

Nachhaltige Elektrodenmaterialien durch Hydrothermale Karbonisierung

Kennziffer: 3369

Antragssteller: Dr. Sylvia Reiche

Einleitung:

Kohlenstoff bildet ein preisgünstiges Elektrodenmaterial, welches in großer Strukturvielfalt vorkommt. Seine hohe elektrische Leitfähigkeit führt zu einer breitgefächerten Einsatzfähigkeit in Elektroden für verschiedene Anwendungen, wie der Anode der Lithiumionenbatterie^[1] oder die rotierende Glaskohlenstoffelektrode für die Cyclovoltammetrie^[2]. Unsere Forschung befasst sich mit der Herstellung von Kohlestoffelektroden auf Basis erneuerbarer Rohstoffe, wie Glucose, Cellulose oder gar Holzspänen. Für den kontrollierten Aufbau funktionaler Kohlenstoffstrukturen ist ein Prozessverständnis der hydrothermalen Umsetzung von Glucose, als Basisbaustein cellulosehaltiger Biomasse, essentiell.

Zielsetzung des Projektes:

Ziel des Projektes ist die Erarbeitung von Methoden zur Prozesskontrolle und Verfolgung des Reaktionsfortschritts der Hydrothermalen Karbonisierung (engl. Hydrothermal Carbonization, HTC) von Glucose, als Modelpräkursor Cellulose-basierter Biomasse. Unter Nutzung komplementärer Analysemethoden zur quantitativen Erfassung von Nebenprodukten und Strukturaufklärung der synthetisierten Kohlenstoffe soll zur Aufklärung der Reaktionswege und dem mechanistischen Verständnis der Kohlenstoffsynthese beigetragen werden.

Ergebnisse der Förderperiode:

Zunächst wurde ein Konzept zur Prozessverfolgung auf Basis verschiedener analytischer Methoden entwickelt. Mit der Aufzeichnung von Prozessparametern, wie Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck (**Abbildung 1**), können mittels Software unterstützter Autoklavensteuerung die Grundlagen für die reproduzierbare Materialsynthese gelegt werden. Für das Experiment wurden 800 ml einer 10 Gew%-igen Glucoselösung bei 400 U/min Rührgeschwindigkeit auf 220°C erhitzt. Nach leichtem Überschwingen von 7°C bei Erreichen der Reaktionstemperatur, konnte diese kontrolliert konstant gehalten werden. Leichte Schwankungen von Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck traten aufgrund der Probenahme auf. Jede Stufe in der Druckmesskurve kann demnach einer Probenahme zugeordnet werden.

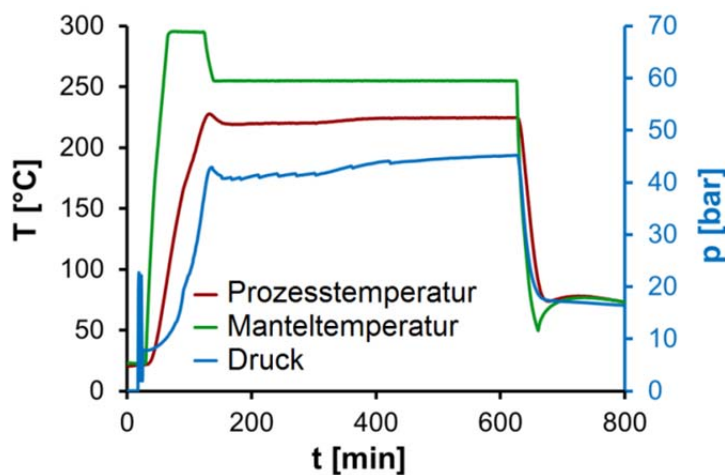


Abbildung 1: Trendaufzeichnung von Temperatur und Druck während der Autoklavensynthese des HTC.

Da in-situ Sensorik für eine Materialstrukturaufklärung aufgrund von Materialabscheidung am Sensor nicht einsetzbar ist, wurde der indirekte Weg über Probenahmen gewählt. Über die quantitative Analyse der Proben mittels HPLC konnte der Reaktionsfortschritt zunächst über die Bestimmung des Glucosegehalts ermittelt werden. Zusätzlich wurden die Konzentrationen der entstandenen Nebenprodukte, Lävulinsäure und Ameisensäure, über den Prozessverlauf aufgezeichnet (**Abbildung 2**). Die maximale Konzentration des Intermediats 5-(Hydroxymethyl)furfural (HMF) wurde für den Prozesszeitpunkt $t = 0$ min, also gerade beim Erreichen der Reaktionstemperatur von 220°C ermittelt. Die Furaneinheiten des HMFs wurden bereits vor diesem Projekt als wichtiges Strukturmotiv im HTC beschrieben^[3].

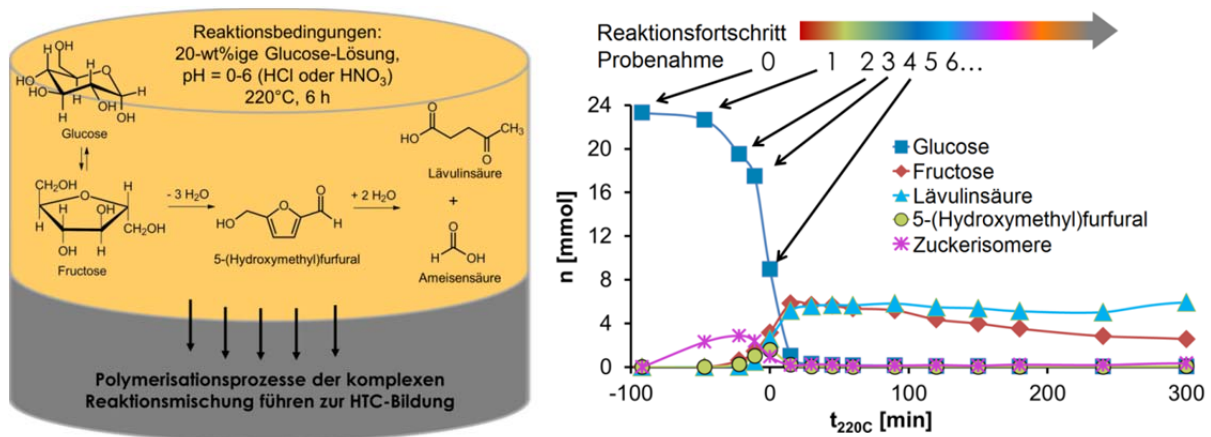


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Reaktionsgemischs (links). Quantitative HPLC-Ergebnisse der Proben (rechts).

In einem weiteren Schritt wurden die Proben gefriergetrocknet und über FT-IR untersucht (**Abbildung 3**). Die erhaltenen Spektren für die im Prozessverlauf gezogenen Proben wurden mit Referenzspektren der Glucose, Lävulinsäure und dem synthetisierten HTC Feststoff verglichen. Der Rückgang der Glucose und die Ausbildung der Lävulinsäure kann beobachtet werden und ist konsistent mit den erhaltenen quantitativen HPLC Analysen. Die größten Übereinstimmungen der Schwingungsspektren mit dem des erhaltenen Feststoffprodukt bestehen bei den Proben 3-5. Auch dieses Messergebnis unterstützt die Aussage, dass HMF einen wesentlichen Baustein in der Kohlenstoffsynthese darstellt, da im Probenahmezeitraum der Proben 3-5, auch das kurzzeitige Auftreten von HMF detektiert wurde.

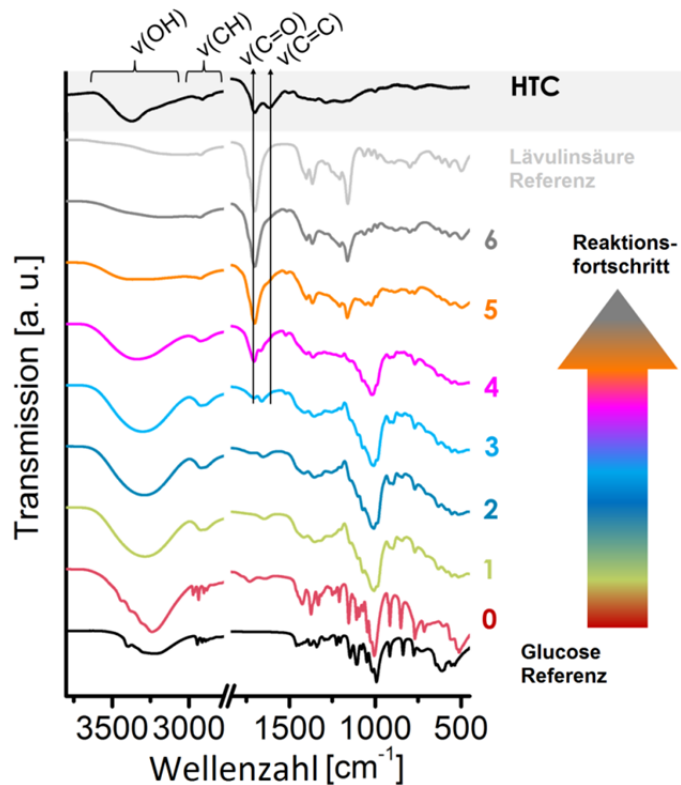


Abbildung 3: FT-IR Spektren über den Prozessverlauf der HTC-Synthese.

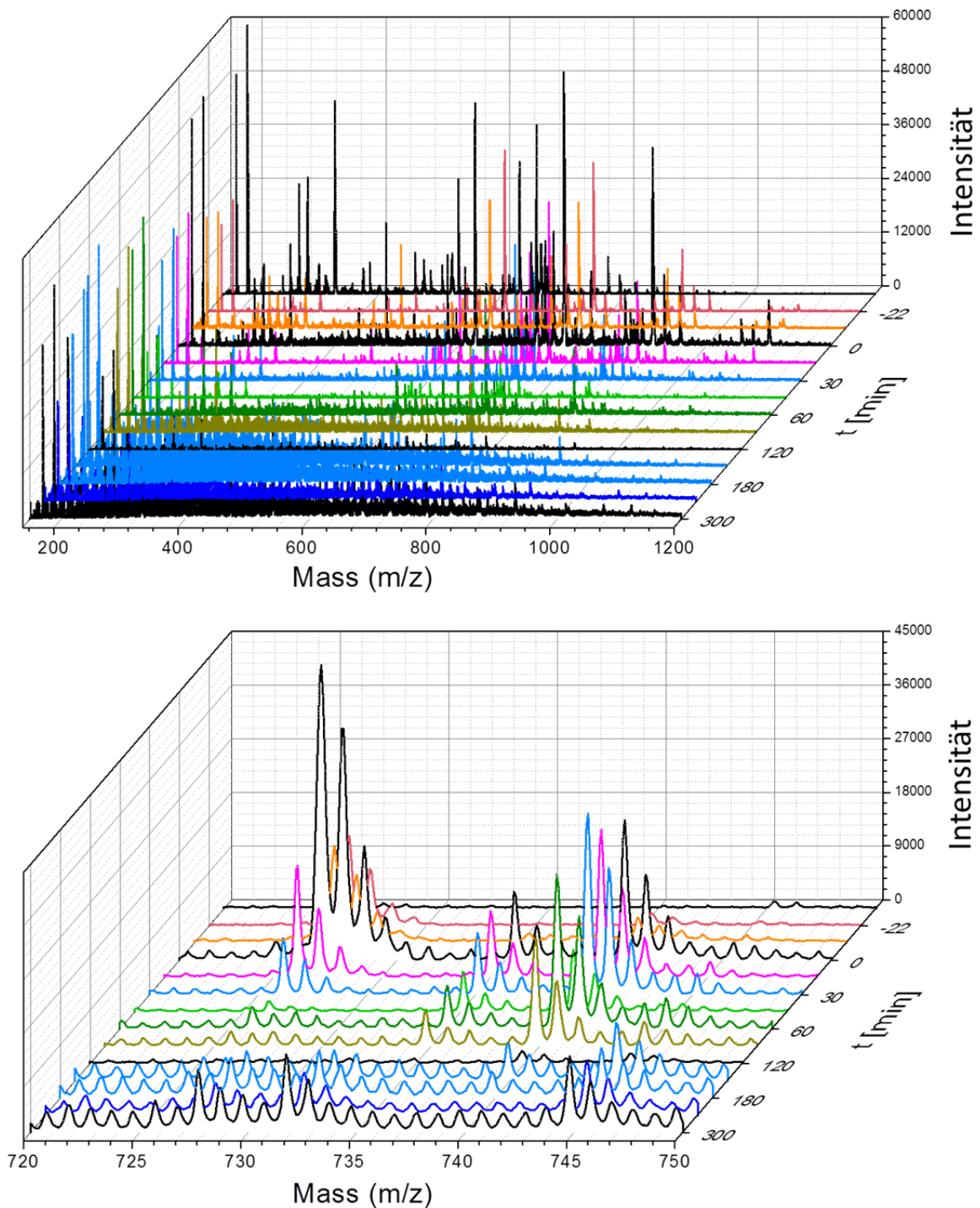


Abbildung 4: Ergebnisse der MALDI-TOF-Analyse der Prozessproben: (oben) Übersichtsdiagramm über gesamten (m/z)-Bereich. (unten) Änderung bei m/z = 725-750

Wichtig für den weiteren Aufbau einer Polymer- oder Kohlenstoffstruktur waren demnach die Proben 3 ff. Die Ausbildung größerer Strukturen wurde deshalb mittels „Matrix-assisted laser desorption/ionization“ gekoppelt an ein „time-of-flight“-Massenspektrometer (MALDI-TOF) untersucht (**Abbildung 4**). Als Matrix wurde *trans*-3-Indolacrylsäure (IAA) verwendet. Über den gesamten Prozessverlauf konnten keine Bestandteile über 1200 m/z detektiert werden, obwohl die

Methode die Detektion bis zu 20000 m/z erlaubt. Demnach konnten wir ein kontinuierliches Polymerkettenwachstum als Bildungsprozess für die HTC-Entstehung ausschließen und gehen anstelle dessen von einem Agglomerationsmechanismus von Oligomeren aus. Kleinere Transformationen konnten für die ersten 2 h bei 220°C im Bereich von 725-750 m/z aufgezeichnet werden (Abbildung 4, unten). Der genaue Ursprung dieser Transformation konnte im Laufe des Projekts nicht eindeutig geklärt werden, da die Massenänderungen sehr klein sind im Vergleich zur Oligomergröße. Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse werden in **Abbildung 5** 2 mögliche Model-Oligomere skizziert, die den Signalen der Massenspektrometrie entsprechen und bezüglich der Elementaranalysen der HTCs eine gute Übereinstimmung liefern.

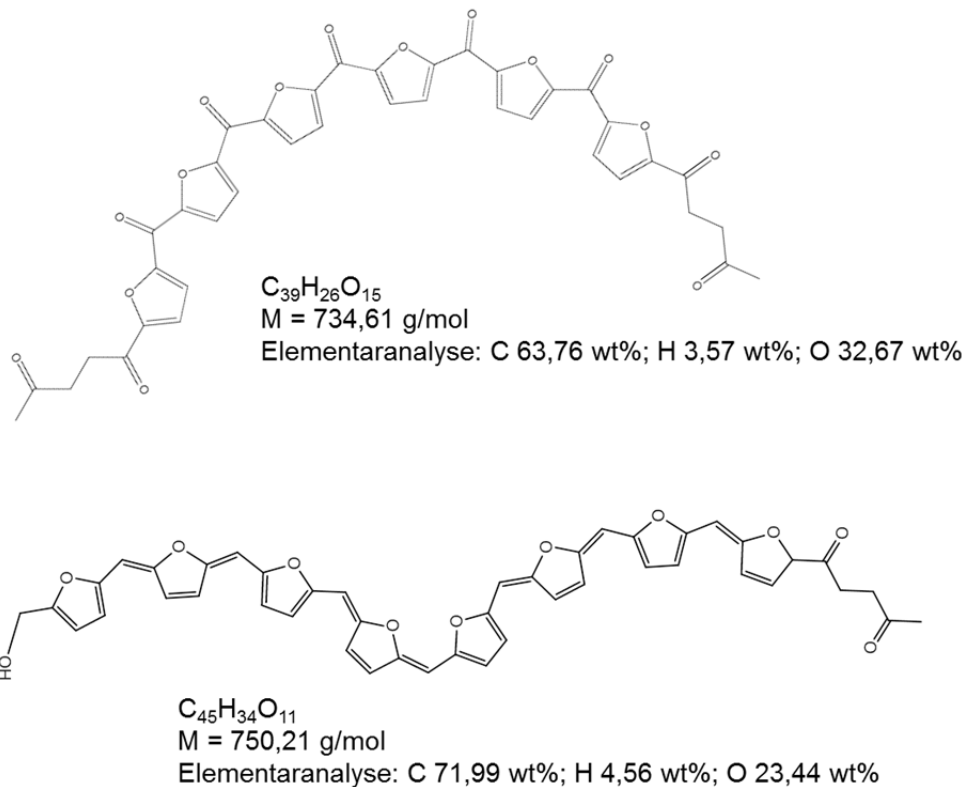


Abbildung 5: Strukturmodelle für die Basisoligomere der HTC-Bildung

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen:

Drei komplementäre Analysemethoden wurden erfolgreich zur Prozessbeobachtung eingesetzt. Die Ergebnisse konnten HMF als wichtiges Basiselement beim Aufbau des HTCs bestätigen. Zudem kann auf Basis der MALDI-TOF Daten von einem Agglomerationsmechanismus kurzkettiger Oligomere bei der Bildung von HTC-Strukturen ausgegangen werden.

Die Erkenntnisse sollen im weiteren Verlauf des Forschungsprojekts zur gezielten Modifizierung des Basispolymers und damit des HTC genutzt werden. So sind bei Vorlage eines Co-Präkursors gemeinsam mit der Glucose zu Prozessbeginn funktional gemischte Oligomere zu erwarten. Vor allem der Einbau von Stickstoff-funktionellen Gruppen ist von Bedeutung und soll im Folgenden studiert werden. Vergleichend kann ein Co-Polymer im Anschluss an die Ausbildung des Basisoligomers, d. h. nach einer Prozesslaufzeit von ca. 30 min bei Reaktionstemperatur, zugegeben werden. Die Nutzung beider Methoden soll zum gezielten Einstellen einer oberflächendichte N-funktioneller Gruppen der Elektrodenmaterialien ermöglichen.

Literatur:

[1] Y.-S. Hu, R. Demir-Cakan, M.-M. Titirici, J.-O. Müller, R. Schlögl, M. Antonietti, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1645-1649

[2] D. S. Su, R. Schlögl, *Chem. Sus. Chem.* **2010**, *3* (2), 136-168

[3] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9644-9654