

Abschlussbericht Teilprojekt 9

Ultraschnelle Elektrische Speicher auf Basis von Nanodiamant-Kompositen

Projektverbund

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Auftraggeber

Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz
Rosenkavalierplatz 2
81925 München

Projektnehmer

Universität Würzburg
Institut für Organische Chemie
Prof. Dr. Anke Krüger
Am Hubland
97074 Würzburg
www-organik.chemie.uni-wuerzburg.de

Berichtszeitraum: 1. September 2013 bis 31. August 2016

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Zusammenfassung	3
2 Aufgabenstellung und Motivation.....	5
3 Theoretische und experimentelle Grundlagen.....	6
3.1 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren	6
3.2 Sol-Gel-Prozess und Aerogel-Synthese	7
3.3 Nanodiamanten.....	7
3.4 Kohlenstoff-Nanozwiebeln.....	7
3.5 Charakterisierungsmethoden	8
4 Material-und Kompositsynthese und -charakterisierung	12
4.1 Einbringung von Nanodiamanten in Aerogel-Matrixsysteme	12
4.1.1 Homogene Verteilung von Nanodiamanten bei Eingelierung	13
4.1.2 Infiltration von Nanodiamanten in Kohlenstoff-Aerogele	15
4.2 Konvertierung von Nanodiamant in Kohlenstoff-Nanozwiebeln	18
4.3 Einbringung von Kohlenstoff-Nanozwiebeln in Komposite.....	23
4.4 Modifizierung der Oberfläche von Kohlenstoff-Nanomaterialien mittels Ozonierung	24
4.5 Quantifizierung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen.....	27
5 Fazit und Ausblick	29
6. Publikationen aus dem Projekt	
Literaturverzeichnis.....	31

1 Zusammenfassung

Die Bereitstellung von elektrischen Energiespeichern, die auch bei schnellen Lade- und Entladevorgängen eine hohe Energiedichte aufweisen, ist eine wesentliche Komponente bei der effizienten Nutzung erneuerbarer elektrischer Energiequellen. Bisher werden für die Speicherung elektrischer Energie in mobilen Anwendungen meist Batterien bzw. Akkumulatoren verwendet. Diese besitzen jedoch eine Reihe von Nachteilen. Dazu gehören die extrem geringe Zyklenfestigkeit sowie die bisher stark eingeschränkte Leistungsdichte, die dazu führt, dass bei schnellem Laden/Entladen nur ein kleiner Bruchteil des Speichers tatsächlich genutzt werden kann. Daher spielen neben den Batterien Superkondensatoren eine herausragende Rolle als hocheffiziente Energiespeicher, da sie in Bezug auf Zyklenfestigkeit und Leistungsdichte den Akkumulatoren deutlich überlegen sind. Gegenüber Li-Ionen-Speichern besitzen Superkondensatoren aber eine um 1 bis 2 Größenordnungen geringere Energiedichte, so dass aktuell noch große Volumina für die Speicherung vergleichbarer Energiemengen bereitgestellt werden müssen.

Ziel dieses Projekt war deshalb die Entwicklung von neuartigen, kohlenstoffbasierten Elektroden für Superkondensatoren mit hoher Leistungs- und Energiedichte. Zu diesem Zweck wurden ausgehend von kostengünstig verfügbaren Nanodiamanten Kompositelektroden hergestellt und erforscht. Nanodiamanten mit geeignet modifizierter Oberfläche wurden in Kohlenstoff-Aerogel-Kompositmaterialien verarbeitet. Die resultierenden neuen Materialien wurden intensiv charakterisiert und eine Optimierung dieser Kompositmaterialien durchgeführt. Dabei wurden neue Verfahren zur kolloidalen Stabilisierung von Nanodiamant in die Lösungen für das Sol-Gelverfahren entwickelt sowie eine Reihe verschiedener Modifizierungen der Partikeloberfläche getestet. Auch der Zeitpunkt der Einbringung des Nanoadditivs in die Kompositmatrix wurde variiert, was sich in sehr unterschiedlichen Belegungsdichten mit Nanopartikeln äußerte.

Des Weiteren wurde die Synthese, Oberflächenmodifizierung und Einbringung sogenannter Kohlenstoff-Nanozwiebeln (CNO) als alternative Methode zur Kompositherstellung genutzt, wobei, wie zuvor bei den Nanodiamanten, verschiedene Syntheserouten zur Kompositherstellung erprobt und neuartige Verfahren zur kolloidalen Stabilisierung und Einbringung in das Gel entwickelt wurden.

Dabei wurde neben der eigentlichen Herstellung der Nanodiamant und CNO-Partikel auch ihre Oberfläche intensiv untersucht. Aufgrund der bei unbehandelten Kohlenstoffzwiebeln beobachteten Hydrophobie und damit schlechten Einbringbarkeit in die Kompositmatrix wurden verschiedene Methoden zur Einbringung hydrophiler, sauerstoffhaltiger Gruppen erprobt. Neben der Luftoxidation und Behandlung mit oxidierenden Säuren wurde auch die Behandlung mit Ozon, eine besonders umweltfreundliche Oxidationsmethode, untersucht, die sehr gute Ergebnisse zeigte. Eine große Menge von Carboxylgruppen und ihren Derivaten konnte auf der Oberfläche verschiedener Kohlenstoff-Nanomaterialien erzeugt werden.

Um die quantitative Bestimmung der erzielten Oberflächenmodifizierungen zu ermöglichen, wurde die Methode der Böhm-Titration systematisch auf verschiedene Kohlenstoff-Nanomaterialien angewandt und ein standardisiertes Verfahren etabliert.

Als Ergebnis des Projektes wurden erfolgreich erstmals verschiedene Varianten von Kohlenstoff-Kompositelektroden hergestellt und charakterisiert. Dabei wurde gefunden, dass der Oberflächenfunktionalisierung des Nanoadditivs eine wesentliche Rolle zukommt, um eine gute Anbindung an die Kompositmatrix und eine homogene Verteilung zu erreichen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die eingebrachten Kohlenstoffnanomaterialien in der Tat eine elektrochemische Aktivität aufweisen, die sich für die Optimierung von Kohlenstoff-Elektroden in Energiespeicheranwendungen nutzen lässt.

Das Projekt wurde vom Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg (Arbeitskreis Prof. A. Krüger) gemeinsam mit dem ZAE Bayern (AG Nanomaterialien) bearbeitet. Die AG Krüger brachte dabei die Expertise im Bereich der Herstellung, Modifikation und Charakterisierung der Nanodiamanten und Nanozwiebeln ein; das ZAE Bayern zeichnete für die Kompositsynthese und die strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der Kompositelektroden verantwortlich.

2 Aufgabenstellung und Motivation

Für eine nachhaltige und effiziente Nutzung regenerativer Energiequellen ist die Entwicklung geeigneter Energiespeicher zur Pufferung kurzfristig anfallender Spitzenlasten unumgänglich [1]. Auch die Fahrzeugindustrie meldet einen steigenden Bedarf an solchen Bauteilen, um beispielsweise die Rückgewinnung von Bremsenergie auf kurzen Zeitskalen zu ermöglichen [2]. Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (sogenannte Supercaps) haben ihre Praxistauglichkeit bereits unter Beweis gestellt [3]. Ihre spezifische Leistung liegt zwei bis drei Größenordnungen über der aktuell verfügbarer Li-Ionen-Akkumulatoren, wohingegen die Energiedichte von Superkondensatoren deutlich geringer ausfällt (Abbildung 1) [1]. Ein großer Vorteil von Supercaps gegenüber Akkus ist ihre hohe Zyklenfestigkeit und geringe Degradation [4].

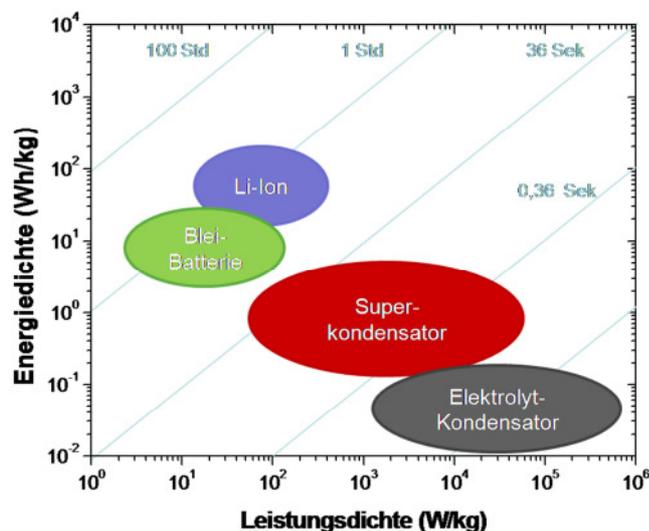


Abbildung 1: Im Ragone-Diagramm ist die Energiedichte über der Leistungsdichte für verschiedene elektrische Speicher aufgetragen. Supercaps bilden dabei eine Brücke zwischen der Batterietechnologie und konventionellen Kondensatoren [2].

Damit diese Bauteile in breitem Umfang einsetzbar werden können, ist eine Steigerung der Energiedichte bei zumindest gleichbleibender Leistungsdichte erforderlich.

Untersuchungen von Kovalenko *et al.* [5] haben beispielsweise gezeigt, dass der Zusatz von Nanodiamanten in leitfähigen Polymeren zu erheblichen Kapazitätssteigerungen führen können. Ziel des Projekts ist es daher, Verbundelektroden aus Nanodiamanten und Kohlenstoff-Aerogelen für den Einsatz in Superkondensatoren mit gleichzeitig hohem Speichervermögen und kurzen Ladezeiten herzustellen.

Innerhalb des letzten Jahres erschienen zudem einige Arbeiten zum Einsatz von sog. Kohlenstoffzwiebeln in Kondensatorsystemen [6-8]. Dies zeigt, dass der im ersten Jahr gefasste Entschluss, verstärkt den Einsatz von teilweise oder vollständig zu zwiebelartigem Kohlenstoff umgesetztem Nanodiamant zu testen, sehr sinnvoll ist. Daher haben wir diesem Thema auch einen signifikanten Teil der Forschungsarbeit gewidmet.

3 Theoretische und experimentelle Grundlagen

Die Ausführungen zu den Grundlagen sind im Folgenden bewusst knapp gehalten. Es wird auf einschlägige Literatur verwiesen.

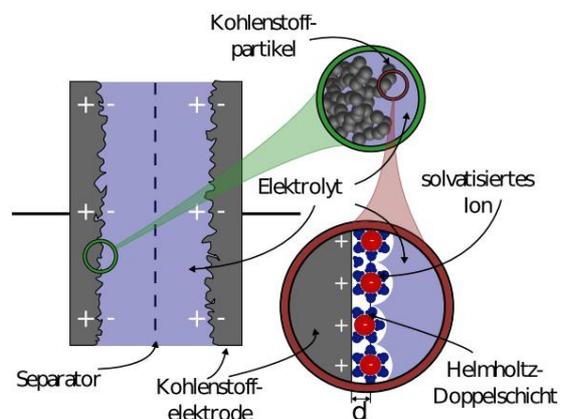
3.1 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren

Die Kapazität eines Plattenkondensators ist gemäß der Formel

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}$$

direkt proportional zu seiner Oberfläche A sowie invers proportional zum Plattenabstand d . Die Dielektrizitätszahl $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ ist dabei eine Materialkonstante [6]. Bei einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator (EDLC) wird die eine Seite der „Platten“ von einer Schicht aus solvatisierten Ionen in flüssigem Medium (Elektrolyt) gebildet, die sich an einer hochporösen Elektrode anlagern (Abbildung 2) [9]. Als Elektrode eignen sich beispielsweise Kohlenstoff-Aerogele, die durch ihre poröse Struktur spezifische Oberflächen von bis zu 2000 m²/g aufweisen können [10]. Dadurch und durch die geringe räumliche Ausdehnung der Solvathülle von lediglich einigen Angström lassen sich hohe spezifische Kapazitäten in Kombination mit hohen Ladegeschwindigkeiten bereitstellen. Im Gegensatz zu Akkumulatoren und Batterien erfolgt die Ladungsspeicherung hier rein elektrostatisch [3].

Abbildung 2: Schema eines Doppelschichtkondensators aus Kohlenstoffelektroden (grau). Vergrößert ist die elektrochemische Doppelschicht aus solvatisierten Ionen dargestellt.



Der Energiegehalt eines Kondensators mit der Kapazität C und der Maximalspannung U berechnet sich zu

$$E = \frac{1}{2} CU^2.$$

U wird dabei von der Zersetzungsspannung des verwendeten Elektrolyten limitiert. Bei wässrigen Lösungen liegt sie bei ca. 1 Volt [11], organische Elektrolyte erreichen etwa den 3-fachen Wert, sind allerdings auch problematischer in der Anwendung und Entsorgung. Außerdem ist der elektrische Widerstand R der organischen Elektrolyten deutlich höher. Dieser trägt entscheidend zur Laderate bei, denn die Leistung ist gegeben durch [12]:

$$P = \frac{1}{4} \frac{U^2}{R}$$

Bei kurzen Ladezeiten verringert sich die zugängliche innere Oberfläche der Elektrode, was eine Abnahme der nutzbaren Doppelschicht-Kapazität bedeutet. Es ist daher ersichtlich, dass abhängig von der gewünschten Anwendung in der Regel ein Kompromiss zwischen Energie- und Leistungsdichte gefunden werden muss.

3.2 Sol-Gel-Prozess und Aerogel-Synthese

Die hier verwendeten Kohlenstoffelektroden wurden in einem modifizierten Sol-Gel-Verfahren nach Pekala [13] nasschemisch hergestellt. Die Edukte Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) und Formaldehyd (Methanal) vernetzen dabei durch katalytisch (Natriumcarbonat) induzierte Polyaddition und Polykondensation zu einem Polymernetzwerk. Die Gelierung und Alterung erfolgt nach dem Vorschlag von Wiener [14] in einem zweistufigen Prozess bei 50°C (24h) und 85°C (24h). Nach Lösungsmitteltausch Wasser gegen Ethanol erfolgt die Trocknung des Nassgels bei Umgebungsbedingungen und liefert ein sog. Resorcin-Formaldehyd-Aerogel (RF-Aerogel). Im letzten Schritt wird das RF-Aerogel unter Inertgasatmosphäre bei 800°C karbonisiert (Pyrolyse). Zurück bleibt ein Kohlenstoff-Aerogel, dessen Porengröße und Dichte durch das Verhältnis der Edukte eingestellt werden kann.

3.3 Nanodiamanten

In das Aerogel wurden im Rahmen des Projektes Nanodiamanten (ND) sowie Kohlenstoff-Nanozwiebeln (Carbon Onions (CNO)) eingearbeitet. Nanoskaliger Diamant ist heute im großtechnischen Maßstab verfügbar, hierbei handelt es sich meist um pulverförmiges Material aus der Detonationssynthese. Die so als Agglomerate vorliegenden Diamanten können durch verschiedene Mahltechniken in Kolloidlösungen überführt werden, in denen die Nanodiamanten in Primärpartikelgröße vorliegen [15,16]. Speziell die Verwendung von Rührwerkskugelmöhlen stellt eine effektive Möglichkeit dar, die für dieses Projekt geforderten größeren Mengen an deagglomerierten Diamanten in gleichbleibender Qualität und Güte herzustellen. Des Weiteren kann die Oberfläche des Diamanten auf vielfältige Weise modifiziert werden, was eine kovalente Verknüpfung der Kohlenstoffpartikel mit der Matrix ermöglicht [17].

Ebenfalls kann Nanodiamant durch thermische Behandlung im Vakuum in sogenannte bucky diamonds oder durch weitere Erhöhung der Graphitisierungstemperatur und -dauer zu Kohlenstoff-Nanozwiebeln umgewandelt werden. Dies kann entweder vor der Einbringung in das Trägermaterial Aerogel oder bei der Pyrolyse des Komposits geschehen.

3.4 Kohlenstoff-Nanozwiebeln

Kohlenstoff-Nanozwiebeln sind aus konzentrisch angeordneten fullerenartigen Kohlenstoffstrukturen aufgebaut, so dass man sie als die sphärischen Analoga zu den mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren betrachten kann. Sie können zum einen aus Kohlenstoffruß (carbon

black) als auch aus Nanodiamantpartikeln hergestellt werden. Dabei sind sowohl Herstellungsmethoden unter Beschuss mit hochenergetischen Teilchen (meist Elektronen) im Hochvakuum als auch thermische Verfahren, insbesondere Ausheizen im Vakuum, bekannt.

Die resultierenden Kohlenstoffzwiebeln sind häufig stark agglomeriert und besitzen oft auch graphenartige Lagen, die mehrere Zwiebeln miteinander verbinden. Man spricht dann von *onion like carbon (OLC)*. Durch die unregelmäßige Form besitzen die Strukturen zahlreiche Defektzentren, was u.a. zu ihrer Ladungsspeicherfähigkeit beiträgt. Löcher in den äußeren Schalen verbessern z.B. die Zugänglichkeit der inneren Oberflächen für die Ladungsträger.

Die Oberfläche der Kohlenstoffzwiebeln kann prinzipiell wie ein Fullerenmolekül funktionalisiert und damit auch dotiert werden, allerdings macht sich die geringere Krümmung in einer verringerten Reaktivität bemerkbar, so dass neue Funktionalisierungsmethoden entwickelt werden müssen.

Bisherige Trends beim Einsatz von Kohlenstoffzwiebeln in Kondensatorsystem sind vielversprechend [6-8] und zeigen, dass die von uns vorgeschlagene Verwendung von partiell oder vollständig graphitisiertem Nanodiamant eine vielversprechende Methode zur Erhöhung der Speicherkapazität in den geplanten Supercap-Prototypen ist.

3.5 Charakterisierungsmethoden

Zur Untersuchung und Bewertung der hergestellten Proben kam eine Reihe von experimentellen Methoden zum Einsatz, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

Rasterelektronenmikroskopie:

Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist wegen der unkomplizierten Präparation eine schnelle und komfortable Methode, um Strukturen auf der Nanoskala zu untersuchen. Problematisch gestaltet sich die Beobachtung von unpyrolisierten RF-Aerogelen, da diese aufgrund ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit Aufladungseffekte zeigen, die zur Überblendung führen. Auf die für diesen Fall übliche Methode der Besputterung mit Gold-Palladium wurde weitestgehend verzichtet, da die entstehende Schicht auf der Probenoberfläche Partikel im Nanometerbereich verdecken kann. Stattdessen kommt eine Kapillare zum Einsatz, die es erlaubt, während der Bildgebung im REM Stickstoff über die Probe zu blasen, wodurch lokale Aufladungen abgebaut werden können.

Transmissionselektronenmikroskopie:

Für genauere Untersuchungen der Diamanten sowie der Kohlenstoffnanozwiebeln wurde ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet. Bedingt durch die Porosität der RF-Gele beschränkt sich die Verwendung des TEMs auf die Diamant/Kohlenstoffnanozwiebel Vorstufen. Der Vorteil gegenüber dem REM liegt in der höheren Auflösung, die eine Charakterisierung der Kristallstruktur der Diamanten sowie die Graphitisierung der Kohlenstoffzwiebeln ermöglichen.

Dynamische Lichtstreuung:

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) wird zur schnellen und quantitativen Überprüfung der Partikelgröße in Lösungen eingesetzt. Durch die zeitnahe Ergebnisausgabe kann die Deagglomeration während des Mahlgangs überwacht werden. Ferner wird ein vollautomatischer Titrator in Verbindung mit dem DLS Gerät verwendet, um die Stabilität der Suspensionen bei verschiedenen pH-Werten zu bestimmen.

Thermogravimetrische Analyse:

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde zum einen als Standardanalysemethode bei der Vermahlung und auch späteren Funktionalisierung von Diamant und Onions eingesetzt, zum anderen bietet das Gerät, bedingt durch den geringen Verbrauch an Material, auch die Möglichkeit, Oxidationsmethoden zu optimieren.

Gassorption:

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Aerogelproben wurde standardmäßig die Sorptionsisotherme von Stickstoffmolekülen bei 77K nach dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller ausgewertet [12]. Aus der Isotherme lässt sich außerdem die Mesoporenverteilung ermitteln. Der hiermit erfassbare Größenbereich liegt typischerweise zwischen 0,5 und 50 nm [13].

Röntgenkleinwinkelstreuung:

Durch Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. small angle X-ray scattering = SAXS) können Schwankungen der Elektronendichte auf einer Längenskala von ca. 0,5 bis 100 nm erfasst werden [14]. Aus der erhaltenen Streukurve können Informationen wie Porengröße und spezifische Oberfläche abgeleitet werden [15, 16]. Durch Anpassung geeigneter Modelle für mehrphasige Systeme lassen sich auch charakteristische Strukturgrößen von Additiven (hier: Nanodiamanten) ermitteln.

Raman-Mikroskopie:

Raman-Spektroskopie nutzt die inelastische Streuung von Photonen eines Lasers an Molekülen oder Festkörpern. Für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff sind insbesondere zwei Anregungen bei 1360 cm^{-1} (D-Bande) und bei 1582 cm^{-1} (G-Bande) charakteristisch, Diamanten zeigen eine für sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff charakteristische Bande bei 1330 cm^{-1} . Mit dieser Methode ist eine orts aufgelöste Detektion verschiedener Kohlenstoff-Spezies prinzipiell möglich.

Diffuse Reflexions-Infrarot Fourier-Transformations-Spektroskopie:

Die Diffuse Reflexions-Infrarot Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) kann Schwingungs-Rotationsbanden von an der Oberfläche von Molekülen gebundenen funktionellen Gruppen identifizieren. Dies ist hilfreich, um die Terminierung der Diamantoberfläche zu begutachten. Hierbei wird vor allen Dingen, z. B. bei Oxidation, auf die charakteristische Carboxyl-Bande bei $1710 - 1760 \text{ cm}^{-1}$ geachtet.

Elektrische Widerstandsmessungen:

Mit Hilfe einer sogenannten 4-Pol-Apparatur wird durch unabhängige Messung von Strom und Spannung der elektrische Widerstand einer Probe bestimmt.

Ultraschall:

Mit Hilfe von Laufzeitmessungen eines Ultraschallpulses durch den zu untersuchenden Festkörper wird die longitudinale Schallgeschwindigkeit bestimmt. Bei bekannter Querkontraktionszahl kann hieraus der Elastizitätsmodul berechnet werden, welcher Aufschluss über die mechanischen Eigenschaften des Materials gibt. Das Verfahren ist auch für kleine Proben geeignet.

Galvanostatisches Laden / Entladen:

Beim galvanostatischen Laden / Entladen (engl. Constant Current Cycling =CCC) wird die zu untersuchende Elektrode bzw. das ganze Bauteil mit einem konstanten Strom zyklisch geladen und wieder entladen, wobei der Spannungsverlauf über der Zeit aufgezeichnet wird. Der Spannungsabfall (Abb. 3a) wird gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen und erlaubt die Bestimmung von Kapazität und Widerstand [17]. Diese Messmethode ist auch wichtig, um Langzeiteffekte bei sehr vielen Lade-/Entladezyklen festzustellen.

Zyklische Voltammetrie:

Eine der am weitesten verbreiteten Messmethoden in der Elektrochemie ist die Zyklische Voltammetrie (CV). Hierbei wird die Spannung an dem zu vermessenden Bauteil mit einer konstanten Rate erhöht, wobei der Strom nachgeregelt wird. Ggf. auftretende Redoxprozesse zeigen sich als Peaks in der Strom-Spannungs-Kurve (Abb. 4b). Außerdem lässt sich die differentielle Kapazität für jeden Spannungswert ermitteln [17].

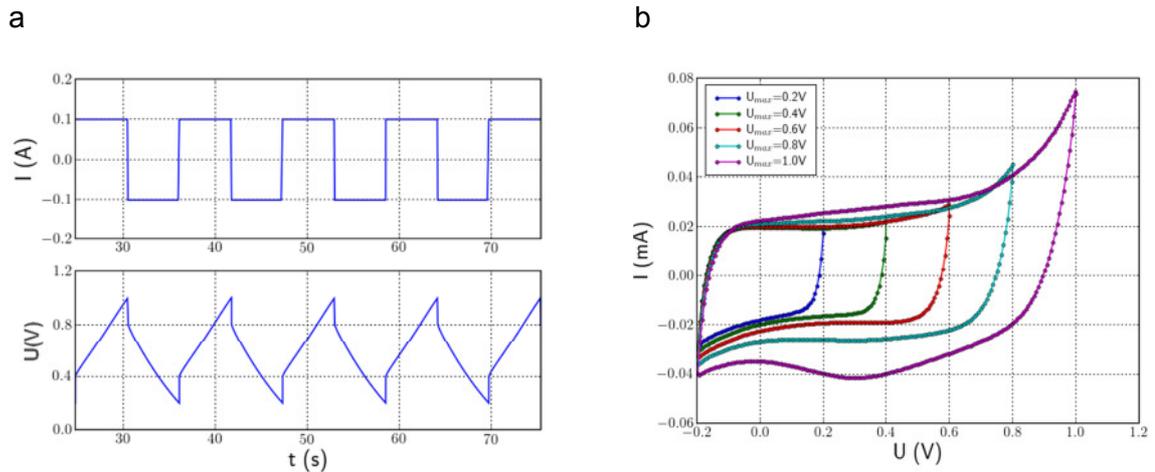


Abbildung 3: Methoden zur elektrischen Charakterisierung. (a) Strom- und Spannungsverlauf bei CCC. Aus dem Spannungsabfall beim Umpolen lässt sich der Widerstand, aus der Steigung des linear abfallenden Teils die Kapazität berechnen; (b) Typisches Voltammogramm eines Doppelschichtkondensators. Elektrolytzerersetzung, erkennbar am starken Anstieg bei hohen Spannungen, begrenzt das maximale Spannungsfenster.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Bei der Impedanzspektroskopie wird das zu untersuchende elektrochemische System mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude und variabler Frequenz angeregt und die Stromantwort detektiert. Aus dem Quotienten von Spannung und Strom erhält man unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung die komplexe Impedanz des Systems. Daraus lassen sich Widerstände und Kapazitäten als Funktion der Frequenz berechnen. Unter Zugrundelegung eines Ersatzschaltbildes, das das vorliegende System gut repräsentiert, erlauben die mit EIS bestimmten Messwerte eine detaillierte Analyse der Kinetik der verschiedenen, bei einem Ladevorgang auftretenden Prozesse. Dabei kann die gemessene Impedanz nach Betrag und Phase getrennt frequenzabhängig in einer sogenannten Bode-Darstellung oder als Real- über Imaginärteil im Nyquist-Diagramm aufgetragen werden. Dies ist in Abbildung 4 veranschaulicht.

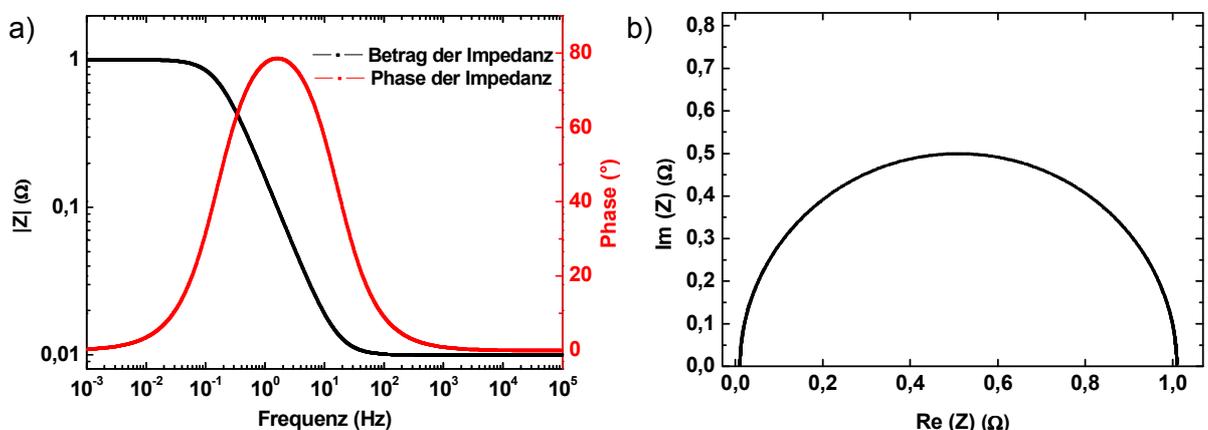


Abbildung 4: Bode- und Nyquist-Darstellung für dasselbe Impedanzspektrum. Beide zusammen liefern komplementäre Informationen über die Ladekinetik.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX):

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird die im Rasterelektronenmikroskop durch den auf die Probe auftreffenden Elektronenstrahl freigesetzte Röntgenstrahlung energieaufgelöst analysiert. Hierdurch ist es möglich, einzelne chemische Elemente zu identifizieren sowie deren relative Häufigkeit zu quantifizieren. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde das Elektronenmikroskop Ultra Plus der Firma Zeiss eingesetzt, welches mit einem zusätzlich integrierten Röntgen-Halbleiterdetektor ausgestattet ist.

Böhm-Titration

Zur quantitativen Bestimmung der auf der Nanopartikel-Oberfläche vorhandenen sauerstoffhaltigen Gruppen bietet sich die Böhm-Titration an^[22]. Als komplementäre Methode zur IR-Spektroskopie erlaubt sie neben der Quantifizierung von Oberflächengruppen auf Nanodiamant auch die Analyse von Kohlenstoff-Nanozwiebeln, bei denen eine Aussage über die Oxidation aufgrund der starken Lichtabsorption mittels Infrarotspektroskopie unmöglich ist.

Sauerstoff kann auf der Partikeloberfläche in verschiedenen funktionellen Gruppen vorliegen. Es wird nach Carboxylgruppen und ihren Derivaten wie Carboxylanhydriden, Lactolen und Lactonen, sowie Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen mit phenolischem Charakter klassifiziert. Bei der Titration macht man sich die unterschiedlichen Säurestärken der verschiedenen Gruppen zunutze. Während Natriumhydroxid mit allen Brønsted-Säuren, und damit auch den phenolischen Hydroxylgruppen reagiert, werden diese von der schwächeren Base Natriumcarbonat nicht mehr neutralisiert. Bei einer anschließenden dritten Titration mit der schwachen Base Natriumhydrogencarbonat reagieren nur noch die Carbonsäuren.

4 Material-und Kompositsynthese und -charakterisierung

4.1 Einbringung von Nanodiamanten in Aerogel-Matrixsysteme

Im Wesentlichen wurden zwei verschiedene Syntheserouten für die Herstellung von Aerogel-Nanodiamant-Kompositen identifiziert und verfolgt (s. Abbildung 5):

Die Zugabe der in wässriger Suspension stabilisierten Nanopartikel in die Ausgangslösung des Sol-Gel-Prozesses verspricht eine gute Verbindung der beiden Komponenten, was im Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit für den Einsatz als Elektroden wünschenswert ist. Allerdings ist hierbei prozessbedingt die maximale Konzentration an Nanodiamant (ND) im resultierenden ND-C-Aerogel-Komposit auf maximal etwa zehn Gewichtsprozent beschränkt.

Ein zweiter Ansatz besteht in der Infiltration bereits gelierter und getrockneter organischer Aerogele bzw. deren Pyrolyse-Produkte (Kohlenstoff-Aerogele). Durch zyklisches Ausführen

eines Infiltrationsprozesses kann die Nanodiamant-Konzentration schrittweise immer weiter erhöht werden. Auf diese Weise kann eine Massenzunahme von über 60 Prozent gegenüber der reinen Kohlenstoff-Aerogel Matrix erreicht werden. Von Vorteil ist hierbei die Entkopplung von Gelierprozess und Partikel-Einbringung, da im Infiltrationsansatz die Nanodiamant-Konzentrationen unabhängig von der Katalysatormenge eingestellt werden und die Einbringung grundsätzlich keinen Einfluss mehr auf die Netzwerkbildung haben kann. Somit sind zuverlässigere Vergleiche mit den Eigenschaften der reinen Matrix (Referenz) möglich. Andererseits ist hier der Grad der Anbindung der Nanopartikel an das Matrixgerüst unbekannt.

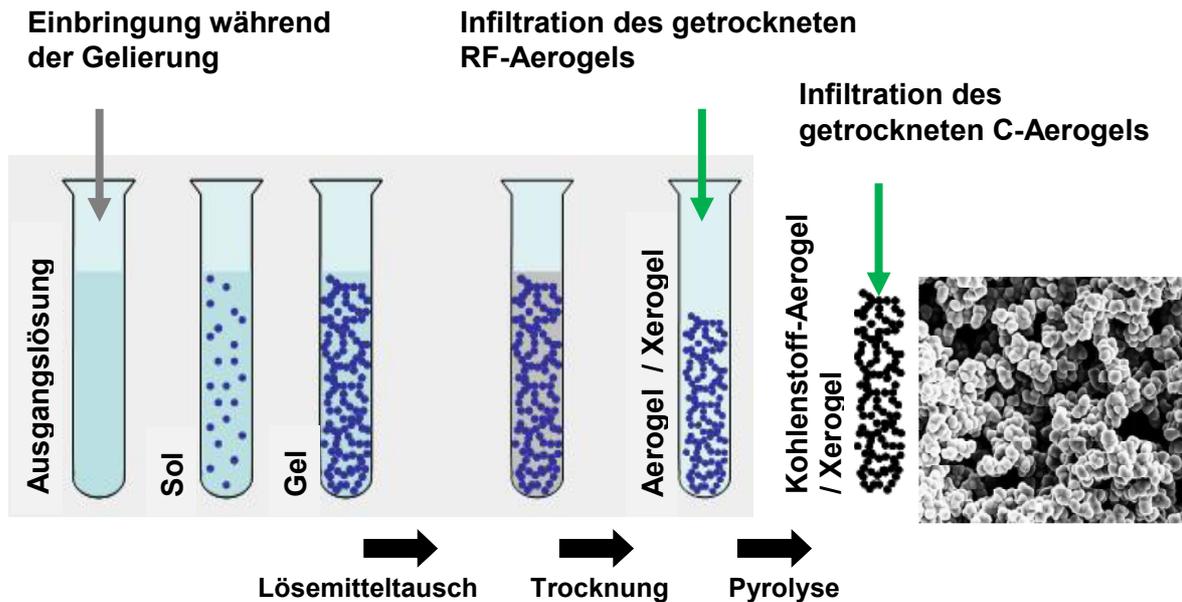


Abbildung 5: Getestete Zugabezeitpunkte (Pfeile) der Nanodiamanten während der Aerogel-Synthese (grau: vor der Gelsynthese; grün: nach Erzeugung des Gels).

4.1.1 Homogene Verteilung von Nanodiamanten bei Eingelierung

Ablauf der Arbeiten:

Eine homogene Dispergierung von Nanopartikeln in der Aerogelmatrix konnte durch Zugabe vor dem Sol-Gel-Übergang erzielt werden. Hierbei mussten zunächst die Nanodiamanten im basischen pH-Bereich stabilisiert werden, was durch Luftoxidation erreicht werden konnte. Die erhaltenen Komposite waren optisch wie auch mikroskopisch homogen. Letzteres wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) nachgewiesen. Jedoch wurde festgestellt, dass der Nanodiamant eine neutralisierende Wirkung auf den Katalysator (Na_2CO_3) hat, weshalb die Strukturgrößen der resultierenden Aerogele drastisch erhöht werden. Um dies zu kompensieren, wurden die Nanodiamanten in Natriumcarbonat, anstatt des zuvor eingesetzten Ammoniumhydroxids, stabilisiert. Hierdurch sind die Oberflächengruppen des Nanodiamanten bereits abgesättigt und beeinflussen somit nicht mehr die Reaktionen im Sol-Gel-Prozess. Durch die zusätzlich eingebrachte Katalysatormenge ist nur noch eine moderate Verkleinerung der Struktur zu beobachten.

Die resultierenden Komposite erscheinen optisch ebenfalls homogen (s. Abbildung 6).

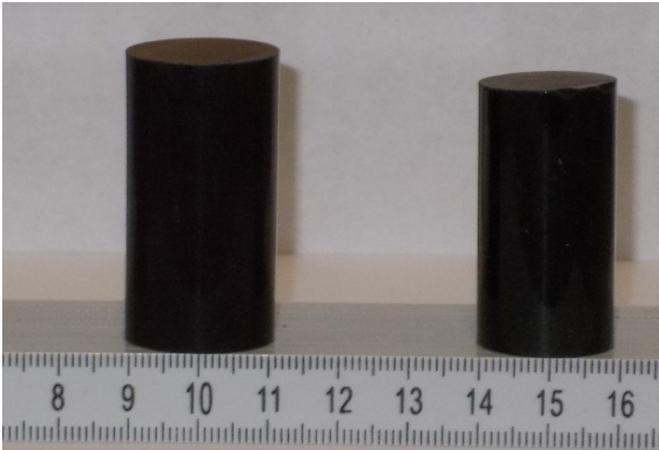


Abbildung 6: Vergleich von RF-Aerogelen ohne (links) und mit Na_2CO_3 -stabilisiertem Nanodiamant (rechts). Die Probe mit Nanodiamant ist auf Grund der kleineren Strukturgrößen bei der Trocknung etwas stärker geschrumpft. Beide Proben erscheinen optisch homogen.

Ergebnisse:

Um die Homogenität der Nanodiamantverteilung in den Kompositen zu überprüfen, wurden aus dem monolithischen Komposit sowohl am oberen als auch am unteren Ende des Zylinders eine Probe entnommen und mit Röntgenkleinwinkelstreuung analysiert. Während sich die Streukurven von Komposit und reiner Aerogel-Matrix (Referenz) deutlich in ihrer Form unterscheiden, zeigen die an den unterschiedlichen Enden der beiden Zylinder entnommenen Proben jeweils einen nahezu identischen Kurvenverlauf (Abbildung 7). Allerdings sind bei kleinen q -Werten sichtbare Abweichungen zu erkennen. Diese Effekte könnten durch lokale Änderungen der Porosität (z. B. durch ungleichmäßige Trocknung oder Quellen durch undefinierte Feuchteaufnahme) hervorgerufen werden.

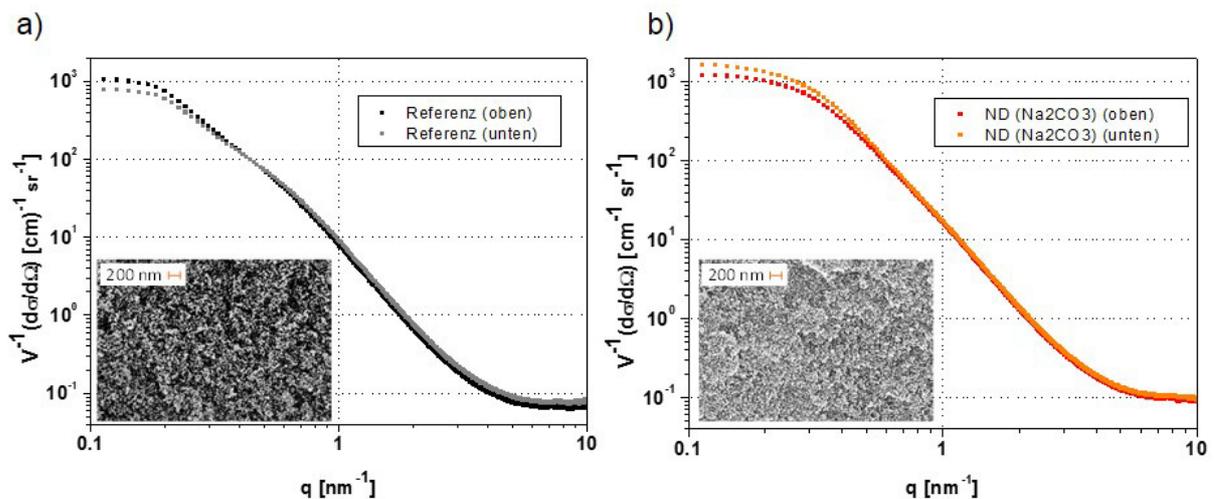


Abbildung 7: Streukurven aus Röntgenkleinwinkelstreuung für Proben, die am oberen bzw. unteren Ende eines monolithischen Aerogelzylinders entnommen wurden sowie eine REM-Aufnahme der entsprechenden Aerogelstruktur: a) für eine Referenzprobe ohne Nanodiamant, b) für ein RF-Aerogel mit ca. 4 Gew. % Nanodiamant, stabilisiert in Natriumcarbonat.

4.1.2 Infiltration von Nanodiamanten in Kohlenstoff-Aerogele

Ablauf der Arbeiten:

Kohlenstoff-Aerogele wurden im Zuge mehrerer Infiltrationszyklen mit Nanodiamant-Suspension (2,6 Gew. % ND) mit Nanodiamant beladen, nachdem in Vorversuchen der Bereich für geeignete Porengrößen der Aerogel-Matrix ermittelt worden war. Nach vier Infiltrationszyklen wurde für die am besten zugängliche Struktur eine Massenzunahme von knapp 60 Prozent erreicht.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 8 zeigen eine dichte Ausfüllung der etwa 140 nm großen Poren des Aerogelnetzwerkes.

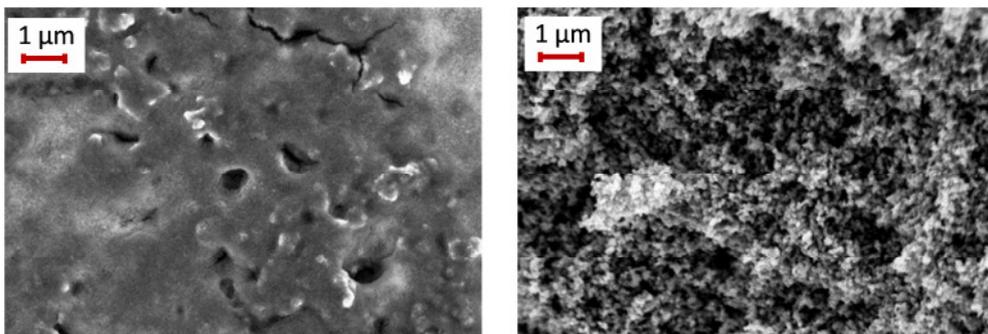


Abbildung 8: REM-Aufnahmen eines mit Nanodiamant-Suspension infiltrierten Kohlenstoff-Aerogels (links) und der zugehörigen reinen Kohlenstoff-Aerogelmatrix (rechts). Man erkennt deutlich eine Ausfüllung der Poren im infiltrierten Aerogel im Vergleich zur Referenz.

Bei größeren Strukturen ist eine Beschichtung der Primärpartikel festzustellen, jedoch keine Ausfüllung des porösen Netzwerkes, was sich auch in einer deutlich geringeren relativen Massenzunahme widerspiegelt.

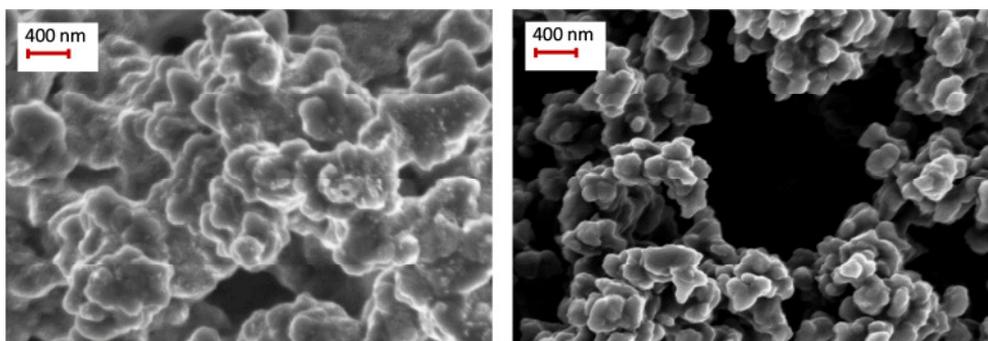


Abbildung 9: REM-Aufnahmen zeigen eine Nanodiamant-Beschichtung auf ca. 250 nm großen Primärpartikeln eines infiltrierten Kohlenstoff-Aerogels (links); zum Vergleich eine Referenzaufnahme ohne Nanodiamanten (rechts). Die Porengröße beträgt etwa 600 nm.

Ergebnisse:

Mittels zyklischer Voltammetrie (CV) wurden die nach der oben beschriebenen Methode hergestellten Komposite elektrochemisch charakterisiert (s. Abbildung 10). Hierbei zeigt sich,

dass die gravimetrische Kapazität der infiltrierte Kohlenstoff-Aerogele bei der größten Massenbeladung ca. 80 bis 90 Prozent des Wertes der Referenz ohne Nanodiamanten erreicht (s. Abbildung 10b). Dies belegt, dass der Nanodiamant elektrochemisch aktiv ist, da andernfalls eine geringere Kapazität zu erwarten wäre (s. graue Linie in Abbildung 10b). Durch die Infiltration der Nanodiamanten nach Abschluss der Netzwerkbildung muss allerdings davon ausgegangen werden, dass der Grad der Ankopplung an die Aerogelmatrix nur unvollständig ist und die so hergestellten Komposite daher nicht das volle Speicherpotential der Reinkomponenten erreichen.

Eine Bewertung des reinen Nanodiamant-Materials ist mit den zur Verfügung stehenden Methoden aktuell nicht möglich, da sich mechanisch stabile Binderelektroden aus Nanodiamanten nicht realisieren lassen.

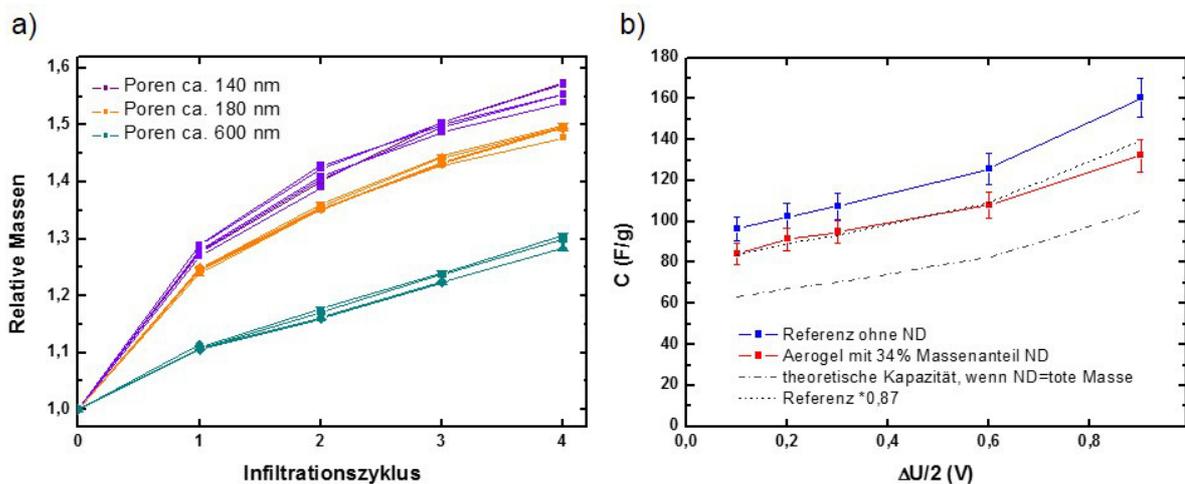


Abbildung 10: a) Relative Masse von Kohlenstoff-Aerogelscheiben mit unterschiedlichen Porengrößen nach Mehrfachinfiltration mit Nanodiamant-Suspension in Abhängigkeit des Infiltrationszyklus. b) Auf Gesamtmasse normierte Kapazität (bestimmt aus CV bei 1 mV/s) eines Kohlenstoff-Aerogels mit 34 % Massenanteil Nanodiamanten (rot) und einer Referenz gleicher Strukturgröße ohne Nanodiamanten (blau).

Eine zweite Versuchsreihe hatte das Ziel zu untersuchen, inwieweit sich die in bereits hergestellten Kompositen enthaltenen Nanodiamanten durch Hochtemperaturbehandlung in Nanozwiebeln konvertieren lassen.

Ablauf der Versuche:

Hierzu wurde eine Serie aus infiltrierte Kohlenstoff-Aerogelscheiben im Quarzrohrföfen bei einer Aufheizrate von 5°C/min für zwei Stunden einer Temperatur von 1500 °C ausgesetzt. Unerwarteter Weise war nach dem Ausschleusen der Proben ein grauer Belag auf der Oberfläche der Komposite erkennbar, wohingegen dieser auf den ebenfalls im Ofen befindlichen Referenzen ohne Nanodiamant fehlte. Elementaranalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zeigte große Mengen der Elemente Zirkon und Silizium. Diese sind auf der Probenoberfläche nicht gleichmäßig verteilt, sondern bilden voneinander abgegrenzte Domänen, was zu einem charakteristischen Muster führt (s. Abbildung 11).

Die Herkunft des Zirkons kann durch eine Verunreinigung der Nanodiamanten während des Malprozesses in der Zirkon-Kugelmühle erklärt werden. Der Nachweis von Zirkonspuren in einer getrockneten Nanodiamant-Suspension stützt diese Hypothese. Dagegen ist die starke Aufkonzentration des Zirkons von bis zu 40 Atomprozent an der Oberfläche überraschend. Vermutet wird ein Prozess, bei dem das Zirkon bei hohen Temperaturen zur Probenoberfläche diffundiert, wo eine Reaktion des aus der Probenhalterung entweichenden Siliziums katalysiert wird, welches sich in Folge mit dem Kohlenstoff zu Siliciumcarbid verbindet.

Eine Verwendung von siliciumfreien Probenhaltern (Graphitfolie) resultierte in einem Masseverlust (nur) der Komposite in Folge von Abbrand von über 90 Prozent (s. Abbildung 12a), wobei offensichtlich im Komposit gebundener Sauerstoff zu einer Oxidation führt.

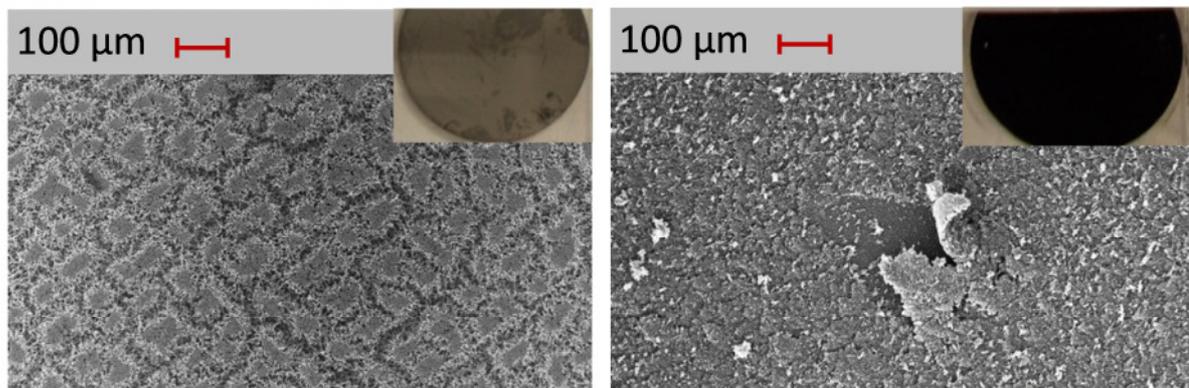


Abbildung 11: REM-Aufnahmen der Oberfläche von hochtemperaturbehandelten Kohlenstoff-Aerogelen: Auf Nanodiamant-infiltrierten Aerogelscheiben bildet sich ein grauer Belag mit zwei Domänen aus (links); die Vergleichsproben ohne Nanodiamant zeigen keine derartigen Charakteristika (rechts).

Ergebnisse:

Mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie konnten keine Nanozwiebeln nach der thermischen Behandlung der Komposite nachgewiesen werden. Zudem werden durch die Hochtemperatur-Behandlung die im Aerogel vorhandenen Mikroporen verschlossen [14]; deshalb kommt es zu einer drastischen Abnahme der massenspezifischen Kapazität gegenüber dem unbehandelten Komposit (Abbildung 12b). Etwaige positive Kompensationseffekte durch die eingebrachten Nanopartikel konnten dadurch nicht beobachtet werden. In der Summe wurde dieser Syntheseansatz daher letztendlich als ungeeignet für die Herstellung von Elektroden eingestuft.

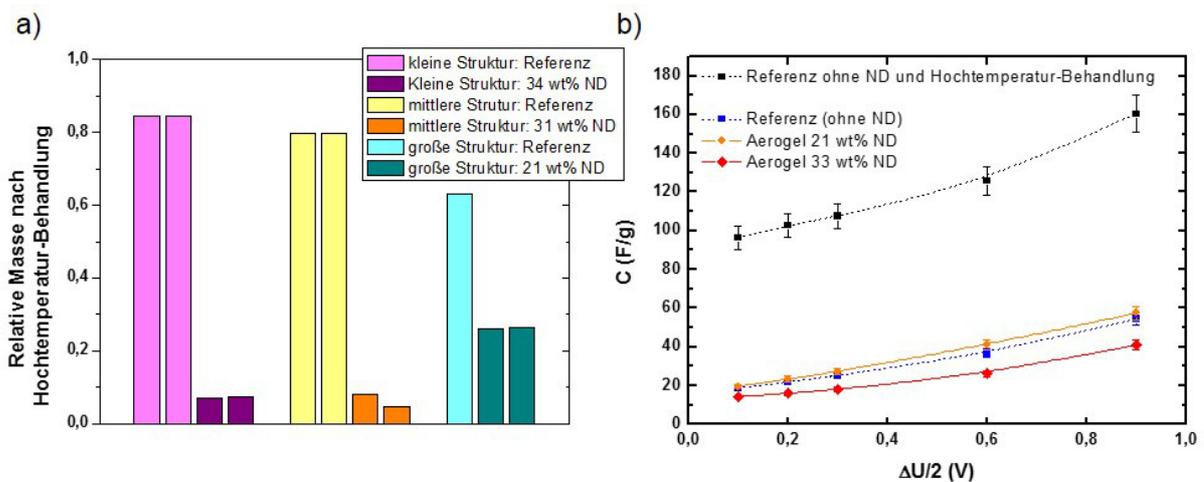


Abbildung 12: a) Massenabnahme von Kohlenstoff-Aerogelen verschiedener Strukturgrößen sowie mit und ohne Nanodiamanten bei Hochtemperaturbehandlung. b) Spezifische Kapazität aus CV (1 mV/s) für Hochtemperatur-behandelte Aerogele mit Nanodiamanten (ND) (rot, orange) und ohne ND (blau); zum Vergleich eine nicht Hochtemperatur-behandelte Referenz (schwarz).

4.2 Konvertierung von Nanodiamant in Kohlenstoff-Nanozwiebeln

Da es bisher nicht gelungen ist, in das Komposit eingebrachte Nanodiamantpartikel in situ in Kohlenstoff-Nanozwiebeln umzuwandeln, wurde intensiv an der Herstellung geeigneter Formulierungen von separat hergestellten Kohlenstoff-Nanozwiebeln gearbeitet. Dazu mussten zunächst geeignete Kohlenstoff-Nanozwiebeln (CNO) synthetisiert, ihre Oberfläche und die physikochemischen Eigenschaften charakterisiert werden. Dann wurden durch geeignete Oberflächenmodifizierungen stabile kolloidale Lösungen erzeugt, die für die Herstellung der Komposite eingesetzt werden konnten.

Ablauf der Arbeiten:

Die Herstellung der Kohlenstoff-Nanozwiebeln erfolgte in einem Röhrenofen unter Hochvakuum, der zu diesem Zweck aufgebaut wurde. Als Ausgangsmaterial dienten Detonationsdiamanten; diese wurden langsam, bei einem Druck von etwa 10^{-5} mbar, auf eine Temperatur von 1400°C erhitzt.

Zur Herstellung stabiler Suspensionen in Wasser aus hydrophoben Kohlenstoff-Nanozwiebeln wurden nach ersten Tests zwei Methoden genauer untersucht:

- Luftoxidation: Hierbei wurden Kohlenstoff-Nanozwiebeln, analog zu den Detonationsdiamanten, jeweils für eine Stunde bei Temperaturen von $400 - 725^{\circ}\text{C}$ oxidiert, und die Massenabnahme beobachtet.
- Säureoxidation: Hierbei wurden die CNOs Salpetersäure ausgesetzt. In einer Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Oxidationsdauer auf die Partikelgröße untersucht. Die erhaltenen Proben wurden unter anderem mit DLS und TEM-Mikroskopie vermessen. Eine Bestimmung der Oberflächenbelegung mit säurehaltigen Gruppen, die zur Stabilisierung in Wasser beitragen, wurde mithilfe der Böhm-Titration durchgeführt (s. u).

Zur Herstellung stabiler Suspensionen in Wasser aus hydrophoben Kohlenstoff-Nanozwiebeln wurden verschiedene Methoden getestet. So wurden zunächst kleine Mengen zur Steigerung der Hydrophilie mit Säuren-, Basen-, sowie Luftoxidation behandelt und anschließend ihre Stabilität in Wasser getestet. Dabei wurde insbesondere auf umweltfreundliche Techniken zur Hydrophilierung der Nanozwiebel-Oberfläche Wert gelegt.

Um die Skalierbarkeit des Verfahrens zu testen, wurde eine größere Menge oxidierten Kohlenstoff-Nanozwiebeln in der Rührwerkskugelmühle vermahlen. Untersucht wurden die erhaltenen Proben mit DLS und TEM-Mikroskopie.

Ergebnisse:

Die CNOs wurden in einem Ofen unter Vakuum bei 1400 °C für zwei Stunden erhitzt. Die so hergestellten Kohlenstoff-Nanozwiebeln wiesen in Farbe und physikalischem Verhalten die typischen chemischen und physikalischen Eigenschaften von CNOs auf. Hierbei ist vor allen Dingen die starke Hydrophobie zu nennen. Erste Versuche zur Stabilisierung von Kohlenstoff-Nanozwiebeln in wässrigem Medium wurden mit diesen Proben durchgeführt.

Untersuchungen dieser Proben mithilfe von TEM-Mikroskopie zeigten eine deutliche Schalenbildung, allerdings war die Umwandlung nicht vollständig, so wurden noch einzelne Diamantkerne gefunden, die von mehreren Schalen sp^2 -Kohlenstoff umgeben waren.

Diese Proben zeigen zwar das typische Verhalten von Kohlenstoff-Nanozwiebeln, allerdings ist nicht auszuschließen, dass sich das Material bei der Verarbeitung, sowie bei der späteren elektrochemischen Nutzung, anders verhält als vollständig graphitisierte CNOs. Auch ist die Reproduzierbarkeit bei einem so hergestellten Kern-Schale-Hybridmaterial nicht unbedingt gegeben. Deshalb wurde die Graphitisierungstemperatur um 100 °C auf 1500 °C Grad erhöht. Dadurch konnten nun Kohlenstoff-Nanozwiebeln erhalten werden, die keinen Diamantkern mehr besitzen.

Beide Materialien wurden zur Untersuchung der Stabilität in Wasser verwendet.

Eine Luftoxidation von Kohlenstoff-Nanozwiebeln bietet die gleichen Vorteile wie bei Detonationsdiamant, der Oxidationsprozess ist einfach steuerbar, geeignet für größere Mengen und die Behandlung erfolgt gleichmäßig. Die Kohlenstoff-Nanozwiebeln wurden zunächst in kleinen Portionen, analog zur Oxidation von Detonationsdiamant, mithilfe der Thermogravimetrischen Analyse untersucht (Abbildung 13). Im Gegensatz zu Diamant kommt hier jedoch erschwerend hinzu, dass die Reaktionskontrolle nicht über IR erfolgen kann, da die schwarzen Partikel sämtliche Strahlung absorbieren. Oxidationsversuche bei 425 °C, also analog zu Detonationsdiamant, führten zu keinerlei Veränderung der eingesetzten Probe, es kam zu keiner Veränderung der Masse, auch wurde die Stabilität in Wasser nicht verbessert.

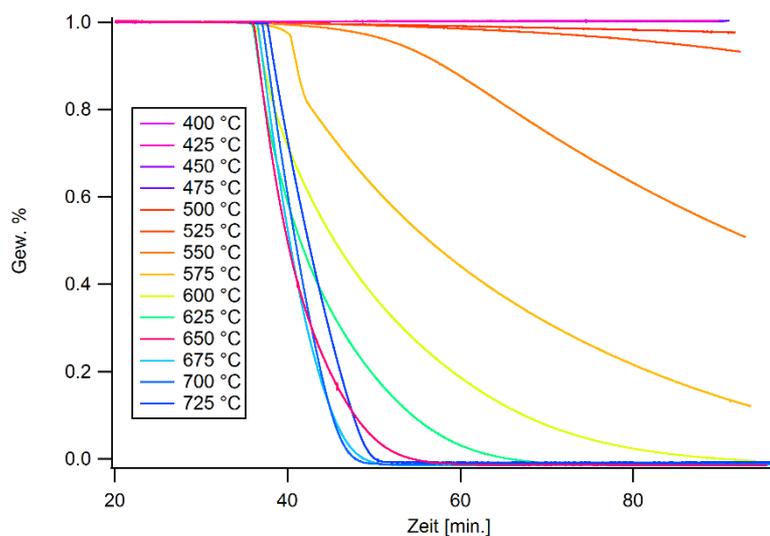


Abbildung 13: Oxidation von Kohlenstoff-Nanozwiebeln in Luftatmosphäre von 400 -725 °C.

Deshalb wurden Kohlenstoff-Nanozwiebeln in einem Temperaturbereich von 400 – 725 °C an Luftatmosphäre für jeweils eine Stunde oxidiert (Abbildung 13). Ihr Verhalten an Luft lässt sich in drei Bereiche einteilen: Bis 500 °C kommt es zu keinerlei Veränderung der Masse, die Kohlenstoff-Nanozwiebeln reagieren nicht mit dem vorhandenen Sauerstoff. Über 600 °C kommt es zu einer extrem schnellen und vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs.

Interessant für die Oberflächenmodifizierung mit Carboxylgruppen ist der dritte Bereich von 525 – 600 °C; eine Böhm-Titration (detaillierte Beschreibung der Methode in Kapitel 4.5) zeigte jedoch deutlich, dass es zu keiner nennenswerten Oberflächenbelegung mit Säuregruppen durch die Luftoxidation kommt (Tabelle 1). Auch führt die Oxidation zu keiner nennenswerten Stabilisierung der Partikel in Wasser.

Tabelle 1: Tabellarische Angabe der Oberflächenbelegung von luftoxidierten Kohlenstoff-Nanozwiebeln im Vergleich zu unbehandelten CNOs, bestimmt mit der Böhm-Titration.

	Phenolgruppen [mmol/g]	Lactongruppen [mmol/g]	Carboxylgruppen [mmol/g]
Kohlenstoff-Nanozwiebeln	0,022 ±0,031	-0,073 ±0,025	0,008 ±0,028
Luftoxidierte Kohlenstoff-Nanozwiebeln	0,207 ±0,062	0,027 ±0,029	0,012 ±0,007

Um eine möglichst gute Funktionalisierung zu gewährleisten, wurden Kohlenstoff-Nanozwiebeln für insgesamt 14 Tage in Salpetersäure refluxiert. Alle 48 Stunden wurde eine Probe entnommen und aufgearbeitet. Abbildung 14a zeigt den Verlauf der Partikelgrößen während der Oxidation.

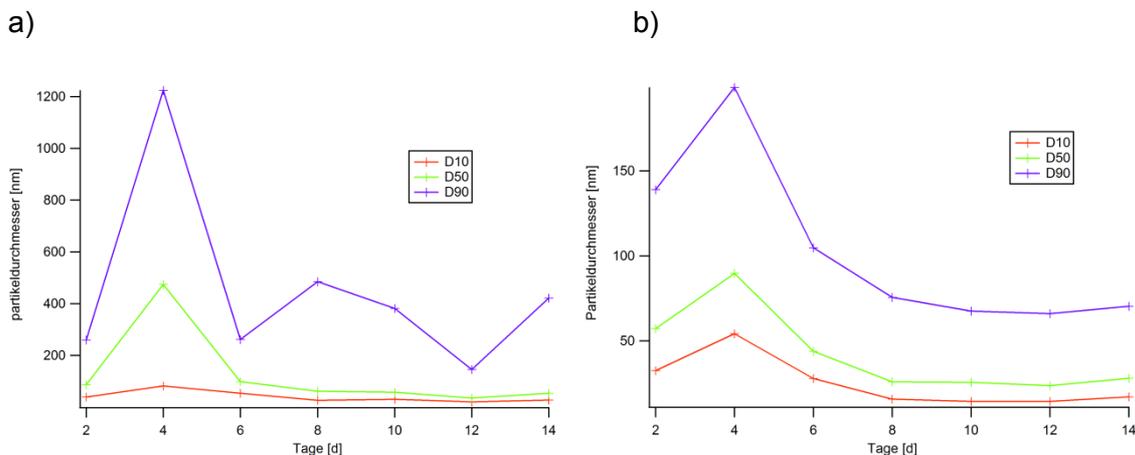


Abbildung 14: Partikelgrößen oxidierten Kohlenstoff-Nanozwiebeln a) in Abhängigkeit der Oxidationsdauer. b) Proben, die nach der Oxidation bei 5000 upm für 15 Minuten zentrifugiert wurden.

Es zeigt sich, dass die Funktionalisierung nicht nur zu einer Stabilisierung der Partikel in polaren Lösemitteln führt, sondern ab einer Dauer von sechs Tagen auch zu einer Zerkleinerung der Aggregate. Die gesamte Suspension hat eine durchschnittliche Partikelgröße von 100 nm. Diese beinhaltet auch größere Aggregate, die nicht aufgebrochen werden können. Diese können jedoch, wie Abbildung 14b zeigt, durch eine langsame Zentrifugation bei 5000 upm abgetrennt werden. Hierdurch kann die durchschnittliche Partikelgröße nach acht Tagen auf ca. 30 nm gesenkt werden. Auch liegen praktisch alle Partikel unter 100 nm.

Die hier gezeigte Behandlung ist eine kosteneffiziente und einfache Alternative zur Deagglomeration mithilfe von Mahl- oder Ultraschall-Behandlung.

Eine Böhm-Titration zur Bestimmung der Oberflächengruppen wurde zwar durchgeführt, allerdings sind die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse nicht plausibel, da negative Werte auftreten. Die Ursache hierfür muss noch abschließend geklärt werden.

Tabelle 2: Tabellarische Angabe der Oberflächenbelegung von säureoxidierten Kohlenstoff-Nanozwiebeln im Vergleich zu unbehandelten CNOs, bestimmt mit der Böhm-Titration.

	Phenolgruppen [mmol/g]	Lactongruppen [mmol/g]	Carboxylgruppen [mmol/g]
Kohlenstoff-Nanozwiebeln	0,022 ±0,031	-0,073 ±0,025*)	0,008 ±0,028
Oxidierte Kohlenstoff-Nanozwiebeln	-0,139 ±0,021*)	0,115 ±0,062	0,047 ±0,036

*) Im Rahmen der Messgenauigkeit kann ein sehr geringer negativer Wert ermittelt werden, der physikalisch keine Bedeutung hat (nur die Nichtexistenz der Gruppen wird gezeigt, allerdings scheinen weitere Prozesse die Titration zu stören)

Eine mögliche Ursache für die unerwarteten Ergebnisse der Böhm-Titration könnte die durchgeführte Aufreinigung durch Neutralisation mit Base sein. Hierdurch werden sehr viele auf der Oberfläche befindliche Säuregruppen in ihre Salzform überführt. Als Folge davon können durch die Böhm-Titration keine nennenswerten sauren Oberflächengruppen nachgewiesen werden, obwohl die säureoxidierten Kohlenstoff-Nanozwiebeln im Vergleich zum Ausgangsmaterial oder den luftoxidierten CNOs sehr stabil in Wasser sind, was der Salzbildung auf der Oberfläche zuzuschreiben ist und durchaus erwünscht ist.

Neben der Säureoxidation mit langer Dauer wurde eine verkürzte Oxidation mit anschließender Vermahlung untersucht.

Die bei 1400 °C hergestellten und durch 48-stündige Salpetersäurebehandlung stabilisierten Kohlenstoff-Nanozwiebeln wurden für erste Versuche zur Deagglomeration verwendet. Hierfür wurde die Suspension in der Rührwerkskugelmühle zunächst für jeweils 15 Minuten bei verschiedenen Geschwindigkeiten vermahlen.

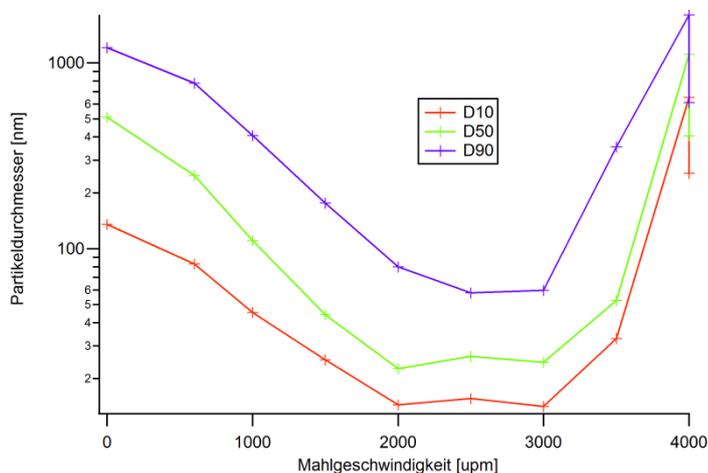


Abbildung 15: Partikelgrößen in Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Rührwerkskugelmühle.

Abbildung 15 zeigt die Veränderung der Partikelgröße als Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit des Mahlwerks. Es zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme der Aggregatsgröße, bis zwischen 2000 und 3000 upm ein Minimum erreicht wird. Ab 3000 upm vergrößern sich die Partikel wieder. Außerdem entfärbt sich die Probe von tiefschwarz hin zu einer farblosen Flüssigkeit. Durch die großen Kräfte innerhalb der Mühle werden die Kohlenstoff-Nanozwiebeln möglicherweise zu farblosen Carbon Nanodots umgewandelt, während sich die noch vorhandenen Diamantkerne als graue Schicht an die Zirkonoxid-Mahlkörper anlagern und im Mahlraum verbleiben. Daher ist eine Mahlgeschwindigkeit oberhalb von 3000 upm und der damit verbundene Energieeintrag in die Rührwerksmühle als schädlich für die Herstellung von vermahlenden Nanozwiebeln anzusehen.

Als nächstes wurde die Auswirkung der Mahldauer untersucht; hierzu wurde die Partikelgröße bei einer konstanten Geschwindigkeit von 2000 Umdrehungen pro Minute für bis zu zwei Stunden untersucht. Alle 15 Minuten wurden Proben entnommen.

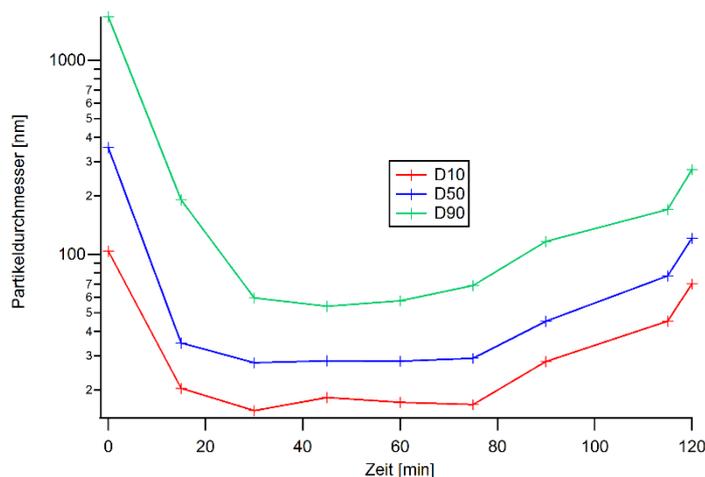


Abbildung 16: Partikelgrößen in Abhängigkeit der Vermahlungsdauer in der Rührwerkskugelmühle (Vermahlungsgeschwindigkeit 2000 upm).

Abbildung 16 zeigt deutlich, dass nach dem Durchlaufen eines Minimums die Partikelgröße wieder zunimmt. Die kleinstmögliche Partikelgrößen-Verteilung wird bei einer Mahldauer zwischen 30 und 45 Minuten erreicht.

4.3 Einbringung von Kohlenstoff-Nanozwiebeln in Komposite

Mit den erhaltenen stabilen kolloidalen Lösungen von Kohlenstoff-Nanozwiebeln werden derzeit die bereits beschriebenen und erprobten Syntheserouten der Eingelierung und Infiltration analog zur Kompositherstellung mit Nanodiamanten verfolgt (vgl. Abbildung 3).

Eine erste Versuchsreihe zur Eingelierung von Nanozwiebeln führte auf Grund des zusätzlich eingebrachten Katalysators (Stabilisierung in Na_2CO_3) zu einer so starken Reduzierung der Strukturgröße in den resultierenden Kompositen, dass diese bei der anschließenden Trocknung in Folge von Schrumpfung zerrissen. Deshalb können solche Nassgele nur mittels überkritischer Trocknung in weiter verarbeitbare und elektrochemisch charakterisierbare Trockengele überführt werden.

Erfolgreicher verlief die Route über Infiltration in das bereits hergestellte Aerogel: durch Mehrfach-Infiltration mit kolloidalen Lösungen der Nanozwiebeln sind hierbei prinzipiell nahezu beliebige Konzentrationen an Nanopartikeln einstellbar, der limitierende Faktor ist lediglich die Zeitdauer und das zur Verfügung stehende Porenvolumen. Solche Komposite mit etwa fünf Prozent Massenzunahme werden elektrochemisch charakterisiert; durch Fortführung der Mehrfachinfiltration können höhere Beladungen realisiert werden.

4.4 Modifizierung der Oberfläche von Kohlenstoff-Nanomaterialien mittels Ozonierung

Motivation und Grundlagen

Ein kritischer Schritt zur Herstellung der Aerogel-basierten Superkondensatoren ist die effektive Aufnahme der Nanodiamantpartikel bzw. -onions in die Aerogelmatrix. Die bisherigen Ergebnisse legten nahe, dass eine effiziente Oxidation eine vielversprechende Möglichkeit zur Verbesserung der Interaktion mit der Matrix und auch zur Erhöhung der Zahl der ladungstragenden Stellen in den Nanopartikeln sein sollte. Um nun zu untersuchen, ob die Erzeugung hydrophiler Gruppen auf der Aerogeloberfläche die Aufnahmefähigkeit gegenüber Nanopartikel beeinflusst, wurde versucht durch Behandlung der Aerogele und verschiedener Kohlenstoffnanomaterialien mit Ozon hydrophile Gruppen auf deren Oberfläche zu generieren und anschließend die Partikel Aufnahme zu vergleichen.

Die Ozonbehandlung ist eine etablierte Methode, um graphitisches Material zu oxidieren [18]. Shenderova *et al.* konnten nachweisen, dass durch Ozonierung von Nanodiamant Säure- und Anhydridgruppen auf der Oberfläche generiert werden [19,20], welche die Hydrophilie von Kohlenstoffnanomaterialien deutlich erhöhen.

Aufbau



Abbildung 17: Laboraufbau zur Ozonierung in einem Röhrenofen.

Der Ozonisator (OZ 502/10, Fischer Technology) wurde mit 90 W und einem Durchfluss von 2 Liter Luft pro Minute betrieben. Der Durchfluss wurde mittels einer handelsüblichen elektrischen Pumpe erzeugt. Die Luft wurde über ein U-Rohr mit Orangegel vorgetrocknet. Das Ozon wurde über Teflonschläuche in ein Quarzrohr, in welchem die Ozonbehandlung stattfand, geleitet. Das Quarzrohr wurde über einen Röhrenofen beheizt (Abbildung 17). Im Anschluss wurde das Ozon über einen Wasserkühler gekühlt und das nicht abreagierte Ozon durch in einer Waschflasche mit Hilfe einer konzentrierten Natriumthiosulfatlösung deaktiviert. Die effektive Ozonmenge wurde titrimetrisch überprüft und betrug 2.04 g h^{-1} .

Probenpräparation und Durchführung

Der kolloidale Diamant wurde auf einen Glasobjektträger (10 mm x 10 mm) aufgetropft und bei 130 °C bei Normaldruck getrocknet. Anschließend wurde der Objektträger in die Mitte des Quarzrohres platziert und auf die jeweilige Temperatur erhitzt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde Ozon durch die Apparatur geleitet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Ozonisator ausgeschaltet und die Apparatur auf Raumtemperatur abgekühlt.

Ergebnisse:

Ozonbehandlung von mechanisch deagglomeriertem Detonationsnanodiamant (DND)

Um die idealen Bedingungen für die Oxidation von Kohlenstoffmaterialien mit Ozon zu definieren wurden sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Dauer variiert. Zur Charakterisierung der Nanodiamantoberfläche wurde FT-IR-Spektroskopie angewandt, da Säure- und Anhydridgruppen charakteristische Carbonylschwingungsbanden zwischen 1700 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} besitzen.

Tatsächlich konnten nach Auswertung der IR-Spektren (Abbildung 18a) deutliche Veränderungen im besagten Energiebereich festgestellt werden. Bereits nach 2 h Ozonbehandlung trat eine prominente Bande bei 1750 cm^{-1} auf, welche Carboxylgruppen zugeordnet werden kann. Eine Verdopplung der Reaktionsdauer bewirkte weder eine Verschiebung noch eine Veränderung der relativen Intensität der Carboxylschwingungsbande. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 300 °C bzw. auf 400 °C konnte jedoch eine deutliche Verschiebung der Carbonylschwingungsbande auf 1775 cm^{-1} bzw. 1836 cm^{-1} beobachtet werden. Dies ist auf die gewünschte Bildung von Anhydridgruppen auf der Diamantoberfläche zurück zu führen. In Raman-Spektren (Abbildung 18b) werden ebenfalls Änderungen offensichtlich, welche auf die Ozonierung zurückzuführen sind. Im Raman-Spektrum des Ausgangsdiamanten ist eine Bande bei 1580 cm^{-1} erkennbar, welche u. a. auf überlappende Raman-Signale von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff, Hydroxyl- und Carboxylgruppen resultiert [21]. Nach der Ozonbehandlung verschiebt sich diese hin zu 1640 cm^{-1} , da vermehrt überlappende Raman-Signale der Anhydridgruppen an Bedeutung gewinnen.

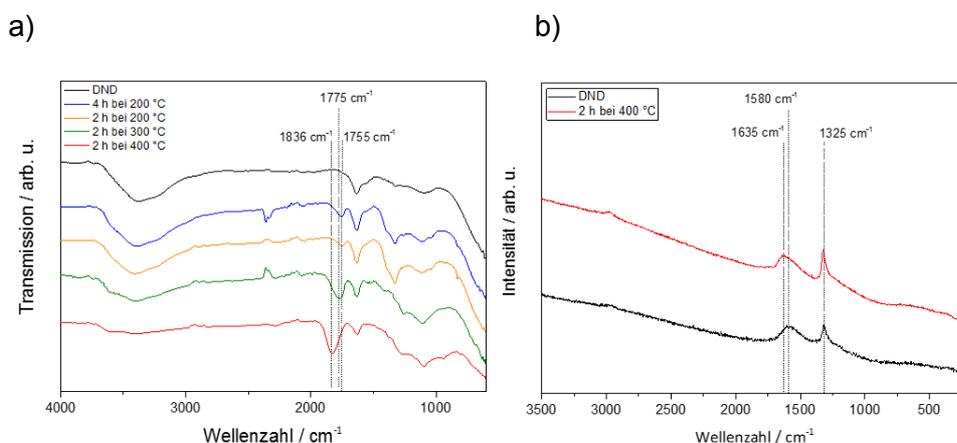


Abbildung 18: a) Infrarotspektren von Detonationsdiamant vor und nach Ozonierung bei verschiedenen Temperaturen und Dauern; b) Ramanspektren von Detonationsdiamant vor und nach Ozonierung bei verschiedenen Temperaturen und Dauern.

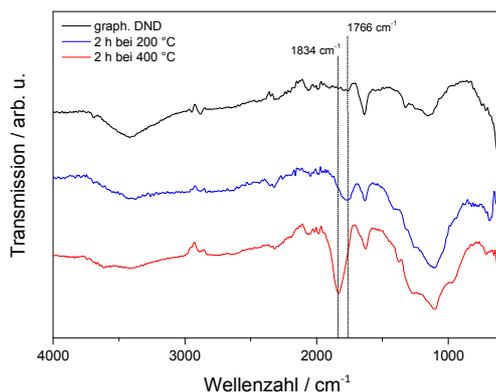
Im Folgenden wurde untersucht, ob, und in welchem Umfang, die Methode auch auf andere Kohlenstoffmaterialien übertragen werden kann.

Ozonbehandlung von oberflächengraphitisiertem DND (graph DND)

Der oberflächengraphitisierte DND wurde dargestellt, indem kommerziell erhältlicher DND für 2 h im Vakuum auf 750 °C erhitzt wurde.

Bei der Ozonbehandlung von Diamanten konnte der gleiche Trend wie bei der Ozonbehandlung von deagglomeriertem DND beobachtet werden. Auch tritt nach zweistündiger Ozonierung im IR-Spektrum (Abbildung 19a) eine Schwingungsbande im mittleren Carbonylschwingungsbereich, hier bei 1766 cm⁻¹, auf. Diese verschiebt sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1834 cm⁻¹. Im Raman-Spektrum (Abbildung 19b) konnte im Anschluss an Ozonbehandlung bei 400 °C eine Verschiebung des Signals bei 1580 cm⁻¹ hin zu 1631 cm⁻¹ beobachtet werden.

a)



b)

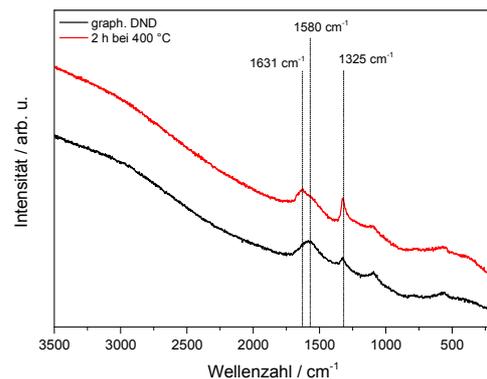


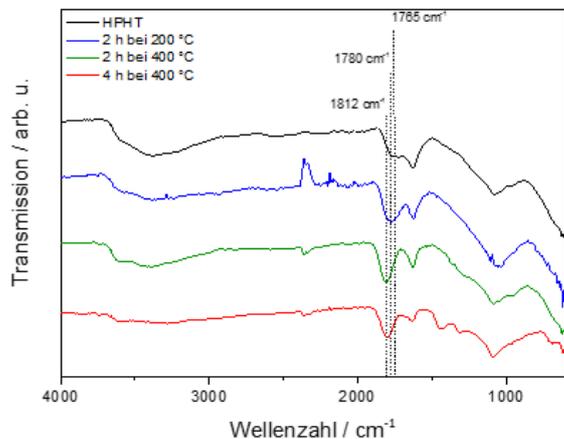
Abbildung 19: a) Infrarot-Spektren von graphitisiertem Nanodiamant vor und nach Ozonierung; b) Raman-Spektren von graphitisiertem Nanodiamant vor und nach Ozonierung.

Ozonbehandlung von HPHT-Diamant

Die Ozonierung von kommerziell erhältlichem nanoskaligem HPHT-Diamanten erfolgte zunächst auf analoge Weise zur Ozonierung der Detonationsdiamantproben. Im IR-Spektrum (Abbildung 20a) des unbehandelten HPHT-Diamant war im Carbonylschwingungsbereich eine Bande bei 1765 cm⁻¹ zu erkennen, da die Diamantpartikel bereits vom Hersteller einer oxidativen Behandlung unterzogen wurde. Im Zuge der Ozonbehandlung war eine Verschiebung dieser Bande hin zu 1780 cm⁻¹ bzw. 1812 cm⁻¹ bei zweistündiger Ozonierung bei 300 °C bzw. bei 400 °C zu beobachten. Im Raman-Spektrum (Abbildung 20b) war die Schwingungsbande bei 1580 cm⁻¹, die hauptsächlich sp²-Kohlenstoff zuzuordnen ist, nach 2 h Ozonbehandlung bei 400 °C intensitätsschwächer, aber immer noch präsent. Durch vier-

stündige Ozonbehandlung trat diese Raman-Bande überhaupt nicht mehr auf, was auf eine vollständige Entfernung des sp^2 -Kohlenstoffs hindeutet.

a)



b)

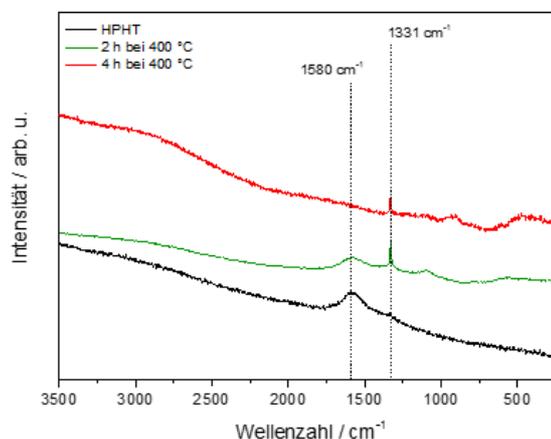


Abbildung 20: a) Infrarot-Spektren von HTHP-Nanodiamant vor und nach Ozonierung; b) Raman-Spektren von HTHP-Nanodiamant vor und nach Ozonierung.

Ozonierung von Kohlenstoff-Aerogelen

Im Folgenden wurde untersucht, ob sich die an Diamant erfolgreich angewandten Ozonierungsmethoden auch auf Kohlenstoff-Aerogele anwenden lässt. Da diese in Form von 1 mm dicken Scheiben vorlagen, wurden sie direkt ohne Objektträger in der Quarzglasröhre platziert. Auf Grund der sehr starken Lichtabsorption der Aerogele im sichtbaren und IR-Spektralbereich konnten nach der Ozonbehandlung keine aussagekräftigen IR-Spektren aufgenommen werden. Die Raman-Spektren zeigten nach der Ozonierung keine Veränderungen. Eine Quantifizierung der sauerstoffhaltigen Gruppen vor und nach der Ozonierung ermöglicht eine Böhm-Titration (s. u.), die für die Kohlenstoffnanomaterialien gute Erfolge gebracht hat.

4.5 Quantifizierung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen

Zur Bestimmung der auf der Oberfläche vorhandenen Gruppen bietet sich die Böhm-Titration an [22]. Die Vorteile gegenüber der IR-Spektroskopie liegen zum einen in der Möglichkeit die einzelnen Gruppen zu quantifizieren, zum anderen ist sie bei den Kohlenstoff-Nanozwiebeln die einzige Möglichkeit, eine Aussage über die Oxidation zu treffen, da die starke Absorption eine Messung per Infrarotspektroskopie unmöglich macht.

Sauerstoff kann auf der Partikeloberfläche in verschiedenen funktionellen Gruppen vorliegen. Diese sind aus der organischen Chemie hinlänglich bekannt. Unterscheiden kann man grob nach Carboxylgruppen und ihren Derivaten wie Carboxylanhydriden, Lactolen und Lactonen, sowie Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen mit phenolischem Charakter. Bei der Titration macht man sich die unterschiedlichen Säurestärken der verschiedenen Gruppen zunutze.

Während Natriumhydroxid mit allen Brønsted-Säuren, also auch den phenolischen Hydroxylgruppen, reagiert, werden letztere von der schwächeren Base Natriumcarbonat nicht mehr neutralisiert. Bei einer anschließenden dritten Titration mit der schwachen Base Natriumhydrogencarbonat reagieren dann nur noch die Carbonsäuren.

Hiermit lassen sich im Vergleich zur Infrarotspektroskopie die einzelnen funktionellen Gruppen auch quantifizieren.

Ablauf der Arbeiten:

Um mit der Literatur möglichst kompatible Messungen zu erhalten und systematische, wie methodische, Fehler zu vermeiden, wurde bei der Durchführung so weit wie möglich nach der Methode von Böhm *et. al.* gearbeitet [22]. Auch die Titration von Kohlenstoff-Nanozwiebeln lehnt sich an dieses Verfahren an [23]. Zusätzlich wurden auch die Anmerkungen und Hinweise von Oickle und Goertzen *et al.* berücksichtigt [24,25], die sich um eine Standardisierung des Verfahrens bemüht haben.

Ergebnisse:

Neben der qualitativen Bestimmung der Oberflächengruppen durch IR-Spektroskopie, ist auch die quantitative Bestimmung sehr interessant. Hierfür wurde die Methode der Böhm-Titration etabliert, die besonders im Hinblick auf die Kohlenstoff-Nanozwiebeln von Bedeutung ist, da dies die einzige Möglichkeit ist, Aussagen über deren Oberflächenbelegung zu treffen.

In Tabelle 3 sind die erhaltenen Oberflächenbelegungen in mmol/g zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Böhm-Titrations für verschieden behandelte Detonationsdiamanten.

	Phenolgruppen [mmol/g]	Lactongruppen [mmol/g]	Carboxylgruppen [mmol/g]
Detonationsdiamant	0,043 ±0,098	-0,045 ±0,040	0,221 ±0,013
graphitisierter DND	0,134 ±0,016	-0,034 ±0,093	-0,055 ±0,057
oxidierter Detonationsdiamant	0,083 ±0,026	0,040 ±0,026	0,496 ±0,109
graphitisierter und oxidierter DND	0,071 ±0,110	0,019 ±0,056	0,457 ±0,063

Hierbei zeigte sich, dass es kaum Unterschiede bei den Phenol- oder Lactongruppen gibt, sie sind nur sehr wenig auf der Oberfläche vorhanden und ihre Menge verändert sich auch durch die verschiedenen Behandlungen kaum.

Sehr unterschiedlich verhielten sich jedoch die Carboxylgruppen. Auf dem Ausgangsmaterial befand sich schon eine beträchtliche Menge an Säuregruppen (0,221 mmol/g); diese Menge konnte durch die Luftoxidation bei 425 °C mehr als verdoppelt werden.

Wie zu erwarten waren auf graphitisierendem Diamant keine Säuregruppen vorhanden. Die bereits auf dem Diamanten befindlichen Gruppen wurden durch das Ausheizen im Vakuum entfernt.

Ebenso ist erkennbar, dass es keinen Unterschied macht, ob Diamant oder graphitisierter Diamant für die Oxidation eingesetzt wurde: in beiden Fällen bildeten sich ca. 0,5 mmol Carboxylgruppen pro Gramm Kohlenstoffmaterial. Dies lässt darauf schließen, dass mit der beobachteten Belegung ein Maximum erreicht wurde, das durch die zugänglichen Anbindungsstellen bestimmt wird.

5 Fazit und Ausblick

In diesem Projekt wurde die Herstellung und Optimierung kohlenstoffbasierter Nanoadditive für die Herstellung von Kompositelektroden für Superkondensatoren vorangetrieben und wesentliche Fortschritte bei der homogenen Einbringung verschieden terminierter und dispergierter Nanodiamantmaterialien erzielt. Darüber hinaus wurde die Herstellung Kohlenstoff-Nanozwiebeln aus Nanodiamant erfolgreich realisiert und umfangreiche Versuche zur Terminierung/Modifizierung der Oberfläche sowie zur Einbringung dieser Additive in die Komposite unternommen.

Neben dem Verfahren zur Einbringung der Nanodiamanten und Kohlenstoffzwiebeln bei der nasschemischen Synthese der Resorcin-Formaldehyd-Aerogele vor dem Sol-Gel-Übergang wurde auch die nachträgliche Infiltration des porösen Aerogel-Netzwerkes in den Fokus gerückt. Hierbei konnten deutlich höhere Nanodiamant- und Nanozwiebel-Konzentrationen im Komposit erreicht werden.

Da sich im Lauf des Projektes einige unerwartete Fragen, wie z. B. nach dem Einfluss der Oberflächenterminierung auf die Kolloidstabilität der Nanodiamanten und auf die Dispergierbarkeit der Nanozwiebeln ergeben hatten, wurden diese Aspekte intensiv bearbeitet. Es konnten dabei erfolgreich Systeme entwickelt werden, die unter den technologischen Anforderungen der Kompositsynthese stabil sind und homogen eingebracht werden können. Dabei stellte sich eine stark oxidierte Nanopartikeloberfläche als am besten geeignet heraus. Mehrere Methoden, die sowohl in wässriger Phase als auch direkt aus der Gasphase heraus die Oxidation induzieren, wurden getestet.

Zur korrekten Evaluierung der Oxidation der Materialoberflächen wurden Böhm-Titrationen durchgeführt. Die Methode wurde hierzu in der Arbeitsgruppe etabliert und für die Verwendung auf Nanodiamant und Kohlenstoffzwiebeln angepasst. Mithilfe dieser Methode lassen sich Art und Menge der vorhandenen sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen bestimmen.

Die funktionellen Oberflächengruppen der Kohlenstoff-Strukturen sind entscheidend für die Wechselwirkung mit Elektrolyt-Ionen bei der Ladungsspeicherung. Eine Charakterisierung dieser Oberflächengruppen in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur stellte einen wichtigen Schritt zum Verständnis der Interaktion der verwendeten Materialsysteme dar. Bisher konnten Ergebnisse mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie und Böhm-Titration erhalten werden. Zusätzlich wäre die Messung mittels temperaturprogrammierter Desorption mit Massenspektrometrie (TPD-MS) sinnvoll. Die Ergebnisse sollten mit den bereits durchgeführten Messungen verglichen werden. Mit elektrochemischen Messungen wurde erfolgreich demonstriert, dass die eingebrachten Nanoadditive elektrochemisch aktiv sind und zur Verbesserung der Energiespeicherung genutzt werden können.

Für die Herstellung von Kompositen aus Kohlenstoff-Aerogelen und Nanodiamanten bzw. Nanozwiebeln stehen bereits drei Syntheserouten zur Verfügung: Zum einen die Einbringung der durch Hochtemperaturbehandlung erzeugten und in Lösungsmittel dispergierten Nanopartikel vor dem Sol-Gel-Übergang oder durch nachträgliche Infiltration entweder in das native organische oder in das bereits fertiggestellte Kohlenstoff-Aerogel.

In der Zukunft können nun die im Projekt erzeugten neuartigen Elektrodenmaterialien zur Fertigung des Prototyps einer Speicherzelle mit dem neuen Elektrodenmaterial verwendet werden und somit die Eignung in der praktischen Anwendung untersucht werden. Hierzu sind verschiedene Konstruktionsansätze verfügbar.

6. Publikationen aus dem Projekt

Journalartikel

In Vorbereitung:

- Dispersion of surface modified nanodiamond in resorcin-formaldehyde gels
- The oxidation of nanodiamond surfaces probed by Böhm titration
- Composites of carbon aerogels with carbon nanooxions

Konferenzbeiträge

Eingereichter Abstract für die Tagung Hybrid Materials in Lissabon, Portugal, 6.-10. März 2017

Electrical storage properties of nanodiamonds and nanooxions in carbon composites

MRS Fall Meeting 2016, Boston (USA), Symposium: EM12: Diamond Electronics, Sensors and Biotechnology-Fundamentals to Applications:

Angenommener Vortrag: Composites based on nanodiamonds and carbon xerogels for electrode applications

Jahrestagung NanoCarbon 2016 in Wuerzburg (23.-24.02.2016)

Vortrag: Composites based on nanodiamonds and carbon xerogels for electrode applications

Pressemitteilungen

Supercaps with Diamonds

Pressemitteilung auf Fakultätswebseite der Fakultät für Chemie und Pharmazie, 05.12.2013

Nano-Forschung aus Würzburg für die Umwelt

Pressemitteilung auf Universitätswebseite am 03.12.2013, 11:13 Uhr

Danksagung

Wir danken der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Lehmann am Institut für Organische Chemie für die Unterstützung bei der Durchführung der SAXS-Messungen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Materials*, 7 (2008) 845-854.
- [2] J. R. Miller, A.F. Burke, *Interface*, (2008) 53-57.
- [3] H. S. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C.Q. Tan, Y. L. Li, Y. L. Ding, *Progress in Natural Science*, 19 (2009) 291-312.
- [4] R. Kotz, M. Carlen, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2483-2498.
- [5] I. Kovalenko, D. G. Bucknall, G. Yushin, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 3979-3986
- [6] J.-C. Arnault, H. Girard, T. Petit, Production of graphitic nanomaterials in the form of carbon onions and their use in supercapacitors, *PCT Int. Appl.* (2014), WO 2014199084 A1 20141218.
- [7] O. Mykhailiv, M. Imierska, M. Petelczyc, L. Echegoyen, M. E. Plonska-Brzezinska, *Chemistry - A European Journal* 21 (2015) 5783-5793.
- [8] N. Jaeckel, D. Weingarh, M. Zeiger, M. Aslan, I. Grobelsek, V. Presser, *Journal of Power Sources* 272 (2014) 1122-1133.
- [9] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic Publishers/ Plenum Press, New York, 1999.
- [10] K. Kinoshita, *Carbon- Electrochemical and physicochemical properties*, Wiley-Interscience-Publication, 1988.
- [11] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [12] A. Burke, *Journal of Power Sources*, 91 (2000) 37-50.

- [13] R. W. Pekala, *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 3221-3227.
- [14] M. Wiener, *Synthese und Charakterisierung Sol-Gel-basierter Kohlenstoff-Materialien für die Hochtemperatur-Wärmedämmung*, Dissertation, Physikalisches Institut, ZAE Würzburg, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2009.
- [15] A. Krüger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk, L. Lu, *Physica Status Solidi (a)* 204 (2007) 2881-2887.
- [16] A. Krüger, M. Ozawa, F. Kataoka, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Ya. Vul', E. Osawa, *Carbon* 43 (2005) 1722-1730.
- [17] A. Krueger, D. Lang, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 890-906.
- [18] H. Valdés, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, C. A. Zaror, *Langmuir* 18 (2002) 2111-2116.
- [19] G. Cunningham, A. M. Panich, A. I. Shames, I. Petrov, O. Shenderova, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 650-654.
- [20] O. Shenderova, A. Koscheev, N. Zaripov, I. Petrov, Y. Skryabin, P. Detkov, S. Turner, G. Van Tendeloo, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 9827-9837.
- [21] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 273-279.
- [22] H.-P Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angewandte Chemie International Edition in English* 3 (1964) 669-677.
- [23] M. E. Plonska-Brzezinska, A. T. Dubis, A. Lapinski, A. Villalta-Cerdas, L. Echevoyen, *Chem Phys Chem* 12 (2011) 2659-2668.
- [24] S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, H. A. Andreas, *Carbon* 48 (2010) 1252-1261.
- [25] A. M. Oickle, S. L. Goertzen, K. R. Hopper, Y. O. Abdalla, H. A. Andreas, *Carbon* 48 (2010) 3313-3322.
- [26] M. Wiener, G. Reichenauer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 203 (2014) 116-122.