu Kohlenstoff, indem sie das Metallkarbid für kurze Zeit mit Chlor reagieren ließen, um Karbid/Kohlenstoff Übergänge zu erhalten. Dadurch konnten sie den *shrinking core* Mechanismus bestätigen, bei dem die Extraktion des Metalls aus dem Metallkarbidgitter Lage für Lage ausgehend vom Partikelrand erfolgt.[80] Die Ausgangsform und das Volumen der Metallkarbidpartikel werden bei dieser Transformation beibehalten und können dementsprechend durch die Wahl der Partikelgröße und -form gezielt beeinflusst werden.[51, 76] Eingesetzt werden neben der Pulverform unter anderem Monolithe[50], Schäume[51] oder Fasern[53]. Die Synthesetemperatur beträgt mindestens 400 °C, um einen Verlust von Kohlenstoff durch die Bildung von Tetrachlormethan zu verhindern.[51, 81] Als Nebenprodukt der Halogenierung wird das entsprechende Metallhalogenid gebildet. Die Entfernung von Nebenprodukten und verbleibendem Chlor im Porensystem des CDCs kann durch eine Nachbehandlung in reduktiver Atmosphäre mit Wasserstoff oder Ammoniak vorgenommen werden, um einen negativen Einfluss des physisorbierten Chlors auf Anwendungen in der Energiespeicherung oder in biomedizinischen Endprodukten zu unterbinden.[76, 82]

Die Textureigenschaften von CDCs können durch das verwendete Ausgangskarbid und die bei der Synthese herrschenden Bedingungen, wie Temperatur oder Reaktionszeit, beeinflusst werden.[82] Die direkte Beeinflussung der Materialeigenschaften durch Variation der genannten Synthesebedingungen ermöglicht ein breites Anwendungsgebiet der karbidabgeleiteten Kohlenstoffe. In der Literatur sind neben ternären Metallkarbiden (Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Ti₃SiC₂) hauptsächlich binäre Karbide Bestandteil der aktuellen Forschung. Aufgrund des Einflusses des Ausgangskarbids auf die resultierenden Eigenschaften der CDCs wurde in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl an Metallkarbiden in der Chlorierungsreaktion erforscht. Dazu zählen u. a. TiC[24, 26, 48, 83–86], SiC[24–26, 85, 86], VC[11, 24, 80, 87, 88], NbC[24, 89–91], ZrC[24, 84], TaC[24] und Mo₂C[85, 92–97].

Mit steigender Synthesetemperatur ist für viele Metallkarbide ein zunehmendes Porenvolumen zu beobachten, welches auf eine Vergrößerung der Poren hin zu Mesoporen zurückzuführen ist. [18, 19, 98] Im Temperaturbereich von 600 - 1200 °C konnte für ZrC-CDC und TiC-CDC eine Zunahme der SSA festgestellt werden. Für das System ausgehend von ZrC wurden vergleichsweise größere Oberflächen ermittelt. [84] In einem breiteren Temperaturbereich von 800 bis 1585 °C konnten GLÄSEL et al. für TiC-CDC eine weitestgehend lineare Abnahme der spezifischen Oberfläche von 1674 auf $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beobachten, die auf eine Zunahme der strukturellen Ordnung zurückzuführen ist. Mit steigender Synthesetemperatur nahm der Anteil an Mesoporen zu und ließ auf eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung schließen, [48] was für Ti₃SiC₂ ebenfalls festgestellt wurde.[19] Für TiC-CDC als auch für Ti₃SiC₂-CDC deutete eine Typ I Isotherme zunächst auf mikroporöses CDC hin. Bei Synthesetemperaturen >700 °C (Ti₃SiC₂-CDC) bzw. >1300 °C (TiC-CDC) zeigten die Isothermen einen Typ IV, der auf das Vorhandensein von Mesoporen zurückgeführt wurde.[19, 48] Unabhängig vom eingesetzten Metallkarbid stellten CHRISTIANS et al. eine Verringerung der spezifischen Oberfläche mit steigender Synthesetemperatur ab 1000 °C fest. [24] Die Sprungtemperatur, bei der ein Übergang von mikroporösem hin zu meso/mikroporösem CDC stattfindet, ist für die in der NaCl Struktur kristallisierten karbidabgeleiteten Kohlenstoffe abhängig vom Gitterparameter. Je größer der Gitterparameter, desto höher ist die Sprungtemperatur, bei der dieser Übergang stattfindet. Dementsprechend gilt die Reihenfolge VC-CDC<TiC-CDC<TaC-CDC<NbC-CDC<ZrC-CDC.[24]

Zur Untersuchung des Einflusses des Metallkarbids auf die Textureigenschaften können verschiedene CDCs bei einer Synthesetemperatur verglichen werden. Die CDCs synthetisiert bei 1000 °C ausgehend von VC, ZrC, NbC, HfC, WC und TaC wurden als mikroporöse Materialien (Typ Ib Isothermen) in der Stickstoff-Physisorption charakterisiert. Die BET-Oberflächen unterschieden sich trotz gleicher Synthesetemperatur abhängig vom Ausgangskarbid, wobei VC-CDC die geringste und TaC-CDC die höchste Oberfläche aufwies.[18] Ein abweichender Trend wurde für die CDCs mit den Ausgangsstoffen NbC, TaC, TiC, VC und ZrC bei einer Synthesetemperatur von 1200 °C festgestellt. Die spezifische Oberfläche nahm im Bereich von 200 bis 1800 m² g⁻¹ zu. Hierbei wies VC-CDC ebenfalls die geringste und ZrC-CDC die größte SSA auf.[24] Die Methode der reaktiven Extraktion eignet sich zur Synthese von karbidabgeleiteten Kohlenstoffen im mikro- bis mesoporösen Bereich. Die Eigenschaften können gezielt durch das gewählte Metallkarbid und die Synthesetemperatur in der Chlorierungsreaktion beeinflusst werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass mikroporöse und mesoporöse Kohlenstoffe mittels verschiedener Syntheserouten dargestellt werden können. Dazu eignen sich unter anderem physikalische und chemische Aktivierungen zur Darstellung von mikroporösen Kohlenstoffen ausgehend von unterschiedlichen organischen Kohlenstoffpräkursoren. Die Porosität der Kohlenstoffe wird beeinflusst durch die Aktivierungstemperatur und -dauer sowie die gewählten Aktivierungsmittel. Die Templat-Methoden ermöglichen die Synthese von geordneten mikro- und mesoporösen Systemen. Die Textur wird durch die Struktur des Templats beeinflusst. Dieses kann bei der Hart-Templat-Methode beispielsweise ein Zeolith oder Silika und bei der Weich-Templat-Methode ein maßgeschneidertes Blockcopolymer darstellen. Bei der reaktiven Extraktion eines Metalls aus einem Metallkarbid können über die Wahl des Karbidpräkursors und der Synthesetemperatur die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen der karbidabgeleiteten Kohlenstoffe beeinflusst werden.

2.2 Mikrostrukturelle Eigenschaften von homogenen Kohlenstoffen

Die Mikrostruktur von Kohlenstoffen ist definiert durch die Hybridisierung und die Kristallinität des Kohlenstoffs. Letztere beschreibt den Grad der strukturellen Ordnung in einem Festkörper. Bei der Hybridisierung von Kohlenstoffen handelt es sich meistens um eine sp²- oder sp³-Hybridisierung. Der überwiegend sp²hybridisierte hexagonale Graphit mit Bindungslängen von 142 pm besteht aus parallelen Graphenlagen mit einem Netzebenenabstand von 335,4 pm, die durch van der Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Bei diesem Kohlenstoffallotrop handelt es sich um die thermodynamisch stabilste Form bei Standardbedingungen.[1] Neben Graphit kann Kohlenstoff mit sp²-Hybridisierung verschiedene weitere Strukturen ausbilden, darunter Fullerene oder Kohlenstoffnanoröhren (CNT, engl. carbon nanotubes).[1, 99] Letztere können als verzerrter Graphit angesehen werden und liegen als einwandige (SWCNT, engl. single-walled carbon nanotube) oder mehrwandige Röhren (MWCNT, engl. multi-walled carbon nanotube) vor. Wie Kohlenstoffnanozwiebeln und Kohlenstofffasern werden diese der Klasse der Kohlenstoffnanomaterialien zugeordnet. Die Mikrostruktur beeinflusst die möglichen Anwendungsgebiete der Kohlenstoffmaterialien. So kann beispielsweise eine hohe chemische Stabilität von graphitischen Kohlenstoffen in sauren und basischen Umgebungen, als auch eine hohe Oxidationsstabilität für einige Anwendungen vorteilhaft sein. Eine gute elektrische Leitfähigkeit von graphitischen Kohlenstoffen ermöglicht den Einsatz in elektrochemischen Anwendungen.[100] Graphitische Kohlenstoffe mit hohen spezifischen Oberflächen sind für die Katalyse und die Energiespeicherung von besonderem Interesse.[101]

Neben besagten Grenzfällen gibt es Abweichungen von idealem Graphit, wie beispielsweise bei turbostratischen Strukturen. Hierbei weisen die Ebenen einen größeren Schichtabstand von 344 pm auf, weshalb nahezu keine Wechselwirkungen herrschen und eine Verschiebung sowie eine Verdrehung der Schichten auftreten kann.[1] Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Kohlenstoffallotrop Ruß (CB, engl. *carbon black*), dessen kugelförmige Primärpartikel ca. 20 - 300 nm groß sind, aus ca. 2 - 3 nm großen graphitischen Kristalliten bestehen und großtechnisch durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen synthetisiert werden.[1]

Des Weiteren existieren amorphe, nicht-graphitische Kohlenstoffe, die eine geringe Fernordnung und somit eine geringere Kristallinität besitzen. Sie weisen eine Nahordnung auf, die Abweichungen bei den interatomaren Abständen und/oder Bindungswinkeln im Vergleich zu den Grenzfällen der Graphit- bzw. Diamantstruktur zeigt.[102]

Eine Unterteilung der nicht-graphitischen Kohlenstoffe kann nach dem FRANKLIN-Modell nach den Grenzen ihrer strukturellen Ordnung vorgenommen werden.[102, 103] Bei diesem Modell wird unterschieden, ob die Kohlenstoffe anisotrop und graphitisierbar, oder isotrop und nicht-graphitisierbar sind. Erstere Strukturen können bei >2000 °C thermisch graphitisiert werden und zeigen folglich im Röntgendiffraktogramm für dreidimensionalen Graphit charakteristische diffuse Reflexe. Die Diffusität der Reflexe sinkt mit steigender Graphitisierung der Kohlenstoffe. Auf der anderen Seite existieren isotrope Kohlenstoffe, die auch bei >2000 °C nicht-graphitisierbar sind. Die isotropen Strukturen verhindern das Kristallwachstum durch deren randomisierte Anordnung sowie durch die starken Bindungen zwischen benachbarten Kristalliten. Eine Beseitigung der Nahordnung bei 2000 °C ist nicht möglich, da zahlreiche gleichzeitige Bindungsbrüche und enorm hohe Aktivierungsenergien erforderlich wären.[102] Eine schematische zweidimensionale Darstellung der graphitisierbaren, anisotropen Struktur, sowie der nicht-graphitisierbaren, isotropen Struktur ist in Abbildung 2.5 A und B gegeben.



Abbildung 2.5: Anisotrope, graphitisierbare (A) und isotrope, nicht-graphitisierbare Kohlenstoffe (B). Adaptiert nach [103].

Ein Beispiel für nicht-graphitischen Kohlenstoff ist die bereits in Kapitel 2.1 eingeführte, durch physikalische und chemische Aktivierungsmethoden dargestellte Aktivkohle, die zumeist amorphe Strukturen aufweist. Die strukturelle Ordnung kann jedoch durch eine **thermische Graphitisierung** bei 1700-3300 °C erreicht werden.[103, 104] Die graphitischen Strukturen entstehen in diesem Prozess durch Kristallwachstum, das eine Umwandlung der Kristallstruktur beinhaltet. Dieses Wachstum ist auf die Bewegung und das Verschmelzen von einzelnen Lagen, oder auf die Diffusion von Atomen zurückzuführen. Höhere Temperaturen begünstigen die Diffusion und das Ablösen von Kohlenstoffatomen.[104]

Neben der thermischen Graphitisierung ist außerdem eine **katalytische Graphitisierung** möglich. Dabei können bei geringeren Temperaturen ebenfalls isotrope Kohlenstoffe graphitisiert werden.[105, 106] Eingesetzt werden hierfür hauptsächlich Übergangsmetalle wie z. B. Fe, Co, Mn, Ni, bzw. deren Oxide oder Nitrate.[106–109] In der Literatur werden zwei Mechanismen beschrieben, nach denen die katalytische Graphitisierung verlaufen kann. Einem Mechanismus wird das Lösen eines amorphen Kohlenstoffs in einer Metallschmelze und dessen anschließende Ausfällung zugeordnet. Der Übergang von amorphem Kohlenstoff zu geordnetem Graphit und die damit verbundene Änderung der freien Energie stellt die treibende Kraft der Graphitisierung dar, in der das Metall als Transportmedium agiert.[106, 110] Eine weitere Möglichkeit, wie der ablaufende Mechanismus beschrieben wird, ist die Bildung eines Metallkarbids aus dem amorphen Kohlenstoff und dem Metall. Durch Zersetzung oberhalb einer bestimmten Temperatur dissoziieren das Metall und der Kohlenstoff, der schließlich mit graphitischen Strukturen die thermodynamisch stabilste Kohlenstoffmodifikation ausbildet.[106] In Abbildung 2.6 ist die Migration eines Nickelpartikels durch eine Kohlenstoffmatrix, sowie die Ausbildung graphitischer Strukturen dargestellt. Die resultierende Mikrostruktur des graphitischen Kohlenstoffs ist unter anderem eine Funktion des Kohlenstoffpräkursors, der Graphitisierungstemperatur, der Behandlungsdauer und der Abkühlrate.



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der katalytischen Graphitisierung mit Diffusion eines Nickelatoms und der resultierenden graphitischen Mikrostruktur des Kohlenstoffs.

Auf diese Weise konnten LIU *et al.* durch die katalytische Graphitisierung von Aktivkohle mit fein dispergiertem Nickel bei Temperaturen >800 °C hochporöse graphitische Kohlenstoffe mit dünnen graphitischen Bereichen bestehend aus 3 - 8 Kohlenstofflagen synthetisieren.[110] In polymerabgeleiteten Kohlenstoffen synthetisiert durch eine Weich-Templat-Synthese konnten durch Ionenaustausch am Polymer und anschließender Pyrolyse graphitische Strukturen eingebracht werden. Mit steigender Pyrolysetemperatur wiesen die Materialien höhere strukturelle Ordnungen sowie folglich höhere Oxidationsstabilitäten auf. Die katalytische Graphitisierung durch Cobalt wurde jedoch erst bei Temperaturen >850 °C beobachtet.[101] Eine Hart-Templat-Synthese von SEVILLA *et al.* aus Silika Xerogel als Templat und Phenolharz als Kohlenstoffpräkursor lieferte porösen Kohlenstoff, der zunächst mit Metallnitraten (Fe, Ni, Mn) imprägniert und bei 900 °C pyrolysiert wurde. Eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Bildung graphitischer Strukturen nahm in folgender Reihenfolge zu: Fe < Mn < Ni.[107]

Die Mikrostruktur von karbidabgeleiteten Kohlenstoffen kann von amorph bis zu graphitisch reichen[76] und ist beeinflussbar durch das verwendete Ausgangskarbid und die bei der Synthese mit gasförmigem Chlor herrschenden Bedingungen, wie Temperatur oder Reaktionszeit. [82] Im Allgemeinen nimmt die Ordnung des Kohlenstoffs für eine Vielzahl an CDCs mit steigender Temperatur zu. GLÄSEL et al. haben für das System mit TiC die Synthese bei Temperaturen von 800 bis 1585 °C untersucht. Mit steigender Temperatur wurde eine Zunahme des graphitischen Charakters festgestellt, aus dem eine erhöhte Oxidationsstabilität und die Ausbildung von Mesoporen resultierte. Die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 2.7 A zeigen eine deutliche Entwicklung der für graphitischen Kohlenstoff charakteristischen Reflexe (002) und (100/101) sowie bei Temperaturen >1400 °C die Ausbildung der charakteristischen Reflexe (004) und (110).[48] Eine vergleichbare Abhängigkeit der Graphitisierung von der Temperatur und eine entsprechende Verschiebung der Porengrößenverteilung zu größeren Poren konnten JÄNES et al. für Mo₂C-CDC im untersuchten Bereich von 400 °C bis 1200 °C feststellen. Aus den Raman Spektren (Abbildung 2.7 B) wird eine zunehmende Intensität der 2D-Bande zweiter Ordnung sowie eine Verringerung der Halbwertsbreite der D- und G-Bande deutlich, was auf den zunehmenden Grad der Graphitisierung hindeutet. [94] Die Abnahme des $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ -Verhältnisses mit zunehmender Synthesetemperatur geht einher mit der Entwicklung der strukturellen Ordnung.[82, 94] Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde die Mikrostruktur und die Ausbildung graphitischer Strukturen bildgebend am Beispiel eines TiC-CDC-900 und -1200 untersucht (Abbildung 2.7 C, D). Hierbei ordnen sich die Kohlenstofflagen zu Kristalliten höherer Stapeldicken in paralleler Ausrichtung an (TiC-CDC-1200), die im Vergleich dazu bei 900 °C als einzelne Lagen ungeordnet vorliegen.[18] Neben der Temperaturabhängigkeit ist die Mikrostruktur der karbidabgeleiteten Kohlenstoffe ebenfalls eine Funktion des Ausgangskarbids. Dabei besteht eine Abhängigkeit der Mikrostruktur von den volumetrischen Konzentrationen der Kohlenstoffatome im Metallkarbidgitter. Diese Konzentration beeinflusst die Ausbildung von neuen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Je höher die volumetrische Konzentration, desto größer ist die Tendenz zur Ausprägung graphitischer Strukturen, z. B. VC>TiC>NbC.[80, 111]

Für den Vergleich zwischen den Präkursoren VC, WC, TaC, NbC, HfC und ZrC zeigte VC-CDC in Ramanund TEM-Untersuchungen die höchste graphitische Ordnung.[112] Aufgrund der größten volumetrischen Konzentration von Kohlenstoff im VC sind die Abstände der verbleibenden Kohlenstoffatome nach selektiver Extraktion des Metalls gering. Dadurch ist die Bewegung der Kohlenstoffatome und folglich die Bildung von graphitischen Strukturen begünstigt.[80]



Abbildung 2.7: Röntgenpulverdiffraktogramme von TiC-CDC synthetisiert bei 800 - 1585 °C (A). Reprinted with permission from [48]. Copyright 2015 American Chemical Society. Raman Spektren von Mo₂C-CDC synthetisiert bei 400 - 1200 °C (B) Reprinted from [94], with permission from Elsevier. TEM Aufnahmen von TiC-CDC-900 (C) und TiC-CDC-1200 (D). Reprinted from [18], with permission from Elsevier.

Diese Erkenntnis bestätigten CHRISTIANS *et al.* für den Vergleich der Systeme VC-CDC, TiC-CDC, TaC-CDC, NbC-CDC, ZrC-CDC und SiC-CDC. Für diese CDCs verglichen sie die bereits in Kapitel 2.1 eingeführte Sprungtemperatur, die den Übergang von mikroporösem hin zu mesoporösem Kohlenstoff beschreibt. Außerdem kann diese charakteristische Temperatur für die Beschreibung des Übergangs von amorphen zu graphitischen Kohlenstoffmikrostrukturen herangezogen werden. Die mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmte Kristallitgröße L_a und damit einhergehend der Grad der strukturellen Ordnung (Kristallinität) nimmt für alle sechs untersuchten CDCs mit steigender Synthesetemperatur zu, was die zuvor diskutierte Temperaturabhängigkeit der Graphitisierung der Mikrostruktur bestätigt. Wie bereits zuvor korreliert wurde, nimmt die Sprungtemperatur von verschiedenen in der NaCl Struktur kristallisierten Karbidsystemen mit steigendem Gitterparameter zu. Der Gitterparameter ist abhängig von der Atomgröße des jeweiligen Metalls und liegt zwischen 0,417 nm und 0,470 nm (VC < TiC < TaC < NbC < ZrC). Die vergleichsweise hohe Kristallinität von VC-CDC verhinderte bei Synthesetemperaturen von 1000 und 1100 °C eine vollständige Karbid-Kohlenstoff Umsetzung. Zurückgeführt wurde diese partielle Transformation auf Einschlüsse von VC durch graphitische Kohlenstofflagen und einen daraus folgenden eingeschränkten Massentransfer für Chlor.[24, 80] Eine Ausnahme bei den binären Metallkarbiden stellt das SiC-CDC dar, das nicht in der NaCl Struktur, sondern in einer hexagonal dichtesten Packung kristallisiert und bis zu 1600 °C keinen Übergang in der Porosität oder Mikrostruktur zeigt. Dieser Unterschied ist vermutlich auf den vergleichsweise geringen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand (ca. 0,31 nm) zurückzuführen, der kleiner als der Abstand der Ebenen im Graphit ist. Dadurch könnte nach Extraktion des Siliziums die Bildung isotroper Strukturen begünstigt werden, die erst durch thermische Behandlung bei höheren Temperaturen >1600 °C oder durch den Zusatz von Graphitisierungskatalysatoren in graphitische Strukturen umwandelbar sind.[24]

Die Mikrostruktur von CDCs kann zusätzlich durch nachträgliche thermische oder katalytische Graphitisierung beeinflusst werden. Temperaturen >1600 °C führten eine Erhöhung der Porengröße durch Ausbildung graphitischer Strukturen und daraus folgend ein Kollabieren der Porenstruktur mit sich. Amorphes TiC-CDC-600 bildete graphitische, gebogene parallele Kohlenstofflagen aus (1400 °C). Durch eine Erhöhung der Graphitisierungstemperatur folgte eine Vergrößerung der Kristallite in der Länge und Anzahl der Lagen. Neben der Untersuchung mittels TEM konnte die Erhöhung der Graphitisierung ebenfalls durch eine Verringerung der Halbwertsbreite der Raman Banden festgestellt werden.[113]

Darüber hinaus konnte eine Erhöhung der strukturellen Ordnung und eine folglich höhere Oxidationsstabilität von SiC-CDC-1200 mittels *in situ* Graphitisierung durch den Zusatz von Metallchloriden (NiCl₂, CoCl₂) während der Reaktion mit gasförmigem Chlor erreicht werden. Die Graphitisierung war eine Funktion der Katalysatorbeladung und stieg mit höherer Beladung.[50] Vergleichbar dazu konnten Käärı*k et al.* durch die katalytische Graphitisierung mit den Chloriden von Co(II), Ni (II) und Fe(III) bei Synthesetemperaturen der Reaktion mit gasförmigem Chlor von 1000 - 1100 °C eine Erhöhung der Graphitisierung des untersuchten SiC-CDC im Vergleich zum thermisch synthetisierten CDC ohne Katalysator feststellen.[114] Im Gegensatz dazu zeigte eine Mischung dieser drei Katalysatoren (Co (II)-, Ni(II)- und Fe(II)-Chlorid) unterhalb von 700 °C keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften im Fall von TiC-CDC. Durch den Zusatz der Übergangsmetallkatalysatoren entstanden graphitische Bereiche bereits bei 800 - 900 °C, während ohne Graphitisierungskatalysatoren bei diesen Temperaturen ausschließlich amorphe Strukturen gebildet wurden.[115] Dieser Unterschied kann anhand der in Abbildung 2.8 A, B dargestellten HRTEM Aufnahmen verdeutlicht werden. Die linke Aufnahme zeigt das überwiegend amorphe TiC-CDC-1000. Die katalytische Graphitisierung resultierte in einer turbostratischen Mikrostruktur mit graphitischen Kohlenstoffbanden in der rechten HRTEM Aufnahme.



Abbildung 2.8: HRTEM Aufnahme von TiC-CDC-1000 (A) und von katalytisch graphitisiertem (Co/Ni/Fe) TiC-CDC-1000 (B). Reprinted from [115], with permission from Elsevier.

In diesem Kapitel wurden verschiedene Synthesemethoden diskutiert, mit denen Kohlenstoffe mit amorpher bis hin zu graphitischer Mikrostruktur dargestellt werden können. Mittels ausgewählter Methoden der Nachbehandlung kann die strukturelle Ordnung von graphitisierbaren sowie nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen erhöht werden. Anisotrope Kohlenstoffe können thermisch sowie katalytisch graphitisiert werden, während eine Graphitisierung von isotropen, nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen lediglich mittels Übergangsmetallkatalysatoren hervorgerufen werden kann. Bei der reaktiven Extraktion ist die Mikrostruktur eine Funktion des Ausgangsstoffs und der Synthesetemperatur. Eine Erhöhung dieser Temperatur geht mit einer Zunahme der strukturellen Ordnung einher.

2.3 Nanostrukturierte hybride Kohlenstoffe

Aufgrund der Möglichkeit, die strukturellen Eigenschaften gezielt beeinflussen zu können, sind nanostrukturierte Kohlenstoffe von großem Interesse unter anderem für die Anwendung in der Katalyse[116] oder in Wasserstoffspeichersystemen[28]. Hierzu können Syntheserouten angewendet und kombiniert werden, die im Zusammenhang mit den Textureigenschaften (Kapitel 2.1) bzw. mikrostrukturellen Eigenschaften (Kapitel 2.2) für homogene Kohlenstoffe anhand ausgewählter Beispiele diskutiert wurden. Durch die Kombination sich örtlich abwechselnder Mikro- und Porenstrukturen im einzelnen Partikel können hybride Kohlenstoffe mit maßgeschneiderten Materialeigenschaften erhalten werden. Dabei können die räumlich getrennten Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften homogen verteilt sein und in deren Anzahl und Domänengröße variieren. Des Weiteren kann bei hybriden Kohlenstoffen eine lokale Anreicherung einer der Domänen vorliegen. Einen speziellen Fall hierfür stellen Kern-Schale Partikel dar, bei denen sich die strukturellen Eigenschaften von Kern und Schale unterscheiden. Eine schematische Abbildung der Kombination zweier homogener Kohlenstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften zur Darstellung von nanostrukturierten hybriden Kohlenstoffen ist in Abbildung 2.9 gezeigt.

Beispielsweise können innerhalb eines Materials Bereiche amorpher und graphitischer Strukturen vorliegen und dadurch hohe spezifische Oberflächen mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten und einer hohen Oxidationsstabilität kombiniert werden. Hybride Materialien können ebenfalls Poren unterschiedlicher Längenskalen aufweisen. Sind die Poren in aufsteigender oder absteigender Porengröße miteinander verknüpft, handelt es sich um hierarchische Porensysteme.[117, 118]



Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Kombination von zwei homogenen Kohlenstoffen mit unterschiedlicher Mikrostruktur zu nanostrukturierten hybriden Kohlenstoffen.

Hybride Kohlenstoffe können durch einzelne oder eine Kombination verschiedener bereits eingeführter Synthesemethoden dargestellt werden. Unter anderem eignet sich die Hart-Templat-Methode mit anschließender CO₂-Aktivierung[119] oder die Kombination aus Hart-Templat-Methode und der reaktiven Extraktion mit Cl₂. Auf diese Weise wurde hierarchisch geordnetes mikro- und mesoporöses SiC-CDC synthetisiert. Dazu wurde das Hart-Templat SBA-15 SiO₂ mit einer Präkursorlösung aus Polycarbosilanen behandelt, das im Porensystem des Templats durch Temperaturbehandlung zu SiC umgesetzt wurde. Das Silizium des Metallkarbids wurde durch die Reaktion mit Chlor extrahiert.[118, 120, 121] Das synthetisierte, in Bezug auf die Porosität hybride Kohlenstoffmaterial wies hohe Adsorptionskapazitäten, sowie eine durch die Mesoporen verbesserte Kinetik bei Adsorptionsprozessen auf.[118]

Wie aus den vorherigen Kapiteln hervorgegangen ist, eignet sich die Syntheseroute der reaktiven Extraktion zur Darstellung von karbidabgeleiteten Kohlenstoffen mit verschiedensten Poren- und Mikrostrukturen. Durch die Wahl des Ausgangskarbids und die bei der Synthese herrschenden Bedingungen können die texturellen und mikrostrukturellen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Dadurch eignet sich diese Klasse von Kohlenstoffen, um eine Nanostrukturierung vorzunehmen und somit hybride Materialien zu entwickeln.

Ein System hybrider karbidabgeleiteter Kohlenstoffe wurde durch ARIVANTO *et al.* in Form von Kern-Schale Materialien synthetisiert, die sich in den mikrostrukturellen und texturellen Eigenschaften der Partikelschale und des Partikelkerns unterschieden. Eine Optimierung der Eigenschaften hinsichtlich der Anwendung als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren sollte hohe Energiedichten, als auch hohe elektrische Leitfähigkeiten verwirklichen und in einem Material kombinieren. Dafür sollte das hybride CDC aus einer mesoporösen, graphitischen Schale bestehen, die eine hohe Leitfähigkeit aufweist und den Stofftransport begünstigt. Der mikroporöse Kern mit hoher spezifischer Oberfläche kann durch einen Kohlenstoff mit amorpher Mikrostruktur erreicht werden. Eine schematische Darstellung dessen ist Abbildung 2.10 zu entnehmen.



Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des nanostrukturierten hybriden CDCs bestehend aus einer mesoporösen, graphitischen Schale und einem mikroporösen, amorphen Kern. Reprinted from [10], with permission from Elsevier.

Bei der Synthese von hybriden Kern-Schale Materialien basierend auf karbidabgeleitetem Kohlenstoff wird zwischen der zeitlich kontrollierten und der Edukt kontrollierten partiellen Umsetzung unterschieden.[122] Die zugrundeliegenden Reaktionsschritte sind in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt. Der zeitlichen Kontrolle liegt die Chlorierung mit gasförmigem Cl_2 zugrunde, um Kern-Schale Materialien ausgehend von einem Metallkarbid herzustellen. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur von CDCs und des shrinking core Mechanismus[49, 52] wählten ARIYANTO et al. zunächst eine hohe Temperatur (1200 °C) bei einer geringen Reaktionsdauer (15 min), um eine Schale mit höherer struktureller Ordnung und einem Anteil an Mesoporen zu synthetisieren. In einer anschließenden Chlorierung (150 min) wurde der verbleibende Kern bei geringeren Temperaturen (800 °C) zu CDC mit amorpher Mikrostruktur umgesetzt. Resultierend konnten mittels Stickstoff-Physisorption bimodale Porengrößenverteilungen sowie mittels thermogravimetrischer Untersuchungen eine Mikrostruktur festgestellt werden, die beide Referenzmaterialien CDC-800 und CDC-1200 kombiniert. Diese Charakterisierungsmethoden bestätigten die Synthese von nanostrukturierten hybriden CDCs.[10] Die resultierenden Eigenschaften der hybriden CDCs sind darüber hinaus eine Funktion der Abkühlphase von 1200 auf 800 °C. Dabei kann zum einen eine schrittweise Abkühlung ohne Cl₂, oder eine Abkühlung von der hohen auf die geringere Chlorierungstemperatur unter kontinuierlichem Chlorgasstrom vorgenommen werden. Dadurch ergibt sich ein scharfer oder ein gradueller Übergang ohne deutliche Grenze zwischen Kern und Schale. Im Gegensatz dazu kann die Darstellung von hybridem Kohlenstoff mit amorpher Schale und graphitischem Kern durch Kombination aus einem ersten Syntheseschritt bei geringer Temperatur von 500 °C mit einem darauffolgenden zweiten Schritt bei vergleichsweise höherer Temperatur (1300 °C) erfolgen (vergleiche Abbildung 2.11). Die Darstellung von hybriden CDCs mittels zeitlicher Kontrolle wurde ausgehend vom Metallkarbid TiC untersucht. [10] Die optimierte Porenstruktur sowie der graphitische Charakter der hybriden CDCs bieten in der Anwendung als Superkondensator einen Leistungsvorteil, der einen vergleichsweise geringeren Verlust der Kapazität umfasst.[10]

Einen weiteren Ansatz zur Darstellung von hybriden Kern-Schale Materialien stellt die **Edukt kontrollierte** partielle Umsetzung dar. Bei dieser Synthese wird als Chlorquelle ein Feststoff verwendet, bei dem es sich beispielsweise um ein Metallchlorid handeln kann. Dieser Feststoff wird mit dem nicht porösen Metallkarbid homogen vermischt. Durch Zersetzung während der Aufheizphase bei der entsprechenden Temperatur wird *in situ* Chlorgas generiert, wobei die Synthese im Vakuum durchgeführt wird. Die Reaktionstemperatur zwischen Metallkarbid und Chlor ist demnach abhängig von der Zersetzungstemperatur des verwendeten Metallchlorids. Im Vergleich zur Verwendung von gasförmigem Chlor kann mit dieser Methode eine homogene Umsetzung ohne Gradient im Festbett der Partikel erreicht werden.[9] Das auf diese Weise synthetisierte Intermediat besteht aus einer Kohlenstoffschale und einem Metallkarbidkern. Durch diese Syntheseroute kann der Anteil der

Schale in den Kern-Schale Materialien direkt über das Verhältnis von Metallchlorid zu Metallkarbid beeinflusst werden. Einen solchen Zusammenhang konnten ARIYANTO *et al.* mit steigendem Anteil an Metallchlorid feststellen. Darüber hinaus beeinflusst die Menge an eingesetzter Chlorquelle weder die Poren- noch die Mikrostruktur des gebildeten TiC-CDC.[9] Für das System aus TiC und NiCl₂·6H₂O wies das Intermediat nach der *in situ* Chlorierung bei 1000 °C eine Kohlenstoffschale mit amorpher, mikroporöser Struktur auf. Dies ist auf die Bildung von Chlor durch Zersetzung des Nickelchlorids bei geringeren Temperaturen von ca. 600 °C zurückzuführen.[9]



Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Modelle der zeitlichen und Edukt kontrollierten partiellen Umsetzung zur Synthese von nanostrukturierten hybriden Kohlenstoffen mit Kern-Schale Strukturen ausgehend vom Metallkarbid TiC (*T*_{niedrig} = 500 - 800 °C, *T*_{hoch} = 1200 - 1300 °C).[8–10, 122]

Für die Synthese einer mesoporösen, graphitischen Schale, beispielsweise für elektrochemische Anwendungen, wurde dieses Intermediat einer darauffolgenden thermischen Graphitisierung im Vakuum bei höheren Temperaturen (1400 °C) unterzogen und dadurch graphitisiert. Die Graphitisierung bewirkte eine Erhöhung der strukturellen Ordnung und der Kristallitgrößen der Kohlenstoffschale, sowie eine durch die Restrukturierung hervorgerufene Vergrößerung der Poren unter Bildung von Mesoporen.[9] Bei geringeren Temperaturen (500 °C) erfolgte in einer Chlorierungsreaktion mit gasförmigem Chlor eine vollständige Umsetzung des Intermediats zum CDC. Die differentielle Darstellung der temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) zeigt für die hybriden Kern-Schale Materialien im Vergleich zum Referenzmaterial TiC-CDC-500 eine multimodale Verteilung (Abbildung 2.12 A). Die Einteilung in ein amorphes und graphitisches Regime durch eindeutig voneinander getrennte Signale lässt darauf schließen, dass durch diese Syntheseroute hybride Kern-Schale CDCs hergestellt wurden, die sich in ihrer Mikrostruktur und dementsprechend ihrer Oxidationsstabilität unterscheiden. Der graphitische Anteil steigt linear mit dem über die Masse an Metallchlorid eingestellten Umsatz. Mittels XRD wurde festgestellt, dass die Kristallitgrößen keine Funktion des graphitischen Anteils sind. Im Gegensatz dazu sinkt die SSA linear mit dem Anteil an graphitischen Strukturen, während die Porengröße linear ansteigt (Abbildung 2.12 B).[9]



Abbildung 2.12: Differentielle Massenverlustkurven der TPO Analysen verschiedener TiC-CDCs mit der Einteilung in einen amorphen und einen graphitischen Bereich (A), Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche und der mittleren Porengröße von dem Graphitanteil in Kern-Schale CDCs (B). Reprinted from [9], with permission from Elsevier.

Zur Darstellung eines Kerns mit graphitischer Mikrostruktur kann auf eine katalytische Graphitisierung mit einem Übergangsmetallkatalysator während der Synthese zurückgegriffen werden.[8] Durch die homogene Immobilisierung eines solchen Katalysators auf einem partiell umgesetzten Intermediat, bestehend aus einem karbidabgeleiteten Kohlenstoff mit verbleibendem Karbidkern, kann die Mikrostruktur des CDCs gezielt beeinflusst werden. Bei der Umsetzung des Karbidkerns zum CDC wurde neben NiCl₂ gasförmiges Chlor verwendet. Dabei wurden Teile des Kohlenstoffs graphitisiert. Mit höherem Anteil an immobilisiertem NiCl₂ (30 mg g^{-1}) steigt der Anteil an graphitischen Strukturen auf bis zu 90 % im Vergleich zu 25 % bei einem Zusatz von 5 mg g⁻¹. Die Graphitisierung verläuft unter Ausbildung größerer Poren (3 - 4 nm) und Verringerung der SSA um 70 % ($1030 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für 5 mg g⁻¹ vs. 297 m² g⁻¹ für 30 mg g⁻¹).[8]

Die Edukt kontrollierte partielle Umsetzung wurde für die Synthese von Intermediaten mit einer porösen Kohlenstoffschale und einem verbleibenden Metallkarbidanteil von ZEIGER *et al.* und BUDAK *et al.* verwendet, um anstatt einer anschließenden Chlorierung des MC eine Oxidation zum Metalloxid durchzuführen. Für die Systeme ausgehend von VC und NbC wurde über die entsprechenden Intermediate VC/VC-CDC [11, 12] sowie NbC/NbC-CDC [123] der Karbidkern zum Metalloxid V₂O₅ oder V₂O₃ bzw. Nb₂O₅ oxidiert. Dies verdeutlicht, dass über eine alternative Umsetzung der Intermediate unter milden oxidierenden Bedingungen eine Kombination der Eigenschaften von karbidabgeleitetem Kohlenstoff und Metalloxid ermöglicht werden kann. Diese Materialien zeigten eine erhöhte Performance als elektrochemischer Energiespeicher sowie als vielversprechendes Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien.[11, 12, 123]

Neben den Methoden der zeitlich und Edukt kontrollierten partiellen Umsetzung kann ebenfalls eine Kombination der reaktiven Extraktion mit einer physikalischen CO₂-Aktivierung zur Darstellung von hybriden Systemen mit unterschiedlichen Porenstrukturen herangezogen werden. Für das System von SiC-CDC konnten SCHMIRLER *et al.* durch eine *in situ* Oxidation mit CO₂ parallel zur reaktiven Extraktion mit Cl₂ ein hierarchisches Porensystem mit einem Gradienten von Meso- zu Mikroporen vom Partikelrand zum Inneren synthetisieren, was folglich eine Vergrößerung des Porenvolumens im Vergleich zum SiC-CDC bewirkte. Im Gegensatz zur in Kapitel 2.1 beschriebenen post-Aktivierung von CDCs bietet die *in situ* Aktivierung den Vorteil, dass unterschiedliche Kontaktzeiten des simultan synthetisierten CDCs mit CO₂ resultieren. Aufgrund des für die reaktive Extraktion gültigen *shrinking core* Mechanismus ergibt sich demnach für das Partikeläußere eine längere Kontaktzeit.[52]

Die in diesem Kapitel angeführten Beispiele zeigen die vielfältigen Möglichkeiten, nanostrukturierte hybride Materialien basierend auf karbidabgeleiteten Kohlenstoffen zu synthetisieren. Weiterhin wurde die Vielseitigkeit der hybriden Systeme durch die Kombination verschiedener Materialeigenschaften bezüglich der Textur- und Mikrostruktur verdeutlicht. Dadurch ergeben sich verschiedene Anwendungsbereiche, die unter anderem elektrochemische Fragestellungen betreffen. Die reaktive Extraktion ausgehend von Metallkarbiden stellt eine geeignete Methode zur gezielten Beeinflussung der Zusammensetzung und Struktur der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate sowie der vollständig umgesetzten hybriden CDCs dar.

2.4 Kohlenstoffträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion

2.4.1 Allgemeine Grundlagen

Brennstoffzellen gelten als Alternative für auf fossilen Brennstoffen basierende Energieumwandlungssysteme.[16, 124, 125] In diesem Zusammenhang stellt die mit Wasserstoff betriebene Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle eine vielversprechende Technologie für stationäre und portable Anwendungen dar.[124, 126] Die darin stattfinde Brennstoffoxidation und Sauerstoffreduktion laufen an der Oberfläche von auf Kohlenstoff geträgerten Platin-basierten Katalysatoren ab.[124] Aufgrund der langsamen Reaktionskinetik der auf der Kathodenseite ablaufenden ORR stellt der Aktivitätsverlust sowie die mit hohen Platinbeladungen verbundenen enormen Kosten Herausforderungen für den kommerziellen Einsatz der PEMFC dar.[124, 127, 128] Im aktuellen Stand der Technik finden Ruße als Kohlenstoffträger breite Anwendung, wobei Vulcan XC 72 am häufigsten verwendet wird.[14, 15]

Unter den in der Brennstoffzelle herrschenden oxidierenden Bedingungen zeigt das poröse Kohlenstoffmaterial Limitierungen hinsichtlich der chemischen und elektrochemischen Stabilität.[15] Gründe für eine schlechte Langzeitstabilität sind unter anderem der Verlust von Platin aufgrund der Kohlenstoffkorrosion bei Potentialen >0,97 V vs. RHE (engl. *reversible hydrogen electrode*)[129] (Gleichungen 2.2 bis 2.4), die Ostwald-Reifung, die das Ablösen und die Umlagerung des Pt beschreibt, sowie die Platinagglomeration. Diese Mechanismen resultieren in einer Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA, engl. *electrochemically active surface area*) und der ORR Aktivität.[130, 131]

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
(2.2)

$$C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$$
(2.3)

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
 (2.4)

In Folge der Kohlenstoffkorrosion kann eine Agglomeration von Pt-Nanopartikeln auftreten. Weiterhin kann eine verringerte Platin-Kohlenstoff Wechselwirkung zu einer Ablösung der Nanopartikel und einer Desaktivierung des Katalysators führen.[132] Eine Möglichkeit zur Optimierung der Langzeitstabilität bietet die Beeinflussung des Trägermaterials, bei dem es sich zumeist um poröse Kohlenstoffe handelt. Der Katalysatorträger nimmt indirekten Einfluss auf die Natur des aktiven Zentrums und daraus folgernd auf die Reaktivität.[133]
Anforderungen an diese Materialien umfassen neben einer hohen Oberfläche und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch eine hohe elektrochemische Stabilität sowie eine geringe Reaktivität in trockener und feuchter Atmosphäre.[15]

2.4.2 Alternative Kohlenstoffträger

Bestandteil der aktuellen Forschung zur Vermeidung der beschriebenen Stabilitätsprobleme ist die Entwicklung neuartiger Katalysatorträger, wie Metallnitride (z. B. TiN), Metalloxide (z. B. TiO₂, WO₃) oder Carbide (z. B. TiC).[134–136] Eine weitere zentrale Rolle nehmen nanostrukturierte Kohlenstoffe wie z. B. Kohlenstoffnanoröhren, Kohlenstoffnanofasern (CF, engl. carbon fibers), Kohlenstoffnanozwiebeln (OLC, engl. onion-like carbon), karbidabgeleitete Kohlenstoffe oder geordnete mesoporöse Kohlenstoffe ein. Neben einer hohen spezifischen Oberfläche und einer guten elektrischen Leitfähigkeit bedingt durch einen hohen Anteil an graphitischen Strukturen ist eine mögliche Anpassung der Porengröße und Porengrößenverteilung von Vorteil.[100] Die Kombination von Poren unterschiedlicher Größe kann Mikro- und Mesoporen vereinen. Neben zugänglichen Mikroporen, die eine hohe spezifische Oberfläche besitzen und eine homogene Abscheidung des Aktivmetalls begünstigen, sollten in dem Porensystem ebenfalls Mesoporen vorhanden sein, die den Massentransport von Reaktanden, Produkten und Elektrolyt unterstützen.[7] Hohe Anteile an graphitischen Strukturen zeigen im Vergleich zu Kohlenstoffen mit geringer struktureller Ordnung (z. B. Ruße) ein höher einsetzendes Korrosionspotential, das zu einer verbesserten ORR Stabilität und zu einer Minimierung der Pt-Nanopartikel Agglomeration führt.[13] Neben der optimierten Inertheit und Stabilität kann jedoch auch die elektrokatalytische Aktivität durch die Verwendung eines graphitischen Kohlenstoffträgers verbessert werden.[16, 39] Eine Kombination dieser vorteilhaften Eigenschaften kann durch die Verwendung hybrider Kohlenstoffträger erreicht werden, die zu erhöhten ORR Aktivitäten beitragen können.

CNTs ermöglichen aufgrund ihrer Struktur und elektronischen Eigenschaften hohe elektrische Leitfähigkeiten und eine gute Wechselwirkung zwischen dem delokalisierten π -System der CNTs und den d-Elektronen des Platins.[14, 137] Dabei beeinflussen die Anzahl der Schalen, deren Durchmesser sowie mögliche Defektstellen die Aktivität und Stabilität in der Elektrokatalyse.[14] HASCHÉ *et al.* stellten für Pt/MWCNT eine geringere Abnahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche und damit eine verbesserte Stabilität nach 10000 Zyklen im Vergleich zu Pt/CB (Vulcan XC 72R) in Experimenten mit rotierender Scheibenelektrode (RDE, engl. *rotating disk electrode*) fest.[138] Eine geringere Abnahme der ORR Aktivität und ECSA wurde ebenfalls von WANG *et al.* beobachtet, die Pt/CB (Vulcan XC 72) mit Pt/MWCNT verglichen. Eine damit verbundene geringere Agglomeration von Pt-Nanopartikeln bei konstanter Partikelgröße wurde auf einen höheren Korrosionswiderstand der MWCNTs zurückgeführt.[139] Mit Platin-Nanopartikeln beladene defektreiche CNTs wurden darüber hinaus verwendet, um eine hybride Katalysatorschicht auf Kohlenstofffasern (Pt/CNTCF) zu synthetisieren. Dieser Kohlenstoffträger zeigte aufgrund der Defektstruktur der CNTs eine signifikante Aktivität.[140] CNTs weisen jedoch niedrige spezifische Oberflächen, Verunreinigungen sowie eine geringe Ausbeute bei der Synthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung oder Laser-Verdampfung auf und müssen einer komplexen Aufreinigung unterzogen werden.[39]

Neben den CNTs wurden OLCs mit Größen von wenigen Nanometern (~5 nm) mit konzentrischen graphitischen Schichten als vielversprechendes nanostrukturiertes Trägermaterial für die ORR verwendet.[131, 141–144] Im Vergleich zu MWCNTs besitzen diese Kohlenstoffnanomaterialien höhere spezifische Oberflächen und ermöglichen die homogene Abscheidung kleiner Pt-Nanopartikel. [143] Neben vergleichbaren Aktivitäten konnten YEON et al. für Pt/OLC im Gegensatz zu Pt/CB verbesserte Stabilitäten mit um ca. 17% geringeren ECSA-Verlusten und einer geringeren Pt Agglomeration nach MEA-Brennstoffzellentests beobachten. Diese führten sie auf die höhere Kristallinität in Form von größeren Kristalliten und einem höheren Graphitisierungsgrad mit weniger für Korrosion anfälligen Defektstellen zurück.[141] Сної führte die optimierte Stabilität auf die $\sigma - \pi$ Hybridisierung und die π -Bindungen der OLCs zurück, die eine Oberflächenmigration der Pt-Nanopartikel verhindern sowie eine Herabsetzung des Pt d-Bandes hervorrufen. In der ORR resultiert dies in einer verringerten Adsorptionskraft der an der Reaktion teilnehmenden Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche und damit einer höheren Aktivität. [144] Im Gegensatz dazu führten YANG et al. die höhere Stabilität auf die räumliche Trennung der Pt-Nanopartikel voneinander und eine unterdrückte Ostwaldreifung durch die vergleichbare Größe von Pt-Nanopartikeln und OLC zurück. Der durch die starke Krümmung der OLC begünstigte Elektronentransfer, eine folglich verstärkte Interaktion zwischen Aktivmetall und Träger, sowie die gegen Korrosion beständigere graphitische Struktur haben eine erhöhte Stabilität des Katalysators Pt/OLC zur Folge.[131]

Eine weitere Alternative zu CB stellen geordnete mesoporöse Kohlenstoffe dar, die bereits in Kapitel 2.1 eingeführt wurden. Diese Materialien weisen hohe spezifische Oberflächen mit monodispersen, dreidimensional verknüpften Mesoporen auf. Die strukturellen Eigenschaften ermöglichen eine homogene Dispersion der Aktivmetalle sowie einen verbesserten Stofftransport.[14] Die Verwendung von aus mesoporösem SBA-15 synthetisierten hexagonal mesostrukturiertem Kohlenstoff als Katalysatorträger ermöglichte die homogene Abscheidung von ca. 3 nm großen Pt-Nanopartikeln. In Halbzellenmessungen mittels rotierender Scheibenelektrode zeigte der Pt/OMC Katalysator im Vergleich zu CB und Aktivkohle als Trägermaterial höhere ORR massenspezifische Aktivitäten bis zu 100 A g_{Pt}^{-1} bei einer Platinbeladung von 33 Gew%. Diese konnten der gleichmäßigen Verteilung der Platin-Nanopartikel auf dem nanostrukturierten Kohlenstoff und deren geringer Größe zugeordnet werden. [145] In RDE-Untersuchungen von KIM et al. zeigte das Katalysatorsystem Pt/CMK-3G mit der vergleichsweise höchsten Graphitisierung des OMC die höchste Aktivität in der Sauerstoffreduktionsreaktion und den geringsten Aktivitätsverlust nach dem Stabilitäts-/Stresstest. Dies wurde sowohl auf die Bildung von hochkristallinen Platinpartikeln, als auch auf die bereits erwähnte kristalline, graphitische Mikrostruktur und die daraus folgende stärkere Wechselwirkung von Träger und Pt-Nanopartikeln zurückgeführt. Weiterhin konnte ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen Aktivität und Mikroporenvolumen der OMC Träger festgestellt werden. [16] Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein hybrides Material aus geordnetem mesoporösem Kohlenstoff und CNTs synthetisiert. Der OMC wurde mittels Hart-Templat Methode aus einem mesoporösen Silika SBA-15 und einem Kohlenstoffpräkursor dargestellt. Auf diesem Material wurden die Kohlenstoffnanoröhren mittels chemischer Gasphasenabscheidung verbrückend aufgebracht. Die Kombination aus optimierter Leitfähigkeit und zugänglichen Mesoporen aus den beiden Materialklassen ermöglichte eine erhöhte Zyklierbarkeit in wiederaufladbaren Lithiumionenbatterien und verdeutlicht die flexiblen Möglichkeiten der Synthese und der Anwendung hybrider Materialien.[146] Wie bereits aus Kapitel 2.1 bis 2.3 hervorgegangen ist, ermöglicht die Synthese von CDCs mittels reaktiver Extraktion eine gezielte Beeinflussung der Poren- und Mikrostruktur abhängig von den Synthesebedingungen und der gewählten Syntheseroute. Dass karbidabgeleitete Kohlenstoffe ein großes Potential in elektrochemischen Anwendungen haben, unterstreicht der vielfältige Einsatz als Trägermaterial beispielsweise in alkalischen Brennstoffzellen[147–151], PEMFC[95, 152] oder Direktmethanolbrennstoffzellen[153, 154]. Weiterhin finden CDCs häufig bei der Suche nach edelmetallfreien Katalysatorsystemen[155] oder als Stickstoff-dotierter Katalysator Anwendung.[148–150] Jedoch werden CDCs auch als nanostrukturierte Kohlenstoffträger für platinbasierte Katalysatorsysteme eingesetzt. Härk et al. verwendeten mikro-mesoporöses Mo₂C-CDC als Träger und untersuchten die Aktivität in der ORR mittels RDE in einem alkalischen Elektrolyt. Für eine vergleichbare Aktivität zum 20 Gew% Pt/CDC ist eine Beladung von 60 Gew% Pt/CB (Vulcan) erforderlich und bedeutet eine vergleichsweise höhere Aktivität des nanostrukturierten Trägers.[151] Weiterhin wurden hybride karbidabgeleitete Kohlenstoffe verwendet, um Elektrokatalysatoren mit hohlem Kern (HC, engl. hollow core) für die Direktmethanolbrennstoffzelle zu synthetisieren. Ausgehend von den in Kapitel 2.3 definierten hybriden CDCs, bestehend aus einer mesoporösen graphitischen Schale synthetisiert bei hohen Chlorierungstemperaturen und einem mikroporösen, amorphen Kern synthetisiert bei geringeren Temperaturen, wurde dieser Kern aufgrund der unterschiedlichen thermischen Stabilitäten durch selektive Oxidation entfernt. Das resultierende CDC-HC zeigte Eigenschaften des TiC-CDC-1200 mit mesoporöser Porenstruktur. Die Cyclovoltammogramme wurden durch elektrochemische Messungen im Drei-Elektroden-Aufbau ermittelt und sind für Pt/CDC-HC sowie das zum Vergleich herangezogene Pt/CB (HiSPEC-3000) in Abbildung 2.13 A dargestellt.

Neben den charakteristischen Signalen der Wasserstoff Adsorption/Desorption wird daraus eine größere Kapazität des Pt/CDC-HC aufgrund der höheren SSA deutlich. Eine um 2,4-fach größere ECSA (145 m² g⁻¹ Pt/CDC-HC) deutet unter anderem auf eine homogenere Dispersion der ca. 2 nm großen Pt-Nanopartikel hin, die in der TEM Aufnahme in Abbildung 2.13 B erkennbar sind.[153] Die elektronenmikroskopische Untersuchung bestätigt ebenfalls den graphitischen Charakter. Die homogene Dispersion wird vermutlich durch die mesoporöse Porenstruktur und die hohe spezifische Oberfläche des CDCs ermöglicht. Die vergleichsweise kleineren Platin-Nanopartikel bewirken eine um Faktor 1,8 höhere massenspezifische Aktivität und zeigen das Potential der mit Platin-Nanopartikeln beladenen CDCs als Elektrokatalysatoren auf.[153] Weiterhin werden die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von hybriden CDCs deutlich, die durch weitere Reaktionsschritte und Nachbehandlungen für solche Anwendungsbereiche optimiert werden können.



Abbildung 2.13: Cyclovoltammogramme der Katalysatoren Pt/CB und Pt/CDC-HC sowie der Kohlenstoffträger CB und CDC-HC(A); TEM Aufnahme von Pt/CDC-HC (B). Reprinted from [153], with permission from Elsevier.

Ein Bestandteil der aktuellen Forschung hinsichtlich der Entwicklung von Katalysatorsystemen für die Sauerstoffreduktionsreaktion mit höherer Lebensdauer und vergleichbarer bzw. höherer Aktivität ist die Optimierung des Kohlenstoffträgers. Im Vergleich zu kommerziellen Rußen zeigten CDCs und Kohlenstoffnanomaterialien wie CNTs oder OLCs eine verbesserte Aktivität und Stabilität. Die Untersuchungen stellten heraus, dass neben der hohen spezifischen Oberfläche für eine homogene Abscheidung des Aktivmetalls größere Mesoporen den Stofftransport begünstigen.[7, 14] Zudem wurde anhand der ausgewählten Beispiele deutlich, dass außer der Porenstruktur die Mikrostruktur des Kohlenstoffmaterials ebenfalls Einfluss auf die Anwendung in der ORR hat. Neben einer erhöhten Stabilität von Kohlenstoffen höherer struktureller Ordnung unter oxidierenden Bedingungen kann festgehalten werden, dass Pt-Nanopartikel auf graphitischen Kohlenstoffträgern besser stabilisiert werden können und die optimierte Wechselwirkung zwischen Träger und Aktivmetall gestärkt wird.[13]

3 Ziel und Umfang der Arbeit

Der Stand der Technik zeigt, dass ausgewählte Kohlenstoffe für die Synthese von nanostrukturierten hybriden Materialien geeignet sind. Durch gezielte Beeinflussung der Textur und Mikrostruktur sowie eine Kombination verschiedener textureller und mikrostruktureller Eigenschaften können diese Materialien in zahlreichen Gebieten Anwendung finden. Für den Einsatz in der Elektrokatalyse sind beispielsweise Mikro- und Mesoporen für hohe spezifische Oberflächen und einen begünstigten Stofftransport vorteilhaft, sowie eine Kombination aus amorpher und graphitischer, oxidationsstabiler Mikrostruktur für eine homogene Platinabscheidung bei bestmöglicher Stabilität. Die Materialklasse der karbidabgeleiteten Kohlenstoffe zeigte sich in vorangegangenen Arbeiten als geeignet, da durch die Wahl der Synthesebedingungen und Metallkarbide die resultierenden Materialeigenschaften gezielt beeinflusst werden konnten. Ausgehend von diesem Kenntnisstand ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese und Charakterisierung von nanostrukturierten hybriden CDCs. Diese werden in Anlehnung an eine in der Literatur bekannte mehrschrittige Syntheseroute[9] bestehend aus einer partiellen Umsetzung mittels in situ Chlorierung mit anschließender Gasphasenchlorierung dargestellt. Hierbei soll ein tieferes Verständnis der ausgewählten Synthese, des Einflusses der Synthesebedingungen auf die Materialeigenschaften sowie eine Übertragung des Systems vom bisher verwendeten Ausgangskarbid TiC auf andere Metallkarbide erreicht werden. Der Stand der Forschung zeigt, dass die texturellen und mikrostrukturellen Eigenschaften von CDCs eine Funktion des eingesetzten Metallkarbids sind[24, 80, 112] und eine Abhängigkeit von der volumetrischen Konzentration des Kohlenstoffs im Metallkarbid Gitter besteht.[80] Diese Materialien sollen außerdem als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion eingesetzt und untersucht werden, um ein besseres Verständnis zwischen Katalysatoraktivität und Materialeigenschaften zu gewinnen. Zur Beantwortung dieser Fragestellungen kann der Umfang dieser Arbeit in drei Teile untergliedert werden.

Der **erste Teil** dieser Arbeit beinhaltet grundlegende, orientierende Untersuchungen, die das bisherige Verständnis der Syntheseroute der *in situ* Chlorierung verbessern sollen. Dabei sollen verschiedene Einflussfaktoren, wie die Art der Homogenisierung von Metallchlorid und Metallkarbid, der Synthesedruck und das verwendete Metallchlorid, evaluiert werden. Ferner wird eine Methode der temperaturprogrammierten Oxidation entwickelt, die eine Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediat ermöglichen soll, um den Umsatz der *in situ* Chlorierung quantifizieren zu können.

Der zweite Teil befasst sich mit der Anwendung dieser Methode der temperaturprogrammierten Oxidation zur

Ermittlung des Kohlenstoffanteils des Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediats. Zur Untersuchung des Einflusses der Metallkarbide auf die Materialeigenschaften werden neben TiC auch VC und NbC als Edukte eingesetzt. Die resultierenden Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate und die nanostrukturierten hybriden CDCs werden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur mittels TPO, TEM, XRD und Raman analysiert. Für Aufschlüsse über die Textureigenschaften wird die Stickstoff-Physisorption angewendet. Durch Variation des molaren Verhältnisses von Metallchlorid zu Metallkarbid wird der Einfluss dessen auf den Umsatz und die Chloreffizienz der *in situ* Chlorierung sowie auf die resultierenden Materialeigenschaften untersucht.

Im **letzten Teil** dieser Arbeit werden ausgewählte nanostrukturierte hybride CDCs mit Platin beladen und exemplarisch als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion untersucht. Dazu wird die Methode der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) gewählt, um die Katalysatoren vergleichen zu können.

4 Experimentelle Beschreibung

4.1 Materialsynthese

Zum Überblick der mehrschrittigen Synthese der nanostrukturierten hybriden CDCs als Katalysatorträger ist eine schematische Darstellung aller Reaktionsschritte Abbildung 4.1 zu entnehmen. Die Benennung der synthetisierten Materialien erfolgt nach folgendem Schema. Dabei enthält die Nomenklatur Informationen zum Ausgangskarbid, zum molaren Verhältnis zwischen Metallchlorid und Metallkarbid der *in situ* Chlorierung sowie zur Temperatur des zweiten Syntheseschrittes, der Chlorierung mit gasförmigem Chlor. Ohne Temperaturangabe bezieht sich der Name auf das Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediat nach dem ersten Syntheseschritt. Der Zusatz "Pt" in der Benennung kennzeichnet den mit Platin geträgerten Katalysator.



Zunächst wird das Metallkarbid (**TiC**, **VC**, **NbC**) und ein Metallchlorid (**NiCl**₂·**6H**₂**O**, **CuCl**₂·**2H**₂**O**) in einem molaren Verhältnis X homogenisiert. Dabei wird zwischen Mörsern und Imprägnieren differenziert. Anschließend wird die Mischung in einer *in situ* Chlorierung bei 1000 °C zum Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediat **MC-CDC-C(+Ni/+Cu)** umgesetzt. Diese Reaktion wird im Vakuum bei <10 mbar oder in Einzelfällen bei Atmosphärendruck unter kontinuierlichem Helium Strom durchgeführt. Zur Entfernung des Nickels bzw. des Kupfers wird das Material mit Salzsäure behandelt. Das Intermediat **MC-CDC-X** wird in einer anschließenden Reaktion mit gasförmigem Chlor zum nanostrukturierten hybriden **MC-CDC-X-T** umgesetzt. *T* beschreibt die Chlorierungstemperatur in diesem Schritt. Mittels einer Kapillar- oder Nassimprägnierung wird Hexachloroplatinsäure auf dem **MC-CDC-X-T** abgeschieden und in einer anschließenden Reduktion zu elementarem Platin reduziert (**Pt/MC-CDC-X-T**).



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung zur Synthese der Metallkarbid-Kohlenstoff Intermediate, der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe sowie der geträgerten Elektrokatalysatoren. Gezeigt sind das Metallkarbid (hellgrau), der Kohlenstoff mit höherer struktureller Ordnung (dunkelgrau) und der Kohlenstoff mit geringerer struktureller Ordnung (schwarz).

4.1.1 Synthese der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe

Synthese der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate - Partielle Umsetzung

Versuchsaufbau

Die Synthese der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate erfolgte in einem horizontalen Strömungsrohr, welches mit einem Ofen DZF 100-750 | 13 (*Carbolite Gero*, $T_{max} = 1300$ °C) beheizt wird. Dieser stellt eines von vier Bestandteilen der Anlage (Abbildung 4.2) dar. Die vier Module befinden sich in einer geschlossenen Einhausung mit Zugang zur Abluft. Die Gasversorgung dieser Anlage umfasst Wasserstoff, Helium, und Chlor. Eine Liste aller verwendeten Chemikalien und Gase ist dem Anhang (Tabelle A.2) zu entnehmen.

Für die Darstellung der Intermediate mittels *in situ* Chlorierung im Vakuum wurde Helium zum Fluten des Reaktorsystems verwendet, wobei zur Dosierung ein Massendurchflussregler des Typs EL-FLOW Select (*Bronkhorst*) verwendet wurde. Das Aluminiumoxid Strömungsrohr (*Degussit Al23, Friatec*) mit einer Länge von 1500 mm und einem inneren Durchmesser von 33 mm ist über gekühlte, angeklebte Kleinflansche (DN40) mit O-Ringen bestehend aus Viton mit der Gasversorgung (Reaktoreingang) sowie zwei Glaskühlfallen (Reaktorausgang) verbunden. Angeschlossen daran befindet sich die Vakuum- bzw. Abgaseinheit. Zum Vakuumsystem II zählt ein Aktivkohleadsorber, eine Drehschieberpumpe des Typs RV3 (*Edwards*) sowie ein nachgeschalteter Ölnebelfilter. Das Vakuumsystem I hingegen beinhaltet eine Membranpumpe, die zur schrittweisen Evakuierung des Reaktorsystems über ein Nadelventil verwendet wird. Für die Abgasaufreinigung wird das Abgas durch ein mit 20 Gew% wässriger KOH-Lösung gefülltes Siphonsystem in einen KOH-Wäscher (20 Gew% KOH, CSVQ2,5-2/1-DE, *AIRTEC*) geleitet und anschließend der Hausabluft zugeführt.



Abbildung 4.2: Fließbild der Anlage zur Herstellung der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate mit den vier Modulen Gasversorgung(blau), horizontaler Strömungsrohrreaktor (grün), Vakuumsysteme (rot) und Abgassystem (grau).

Versuchsdurchführung

Für die partielle Umsetzung mittels *in situ* Chlorierung wurde das Metallkarbid (TiC, VC oder NbC) mit dem Metallchlorid (NiCl₂·6H₂O oder CuCl₂·2H₂O) vermischt. Die beiden Feststoffe wurden entweder im Achatmörser homogenisiert oder das Metallkarbid mit einer ethanolischen Metallchloridlösung imprägniert. Eine Zusammenstellung aller Versuche mit den jeweiligen Edukten, der Methode der Homogenisierung und den Synthesebedingungen ist in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Bei der Imprägnierung wurde das Metallchlorid zunächst in 50 - 70 mL Ethanol in einem 250 mL Rundkolben unter Rühren gelöst. Eine entsprechende Masse des Metallkarbids wurde für 15 min im Ultraschallbad in der Lösung dispergiert. Das Lösungsmittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer (40 °C, 100 mbar) entfernt. Die jeweils entstehende homogene Mischung wurde in drei aus Aluminiumoxid bestehende Glühkästen (*FRIATEC*) überführt. Diese wurden in der isothermen Zone des mit einer Graphitfolie (*SIGRAFLEX, SGL Carbon GmbH*) ausgekleideten Strömungsrohrs platziert. Das Strömungsrohr wurde unter Verwendung der Membranpumpe einem Vakuumdrucktest bei ca. 20 mbar für mindestens 15 min unterzogen. Anschließend wurde die Drehschieberpumpe zugeschaltet, um Drücke kleiner 10 mbar zu erreichen. Die Synthesetemperatur wurde mit einer Heizrate von 200 K h⁻¹ angefahren, gefolgt von einer Haltezeit von 3 h bei 1000 °C. Nach Schließen des Kugelhahns vor der Drehschieberpumpe wurde der Reaktor mit Helium geflutet und unter einem Heliumstrom von $5 L_n h^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Versuche bei Atmosphärendruck wurde das System nach dem Vakuumdrucktest bei ca. 20 mbar mit He geflutet und die Aufheiz- und Haltephase bei 1000 °C bei einem konstanten Heliumstrom von $5 L_n h^{-1}$ durchgeführt. Das synthetisierte Intermediat wurde zur Entfernung des Metalls (Ni bzw. Cu) für ca. 18 h mit 400 mL 3 M Salzsäure gewaschen, abfiltriert und dieser Vorgang zweimal wiederholt.

Der experimentelle Umsatz der *in situ* Chlorierung kann über folgende Gleichung berechnet werden. Als Näherung wird die Stoffmenge *n* durch den relativen Stoffmengenanteil *x* der Komponente im Intermediat gleichgesetzt (Gleichung 4.1). Unter der Annahme, dass zu Beginn der Reaktion ausschließlich Metallkarbid vorhanden ist, wird $x_{MC,0} = 1$ genähert. Dadurch ergibt sich für die Berechnung des Umsatzes Gleichung 4.2. Der Stoffmengenanteil x_{MC} wird mittels temperaturprogrammierter Oxidation bestimmt (siehe Kapitel 4.2).

$$U_{exp} = \frac{n_{\rm MC,0} - n_{\rm MC}}{n_{\rm MC,0}} = \frac{x_{\rm MC,0} - x_{\rm MC}}{x_{\rm MC,0}}$$
(4.1)

$$U_{exp} = 1 - x_{MC} \tag{4.2}$$

Für die partielle Umsetzung der *in situ* Chlorierung kann die Chloreffizienz η_{Cl_2} nach Gleichung 4.3 aus dem Verhältnis von experimentellem zu theoretischem Umsatz berechnet werden. Der theoretische Umsatz kann durch das molare Verhältnis von Metallchlorid zu Metallkarbid und dem stöchiometrischen Koeffizienten ν der Reaktionsgleichungen (4.5 - 4.7) beschrieben werden.

$$\eta_{\rm Cl_2} = \frac{U_{\rm exp}}{U_{\rm theo}} = \frac{U_{\rm exp}}{\nu \frac{n_{\rm NiCl_2 \cdot 6H_2 O}}{n_{\rm MC}}}$$
(4.3)

$$NiCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Ni + Cl_2 + 6H_2O$$
(4.4)

$$\operatorname{TiC} + 2\operatorname{Cl}_2 \to \operatorname{TiCl}_4 + \operatorname{C}$$
 (4.5)

$$VC + 2Cl_2 \rightarrow VCl_4 + C$$
 (4.6)

$$2NbC + 5Cl_2 \rightarrow 2NbCl_5 + 2C \tag{4.7}$$

Massenspektrometrie

Zur detaillierten Untersuchung der Zersetzung des Metallchlorids sowie der Reaktion zwischen Metallkarbid und Metallchlorid wurde der Versuchsaufbau mit einem Massenspektrometer des Typs UGA200 (*Stanford Research Systems*) ergänzt. Die Verweilzeit des System beträgt ca. 16,3 min. Der Abgasstrom wurde analysiert, um Informationen über die Zersetzung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und dessen Reaktion mit einem Metallkarbid (NbC) zu erhalten. Neben der Zersetzung von reinem $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ wurde ebenfalls eine Mischung aus $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und NbC im molaren Verhältnis 4,0 im Mörser homogenisiert und auf einem Aluminiumoxid Glühkasten in der isothermen Zone des Strömungsrohrreaktors platziert. Für die Analyse wurde das Massenspektrometer mit einer beheizten Abgasleitung (150 °C) über ein T-Stück mit dem Ende des Strömungsrohrreaktor (Abbildung 4.2) verbunden, um einen geringen Anteil des Abgasstroms zu entnehmen. Die Versuche wurden in Atmosphäre mit einem Heliumstrom von 5 $L_n h^{-1}$ und dem zuvor beschriebenen Temperaturprogramm durchgeführt. Die Messdatenerfassung erfolgte in einem Intervall von 5 s.

Umsetzung der Intermediate zu nanostrukturierten hybriden CDCs

<u>Versuchsaufbau</u>

Für eine vollständige Umsetzung zum nanostrukturierten hybriden CDC wurden die Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate in einem zweiten Syntheseschritt mit gasförmigem Chlor behandelt. Die Reaktion erfolgte ebenfalls in einem horizontalen Strömungsrohr, vergleichbar zur Synthese der Intermediate, jedoch mit nur einer Vakuumeinheit mit Membranpumpe. Das Strömungsrohr ist eines von drei Bestandteilen der Anlage (Anhang Abbildung A.1). Bei den zentralen Modulen handelt es sich um die Gasversorgung, das Rohrreaktormodul und eine anschließende Abgasbehandlung. Diese drei Module befinden sich in einer Einhausung mit Abluftanschluss. Die Gasversorgung beinhaltet Wasserstoff, Helium und Chlor (Tabelle A.2). Die Gase H₂ und He werden über Massenstromregler des Typs EL-FLOW (Bronkhorst) dosiert. Für die Dosierung von Cl₂ wird ein Massenstromregler des Typs LOW- Δ p-FLOW (Bronkhorst) verwendet. Der Reaktor mit einem inneren Durchmesser von 33 mm und einer Länge von 1300 mm besteht aus Aluminiumoxid (Degussit AL 23, Friatec). Gekühlte, angeklebte Kleinflansche (DN40) mit O-Ringen bestehend aus Viton ermöglichen die Befestigung der Zu- und Ableitung. Das Strömungsrohr wird durch einen Hochtemperaturofen des Typs R 120/500/13 Nabertherm beheizt, der Temperaturen bis 1300 °C erreicht. Die Abgasleitung bestehend aus einem mit Edelstahl ummantelten PTFE-Schlauch (Swagelok) wird durch eine Heizschnur auf ca. 165 °C beheizt und verhindert so das Kondensieren der entstehenden Metallchloride und ein daraus folgendes Zusetzen der Leitung. Die mehrstufige Abgasreinigung beinhaltet einen auf ca. 80 °C beheizten Zweihalskolben, ein Siphonsystem und einen KOH-Wäscher. Der Glaskolben ist mit entionisiertem Wasser gefüllt, wobei der

gebildete Wasserdampf mit Metallchloriden zu dem entsprechenden Metalloxid und Chlorwasserstoff reagiert. Das entstandene HCl-Gas sowie nicht umgesetztes Chlor werden durch Reaktion mit 20 Gew% wässriger KOH-Lösung im geschlossenen Siphonsystem neutralisiert. Das Abgas wird in einen KOH-Wäscher des Typs *CSV/Q2.5-2/1DE, AIRTEC* geleitet, um eine vollständige Entfernung des Chlors sicherzustellen.

 Tabelle 4.1: Zusammenstellung der molaren Verhältnisse der Intermediate, der Methode der Homogenisierung, des verwendeten Metallchlorids sowie des bei der Reaktion eingestellten Drucks.

| Metall- | Molares Verhältnis | Metall- | Art der | Druck | Nomenklatur |
|---------|--------------------|----------------------|-----------------|------------|-----------------|
| karbid | $/ \mod mol^{-1}$ | chlorid | Homogenisierung | | |
| | | | | | |
| | 0,6 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | TiC-CDC-0,6 |
| | 0,8 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | TiC-CDC-0,8 |
| TiC | 1,2 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | TiC-CDC-1,2 |
| | 2,0 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | TiC-CDC-2,0 |
| | | | | | |
| | 1,6 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | imprägniert | Vakuum | VC-CDC-1,6 |
| | 2,0 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | VC-CDC-2,0* |
| VC | 2,0 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | imprägniert | Vakuum | VC-CDC-2,0 |
| | 2,0 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | imprägniert | Atmosphäre | VC-CDC-2,0(He) |
| | 2,4 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | imprägniert | Vakuum | VC-CDC-2,4 |
| | | | | | |
| | 0,8 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | NbC-CDC-0,8 |
| | 1,6 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | NbC-CDC-1,6 |
| | 2,5 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | vermörsert | Vakuum | NbC-CDC-2,5* |
| NbC | 2,5 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | imprägniert | Vakuum | NbC-CDC-2,5 |
| | 4,0 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | imprägniert | Vakuum | NbC-CDC-4,0 |
| | 4,0 | $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | imprägniert | Atmosphäre | NbC-CDC-4,0(He) |
| | 4,0 | $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | imprägniert | Atmosphäre | NbC-CDC-4,0(He) |
| | | | | | |

Versuchsdurchführung

Das Strömungsrohr wurde mit einer Graphitfolie (*SIGRAFLEX, SGL Carbon GmbH*) ausgekleidet. Die zuvor synthetisierten Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate wurden auf einem Graphitschiff in der isothermen Zone des Reaktors platziert. Die Zu- und Ableitungen wurden an die Flansche des Reaktors angeschlossen. Der Zweihalskolben wurde mit Wasser und das Siphon-System mit 20 Gew% wässriger KOH-Lösung gefüllt. Das Strömungsrohr wurde einem Vakuumdrucktest bei ca. 25 mbar für mindestens 10 min unterzogen und anschließend mit Helium geflutet. Während des Aufheizprogramms floss ebenfalls ein geringer Heliumstrom von ca. $5,3 L_n h^{-1}$. Die Synthesetemperatur wurde mit einer Heizrate von 200 K h⁻¹ angefahren. 30 min vor Start der Reaktion wurde die Heizung der Abgasleitung sowie des Zweihalskolbens eingeschaltet. Die bei den Synthesen herrschenden Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die anfängliche Chlorkonzentration von 0,5 mol m⁻³ wurde für 30 min gehalten. Anschließend wurde die Konzentration für die jeweilige Haltezeit auf 1,0 mol m⁻³ bzw. 1,5 mol m⁻³ erhöht. Die Leerrohrgeschwindigkeit betrug bei der Reaktion 0,03 m s⁻¹. Nach Beendigung der Reaktion wurde 30 min mit Helium gespült, um verbleibendes Chlorgas auszutreiben. Anschließend wurde eine Wasserstoffnachbehandlung mit einer Konzentration von 1 mol m⁻³ Wasserstoff in Helium für 60 min vorgenommen, um Nebenprodukte und im Porensystem verbliebenes Chlor zu entfernen. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte unter einem Heliumstrom von 5,3 L_n h⁻¹.

| Intermediat | <i>T</i> / °C | $c(Cl_2) / mol m^{-3}$ | t / h |
|-------------|---------------|------------------------|-------------------|
| TiC-CDC-X | 600 | 0,5 1,0 | 0,5 4,5 |
| NbC-CDC-X | 800 | 0,5 1,0 | 0,5 4,5 |
| VC-CDC-X | 600 | 0,5 1,0 1,5 | 0,5 1,5 3,0 |

 Tabelle 4.2: Reaktionsbedingungen bei der Chlorierung der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate zur Darstellung von nanostrukturierten hybriden CDCs.

4.1.2 Synthese von karbidabgeleiteten Kohlenstoffen mittels Reaktion mit gasförmigem Chlor

Für einen Vergleich der Eigenschaften von nanostrukturierten hybriden CDCs mit CDCs synthetisiert in einer Einschrittsynthese mit gasförmigem Chlor wurden die drei Metallkarbide TiC, VC und NbC in einer Reaktion mit Cl₂ bei 1000 °C zu karbidabgeleiteten Kohlenstoffen TiC-CDC-1000, VC-CDC-1000 und NbC-CDC-1000 umgesetzt. Die Nomenklatur der Materialien enthält Informationen zum verwendeten Metallkarbid MC und der Temperatur der Chlorierungsreaktion mit gasförmigem Chlor.



Die Synthese erfolgte in dem bereits beschriebenen Aufbau und in Anlehnung an die Versuchsdurchführung zur Umsetzung der Intermediate zu nanostrukturierten hybriden CDCs. Im Anhang in Tabelle A.1 ist eine Zusammenstellung der drei CDCs mit den jeweiligen Synthesebedingungen zu finden.

4.1.3 Nasschemische Platinabscheidung mit anschließender Reduktion

Nassimprägnierung

Für die Nassimprägnierung wurde die erforderliche Masse an Hexachloroplatinsäure in einem Überschuss an Ethanol gelöst. Die Zielbeladung betrug 20 Gew% Pt/C. Die Lösung wurde anschließend mit dem Kohlenstoffträger versetzt und 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Mittels Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel bei 40 °C und 100 mbar entfernt und der Feststoff anschließend für 12 h im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Die Reduktion wurde in einem Quarzglasrohr der Länge 900 mm und einem Innendurchmesser von 40 mm durchgeführt und mit einem Ofen des Typs SR 70-200/12 (*Carbolite Gero*) beheizt. Der Feststoff wurde in einem Keramikschiff in die isotherme Zone des Reaktors überführt und die Temperatur mit 1 K min⁻¹ auf 260 °C erhöht. Anschließend wurde die Temperatur bei 260 °C für 3 h gehalten. Während des Aufheizens und der Halteperiode wurde ein Gesamtvolumenstrom von $10 L_n h^{-1}$ aus verdünntem Wasserstoff in Stickstoff im Verhältnis 1:4 durch den Reaktor geströmt.

Kapillarimprägnierung

Für die Synthese des Katalysators mittels Kapillarimprägnierung wurde die erforderliche Masse an Hexachloroplatinsäure in einem Volumen an Ethanol gelöst, das dem Porenvolumens des Kohlenstoffträgers entspricht (Gleichung 4.8).

$$V_{\rm Ethanol} = m_{\rm CDC} \cdot V_{\rm PV, CDC} \tag{4.8}$$

Die Lösung wurde auf das sich in einem Keramikschiff befindliche CDC pipettiert und mit einem Spatel vermischt. Die anschließende Reduktion wurde in einem horizontalen Strömungsrohr aus Aluminiumoxid (*Degussit AL 23, Friatec*) der Länge 1300 mm und 33 mm Innendurchmesser durchgeführt, das von einem Ofen des Typs F-A 40-200/13 (*Carbolite Gero*) beheizt wurde. Dieser Aufbau gleicht der zuvor beschriebenen Versuchsanlage für die Synthese der nanostrukturierten hybriden CDCs (Kapitel 4.1.1). Das mit H₂PtCl₆ imprägnierte CDC im Keramikschiff wurde in der isothermen Zone des horizontalen Strömungsrohrreaktors platziert. Die Temperatur wurde zunächst 30 min bei Raumtemperatur unter Stickstoffstrom ($10 L_n h^{-1}$) gehalten und anschließend mit einer Rampe von $150 K h^{-1}$ auf $100 \,^{\circ}$ C erhöht. Für den Reduktionsschritt wurde die Temperatur unter einem in Stickstoff (70 Vol%) verdünnten Wasserstoffstrom (30 Vol%) mit einem Gesamtvolumenstrom von $10 L_n h^{-1}$ linear auf $250 \,^{\circ}$ C erhöht. Die Temperatur wurde für 3 h gehalten und der

Reaktor unter Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.2 Analytische Methoden

Temperaturprogrammierte Oxidation

Die temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) wurde für die Bestimmung der Zusammensetzung der Intermediate verwendet. Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden am Messgerät *Jupiter (Netzsch)* durchgeführt. Dazu wurden ca. 20 mg der Probe in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen. Die Temperatur wurde für 30 min bei 30 ± 15 °C gehalten, anschließend wurde diese mit einer Rampe von 5 K min⁻¹ auf 600 bzw. 1000 °C erhöht. Aufgrund des Schmelzpunkts von V₂O₅ bei 690°C wurden die Intermediate VC-CDC-X bei 600 °C behandelt, die Intermediate TiC-CDC-X und NbC-CDC-X bei 1000 °C. Die jeweilige Temperatur wurde für 3,5 h (600 °C) bzw. 0,5 h (1000 °C) gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der Messung wurde mit einem konstanten Volumenstrom von 50 mL einer Mischung aus gleichen Volumenanteilen Stickstoff und Sauerstoff gespült.

Des Weiteren wurden die nanostrukturierten hybriden CDCs mittels TPO bei 1000 °C analysiert. Aus den Massenverlustkurven wurde die erste Ableitung gebildet, über 200 Messwerte geglättet und normiert. Die differentielle Darstellung zeigte zwei Signale, die durch ein Minimum voneinander getrennt sind und Kohlenstoff niedriger Oxidationsbeständigkeit (NOB) und Kohlenstoff hoher Oxidationsbeständigkeit (HOB) zugeordnet werden (Abbildung 4.3 A). Die Temperatur an diesem Minimum wurde verwendet, um den Masseverlust am Wendepunkt der Massenverlustkurve zu erhalten. Die bis dahin verlorene Masse wird Kohlenstoff NOB zugeordnet, die noch vorhandene Restmasse dem HOB-Anteil (Abbildung 4.3 B).

Transmissionselektronenmikroskopie

Untersuchungen der Mikrostruktur wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) am Gerät *JEM 2100F (JEOL)* mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV vorgenommen. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy dispersive x-ray spectroscopy*) Analysen wurde mit einem EDX-Detektor des Typs *X-max80* von *Oxford Instruments* im STEM Modus durchgeführt. Für die Probenpräparation wurden einige Milligramm der Probe in Isopropanol gegeben und mittels Ultraschall-Homogenisator des Typs *UP 200s* (*Dr. Hielscher*) dispergiert. Die hergestellte Dispersion wurde auf ein Kupfernetz mit Kohlefilm gegeben und getrocknet.



Abbildung 4.3: Differentielle Darstellung der Massenverlustkurve der temperaturprogrammierten Oxidation von NbC-CDC-2,5-800 mit eingezeichnetem Minimum und der zugehörigen Temperatur (A). Der Massenverlust bei dieser Temperatur wird aus der Massenverlustkurve ermittelt (B).

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen wurden zur Analyse der Kohlenstoffmikrostruktur in Debye-Scherrer-Geometrie an einem *StadiP* der Firma *Stoe & Cie, Darmstadt* durchgeführt. Verwendet wurden ein Ge[111]-Monochromator, ein *Dectris* Mythen1K Detektor sowie $Cu_{K\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,15406$ nm). Für die Messung in Transmissionsgeometrie wurden die Proben in einen flachen Probenträger überführt. Die Messung erfolgte im Bereich von 10 bis 90° mit einer Schrittweite von $0,01^{\circ}$. Nach Basisliniensubtraktion wurde der (002) Reflex durch zwei Lorentz-Funktionen angepasst. Aufgrund einer zu geringen Intensität bzw. eines zu geringen Signal-Rausch-Verhältnisses konnten die Reflexe (100) und (101) nicht durch Dekonvolution angepasst werden. Eine beispielhafte Anpassung des (002) Reflexes ist für VC-CDC-2,4-600 in Abbildung 4.4 dargestellt.

Zur Berechnung der Kristallitgrößen L_c in der 002-Netzebene ($2\theta \approx 26^\circ$) wurde die Debye-Scherrer-Gleichung herangezogen:[156]

$$L_{\rm c} = \frac{K_{\rm c}\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{4.9}$$

In diesem Zusammenhang stellt β die Halbwertsbreite und θ die Position des Reflexes dar, während die Scherrerkonstante K_c auf 0,90 festgelegt ist.[157]



Abbildung 4.4: Beispielhafte Anpassung des (002) Reflexes des Röntgenpulverdiffraktogramms der Probe VC-CDC-2,4-600 durch zwei Lorentz-Funktionen.

Der Netzebenenabstand der Kohlenstofflagen d₀₀₂ wurde durch Lösen der Bragg-Gleichung ermittelt:

$$d_{002} = \frac{\lambda_L}{2\sin\theta} \tag{4.10}$$

Raman Spektroskopie

Untersuchungen der Mikrostruktur der synthetisierten Materialien erfolgten mittels Raman Spektroskopie. Die Messungen wurden an einem Ramanmikroskop *Bruker Senterra I* mit einem Nd:YAG-Laser der Leistung 5 mW bei einer Wellenlänge von $\lambda_L = 532$ nm aufgenommen. Die Proben wurden auf einem Objektträger platziert und mit einem Objektiv mit 50-facher Vergrößerung fokussiert. Für jedes Material wurde eine Zwölfpunktmessung bei Ramanverschiebungen von 500 bis 3000 cm⁻¹ durchgeführt (30 Coadditionen, 2 s Integrationszeit, 50 x 1000 µm Apertur). Die Auswertung der Raman Spektren erfolgte mit der Software *Fityk 1.3.1.* Zur Anpassung der D-Bande wurden zwei Voigt-Funktionen (D1, D2) verwendet. Die G-Bande wurde durch eine Breit-Wigner-Fano-Funktion (BWF) angepasst[158, 159], während die darunterliegende Schulter D' durch eine Voigt-Funktion gefittet wurde. Ebenfalls analysiert wurde die zweite Ordnung der Spektren, wobei die G-Bande zweiter Ordnung (G') durch eine Voigt-Funktion genähert wurde. Ein beispielhaftes Raman Spektrum mit den angepassten Banden ist in Abbildung 4.5 dargestellt.



Abbildung 4.5: Beispielhafte Anpassung der Banden eines Raman Spektrums der Probe NbC-CDC-2,5-800. Die Anpassung der D-Bande erfolgt durch zwei Voigt-Funktionen D1 und D2. Die G-Bande wird durch eine Breit-Wigner-Fano-Funktion und eine Voigt-Verteilung gefittet. Die G-Bande zweiter Ordnung (G') wird durch eine Voigt-Funktion angepasst.

Stickstoff-Physisorption

Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden bei 77 K zur Analyse der Porenstruktur und der spezifischen Oberfläche der Intermediate und nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe am Gerät *Quadrasorb, Quantachrome* durchgeführt. Die Auswertung der Porengrößenverteilung und der BET-Oberfläche erfolgte mit der Software *VersaWin 1.0, Quantachrome*, während das Porenvolumen bei einem Relativdruck p/p_0 von 0,94 ausgewertet wurde. Die Proben wurden zunächst an der *Smart VacPrep, Quantachrome* für 18 Stunden bei 350 °C ausgeheizt. Die Isothermen wurden im Bereich von Relativdrücken zwischen 0,008 und 0,99 gemessen. Von den ungefähr 41 Datenpunkten sind ca. 25 der Adsorption und ca. 16 der Desorption zuzuordnen. Die BET-Auswertung erfolgte anhand von fünf Punkten. Die untersuchten Textureigenschaften wurden auf den mittels TPO bestimmten Kohlenstoffgehalt der synthetisierten Materialien bezogen.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Zur Bestimmung der Platinbeladung der synthetisierten Katalysatoren wurde die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma verwendet. Dazu wurden ca. 5 mg des Katalysators in einem Quarzglastiegel bei 700 °C mit einer isothermen Haltezeit von 3 h in einem Muffelofen (*Nabertherm*, $T_{max} = 1100$ °C) behandelt. Darin enthaltener Kohlenstoff wurde durch Oxidation entfernt, das enthaltene Platin bzw. Metallkarbid wurde zum jeweiligen Metalloxid oxidiert. Dieser Rückstand wurde mit Königswasser (konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Salpetersäure im Volumenverhältnis 3:1) aufgeschlossen und auf 50 mL mit Reinstwasser aufgefüllt. Für die Untersuchung der Lösungen wurde ein Gerät des Typs *ICP-OES Optima 2000DV (Perkin Elmer)* an der Materialprüfungsanstalt Darmstadt verwendet.

4.3 Elektrochemische Charakterisierung der Katalysatoren

Für die elektrochemischen Messungen wurde ein Potentiostat *OctaStat5000 (Ivium Technologies*) verwendet, der über die Software *IviumSoft* gesteuert wurde. Die elektrochemische Charakterisierung wurde mit einem Dreielektrodenaufbau in saurem Medium (0,1 M wässrige HClO₄) durchgeführt (Abbildung 4.6). Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet, während als Referenzelektrode eine Ag/AgCl Doppelkammerelektrode (*Aldrich*) zum Einsatz kam. Für die Arbeitselektrode wurde eine mit PTFE ummantelte Glaskohlenstoffelektrode (5 mm Durchmesser, *PINE*) verwendet. Die Kalibrierung aller Potentiale erfolgte gegen eine reversible Wasserstoff-Elektrode (RHE). Die Arbeitselektrode wurde vor jeder Messung mit Aceton, Ethanol und Reinstwasser gereinigt. Für die Präparation der rotierenden Scheibenelektrode wurde der Katalysator in Isopropanol und Nafion (5 Gew%) mit einem I/C-Verhältnis von 0,35 mittels Ultraschall-Homogenisator UP 200s (*Hielscher*) dispergiert.



Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Dreielektrodenaufbaus mit der Arbeitselektrode, der Referenzelektrode und der Gegenelektrode in 0,1 M HClO₄ Elektrolyt.

Von dieser Dispersion wurden $10 \,\mu$ L auf den Glaskohlenstoff (GC, engl. *glassy carbon*) aufgebracht, um eine finale Beladung von $20 \,\mu g \,\mathrm{cm}^{-2}$ zu erreichen und mittels Rotation von 350 rpm getrocknet. Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur in einem mit N₂ bzw. O₂ gesättigten Elektrolyten durchgeführt. Zur Ermittlung des Lösungswiderstandes (IR-Drop) zwischen Referenz- und Arbeitselektrode wurde zu Beginn jeder Messung eine Impedanzmessung (10 kHz, 5 mV) vorgenommen.

4.3.1 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Zur Ermittlung der elektrochemisch aktiven Oberfläche wurde der Elektrolyt zunächst für mindestens 20 Minuten über ein Gaseinleitungsrohr mit Fritte mit N₂ gesättigt. Eine Vorbehandlung durch Cyclovoltammetrie (CV) mit mindestens 100 Zyklen und einer Scanrate ν von 500 mV s⁻¹ im Potentialbereich von 0,05 bis 1,2 V diente der elektrochemischen Reinigung der Elektrode. Zur Bestimmung der ECSA wurden CV-Messungen mit 5 Zyklen mit einer Scanrate von 20 mV s⁻¹ im Bereich zwischen 0,05 und 1,2 V vorgenommen. Für die Berechnung der ECSA wurde zunächst eine Subtraktion des kapazitiven Stroms im Bereich von 0,05 bis 0,4 V vorgenommen und anschließend durch Integration des Wasserstoffadsorptionsbereichs des Cyclovoltammogramms ermittelt. Für die Berechnung wurde die Annahme getroffen, dass jedes Wasserstoffatom nur an ein Platinatom binden kann. Für die notwendige Ladung zur Adsorption einer Monolage an Wasserstoff auf der Platinoberfläche wurden 210 μ C cm⁻² angenommen.[160, 161] Die ECSA lässt sich mittels Gleichung 4.11 berechnen. In Abbildung 4.7 ist ein beispielhaftes Cyclovoltammogramm dargestellt.

$$ECSA = \frac{H_{ads}}{\nu \ 210\mu Ccm^{-2} \ m_{Pt}}$$
(4.11)



Abbildung 4.7: Beispielhaftes Cyclovoltammogramm gemessen in mit N₂ gesättigtem 0,1 M HClO₄ Elektrolyt.

4.3.2 Bestimmung der Aktivität in der Sauerstoffreduktionsreaktion

Die Bestimmung der ORR Aktivität wurde nach Austausch des Elektrolyten vorgenommen, um Kontaminationen aus den Messungen zur Ermittlung der ECSA zu vermeiden. Dieser wurde für 30 min mit O₂ gesättigt, anschließend wurden 3 Zyklen bei einer Rotation von 1600 rpm zwischen 1,05 und 0,05 V (vs. RHE) mit einer Scanrate von 20 mV s⁻¹ aufgenommen. Der letzte Zyklus wurde für die Berechnung der Aktivität herangezogen. Eine beispielhafte Polarisationskurve ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Mittels der Koutecky-Levich Gleichung kann die kinetische Stromdichte j_k aus der diffusionslimitierten Stromdichte j_d und der bei einem bestimmten Potential (meist 0,9V) gemessenen Stromdichte j berechnet werden (Gleichung 4.12).

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}$$
(4.12)



Abbildung 4.8: Beispielhafte ORR Polarisationskurve gemessen in mit O₂ gesättigtem 0,1 M HClO₄ Elektrolyt.

Aus der berechneten kinetischen Stromdichte j_k kann die massenspezifische Aktivität (MSA) und die spezifische Aktivität (SA) ermittelt werden. Zur Vergleichbarkeit werden diese Aktivitäten meist bei 0,9 oder 0,95 V angegeben, wobei im Rahmen dieser Arbeit die Kenngrößen auf ein Potential von 0,9 V bezogen werden (Gleichung 4.13 und 4.14).

$$MSA = \frac{j_k \cdot A_{Elektrode}}{m_{Pt}} \tag{4.13}$$

$$SA = \frac{j_k \cdot A_{Elektrode}}{ECSA \cdot m_{Pt}} \tag{4.14}$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Orientierende Untersuchungen und Methodenentwicklung

5.1.1 Methodenentwicklung der temperaturprogrammierten Oxidation

In dieser Arbeit wird eine Methode der temperaturprogrammierten Oxidation entwickelt, um den Kohlenstoffgehalt des Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediats nach der *in situ* Chlorierung zu ermitteln. Dazu werden Mischungen unterschiedlicher Massenanteile aus einem Ruß und dem jeweiligen Metallkarbid (TiC, VC oder NbC) hergestellt und mittels TPO analysiert. Als aschearmer Industrieruß wird LampBlack verwendet, der den Kohlenstoffanteil im Intermediat repräsentieren soll (Anhang Abbildung A.2 A). Ein zeitlicher Verlauf der Rückstandsmasse ist beispielhaft für eine Mischung aus Ruß (w = 0,6) und VC (w = 0,4) in Abbildung 5.1 A dargestellt. Ab einer Temperatur von ca. 380 °C ist eine Massenzunahme zu erkennen, die der Oxidation des Vanadiumkarbids zuzuordnen ist und ein Maximum bei ca. 510 °C zeigt. Der anschließende Verlust der Rückstandsmasse ist mit einer Verbrennung des Rußes (LampBlack) zu begründen und erreicht nach Beendigung der Haltephase bei 600 °C einen Wert von 57,9 Gew%. Die auf diese Weise ermittelten Rückstandsmassen in Abhängigkeit des Massenanteils des Metallkarbids (TiC, VC oder NbC) in der jeweiligen Mischung sind in Abbildung 5.1 B dargestellt. Daraus wird ein linearer Zusammenhang deutlich. Die entsprechenden Kalibriergeraden und Geradengleichungen sind ebenfalls dieser Abbildung zu entnehmen.

Bei der temperaturprogrammierten Oxidation wird aus dem Metallkarbid und Sauerstoff das jeweilige Metalloxid gebildet. Anhand der Reaktionsgleichungen 5.1 - 5.3 kann der Quotient aus den Molmassen von $M(M_xO_y)$ und M(MC) ermittelt werden.

$$\mathrm{TiC} + 2\mathrm{O}_2 \to \mathrm{TiO}_2 + \mathrm{CO}_2 \tag{5.1}$$

$$4VC + 9O_2 \rightarrow 2V_2O_5 + 4CO_2$$
 (5.2)

$$4\text{NbC} + 9\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{CO}_2 \tag{5.3}$$

Aus diesen im Folgenden aufgeführten Quotienten kann die theoretische Steigung der Geraden basierend auf den molaren Massen der Metallkarbide und Metalloxide berechnet werden.

$$\frac{M(\text{TiO}_2)}{M(\text{TiC})} = \frac{79,87 \text{ g mol}^{-1}}{59,89 \text{ g mol}^{-1}} = 1,33$$
$$\frac{M(\text{V}_2\text{O}_5)}{2M(\text{VC})} = \frac{181,88 \text{ g mol}^{-1}}{2*62,95 \text{ g mol}^{-1}} = 1,44$$
$$\frac{M(\text{Nb}_2\text{O}_5)}{2M(\text{NbC})} = \frac{265,81 \text{ g mol}^{-1}}{2*104,92 \text{ g mol}^{-1}} = 1,26$$

Die experimentell ermittelten Steigungen der Kalibriergeraden in Abbildung 5.1 B (1,33 (TiC), 1,43 (VC) und 1,26 (NbC)) stimmen weitestgehend mit den zuvor bestimmten theoretischen Steigungen überein. Unter Verwendung der Kalibriergeraden kann eine Berechnung des Kohlenstoffgehalts der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate erfolgen. Bei einem Massenanteil von w(MC) = 0,4 wird jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt, bei der der Mittelwert mit einer Standardabweichung von $\pm 0,01$ Gew% (TiC), $\pm 0,36$ Gew% (VC) und $\pm 0,78$ Gew% (NbC) in die lineare Anpassung mit eingeht.



Abbildung 5.1: Zeitlicher Verlauf der Rückstandsmasse der temperaturprogrammierten Oxidation einer Mischung aus LampBlack und VC (w(VC) = 0,4) (A). Kalibriergeraden der temperaturprogrammierten Oxidation verschiedener Zusammensetzungen des Rußes LampBlack und den Karbiden TiC, VC bzw. NbC (B).

Zur Validierung wird das Ergebnis der TPO Analyse eines Intermediats (VC-CDC-1,6) mit einer weiteren Methode, der ICP-OES, verglichen. Der zeitliche Verlauf der Rückstandsmasse der TPO Messung ist im Anhang in Abbildung A.2 B dargestellt. Hieraus wird über die experimentell ermittelte Rückstandsmasse und unter

Verwendung der Kalibriergerade ein Massenanteil von w(CDC) = 88,82 Gew% berechnet. Die Analyse mittels ICP-OES liefert einen Kohlenstoffgehalt von 85,88 Gew%, dieser zeigt eine Abweichung von 3,4 % vom Wert der TPO. Ein nicht vollständiges Lösen des Rückstandes in Königswasser sowie die folgende Verdünnung mit Reinstwasser für die Analyse mittels ICP-OES stellen mögliche Fehlerquellen dar. Dennoch kann der Kohlenstoffgehalt aufgrund der geringen Abweichung validiert werden, sodass im Rahmen dieser Arbeit die temperaturprogrammierte Oxidation als Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediat verwendet wird.

5.1.2 Methode der Homogenisierung des Metallkarbids und des Metallchlorids

Bei den Edukten der *in situ* Chlorierung handelt es sich um zwei Feststoffe, das Metallkarbid und das Metallchlorid. Am Beispiel von NbC-CDC-2,5 und VC-CDC-2,0 soll im Folgenden der Einfluss der gewählten Methode zur Homogenisierung der beiden Edukte auf Laborskala auf die resultierenden Materialeigenschaften näher untersucht werden. Während im technischen Maßstab zahlreiche Mischertypen zur Verfügung stehen, um eine stochastische Homogenität zu erreichen, beschränkt sich die Auswahl im Labormaßstab auf einige wenige Methoden. An dieser Stelle wurde das Vermischen im Achatmörser, sowie das Lösen des Metallchlorids mit anschließender Imprägnierung ausgewählt (vergleiche Kapitel 4.1.1). Für NbC-CDC-2,5* und VC-CDC-2,0* erfolgte die Homogenisierung der Edukte im Achatmörser, während NbC-CDC-2,5 und VC-CDC-2,0 mittels Imprägnierung homogenisiert wurden. Die mittels TPO, XRD, Raman und Stickstoff-Physisorption untersuchten Materialeigenschaften der Intermediate und der resultierenden nanostrukturierten hybriden CDCs werden im Folgenden vergleichend diskutiert.

Die aus den Rückstandsmassen der TPO berechneten Massenanteile und Umsätze der *in situ* Chlorierung (Abbildung 5.2 A) zeigen einen jeweils um ca. 10 % höheren Umsatz der Materialien, bei denen die Homogenisierung der Edukte mittels Imprägnierung erfolgte. Dies konnte sowohl für VC-CDC-2,0 als auch für NbC-CDC-2,5 beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Chloreffizienz bei den imprägnierten Proben höher ist als bei gemörserten Materialien. Dabei unterscheidet sich die Effizienz um 8,6 % (NbC-CDC-2,5(*)) bzw. um 11,2 % (VC-CDC-2,0(*)).

Diese unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte der Intermediate beeinflussen die Eigenschaften der vollständig umgesetzten hybriden CDCs und führen unter anderem zu Unterschieden in der Oxidationsbeständigkeit, die mittels TPO analysiert wird. Die Massenverlustkurven der hybriden CDCs sind am Beispiel von NbC-CDC-2,5(*)-800 in Abbildung 5.2 B dargestellt. Der erhöhte Anteil an CDC nach der *in situ* Chlorierung liefert erwartungsgemäß einen höheren Anteil an Kohlenstoff mit hoher Oxidationsbeständigkeit (HOB) im hybriden NbC-CDC-2,5-800. Während die Massenverlustkurve des nanostrukturierten hybriden NbC-CDC-2,5*-800 einen Wendepunkt bei geringeren Restmassen (39,8%) aufweist, zeigt die Kurve des imprägnierten NbC-CDC-2,5-800 einen bei 46,5% liegenden Wendepunkt, der auf einen etwas größeren HOB-Anteil und damit auf einen höheren Anteil an graphitischen Strukturen hindeutet. Solch ein Wendepunkt in den Massenverlustkurven von hybriden Materialien wurde für Kern-Schale CDCs [10, 153], sowie für hybride PDCs [75] beobachtet.



Abbildung 5.2: Durch TPO ermittelte Massenanteile und Umsätze der mittels *in situ* Chlorierung synthetisierten Intermediate VC-CDC-2,0(*) und NbC-CDC-2,5(*) (A). Massenverlustkurven sowie NOB/HOB Anteile der hybriden NbC-CDC-2,5(*)-800 (B) (* kennzeichnet die Homogenisierung der Edukte der *in situ* Chlorierung im Achatmörser).

Die Erkenntnis der TPO-Analyse zum Vorhandensein unterschiedlicher Mikrostrukturen und Oxidationsstabilitäten kann durch qualitativen Vergleich der beiden Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 5.3 A) der nanostrukturierten hybriden CDCs bestätigt werden. Ein ausgeprägter (002) Reflex, charakteristisch für graphitischen Kohlenstoff, ist in beiden Diffraktogrammen ersichtlich. Ein vergleichsweise geringeres Signal-Rausch-Verhältnis bei NbC-CDC-2,5*-800 kann unter anderem auf einen höheren Anteil an röntgenamorphem Kohlenstoff zurückzuführen sein.

Der mittels XRD festgestellte Unterschied in der Mikrostruktur wird ebenfalls beim Vergleich der Raman Spektren (Abbildung 5.3 B) deutlich. Beide Spektren zeigen die für Kohlenstoffe charakteristische D- (ca. 1350 cm⁻¹) und G-Bande (ca. 1575 cm⁻¹) sowie die G'-Bande zweiter Ordnung (ca. 2700 cm⁻¹). Die defektinduzierte D-Bande tritt bei perfektem Graphit nicht auf[158], jedoch bei Kohlenstoffmaterialien geringerer

Ordnung sowie bei sp²-hybridisierten amorphen Kohlenstoffen. Diese Bande wird einer A_{1g} Mode zugeschrieben.[157, 162, 163] Im Gegensatz dazu entsteht die G-Bande bei graphitischen Kohlenstoffen und ist der E_{2g} Schwingung zuzuordnen.[162] Diese Bande kommt bei perfektem Graphit vor und ist auf die Streckschwingung in aromatischen Systemen zurückzuführen.[157, 162]



Abbildung 5.3: Röntgenpulverdiffraktogramme der hybriden NbC-CDC-2,5(*)-800 (A). Raman Spektren der Intermediate NbC-CDC-2,5 und NbC-CDC-2,5* (B). Physisorptionsisothermen der Intermediate NbC-CDC-2,5(*) sowie der hybriden NbC-CDC-2,5(*)-800 (C) (* kennzeichnet die Homogenisierung der Edukte der in situ Chlorierung im Achatmörser).

Mit zunehmender struktureller Ordnung wird eine Verringerung der Halbwertsbreite der Banden erwartet. [157, 162] Das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande ist beim imprägnierten NbC-CDC-2,5 vergleichsweise niedriger (0,44 \pm 0,33). Eine geringere Intensität der D-Bande und ein entsprechend kleineres Intensitätsverhältnis

ist auf eine Erhöhung der strukturellen Ordnung zurückzuführen.[157, 162] Damit einhergehend zeigt NbC-CDC-2,5 außerdem eine um 1,5 cm⁻¹ geringere Halbwertsbreite der G-Bande, was ebenfalls auf einen höheren Grad der Graphitisierung hindeutet.[83, 157, 162]

Zur Untersuchung der Auswirkung der Homogenisierung von Metallkarbid und Metallchlorid auf die texturellen Eigenschaften der Intermediate bzw. hybriden CDCs wurden Stickstoff-Physisorptionsisothermen gemessen, die in Abbildung 5.3, C für NbC-CDC-2,5(*) und NbC-CDC-2,5(*)-800 dargestellt sind. Die Art der Homogenisierung der Edukte beeinflusst nicht den Typ der Isotherme, sondern zeigt lediglich eine Verschiebung der Isothermen zu geringfügig höheren adsorbierten Volumina für das vermörserte Material nach dem ersten sowie zweiten Reaktionsschritt. Aufgrund der Normierung auf den mittels TPO bestimmten Kohlenstoffgehalt des Intermediats bzw. des hybriden CDCs ist dieser Trend auf die zuvor diskutierten Unterschiede in der Mikrostruktur zurückzuführen. Eine geringfügig höhere strukturelle Ordnung bei der Methode der Imprägnierung hat eine vergleichsweise geringere Porosität zur Folge und resultiert in einer zu kleineren adsorbierten Volumina verschobenen Isotherme. Die Isothermen der vollständig umgesetzten CDCs zeigen, im Vergleich zu denen der Intermediate, ein ausgeprägtes Knie bei geringen Relativdrücken. Dieses weist auf das Vorhandensein von Mikroporen hin, die überwiegend im zweiten Syntheseschritt bei geringeren Temperaturen ohne Graphitisierungskatalysator generiert werden.

Die aus der Isotherme ermittelte spezifische Oberfläche des vermörserten NbC-CDC-2,5* ist doppelt so groß wie die des imprägnierten Intermediats (178,9 m² g_C⁻¹ verglichen mit 88,6 m² g_C⁻¹) und ist auf den vergleichsweise geringeren Grad der Graphitisierung zurückzuführen. Amorphe Kohlenstoffe besitzen oftmals höhere spezifische Oberflächen im Vergleich zu Kohlenstoffen höherer Graphitisierung. Das Porenvolumen ist um 30 % höher und liegt bei 0,17 cm³ g_C⁻¹ (NbC-CDC-2,5*) verglichen mit 0,13 cm³ g_C⁻¹ (NbC-CDC-2,5). Die Textureigenschaften der nanostrukturierten hybriden CDCs gleichen sich nach dem zweiten Syntheseschritt an. Für die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen ergeben sich Werte von 1165,6 m² g_C⁻¹ und 0,52 cm³ g_C⁻¹ (NbC-CDC-2,5*-800) bzw. 1100,6 m² g_C⁻¹ und 0,52 cm³ g_C⁻¹ (NbC-CDC-2,5-800).

Zusammenfassend zeigt die Art der Homogenisierung (Vermörsern vs. Imprägnieren) der beiden Edukte Metallkarbid und Metallchlorid einen Einfluss auf den Umsatz der *in situ* Chlorierung und dementsprechend auf den Kohlenstoffgehalt des Intermediats (TPO). Außerdem wurden geringfügige Unterschiede in Mikrostruktur und Textureigenschaften festgestellt. Aufgrund des Ziels dieser Arbeit, mittels *in situ* Chlorierung ein Intermediat mit graphitischer, mesoporöser Kohlenstoffstruktur zu synthetisieren, werden die Edukte im weiteren Vorgehen dieser Arbeit überwiegend mittels Imprägnierung homogenisiert. Eine Zuordnung der Art der Homogenisierung aller Versuche wurde in Kapitel 4.1.1, Tabelle 4.1 vorgenommen.

5.1.3 Synthesedruck der in situ Chlorierung

Einen weiteren Parameter der *in situ* Chlorierung, der die Eigenschaften der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe beeinflusst, stellt der Synthesedruck dar. Um dessen Einfluss auf die mikrostrukturellen und texturellen Eigenschaften der synthetisierten Intermediate und CDCs zu untersuchen, werden zwei Metallkarbidsysteme mit einem definierten molaren Verhältnis (NbC-CDC-4,0 und VC-CDC-2,0) im Vakuum (<10 mbar) sowie unter Helium Atmosphäre mit NiCl₂·6H₂O umgesetzt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse verschiedener Charakterisierungsmethoden ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Die zugehörigen Röntgenpulverdiffraktogramme, Raman Spektren und Physisorptionsisothermen sind im Anhang in Abbildung A.3 und A.4 dargestellt.

 Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Charakterisierungsergebnisse von NbC-CDC-4,0 und NbC-CDC-4,0(He), sowie von VC-CDC-2,0 und VC-CDC-2,0(He).

| | NbC-CDC-4,0 | NbC-CDC-4,0(He) | VC-CDC-2,0 | VC-CDC-2,0(He) |
|--|-------------|--------------------|----------------------|--|
| w(CDC) / Gew% | 54,8 | 52,0 | 19,2 | 6,8 |
| U / % | 91,4 | 90,5 | 55,5 | 27,7 |
| L_c / nm | 21,2 | 18,6 | *1 | *1 |
| I_D/I_G / - | *2 | 0,60±0,18 | $0,\!43\pm0,\!07$ | 0,53±0,16 |
| (hybrid) | 0,39±0,18 | 0,62±0,18 | 0,61±0,11 | 0,82±0,13 |
| HWHM / cm $^{-1}$ | *2 | $20,\!76\pm5,\!11$ | $20,\!54 \pm 1,\!97$ | $\textbf{20,}\textbf{45} \pm \textbf{1,}\textbf{84}$ |
| (hybrid) | 19,92±4,02 | 15,98±1,08 | 27,65±5,37 | 39,55±10,06 |
| SSA / $\mathbf{m}^2 \mathbf{g}_{\mathrm{C}}^{-1}$ | 59,1 | 320,2 | 132,4 | 349,0 |
| $PV / cm^3 g_C^{-1}$ | 0,10 | 0,33 | 0,21 | 0,50 |
| | | | | |

*¹ keine Auswertung möglich

*2 keine Daten erhoben

Aus TPO-Messungen wird ersichtlich, dass der Umsatz und der resultierende Kohlenstoffgehalt von NbC-CDC-4,0 (91,4% bzw. 54,8%) und NbC-CDC-4,0(He) (90,5% bzw. 52,0%) vergleichbar sind. Der Synthesedruck beeinflusst die Umsetzung zum Intermediat des untersuchten Systems nicht signifikant. Zur Untersuchung der Mikrostruktur wird die Röntgenpulverdiffraktometrie angewendet, die in den Diffraktogrammen von NbC-CDC-4,0 und NbC-CDC-4,0(He) unterschiedlich stark ausgeprägte (002) Reflexe der Intermediate zeigt. Die Synthese im Vakuum liefert vergleichsweise größere Kristallite L_c senkrecht zu den Kohlenstofflagen (21,2 nm vs. 18,6 nm). Dies deutet auf eine geringere Graphitisierung im NbC-CDC-4,0(He) hin, die durch ein um den Faktor 1,6 größeres I_D/I_G -Verhältnis (0,39 vs. 0,62) und eine geringere Halbwertsbreite der G-Bande in den Raman Spektren der hybriden NbC-CDC-4,0-800 und NbC-CDC-4,0(He)-800 bestätigt wird. Als unterstützende bildgebende Methode wird die Transmissionselektronenmikroskopie angewendet. Die TEM Aufnahmen der Intermediate NbC-CDC-4,0 und NbC-CDC-4,0(He) sind in Abbildung 5.4 dargestellt.



Abbildung 5.4: TEM Aufnahmen von NbC-CDC-4,0 (A-C) und von NbC-CDC-4,0(He) (D-F).

In allen Aufnahmen heben sich nicht umgesetzte Niobkarbid Bereiche mit einem dunklen Kontrast ab, die von helleren Kohlenstoff Regionen umgeben sind. Die Verteilung der Bereiche in Abbildung 5.4 ist jedoch hauptsächlich inhomogen, wobei sich zum Teil NbC Rückstände im Inneren des Partikels befinden (Abbildung 5.4 B, E, F). Bei höheren Vergrößerungen zeigen die Abbildungen 5.4 B und C Domänen ausgeprägter graphitischer Strukturen sowie amorphe/turbostratische Bereiche niedrigerer struktureller Ordnung. Die breiten graphitischen, gebogenen Strukturen sind charakteristisch für katalytische Graphitisierungen, bei denen das Metall in Bahnen durch den Kohlenstoff diffundiert und diesen graphitisiert.[75, 109, 164] TEM

Analysen von NbC-CDC-4,0(He) zeigen dagegen nur vereinzelte schmale graphitische Banden am Rand des Partikels (Abbildung 5.4 D, E). Vermehrt handelt es sich bei den Kohlenstoffstrukturen um eine ungeordnete turbostratische Mikrostruktur, was den mittels XRD und Raman bestimmten vergleichsweise geringeren Grad der Graphitisierung unterstützt.

Zur Bestätigung dieser Zuordnung ist in Abbildung 5.5 eine STEM Aufnahme von NbC-CDC-4,0 mit zugehörigen EDX Linienspektren für 4 ausgewählte Punkte zu finden. Spektrum 4 zeigt als einziger Punkt die Nb L α - und K α -Linie, während die Bereiche 1 bis 3 lediglich die C K α -Linie aufweisen. Diese Analyse zeigt das Vorhandensein von Bereichen, die aus Kohlenstoff bestehen (1-3), während vereinzelte Niobkarbid Domänen (4) enthalten sind. Eine STEM Aufnahme mit EDX Analyse für das in Helium Atmosphäre hergestellte NbC-CDC-4,0(He) ist im Anhang in Abbildung A.5 dargestellt.



Abbildung 5.5: STEM Aufnahme des Intermediats NbC-CDC-4,0 (A). STEM-EDX Linienspektren mit den charakteristischen Linien für Kohlenstoff, Niob und Kupfer für die in A eingezeichneten vier Punkte (B).

Der höhere Grad der Graphitisierung ermittelt durch XRD, Raman und TEM des im Vakuum synthetisierten NbC-CDC-4,0 geht mit einer um den Faktor 5 geringeren spezifischen Oberfläche und einem um den Faktor 3 kleineren spezifischen Porenvolumen im Vergleich zur Synthese im Helium einher. Eine Verringerung der Porosität ist für höhere Graphitisierungsgrade bekannt.[48, 50]

Im Gegensatz zum vergleichbaren Umsatz von NbC-CDC-4,0 und NbC-CDC-4,0(He) zeigt der Vergleich der Intermediate VC-CDC-2,0 und VC-CDC-2,0(He) einen um den Faktor 2 höheren Umsatz im Vakuum. Bei dem hier untersuchten Reaktionssystem beeinflusst der Synthesedruck die Umsetzung des Metallkarbids zum CDC. Die Mikrostruktur der Intermediate wird lediglich mittels Raman und TEM analysiert, weil die (002) Reflexe im Diffraktogramm eine zu geringe Intensität aufweisen. Aus den Raman Spektren wird ein höherer Grad der Graphitisierung im Vakuum, vergleichbar zum NbC-System, deutlich. Dieser ist sowohl bei den Intermediaten (0,43 vs. 0,53) als auch bei den hybriden CDCs (0,61 vs. 0,82) durch kleinere Intensitätsverhältnisse und schmalere G-Banden (27,65 vs. 39,55 cm⁻¹) erkennbar. Die hohen Abweichungen der einzelnen Raman Messungen sind auf die Heterogenität des Materials zurückzuführen. Diese Inhomogenität ist auf die Bildung unterschiedlicher Mikrostrukturen durch eine katalytische Graphitisierung mit Nickel aus dem verwendeten NiCl₂·6H₂O zurückzuführen. Eine ähnliche Beobachtung wurde beispielsweise für katalytisch graphitisierte polymerabgeleitete Kohlenstoffe beobachtet.[75] Die mikrostrukturellen Unterschiede gehen mit einer um den Faktor 2,5 höheren SSA und PV für die Intermediate synthetisiert in Helium Atmosphäre einher, die mittels Stickstoff-Physisorption bestimmt wurden. Dies spiegelt den Trend der Textureigenschaften des im Vakuum bzw. Helium synthetisierten NbC-CDC-4,0 bzw. NbC-CDC-4,0(He) wider.

Der Synthesedruck der *in situ* Chlorierung beeinflusst sowohl den Umsatz als auch die Mikrostruktur und Textur der Intermediate und nanostrukturierten hybriden CDCs. Für die Synthese im Vakuum wird eine vergleichsweise niedrigere Zersetzungstemperatur des Metallkarbids erwartet. Beim Vergleich von zwei Metallkarbidsystemen (NbC und VC) zeigten sich Unterschiede zwischen dem Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Intermediate im Vakuum bzw. Helium. Die stattfindende Reaktion wird neben der Homogenität der Vermischung der beiden Edukte ebenfalls von der Reaktivität des Metallkarbids bei der jeweiligen Freisetzungstemperatur beeinflusst. Zusammenfassend lässt sich jedoch feststellen, dass die Synthese im Vakuum für die hier untersuchten Materialien die Bildung von Kohlenstoff höherer struktureller Ordnung begünstigt. Für karbidabgeleitete Kohlenstoffe konnte eine Ausbildung von graphitischen Strukturen bei Temperaturen größer 1600 °C im Vakuum beobachtet werden.[113] Eine Hypothese für die begünstigte Bildung von graphitischen Strukturen im Vakuum bei bereits geringeren Temperaturen (<1000 °C) ist die Kombination aus dem geringen Reaktionsdruck und dem Einfluss von Nickel, der als Graphitisierungskatalysator agiert.

5.1.4 Einfluss des Metallchlorids in der in situ Chlorierung auf die Mikrostruktur und Textur der Intermediate und hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe

Neben der Temperatur und dem Druck beeinflusst außerdem das Metallchlorid die Eigenschaften des bei der *in situ* Chlorierung gebildeten Intermediats. Bei der Verwendung unterschiedlicher Metallchloride beeinflusst die jeweilige Zersetzungstemperatur die Temperatur, bei der die Reaktion zwischen Metallkarbid und Metallchlorid abläuft. Des Weiteren ist für einige Übergangsmetalle (z. B. Co, Fe, Ni) bekannt, dass sie als Graphitisierungskatalysatoren die strukturelle Ordnung des synthetisierten Kohlenstoffs erhöhen. In der Literatur ist die Verwendung des Metallchlorids NiCl₂·6H₂O für *in situ* Chlorierungen von Metallkarbiden bekannt.[8, 9, 12, 123] In dieser Arbeit wird der Einfluss des Metallchlorids auf die Eigenschaften des Intermediats und des hybriden CDCs am vergleichenden Beispiel von CuCl₂·2H₂O untersucht. Dieses Metallchlorid zersetzt sich bei einem Druck von 1 bar bei 470 °C.[165] Um ein tieferes Verständnis über die Zersetzung des Metallchlorids und die ablaufende Reaktion zwischen Metallkarbid und Metallchlorid bei Atmosphärendruck zu erhalten, wird das horizontale Strömungsrohr um ein nachgeschaltetes Massenspektrometer zur Analyse des Abgasstromes ergänzt. Exemplarisch wird in diesem Kapitel das System mit CuCl₂·2H₂O während einer Aufheizphase auf 1000 °C untersucht (siehe Kapitel 4.1.1). Die Ionenströme des Massenspektrometers für die ausgewählten *m/z*-Verhältnisse 4, 18 und 36 sind in Abbildung 5.6 A dargestellt.



Abbildung 5.6: Massenspektrometrische Untersuchung der Freisetzung von 0,02 mol CuCl₂·2H₂O mit den Ionenströmen von He, H₂O und Cl (**A**). Vergrößerte Darstellung der Cl-Bildung bei m/z = 36 im Zeitraum von 2 - 5 h (**B**).

Neben einem weitestgehend konstanten Ionenstrom bei einem m/z-Verhältnis von 4, was Helium zugeordnet werden kann, ist ab ca. 100 °C ebenfalls ein Ionenstrom bei m/z = 18 zu erkennen, das auf die Freisetzung von Kristallwasser des CuCl₂·2H₂O zurückzuführen ist. Das Signal durchläuft ein Maximum bei 370 °C. Die Detektion von Chlorspezies ist ab Temperaturen von 479 °C zu erkennen, was die Zersetzungstemperatur der Literatur weitestgehend bestätigt. Entgegen der Erwartung einer Freisetzung in einem kleinen Temperaturbereich wird die Bildung der Chlorspezies über mehr als 4 h beobachtet. Im Vergleich dazu zersetzt sich NiCl₂·6H₂O ab 970 °C.[166]

Zusätzlich zur Untersuchung der Zersetzung des reinen Metallchlorids wird ein Reaktionsgemisch aus CuCl₂·2H₂O mit NbC im molaren Verhältnis 4,0 hergestellt und bei Atmosphärendruck unter Heliumstrom auf die Temperatur von 1000 °C erhitzt. Die Ionenströme in Abhängigkeit der Zeit sind in Abbildung 5.7 A zu sehen. Neben einem weitestgehend stationär verlaufenden m/z = 4 Ionenström findet die Freisetzung von H₂O bei m/z = 18 ab 105 °C statt, während Cl-Spezies ab ca. 440 °C (Abbildung 5.7 B) gebildet werden.



Abbildung 5.7: Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion von 0,02 mol CuCl₂·2H₂O und 0,005 mol NbC mit einem molaren Verhältnis von 4,0 mit den Ionenströmen von He, H₂O und Cl (**A**). Vergrößerte Darstellung der Cl-Bildung bei m/z = 36 im Zeitraum von 2 - 5 h (**B**).

Diese Temperatur unterscheidet sich für die Chlorspezies um ca. 30 °C im Vergleich zur Zersetzung des reinen CuCl₂·2H₂O. Eine Möglichkeit dafür könnte die Anwesenheit des Niobkarbids sein, das die Freisetzung des Metallchlorids beeinflusst und die Temperatur herabsetzt. Die Detektion des Massensignals von m/z = 36 über einen Zeitraum von über 3 h lässt vermuten, dass die Freisetzung der Chlorspezies erneut entgegen der Erwartung während eines breiten Temperaturbereichs stattfindet und nicht auf die Verweilzeit des Systems
zurückzuführen ist, die ca. 16,3 min beträgt. Eine andere Möglichkeit stellt das Lösen der freiwerdenden Spezies, beispielsweise als HCl, in kondensiertem Wasser im Reaktorsystem dar, welches kontinuierlich verdampft und somit zur Freisetzung der gelösten Cl-Spezies führt. Diese Hypothese wird von der Detektion der Wasserund Chlor-Signale (m/z = 18 und 36) mit geringen Ionenströmen bis zur Temperatur von 1000 °C unterstützt. Im Versuchsaufbau ist der Reaktor über gekühlte Flanschsysteme an die Abluftleitung verbunden, in der auch die MS-Probennahme erfolgt. An dieser Stelle könnte ein Kondensieren des Wasserdampfs und folglich ein Lösen der Chlor-Spezies im kondensierten Wasser auftreten.

Durch die jeweiligen Zersetzungstemperaturen und dementsprechend unterschiedlichen Chlorierungstemperaturen wird eine Beeinflussung der Eigenschaften des Intermediats durch das verwendete Metallchlorid erwartet. Im Folgenden soll daher der Vergleich zwischen NbC-CDC-4,0 (He) synthetisiert mit $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ bzw. mit NiCl₂·6H₂O angestellt werden. Zunächst werden dafür TPO Kurven vergleichend gegenübergestellt (Abbildung 5.8 A). Diese zeigen einen unterschiedlichen Verlauf der Rückstandsmassen, bei dem NbC-CDC-4,0(He) synthetisiert mit CuCl₂·2H₂O eine Massenzunahme bei geringeren Temperaturen (380 °C) aufweist. Versetzt dazu startet die Massenzunahme von NbC-CDC-4,0(He) (NiCl₂·6H₂O) durch Oxidation des NbC erst bei 460 °C. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Verläufe ist die Bildung von graphitischen Strukturen, die Metallkarbid Rückstände einschließen und eine limitierte Zugänglichkeit für Sauerstoff bewirken. Diese sind für katalytische Graphitisierungen mit Nickel bekannt. [80] Nach Abbrennen dieser oxidationsstabileren Kohlenstoffstrukturen folgt die Oxidation zum Nb₂O₅, was dementsprechend erst bei vergleichsweise höheren Temperaturen stattfindet. Der Umsatz des Intermediats bei der Synthese mit CuCl₂·2H₂O ist um 30% geringer im Vergleich zur Reaktion mit Nickelchlorid (Abbildung 5.8 B). Dies kann auf die niedrigere Zersetzungstemperatur von CuCl₂·2H₂O im Vergleich zu NiCl₂·6H₂O und eine folglich geringere Reaktivität des Niobkarbids bei niedrigeren Temperaturen zurückzuführen sein. Bei einer mit der Temperatur steigenden Reaktivität des NbCs steht aufgrund dieser Freisetzung bei geringen Temperaturen kein Chlor mehr für die Reaktion zur Verfügung.

Zum Vergleich des Einflusses der Metallchloride auf die Mikrostruktur wurden die Materialien mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. In Abbildung 5.9 A sind die Diffraktogramme der Intermediate dargestellt. Hierbei sind die charakteristischen NbC Reflexe zu sehen, zusätzlich ist bei der Synthese mit NiCl₂·6H₂O ein (002) Reflex mit vergleichsweise geringer Intensität bei 26,5 ° positioniert, welcher graphitischem C zugeordnet werden kann. Dieser Unterschied im Vorhandensein des (002) Reflexes kann auf die unterschiedliche Mikrostruktur des synthetisierten Kohlenstoffs und die jeweilige Detektierbarkeit mittels XRD zurückzuführen sein. Auf der anderen Seite kann auch der mittels TPO bestimmte höhere Umsatz bzw. Kohlenstoffgehalt der Synthese mit NiCl₂·6H₂O für den Unterschied in Betracht gezogen werden.



Abbildung 5.8: Rückstandsmassen der temperaturprogrammierten Oxidation von NbC sowie der Intermediate NbC-CDC-4,0(He) synthetisiert in Helium Atmosphäre mit NiCl₂·6H₂O bzw. mit CuCl₂·2H₂O (**A**). Daraus berechnete Kohlenstoffgehalte und die Umsätze der *in situ* Chlorierung (**B**).

Bei Vergleich der Diffraktogramme der vollständig umgesetzten NbC-CDC-4,0(He)-800 (Abbildung 5.9 B) wird das geringere Signal-Rausch-Verhältnis bei der Synthese mit CuCl₂·2H₂O deutlich. Des Weiteren ist in diesem Diffraktogramm kein für graphitische Kohlenstoffe charakteristischer (002) Reflex zu erkennen. Bei dem synthetisierten Kohlenstoff handelt es sich vermutlich weitestgehend um röntgenamorphen Kohlenstoff. Aus dem (002) Reflex von NbC-CDC-4,0(He)-800 synthetisiert mit NiCl₂·6H₂O kann ein Netzebenenabstand von 0,3365 nm und eine Kristallitgröße L_c von 26,92 nm ermittelt werden. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen deuten auf einen höheren Graphitisierungsgrad hin. Dieser ist vermutlich mit der katalytischen Graphitisierung mit Nickel aus dem verwendeten Metallchlorid zu begründen, als auch mit der folglich höheren Reaktionstemperatur in der in situ Chlorierung aufgrund der höheren Zersetzungstemperatur des NiCl₂·6H₂O. Dies kann durch die Charakterisierung mittels Raman Spektroskopie und den Vergleich der Intensitätsverhältnisse bestätigt werden. Das Intermediat synthetisiert mit Nickelchlorid zeigt ein Verhältnis von $0,60 \pm 0,18$, während Kupferchlorid ein größeres I_D/I_G -Verhältnis von $1,04 \pm 0,06$ im Intermediat bewirkt. Unterstützende transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (Abbildung 5.10 A und B) zeigen das partiell umgesetzte NbC-CDC-4,0(He) synthetisiert mit CuCl₂·2H₂O mit deutlichen Kontrastunterschieden zwischen Metallkarbid und Kohlenstoff. Die Bereiche dunkleren Kontrasts, die überwiegend den Partikelkern darstellen, sind NbC zuzuordnen. Diese sind von elektronentransparenten Kohlenstoffstrukturen umgeben, die bei höherer Vergrößerung keine graphitischen Banden zeigen, sondern eine ungeordnete Mikrostruktur, die

turbostratischem bis amorphem Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Diese Verteilung von nicht umgesetztem Metallkarbid und Kohlenstoff deutet auf einen *shrinking-core* Mechanismus hin, der für die Synthese von CDC aus einem Metallkarbid mit Chlor bekannt ist.[49, 52] Abbildung 5.10 C, D zeigt, dass der Einsatz von NiCl₂·6H₂O ebenfalls zu einem partiell umgesetzten Intermediat bestehend aus NbC und C führt. Der Kohlenstoff weist am Rand dünne graphitische Bereiche auf, die in den TEM Aufnahmen des Intermediats der Synthese mit CuCl₂·2H₂O nicht erkannt wurden und vermutlich durch eine katalytische Graphitisierung gebildet wurden.



Abbildung 5.9: Röntgenpulverdiffraktogramme der Intermediate NbC-CDC-4,0(He) synthetisiert mit NiCl₂·6H₂O und CuCl₂·2H₂O (**A**). Röntgenpulverdiffraktogramme der hybriden NbC-CDC-4.0(He)-800 synthetisiert mit NiCl₂·6H₂O und CuCl₂·2H₂O als Chlorquelle in der *in situ* Chlorierung (**B**).

Neben des bisher diskutieren Einflusses auf die Mikrostruktur wird ebenfalls der Einfluss des verwendeten Metallchlorids auf die texturellen Eigenschaften der Kohlenstoffe mittels Physisorptionsmessungen untersucht (Abbildung 5.11 A). Die Isothermen des Intermediats und des hybriden CDCs aus der Synthese mit $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ sind zu höheren adsorbierten Volumina verschoben und zeigen ein ausgeprägtes Knie bei geringen Relativdrücken, was auf das Vorhandensein von Mikroporen hindeutet. Beide Isothermen zeigen eine leicht ausgeprägte Hysterese, was durch die Bildung von Mesoporen während der *in situ* Chlorierung erläutert werden kann. Die Isothermen der mit Ni $Cl_2 \cdot 6H_2O$ synthetisierten Materialien zeigen geringere adsorbierte Volumina, vor allem im Bereich niedriger Relativdrücke. Neben dem Vorhandensein von Hysteresen beim Intermediat und beim hybriden CDC wird keine Sättigung bei hohen Relativdrücken erreicht. Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen von NbC-CDC-4,0(He) und NbC-CDC-4,0(He)-800 (CuCl_2 \cdot 2H_2O) sind um den Faktor 4 - 5 größer. Die geringere SSA und das geringere PV (NiCl₂·H₂O) gehen mit einer höheren Graphitisierung (XRD, Raman, TEM) einher, die auf die Verwendung des Graphitisierungskatalysators Nickel zurückzuführen ist.



Abbildung 5.10: TEM Aufnahme von NbC-CDC-4,0(He) synthetisiert mit CuCl₂·2H₂O (**A**, **B**) und von NbC-CDC-4,0(He) synthetisiert mit NiCl₂·6H₂O (**C**, **D**).

Zusammenfassend lassen sich deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur bei Einsatz zweier unterschiedlicher Metallchloride erkennen. Im Gegensatz zur Synthese mit NiCl₂·6H₂O konnte ein vergleichsweise geringer Umsatz in der *in situ* Chlorierung mit CuCl₂·2H₂O festgestellt werden, was unter anderem auf die geringere Temperatur bei Zersetzung des Metallchlorids zurückzuführen ist. Diese konnte zuvor durch Analyse des Abgasstroms mittels Massenspektrometrie bestätigt werden. Außerdem zeigen die Intermediate bzw. hybriden CDCs synthetisiert mit CuCl₂·2H₂O amorphe Kohlenstoffstrukturen und einen geringeren Grad der Graphitisierung im Vergleich zur Synthese mit NiCl₂·6H₂O. Damit einhergehend konnten deutliche Unterschiede in den texturellen Eigenschaften mittels Physisorption bestimmt werden. Diese zeigen höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina für mit CuCl₂·2H₂O synthetisierten Materialien.



Abbildung 5.11: Physisorptionsisothermen der Intermediate NbC-CDC-4,0(He) und hybriden NbC-CDC-4,0(He)-800 synthetisiert in Helium Atmosphäre mit NiCl₂·6H₂O bzw. mit CuCl₂·2H₂O (**A**). Die daraus berechneten spezifischen Oberflächen und Porenvolumina (**B**).

Die diskutierten Unterschiede in Mikrostruktur und Textur können zum einen darauf zurückzuführen sein, dass Cu im Gegensatz zu Ni nicht als Graphitisierungskatalysator bekannt ist. Zum anderen beeinflussen die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der beiden Chloride die Temperatur, bei der eine Reaktion mit dem Metallkarbid stattfinden kann. Die bei CuCl₂·2H₂O geringere Zersetzungstemperatur begünstigt erwartungsgemäß die Bildung von CDC mit geringerer struktureller Ordnung. Hinsichtlich des favorisierten Einsatzes von Kohlenstoffen mit graphitischen Domänen in der Elektrokatalyse wird der Fokus dieser Arbeit auf die partielle Umsetzung mit NiCl₂·6H₂O und der daraus resultierenden Mikro- und Porenstruktur gelegt.

5.2 Charakterisierung der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe

5.2.1 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate

Im Folgenden werden die mit NiCl₂·6H₂O partiell umgesetzten Intermediate und die hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe basierend auf TiC, VC und NbC charakterisiert. Zur vollständigen Umsetzung wurden die Intermediate bei 600 °C (TiC, VC) bzw. 800 °C (NbC) mit gasförmigem Chlor behandelt. Die Auswahl der Reaktionstemperatur des zweiten Syntheseschritts erfolgte unter Berücksichtigung der Literatur, um amorphe CDCs mit einer hohen spezifischen Oberfläche im zweiten Syntheseschritt darzustellen. Zunächst erfolgt die Anwendung der in Kapitel 5.1.1 entwickelten TPO-Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Intermediate anhand der in Abbildung 5.12 dargestellten Rückstandsmassen in Abhängigkeit der Temperatur. Für die drei Karbidsysteme basierend auf TiC, VC und NbC werden jeweils drei unterschiedliche molare Verhältnisse von Metallchlorid zu Metallkarbid zwischen 0,8 und 4,0 sowie die jeweiligen Metallkarbide gegenübergestellt. Der Verlauf der Massenverlustkurve bzw. die Rückstandsmasse ist eine Funktion des molaren Verhältnisses. Die Oxidation der drei Metallkarbide startet bei vergleichbaren Temperaturen (>400 °C) und ist durch eine Massenzunahme im Massensignal zu erkennen. Dabei ist die Oxidation von TiC zum TiO₂ erst bei höheren Temperaturen >950 °C vollständig abgelaufen. Im Gegensatz zu TiC-CDC-X weisen die Kurven der Intermediate VC-CDC-X und NbC-CDC-X bei höheren molaren Verhältnissen ein Maximum im Kurvenverlauf bei ca. 500 °C auf. Eine Massenzunahme im Kurvenverlauf entspricht der Oxidation des Metallkarbids, während die anschließende Massenabnahme der Kohlenstoffverbrennung zuzuordnen ist. Dieser Unterschied ist vermutlich auf die bei vergleichsweise geringeren Temperaturen vollständig ablaufende Oxidation zum Vanadiumoxid bzw. zum Nioboxid zurückzuführen. Die Signale können durch Überlagerungen jedoch nicht getrennt voneinander interpretiert und zugeordnet werden.

Die berechneten Anteile von CDC im Intermediat sowie der Umsatz der *in situ* Chlorierung sind in Abbildung 5.13 vergleichend gegenübergestellt. Für alle Karbidsysteme steigen der Massenanteil sowie der Umsatz mit zunehmendem molaren Verhältnis. Durch die höhere Einwaage an Metallchlorid kann mehr Chlor gebildet werden und die Reaktion mit dem entsprechenden Metallkarbid eingehen. Bei einem hohen molaren Verhältnis mit einem Überschuss an Metallchlorid ist kein vollständiger Umsatz zu erkennen und lässt darauf schließen, dass nicht das gesamte eingesetzte Chlor des Metallchlorids für die Reaktion zur Verfügung steht und dementsprechend nicht stöchiometrisch umgesetzt wird.

Eine Gegenüberstellung von drei Massenverlustkurven mit vergleichbaren Umsätzen (TiC-CDC-1,2; VC-CDC-1,6 und NbC-CDC-2,5) ist im Anhang in Abbildung A.10 dargestellt. Daraus wird deutlich, dass unterschiedliche molare Verhältnisse für verschiedene Karbidsysteme zu Intermediaten mit vergleichbaren Kohlenstoffanteilen führen. Auffällig ist, dass die VC und NbC Intermediate eine qualitativ vergleichbare Steigung der Massenzunahme aufweisen. Im Gegensatz dazu tritt bei TiC-CDC-1,2 zunächst ein Massenverlust auf, der der Oxidation des Kohlenstoffs zuzuordnen ist.



Abbildung 5.12: Rückstandsmassen der temperaturprogrammierten Oxidation in Abhängigkeit der Temperatur von TiC und TiC-CDC-X (A); VC und VC-CDC-X (B), sowie NbC und NbC-CDC-X (C).

Für die *in situ* Chlorierung wird zur Quantifizierung die Effizienz berechnet, mit der Chlor an der Reaktion teilgenommen hat. Unter Verwendung des Umsatzes und des stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktionsgleichung kann die Chloreffizienz ermittelt werden und ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass Cl₂ nicht stöchiometrisch in der Reaktion umgesetzt wird und die Effizienz zwischen 52 und

87 % liegt. Bei hohen molaren Verhältnissen, bei denen ein vollständiger Umsatz erwartet würde, liegt die Effizienz z. B. für TiC-CDC-2,0 bei 80 %. Die Chloreffizienz ist bei TiC im Vergleich zu VC und NbC größer und mit einem Mittelwert von $81,0 \pm 3,1$ % weitestgehend unabhängig vom molaren Verhältnis. Im Gegensatz dazu liegt die Effizienz für VC bei $57,0 \pm 2,1$ % und ist ebenfalls innerhalb des untersuchten Bereichs unabhängig vom molaren Verhältnis. Eine vergleichbare Chloreffizienz von $60,1 \pm 7,8$ % zeigt NbC-CDC-X, wobei das Intermediat mit einem Verhältnis von 0,8 einen um ca. 15 % höheren Wert im Vergleich zu VC-CDC-X aufweist. Bei Vergleich der Chloreffizienzen fällt auf, dass die Materialien mit geringerer struktureller Ordnung (TiC-CDC-X, NbC-CDC-0,8) eine höhere Nutzung des Chlors zeigen. Eine Hypothese für die unterschiedlichen Effizienzen ist der Einschluss verbleibender Karbidbereiche während der *in situ* Chlorierung durch graphitische Banden bei den Materialien höherer struktureller Ordnung.[80]



Abbildung 5.13: Umsätze der *in situ* Chlorierung und Kohlenstoffgehalte der Intermediate für TiC-CDC-X, VC-CDC-X und NbC-CDC-X.

Mittels temperaturprogrammierter Oxidation der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate wurde festgestellt, dass das bei der partiellen *in situ* Chlorierung gebildete Chlor nicht stöchiometrisch genutzt wird. Eine Analogie dazu stellt die nicht vollständige Nutzung des Chlors bei der Gasphasenchlorierung dar. Bei dieser Synthesemethode kann zur Beeinflussung des Umsatzgrades die Konzentration des im Inertgas verdünnten Chlorgases sowie die Reaktionszeit variiert werden. Bei der partiellen Umsetzung mittels *in situ* Chlorierung mit einem Metallchlorid kann der Umsatz jedoch gezielt über die Einstellung des molaren Verhältnisses der Edukte beeinflusst werden.



Abbildung 5.14: Chloreffizienz der partiellen *in situ* Chlorierung der Metallkarbide TiC, VC und NbC mit NiCl₂·6H₂O mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen.

5.2.2 Texturelle Eigenschaften

Intermediate

Die Textureigenschaften der Intermediate und nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe wurden mittels Stickstoff-Physisorption bestimmt und beziehen sich auf den Kohlenstoffgehalt der Materialien (siehe Kapitel 4.2). Die Sorptionsisothermen der Intermediate sind in Abbildung 5.15 dargestellt und unterscheiden sich je nach Präkursor im adsorbierten Volumen und im Typ der jeweiligen Isotherme. Bei TiC-CDC-X handelt es sich um Isothermen des Typs Ib mit einer Hysterese des Typs H3, die ein Hinweis auf das Vorhandensein von Mesoporen (2 - 50 nm) sind.[17] Im Vergleich zu den Intermediaten ausgehend von NbC und VC weisen die Isothermen ein hohes adsorbiertes Volumen im Bereich geringer Relativdrücke auf, das Mikroporen zuzuordnen ist. Das durch Reaktion mit gasförmigem Chlor synthetisierte TiC-CDC-1000 (Abbildung 5.15 A) zeigt ebenfalls eine Typ Ib Isotherme und deutet entsprechend auf vergleichbare Textureigenschaften hin. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina (Anhang Abbildung A.6) nehmen mit steigendem molaren Verhältnis ab und liegen zwischen 1420 m² g_C⁻¹ bzw. 0,69 cm³ g_C⁻¹ (TiC-CDC-0,8) und 1199 m² g_C⁻¹ bzw. 0,64 cm³ g_C⁻¹ (TiC-CDC-2,0). SSA und PV sind weitestgehend unabhängig vom molaren Verhältnis, was durch die Korrektur des tatsächlichen Kohlenstoffgehalts, ermittelt durch die TPO Analyse, der Erwartung entspricht. TiC-CDC-1000 besitzt eine vergleichbare spezifische Oberfläche (1595 m² g_C⁻¹) und ein vergleichbares Porenvolumen (0,72 cm³ g_{C}^{-1}). Die vergleichbaren texturellen Eigenschaften der karbidabgeleiteten Kohlenstoffe, synthetisiert mittels Gasphasenchlorierung und *in situ* Chlorierung, lassen vermuten, dass NiCl₂·6H₂O die Porosität der Intermediate TiC-CDC-X nicht signifikant beeinflusst und Ni in diesem Fall vermutlich nicht als Graphitisierungskatalysator agiert.



Abbildung 5.15: Vergleich der Physisorptionsisothermen von TiC-CDC-X und TiC-CDC-1000 (A), von VC-CDC-X und VC-CDC-1000 (B) sowie von NbC-CDC-X und NbC-CDC-1000 (C). Die adsorbierten Volumina sind auf den mittels TPO bestimmten Kohlenstoffgehalt der Intermediate bezogen.

Diese Erkenntnis bestätigen die Arbeiten von ARIYANTO *et al.*, der die partielle Umsetzung von TiC und NiCl₂·6H₂O untersuchte und eine weitestgehende Unabhängigkeit der Textureigenschaften vom partiellen Umsatz, also dem molaren Verhältnis, beobachten konnte.[9] Eine mögliche Erläuterung könnte eine sich

unterscheidende Wechselwirkung zwischen Nickel und TiC im Vergleich zu den anderen Metallkarbiden darstellen. Zum Beispiel könnte die Bildung einer Nickel-Titan-Legierung auftreten, die verhindert, dass Nickel eine Metallschmelze bzw. dass sich Nickelkarbid bilden kann. Dies sind zwei postulierte Mechanismen für die katalytische Graphitisierung von amorphen Kohlenstoffen.[106] Die Vergleichbarkeit der Textureigenschaften zur herkömmlichen Gasphasenchlorierung bei 1000 °C bestätigt die geringe strukturelle Ordnung des Intermediats, da dies für das Referenzmaterial TiC-CDC-1000 bekannt ist.[18, 24]

Die Isothermen der VC-CDC-X Intermediate weisen nahezu kein adsorbiertes Volumen im Bereich geringer Relativdrücke auf, was auf einen geringen Anteil an Mikroporen hindeutet. Im Gegensatz zu TiC-CDC-X zeigen sie außerdem keine Sättigung bei hohen Relativdrücken, was auf eine externe Oberfläche zurückgeführt werden kann. Das Vorhandensein einer Hysterese Typ H3 weist auf Mesoporen hin, die während der *in situ* Chlorierung gebildet wurden. Mit steigendem molaren Verhältnis von Nickelchlorid zu Metallkarbid nehmen die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen zu und verdoppeln sich auf 155,3 m² g_C⁻¹ bzw. 0,29 cm³ g_C⁻¹ (VC-CDC-2,4) (Anhang Abbildung A.6). Verglichen mit TiC-CDC-X weisen die Intermediate ausgehend von VC eine geringere Porosität auf.

Beim Vergleich der Isotherme des mittels gasförmigem Chlor synthetisierten VC-CDC-1000 ist eine Verschiebung dieser zu geringeren adsorbierten Volumina festzustellen. Damit einhergehend sind die SSA (27,6 m $^2 g_{\rm C}^{-1}$) und das PV (0,03 cm³ $g_{\rm C}^{-1}$) um ein Vielfaches kleiner als die des Kohlenstoffanteils der Intermediate. Bei einem hohen Grad der Graphitisierung, vergleichbar zu VC-CDC-1000, kollabiert das Porennetzwerk bei Anordnung der Kohlenstoffschichten beim Kristallwachstum. Der Kohlenstoff weist folglich ein geringeres Porenvolumen auf, was die vergleichsweise geringere Porosität erläutert. Bei Vanadiumkarbid als Ausgangsstoff der Reaktion mit gasförmigem Chlor wird ein höherer Grad der strukturellen Ordnung im Vergleich zu anderen MC erwartet. Dies ist auf die Sprungtemperatur zurückzuführen, bei der ein Übergang von amorphen zu kristallinen bzw. von mikroporösen zu mesoporösen Strukturen stattfindet. Bei VC liegt dieser Übergang bereits bei 900 °C, verglichen mit >1200 °C für TiC und NbC.[24] Die bei diesen geringeren Temperaturen bereits stattfindende thermische Graphitisierung erläutert die Textureigenschaften des hier verglichenen VC-CDC-1000.[167] Die Physisorptionsisothermen der NbC Intermediate zeigen, ähnlich wie die Materialien VC-CDC-X, geringere adsorbierte Volumina im Bereich kleiner Relativdrücke und ebenfalls eine Hysterese des Typs H3, die auf das Vorhandensein von Mesoporen hindeutet. Bei hohen Relativdrücken ist keine Sättigung festzustellen, was vermutlich auf externe Porosität zurückzuführen ist. Mit steigendem molaren Verhältnis sind die Isothermen zu geringeren adsorbierten Volumina verschoben. Im Gegensatz zu den Isothermen der Intermediate folgt die NbC-CDC-1000 Isotherme einem Typ I charakteristisch für mikroporöse Materialien. Mit steigendem molaren Verhältnis von 0,8 auf 4,0 verringern sich die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen um die

Hälfte auf 59,1 m² g⁻¹ bzw. 0,10 cm³ g_C⁻¹ (NbC-CDC-4,0) (Anhang Abbildung A.6). Diese vergleichsweise geringere SSA und PV bei NbC-CDC-4,0 ist auf eine höhere Graphitisierung durch den höheren Anteil an Graphitisierungskatalysator zurückzuführen. Die Systeme basierend auf NbC und VC unterscheiden sich demnach zu den TiC basierten Intermediaten, für die eine Unabhängigkeit der Porenstruktur vom molaren Verhältnis festgestellt wurde.

Die Unterschiede in den texturellen Eigenschaften zwischen den Intermediaten ausgehend von TiC, VC und NbC können nicht direkt mit der Sprungtemperatur[24] und dem thermischen Verhalten des Kohlenstoffs verknüpft werden. Niobkarbid müsste sich nach diesem Modell wie TiC verhalten und das sich bildende CDC erst bei höheren Temperaturen thermisch graphitisieren.[24] Ein Erklärungsansatz für die texturellen Unterschiede könnte eine sich unterscheidende Interaktion mit dem Graphitisierungskatalysator Nickel darstellen.

Nanostrukturierte hybride CDCs

Die nanostrukturierten hybriden CDCs wurden ebenfalls mittels Stickstoff-Physisorption analysiert. Die Sorptionsisothermen sind im Anhang in Abbildung A.7 dargestellt. Die Isothermen der TiC-CDC-X-600 zeigen im Mikroporenbereich und bei hohen Relativdrücken einen vergleichbaren Verlauf wie TiC-CDC-1000 sowie eine leichte Hysterese und weisen demnach nahezu keinen Unterschied im Vergleich zu den Isothermen der Intermediate auf. Dies ist auf den bereits angeführten vermutlich geringeren Einfluss der partiellen Umsetzung mit NiCl₂·6H₂O auf die texturellen Eigenschaften zu begründen, weshalb sich die Kohlenstoffe der beiden Reaktionsschritte in ihren Textureigenschaften nicht signifikant unterscheiden. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina der hybriden CDCs sind in Abbildung 5.16 A und B in Abhängigkeit des Umsatzes der partiellen *in situ* Chlorierung aufgetragen. TiC-CDC-1,2-600 zeigt ein Maximum der spezifischen Oberflächen (1496,1 m² g_C⁻¹), die Größenordnung der SSA der drei hybriden TiC-CDC-X-600 ist jedoch vergleichbar. Zum direkten Vergleich der drei Karbidsysteme untereinander sowie zwischen den Intermediaten und den hybriden CDCs sind die spezifischen Oberflächen darüber hinaus in Abbildung 5.17 zusammengestellt. Hieraus wird deutlich, dass die TiC-CDC-X-600 Materialien und die zugehörigen Intermediate vergleichbar sind, wie bereits anhand der Isothermen diskutiert wurde. Die entsprechende Auftragung der spezifischen Porenvolumina ist im Anhang in Abbildung A.8 zu finden.

Die VC-CDC-X-600 Isothermen gleichen in ihrem Typ der Isotherme von VC-CDC-1000, sind jedoch zu höheren adsorbierten Volumina verschoben. Aus Abbildung 5.16 A, B und Abbildung 5.17 geht ein im Vergleich zu den Intermediaten gegenläufiger Trend der Textureigenschaften hervor. Mit steigendem molaren Verhältnis sinkt die SSA von 862,8 auf 538,2 m² g_C⁻¹ und das PV von 0,46 auf 0,38 cm³ g_C⁻¹. Durch den geringeren Umsatz in der partiellen Umsetzung wird im zweiten Syntheseschritt mehr Kohlenstoff mit entsprechenden Textureigenschaften höherer Porosität bei 600 °C gebildet. Im Vergleich zum System mit TiC als Präkursor weist VC-CDC-X-600 eine geringere Porosität auf und deutet auf eine vergleichsweise höhere strukturelle Ordnung hin.



Abbildung 5.16: Spezifische Oberflächen (A) und spezifische Porenvolumina (B) der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 aufgetragen in Abhängigkeit des Umsatzes der *in situ* Chlorierung. Die Textureigenschaften sind auf den mittels TPO bestimmten Kohlenstoffgehalt der Materialien bezogen.

Die Isothermen von NbC-CDC-X-800 (Anhang Abbildung A.7) entsprechen nach IUPAC einem Typ I. Hervorzuheben ist an dieser Stelle die Veränderung des Isothermentyps im Vergleich zu den Intermediaten NbC-CDC-X, was NbC als Präkursor zusätzlich von TiC und VC unterscheidet. Die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina zeigen eine direkte Abhängigkeit vom molaren Verhältnis. Bei Erhöhung des Verhältnisses von 0,8 auf 4,0 sinkt die SSA um 80 % auf 292,6 m² g_C⁻¹. NbC-CDC-4,0-800 besitzt lediglich ein Drittel des Porenvolumens (0,21 cm³ g_C⁻¹) von NbC-CDC-0,8-800. Abbildung 5.17 verdeutlicht den Unterschied der texturellen Eigenschaften zwischen den Materialien der beiden Syntheseschritte für die Karbidsysteme VC und NbC. Bei NbC-CDC-X-800 und VC-CDC-X-600 sind die SSA und PV der hybriden CDCs größer als die der Intermediate, was auf die Bildung von Strukturen mit geringerem Graphitisierungsgrad und mit höherer Porosität bei 600 bzw. 800 °C zurückzuführen ist.

Wie die Charakterisierung mittels Stickstoff-Physisorption zeigt, werden die Textureigenschaften durch die Wahl des Präkursors signifikant beeinflusst. Die Interaktion mit dem Graphitisierungskatalysator Nickel übt einen größeren Einfluss aus als die strukturelle Veränderung der Textur bei der thermischen Sprungtemperatur. Durch die Einstellung des molaren Verhältnisses können die Textureigenschaften ebenfalls hinsichtlich spezifischer Oberfläche und Porenvolumen, aber auch bezüglich der Ausbildung von Mesoporen in nanostrukturierten hybriden CDCs für die Metallkarbide VC und NbC beeinflusst werden.



Abbildung 5.17: Zusammenstellung der spezifischen Oberflächen der Intermediate TiC-CDC-X, VC-CDC-X, NbC-CDC-X, der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600, NbC-CDC-X-800 und der drei Materialien TiC-CDC-1000, VC-CDC-1000, NbC-CDC-1000. Die spezifischen Oberflächen sind auf den mittels TPO bestimmten Kohlenstoffgehalt der Materialien bezogen.

5.2.3 Mikrostrukturelle Eigenschaften

Neben den texturellen Eigenschaften wird die Mikrostruktur der Intermediate und der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe mittels TPO, XRD, Raman und TEM charakterisiert sowie der Einfluss des Ausgangskarbids und des molaren Verhältnisses auf die Mikrostruktur untersucht.

<u>TPO</u>

Die Massenverlustkurven der nanostrukturierten hybriden CDCs ausgehend von TiC, VC und NbC sind im Anhang in Abbildung A.9 dargestellt. Die Kurven von TiC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 sind mit steigendem molaren Verhältnis zu höheren Temperaturen verschoben und deuten auf eine steigende Oxidationsstabilität hin. Eine vergleichsweise höhere thermooxidative Stabilität kann auf einen steigenden Graphitisierungsgrad zurückzuführen sein.[168, 169] Diese Verschiebung ist bei den hybriden VC-CDC-X-600 nicht zu beobachten. Die drei Kurven zeigen einen Massenverlust bei vergleichbaren Temperaturen. Die geringen Aschegehalte bei allen Karbidsystemen sind mit nicht vollständig umgesetztem Metallkarbid, das während der TPO zum jeweiligen Metalloxid oxidiert wird, zu begründen.

Die Massenverlustkurven von auf VC und NbC basierten CDCs weisen einen Wendepunkt auf, der sich mit steigendem molaren Verhältnis zu höheren Rückstandsmassen verschiebt und auf eine heterogene Kohlenstoffstruktur hindeutet. Eine Ausnahme bildet das System TiC-CDC-X-600, bei dem keine deutlichen Wendepunkte in den Massenverlustkurven zu erkennen sind. Dieser Unterschied zu VC und NbC lässt vermuten, dass der mittels *in situ* Chlorierung sowie anschließender Chlorierung bei geringeren Temperaturen gebildete Kohlenstoff vergleichbare Oxidationsstabilitäten aufweist. Dies würde auf eine ähnliche Mikrostruktur hindeuten, die mit den vergleichbaren Textureigenschaften im vorherigen Kapitel 5.2.2 einhergeht.

Zur genaueren Untersuchung der heterogenen Mikrostruktur wird das differenzierte bzw. nach der Temperatur abgeleitete Massensignal betrachtet. Die Auftragungen für TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 sind Abbildung 5.18 A - C zu entnehmen. Aus den Ableitungen wird deutlich, dass zwei durch ein Minimum voneinander getrennte Signale auftreten. Eine Ausnahme hierzu stellt TiC-CDC-2,0-600 dar. Aufgrund dessen ist anzunehmen, dass diese Materialien aus zwei Kohlenstoffspezies unterschiedlicher Oxidationsstabilität bestehen. Die Massenanteile an Kohlenstoff mit vergleichsweise niedriger Oxidationsbeständigkeit (NOB) und höherer Oxidationsbeständigkeit (HOB) können aus den differentiellen Kurven ermittelt werden (Beschreibung siehe Kapitel 4.2).[75]

Die differentielle Kurve von TiC-CDC-0,8-600 ist im Vergleich zu TiC-CDC-1,2-600 zu niedrigeren Temperaturen verschoben und deutet auf eine geringere Oxidationsstabilität hin. Das Minimum der beiden Signale ist im Vergleich zu den Systemen mit VC und NbC weniger deutlich ausgeprägt und erschwert so eine Trennung

der Signale sowie eine eindeutige Zuordnung in Kohlenstoff NOB und HOB. Bei TiC-CDC-2,0-600 tritt lediglich ein Signal auf, was bereits anhand des nicht vorhandenen Wendepunkts in der Massenverlustkurve beobachtet wurde. Dies deutet auf eine vergleichbare Mikrostruktur bzw. Oxidationsstabilität des entstehenden Kohlenstoffs und auf eine folglich geringere Beeinflussung der Struktur durch den Graphitisierungskatalysator Ni in der *in situ* Chlorierung hin.



Abbildung 5.18: Differentielle Darstellung der TPO Massenverlustkurven von TiC-CDC-X-600 (A); von VC-CDC-X-600 (B), sowie von NbC-CDC-X-800 (C).

Im Gegensatz dazu sind die Minima der differentiellen Kurven für VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 mit sinkenden molaren Verhältnissen zu steigenden Temperaturen verschoben, was auf die Verschiebung des Wendepunkts in den Massenverlustkurven zu geringeren Rückstandsmassen zurückzuführen ist. Ein

Vergleich der beiden durch das Minimum getrennten Signale verdeutlicht, dass der NOB Anteil, der amorphen Strukturen zuzuordnen ist, mit steigendem molaren Verhältnis abnimmt, während das HOB Signal zunimmt. VC-CDC-1,6-600 weist eine zusätzliche Unterteilung in den beiden Signalen auf. In diesem Bereich ist eine größere Steigung in der Zunahme des differentiellen Massenverlusts festzustellen. Hierbei wird vermutet, dass in diesen Materialien geringe Mengen an Metallen vorhanden sind, die die Oxidation des Kohlenstoffs katalysieren.

Zum direkten Vergleich sind die mit Hilfe der TPO ermittelten Anteile der Kohlenstoffe NOB und HOB in Abbildung 5.19 gegenübergestellt. Für die Systeme VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 sinkt der Anteil an Kohlenstoff niedriger Oxidationsbeständigkeit um 23 % (VC) bzw. 67 % (NbC), während der HOB Anteil mit zunehmendem molaren Verhältnis entsprechend steigt. Diese Entwicklung deutet auf eine zunehmende strukturelle Ordnung hin. Die Erhöhung der Einwaage des Graphitisierungskatalysators NiCl₂·6H₂O in der *in situ* Chlorierung und folglich die Erhöhung des molaren Verhältnisses hat einen steigenden Massenanteil an CDC im Intermediat zur Folge (Bestimmung in Kapitel 5.2.1 mittels TPO). Dieser größere Anteil an CDC im Intermediat geht mit der Zunahme des Anteils an graphitischen Kohlenstoffstrukturen im nanostrukturierten hybriden CDC einher.



Abbildung 5.19: Aus den differentiellen Massenverlustkurven ermittelte Anteile an Kohlenstoff niedriger Oxidationsbeständigkeit (NOB) und hoher Oxidationsbeständigkeit (HOB) für die nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800.

Die Entwicklung der Anteile von TiC-CDC-0,8-600 und TiC-CDC-1,2-600 unterscheidet sich im Vergleich zu den Ausgangskarbiden VC und NbC. Der Anteil an NOB steigt um 7 % mit steigendem molaren Verhältnis. Die TPO Analyse der TiC-CDC-X Intermediate zeigte, dass mit steigendem molaren Verhältnis der Massenanteil an CDC steigt, jedoch wurde anhand der Textureigenschaften und der TiC-CDC-X-600 Massenverlustkurven vermutet, dass die Mikrostruktur der entstehenden Kohlenstoffe in den beiden Reaktionsschritten vergleichbar ist und keine Graphitisierung stattgefunden hat. Das molare Verhältnis beeinflusst im Fall von TiC zwar den Umsatz, jedoch nicht die Eigenschaften der entstehenden Kohlenstoffe. Eine Einteilung in Kohlenstoff NOB und HOB der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600 anhand der differentiellen Massenverlustkurven ist aufgrund der geringen Unterschiede und der Berücksichtigung der Erkenntnisse der weiteren hier diskutierten Charakterisierungsmethoden nicht eindeutig zuzuordnen.

<u>XRD</u>

Zur weiteren Charakterisierung der Mikrostruktur wurden die Intermediate und hybriden CDCs mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert. In den Diffraktogrammen der Intermediate (Anhang Abbildung A.11) sind die für die jeweiligen Metallkarbide TiC, VC bzw. NbC charakteristischen Reflexe zu erkennen. TiC-CDC-X zeigt keinen für graphitischen Kohlenstoff typischen (002) Reflex. Neben nicht vorhandenem Kohlenstoff kann dies ebenfalls mit einem im Vergleich zum kristallinen TiC geringeren Anteil zu begründen sein kann. Bei den drei VC-CDC-X und bei NbC-CDC-4,0 hingegen ist dieser Reflex mit einer im Vergleich zu den MC Reflexen geringen Intensität ausgeprägt.

In den Diffraktogrammen der drei nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600 (Abbildung 5.20 A) ist der (002) Reflex erkennbar, sowie der (100/101) Reflex mit einer vergleichsweise geringen Intensität. Die Diffraktogramme weisen jedoch ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis mit einer geringen Intensität der Reflexe verglichen mit der amorphen Phase auf, was vermutlich auf einen hohen röntgenamorphen Anteil zurückzuführen ist.[8] In TiC-CDC-1,2-600 sind außerdem Reflexe erkennbar, die nicht vollständig entferntem Nickel zugeordnet werden können. Die Diffraktogramme von VC-CDC-X-600 sind in Abbildung 5.20 B dargestellt. Darin sind keine Nickel Reflexe erkennbar, lediglich die für graphitischen Kohlenstoff charakteristischen Reflexe (002) und (100/101). Daraus lässt sich schließen, dass keine Verunreinigungen durch Nickel vorhanden sind, die mittels XRD detektiert werden können. Das Signal-Rausch-Verhältnis steigt mit zunehmendem molaren Verhältnis, was ein Hinweis auf einen abnehmenden röntgenamorphen Anteil ist. Abbildung 5.20 C zeigt für NbC-CDC-X-800 keine durch Nickel Verunreinigungen begründeten Ni Reflexe, jedoch den Kohlenstoff (002) Reflex und mit sehr geringer Intensität den (100/101) Reflex. Die Breite des (002) Reflexes sinkt mit steigendem molaren Verhältnis, und deutet auf eine Zunahme der Stapeldicke der Kristallite senkrecht zu den Graphenlagen hin.[157] Mit steigendem molaren Verhältnis steigt darüber hinaus das Signal-Rausch-Verhältnis analog zu VC-CDC-X-600 und deutet auf eine Abnahme des Anteils an Kohlenstoff geringerer struktureller Ordnung hin, der in Einklang mit dem sinkenden NOB Anteil ermittelt durch die TPO Analyse steht.



Abbildung 5.20: Röntgenpulverdiffraktogramme von TiC-CDC-X-600 (A), von VC-CDC-X-600 (B), sowie von NbC-CDC-X-800 (C).

Die vergleichbare Position des (002) Reflexes liegt für die drei Karbidsysteme zwischen 26,47 und 26,5° 2θ und ist weitestgehend unabhängig von den molaren Verhältnissen. Der Vergleich zu kristallinem Graphit-2H zeigt, dass die Position dessen bei 26,5° 2θ liegt und demnach vergleichbar zum katalytisch graphitisierten Kohlenstoffanteil der in dieser Arbeit synthetisierten nanostrukturierten hybriden CDCs ist.[105, 170] Werden die Reflex-Positionen von mit gasförmigem Chlor synthetisierten karbidabgeleiteten Kohlenstoffen untersucht, zeigt sich, dass die (002) Reflexe dieser Materialien zu geringeren 2θ -Werten verschoben sind. Am Beispiel von VC und NbC als Ausgangskarbid ist ein solcher Vergleich in Abbildung 5.21 dargestellt (Vergleich von TiC-CDC-2,0-600 und TiC-CDC-1600 siehe Anhang Abbildung A.12). Bei der Synthese unter Verwendung

von gasförmigem Chlor der an dieser Stelle verglichenen CDCs bei 1600 bzw. 1500 °C findet eine thermische Graphitisierung statt. Die (002) Reflexe der hybriden CDCs weisen eine leichte Asymmetrie bedingt durch eine Schulter bei geringeren 2 θ -Werten auf, die mit der Position des VC-CDC-1600, NbC-CDC-1500 bzw. TiC-CDC-1600 weitestgehend übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, dass die durch thermische Graphitisierung entstandene Mikrostruktur mit höheren Netzebenenabständen vermutlich ebenfalls in den hybriden CDCs enthalten ist. Im Gegensatz dazu konnte für polymerabgeleitete Kohlenstoffe, die bei 1500 °C pyrolysiert und mit Nickel katalytisch graphitisiert wurden, eine vergleichbare Position von 26,5° 2 θ für den (002) Reflex beobachtet werden.[75] Eine thermische Graphitisierung ist aufgrund der sich unterscheidenden Syntheseroute nicht zu erwarten. Durch diesen Vergleich liegt die Vermutung nahe, dass die katalytische Graphitisierung mit Nickel während der *in situ* Chlorierung bei 1000 °C im Vakuum für die Entstehung solcher dem Graphit-2H ähnlichen Netzebenenabstände verantwortlich ist.



Abbildung 5.21: Vergleich der Position des (002) Reflexes der Röntgenpulverdiffraktogramme von VC-CDC-2,4-600 mit VC-CDC-1600 (A) und von NbC-CDC-4,0-800 mit NbC-CDC-1500 (B). [*] Die Daten der mittels gasförmigem Chlor synthetisierten VC-CDC-1600 und Nb-CDC-1500 wurden aus [24] entnommen.

Weiterhin fällt bei dem Vergleich zwischen gasförmig synthetisierten CDCs und nanostrukturierten hybriden CDCs auf, dass sich diese in den Halbwertsbreiten der Reflexe unterscheiden. Die nanostrukturierten hybriden CDCs zeigen schmalere Reflexe, die auf größere Kristallite hindeuten, was im Folgenden detaillierter untersucht wird.

Anhand der Diffraktogramme können mit Hilfe der Scherrer-Gleichung Kristallitgrößen senkrecht zu den Lagen (L_c) sowie mit Hilfe der Bragg-Gleichung Netzebenenabstände *d* berechnet werden. Die Ergebnisse sind

in Abbildung 5.22 dargestellt. Der Netzebenenabstand beträgt für alle Metallkarbidsysteme unabhängig vom molaren Verhältnis ca. 0,336 nm und liegt nahe dem von Graphit (d = 0,3354 nm[157]). Bei TiC-CDC-0,8-600 und TiC-CDC-1,2-600 wurde aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses keine Dekonvolution vorgenommen.



Abbildung 5.22: Kristallitgrößen *L_c* und Netzebenenabstände *d* für die nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800.

Die Kristallitgrößen von VC-CDC-X-600 sind vergleichbar zu L_c von TiC-CDC-2,0-600 mit Werten zwischen 46,8 nm (VC-CDC-2,0-600) und 49,5 nm (VC-CDC-2,4-600) und weitestgehend unabhängig vom molaren Verhältnis. Die konstante Kristallitgröße L_c und der durch TPO ermittelte steigende Anteil an Kohlenstoff höherer Oxidationsbeständigkeit deuten darauf hin, dass der mit steigendem molaren Verhältnis gebildete größere Anteil an graphitischen Strukturen jeweils vergleichbare Stapeldicken aufweist. Vergleichbar zu diesen Erkenntnissen für VC-CDC-X-600 stellten ARIYANTO *et al.* für hybride Kern-Schale Materialien basierend auf der Reaktion von TiC und NiCl₂·6H₂O ebenfalls fest, dass der Anteil von Schale und Kern durch die bei der Synthese eingesetzte Menge an Nickelchlorid beeinflusst wird, jedoch nicht die Textur und Mikrostruktur der jeweils resultierenden Kohlenstoffe.[9]

Im Gegensatz zur weitestgehend vom molaren Verhältnis unabhängigen Kristallitgröße für VC-CDC-X-600 steigt hingegen die Kristallitgröße für NbC-CDC-X-800 mit zunehmendem molaren Verhältnis von 29,1 auf 38,6 nm. Im Vergleich zu TiC-CDC-2,0-600 und VC-CDC-X-600 und weisen die hybriden CDCs basierend auf NbC demnach geringere Kristallitgrößen auf. An dieser Stelle sollte jedoch berücksichtigt werden, dass sich die Massenanteile an CDC im Intermediat im untersuchten Bereich des molaren Verhältnisses für NbC von 0,8 bis 4,0 im Vergleich zu VC-CDC-X stärker unterscheiden. Eine Abhängigkeit von L_c vom molaren Verhältnis könnte demnach darauf zurückzuführen sein.

Die Kristallitgrößen von mit gasförmigem Chlor synthetisierten CDCs, die bereits für den Vergleich der (002) Reflexe herangezogen wurden, betragen ca. 13 nm für TiC-CDC-1600 und VC-CDC-1600, sowie ca. 8 nm für NbC-CDC-1500.[24] Damit sind sie im Vergleich zu den nanostrukturierten hybriden CDCs dieser Arbeit um ca. Faktor 3 kleiner. Dies unterstützt den bereits diskutierten Einfluss der gewählten Syntheseroute und den daraus folgenden Unterschied in der Kohlenstoffmikrostruktur.

<u>Raman</u>

Neben der Röntgenpulverdiffraktometrie und der temperaturprogrammierten Oxidation wurde die Mikrostruktur der Intermediate und der nanostrukturierten hybriden CDCs mittels Raman Spektroskopie untersucht. Die Spektren aller Intermediate und hybriden CDCs sind im Anhang in Abbildung A.13 bis A.15 zu finden. Die Raman Spektren zeigen die für Kohlenstoff charakteristischen Banden erster Ordnung D (1340 - 1350 cm⁻¹) und G (1575 - 1585 cm⁻¹), sowie die G'-Bande zweiter Ordnung (2690 - 2695 cm⁻¹). Die D'-Bande, die ebenfalls in ungeordneten Kohlenstoffen auftritt,[171] ist nicht eindeutig zu erkennen und von der G-Bande überlagert oder im Spektrum nicht vorhanden.

Für TiC-CDC-X und TiC-CDC-X-600 ist die Intensität der D-Bande unabhängig vom molaren Verhältnis größer als die der G-Bande. Bei Erhöhung des Verhältnisses von 0,8 auf 2,0 steigt die Intensität der G'-Bande zweiter Ordnung und die D- und G-Bande zeigen eine zunehmende Separation, was auf eine Zunahme der strukturellen Ordnung hindeutet. Die Spektren der Intermediate im Vergleich zu den hybriden CDCs zeigen keine signifikanten Unterschiede. Dies spiegelt sich in vergleichbaren $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ -Verhältnissen von Intermediaten und hybriden CDCs (Abbildung 5.23 A und B) wider, die weitestgehend konstant zwischen 1,22 und 1,33 liegen. Die Halbwertsbreiten der G-Bande für TiC-CDC-X und TiC-CDC-X-600 (Abbildung 5.24) zeigen unter Berücksichtigung der Standardabweichung einen nahezu konstanten Wert zwischen 34 und 40 cm⁻¹, wobei eine geringfügige Abnahme mit steigendem molaren Verhältnis festgestellt wird. Die Analyse mittels Raman Spektroskopie zeigt Intensitätsverhältnisse und Halbwertsbreiten, die unabhängig vom molaren Verhältnis sind, sowie für Intermediate und hybride CDCs vergleichbare Werte aufzeigen. Dies unterstützt die mittels TPO und XRD gewonnenen Erkenntnisse, dass die Mikrostruktur der Kohlenstoffe durch die in situ Chlorierung mit Nickelchlorid nicht signifikant beeinflusst wird, weshalb Intermediate und hybride CDCs eine vergleichbare strukturelle Ordnung zeigen. An dieser Stelle kann ebenfalls ein Zusammenhang zu den Textureigenschaften gezogen werden. Diese wurden für das TiC-System als weitestgehend unabhängig vom molaren Verhältnis sowie als vergleichbar für Intermediate und nanostrukturierte hybride CDCs ermittelt.

Im Gegensatz dazu zeigen die Intermediate und hybriden CDCs sowohl bei VC als auch bei NbC signifikante

Unterschiede in den Spektren (Anhang Abbildung A.14 und A.15). Mit Erhöhung des molaren Verhältnisses ist eine Angleichung der Spektren zwischen erstem und zweitem Syntheseschritt zu beobachten, was auf den um 30 % (VC) bzw. 70 % (NbC) erhöhten Umsatz der *in situ* Chlorierung zurückzuführen ist. Die Intermediate VC-CDC-X und NbC-CDC-X weisen weitestgehend vom Kohlenstoffgehalt unabhängige I_D/I_G -Verhältnisse von ca. 0,46 auf (Abbildung 5.23 A). Im Vergleich zu den nanostrukturierten hybriden VC-CDC-X-600 mit einem mittleren Verhältnis von 0,55 ± 0,05 (Abbildung 5.23 B) zeigen die Intermediate VC-CDC-X demnach niedrigere I_D/I_G -Verhältnisse. Das Verhältnis von D- zu G-Bande sinkt für VC-CDC-X-600 lediglich geringfügig und kann als weitestgehend unabhängig vom Kohlenstoffgehalt der Intermediate unter Berücksichtigung der Standardabweichungen angesehen werden.



Abbildung 5.23: I_D/I_G -Verhältnisse der Intermediate TiC-CDC-X, VC-CDC-X und NbC-CDC-X (**A**) und der nanostrukturierten hybriden Kohlenstoffe TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 (**B**) in Abhängigkeit der Kohlenstoffgehalte der Intermediate ermittelt durch TPO.

Im Gegensatz dazu zeigen die nanostrukturierten hybriden NbC-CDC-X-800 I_D/I_G -Verhältnisse zwischen 1,0 und 0,4 (Abbildung 5.23 B) und weisen demnach eine vergleichsweise höhere Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt auf. Für die molaren Verhältnisse von 0,8 und 2,5 sind die Intensitätsverhältnisse der nanostrukturierten hybriden CDCs höher als die der Intermediate, was auf die Bildung amorpher Strukturen im zweiten Syntheseschritt bei geringeren Temperaturen zurückzuführen ist. Das geringere Intensitätsverhältnis und die daraus folgende höhere strukturelle Ordnung der Intermediate VC-CDC-X und NbC-CDC-X (X = 0,8 und 2,5) im Vergleich zu den zugehörigen hybriden CDCs entspricht der Erwartung, denn die Intermediate weisen lediglich die in der *in situ* Chlorierung gebildete Kohlenstoffmikrostruktur auf, die durch katalytische Graphitisierung geprägt ist.

Dieser Unterschied zwischen VC und NbC macht sich ebenfalls beim Vergleich der HWHM der G-Bande (Abbildung 5.24) bemerkbar. Diese zeigt bei den Intermediaten und hybriden CDCs basierend auf VC nur eine geringfügige Abhängigkeit vom molaren Verhältnis. Bei NbC-CDC-X-800 sinkt die Halbwertsbreite jedoch um den Faktor 2 von 39 cm⁻¹ (NbC-CDC-0,8-800) auf 19 cm⁻¹ (NbC-CDC-4,0-800). Die Breite der G-Bande wird häufig als Maß für die strukturelle Unordnung verwendet und steigt mit abnehmender struktureller Ordnung.[172] Diese Erkenntnis geht einher mit dem zuvor mittels TPO bestimmten steigenden Anteil an graphitischen Strukturen höherer Oxidationsbeständigkeit der nanostrukturierten hybriden NbC-CDC-X-800 mit steigendem molaren Verhältnis.



Abbildung 5.24: Zusammenstellung der Halbwertsbreiten der G-Bande der Intermediate TiC-CDC-X, VC-CDC-X und NbC-CDC-X sowie der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800.

Die Intensitätsverhältnisse und Halbwertsbreiten der Intermediate und nanostrukturierten hybriden CDCs zeigen zum Teil hohe Standardabweichungen, die die Inhomogenitäten der Materialien verdeutlichen. Diese wurden bereits in Kapitel 5.1.3 diskutiert und sind auf den Mechanismus der katalytischen Graphitisierung zurückzuführen, der lediglich eine Ausbildung graphitischer Strukturen in direkter Umgebung der Nickel Metallpartikel bewirkt. Dennoch kann der Trend aufgezeigt werden, dass aufgrund der Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse vom Kohlenstoffgehalt im Intermediat das Verhältnis eine Funktion des Metallkarbid Präkursors darstellt. VC weist die geringsten Verhältnisse auf und deutet damit auf den vergleichsweise höchsten Grad der Graphitisierung hin. Wie bereits angeführt, kann die im Vergleich zu VC hohe Sprungtemperatur von NbC[24], die den Übergang von amorphen zu graphitischen Strukturen beschreibt, nicht als Erläuterung für die bei der Synthese der nanostrukturierten hybriden CDCs ausgebildeten Mikrostruktur herangezogen werden. Vielmehr weisen VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 ähnliche Intensitätsverhältnisse und Halbwertsbreiten auf, weshalb vermutet wird, dass in diesem Reaktionssystem die Graphitisierung mit Nickel einen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur nimmt.

Zur Untersuchung der Auswirkung des Graphitisierungskatalysators auf die Kristallinität der nanostrukturierten hybriden CDCs werden diese mit konventionell synthetisierten CDCs verglichen. Abbildung 5.25 zeigt die gemittelten Spektren jeweils für ein Intermediat und einen hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoff basierend auf TiC, VC und NbC. Vergleichend dargestellt sind repräsentative Spektren von mit gasförmigem Chlor synthetisierten CDCs bei 1000 °C.[24]

Die drei auf TiC basierten CDCs zeigen vergleichbare Spektren und Intensitätsverhältnisse von ca. 1,2. Lediglich die zweite Ordnung von TiC-CDC-1000 weist eine vergleichsweise breitere Bande zwischen 2250 und $3250 \,\mathrm{cm^{-1}}$ auf. Bei VC hingegen steht dem $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ -Verhältnis von 0,9 des VC-CDC-1000 ein weitaus geringeres Verhältnis von 0,52 (VC-CDC-1,6) bzw. 0,6 (VC-CDC-1,6-600) gegenüber und verdeutlicht den Einfluss, den der Graphitisierungskatalysator der *in situ* Chlorierung auf die strukturelle Ordnung nimmt. Vergleichbar zum VC-System wird der Unterschied zwischen den Raman Spektren von NbC-CDC-1000, dem Intermediat NbC-CDC-2,5 sowie dem hybriden NbC-CDC-2,5-800 deutlich. Die Intensitätsverhältnisse des mittels *in situ* Chlorierung synthetisierten Intermediats und hybriden CDCs sind um den Faktor 2 bis 3 geringer im Vergleich zu mit gasförmigem Chlor synthetisiertem NbC-CDC-1000. Im Gegensatz dazu sind die für NbC-CDC-1000 und TiC-CDC-1000 ermittelten Verhältnisse mit einem Wert von ca. 1,2 vergleichbar, während die Spektren der hybriden CDCs basierend auf NbC und TiC signifikante Unterschiede in der ersten und zweiten Ramanordnung zeigen.

Die mit Hilfe der Raman Spektroskopie ermittelten I_D/I_G -Verhältnisse und Positionen der G-Banden für die synthetisierten Materialien können im Rahmen des phänomenologischen dreistufigen Modells nach FERRARI und ROBERTSON diskutiert werden, das in Abbildung 5.26 dargestellt ist.[158] Dabei wird der Anteil an sp²- (graphitartig) und sp³-hybridisiertem Kohlenstoff (diamantähnlich) in Betracht gezogen, der die physikalischen Eigenschaften und die resultierenden möglichen Applikationsbereiche beeinflusst.[172] Dem Modell folgend können verschiedene Kohlenstoffmaterialien anhand des I_D/I_G -Verhältnisses sowie der Position der G-Bande unterschiedlichen Mikrostrukturen zugeordnet werden. Das Modell geht von einem überwiegend sp³-hybridisierten tetragonalen, amorphen Kohlenstoff (ta-Kohle) aus, in dem zum größten Teil Ketten vorliegen und das Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande folglich 0 ist. Eine Erhöhung der strukturellen Ordnung führt zum diamantähnlichen amorphen Kohlenstoff (a-Kohle) mit einem vergleichsweise höheren Anteil an sp²-Hybridisierung unter Ausbildung von Ringsystemen. Eine Verschiebung der G-Bande im Raman Spektrum zu geringeren Ramanverschiebungen wird mit einem höheren Anteil an sp²-Hybridisierung korreliert. Folglich wird die G-Bande im Raman Spektrum zu geringeren Ramanverschiebungen verschoben. Der Übergang zum nanokristallinen Graphit (NK-Graphit) findet in der zweiten Stufe statt und beschreibt die Abnahme topologischer Unordnung in den Graphitschichten. Aufgrund der Zunahme der Intensität der D-Bande steigt das Verhältnis dementsprechend in dieser Stufe. Durch die Erhöhung der Kristallitgröße L_a in einer Ebene beschreibt Stufe drei geordnete graphitische Strukturen im Graphit als Beispiel höchster struktureller Ordnung mit vollständiger sp² Hybridisierung.[158]



Abbildung 5.25: Raman Spektren von TiC-CDC-2,0, TiC-CDC-2,0-600 und TiC-CDC-1000[*] (A); VC-CDC-1,6, VC-CDC-1,6-600 und VC-CDC-1000[*] (B); NbC-CDC-2,5, NbC-CDC-2,5-800 und NbC-CDC-1000[*] (C). [*] Die Daten der mittels gasförmigem Chlor synthetisierten CDC-1000 wurden aus [24] entnommen. Abbildung 5.26 zeigt neben den beschriebenen drei Grenzfällen des Raman Modells zunehmender struktureller Ordnung die aus den zuvor diskutierten experimentellen Raman Spektren ermittelten Intensitätsverhältnisse und Positionen der G-Bande der synthetisierten nanostrukturierten hybriden CDCs. An dieser Stelle ist jedoch anzumerken, dass die Daten von FERRARI und ROBERTSON mit einem Laser der Wellenlänge 514 nm aufgenommen wurden und folglich eine begrenzte Vergleichbarkeit wegen der Wellenlängenabhängigkeit zu den Daten generiert mit einem 532 nm Laser besteht.[158, 172]

Aufgrund der steigenden Intensitätsverhältnisse mit steigendem molaren Verhältnis und der bisherigen Charakterisierung der Mikrostruktur wurden die hybriden TiC-CDC-X-600 der Modellstufe zwei zugeordnet. Dem gegenübergestellt liegen die hybriden CDCs basierend auf VC und NbC im Übergang zwischen nanokristallinem Graphit und Graphit. NbC-CDC-0,8-800 liegt mit einem Verhältnis von ca. 1,0 in der Mitte von Stufe drei, während mit größeren molaren Verhältnissen und bei VC-CDC-X-600 die Verhältnisse bis auf 0,41 (NbC-CDC-4,0-800) bzw. 0,48 (VC-CDC-2,4) sinken. Dies bedeutet eine zunehmende strukturelle Ordnung mit zunehmendem Anteil an Graphitisierungskatalysator.



Abbildung 5.26: Raman Modell nach FERRARI und ROBERTSON zur Beschreibung der Kohlenstoffmikrostruktur zunehmender struktureller Ordnung. Die schwarzen Rechtecke zeigen eine schematische Variation der Position der G-Bande und des Intensitätsverhältnis von D- zu G-Bande. Die farbigen Rechtecke stellen die Positionen und Intensitätsverhältnisse der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten nanostrukturierten hybriden CDCs dar. Adapted with permission from [158]. Copyrighted by the American Physical Society.

Aus den Positionen der G-Bande ergeben sich für alle CDCs ähnliche Ergebnisse und bestätigen die mit Hilfe der Intensitätsverhältnisse ermittelten Zuordnungen. Die Position der G-Bande zeigt vergleichbare Werte für die drei TiC-CDC-X-600 von ca. 1590 cm⁻¹, die ebenfalls Stufe zwei zugeordnet werden. Zu geringeren Positionen verschobene G-Banden zeigen sich für VC-CDC-X-600 (1581 cm⁻¹). Für die auf NbC basierenden CDCs verschiebt sich die G-Bande mit steigendem molaren Verhältnis der CDCs von 1587 cm⁻¹ (NbC-CDC-0,8-800) zu geringeren Ramanverschiebungen von 1578 cm⁻¹ (NbC-CDC-4,0-800). Dies deutet auf eine Zunahme der Graphitisierung mit steigendem X hin, wie in Stufe 3 bei der Entwicklung von NK-Graphit zu Graphit der Fall ist.

In diesem Kapitel wurde die Mikrostruktur der Intermediate und nanostrukturierten hybriden CDCs mittels TPO, XRD und Raman Spektroskopie untersucht. Die Erkenntnisse der temperaturprogrammierten Oxidation bestätigen die Hypothese, dass durch die Kombination aus in situ Chlorierung mit NiCl₂·6H₂O und anschließender Chlorierung bei geringeren Temperaturen zwei unterschiedliche Kohlenstoffmikrostrukturen gebildet werden. Dabei handelte es sich um Kohlenstoffe niedriger sowie hoher Oxidationsstabilität. Für VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 konnte ein steigender HOB-Anteil mit steigendem molaren Verhältnis festgestellt werden. Diese Entwicklung wurde durch ein steigendes Signal-Rausch-Verhältnis in den jeweiligen Röntgenpulverdiffraktogrammen bestätigt. Ein vom molaren Verhältnis unabhängiger Netzebenenabstand d, der nahe dem Wert für Graphit liegt, weist auf eine hohe strukturelle Ordnung in den nanostrukturierten hybriden CDCs hin. Ein Vergleich mit karbidabgeleiteten Kohlenstoffen, die mit gasförmigem Chlor bei erhöhten Temperaturen (1500°C (NbC) bzw. 1600°C (VC, TiC)) synthetisiert wurden, verdeutlicht den Einfluss, den die in dieser Arbeit gewählte Syntheseroute auf die Mikrostruktur der Kohlenstoffe nimmt. Die strukturellen Unterschiede sind vermutlich auf die katalytische Graphitisierung durch Nickel zurückzuführen, die ebenfalls bei einem solchen Vergleich unterschiedlich synthetisierter CDCs mittels Raman Spektroskopie bestätigt wurde. Dieser Einfluss wurde vor allem für VC-CDC-X-600 und NbC-CDC-X-800 festgestellt, die aufgrund der hohen strukturellen Ordnung der Stufe drei des Strukturevaluationsmodells zugeordnet werden konnten. Eine zum TiC-CDC-1000 vergleichsweise erhöhte strukturelle Ordnung konnte bei den Intermediaten TiC-CDC-X und den nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600 nicht beobachtet werden. Dies bestätigte die Erkenntnisse der bisher diskutierten Charakterisierungsmethoden. Die Raman Spektroskopie zeigt darüber hinaus eine Abhängigkeit der strukturellen Ordnung vom eingesetzten Metallkarbid sowie teilweise vom molaren Verhältnis (NbC). Somit bestätigen die Erkenntnisse der Raman Spektroskopie die zuvor diskutierten Charakterisierungsergebnisse der TPO, XRD und Physisorption.

5.2.4 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Weitere mikrostrukturelle Untersuchungen wurden mittels TEM durchgeführt und sind in Abbildung 5.27 beispielhaft für die drei Intermediate TiC-CDC-0,8 (A-C), VC-CDC-1,6 (D-F) und NbC-CDC-0,8 (G-I) dargestellt. Aufgrund des Kontrastunterschieds können die Strukturen dem jeweiligen Metallkarbid und Kohlenstoff zugeordnet werden.



Abbildung 5.27: TEM Aufnahmen von TiC-CDC-0,8 (A-C), VC-CDC-1,6 (D-F) und NbC-CDC-0,8 (G-I).

Das Intermediat TiC-CDC-0,8 (A-C) weist parallele, geschwungene Bänder auf, wobei der Großteil der ausgewählten Bereiche eine amorphe Matrix zeigt. Dies unterstützt die Hypothese, welche auf den Ergebnissen aus Raman Spektroskopie und XRD basiert, dass ein vergleichsweise hoher röntgenamorpher Anteil vorliegt. In den Raman Spektren wurde dies durch eine vergleichsweise hohe Halbwertsbreite der G-Bande, sowie das vergleichsweise große I_D/I_G -Verhältnis von ca. 1,2 deutlich. Vergleichbare Strukturen wurden für konventionell synthetisiertes TiC-CDC-1200 beobachtet.[18, 48] Dies unterstützt die im vorherigen Kapitel 5.2.3 beschriebene Hypothese, dass eine sich unterscheidende Wechselwirkung zwischen Nickel als Graphitisierungskatalysator und TiC auftreten muss.

Abbildung 5.27 D-F zeigt TEM Aufnahmen von VC-CDC-1,6 mit graphitischen sowie amorphen Domänen. Wie für das Intermediat erwartet, sind Rückstande von VC vorhanden, die teilweise den Kern des Partikels darstellen. Der Rand der ausgewählten Partikel ist durch graphitische Bänder geprägt, die sich durch einen dunkleren Kontrast abheben. In Abbildung 5.27 E sind graphitische Domänen bestehend aus mehreren parallelen Kohlenstofflagen zu erkennen, die sowohl im Äußeren als auch im Inneren des Partikels auftreten. Der vergrößert dargestellte Bereich in Abbildung 5.27 F zeigt bis zu 30 parallele Bänder, die auf eine Graphitisierung durch den Graphitisierungskatalysator Ni zurückzuführen sind. Hierbei handelt es sich um eine ungeordnete, defektreiche Graphitstruktur mit Wölbungen. Eine vergleichbare ungeordnete Mesostruktur wurde bei katalytisch graphitisierten Kohlenstoffen beobachtet. [75, 101, 109, 164] Mittels XRD wurden ca. 48 nm große Kristallite L_c senkrecht zu den Kohlenstofflagen für VC-CDC-1,6-600 ermittelt. Diese Größe konnte anhand der hier ausgewählten Bereiche in den TEM Aufnahmen nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu den XRD Werten sind die TEM Kristallitgrößen um den Faktor 4 kleiner. Bei TEM handelt es sich jedoch um keine repräsentative Charakterisierungsmethode, da lediglich lokal eingegrenzte Bereiche untersucht werden können. Im Gegensatz dazu stellt die XRD eine Bulk-Methode dar, ein Vergleich absoluter Werte ist an dieser Stelle nicht möglich. Die Untersuchung mittels TEM bestätigt das Vorhandensein von verschiedenen Kohlenstoffstrukturen, die sowohl bereits im Intermediat als auch im hybriden CDC auftreten. Diese Erkenntnis unterstützt die Hypothese, dass Inhomogenitäten vorliegen, die in den Raman Spektren durch eine hohe Streuung der berechneten Werte aus Mehrfachbestimmungen verdeutlicht wurden.

Abbildung 5.27 G-I stellt TEM Aufnahmen von NbC-CDC-0,8 dar. Vergleichbar zu VC-CDC-1,6 (D-F) sind ausgedehnte graphitische Domänen am Partikelrand mit Defekten sichtbar, die charakteristisch für eine katalytische Graphitisierung sind. Daneben zeigen die Intermediate einen amorphen Charakter. Teile der graphitischen Domänen weisen größere Ausdehnungen von bis zu 15 nm auf (Abbildung 5.27 H). Dies würde einer Anzahl von ca. 44 Graphenlagen entsprechen. Diesem Wert stehen mittels XRD berechnete Kristallitgrößen L_c zwischen 29 und 39 nm gegenüber, die die Größenordnung der Kristallitgrößen bestätigen. Als bildgebende Methode konnte die Transmissionselektronenmikroskopie die mittels XRD und Raman aufgezeigten Unterschiede und Trends der drei Karbidsysteme weitestgehend unterstützen. Darüber hinaus konnte bestätigt werden, dass vor allem bei den Intermediaten basierend auf VC und NbC während der *in situ* Chlorierung durch die Verwendung von Nickel graphitische Bereiche gebildet werden und durch eine anschließende vollständige Umsetzung mit gasförmigem Chlor bei niedrigeren Temperaturen hybride karbidabgeleitete Kohlenstoffe entstehen.

Die Methode der Transmissionselektronenmikroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls herangezogen, um eine Information über die lokale Zusammensetzung und Verteilung innerhalb der Intermediate zu erhalten. In Abbildung 5.28 A ist eine TEM Aufnahme des Intermediats TiC-CDC-0,8 dargestellt. Die Umsetzung ist nach dem für karbidabgeleitete Kohlenstoffe bekannten *shrinking core* Mechanismus erfolgt. Die äußere Schale des Partikels ist zum CDC umgesetzt, während der innere Bereich mit dunklerem Kontrast dem Titankarbid mit einer höheren Masse zuzuordnen ist. Das im Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM, engl. *scanning transmission electron microscopy*) vorgenommene EDX Mapping (Abbildung 5.28 B) zeigt den vorhandenen Kohlenstoff rot und das enthaltene Ti grün eingefärbt.



Abbildung 5.28: TEM Aufnahme des Intermediats TiC-CDC-0,8 (A). Mapping mittels EDX und eingefärbte Bereiche von C (rot) und Ti (grün) (B).

Eine wie in Abbildung 5.28 dargestellte homogene Umsetzung konnte nicht bei allen TEM Aufnahmen festgestellt werden. Vielmehr sind manche Partikel vollständig zum CDC umgesetzt, während andere vermehrt aus Karbid bestehen. Diese inhomogene Verteilung von Karbid- und CDC-Domänen im Intermediat ist auf Inhomogenitäten in der Vermischung der beiden Edukte TiC und NiCl₂·6H₂O bei der Probenvorbereitung zurückzuführen.

Am Beispiel von VC-CDC-2,4 konnte ebenfalls eine inhomogene Umsetzung zum Kohlenstoff festgestellt werden (siehe Abbildung 5.29). Bei diesem Material sind längliche graphitische Bänder überwiegend am Rand der Partikel sichtbar. Diese sind vermutlich auf die Homogenisierung von nicht porösem Metallkarbid und Metallchlorid, die daraus folgende Abscheidung des Nickels am Partikelrand und die dortige Bildung einer graphitischen Mikrostruktur zurückzuführen. Eine EDX-Analyse bestätigte die Interpretation, dass einige Partikel aus VC bestehen (Spektrum 1 und 2) und neben der C K α -Linie die K α - und K β -Linien von Vanadium aufweisen, während andere Bereiche lediglich die K α -Linie von Kohlenstoff zeigen und auf eine Zusammensetzung aus C hindeuten (Spektrum 3 und 4). Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen liefern jedoch lediglich eine Information auf Nanoskala, bei der stichprobenartig vereinzelte Bereiche und Partikel detailliert untersucht werden können.



Abbildung 5.29: STEM Aufnahme des Intermediats VC-CDC-2,4 (A). STEM-EDX Linienspektren für die in A eingezeichneten 4 Punkte mit den charakteristischen Linien für Kohlenstoff, Vanadium und Kupfer (B).

Die inhomogene lokale Verteilung konnte weiterhin bei NbC-CDC-0,8 mittels TEM und STEM-EDX Mapping beobachtet werden (Abbildung 5.30). Hierbei sind vereinzelte vollständig zum CDC umgesetzte sowie lediglich aus NbC bestehende Partikel zu erkennen.

Die bildgebende Charakterisierungsmethode bestätigt die erfolgreiche partielle Umsetzung eines Metallkarbids mittels *in situ* Chlorierung mit einem Metallchlorid als Chlorquelle. Entgegen der in der Literatur beschriebenen synthetisierten Kern-Schale Materialien ist bei den Intermediaten eine teilweise inhomogene Zusammensetzung aus MC und CDC Domänen festzustellen, die vermutlich auf Inhomogenitäten in der Vermischung der beiden Edukte zurückzuführen sind. Darüber hinaus konnten TEM Aufnahmen für TiC-CDC Intermediate überwiegend amorphe Kohlenstoffstrukturen mit vereinzelten graphitischen, geschwungenen Bändern zeigen.



Abbildung 5.30: TEM Aufnahme des Intermediats NbC-CDC-0,8 (A). STEM Aufnahme des Intermediats (B). Mapping mittels EDX und eingefärbte Bereiche von Kohlenstoff (rot) und Ni (grün) (C).

Im Gegensatz dazu wurde der Einfluss der katalytischen Graphitisierung während der *in situ* Chlorierung auf die Kohlenstoffmikrostruktur von auf NbC und VC basierten Intermediaten deutlich. Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Mikrostruktur geht einher mit den Erkenntnissen der vorherigen Analyse der Mikrostruktur mittels TPO, XRD und Raman.

5.3 Beispielhafte Anwendung als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion

5.3.1 Platinabscheidung

Eine Auswahl der in den vorherigen Kapiteln detailliert analysierten nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffe sowie zwei weitere noch nicht eingeführte CDCs (TiC-CDC-0,6-600 und NbC-CDC-1,6-800) werden in diesem Kapitel als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion untersucht. Für die Synthese der Elektrokatalysatoren wurde eine Zielbeladung von 20 Gew% Platin auf den nanostrukturierten hybriden CDCs angestrebt. Eine Zusammenstellung der Katalysatoren mit der jeweils verwendeten Imprägniermethode, der Metallbeladung bestimmt über ICP-OES und der mittels Cyclovoltammetrie berechneten elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) ist in Tabelle 5.2 gegeben.

Die Zielbeladung von 20 Gew% Platin auf Kohlenstoff konnte mit der Methode der Nassimprägnierung (NI) für die Katalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600 und Pt/VC-CDC-X-600 nicht erreicht werden und führte zu Abweichungen mit bis zu einem Drittel geringeren Beladungen (13,63 Gew%). Eine Hypothese für die zu geringe Platinbeladung ist der Verlust von Hexachloroplatinsäure im Verdampfungsschritt in Form von Rückständen im Rundkolben. Eine Kapillarimprägnierung (KA) hingegen ermöglichte Beladungen mit geringeren Abweichungen von der Zielbeladung von max. 17 % (Pt/NbC-CDC-1,6-800).

Eine beispielhafte TEM Analyse des synthetisierten Katalysators Pt/VC-CDC-2,4-600 ist in Abbildung 5.31 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass zum Teil eine inhomogene Abscheidung von Platin vorliegt und Bereiche des Kohlenstoffträgers kein Aktivmetall aufweisen. Bei höherer Vergrößerung fällt auf, dass verschiedene Partikelformen von sphärisch bis hin zu länglich und stäbchenförmig gebildet wurden. In diesem Zusammenhang könnte vermutet werden, dass eine Anlagerung von mehreren Partikeln stattgefunden hat. Beim Beispiel des hier dargestellten Katalysators ist anzunehmen, dass die Platin Nanopartikel sowohl im Bereich geringer Ordnung als auch auf Kohlenstoff mit ausgeprägten graphitischen Bändern abgeschieden werden.

Für die Katalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600 wurden darüber hinaus in der ICP-OES Nickelbeladungen von bis zu 1,99 Gew% ermittelt, die ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie detektiert wurden (siehe Kapitel 5.2.3) und mit einer unvollständigen Entfernung beim Waschen mit Salzsäure zu begründen sind. Bei den Elektrokatalysatoren basierend auf VC sind darüber hinaus geringe Massenanteile an Vanadium enthalten, die nicht vollständig umgesetztem VC zuzuordnen sind. Die ECSA für die Katalysatoren basierend auf VC-CDC-X-600 weisen die größten Werte von 97,71 m² g⁻¹_{Pt} bis 105,27 m² g⁻¹_{Pt} auf. Darauf folgt das System basierend auf NbC, wobei hier ein signifikanter Unterschied zwischen den untersuchten molaren Verhältnissen zu erkennen ist.

 Tabelle 5.2: Zusammenstellung der verwendeten Imprägniermethode zur Herstellung der Katalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600, Pt/VC-CDC-X-600 und Pt/NbC-CDC-X-800, der Pt-Beladung, des Gehalts an Ni und V und die experimentell bestimmte ECSA.

| | Imprägnier- methode | Pt / Gew% | Ni / Gew% | V / Gew% | ${ m ECSA}$ / ${ m m}^2{ m g}_{ m Pt}^{-1}$ |
|---------------------|------------------------|--------------|--------------|-------------|---|
| Pt/TiC-CDC-0,6-600* | NI | 13,62 | 1,99 | - | 81,80 |
| Pt/TiC-CDC-1,2-600 | NI | 16,17 | 1,29 | - | 67,07 |
| Pt/TiC-CDC-2,0-600 | NI | 15,32 | 0,23 | - | 66,14 |
| Pt/VC-CDC-1,6-600 | NI | 16,34 | 0,15 | 0,09 | 105,27 |
| Pt/VC-CDC-2,0-600 | NI | 14,68 | 0,04 | 0,12 | 102,40 |
| Pt/VC-CDC-2,4-600 | NI | 15,87 | <0,04 | 0,16 | 97,71 |
| Pt/NbC-CDC-0,8-800 | KA | 21,3 | - | - | 72,65 |
| Pt/NbC-CDC-1,6-800* | KA | 23,4 | <0,1 | - | 81,28 |
| Pt/NbC-CDC-4,0-800 | KA | 21,0 | - | - | 28,05 |
| Pt/Vulcan (HiSPEC) | - | 20,0 | - | - | 80,76 |

*nanostrukturierte hybride CDCs nicht in Kapitel 5.2 charakterisiert

Pt/NbC-CDC-4,0-800 weist eine um den Faktor 2,6 geringere ECSA als Pt/NbC-CDC-0,8-800 bei vergleichbarer Platinbeladung auf. Diese Differenz ist mit dem hohen Grad der Graphitisierung und mit der einhergehenden kleinen SSA von 293 m² g_C⁻¹ beim molaren Verhältnis von 4,0 zu begründen. Die geringe spezifische Oberfläche verhindert womöglich die Ausbildung von kleinen Platin Nanopartikeln, während vermehrt größere Platin Partikel mit geringerer ECSA entstehen. Für die ECSA Werte der Katalysatoren Pt/NbC-CDC-X-800 ist jedoch keine direkte Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche des CDCs festzustellen, da Pt/NbC-CDC-1,6-800 mit einer mittleren SSA von 1619 m² g_C⁻¹ die größte elektrochemisch aktive Oberfläche von 81,28 m² g_{Pt}⁻¹ aufweist. Die ECSA in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche bestimmt mittels Stickstoff-Physisorption ist im Anhang in Abbildung A.17 aufgetragen. Vergleichbare ECSA Werte zeigen Pt/TiC-CDC-X-600 mit Werten von 66,10 m² g_{Pt}⁻¹ bis 81,80 m² g_{Pt}⁻¹. Die SSA der drei auf TiC basierenden Katalysatorsysteme ist jedoch im Gegensatz zu Pt/NbC-CDC-X-800 vergleichbar und unabhängig vom molaren Verhältnis, weshalb für letztere eine deutlichere Abhängigkeit der ECSA von der SSA zu beobachten ist.



Abbildung 5.31: TEM Aufnahmen des Katalysators Pt/VC-CDC-2,4-600 mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die Cyclovoltammogramme für eine Auswahl an Elektrokatalysatoren sind in Abbildung 5.32 dargestellt und zeigen für Pt/C charakteristische Signale im Wasserstoff- und Sauerstoffbereich. Aus den CVs wird deutlich, dass sich nicht nur die H⁺-Zugänglichkeit in Form der bereits diskutierten resultierenden ECSA unterscheidet, sondern ebenfalls die Kapazität im Doppelschichtbereich. Diese wird von der zugänglichen Oberfläche des Kohlenstoffträgers beeinflusst. Die CDC-Träger zeigen einen höheren kapazitativen Strom im Vergleich zum Referenzkatalysator HiSPEC. Bei diesem kommerziellen Katalysatorsystem handelt es sich um einen mit 20 Gew% Platin beladenen Ruß (Vulcan XC72R), dessen Morphologie sich grundlegend von der Morphologie der CDCs unterscheidet. Die ca. 30 nm großen Primärpartikel bilden Agglomerate von 100 - 300 nm Größe, die sich wiederum zu 1 - 3 μ m großen Aggregaten anordnen.[173]

Aufgrund der in Kapitel 5.2 diskutierten unterschiedlichen Materialeigenschaften sind bei den Katalysatoren auf Basis der nanostrukturierten hybriden CDCs unterschiedliche Ströme im Doppelschichtbereich zu erwarten. TiC-CDC-1,2-600 und NbC-CDC-0,8-800 zeigen einen vergleichbaren kapazitativen Strom, gefolgt von VC-CDC-2,0-600 mit vergleichsweise geringeren Strömen. Die spezifischen Oberflächen der Kohlenstoffträger betragen 1496 m² g_C⁻¹ (TiC-CDC-1,2-600), 1778 m² g_C⁻¹ (NbC-CDC-0,8-800) und 722 m² g_C⁻¹ (VC-CDC-2,0-600) und gehen einher mit dem Trend der Ströme im Doppelschichtbereich. Bei den Katalysatorsystemen von Pt/TiC-CDC-X-600 und Pt/VC-CDC-X-600 ist jedoch anzumerken, dass im Vergleich zu Pt/NbC-CDC-X-800 geringere Platinbeladungen ermittelt wurden. Für die Herstellung einer vergleichbaren RDE-Beladung von 20 μ g cm⁻² ist demnach eine höhere Einwaage an Katalysator nötig, der die Schichtdicke auf dem Glaskohlenstoff und demnach den kapazitativen Strom beeinflusst.


Abbildung 5.32: Beispielhafte Cyclovoltammogramme der Katalysatoren Pt/TiC-CDC-1,2-600, Pt/VC-CDC-2,0-600, Pt/NbC-CDC-0,8-800 und dem Referenzkatalysator HiSPEC.

5.3.2 Halbzellenmessung mittels rotierender Scheibenelektrode

Zur Untersuchung der Aktivität in der Sauerstoffreduktionsreaktion wurden Polarisationskurven in 0,1 M wässriger $HClO_4$ gemessen. Die beispielhaften Kurven von drei auf karbidabgeleitetem Kohlenstoff basierten Katalysatoren und dem kommerziellen Referenzkatalysator sind in Abbildung 5.33 dargestellt.

Für Pt/TiC-CDC-1,2-600 sind vergleichsweise hohe diffusionslimitierte Stromdichten zu erkennen, die im Bereich geringer Potentiale kein Plateau aufweisen. Im Vergleich zu den anderen CDCs könnte dies auf eine höhere Stofftransportlimitierung durch größere Primärpartikel zurückzuführen sein. Dies geht aus dem Vergleich der Partikelmorphologie hervor, die mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert wurde. Dazu sind beispielhafte REM Aufnahmen der Intermediate TiC-CDC-0,8, VC-CDC-1,6 und NbC-CDC-0,8 im Anhang in Abbildung A.16 dargestellt. Eine weitere Möglichkeit für die Abweichung von der theoretisch diffusionslimitierten Stromdichte kann eine schlechte Filmqualität der Katalysatorschicht auf dem Glaskohlenstoff der RDE darstellen.[174] Im Gegensatz dazu wird die theoretisch diffusionslimitierte Stromdichte für Pt/VC-CDC-2,0-600 und Pt/NbC-CDC-0,8-800 nahezu erreicht und zeigt ein vergleichsweise gut entwickeltes Plateau. Diese beiden Polarisationskurven sind im Vergleich zum kommerziellen HiSPEC zu höheren Potentialen verschoben und deuten auf eine höhere Aktivität dieser Materialien hin.



Abbildung 5.33: Polarisationskurven der ausgewählten Katalysatoren Pt/TiC-CDC-1,2-600, Pt/VC-CDC-2,0-600 und Pt/Nbc-CDC-0,8-800 im Vergleich zum Referenzkatalysator HiSPEC mit einer Platinbeladung von jeweils 20 µg cm² auf der RDE.

Aus den Polarisationskurven der zehn untersuchten Katalysatoren wurden die spezifischen und massenspezifischen Aktivitäten berechnet, die für die Katalysatoren in Abhängigkeit des Umsatzgrades der *in situ* Chlorierung in Abbildung 5.34 A und B, aufgetragen sind. Für die drei Katalysatoren basierend auf TiC ist unter Berücksichtigung der Standardabweichung keine Abhängigkeit der Aktivitäten vom partiellen Umsatz zu erkennen. Wie bereits detailliert in Kapitel 5.2 diskutiert, beeinflusst das molare Verhältnis von Metallchlorid zu Metallkarbid lediglich den Kohlenstoffgehalt der in der *in situ* Chlorierung gebildeten Intermediate, jedoch weitestgehend nicht die Mikrostruktur und die Textureigenschaften der gebildeten Kohlenstoffspezies. Für TiC als Ausgangskarbid wurde festgestellt, dass sich die Mikrostruktur von Intermediat und hybridem CDC aufgrund der vergleichsweise geringen Beeinflussung des Graphitisierungskatalysators Nickel nicht signifikant unterscheiden. Die Katalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600 zeigen im Vergleich zum Referenzkatalysator HiSPEC um bis zu 40 % geringere MSA bzw. um bis zu 25 % geringere SA Werte.

Bei Pt/VC-CDC-X-600 sind die Aktivitäten der Katalysatoren bei einem partiellen Umsatz in der *in situ* Chlorierung von 44 und 60 % vergleichbar und ca. doppelt so hoch (MSA) bzw. um den Faktor 1,5 größer (SA) als die Aktivität des HiSPEC. Die Aktivitäten sinken jedoch bei höherem Umsatz (Pt/VC-CDC-2,4-600) um den Faktor 1,5. Im Falle der spezifischen Aktivität gleichen sich die Werte des HiSPEC und des weniger aktiven Pt/VC-CDC-2,4-600 an (ca. 0,34 mA cm⁻²_{Pt}). Bei vergleichbarer Beladung könnte vermutlich die Kombination aus höherer Graphitisierung und geringerer Oberfläche des hybriden Kohlenstoffträgers VC-CDC-2,4-600 ein Grund für die um 10 % geringere ECSA und die im Vergleich zu den beiden Katalysatoren Pt/VC-CDC-1,6-600 und Pt/VC-CDC-2,0-600 geringeren Aktivitäten darstellen.

Pt/NbC-CDC-X-800 zeigt eine Abhängigkeit der Aktivitäten vom partiellen Umsatz der *in situ* Chlorierung. Die Unterschiede sind im Vergleich zu Pt/VC-CDC-X-600 signifikanter, jedoch wird beim System basierend auf NbC ein größerer Umsatzbereich zwischen 23 und 91 % betrachtet. Beim Umsatz von 91 % sinkt die MSA um den Faktor 5 verglichen zum CDC mit einem Umsatz von 23 %, während sich die SA halbiert. Die Vermutung liegt nahe, dass die hohe strukturelle Ordnung, die der hohe Umsatz und die katalytische Graphitisierung der *in situ* Chlorierung mit sich führt, sowie die damit einhergehende geringe SSA keine homogene Dispersion der Platin Nanopartikel auf dem Kohlenstoffträger ermöglicht. Dies wird zusätzlich durch die geringe ECSA von 28,05 m² g⁻¹_{Pt} bestätigt. Die Katalysatoren Pt/NbC-CDC-0,8-800 und Pt/NbC-CDC-1,6-800 weisen um ca. 35 % höhere Aktivitäten im Vergleich zum Referenzkatalysator HiSPEC auf und liegen zwischen den Werten von Pt/TiC-CDC-X-600 und Pt/VC-CDC-X-600.



Abbildung 5.34: Massenspezifische Aktivität (A) und spezifische Aktivität (B) in Abhängigkeit des Umsatzes der *in situ* Chlorierung der Elektrokatalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600, Pt/VC-CDC-X-600 und Pt/NbC-CDC-X-800 im Vergleich zum Referenzkatalysator HiSPEC.

Ein höherer Anteil an graphitischen Strukturen der auf VC und NbC basierten hybriden CDCs im Vergleich zu TiC kann vorteilhaft für die Aktivität in der ORR sein. Eine Begründung hierfür könnte eine optimierte Wechselwirkung und ein vereinfachter Elektronentransfer zwischen Pt-Nanopartikeln und graphitischem, kristallinem Kohlenstoff sein.[16] Diese vergleichsweise hohe strukturelle Ordnung wurde bei den auf VC und NbC basierten Kohlenstoffträgern mittels XRD, Raman, TPO und TEM festgestellt und könnte den Unterschied zum TiC basierten Katalysatorsystem erklären.

Zur Untersuchung des Einflusses des graphitischen Anteils in den hybriden CDCs wurden die ORR Aktivitäten in Abhängigkeit der Raman Intensitätsverhältnisse von D- zu G-Bande verglichen. Die zugehörige Darstellung ist im Anhang in Abbildung A.18 zu finden. Hieraus geht hervor, dass mit steigendem Verhältnis die MSA sowie die SA für die Systeme basierend auf VC und NbC zunimmt. Im Gegensatz zu der Entwicklung der VC und NbC Katalysatoren zeigen zwei exemplarisch dargestellte Pt/TiC-CDC-X-600 mit den vergleichsweise höchsten Intensitätsverhältnissen die geringsten Aktivitäten. An dieser Stelle ist jedoch anzumerken, dass die Mikrostruktur der Kohlenstoffträger nicht separat betrachtet werden kann, da diese ebenfalls Einfluss auf die Textureigenschaften der Materialien ausübt. Aus diesem Grund ist im Anhang in Abbildung A.19 A und B ebenfalls die spezifische und massenspezifische Aktivität in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche ermittelt durch Physisorptionsmessungen aufgetragen. Daraus geht der Trend hervor, dass die Aktivitäten in der ORR mit steigender spezifischer Oberfläche des Kohlenstoffträgers für die Karbidsysteme basierend auf VC und NbC zunehmen. Um einen direkten Zusammenhang zwischen ORR Aktivitäten, der Mikrostruktur (Raman) und Textur (Sorption) der nanostrukturierten hybriden CDCs zu erkennen, werden diese in Abbildung 5.35 kombiniert dargestellt.



Abbildung 5.35: Spezifische Aktivität der Elektrokatalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600, Pt/VC-CDC-X-600 und Pt/NbC-CDC-X-800 in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche und des I_D/I_G -Verhältnisses der nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoff Katalysatorträger.

Mit einem abnehmenden Trend der SSA und dem I_D/I_G -Verhältnis sinkt die spezifische Aktivität für die Katalysatorsysteme basierend auf VC und NbC. Die Pt/TiC-CDC-X-600 Katalysatoren weisen jedoch geringere SA Werte bei vergleichsweise höheren Raman Intensitätsverhältnissen und hohen spezifischen Oberflächen auf. Die Hypothese kann aufgestellt werden, dass für Kohlenstoff Katalysatorträger ein Optimum aus einer graphitischen Struktur und einer vergleichsweise hohen Oberfläche existiert, das hohe ORR Aktivitäten bewirkt.

Erste beispielhafte Anwendungen der in dieser Arbeit synthetisierten nanostrukturierten hybriden CDCs basierend auf VC und NbC stellen für die Anwendung als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion eine interessante Alternative zum herkömmlich verwendeten Ruß dar. Die hybriden Träger kombinieren sowohl Mikro- als auch Mesoporen und besitzen spezifische Oberflächen unterschiedlicher Größenordnung. Darüber hinaus zeigen die Materialien eine Kombination aus amorphen und graphitischen Domänen in ihrer Mikrostruktur. Die Katalysatoren basierend auf den komplexen, inhomogenen hybriden CDCs vereinen hohe elektrochemisch aktive Oberflächen mit vergleichsweise hohen spezifischen und massenspezifischen Aktivitäten in der Sauerstoffreduktionsreaktion. Dabei konnten erste Hypothesen zur Korrelation und den Zusammenhängen zwischen Materialeigenschaften der hybriden Kohlenstoffträger und der Katalysatoraktivität aufgestellt werden.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Vertiefung des Verständnisses der Synthese von nanostrukturierten hybriden Kohlenstoffen, die sowohl Mikro- als auch Mesoporen aufweisen und eine amorphe mit einer graphitischen Mikrostruktur vereinen. In Anlehnung an die Reaktion von Metallkarbiden mit gasförmigem Chlor zu karbidabgeleiteten Kohlenstoffen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zweischrittige Syntheseroute gewählt. Im ersten Schritt handelte es sich um eine *in situ* Chlorierung mit einem Metallchlorid als Chlorquelle, während im zweiten Schritt das gebildete Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediat mit gasförmigem Chlor bei vergleichsweise geringeren Temperaturen vollständig umgesetzt wurde. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten nanostrukturierten hybriden CDCs sollten beispielhaft als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion eingesetzt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden orientierende Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die Materialeigenschaften durchgeführt. Dabei handelte es sich um das verwendete Metallchlorid, den Synthesedruck sowie die Art der Homogenisierung der beiden Edukte.

- Anhand eines Vergleiches zwischen den Metallchloriden NiCl₂·6H₂O und CuCl₂·2H₂O wurde deutlich, dass die Chlorquelle einen Einfluss auf den Grad der Graphitisierung und damit einhergehend auf die Porosität hat. Eine höhere Zersetzungstemperatur von NiCl₂·6H₂O führte dazu, dass die Reaktion zwischen Metallkarbid und Cl₂ bei höheren Temperaturen stattfand, was die Bildung von Kohlenstoff höherer struktureller Ordnung begünstigte. Ein weiterer Erklärungsansatz war der Einfluss von Ni als Graphitisierungskatalysator.
- Bei der Gegenüberstellung von Atmosphäre und Vakuum als Synthesedruck wurde die Bildung von Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediaten mit höherem Anteil an graphitischen Strukturen im Vakuum beobachtet.
- Des Weiteren wurde untersucht, wie sich zwei verschiedene Methoden der Homogenisierung auf den Kohlenstoffgehalt der Intermediate sowie auf die Materialeigenschaften auswirkten. Die Nassimprägnierung zeigte im Vergleich zur Homogenisierung im Mörser ohne Lösungsmittel einen geringfügig höheren Umsatz der *in situ* Chlorierung, der auf eine bessere Vermischung der beiden Edukte zurückgeführt werden konnte.

Im zweiten Teil wurden drei Systeme mit TiC, VC und NbC als Ausgangsstoff untersucht. Zusätzlich wurden für jedes Metallkarbid jeweils drei verschiedene molare Verhältnisse von Metallchlorid zu Metallkarbid im Bereich von 0,8 - 4,0 eingestellt.

- Anhand der Charakterisierung der Textur wurde deutlich, dass die NbC und VC Intermediate vergleichbare und geringe Porositäten aufwiesen, die eine Abhängigkeit vom molaren Verhältnis zeigten. Im Gegensatz dazu stellte sich die Porosität der TiC Intermediate als vergleichsweise höher und unabhängig vom untersuchten molaren Verhältnis dar. Des Weiteren unterschieden sich die Porositäten der vollständig umgesetzten TiC-CDC-X-600 nicht von den korrespondierenden Intermediaten, während die Umsetzung der VC und NbC Intermediate zu hybriden CDCs in einer Erhöhung der Porosität resultierte.
- Durch Untersuchungen der Mikrostruktur (TPO, XRD, Raman, TEM) wurde deutlich, dass TiC im Vergleich zu VC und NbC als Ausgangskarbid eine geringere strukturelle Ordnung des resultierenden Kohlenstoffs sowohl im Intermediat als auch im hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoff aufwies. Die Mikrostruktur des aus TiC resultierenden Kohlenstoffs nach dem ersten sowie zweiten Syntheseschritt war vergleichbar und zeigte einen geringen Grad der Graphitisierung. Im Gegensatz dazu ermöglichte die Kombination der beiden Syntheseschritte zur Umsetzung von VC und NbC und damit einhergehend die unterschiedlichen Chlorquellen die Vereinigung von amorphen und graphitischen Bereichen in einem Material. In diesem Fall konnte die höhere strukturelle Ordnung auf eine katalytische Graphitisierung mit Ni zurückgeführt werden, die bei TiC nicht beobachtet wurde. Außerdem konnte für VC und NbC eine Erhöhung des Anteils an Kohlenstoff höherer struktureller Ordnung mit steigendem molaren Verhältnis von NiCl₂ 6H₂O zu Metallkarbid gezeigt werden.

Im dritten Teil wurden die nanostrukturierten hybriden CDCs mit Platin beladen, erstmalig als Katalysator in der Sauerstoffreduktionsreaktion eingesetzt und bezüglich ihrer elektrochemisch aktiven Oberfläche und Aktivität untersucht.

- Beim Vergleich zweier unterschiedlicher Imprägniermethoden stellte sich heraus, dass diese zu unterschiedlich großen Abweichungen von der Zielbeladung führten, wobei sich die Kapillarimprägnierung als besser geeignete Methode herausstellte.
- Die Katalysatoren Pt/VC-CDC-X-600 zeigten im Vergleich zum Referenzkatalysator HiSPEC und zu den in dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren höhere elektrochemisch aktive Oberflächen bis zu 105,27 m² g⁻¹. Für das Katalysatorsystem basierend auf NbC wurde eine Verringerung der ECSA bei hohen molaren Verhältnissen festgestellt. Eine inhomogene Dispersion von größeren Platin Nanopartikeln

wurde vermutet und auf den hohen Grad der Graphitisierung sowie die geringe Porosität des hybriden Kohlenstoffträgers zurückgeführt.

- Für das Katalysatorsystem basierend auf TiC konnten im Vergleich zu den VC- und NbC-Systemen geringere ORR-Aktivitäten festgestellt werden. Eine Begründung hierfür könnten die sich unterscheidenden Materialeigenschaften mit vergleichsweise geringerer struktureller Ordnung und gleichzeitig höherer Porosität im Mikroporenbereich der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600 sein.
- Eine Untersuchung der spezifischen Aktivität der drei synthetisierten Katalysatorsysteme in Abhängigkeit vom Raman I_D/I_G -Verhältnis sowie von der spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffträgers lässt ein Aktivitätsoptimum bei einer Kombination aus graphitischen Strukturen mit ausreichend hoher Oberfläche vermuten. Der begünstigte Elektronentransfer sowie eine gute Zugänglichkeit der aktiven Zentren könnte hierbei vorteilhaft sein. In diesem Zusammenhang wurden im Vergleich zum Referenzkatalysator um bis zu Faktor 2 höhere Aktivitäten für bestimmte synthetisierte Katalysatoren basierend auf VC und NbC ermittelt.

Zusammenfassend zeigten die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, dass das Metallkarbid einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur und die Textureigenschaften der Kohlenstoff-Metallkarbid Intermediate sowie der resultierenden nanostrukturierten hybriden CDCs hat. Unter Verwendung der Syntheseroute der *in situ* Chlorierung gefolgt von einer vollständigen Umsetzung mit gasförmigem Chlor sowie einer geeigneten Wahl des Metallkarbids und des molaren Verhältnisses von Metallchlorid zum Metallkarbid können die Eigenschaften von nanostrukturierten hybriden karbidabgeleiteten Kohlenstoffen gezielt eingestellt werden. Weiterhin konnten im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatorsystemen in der ORR höhere Aktivitäten und elektrochemisch aktive Oberflächen erzielt werden.

Literatur

- Krueger, A. Neue Kohlenstoffmaterialien. 482 S. (B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, 2007).
- Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V. & Goranova, M. Characterization and application of activated carbon produced by H3PO4 and water vapor activation. *Fuel Processing Technology* 87, 899–905 (2006).
- 3. Ferch, H. Pigmentruße. ger. 231 S. (Vincentz, Hannover, 1995).
- Gao, Y., Presser, V., Zhang, L., Niu, J. J., McDonough, J. K., Pérez, C. R., Lin, H., Fong, H. & Gogotsi, Y. High power supercapacitor electrodes based on flexible TiC-CDC nano-felts. *Journal of Power Sources* 201, 368–375 (2012).
- Lee, J., Kim, J. & Hyeon, T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Advanced Materials* 18, 2073–2094 (2006).
- Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36, 159–175 (1998).
- 7. Tian, W., Zhang, H., Duan, X., Sun, H., Shao, G. & Wang, S. Porous Carbons: Structure–Oriented Design and Versatile Applications. *Advanced Functional Materials* **30**, 1909265 (2020).
- 8. Ariyanto, T., Glaesel, J., Kern, A., Zhang, G.-R. & Etzold, B. J. M. Improving control of carbide-derived carbon microstructure by immobilization of a transition-metal catalyst within the shell of carbide/carbon core-shell structures. *Beilstein journal of nanotechnology* **10.** Journal Article, 419–427 (2019).
- 9. Ariyanto, T., Zhang, G.-R., Riyahi, F., Glaesel, J. & Etzold, B. J. M. Controlled synthesis of core-shell carbide-derived carbons through in situ generated chlorine. *Carbon* **115**, 422–429 (2017).
- Ariyanto, T., Dyatkin, B., Zhang, G.-R., Kern, A. M., Gogotsi, Y. & Etzold, B. J. M. Synthesis of carbon core–shell pore structures and their performance as supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials* 218, 130–136 (2015).
- Budak, Ö., Srimuk, P., Tolosa, A., Fleischmann, S., Lee, J., Hieke, S. W., Frank, A., Scheu, C. & Presser, V. Vanadium (III) Oxide/Carbon Core/Shell Hybrids as an Anode for Lithium-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps* 2, 74–82 (2019).

- 12. Zeiger, M., Ariyanto, T., Krüner, B., Peter, N. J., Fleischmann, S., Etzold, B. J. M. & Presser, V. Vanadium pentoxide/carbide-derived carbon core–shell hybrid particles for high performance electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 18899–18909 (2016).
- Luo, Y. & Alonso-Vante, N. The Effect of Support on Advanced Pt-based Cathodes towards the Oxygen Reduction Reaction. State of the Art. *Electrochimica Acta* 179, 108–118 (2015).
- 14. Shao, Y., Liu, J., Wang, Y. & Lin, Y. Novel catalyst support materials for PEMfuelcells: current status and future prospects. *J. Mater. Chem.* **19**, 46–59 (2009).
- 15. Shao, Y., Yin, G. & Gao, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* **171**, 558–566 (2007).
- Kim, N.-I., Cheon, J. Y., Kim, J. H., Seong, J., Park, J.-Y., Joo, S. H. & Kwon, K. Impact of framework structure of ordered mesoporous carbons on the performance of supported Pt catalysts for oxygen reduction reaction. *Carbon* 72, 354–364 (2014).
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. & Sing,
 K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069 (2015).
- Urbonaite, S., Hälldahl, L. & Svensson, G. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. *Carbon* 46, 1942–1947 (2008).
- 19. Gogotsi, Y., Nikitin, A., Ye, H., Zhou, W., Fischer, J. E., Yi, B., Foley, H. C. & Barsoum, M. W. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nature materials* **2**, 591–594 (2003).
- 20. Kyotani, T. Control of pore structure in carbon. Carbon 38, 269–286 (2000).
- 21. Suhas, Carrott, P. J. M. & Ribeiro Carrott, M. M. L. Lignin–from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology* **98**, 2301–2312 (2007).
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H. & Duan, X. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource technology* **101**, 6163–6169 (2010).
- 23. Xia, Y., Yang, Z. & Mokaya, R. Templated nanoscale porous carbons. Nanoscale 2, 639-659 (2010).
- 24. Christians, H., Brunnengraeber, K., Glaesel, J. & Etzold, B. J. M. Mesoporous and crystalline carbidederived carbons: Towards a general correlation on synthesis temperature and precursor structure influence. *Carbon* **175**, 215–222 (2021).

- 25. Ariyanto, T., Laziz, A. M., Glaesel, J., Zhang, G.-R., Garbes, J. & Etzold, B. J. M. Producing high quality carbide-derived carbon from low quality byproducts stemming from SiC production. *Chemical Engineering Journal* **283**, 676–681 (2016).
- 26. Borchardt, L., Oschatz, M., Lohe, M., Presser, V., Gogotsi, Y. & Kaskel, S. Ordered mesoporous carbidederived carbons prepared by soft templating. *Carbon* **50**, 3987–3994 (2012).
- 27. Yin, J., Zhang, W., Alhebshi, N. A., Salah, N. & Alshareef, H. N. Synthesis Strategies of Porous Carbon for Supercapacitor Applications. *Small Methods* **4**, 1900853 (2020).
- Mohan, M., Sharma, V. K., Kumar, E. A. & Gayathri, V. Hydrogen storage in carbon materials—A review. *Energy Storage* 1, e35 (2019).
- Wang, H., Shao, Y., Mei, S., Lu, Y., Zhang, M., Sun, J.-K., Matyjaszewski, K., Antonietti, M. & Yuan, J. Polymer-Derived Heteroatom-Doped Porous Carbon Materials. eng. *Chemical reviews* 120. Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., 9363–9419 (2020).
- 30. Sevilla, M. & Mokaya, R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1250–1280 (2014).
- 31. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. & Gonzalez, M. T. The use of steam and CO2 as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* **33**, 15–23 (1995).
- 32. Wang, J. & Kaskel, S. KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 23710 (2012).
- Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J. & Rodríguez, J. J. Development of Porosity upon Chemical Activation of Kraft Lignin with ZnCl2. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 4832–4838 (1997).
- 34. Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **241**, 15–25 (2004).
- 35. Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L. & Rodriguez, J. J. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H3PO4 activation of lignin from kraft black liquors. *Water research* **38**, 3043–3050 (2004).
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N. & Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal* 140, 32–42 (2008).

- 37. Ahmadpour, A. & Do, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* **34**, 471–479 (1996).
- Song, Y., Chen, W., Zhao, C., Li, S., Wei, W. & Sun, Y. Metal-Free Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon for Electroreduction of CO2 to Ethanol. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 56, 10840–10844 (2017).
- 39. Xia, B. Y., Wang, J. N., Teng, S. J. & Wang, X. X. Durability improvement of a Pt catalyst with the use of a graphitic carbon support. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **16**, 8268–8274 (2010).
- 40. Xie, Y., Kocaefe, D., Chen, C. & Kocaefe, Y. Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials* **2016**, 1–10 (2016).
- 41. Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. & Tomita, A. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chemistry of Materials* **9**, 609–615 (1997).
- 42. Chuenchom, L., Kraehnert, R. & Smarsly, B. M. Recent progress in soft-templating of porous carbon materials. *Soft Matter* **8**, 10801 (2012).
- 43. Liang, C., Li, Z. & Dai, S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angewandte Chemie* (*International ed. in English*) **47**, 3696–3717 (2008).
- 44. Liang, C., Hong, K., Guiochon, G. A., Mays, J. W. & Dai, S. Synthesis of a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of block copolymers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **43**, 5785–5789 (2004).
- 45. Meng, Y., Gu, D., Zhang, F., Shi, Y., Yang, H., Li, Z., Yu, C., Tu, B. & Zhao, D. Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation. *Angewandte Chemie* **117**, 7215–7221 (2005).
- Meng, Y., Gu, D., Zhang, F., Shi, Y., Cheng, L., Feng, D., Wu, Z., Chen, Z., Wan, Y., Stein, A. & Zhao, D. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic–Organic Self-Assembly. *Chemistry of Materials* 18, 4447–4464 (2006).
- Wei, J., Sun, Z., Luo, W., Li, Y., Elzatahry, A. A., Al-Enizi, A. M., Deng, Y. & Zhao, D. New Insight into the Synthesis of Large-Pore Ordered Mesoporous Materials. *Journal of the American Chemical Society* 139, 1706–1713 (2017).
- Glaesel, J., Diao, J., Feng, Z., Hilgart, M., Wolker, T., Su, D. S. & Etzold, B. J. M. Mesoporous and Graphitic Carbide-Derived Carbons as Selective and Stable Catalysts for the Dehydrogenation Reaction. *Chemistry of Materials* 27, 5719–5725 (2015).

- Knorr, T., Strobl, F., Glenk, F. & Etzold, B. J. M. Recommendations for the Production of Silicon Carbidederived Carbon Based on Intrinsic Kinetic Data. *Chemical Engineering & Technology* 35, 1495–1503 (2012).
- Kern, A. M., Zierath, B., Haertlé, J., Fey, T. & Etzold, B. J. M. Thermal and Electrical Conductivity of Amorphous and Graphitized Carbide-Derived Carbon Monoliths. *Chemical Engineering & Technology* 39, 1121–1129 (2016).
- 51. Glenk, F., Schirmer, M., Gütlein, S. & Etzold, B. J. M. Synthese mikroporöser Kohlenstoffschäume für katalytische Anwendungen. *Chemie Ingenieur Technik* **82**, 897–903 (2010).
- Schmirler, M., Glenk, F. & Etzold, B. J. M. In-situ thermal activation of carbide-derived carbon. *Carbon* 49, 3679–3686 (2011).
- Cambaz, Z. G., Yushin, G. N., Gogotsi, Y., Vyshnyakova, K. L. & Pereselentseva, L. N. Formation of Carbide-Derived Carbon on beta-Silicon Carbide Whiskers. *Journal of the American Ceramic Society* 89, 509–514 (2006).
- Osswald, S., Portet, C., Gogotsi, Y., Laudisio, G., Singer, J. P., Fischer, J. E., Sokolov, V. V., Kukushkina, J. A. & Kravchik, A. E. Porosity control in nanoporous carbide-derived carbon by oxidation in air and carbon dioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 182, 1733–1741 (2009).
- 55. Yeon, S.-H., Osswald, S., Gogotsi, Y., Singer, J. P., Simmons, J. M., Fischer, J. E., Lillo-Ródenas, M. A. & Linares-Solano, A. Enhanced methane storage of chemically and physically activated carbide-derived carbon. *Journal of Power Sources* **191**, 560–567 (2009).
- Sircar, S., Golden, T. C. & Rao, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon* 34, 1–12 (1996).
- 57. Imamoglu, M. & Tekir, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* **228**, 108–113 (2008).
- Pathania, D., Sharma, S. & Singh, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S1445–S1451 (2017).
- 59. Schüth, F. Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. *Chemie in unserer Zeit*40, 92–103 (2006).
- Feng, B. & Bhatia, S. K. Variation of the pore structure of coal chars during gasification. *Carbon* 41, 507–523 (2003).

- Zhang, T., Walawender, W., Fan, L., FAN, M., Daugaard, D. & Brown, R. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO activation. *Chemical Engineering Journal* 105, 53–59 (2004).
- 62. Rodriguez-Mirasol, J., Cordero, T. & Rodriguez, J. J. Activated carbons from carbon dioxide partial gasification of eucalyptus kraft lignin. *Energy and Fuels*, 133–138 (1993).
- 63. Portet, C., Lillo-Ródenas, M. A., Linares-Solano, A. & Gogotsi, Y. Capacitance of KOH activated carbidederived carbons. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **11**, 4943–4945 (2009).
- 64. Soler-Illia, G. J. de A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical reviews* **102**, 4093–4138 (2002).
- 65. Kyotani, T. Synthesis of Various Types of Nano Carbons Using the Template Technique. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **79**, 1322–1337 (2006).
- 66. Knox, J. H., Kaur, B. & Millward, G. R. Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* **352**, 3–25 (1986).
- 67. Lee, J., Yoon, S., Hyeon, T., Oh, S. M. & Kim, K. B. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. *Chemical Communications*, 2177–2178 (1999).
- 68. Lee, J., Yoon, S., Oh, S. M., Shin, C.-H. & Hyeon, T. Development of a New Mesoporous Carbon Using an HMS Aluminosilicate Template. *Advanced Materials* **12**, 359–362 (2000).
- 69. Kim, T.-W., Kleitz, F., Paul, B. & Ryoo, R. MCM-48-like large mesoporous silicas with tailored pore structure: facile synthesis domain in a ternary triblock copolymer-butanol-water system. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 7601–7610 (2005).
- 70. Ryoo, R., Joo, S. H. & Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 7743–7746 (1999).
- Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T. & Terasaki, O. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *Journal of the American Chemical Society* 122, 10712–10713 (2000).
- Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M. & Jaroniec, M. Evidence for General Nature of Pore Interconnectivity in 2-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silicas Prepared Using Block Copolymer Templates. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 4640–4646 (2002).

- 73. Liang, C. & Dai, S. Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 5316–5317 (2006).
- 74. Chai, S.-H., Howe, J. Y., Wang, X., Kidder, M., Schwartz, V., Golden, M. L., Overbury, S. H., Dai, S. & Jiang, D. Graphitic mesoporous carbon as a support of promoted Rh catalysts for hydrogenation of carbon monoxide to ethanol. *Carbon* 50, 1574–1582 (2012).
- 75. Herold, F., Prosch, S., Oefner, N., Brunnengräber, K., Leubner, O., Hermans, Y., Hofmann, K., Drochner, A., Hofmann, J. P., Qi, W. & Etzold, B. J. M. Nanoscale Hybrid Amorphous/Graphitic Carbon as Key Towards Next-Generation Carbon-Based Oxidative Dehydrogenation Catalysts. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 60. Journal Article, 5898–5906 (2021).
- 76. Presser, V., Heon, M. & Gogotsi, Y. Carbide-Derived Carbons From Porous Networks to Nanotubes and Graphene. *Advanced Functional Materials* **21**, 810–833 (2011).
- 77. Batisse, N., Guérin, K., Dubois, M., Hamwi, A., Spinelle, L. & Tomasella, E. Fluorination of silicon carbide thin films using pure F2 gas or XeF2. *Thin Solid Films* **518**, 6746–6751 (2010).
- Schumb, W., Aronson, J. R. The Fluorination of Carbidea. *Journal of American Chemical Society*, 806–807 (1956).
- Dyjak, S., Kiciński, W., Norek, M., Dyjak, M. & Cudziło, S. Carbide-derived carbon obtained via bromination of titanium carbide: Comparative analysis with chlorination and hydrogen storage studies. *Microporous and Mesoporous Materials* 273, 26–34 (2019).
- 80. Xu, J., Zhang, R., Chen, P., Shen, D., Ye, X. & Ge, S. Mechanism of formation and electrochemical performance of carbide-derived carbons obtained from different carbides. *Carbon* **64**, 444–455 (2013).
- Dash, R. K., Yushin, G. & Gogotsi, Y. Synthesis, structure and porosity analysis of microporous and mesoporous carbon derived from zirconium carbide. *Microporous and Mesoporous Materials* 86, 50–57 (2005).
- 82. Portet, C., Kazachkin, D., Osswald, S., Gogotsi, Y. & Borguet, E. Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons. *Thermochimica Acta* **497**, 137–142 (2010).
- Becker, P., Glenk, F., Kormann, M., Popovska, N. & Etzold, B. J. M. Chlorination of titanium carbide for the processing of nanoporous carbon: A kinetic study. *Chemical Engineering Journal* 159, 236–241 (2010).
- 84. Chmiola, J., Yushin, G., Dash, R. & Gogotsi, Y. Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance. *Journal of Power Sources* **158**, 765–772 (2006).

- 85. Niu, J. J., Presser, V., Karwacki, C. J. & Gogotsi, Y. Ultrasmall Gold Nanoparticles with the Size Controlled by the Pores of Carbide-Derived Carbon. *Materials Express* **1**, 259–266 (2011).
- 86. Kormann, M., Gerhard, H. & Popovska, N. Comparative study of carbide-derived carbons obtained from biomorphic TiC and SiC structures. *Carbon* **47**, 242–250 (2009).
- Xu, J., Zhang, R., Ge, S., Wang, J., Liu, Y. & Chen, P. Effect of iron catalyst on the microstructure and electrochemical properties of vanadium carbide-derived carbons. *Materials Chemistry and Physics* 141, 540–548 (2013).
- Xu, J., Zhang, R., Wu, C., Zhao, Y., Ye, X. & Ge, S. Electrochemical performance of graphitized carbidederived-carbon with hierarchical micro- and meso-pores in alkaline electrolyte. *Carbon* 74, 226–236 (2014).
- 89. Ávila-Brande, D., Katcho, N. A., Urones-Garrote, E., Gómez-Herrero, A., Landa-Cánovas, A. R. & Otero-Díaz, L. C. Nano-structured carbon obtained by chlorination of NbC. *Carbon* **44**, 753–761 (2006).
- 90. Tolosa, A., Krüner, B., Jäckel, N., Aslan, M., Vakifahmetoglu, C. & Presser, V. Electrospinning and electrospraying of silicon oxycarbide-derived nanoporous carbon for supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources* **313**, 178–188 (2016).
- 91. Yuan, X., Cong, Y., Yu, Y., Li, X., Zhang, J., Dong, Z., Yuan, G., Cui, Z. & Li, Y. Unique graphitized mesophase carbon microbead@niobium carbide-derived carbon composites as high performance anode materials of lithium-ion battery. *Electrochimica Acta* **238**, 112–119 (2017).
- Eskusson, J., Jänes, A., Kikas, A., Matisen, L. & Lust, E. Physical and electrochemical characteristics of supercapacitors based on carbide derived carbon electrodes in aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources* 196, 4109–4116 (2011).
- 93. Jänes, A., Eskusson, J., Mattisen, L. & Lust, E. Electrochemical behaviour of hybrid devices based on Na2SO4 and Rb2SO4 neutral aqueous electrolytes and carbon electrodes within wide cell potential region. *Journal of Solid State Electrochemistry* **19**, 769–783 (2015).
- 94. Jänes, A., Thomberg, T., Kurig, H. & Lust, E. Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide. *Carbon* **47**, 23–29 (2009).
- 95. Lust, E., Vaarmets, K., Nerut, J., Tallo, I., Valk, P., Sepp, S. & Härk, E. Influence of specific surface area and microporosity-mesoporosity of pristine and Pt-nanoclusters modified carbide derived carbon electrodes on the oxygen electroreduction. *Electrochimica Acta* **140**, 294–303 (2014).

- 96. Smolin, Y. Y., Soroush, M. & Lau, K. K. S. Influence of oCVD Polyaniline Film Chemistry in Carbon-Based Supercapacitors. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **56**, 6221–6228 (2017).
- 97. Thomberg, T., Jänes, A. & Lust, E. Energy and power performance of electrochemical double-layer capacitors based on molybdenum carbide derived carbon. *Electrochimica Acta* **55**, 3138–3143 (2010).
- 98. Jänes, A., Thomberg, T. & Lust, E. Synthesis and characterisation of nanoporous carbide-derived carbon by chlorination of vanadium carbide. *Carbon* **45**, 2717–2722 (2007).
- 99. Popov, V. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*43, 61–102 (2004).
- 100. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*88, 1–24 (2009).
- 101. Lu, A.-H., Li, W.-C., Salabas, E.-L., Spliethoff, B. & Schüth, F. Low Temperature Catalytic Pyrolysis for the Synthesis of High Surface Area, Nanostructured Graphitic Carbon. *Chemistry of Materials* 18, 2086–2094 (2006).
- 102. Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F. Activated carbon 1. ed. 536 S. (Elsevier, Amsterdam, 2006).
- 103. Franklin, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-grahpitizing carbons. *Royal Society Publishing* (1951).
- Belenkov, E. A. Formation of Graphite Structure in Carbon Crystallites. *Inorganic Materials* 37, 928–934 (2001).
- 105. Ōya, A. & Marsh, H. Phenomena of catalytic graphitization. *Journal of Materials Science* 17, 309–322 (1982).
- Marsh, H. & Warburton, A. P. Catalysis of graphitisation. *Journal of Applied Chemistry* 20, 133–142 (1970).
- 107. Sevilla, M. & Fuertes, A. B. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon* 44, 468–474 (2006).
- 108. Ōya, A. & Ōtani, S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. *Carbon* 17, 131–137 (1979).
- Maldonado-Hódar, F. J., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Hanzawa, Y. & Yamada, Y. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir* 16, 4367–4373 (2000).
- 110. Liu, Y., Liu, Q., Gu, J., Kang, D., Zhou, F., Zhang, W., Wu, Y. & Di, Z. Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization. *Carbon* **64**, 132–140 (2013).

- Xu, J., Wu, C., Yan, P., Zhang, R., Yue, X. & Ge, S. Pore characteristics of carbide-derived carbons obtained from carbides with different carbon volume fractions. *Microporous and Mesoporous Materials* 198, 74–81 (2014).
- Urbonaite, S., Juárez-Galán, J. M., Leis, J., Rodríguez-Reinoso, F. & Svensson, G. Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides. *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 14–21 (2008).
- 113. Osswald, S., Chmiola, J. & Gogotsi, Y. Structural evolution of carbide-derived carbons upon vacuum annealing. *Carbon* **50**, 4880–4886 (2012).
- 114. Käärik, M., Arulepp, M., Karelson, M. & Leis, J. The effect of graphitization catalyst on the structure and porosity of SiC derived carbons. *Carbon* **46**, 1579–1587 (2008).
- 115. Leis, J., Perkson, A., Arulepp, M., Nigu, P. & Svensson, G. Catalytic effects of metals of the iron subgroup on the chlorination of titanium carbide to form nanostructural carbon. *Carbon* **40**, 1559–1564 (2002).
- 116. Schlögl, R. Quo vadis carbocatalysis? Journal of Energy Chemistry 61, 219–227 (2021).
- 117. Parlett, C. M. A., Wilson, K. & Lee, A. F. Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chemical Society reviews* **42**, 3876–3893 (2013).
- 118. Rose, M., Korenblit, Y., Kockrick, E., Borchardt, L., Oschatz, M., Kaskel, S. & Yushin, G. Hierarchical microand mesoporous carbide-derived carbon as a high-performance electrode material in supercapacitors. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 7, 1108–1117 (2011).
- 119. Xia, K., Gao, Q., Jiang, J. & Hu, J. Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. *Carbon* **46**, 1718–1726 (2008).
- 120. Korenblit, Y., Rose, M., Kockrick, E., Borchardt, L., Kvit, A., Kaskel, S. & Yushin, G. High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon. ACS nano 4, 1337–1344 (2010).
- Krawiec, P., Kockrick, E., Borchardt, L., Geiger, D., Corma, A. & Kaskel, S. Ordered Mesoporous Carbide Derived Carbons: Novel Materials for Catalysis and Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 7755–7761 (2009).
- Ariyanto, T. Methods for spatial control of pore size and microstructure in porous carbons. Technische Fakultät. Dissertation (Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen, 2016). 173 S.

- Budak, Ö., Geißler, M., Becker, D., Kruth, A., Quade, A., Haberkorn, R., Kickelbick, G., Etzold, B. J. M.
 & Presser, V. Carbide-Derived Niobium Pentoxide with Enhanced Charge Storage Capacity for Use as a Lithium-Ion Battery Electrode. *ACS Applied Energy Materials* 3, 4275–4285 (2020).
- 124. Debe, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* 486, 43–51 (2012).
- 125. Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B. & Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 56, 9–35 (2005).
- 126. Rabis, A., Rodriguez, P. & Schmidt, T. J. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. *ACS Catalysis* **2**, 864–890 (2012).
- 127. Du, J., Quinson, J., Zana, A. & Arenz, M. Elucidating Pt-Based Nanocomposite Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Rotating Disk Electrode and Gas Diffusion Electrode Measurements. ACS Catalysis (2021).
- Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P. & Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical reviews* 116, 3594–3657 (2016).
- 129. Manzo-Robledo, A., Boucher, A.-C., Pastor, E. & Alonso-Vante, N. Electro-oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt–Sn Nanoparticles: a DEMS Study. *Fuel Cells* **2**, 109–116 (2002).
- 130. Tang, H., Qi, Z., Ramani, M. & Elter, J. F. PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. *Journal of Power Sources* **158**, 1306–1312 (2006).
- 131. Yang, J., Kim, S. H., Kwak, S. K. & Song, H.-K. Curvature-Induced Metal-Support Interaction of an Islandsby-Islands Composite of Platinum Catalyst and Carbon Nano-onion for Durable Oxygen Reduction. ACS applied materials & interfaces 9, 23302–23308 (2017).
- 132. Meier, J. C., Galeano, C., Katsounaros, I., Witte, J., Bongard, H. J., Topalov, A. A., Baldizzone, C., Mezzavilla, S., Schüth, F. & Mayrhofer, K. J. J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein journal of nanotechnology* 5, 44–67 (2014).
- 133. Gerber, I. C. & Serp, P. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts. *Chemical reviews* (2019).
- 134. Zhang, Z., Liu, J., Gu, J., Su, L. & Cheng, L. An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells. *Energy & Environmental Science* **7**, 2535–2558 (2014).

- 135. Yue, R., Xia, M., Wang, M., Chen, P., Gong, W., Liao, S., Li, Z., Gao, F., Zhang, L. & Wang, J. TiN and TiC as stable and promising supports for oxygen reduction reaction: Theoretical and experimental study. *Applied Surface Science* **495**, 143620 (2019).
- 136. Mirshekari, G. R. & Shirvanian, A. P. A comparative study on catalytic activity and stability of TiO2, TiN, and TiC supported Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells environment. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 840, 391–399 (2019).
- 137. Alexeyeva, N., Tammeveski, K., Lopez-Cudero, A., Solla-Gullón, J. & Feliu, J. M. Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 55, 794–803 (2010).
- Hasché, F., Oezaslan, M. & Strasser, P. Activity, stability and degradation of multi walled carbon nanotube (MWCNT) supported Pt fuel cell electrocatalysts. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 12, 15251–15258 (2010).
- 139. Wang, X., Li, W., Chen, Z., Waje, M. & Yan, Y. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* **158**, 154–159 (2006).
- 140. Sharma, R. & Kar, K. K. Hierarchically structured catalyst layer for the oxygen reduction reaction fabricated by electrodeposition of platinum on carbon nanotube coated carbon fiber. *RSC Advances* 5, 66518–66527 (2015).
- 141. Yeon, J. H., Park, S. J., Choi, I. & Choi, M. Generation of carbon nano-onions by laser irradiation of gaseous hydrocarbons for high durability catalyst support in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 80, 65–73 (2019).
- 142. Lu, H., Eggers, P. K., Gibson, C. T., Duan, X., Lamb, R. N., Raston, C. L. & Chua, H. T. Facile synthesis of electrochemically active Pt nanoparticle decorated carbon nano onions. *New Journal of Chemistry* 39, 915–920 (2015).
- 143. Santiago, D., Rodríguez-Calero, G. G., Palkar, A., Barraza-Jimenez, D., Galvan, D. H., Casillas, G., Mayoral, A., Jose-Yacamán, M., Echegoyen, L. & Cabrera, C. R. Platinum electrodeposition on unsupported carbon nano-onions. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **28**, 17202–17210 (2012).
- Choi, I. Laser-Induced Graphitic Shells for Enhanced Durability and Highly Active Oxygen Reduction Reaction. ACS Applied Energy Materials 2, 2552–2560 (2019).
- 145. Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O. & Ryoo, R. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature* **412**, 169–172 (2001).

- 146. Su, F., Zhao, X. S., Wang, Y. & Lee, J. Y. Bridging mesoporous carbon particles with carbon nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials* **98**, 323–329 (2007).
- 147. Jäger, R., Kasatkin, P. E., Härk, E. & Lust, E. Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution. *Electrochemistry Communications* 35, 97–99 (2013).
- 148. Ratso, S., Kruusenberg, I., Käärik, M., Kook, M., Saar, R., Kanninen, P., Kallio, T., Leis, J. & Tammeveski,
 K. Transition metal-nitrogen co-doped carbide-derived carbon catalysts for oxygen reduction reaction
 in alkaline direct methanol fuel cell. *Applied Catalysis B: Environmental* 219, 276–286 (2017).
- 149. Ratso, S., Kruusenberg, I., Käärik, M., Kook, M., Saar, R., Pärs, M., Leis, J. & Tammeveski, K. Highly efficient nitrogen-doped carbide-derived carbon materials for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Carbon* **113**, 159–169 (2017).
- 150. Ratso, S., Kruusenberg, I., Käärik, M., Kook, M., Puust, L., Saar, R., Leis, J. & Tammeveski, K. Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* **375**, 233–243 (2018).
- 151. Härk, E., Jäger, R. & Lust, E. Effect of Platinum Nanoparticle Loading on Oxygen Reduction at a Pt Nanocluster-Activated Microporous–Mesoporous Carbon Support. *Electrocatalysis* **6**, 242–254 (2015).
- 152. Vaarmets, K., Nerut, J., Härk, E. & Lust, E. Electrochemical and physical characterisation of Ptnanocluster activated molybdenum carbide derived carbon electrodes. *Electrochimica Acta* **104**, 216– 227 (2013).
- 153. Ariyanto, T., Kern, A. M., Etzold, B. J. M. & Zhang, G.-R. Carbide-derived carbon with hollow core structure and its performance as catalyst support for methanol electro-oxidation. *Electrochemistry Communications* **82**, 12–15 (2017).
- 154. Schlange, A., dos Santos, A. R., Hasse, B., Etzold, B. J. M., Kunz, U. & Turek, T. Titanium carbide-derived carbon as a novel support for platinum catalysts in direct methanol fuel cell application. *Journal of Power Sources* **199**, 22–28 (2012).
- Praats, R., Kruusenberg, I., Käärik, M., Joost, U., Aruväli, J., Paiste, P., Saar, R., Rauwel, P., Kook, M., Leis, J., Zagal, J. H. & Tammeveski, K. Electroreduction of oxygen in alkaline solution on iron phthalocyanine modified carbide-derived carbons. *Electrochimica Acta* 299, 999–1010 (2019).
- 156. Warren, B. E. & Bodenstein, P. The Diffraction Pattern of Fine Particle Carbon Blacks. *Acta Cryst.* 18, 282–286 (1965).

- 157. Vázquez-Santos, M. B., Geissler, E., László, K., Rouzaud, J.-N., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. Comparative XRD, Raman, and TEM Study on Graphitization of PBO-Derived Carbon Fibers. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 257–268 (2012).
- 158. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **61**, 14095–14107 (2000).
- 159. Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Weisbecker, P., Vignoles, G. L. & Monthioux, M. Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range. *Applied Physics A* **114**, 759–763 (2014).
- 160. Biegler, T., Rand, D. & Woods, R. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **29**, 269–277 (1971).
- 161. Yu, P., Pemberton, M. & Plasse, P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of Power Sources* **144**, 11–20 (2005).
- 162. Tuinstra, F. & Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics* 53, 1126–1130 (1970).
- 163. Matthews, M. J., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. & Endo, M. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Physical Review B* **59**, R6585–R6588 (1999).
- 164. Anton, R. On the reaction kinetics of Ni with amorphous carbon. Carbon 46, 656–662 (2008).
- Wang, Z., Marin, G., Naterer, G. F. & Gabriel, K. S. Thermodynamics and kinetics of the thermal decomposition of cupric chloride in its hydrolysis reaction. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119, 815–823 (2015).
- 166. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. (Chemie GmbH, Weinheim, 1966).
- 167. Palmer, J. C., Llobet, A., Yeon, S.-H., Fischer, J. E., Shi, Y., Gogotsi, Y. & Gubbins, K. E. Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics. *Carbon* 48, 1116–1123 (2010).
- Kiciński, W., Norek, M. & Bystrzejewski, M. Monolithic porous graphitic carbons obtained through catalytic graphitization of carbon xerogels. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, 101–109 (2013).
- Belz, T. & Schlögl, R. Characterization of fullerene soots and carbon arc electrode deposits. *Synthetic Metals* 77, 223–226 (1996).

- 170. Fujimoto, H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures. *Carbon* **41**, 1585–1592 (2003).
- 171. Vidano, R. P. & Fischbach, D. B. New Lines in the Raman Spectra of Carbons and Graphite. *Journal of the American Ceramic Society* **61**, 13–17 (1978).
- 172. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 362, 2477–2512 (2004).
- 173. Soboleva, T., Zhao, X., Malek, K., Xie, Z., Navessin, T. & Holdcroft, S. On the micro-, meso-, and macroporous structures of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layers. *ACS applied materials* & interfaces 2, 375–384 (2010).
- 174. Garsany, Y., Baturina, O. A., Swider-Lyons, K. E. & Kocha, S. S. Experimental methods for quantifying the activity of platinum electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Analytical chemistry* 82. Journal Article, 6321–6328 (2010).

Anhang

Experimenteller Teil

 Tabelle A.1: Reaktionsbedingungen der Chlorierung der Metallkarbide TiC, VC und NbC bei 1000 °C.

| MC-CDC-T | $c(Cl_2) / mol m^{-3}$ | t / h |
|--------------|------------------------|--------------|
| | | |
| TiC-CDC-1000 | 0,5 | 0,5 |
| | 1,0 | 2,5 |
| | 1,5 | 3,5 |
| VC-CDC-1000 | 0,5 | 0,5 |
| | 1,0 | 1,5 |
| | 1,5 | 4 |
| NbC-CDC-1000 | 0.5 | 10 |
| | 1.0 | 2.5 |
| | 1,5 | 1,5 |
| | | |



Abbildung A.1: Fließbild der Anlage zur Herstellung der nanostrukturierten hybriden CDCs sowie der MC-CDC-1000 mit den drei Modulen Gasversorgung (blau), horizontaler Strömungsrohrreaktor (grün) und Abgaswäsche (rot).

| Chemikalie | Hersteller | Reinheit |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| TiC | H. C. Starck (LOT 81701024) | 99,5% |
| VC | H. C. Starck (LOT 87501) | 99,5% |
| NbC | H. C. Starck (LOT NBC2210) | 99,5% |
| Lamp Black 101 | Orion | >99,9% |
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | Alfa Aesar | 98% |
| $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | Alfa Aesar | 99% |
| Ethanol, vergällt | Roth | ≥99,8% |
| Reinstwasser Ph.Eur./USP/JP | VWR | - |
| Isopropanol | Roth | 99,9% |
| Nafion | Sigma Aldrich | 5 Gew% |
| H_2PtCl_6 | abcr | ≥99,9% |
| HClO ₄ | Roth | 70% |
| КОН | Roth | 45 % |
| HCl | Fisher Scientific | 37% |
| HNO ₃ | Acros Organics | 65 % |
| HiSPEC 3000 | Alfa Aesar | 20 Gew% Pt/C |
| Cl_2 | Air Liquide | ≥99,998 Vol% |
| H_2 | Air Liquide | \geq 99,999 Vol% |
| Не | Air Liquide | \geq 99,999 Vol% |
| O ₂ | Air Liquide | ≥99,998 Vol% |
| N_2 | Linde | 99,999 Vol% |
| | | |

 Tabelle A.2: Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien, des jeweiligen Herstellers sowie der Reinheit der Chemikalien.

Methodenentwicklung der temperaturprogrammierten Oxidation



Abbildung A.2: Zeitlicher Verlauf der Rückstandsmasse der temperaturprogrammierten Oxidation des Rußes Lamp-Black (A) und des Intermediats VC-CDC-1,6 (B).



Abbildung A.3: Rückstandsmassen der temperaturprogrammierten Oxidation von NbC, NbC-CDC-4,0 und NbC-CDC-4,0(He) (A); Röntgenpulverdiffraktogramme der Intermediate NbC-CDC-4,0 und NbC-CDC-4,0(He) (B); Raman Spektren der Intermediate NbC-CDC-4,0, NbC-CDC-4,0(He) und des hybriden NbC-CDC-4,0(He)-800 (C); Physisorptionsisothermen der Intermediate NbC-CDC-4,0 und NbC-CDC-4,0(He) (D).



Abbildung A.4: Rückstandsmassen der temperaturprogrammierten Oxidation von VC, VC-CDC-2,0 und VC-CDC-2,0(He) (A); Physisorptionsisothermen der Intermediate VC-CDC-2,0 und VC-CDC-2,0(He) (B); Raman Spektren der Intermediate VC-CDC-2,0 und VC-CDC-2,0(He) (C); Raman Spektren der hybriden VC-CDC-2,0(He)-600 (D).



Abbildung A.5: STEM Aufnahme des Intermediats NbC-CDC-4,0(He) (**A**). STEM-EDX Linienspektren für die in A eingezeichneten vier Punkte mit den charakteristischen Linien für Kohlenstoff, Niob und Kupfer (**B**).

Textureigenschaften



Abbildung A.6: Spezifische Oberflächen und Porenvolumina der Intermediate TiC-CDC-X, VC-CDC-X und NbC-CDC-X. Die Textureigenschaften sind auf den mittels TPO bestimmten Kohlenstoffgehalt der Materialien bezogen.



Abbildung A.7: Vergleich der Physisorptionsisothermen der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600 und TiC-CDC-1000 (A), VC-CDC-X-600 und VC-CDC-1000 (B) sowie NbC-CDC-X-800 und NbC-CDC-1000 (C).



Abbildung A.8: Zusammenstellung der spezifischen Porenvolumina der Intermediate TiC-CDC-X, VC-CDC-X, NbC-CDC-X, der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600, VC-CDC-X-600, NbC-CDC-X-800 und der drei CDCs TiC-CDC-1000, VC-CDC-1000, NbC-CDC-1000. Die spezifischen Porenvolumina sind auf den mittels TPO bestimmten Kohlenstoffgehalt der Materialien bezogen.





Abbildung A.9: Massenverlustkurven der temperaturprogrammierten Oxidation der nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-X-600 (A), VC-CDC-X-600 (B) und NbC-CDC-X-800 (C).



Abbildung A.10: Rückstandsmassen der temperaturprogrammierten Oxidation in Abhängigkeit der Temperatur von TiC-CDC-1,2; VC-CDC-1,6 und NbC-CDC-2,5.





Abbildung A.11: Röntgenpulverdiffraktogramme der Intermediate TiC-CDC-X (A); VC-CDC-X (B) und NbC-CDC-X (C), sowie die Positionen der jeweiligen MC Reflexe.


Abbildung A.12: Vergleich der Position des (002) Reflexes der Röntgenpulverdiffraktogramme von TiC-CDC-2,0-600 und TiC-CDC-1600. [*] Die Daten des mittels gasförmigem Chlor synthetisierten TiC-CDC-1600 wurden aus [24] entnommen.



Abbildung A.13: Gemittelte Raman Spektren von TiC-CDC-0,8 und TiC-CDC-0,8-600 (A); TiC-CDC-1,2-600 (B); TiC-CDC-2,0-600 (C).



Abbildung A.14: Gemittelte Raman Spektren von VC-CDC-1,6 und VC-CDC-1,6-600 (A); VC-CDC-2,0 und VC-CDC-2,0-600 (B); VC-CDC-2,4 und VC-CDC-2,4-600 (C).



Abbildung A.15: Gemittelte Raman Spektren von NbC-CDC-0,8 und NbC-CDC-0,8-800 (A); NbC-CDC-2,5 und NbC-CDC-2,5-800 (B); NbC-CDC-4,0-800 (C).

Beispielhafte Anwendung als Katalysatorträger in der Sauerstoffreduktionsreaktion



Abbildung A.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der drei nanostrukturierten hybriden TiC-CDC-1,2-600 (A), VC-CDC-2,4-600 (B) und NbC-CDC-0,8-800 (C).



Abbildung A.17: Elektrochemisch aktive Oberfläche der Katalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600, Pt/VC-CDC-X-600 und Pt/NbC-CDC-X-800 in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der nanostrukturierten hybriden CD-Cs bestimmt mittels Stickstoff-Physisorption.



Abbildung A.18: Massenspezifische Aktivität (A) und spezifische Aktivität (B) der Elektrokatalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600, Pt/VC-CDC-X-600 und Pt/NbC-CDC-X-800 in Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von D- zu G-Bande der Raman Spektren der nanostrukturierten hybriden CDCs.



Abbildung A.19: Massenspezifische Aktivität (A) und spezifische Aktivität (B) der Elektrokatalysatoren Pt/TiC-CDC-X-600, Pt/VC-CDC-X-600 und Pt/NbC-CDC-X-800 in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der nanostrukturierten hybriden CDCs bestimmt mittels Stickstoff-Physisorption.