

Einblick in die Struktur von mit ionischen Flüssigkeiten beschichteten Elektrokatalysatoren für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen über energiedispersive Röntgenspektroskopie am Rastertransmissionselektronenmikroskop und Sorptions-Analytik

Zur Erlangung des Grades eines Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
Genehmigte Dissertation von Kai Brunnengräber
Tag der Einreichung: 04.04.2023, Tag der Prüfung: 23.05.2023

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. Nat. Leopoldo Molina-Luna
Darmstadt, 2023



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Ernst-Berl-Institut für
Technische und
Makromolekulare Chemie

Einblick in die Struktur von mit ionischen Flüssigkeiten beschichteten Elektrokatalysatoren für Polymer-elektrolyt-Brennstoffzellen über energiedispersive Röntgenspektroskopie am Rastertransmissions-elektronenmikroskop und Sorptions-Analytik

Zur Erlangung des Grades eines Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
Genehmigte Dissertation von Kai Brunnengräber

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. Nat. Leopoldo Molina-Luna

Tag der Einreichung: 04.04.2023

Tag der Prüfung: 23.05.2023

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, 2023

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-241705

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/24170>

Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2023

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

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 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

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 dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

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

§ 9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt,

Kai Brunnengräber

Publikationen

Die vorliegende Arbeit wurde bereits in Teilen veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

1. G.-R. Zhang, C. Yong, L.-L. Shen, H. Yu, K. Brunnengräber, T. Imhof, D. Mei, Bastian. J. M. Etzold, “Increasing Accessible Active Site Density of Non-Precious Metal ORR Catalysts Through Ionic Liquid Modification”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, *akzeptiertes Manuskript*.
2. K. Brunnengräber, K. Jeschonek, M. George, G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold, “Ionic Liquid Modified Electrocatalysts: a STEM-EDX Approach for Identification of Local Distributions within Ionomer Containing Catalysts Layers”, *Chem. Methods* **2023**, *akzeptiertes Manuskript*.
3. T. Wolker, K. Brunnengräber, I. Martinaiou, N. Lorenz, G.-R. Zhang, U. I. Kramm, B. J. M. Etzold, “The effect of temperature on ionic liquid modified Fe-N-C catalysts for alkaline oxygen reduction reaction”, *Journal of Energy Chemistry* **2022**, 68, 324–329.
4. M. George, G.-R. Zhang, N. Schmitt, K. Brunnengräber, D. J. S. Sandbeck, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, B. J. M. Etzold, “Effect of Ionic Liquid Modification on the ORR Performance and Degradation Mechanism of Trimetallic PtNiMo/C Catalysts”, *ACS Catalysis* **2019**, 9, 8682–8692.

Vorträge

1. K. Brunnengräber, M. George, K. Jeschonek, G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold, “TEM Characterization of Ionic Liquid modified Fuel Cell Catalysts” Modern Concepts in Catalysis: From Science to Engineering – The South-West-German Catalysis Course, 30.09.-02.10.2020, Annweiler am Trifels, Deutschland.

Poster

1. K. Brunnengräber, G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold, “TEM Characterization of Ionic Liquid modified Fuel Cell Catalysts” 7th Japanese-German Workshop on Carbon Materials, 24.-26.09.2019, Würzburg, Deutschland.
2. K. Brunnengräber, G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold, “TEM Characterization of Ionic Liquid modified Fuel Cell Catalysts” EuropaCat2019, 18.-23.08.2019, Aachen, Deutschland.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich auf meinem Weg begleitet haben und auf verschiedene Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr.-Ing. Dipl. Kfm. Bastian J. M. Etzold möchte ich für die Möglichkeit zur Anfertigung meiner Doktorarbeit und für das Fordern und Fördern im Rahmen der Betreuung danken. Das große Vertrauen und die Freiheiten bei der Ausarbeitung meines Promotionsthemas, wie auch die intensiven fachlichen Diskussionen haben mich während dieser Zeit besonders geprägt.

Prof. Dr. rer. Nat. Leopoldo Molina-Luna danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe möchte ich für den Zugang zum Elektronenmikroskopiezentrum Darmstadt danken. Daneben gilt mein besonderer Dank Dr. Stefan Lauterbach für die fachliche Unterstützung am TEM.

Prof. Dr. Gui-Rong Zhang möchte ich für die engagierte Leitung der Elektrochemie-Gruppe und die fachlichen Diskussionen zur TEM-Analytik danken.

M. Sc. Katharina Jeschonek danke ich für die intensive Zusammenarbeit bei der Untersuchung von mit IL beschichteten PEMFC Systemen. Diese Zusammenarbeit, den Austausch aber auch die gemeinsamen Kaffeerunden habe ich besonders genossen.

Auch möchte ich all den Kollegen danken, die mir durch das Untersuchen ihrer Proben die Möglichkeit zur Verfeinerung eben jener analytischer Methoden gegeben haben, die später die Grundlage dieser Arbeit bilden sollten. In diesem Zusammenhang möchte ich besonders M. Sc. Katharina Jeschonek und Herrn Dr. Michael George hervorheben, an und für deren Proben die hier präsentierten Methoden entwickelt wurden. Daneben Dr. Felix Herold, Dr. Stephan Schultheis, Dr. Miriam Geißler, M. Sc. Patrick Schmatz-Engert, M. Sc. Bilal Danisman.

M. Sc. Sarah Lena danke ich für die Durchführung von XRF-Analysen.

Dr. Felix Herold möchte ich für das Korrekturlesen meiner Dissertation danken.

Über das Fachliche hinaus möchte ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises danken, die die Zeit der Promotion zu einer so besonderen gemacht haben. Die lockere Atmosphäre, gemeinsamen Aktionen und die einzigartige Gruppendynamik haben mir große Freude bereitet. Ich verzichte hier bewusst auf eine Auswahl, da diese nie allen gerecht werden könnte. Dass ich unter euch viele neue Freunde finden durfte, die mich auch über die Promotionszeit hinaus begleiten, dafür kann ich mich nicht genug bedanken.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders meiner Familie bedanken - allen voran meiner Frau Tanja, meinen Eltern Thomas und Silke, sowie meinen Geschwistern Sabine, Johannes und Katharina. Danke für eure große Unterstützung und eure Geduld, mit der ihr meinen Weg begleitet habt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis	xv
1. Einleitung	1
2. Stand der Technik	3
2.1. Modifizierung von Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten	3
2.1.1. Modifizierung als Konzept in der heterogenen Katalyse	4
2.1.2. Übertragung auf Elektrokatalysatoren	6
2.2. Aufbau von Polymer-Elektrolyt Elektroden	9
2.2.1. Aufbau und Funktion einer einzelnen PEMFC Zelle	9
2.2.2. Multi-Skalen Struktur der Katalysatorschicht	13
2.3. Charakterisierung von beschichteten Katalysatoren	17
2.3.1. Charakterisierung mittels Transmission Elektronenmikroskopie	18
2.3.2. Gas Adsorptionsmessungen an beschichteten Katalysatoren	29
3. Ziel und Umfang	33
4. Experimentelle Beschreibung	35
4.1. Chemikalien und Materialien	35
4.2. Syntheseverfahren	36
4.2.1. Nassimprägnierung von Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten	36
4.2.2. MEA-Fertigung	37
4.3. Analysemethoden	38
4.3.1. Elementaranalyse	38
4.3.2. Röntgenfluoreszenz Spektroskopie	38
4.3.3. Thermogravimetrie	39
4.3.4. PEMFC-Teststand	39
4.3.5. Wasserdampfadsorption	39
4.3.6. Argon Physisorption	40
4.3.7. Gepulste CO-Chemisorption	41
4.3.8. Rasterelektronenmikroskop	41
4.3.9. Transmissionselektronenmikroskop	41
4.3.10. Auswertung von STEM-EDS Daten: Spektren und spektrale Bilder	44
5. Vergleich verschiedener Methoden zur Beladungsbestimmung	47
5.1. Gravimetrische Verfahren	47
5.2. Vergleich der ermittelten Beladungen	49

6. Untersuchung der Verteilung von ionischen Flüssigkeiten mittels STEM-EDS	51
6.1. Optimierung der Messparameter des EDS-STEM für spektrale Bildgebung	51
6.1.1. Vergleich der beiden verwendeten Probenhalter anhand einer Kippwinkel-Variation	52
6.1.2. Einfluss von Spot-Größe und Betriebs-Modus	53
6.1.3. Detektor-Parameter	54
6.2. Orientierende Untersuchungen	57
6.2.1. Unterschiede in der Zusammensetzung der Komponenten	57
6.2.2. Probenpräparation	58
6.3. Entwicklung einer Auswertungs-Routine für spektrale Bilder	61
6.3.1. Beschreibung der Rohdaten	61
6.3.2. Filtern	62
6.3.3. Multivariate Analyse und Rekonstruktion	63
6.3.4. Fit der interpolierten spektralen Bilder	66
6.3.5. Erstellung korrigierter Elementverteilungen	66
7. Implementierung einer Methode zur Bestimmung der zugänglichen Pt-Oberfläche beschichteter Katalysatoren mittels gepulster CO-Chemisorption	71
7.1. Einfluss der Messparameter auf die CO-Chemisorption	71
7.2. Bestimmung der Bedeckungsgrade von SCILL-Katalysatoren	76
8. Anwendung der Methoden zur Charakterisierung IL beschichteter Elektrokatalysatoren	77
8.1. Anwendung am Beispiel einer I/C-Variation	77
8.1.1. Einfluss auf die Tropfenform	77
8.1.2. Argon-Physisorption an gesprühten Katalysatorschichten	78
8.1.3. Gaszugänglichkeit der Platinoberfläche	81
8.1.4. Vergleich mit Leistungsdaten	82
8.2. Untersuchung von SCILL-Katalysator-Pulvern	83
8.2.1. Argon-Physisorption	83
8.2.2. CO-Chemisorption	86
8.2.3. Wasserdampf Adsorption	86
8.2.4. Bestimmung der Verteilung der ionischen Flüssigkeit auf SCILL-Katalysator-Pulvern	89
8.3. Einfluss von SCILL auf die Struktur gesprühter Katalysatorschichten	91
9. Zusammenfassung	99
Literaturverzeichnis	103
Appendix	117
A. Eigenschaften der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten	117
B. JEOL JEM-2100F - STEM-Pixelgröße in Abhängigkeit der Vergrößerung	118
C. QSDFT-Fit der Ar87K Isothermen gesprühter Katalysatorschichten	119
D. STEM-Übersichtsbilder I/C-Variation	120
D.1. I/C 0.20	120
D.2. I/C 0.54	121
D.3. I/C 0.95	122

Abkürzungsverzeichnis

[Betl]	bis[(pentafluoroethyl)sulfonyl]azanid
[MTBD]	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
[Ntf2]	bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]azanid
ADF	annulares Dunkelfeld (<i>engl.: Annular Dark Field</i>)
AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>engl.: Atomic Force Microscope</i>)
ATO	antimondotiertes Zinnoxid (<i>engl.: antimon doped tin oxide</i>)
BB	[Bmim][Betl]
BET	Brunauer-Emet-Teller
BF	Hellfeld (<i>engl.: Bright Field</i>)
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BN	[Bmim][Ntf2]
BPP	Bipolarplatte (<i>engl.: Bipolar Plate</i>)
BSE	zurückgestreute Elektronen (<i>engl.: Back Scattered Electrons</i>)
CB	Ruß (<i>engl.: Carbon Black</i>)
CC	CO ₂ -Abscheidung (<i>engl.: Carbon Caputre</i>)
CCM	katalysatorbeschichte Membran (<i>engl.: Catalyst Coated Membrane</i>)
CCU	CO ₂ -Abscheidung und Nutzung (<i>engl.: Carbon Capture and Utilization</i>)
CL	Katalysatorschicht (<i>engl.: Catalyst Layer</i>)
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (<i>engl.: Carbon Nano Tubes</i>)
CO2RR	CO ₂ -Reduktionsreaktion (<i>engl.: CO₂ Reduction Reaction</i>)
DES	Lösungsmittel mit stark gesenktem Schmelzpunkt (<i>engl.: Deep Eutectic Solvents</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRIFTS	diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (<i>engl.: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>)
EA	Elementaranalyse
ECR	elektrochemische CO ₂ -Reduktion (<i>engl.: Electrochemical CO₂-Reduction</i>)
EDS	energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>engl.: Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (<i>engl.: Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
EFTEM	energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (<i>engl.: Energy Filtered Transsmision Electron Microscopy</i>)
EM	Elektronenmikroskop
EW	Massenäquivalent (<i>engl.: Equivalent Weight</i>)
FC	Brennstoffzelle (<i>engl.: Fuel Cell</i>)

FIB	fokussierter Ionenstrahl (<i>engl.: Focused Ion Beam</i>)
FT	Fischer-Tropsch-Prozess
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
FTO	fluordotiertes Zinnoxid (<i>engl.: fluorine doped tin oxide</i>)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>engl.: Full Width Half Maximum</i>)
GC	Gaskanäle (<i>engl.: Gas Channels</i>)
GDE	Gasdiffusionselektrode (<i>engl.: Gas Diffusion Electrode</i>)
GDL	Gasdiffusionsschicht (<i>engl.: Gas Diffusion Layer</i>)
HAADF	weitwinkel annulares Dunkelfeld (<i>engl.: High Angle Annular Dark Field</i>)
HER	Wasserstofffreisetzungsreaktion (<i>engl.: Hydrogen Evolution Reaction</i>)
HK	Hovarth-Kawazoe
HN	[Hmim][Ntf2]
HOR	Wasserstoffoxidationsreaktion (<i>engl.: Hydrogen Oxidation Reaction</i>)
HS	HiSpec3000
IL	ionische Flüssigkeit
ITO	Indiumzinnoxid (<i>engl.: indium tin oxide</i>)
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (<i>engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MB	[MTBD][Betl]
MEA	Membran-Elektroden-Anordnung
MNP	Metallnanopartikel
MPL	mikroporöse Schicht (<i>engl.: Microporous Layer</i>)
MPS	makroporöses Substrat (<i>engl.: Macroporous Substrate</i>)
MVA	multivariate Analyse
MWCNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (<i>engl.: Multi-Walled Carbon Nano Tubes</i>)
NMF	nichtnegative Matrixfaktorisierung
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>)
NPMC	edelmetallfreie Katalysatoren (<i>engl.: Non-Precious-Metal-Catalysts</i>)
OER	Sauerstofffreisetzungsreaktion (<i>engl.: Oxygen Evolution Reaction</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (<i>engl.: Oxygen Reduction Reaction</i>)
P2X	Energie-zu-X (<i>engl.: Power-to-X</i>)
PCA	Hauptkomponentenanalyse (<i>engl.: Principal Component Analysis</i>)
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle (<i>engl.: Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
PFSA	perfluoriertes Sulfonsäureionomer (<i>engl.: Perfluorinated sulfonic-acid Ionomer</i>)
PIL	protische ionische Flüssigkeit
PSD	Porengrößenverteilung (<i>engl.: Pore Size Distribution</i>)
PTFE	Polytetrafluoroethylen
QSDFE	Quenched Solid Dichtefunktionaltheorie
RDE	rotierende Kreiselektrode (<i>engl.: Rotating Disc Electrode</i>)

RTIL	Raumtemperatur ionische Flüssigkeit
SANS	Neutronen-Kleinwinkelstreuung (<i>engl.: Small-Angle Neutron Scattering</i>)
SAXS	Röntgen-Kleinwinkelstreuung (<i>engl.: Small-Angle X-Ray Scattering</i>)
SC	Superkondensator (<i>engl.: Super Capacitors</i>)
SCILL	heterogener Katalysator mit ionischem Flüssigkeitsfilm (<i>engl.: Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer</i>)
SDD	Siliziumdriftdetektor
SE	Sekundärelektronen
SEM	Rasterelektronenmikroskop (<i>engl.: Scanning Electron Microscope</i>)
SI	spektrales Bild (<i>engl.: Spectral Image</i>)
SILP	geträgerte ionische Flüssigkeitsphase (<i>engl.: Supported Ionic Liquid Phase</i>)
ssNMR	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (<i>engl.: Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>)
STEM	rasterndes Transmissionselektronenmikroskop (<i>engl.: Scanning Transmission Electron Microscope</i>)
STM	Rastertunnelmikroskop (<i>engl.: Scanning Tunneling Microscope</i>)
STXM	rasterndes Transmissionsröntgenmikroskop (<i>engl.: Scanning X-Ray Transmission Microscopy</i>)
SVD	Singulärwertzerlegung (<i>engl.: Singular Value Decomposition</i>)
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (<i>engl.: Thermal Conductivity Detector</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TPB	Dreiphasenbedingung (<i>engl.: Triple Phase Boundary</i>)
TPD	temperaturprogrammierte Desorption
tplot	t-plot
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TPPB	Tetraphenylphosphoniumbromid
TPR	temperaturprogrammierte Reaktion
TXM	Transmissionsröntgenmikroskop (<i>engl.: X-Ray Transmission Microscopy</i>)
UHV	Ultrahochvakuum
VUL	Vulcan
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie (<i>engl.: X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>)

Symbolverzeichnis

α_S	Relative adsorbierte Menge	[-]
d_p	Porendurchmesser	[nm]
I^0	Leerlaufspannung	[V]
ECSA	Elektrochemisch-Aktive spezifische Oberfläche	[m ² g _{Pt} ⁻¹]
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	[V]
η	Permittivität	[F m ⁻¹]
FE	Farraday-Effizienz	[%]
I	Stromstärke	[A]
IC	I/C-Verhältnis	[g _{Ionomer} /g _{Kohlenstoff}]
j	Stromdichte	[mA cm ⁻²]
j^{diff}	Diffusionslimitierte Stromdichte	[mA cm ⁻²]
j^{kin}	Kinetische Stromdichte	[mA cm ⁻²]
j^{mes}	Gemessene Stromdichte	[mA cm ⁻²]
η_{IL}	Katalysatorbeladung	[-]
m	Masse	[g]
μ	Massenschwächungskoeffizient	[cm ² g ⁻¹]
M_n	Molmasse	[g mol ⁻¹]
MSA	Massenspezifische Aktivität	[A m ⁻¹ g _{Pt}]
n	Stoffmenge	[mol]
p	Druck	[mbar]
P	Leistungsdichte	[mW cm ⁻²]
α_{IL}	Porenfüllgrad	[-]
pH	pH-Wert	[-]
p/p ^o	Relativdruck	[-]
Q	Adsorbierte Menge	[mmol g ⁻¹]
SA	Spezifische Aktivität	[mW/cm ² _{Pt}]
SV	Spezifisches Porenvolumen	[cm ³ g ⁻¹]
SSA	Spezifische Oberfläche	[m ² g ⁻¹]
T	Temperatur	[K]
θ	Bedeckungsgrad	[%]
ζ	Intensitätsverhältnis S K α /(S K α + F K α + N K α)	[-]
ζ	Zeta-Potential	[mV]

1. Einleitung

Der Klimawandel stellt die Industrie wie auch unsere Gesellschaft als Ganzes für die nächsten 30 Jahre vor große Herausforderungen. Dabei steht, neben anderen Aspekten, die Reduktion von Treibhausgasemissionen im Vordergrund [1]. Um dieses Ziel zu erreichen, werden neue Rohstoffquellen, aber auch neue Energieträger als Ersatz für die bisher genutzten fossilen Ressourcen notwendig. Mit diesem Wechsel des Energieträgers geht auch ein Wechsel der Primärenergieform einher: mit zunehmendem Einsatz regenerativer Energiequellen wird thermische Energie durch Elektrizität ersetzt. Durch den höheren Exergiegehalt elektrischer gegenüber thermischer Energie empfiehlt sich zugleich eine Transformation technischer Verfahren hin zu einer direkten Nutzung elektrischer Energie. Der Einsatz regenerativer Energiequellen führt in vielen Fällen zudem zu einer zeitlichen wie räumlichen Entkopplung von Bedarf und Bereitstellung. Neben neuen elektrochemischen Verfahren erfordert dieser Wandel daher die Etablierung neuer Konzepte zur Speicherung elektrischer Energie [2]. Zusätzlich zur Weiterentwicklung von Batterien und Entwicklung neuartiger Speichertechnologien, wie der Verwendung von Metallen als wiederverwendbare Brennstoffe [2–4], finden sich auch Konzepte zur Verwendung von Chemikalien als Energiespeicher [5, 6]. Ausgangspunkt dieser Verfahren ist dabei stets die Erzeugung grünen [7] Wasserstoffs durch Elektrolyse mittels regenerativer Energien. Dieser kann anschließend direkt als Energieträger fungieren oder aber weiterverarbeitet werden, u.a. zu grünem Ammoniak oder grünen, synthetischen Kraftstoffen. Neben der Verwendung als Energieträger wird Wasserstoff aber auch als Rohstoff in der Industrie benötigt. Der große Vorteil solcher auf Wasserstoff basierenden Konzepte ist, dass diese bereits jetzt mit Wasserstoff aus fossilen Quellen entwickelt werden können, während sich parallel die Transformation der Wasserstoffproduktion hin zu emissionsfreien Verfahren vollzieht.

Forschung im Bereich der Elektrokatalyse, angetrieben durch eben diesen Wandel hin zu einer zukünftigen CO₂-freien Energiewirtschaft, wurde in den letzten Jahren zunehmend forciert. Brennstoffzellen (FCs), insbesondere in Form von Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEMFCs), stellen darin einen Schwerpunkt der Forschung dar [8, 9]. PEMFC bieten dabei gegenüber anderen FC-Technologien Vorteile in Bezug auf Baugröße und Betriebstemperaturbereich. PEMFCs werden vor allem durch die langsame Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) in ihrer Leistung limitiert, daher nimmt die Entwicklung leistungsfähigerer und stabilerer ORR-Katalysatoren großen Raum in der PEMFC-Forschung ein. Neben großen Fortschritten bei der Entwicklung aktiverer Katalysatoren [10, 11] hat sich eine Beschichtung mit ionischen Flüssigkeiten (ILs) [12–15] als vielversprechende Strategie zur zusätzlichen Optimierung von Leistung und Stabilität vorhandener ORR-Katalysatoren gezeigt. Dabei wird eine Abhängigkeit zwischen Aktivität und Stabilität von der verwendeten IL-Beladung beobachtet, für die angenommen wird, dass sie vor allem zur Verteilung der IL auf der Oberfläche korreliert. Diese entzieht sich derzeit allerdings der direkten Untersuchung, da es bisher an Messmethoden mangelt, die in der Lage sind mit der nötigen räumlichen Auflösung zwischen PEMFC-Katalysatoren und der IL zu unterscheiden. Im Rahmen der Forschung an PEMFC erweist sich bereits die Differenzierung der einzelnen Komponenten einer IL-freien PEMFC-Katalysatorschicht als Herausforderung [16–19].

Röntgen- und Elektronenspektroskopie in gerasterten Transmissionselektronenmikroskopen sind zwei der wenigen Messtechniken, die sowohl die benötigte elementare wie auch räumliche Auflösung bieten. Beide wurden bereits erfolgreich zur Charakterisierung sowohl des Ionomerfilms innerhalb einer PEMFC [16, 20], als auch zur Untersuchung von IL-Filmen auf Katalysatoren [21–23] eingesetzt. Ionomer und IL wurden allerdings bisher nicht nebeneinander auf einem Katalysator untersucht und differenziert. Gelingt es, eine Methode zu entwickeln die dazu in der Lage ist und diese darüber hinaus mit Leistungsdaten zu verknüpfen, wäre dies ein großer Schritt hin zu einem rationalen Design IL-modifizierter PEMFC.

2. Stand der Technik

2.1. Modifizierung von Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind definiert als Salze, deren Schmelzpunkte unterhalb von 100 °C liegen. Liegt der Schmelzpunkt einer IL unterhalb oder zumindest nahe der "Raumtemperatur" (25 °C) wird diese zur Untergruppe der Raumtemperatur ionische Flüssigkeiten (RTILs) gezählt. Der niedrige Schmelzpunkt resultiert aus einer starken Delokalisation der Ladung in zumindest einem der Ionen in Verbindung mit sterischen Effekten, die zusammen die Ausbildung einer geordneten Kristallstruktur stören. Aufgrund dieser Anforderungen handelt es sich bei den verwendeten Ionen vorwiegend um organische Verbindungen. ILs können daher wie andere organische Verbindungen spezifisch für die ihnen angedachte Aufgabe modifiziert werden. Als Salzschnmelzen weisen ILs gegenüber anderen Flüssigkeiten einige besondere Eigenschaften auf: hohe Ionenstärke, oftmals vernachlässigbarer Dampfdruck, hohe Leitfähigkeit, etc. [24–26].

Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften sowie der Möglichkeit diese gezielt durch Synthese einzustellen waren ILs in den zurückliegenden 20 Jahren [27–29] im Fokus vieler Forschungsgruppen, sodass allein im Zeitraum 1990 bis 2021 in Summe 100 000¹ Veröffentlichungen zum Thema IL publiziert wurden. In Anbetracht der dadurch erkennbaren Breite der Anwendungen und Eigenschaften von ILs soll an dieser Stelle auf mehrere detaillierte Reviews verwiesen werden, die sich mit bestimmten Aspekten und Eigenschaften dieser Stoffklasse auseinandersetzen: Bartlewicz et al. [27], Welton [29] und Angell et al. [28] erlauben einen Einblick in die Entwicklungsgeschichte der Thematik; Dong et al. [30], Vekariya [31], sowie Singh und Savoy [32] geben einen breiten allgemeinen Überblick; Greaves und Drummond [33] beschreiben ausführlich die Unterklasse der protischen ionischen Flüssigkeiten (PILs); Lei et al. [34] befassen sich allgemein mit der Löslichkeit von Gasen in ILs; Wang et al. [35], Zhang et al. [36] und Hayes et al. [25] beschäftigen sich in ihren Übersichtsartikeln eingehend mit der Mikrostruktur von ILs, vor allem im Bereich von Phasengrenzen zu Feststoffen; Fedorov und Kornyshev [37] widmet sich darüber speziell Kontaktflächen zwischen ILs und elektrisch geladenen Oberflächen; Hansen et al. [38] sowie Płotka-Wasyłka et al. [39] befassen sich mit der vergleichsweise jungen Klasse der Lösungsmittel mit stark gesenkten Schmelzpunkten (DESSs) in Abgrenzung zu allgemeinen ILs und geben einen Überblick über deren besondere Eigenschaften. Abbildung 2.1 zeigt gängige Kationen, Abbildung 2.2 gängige Anionen von ILs.

Zu Beginn der Applikationsforschung lagen vor allem der niedrige Dampfdruck und die vergleichsweise hohe thermische Stabilität im Fokus. Beide Eigenschaften sollten ILs zum zukünftigen "grünen" Ersatz für bisherige Lösungsmittel machen. Im Zuge dieses gesteigerten Forschungsinteresses zeichnete sich jedoch allmählich ab, dass sich ILs aufgrund ihrer aufwendigen Synthese und hohen Kosten wirtschaftlich nicht als Bulklösungsmittel eignen werden. Bedingt durch die oft fehlende biologische Abbaubarkeit und erste Nachweise von z.T. hoher (Umwelt-) Toxizität [40, 41] einzelner ILs blieb auch deren Bezeichnung als "grüne" Lösungsmittel nicht mehr haltbar.

¹Abfrage am 16.01.2022, 11:30 Uhr. Abgefragt wurden dabei die Felder: TS=Thema, TI=Titel, AB=Abstrakt, AK und KP Autoren respektive Editor Schlüsselwörter. Suchbegriffe waren verschiedene ILs über die Jahre zugeordnete Bezeichnungen: *ionic liquid*, *room temperature molten salt*, *low temperature molten salt*, *ambient temperature molten salt*, *ionic fluid*, *liquid organic salt* und *deep eutectic solvent*

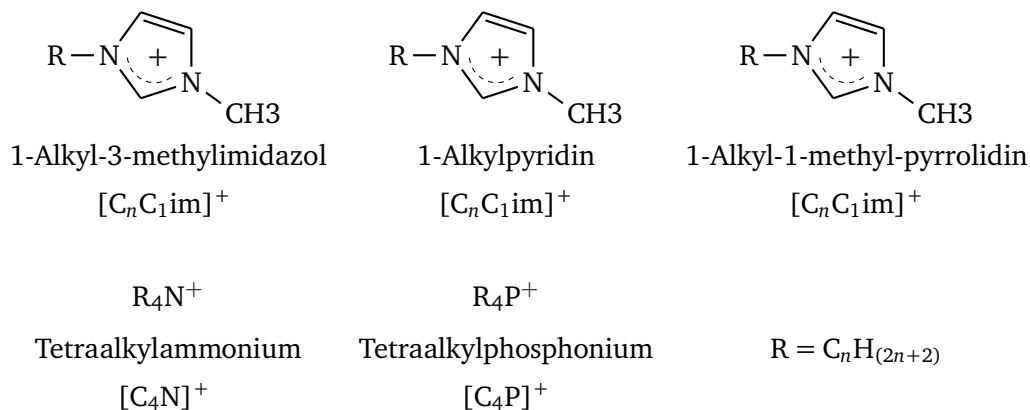


Abbildung 2.1.: Gängige IL Kationen.

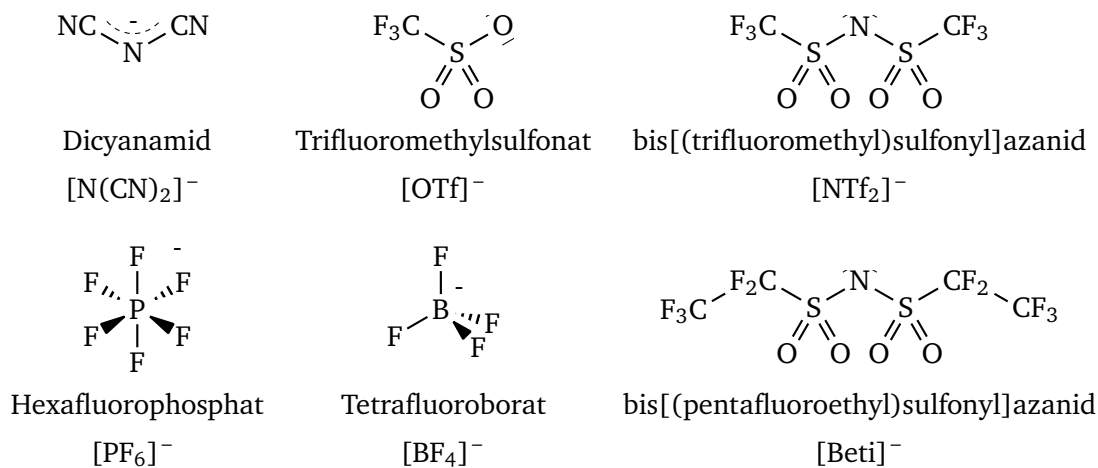


Abbildung 2.2.: Gängige IL Anionen.

Durch diese Entwicklung verlagert sich die untersuchte Anwendung von ILs zunehmend auf Spezialanwendungen, bei denen zum einen die benötigte Menge an IL reduziert wird oder aber ihr weiterhin hoher Preis gerechtfertigt werden kann. Derzeit werden ILs in Bulkanwendungen vor allem für Separationstechnologien untersucht, insbesondere für die CO₂-Abscheidung (CC) [42–44], als Schmiermittel und Schmiermittelzusätze [45], als Lösungsmittel und Katalysator bei der Entschwefelung von Rohöl [46, 47] sowie für die Umsetzung von Biorohstoffen [48–53]. Als besonders vielversprechend zeigen sich dabei Konzepte, die die IL auf Feststoffen immobilisieren, um die notwendigen Mengen und potentielle Emissionen zu reduzieren und gleichzeitig die Handhabung und Separation zu erleichtern. Bedingt durch die zunehmende Reife des Forschungsbereichs rücken allmählich andere, bisher vernachlässigte Eigenschaften von ILs in den Fokus von Forschungsgruppen.

2.1.1. Modifizierung als Konzept in der heterogenen Katalyse

Für Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten auf Feststoffen haben sich verschiedene Konzepte etabliert, die in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt sind. Mehnert et al. [54, 55] waren die ersten, die systematisch ILs in Porensystemen von Feststoffen immobilisierten, und bezeichneten dieses Konzept zur Immobilisierung geträgerte ionische Flüssigkeitsphase (SILP). Durch die so erzeugten dünnen Filme bezogen auf das eingesetzte IL-Volumen kann eine große Austauschfläche mit der Umgebung realisiert

werden. Eines der großen Probleme beim Einsatz von IL im Bulk, Limitierung des Massentransports durch Phasenübergang und Diffusionsstrecke, wird hierdurch stark reduziert. Die eingebrachte IL kann daher deutlich effizienter genutzt werden, was letztendlich zu einer deutlichen Kostenreduktion gegenüber Systemen mit Bulk-ILs als Reaktionsmedium führt. Die Fixierung auf einem Feststoff vereinfacht daneben für viele Anwendungsbereiche die Handhabung und Reaktionsführung, da ein einfaches Abtrennen von fluiden Systemen möglich wird. Folglich können mittels SILP die Vorteile von ILs als Reaktionsmedium genutzt werden und dabei durch Verwendung dünner IL-Filme die Nachteile auf ein Minimum reduziert werden. Durch lösen homogener Katalysatoren in der geträgerten IL können diese zudem heterogenisiert werden [15, 56–58]. Daneben ist es auch möglich ungeträgerte Metallnanopartikel (MNP) innerhalb einer geträgerten IL-Phase zu stabilisieren [15, 56, 59]. SILP-Systeme mit Katalysator in der IL-Phase werden auch als SILP(C) bezeichnet. Für diese Systeme konnte gezeigt werden, dass die IL-Phase durch Koordination der Katalysatoren deren elektronischen Eigenschaften modifiziert [59–64], wodurch sich ein weiteres mögliches Designziel für die Optimierung einer anwendungsspezifischen IL ergibt.

SILP-Systeme werden derzeit unter anderem als Katalysatoren für die niedrigtemperatur Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) [57, 58, 65–68], für die Hydroformylierung [54, 69, 70], in der Selektiv-Oxidation von Alkoholen [47, 71] und der Entschwefelung von Rohöl [47], der Verarbeitung von Lignocellulose [52], sowie als Bestandteil von Energiespeichern in Form von Superkondensatoren (SCs) [72–77] oder als Komponente in Lithiumionenbatterien [75–78] untersucht.

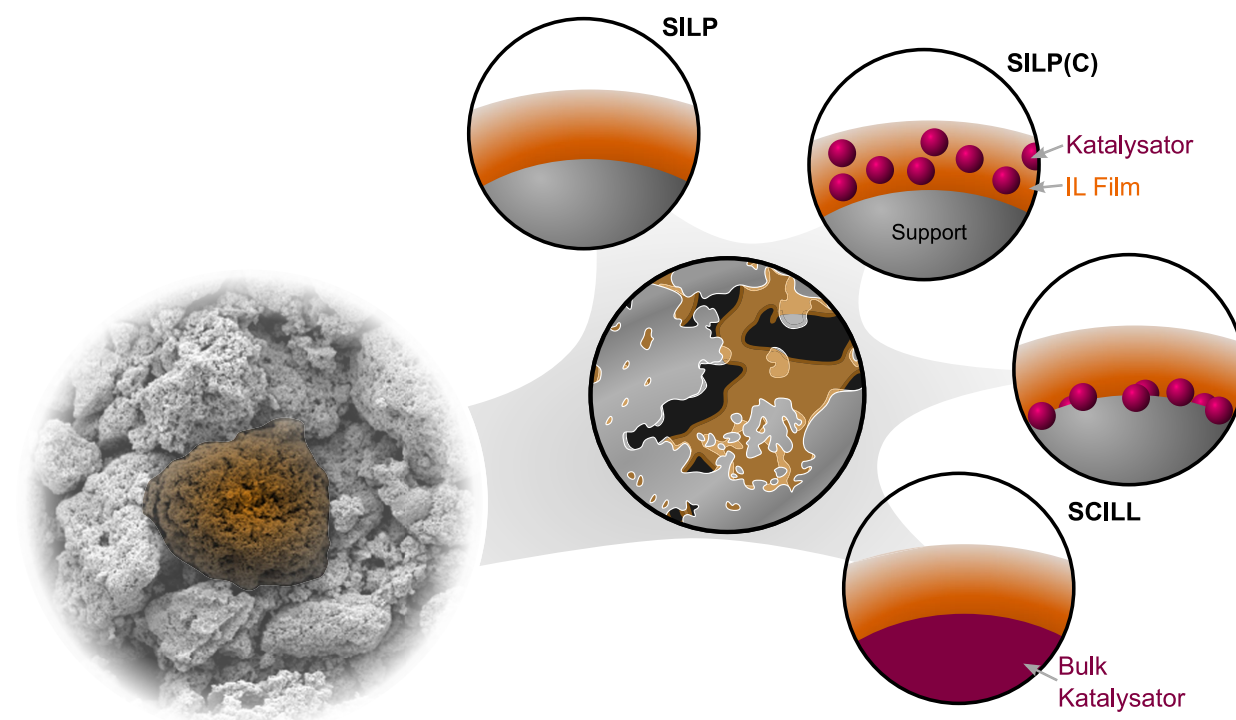


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der SILP und SCILL Konzepte

Basierend auf Erfahrungen mit SILP wurde durch Kernchen et al. [79] das “heterogener Katalysator mit ionischem Flüssigkeitsfilm (SCILL)” Konzept entwickelt, das als direkte Weiterentwicklung von SILP angesehen werden kann. Hierbei wird anstatt eines inerten Trägers ein heterogener Katalysator verwendet. Über ein Design der verwendeten IL und möglicher darin gelöster Zusatzstoffe erlaubt dieses Konzept eine gezielte Kontrolle der mikroskopischen Reaktionsumgebung der aktiven Zentren des Katalysators, ohne dabei zwingend die Bulkeigenschaften des Festkörpers zu verändern. In der initialen

Studie von Kernchen et al. [79] sowie nachfolgenden Arbeiten anderer [80–83] konnte gezeigt werden, dass durch eine IL-Beschichtung eines Katalysators dessen Selektivität und Aktivität erhöht werden können. Hierfür gibt es in der Literatur verschiedene Erklärungsansätze.

Zunächst ist ein rein physikalischer Lösungsmittelleffekt zu erwarten, bei dem die IL durch das Erzeugen einer definierten Reaktionsumgebung um die aktiven Zentren die effektiven Konzentrationen von Reaktanden und Produkten verändert [56]. Gleichzeitig kann aber auch der Massentransport gegenüber dem unbeschichteten Katalysator durch die zusätzliche Phasengrenze und die z.T. hohe Viskosität der IL-Phase eingeschränkt werden.

Daneben ist auch denkbar, dass Komponenten der IL bestimmte Adsorptionsplätze auf dem Katalysator, die Nebenreaktionen katalysieren, blockieren und dadurch die Selektivität zum gewünschten Produkt erhöhen. Bei Wahl einer unpassenden IL ist es aber auch zugleich möglich die für das Produkt wichtigen Plätze zu blockieren, was zu einer Verringerung der Selektivität und ggf. Aktivität führt.

Zuletzt ist aufgrund der chemischen Struktur der IL davon auszugehen, dass deren Komponenten direkt mit der aktiven Oberfläche durch Koordination interagieren und somit die elektronische Struktur der Oberfläche modifizieren [61, 82, 84–87], ein solcher Liganden-Effekt wurde bereits für in SILP Systemen stabilisierte MNP beschrieben [59, 60, 62, 63].

Jeder der diskutierten Effekte kann positive wie auch negative Auswirkungen auf Selektivität und Aktivität zeigen. Gemein ist ihnen dabei, dass sich diese mit Ausnahme der Limitierung des Massentransports durch Diffusion bei bereits geringen Schichtdicken einstellen. Für einen Diffusionswiderstand ist hingegen eine Abhängigkeit zur Schichtdicke zu erwarten. Diese Abhängigkeit der Aktivität von der IL-Beladung konnte für einige SCILL Systeme durch einen typische Vulkanplot Zusammenhang zwischen Katalysatorleistung und IL-Beladung [58, 88] gezeigt werden. Im Vergleich zu SILP-Systemen sind die notwendigen Schichtdicken und somit in der Regel negativen Auswirkungen auf Massentransport und Kosten des Katalysators bei SCILL-Systemen deutlich geringer, da oftmals bereits eine Monolage der IL genügt.

Ein tiefes Verständnis der Eigenschaften von ILs ist für eine erfolgreiche Anwendung des SCILL Konzepts entscheidend. Dazu zählt auch die Notwendigkeit eines gezielten Screenings verschiedener ILs. Generell kann das SCILL Konzept dabei als ein weiterer Schritt (im Sinne eines *Building Blocks*) zur Optimierung bereits bestehender heterogener Katalysatorsysteme angesehen werden. Eine Anwendung bei den meisten heterogen katalysierten Reaktionen ist daher denkbar, sofern diese innerhalb der thermodynamischen Stabilitätsgrenzen verfügbarer ILs liegen. SCILL-Systeme haben sich in der klassischen heterogenen Katalyse bisher vor allem für (Selektive-) Hydrierung [81, 82, 89, 90] und Oxidation [83, 91] hervorgetan.

2.1.2. Übertragung auf Elektrokatalysatoren

Elektrochemische Katalysatoren müssen zum einen eine hohe Beständigkeit gegenüber dem Elektrolyt bei angelegtem Potential, als auch eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Daher kommen in vielen Anwendungen ungeträgerte Systeme zum Einsatz, in Form von Platten, Folien und Geweben oder auch galvanisch erzeugten Metallschäumen. Bei geträgerten Systemen wird, vor allem aufgrund der benötigten Leitfähigkeit, in der Regel eine Form von Kohlenstoff als Trägermaterial verwendet, meist mit hohem graphitischen Anteil. Daneben gibt es auch spezielle transparente Substrate wie fluordotiertes Zinnoxid (FTO), Indiumzinnoxid (ITO) und antimondotiertes Zinnoxid (ATO).

Ein Maß für die elektrochemische Stabilität ist das s.g. Potentialfenster, das angibt ab welchem Potential ein untersuchtes Material beginnt sich irreversibel zu verändern. Durch ihre hohe chemische Stabilität und damit großen Potentialfenster sind ILs für einen Einsatz an Elektrokatalysatoren bestens geeignet. Als Salzschmelzen verfügen sie zudem über eine hervorragende Leitfähigkeit, die allerdings durch ihre gegenüber traditionellen Elektrolyten höhere Viskosität beeinträchtigt wird. ILs werden

daher in der Elektrokatalyse vor allem in Form der zuvor beschriebenen Konzepte von SILP und SCILL [88, 92, 93] (2.1.1) eingesetzt. Daneben finden sie Anwendung als Elektrolyt in SCs [74, 94] und Lithiumionenbatterien.

Das SCILL Konzept wurde unter anderem auf die Wasserstofffreisetzungreaktion (HER) und Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) angewendet [95–97], welche zum einen ein bedeutendes Modellsystem darstellen, aber auch von hoher wirtschaftlicher Relevanz sind. Für beide Reaktionen wird angenommen, dass ihre Faraday-Effizienz (FE) direkt zur Wasserstoff-Metall-Bindungsstärke korreliert ist [98]. Wang et al. [95] konnte dabei zeigen, dass eine IL-Beschichtung des Referenz Systems Pt/C sowohl dessen Leistungsdichte auf ca. 400 % erhöht als auch die Langzeitstabilität verbessert.

Auch auf die Sauerstofffreisetzungreaktion (OER) wurde das SCILL-Konzept erfolgreich übertragen [99–101]. Für diese konnten Zhu et al. [99] erstmals zeigen, dass eine Beschichtung mit IL das Überpotential für die OER um bis zu 260 mV senken kann.

Eine vergleichsweise neue Anwendung liegt in SCILL-Elektrokatalysatoren für die CO₂-Reduktionsreaktion (CO₂RR), auch als elektrochemische CO₂-Reduktion (ECR) bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine aufkommende alternative Technologie zu konventionellen Energie-zu-X (P2X)-Prozessen im Rahmen von CO₂-Abscheidung und Nutzung (CCU) wie z.B. dem Fischer-Tropsch-Prozess (FT), bei dem die nötige Reaktionsenergie nicht thermisch sondern direkt in Form von Elektrizität eingebracht wird. Von den als Katalysator untersuchten Metallen [102] ist Kupfer das einzige das neben Kohlenmonoxid und Ameisensäure auch Methan sowie höherwertige Alkohole und Kohlenwasserstoffe erzeugt [103]. Neben klassischen Techniken zur Optimierung der aktiven MNPs in Größe, Form und Zusammensetzung [104–107] wurde auch der Effekt einer Beschichtung mit ILs untersucht [108–110]. Dabei konnte durch Rosen und Hod [109] gezeigt werden, dass SCILL Katalysatoren gegenüber unbeschichteten deutlich bessere FE für die CO-Produktion zeigen.

Die bisher mit am ausführlichsten untersuchte elektrochemische Anwendung für das SCILL Konzept stellen Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) dar, die Verwendung in der Kathode von Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEMFCs) finden. Verbesserte Aktivität und auch Stabilität konnten dabei sowohl für Platinbasierte Katalysatoren [12–14, 92, 111–114] als auch edelmetallfreie Katalysatoren (NPMC)[115] erzielt werden. Erstmals auf die ORR angewendet wurde das SCILL-Konzept 2010 durch Snyder et al. [12]. In dieser Arbeit untersuchten Snyder et al. einen Katalysator bestehend aus einer nanoporösen PtNi-Folie, deren Porenstruktur sie mit 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en ([MTBD])bis[(pentafluoroethyl)sulfonyl]azanid ([BetI]) füllten. Der so erzeugte SCILL Katalysator zeigte ein um 40 mV reduziertes Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), bei nahezu identischer diffusionslimitierter Stromdichte (j_{diff}). In einer darauf aufbauenden Arbeit aus 2013 konnten Snyder et al. den gleichen Effekt auch für auf Ruß geträgerte, poröse PtNi-MNPs [13] zeigen. Durch Optimierung sowohl der Nanostruktur der MNPs als auch der IL-Beschichtung wurde dabei eine Verbesserung der spezifischen Aktivität (SA) gegenüber einem reinen Pt/C-System von mehr als einer Größenordnung erreicht [13]. Für einige SCILL-ORR-Katalysatoren konnte nachgewiesen werden, dass die Löslichkeit von O₂ keinen erkennbaren Einfluss auf die beobachtete Steigerung der Aktivität hat, sondern dass viel mehr kokatalytische Effekte einen entscheidenden Beitrag leisten [112, 114]. Daneben wurden in Arbeiten von Zhang et al. [92] und Huang et al. [114] der Nachweis erbracht, dass die aufgebrachte IL-Phase die Adsorption nichtaktiver OH-Spezies unterdrückt und somit eine teilweise Vergiftung der Platinoberfläche unterdrücken kann.

Trotz der bereits großen Zahl an untersuchten Anwendungsmöglichkeiten von SCILL, beruhen die meisten dieser Arbeiten im Kern argumentativ auf einer Beobachtung der Veränderung der katalytischen Aktivität. Diese Veränderungen werden, wie auch für SILP und SCILL im allgemeinen, verschiedenen Eigenschaften der IL-Schicht zugeschrieben. Auch wenn diese Effekte eine Korrelation zur Beladung mit IL zeigen, ist diese nicht mit einer Korrelation zur Schichtdicke gleichzusetzen wie oftmals erfolgt. Dieser Unterschied wird sehr anschaulich in den Arbeiten von Haumann et al. [58] und Heinze et al. [116] dargestellt. Beide Arbeiten konnten zeigen, dass sich nicht wie vielfach angenommen

stets eine gleichmäßig, homogen verteilter IL-Film bildet, sondern eine vollständige Bedeckung der Oberfläche erst nach Erreichen einer kritischen, hypothetischen Schichtdicke eintritt. Interessant in diesem Kontext sind auch die Arbeiten der Gruppe Klimavicius et al. [117]. Klimavicius et al. konnten unterschiedliche IL-Phasen innerhalb der Porensysteme von MCM-41 und SBA-15 nachweisen, die sie einer Schicht an der Porenwand und einer Phase im "Kern" der gefüllten Poren zuordnen. Beide Phasen unterschieden sich dabei in ihren Eigenschaften von der Bulk-IL wobei für die Wandschicht Eigenschaften eines Feststoffs beobachtet wurden. Meusel et al. [118] konnten zudem zeigen, dass sich Benetzung und die gebildeten Strukturen auf einer Goldoberfläche auch von den Bedingungen des Abscheidungsprozesses abhängen. Die Eigenschaften der IL-Schicht werden also nicht ausschließlich durch deren Wechselwirkung mit der Oberfläche bestimmt. Heinze et al. [116], Haumann et al. [58], wie auch Klimavicius et al. [117] untersuchten zwar Materialien auf Silika-Basis, die sich stark von den in der Elektrokatalyse üblichen Trägermaterialien unterscheiden, dennoch ist auch die für hier üblichen Kohlenstoffsysteme von vergleichbaren Effekten auszugehen. Eine aussagekräftige Interpretation und Assoziation des beobachteten Einflusses auf die Katalyse ist daher nur in Kombination mit einer Analyse der Oberflächenverteilung der IL möglich.

Ein weiteres, kontrovers diskutiertes Thema betrifft den Massentransport durch die IL-Phase. Dieser wird grundlegend durch Löslichkeit und Diffusionskoeffizient der Reaktanten bestimmt. Aufgrund der zentralen Bedeutung für die kinetische Beschreibung von Reaktionen in ILs gibt es hierzu bereits eine große Zahl an Arbeiten [34, 119–127] wobei die umfassenden Artikel von Lei et al. [34] und Hu et al. [120] hervorzuheben sind. Diese Untersuchungen befassen sich jedoch, mit einigen Ausnahmen [124, 127], nahezu ausschließlich mit Bulk-ILs. Die Übertragung von Bulk-Eigenschaften auf dünne Filme innerhalb von Poren ist kritisch zu hinterfragen. Für eine Einschätzung des Massentransports wäre darüber hinaus auch ein Kenntnis der Tortosität der Porenstrukturen notwendig, da die Diffusionsstrecke einen großen Einfluss nimmt. Diese ist analytisch jedoch schlecht zugänglich und in der Regel nicht verfügbar. Hinzu kommt, dass für solche Übertragungen in erster Näherung ein homogener Film angenommen wird, was wie im vorherigen Absatz beschrieben, nicht zutrifft. Durch eine ungleichmäßige Verteilung der IL in Poren entstehen zusätzliche Phasengrenzen, die den effektiven Massentransport durch die Poren weiter behindern. Auf einer Oberfläche werden dagegen Diffusionswege verlängert und es stellt sich im Vergleich zum homogenen Film ein ungünstigeres Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis ein. Die hierdurch bedingte Komplexität ist zugleich aber auch Grund für eben diese Näherung eines homogenen Films. Denn ohne eine detaillierte Analyse der Verteilung der IL wird eine genaue Beschreibung der Transportvorgänge, auch bei Kenntnis der Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten, aufgrund der erwähnten geometrischen Parameter ansonsten effektiv unmöglich.

Zhang et al. [14] konnte neben einer Aktivitätssteigerung auch eine deutliche Erhöhung der Stabilität eines kommerziellen Pt/C-ORR-Katalysators durch Beschichtung mit IL erzielen. In einer nachfolgenden Arbeit war es Zhang et al. [92] möglich, diese höhere Stabilität auf eine reduzierte Vergiftung des Katalysators mit nicht-reaktiven OH-Spezies zurückzuführen. Im Gegensatz dazu konnte von George et al. [111] und George [128] gezeigt werden, dass für trimetallische Pt-Legierung eine IL-Beschichtung zu einer beschleunigten Korrosion der Legierung führt. Eine von George vorgebrachte Hypothese hierzu ist, dass durch Transportlimitierung oder auch elektronische Effekte der IL-Schicht die für PtNiCo und PtNiMo typische Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht ausbleibt und so die Korrosion der MNPs begünstigt wird. Beide hier beschriebenen Effekte auf die Stabilität von MNPs in SCILL-Katalysatoren können, neben elektronischen Effekten der IL, vor allem auch auf die beschriebenen Transporteffekte zurückgeführt werden. Somit wäre auch für eine Untersuchung des Einflusses einer IL-Beschichtung auf die Stabilität von MNP-Katalysatoren die Kenntnis der Verteilung der IL auf der Oberfläche und in den Poren von großer Bedeutung.

2.2. Aufbau von Polymer-Elektrolyt Elektroden

2.2.1. Aufbau und Funktion einer einzelnen PEMFC Zelle

Eine einzelne PEMFC besteht aus einer zwischen zwei Bipolarplatten (BPPs) eingespannten Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) und ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Eine MEA wiederum besteht aus einer zentralen Polymerelektrolytmembran (PEM), die die Kathode und Anode voneinander trennt. Beide Elektroden bestehen aus einer Katalysatorschicht (CL) mit aufgesetzter Gasdiffusionschicht (GDL), wobei die GDL üblicherweise auf der Seite der CL mit einer mikroporösen Schicht (MPL) versehen ist. Eine PEM mit aufgetragener CL wird auch als katalysatorbeschichtete Membran (CCM) bezeichnet. Eine Kombination aus GDL, MPL und CL wird dagegen als Gasdiffusionselektrode (GDE) bezeichnet. Abbildung 2.4b zeigt ein nachträglich eingefärbtes Rasterelektronenmikroskop (SEM)-Bild einer MEA. Gut zu erkennen sind darin die deutlich unterschiedlichen Dicken der einzelnen Schichten: während die GDLs eine Schichtdicke von ca. 200 μm aufweisen, beträgt die Dicke der CCM unter 50 μm .

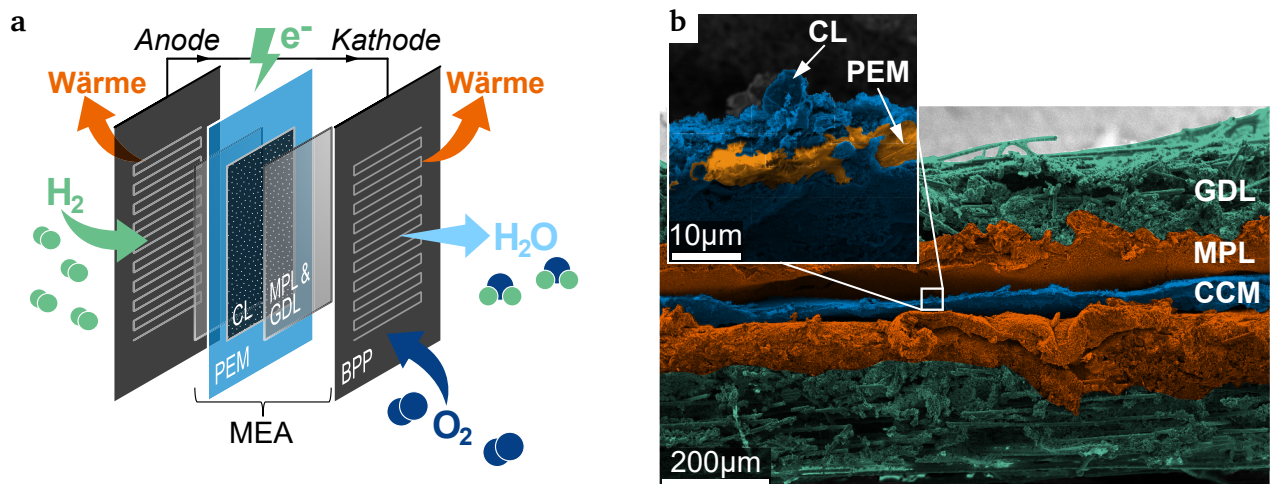
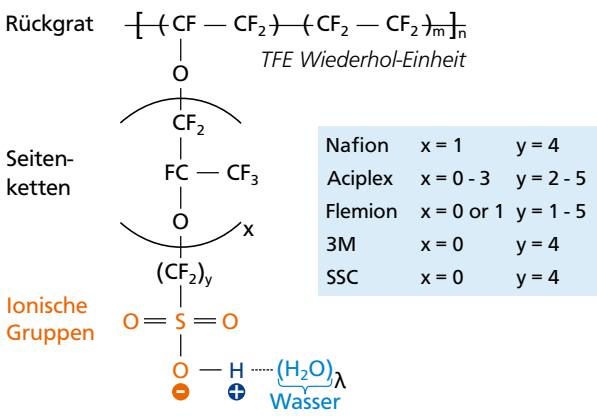


Abbildung 2.4.: a) Schematischer Aufbau einer PEMFC. b) SEM-Bild eines Querschnitts einer MEA. Zur einfacheren Differenzierung der Komponenten wurden diese eingefärbt.

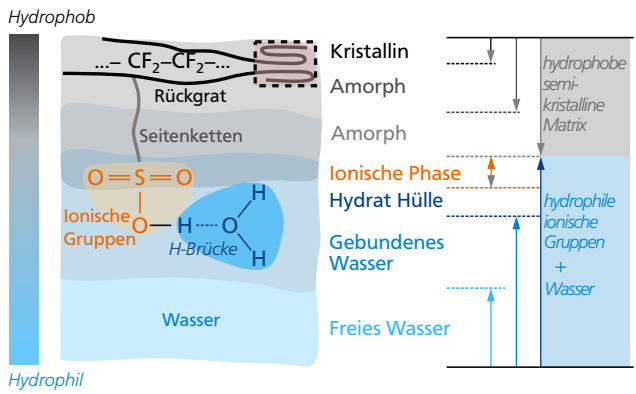
Die **Polymerelektrolytmembran (PEM)** einer PEMFC ermöglicht zum einen den Transport von Protonen von der Anode zur Kathode, unterbindet zum anderen aber den elektrischen Kontakt und verhindert Gastransport zwischen beiden Elektroden. Für PEMs werden daher vorwiegend perfluoriertes Sulfonsäureionomer (PFSA) eingesetzt, typische kommerzielle Vertreter sind NAFIONTM (DuPont), AQUUVIONTM (Solvay Specialty Polymers) und GORETM (W. L. Gore). Kusoglu und Weber [129] beschreiben die Klasse der PFSA ausführlich in einem Review [129] und gehen dabei im Detail auf allgemeine Eigenschaften, sowie Unterschiede zwischen den Produkten verschiedener Hersteller ein. Aus diesem Review ist auch Abbildung 2.5 entnommen, welches den grundlegenden Aufbau von PFSA beschreibt. PFSA bestehen aus einem elektrisch neutralen, semikristallinen Polytetrafluoroethylen (PTFE)-Rückgrat mit zufällig aufgepfropften Seitenketten welche eine SO_3^- -Funktionalität enthalten. Aufgrund der stark unterschiedlichen Eigenschaften von Seitenkette und Rückgrat sind diese nicht vollständig miteinander mischbar. Die so entstehende Mischungslücke führt zu einer s.g. Mikrophasenseparation, bei der sich die Ionomerstränge so anordnen, dass Rückgrate und Seitenketten möglichst klar getrennte Phasen ausbilden. Die räumliche Ausdehnung der auf diese Weise gebildeten Phasen ist dabei durch die Längenverhältnisse innerhalb des Ionomers begrenzt, wodurch sich sehr kleine Strukturen ausbilden. In PFSA

führt diese Mikrophasenseparation im Bulk zur Ausbildung von sauren, hydrophilen SO_3^- -Kanälen, eingebettet in eine hydrophobe PTFE-Matrix. Bei diesen Kanälen wird zwischen primären Domänen (2.0 bis 4.0 nm) und diese verknüpfenden sekundären Domänen (0.5 bis 1.0 nm) unterschieden. Die hydrophoben Wände sind dabei 2 bis 3 nm stark [129]. In Gegenwart von Wasser quellen diese Ionenkanäle an und ermöglichen den Transport von Protonen und anderen kleinen Kationen durch das Ionomer, durch Übertragung über benachbarte SO_3^- -Gruppen. Das perfluorierte Grundgerüst des Ionomers fungiert gleichzeitig als elektrischer Isolator und Gasbarriere.

PFSA Ionomere: Allgemeine chemische Struktur



Nano-Phasen-Separation durch Hydratation



PFSA Struktur: Vergleich

Äquivalent-Gewicht: EW

$$\text{EW} = \frac{\text{g Polymer}}{\text{mol SO}_3} = \frac{1000}{\text{IEC}}$$

$$\text{EW} = 100m + \text{MW}_{\text{Seitenkette}}$$

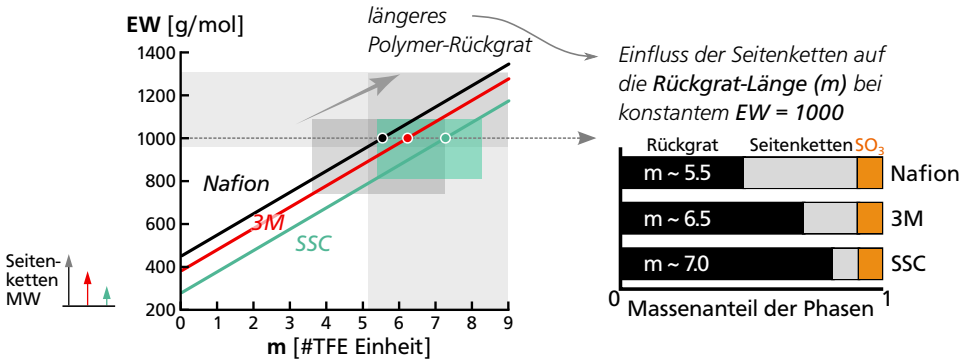


Abbildung 2.5.: Generelle Struktur und damit korrelierte Eigenschaften von PFSA Ionomeren basierend auf einer Graphik von Kusoglu und Weber [129]. Dabei werden allgemeine Eigenschaften wie mittlere Anzahl an Wiederholeinheiten im Rückgrat (m) und Anzahl an Seitenketten (n) sowie deren Länge (x, y) in Korrelation zum Massenäquivalent (EW) dargestellt. Anhand dieser Eigenschaften werden gängige kommerzielle PFSA's verschiedener Hersteller verglichen.

Die **Katalysatorschicht (CL)** besteht aus einem pulverförmigen Katalysator und einem Ionomer. Typische Katalysatoren bestehen aus auf Kohlenstoff geträgerten MNPs, üblicherweise aus reinem Platin oder Platinlegierungen. Das Ionomer fungiert dabei sowohl als Binder für die Schicht als auch als Protonenleiter, der die Protonen von der PEM zu den aktiven Zentren des Katalysators transportiert. Als Ionomer kommen in der Regel die gleichen PFSA's zum Einsatz die auch für die PEM verwendet werden. Auf die dreidimensionale Struktur der CL und den Katalysator wird im nachfolgenden Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

Bei der **Gasdiffusionsschicht (GDL)** handelt es sich um ein makroporöses Trägersubstrat (MPS), üblicherweise ein Kohlenstofffasergewebe oder -papier [130, 131]. Abbildung 2.6 zeigt SEM-Bilder beider Strukturtypen in Draufsicht und Querschnitt, wobei für das Kohlenstoffaserpapier zwei Subtypen dargestellt werden. Im Gegensatz zum Kohlenstofffasergewebe, dessen mechanische Integrität über die Verwebung gewährleistet wird, werden im Kohlenstoffaserpapier die Kohlenstofffasern über einen Binder fest miteinander verbunden. Dieser Binder kann ebenfalls karbonisiert sein. Beide Varianten werden auch mit einer PTFE-Beschichtung angeboten, die die Hydrophobie der Oberfläche erhöht und dadurch den Wassertransport verbessert. Eine GDL aus MPS und MPL sowie mit PTFE-Beschichtung stellt den derzeitigen Standard [130, 131] dar, wobei die Bezeichnung GDL in vielen Fällen Synonym zur weniger geläufigen MPS verwendet wird.

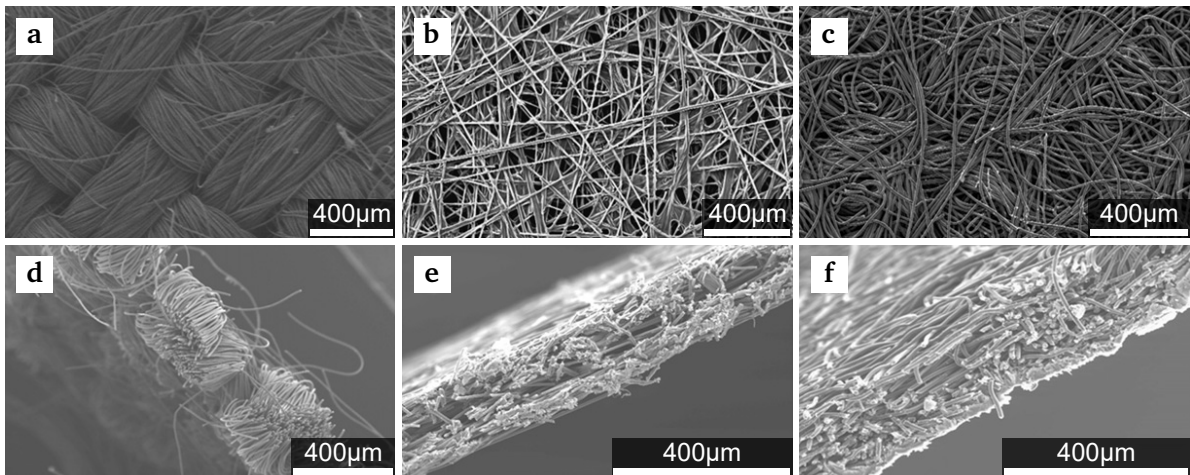


Abbildung 2.6.: SEM-Bilder unterschiedlicher GDL Typen: Oberfläche und Querschnitt von a) & d) Kohlefasergerewebe (*Ballard 1071HCB*), b) & e) Kohlefaserpapier mit geraden Fasern (*Toray H-060*), c) & f) Kohlefaserpapier mit ungeordneten Fasern (*Freudenberg C2*). [132]

Die **mikroporöse Schicht (MPL)** besteht in der Regel aus einem Ruß (CB), welcher mittels eines Binders zu einer festen aber weiterhin porösen Schicht zusammengehalten wird. Die häufige Verwendung von PTFE als Binder dient der gleichzeitigen Erhöhung der Hydrophobizität der MPL. Dabei wird in der MPL eine höhere Hydrophobizität angestrebt als in der MPS, um den Wassertransport aus der MPL heraus zu begünstigen [133, 134]. MPS als auch MPL erfüllen innerhalb einer GDE mehr oder weniger die gleiche Funktion: thermische und elektrische Kontaktierung, Zuführung von Gas, sowie Abtransport von Wasser. Letzteres ist vor allem an der Kathode entscheidend für die Leistung einer Zelle, da ein unzureichender Abtransport unweigerlich zur Flutung der GDE führt und damit die Zuführung von Sauerstoff stark limitiert. Die geringere mittlere Porengröße in der MPL ermöglicht eine feinere Verteilung von Wasser innerhalb der Schicht und verhindert die Bildung einzelner, großer Tropfen [133]. Hierdurch wird zum einen die Entstehung großer gefluteter und damit "toter" Bereiche unterdrückt, zum anderen fördert die größere Oberfläche des kondensierten Wassers in der MPL zu dessen effektiveren Abtransport durch Verdunstung. Das MPS gibt einer MEA daneben auch die notwendige mechanische Stabilität, um die empfindlicheren Schichten (MPL, CL und PEM) zu schützen.

Die **Bipolarplatte (BPP)** stellt den elektrischen Kontakt zwischen beiden Halbzellen einer MEA her und ermöglichen zugleich den Zu- und Abtransport von Reaktanden. Da eine einzelne PEMFC-Zelle <1 V liefert, Anwendungen in der Regel aber ein Vielfaches davon benötigen, werden mehrere Zellen in Form eines Zellenstapels in Reihe geschaltet (*engl. stack*). In einem solchen Stapel sind die BPP und die darin integrierten Gaskanäle (GC) von entscheidender Bedeutung, da in einem solchen Stapel Massen- und Wärmetransport zwischen den Zellen und der Umgebung schnell die Leistung limitieren kann.

Entlang des Querschnitts einer Halbzelle hin zur PEM nimmt die Strukturgröße Schicht für Schicht ab und es entwickeln sich immer feinere Strukturen. Während sich die Gaskanäle innerhalb der BPP in einer Größenordnung von 0.2 bis 1.0 mm bewegen, über die Porengrößen der MPS (0.2 bis 0.5 mm) und MPL (0.5 bis 50.0 μm) hin zur CL mit ihren Ruß Primärpartikeln mit Durchmessern von 20 bis 70 nm und Porendurchmessern bis <1 nm. Dies veranschaulicht sehr gut die hohe Komplexität des strukturellen Aufbaus, mit Folgen sowohl für die Fertigung als auch Charakterisierung.

Messverfahren Zur Untersuchung der Leistung von PEMFCs, vor allem aber auch der verwendeten Katalysatoren, haben sich drei grundlegenden Messaufbauten etabliert. Diese unterscheiden sich durch den Umfang der betrachteten Zellenkomponenten. Am stärksten vereinfacht und zugleich am weitesten verbreitet sind Messungen mit rotierenden Kreis Elektroden Halbzellen (RDE) [11], die lediglich eine sehr dünne CL umfassen. Die für die Beschichtung der Elektrode verwendete Tinte ähnelt nur entfernt jener wie sie für die CL-Fertigung verwendet wird. Der verwendete flüssige Elektrolyt limitiert bei dieser Messtechnik den maximal erreichbaren Massenstrom. Dieser begrenzt im direkten Vergleich zu einer MEA die maximale Leistungsdichten deutlich, sodass der für die Applikation relevante Bereich nicht direkt untersucht werden kann. Messungen mit RDE beschränken sich daher üblicherweise auf den kinetisch-limitierten Bereich der eingesetzten Katalysatoren. Da gezielt die mikrokinetischen Eigenschaften in relativ kurzer Zeit charakterisiert werden können, eignen sich RDE-Messungen hervorragend zum kinetischen Screening von Katalysatoren [11, 135].

Anwendungsnahe Ergebnisse werden mit MEA-Messständen ermittelt, die eine einzelne, vollständige PEMFC Zelle verwenden. Üblich sind Flächen von 5 cm^2 und 25 cm^2 . Dabei hat sich die Übertragung von Ergebnissen der RDE als außerordentlich schwierig erwiesen [11, 135]. Dieses Problem zeigt sich unter anderem bei formkontrollierten Platinlegierung-Katalysatoren. Deren mittels RDE beobachteten Leistungssteigerungen gegenüber reinem Platin konnten bisher nicht mit MEAs reproduziert werden [11, 135]. Es werden verschiedene Ursachen diskutiert, unter anderem eine mangelnde Stabilität der MNPs unter den Bedingungen einer MEA-Messung [11], diese können allerdings die beobachteten Differenzen nur zum Teil erklären.

GDEs können auch direkt vermessen werden. Diese Technik versucht einen apparativen Kompromiss zwischen der guten Screening-Fähigkeit und einfacher Probenpräparation einer RDE, sowie der applikationsnahen Messung bei hohen Stromdichten von MEA-Messständen. Bei GDE-Messaufbauten handelt es sich wie bei RDEs um Halbzellen, allerdings steht die beprobte CL neben dem flüssigen Elektrolyten zusätzlich mit einer Gasphase in Kontakt. Gas- und Flüssigphase werden dabei durch die GDE voneinander getrennt. Dadurch, dass die Reaktanden hier wie bei einer MEA über eine Gasphase der CL zugeführt werden, können vergleichbare Massenströme und somit Stromdichten erreicht werden. Dies ist ein großer Vorteil gegenüber RDE-Messaufbauten, der allerdings mit einer gegenüber RDEs anspruchsvolleren Probenpräparation einhergeht. Messprotokolle und damit Messzeiten gleichen dagegen jenen, die bei der RDE verwendet werden. [136–138]

Neben den verwendeten Komponenten unterscheiden sich die drei Messtechniken vor allem in der Präparation der vermessenen CL. Hierdurch unterscheiden sich die präparierten Proben zum Teil erheblich in ihrer Struktur, was einen Vergleich der ermittelten Daten zwischen den Systemen, besonders in Bezug auf Transportphänomene, zusätzlich erschwert. Gerade dieser Unterschied stellt zum einen den großen Vorteil einer RDE-Messung dar, ist zum anderen aber bei der Übertragung der Ergebnisse auf MEA-Teststände ein oft unterschätztes Problem, da letztere generell massenstromlimitiert betrieben werden. Die auf einer RDE optimierte Kinetik kann daher nur einen Teilaspekt der endgültigen Leistung des Katalysatorsystems abbilden. Ein Ausbleiben der Übereinstimmung der Messergebnisse beider Methoden ist daher als deutlicher Hinweis zu sehen, die Textur des verwendeten Katalysators und die Porenstruktur der aus diesem erzeugten CLs zu untersuchen.

2.2.2. Multi-Skalen Struktur der Katalysatorschicht

Zur Fertigung von CLs werden üblicherweise das Katalysatorpulver zusammen mit einer Ionomerdispersion in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert. Die so erhaltene Katalysator-Tinte kann anschließend mittels verschiedener Verfahren (unter anderen Ink-Jet, Siebdruck, Rakel, Schlitzdüsen- und Sprühbeschichtung) [139] zu einem CL verarbeitet werden. Die CL kann auch anstatt direkt auf ihrem späteren Substrat, zunächst auf einer Folie gefertigt werden, von welcher sie anschließend im Decal-Verfahren mittels Heißpressen übertragen wird [139]. Als Substrat kann die MPL aber auch die Ionomermembran dienen. Im ersten Fall wird eine GDE erstellt, während letzteres in einer CCM resultiert.

Während der Trocknung einer aufgetragenen Tinte erfolgt eine Agglomeration von Katalysator und Ionomer sowie anschließend eine Sedimentation der Agglomerate, wodurch schließlich die CL ausgebildet wird [140]. Eine typische CL kann daher in drei Phasen unterteilt werden: geträgerter Katalysator, Ionomer und Poren. Die Porenstruktur ergibt sich aus den Leerräumen, die zwischen Katalysator- und Ionomer-Netzwerk verbleiben sowie ggf. vorhandener innerer Porosität des Katalysatorträgers. Die Funktion einer CL ist auf die einzelnen Phasen aufgeteilt: der Katalysator stellt den Festkörperkern der Schicht dar, ist elektrisch leitend und besitzt auf seiner Oberfläche die aktive Spezies; das Ionomer dient als Binder und Protonenleiter; das Porennetzwerk ermöglicht die Zuführung von Wasserstoff und Sauerstoff sowie den Abtransport von Wasser. Die daraus resultierende Notwendigkeit des Kontakts aller drei Phasen für einen aktiven Katalysator wird durch das Konzept der s.g. Dreiphasenbedingung (TPB) beschrieben.

Als **Katalysator** kommen in der Regel auf Industrieruß geträgerte Edelmetallnanopartikel zum Einsatz, wobei vorwiegend Platin verwendet wird. Da der Platingehalt weiterhin einen der Hauptkostenfaktoren einer MEA darstellt, wurde deren spezifische Aktivität (bezogen auf Platin) durch Optimierung der Form der MNPs sowie Legierung mit anderen Metallen optimiert [10, 11, 111, 135, 141–146]. Außerordentliche Leistungssteigerungen, mit bis zu dem 20-fachen der auf die Platinmasse bezogenen Leistung, konnten durch Verwendung oktaedrischer PtNiCo-MNP erreicht werden [11, 111, 146]. Daneben gibt es Bestrebungen NPMC Systeme für die PEMFC zu entwickeln. Als eines der vielversprechendsten NPMC-Katalysatorsysteme haben sich FeNC-Katalysatoren gezeigt [147–151]. Wird reines Platin als aktive Komponente eingesetzt, hat sich ein mittlerer Durchmesser der Nanopartikel von 3 bis 4 nm [152] als optimale Größe herausgestellt. Für Bi- und Tri-Metallische Systeme, ergeben sich größere optimale Durchmesser im Bereich 5 bis 10 nm [152]. In Bezug auf diese optimalen Größen ist allerdings anzumerken, dass es sich dabei um initiale Leistung handelt und in Stresstests in der Regel größere Partikel aufgrund ihrer höheren Stabilität besser abschneiden. Kleinere Partikel zeigen sich in diesen Stresstests als empfindlicher für Sintern und Ostwaldreifung und verlieren hierdurch im Vergleich einen größeren Anteil ihrer aktiven Oberfläche. Neben der direkten Optimierung der Katalysatoren wird auch die Anwendung des SCILL-Konzepts (siehe Abschnitt 2.1.2) für PEMFC Katalysatoren untersucht, um Aktivität und Stabilität bereits optimierter Systeme weiter zu verbessern.

Die als Trägermaterial verwendeten Rußpartikel, auch als *kleinste dispergierbare Einheit* definiert, bestehen aus Aggregaten (85 bis 500 nm) von fest miteinander verbundenen Primärpartikel (auch Nodule genannt, 10 bis 300 nm) [153, 154]. Aggregate formen, bedingt durch Van-der-Waals-Kräfte, wiederum lose gebundene Agglomerate im Größenbereich von 1 bis 100 µm [153, 154]. Die Primärpartikel eines Industrierußes sind ohne weitere Nachbehandlung vorwiegend unporös, mit Ausnahme von Acetylenruß. Ein Beispiel für einen Industrieruß mit hoher interner Porosität ist der Acetylenruß *Kettenblack*, bei dem in etwa die Hälfte der Primärpartikel vollständig hohl sind [155, 156]. Industrierüße werden neben ihrer spezifischen Oberfläche über den Anteil graphitischen Kohlenstoffs, die Größe und mittlere Anzahl ihrer Primärpartikel pro Aggregat, sowie den Grad der Verzweigung innerhalb der Aggregate.

Als **Ionomer** und zugleich Binder werden in der PEMFC PFSA's eingesetzt, wie sie auch für die Membran eingesetzt werden (siehe Abbildung 2.2.1).

Die **Porengrößenverteilung (PSD)** einer CL kann in zwei Beiträge unterteilt werden: zum einen in eine durch Leerräume zwischen Aggregaten gebildete externe Porosität und zum anderen in eine innere Porosität der Primärpartikel selbst, wobei letztere in den meisten Fällen vernachlässigbar ist. Die innere PSD ist in ihrer maximalen Porengröße auf den Durchmesser der Primärpartikel beschränkt und weist daher in der Regel Poren kleiner 15 nm auf. Werden unbehandelte Ruße (ausgenommen Acetylenruße) als Trägermaterial eingesetzt, spielt die innere Porosität für die PSD einer CL eine vernachlässigbare Rolle. In diesem Fall handelt es sich bei der inneren Porosität um vereinzelte Risse bzw. Gräben in der Oberfläche der Primärpartikel, die in den meisten Fällen im Größenbereich von Mikroporen (< 2 nm) oder kleinen Mesoporen (2 bis 4 nm) liegen. Werden hingegen aktivierte Ruße oder Acetylenruße verwendet, dominiert die innere Porosität die PSD der CL im Mikroporenbereich und insgesamt in Bezug auf die gemessene, spezifische Oberfläche. Die externe Porosität wird vorwiegend durch die Packungsdichte innerhalb der Agglomerate der Katalysatorpartikel bestimmt und ist damit direkt abhängig von Größe und Grad der Verzweigung der Aggregate, aber auch der Stärke einer möglichen mechanischen Verdichtung.

Strukturgebender Effekt der Katalysatorfarbe

Da sich die CL-Struktur in Folge der Trocknung der verwendeten Katalysatorfarbe ausbildet, ergibt sich eine starke Abhängigkeit von deren Zusammensetzung, sowie den verwendeten Fertigungs- bzw. Beschichtungsverfahren als auch den Bedingungen während der Trocknung. Diese Abhängigkeit rückt mit wachsendem Verständnis des Systems zunehmend in den Fokus der Forschung [18, 140, 157–161], als ein Schlüssel zur Kontrolle der CL-Struktur und damit einer effektiven Reduktion des Massentransportwiderstands bei hohen Stromdichten. Es gibt daher auch bereits Ansätze, den Prozess der Agglomeration und Sedimentation durch Simulation zu beschreiben [159, 162–167]. Diese befinden sich allerdings noch in einem frühen Stadium, da grundlegende Parameter noch nicht ausreichend verstanden sind. Dennoch können bereits einzelne Eigenschaften nachgebildet werden, so konnten So et al. [162] die von Takahashi et al. [161] gezeigte Korrelation zwischen η und Agglomeratgröße in ihrer Simulation der Agglomeration reproduzieren.

Erschwert wird die Untersuchung des Einflusses der Katalysatorfarbe durch die teilweise starke Kopplung der beteiligten Parameter. Ein wichtiger Parameter und zugleich gutes Beispiel für diese Kopplung ist der Ionomergehalt der Farbe, üblicherweise beschrieben durch das Verhältnis der Masse des Ionomers zur Masse an Katalysatorsupport, dem so genannten Ionomer-zu-Kohlenstoff Verhältnis (IC) [168–175]. Neben dem Füllen von entstehenden Poren wirkt sich der Ionomergehalt deutlich auf das Agglomerationsverhalten selbst aus [159–162, 176, 177]. Damit wirkt sich das Ionomer neben seiner eigentlichen Funktion als Protonenleiter indirekt durch Beeinflussung der PSD auf den Stofftransport durch die CL aus. Der IC wirkt sich auf die Agglomeration unter anderem durch Veränderung des pH-Werts [178, 179] und der Viskosität einer Farbe aus. pH-Wert und Viskosität sind aufgrund der Morphologie des Ionomers keine voneinander unabhängige Größen [179, 180]. Inaba et al. [178] konnten beispielsweise zeigen, dass sich durch gezieltes Einstellen des pH-Werts mittels KOH (Farben sind aufgrund des verwendeten Ionomers sauer) die Agglomeratgröße in der Farbe einstellen und die SA des Katalysators um ein vielfaches erhöhen lässt. Die veränderte Viskosität kann wiederum Auswirkungen auf die Verarbeitung der Farbe mit dem verwendeten Beschichtungsverfahren haben.

Ein ebenfalls wichtiger Bestandteil der Farben, der im Gegensatz zum Ionomer nicht im fertigen CL verbleibt, ist das eingesetzte Lösungsmittel. Üblich sind wässrige Mischungen von Alkoholen. Daneben wurde aber auch eine Vielzahl anderer Lösungsmittel untersucht, unter anderem: Aceton, Dimethylformamid, Acetonitril, N-Methyl-2-pyrrolidon, sowie verschiedenste Glycolether [159, 160, 165, 179–191]. Der beobachtete Lösungsmittelleffekt korreliert dabei für einige Mischungen mit der Permittivität des Lösungsmittels [160, 181, 186], aber auch mit Eigenschaften wie Polarität und der Fähigkeit Wasserstoffbrücken auszubilden [159]. Den Effekt des Lösungsmittels auf die Struktur der CL einer GDE ist in

den SEM-Bildern aus der Studie von Fernández et al. [181] sehr deutlich zu erkennen (Abbildung 2.7). Bei Verwendung von Glycerin als Hauptlösungsmittel wird die als Substrat verwendete GDL vollständig bedeckt und es bildet sich ein dicker Ionomer Film auf dessen Oberfläche aus. Daher ist für diese Probe von einer starken Limitierung der Gaszufuhr zu rechnen. Die Ethanol und Isopropanol basierten Tinten dringen dagegen deutlich stärker in das Gewebe ein, sodass diese deutlich dünnere Ionomerfilme bilden.

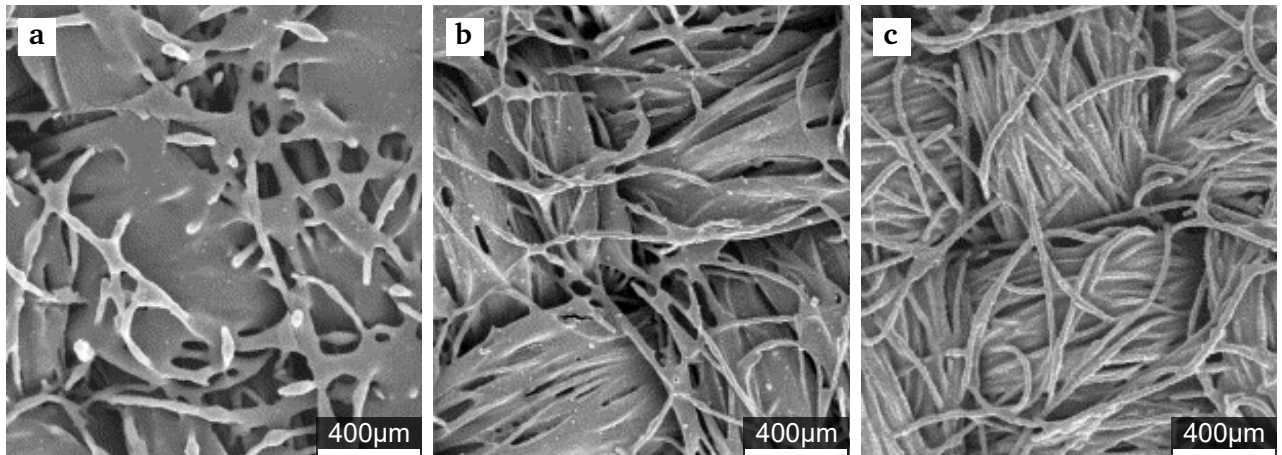


Abbildung 2.7.: SEM-Aufnahmen von GDEs, präpariert aus Tinten mit binären Lösungsmittelmischungen von a) Wasser:Glycerin (85:15, WG), b) Ethanol:Glycerin (85:15, EG) und c) Isopropanol:Glycerin (85:15, IG). Als GDL wurde ein Kohlefasergewebe ohne MPL verwendet. Reprinted from Fernández et al. [181], Copyright (2005), with permission from Elsevier.

Deutliche Effekte können bereits durch vergleichsweise geringe Unterschiede im verwendeten Lösungsmittel erzeugt werden, wie Orfanidi et al. [180] beim Vergleich wässriger Mischungen von 1-Propanol und 2-Propanol demonstrieren konnte. Orfanidi et al. zeigte in dieser Studie, dass durch Ersetzen von 1-Propanol durch 2-Propanol die ECSA der erhaltenen CLs um 21.7% reduziert und gleichzeitig die Brunauer-Emet-Teller (BET)-Oberfläche und das Porenvolumen im Mittel um 12.5% respektive 13.8% erhöht wurden. Der scheinbare Widerspruch der ECSA-Reduktion bei gleichzeitiger Erhöhung der Gesamtoberfläche spricht für eine signifikant erhöhte Bedeckung bzw. Verblockung der Katalysatoroberfläche mit Ionomer. Die in Abbildung 2.8 gezeigte Oberfläche der CL unterstützt diese Vermutung, wie auch die durch Orfanidi et al. beobachtete Zunahme des Massentransportwiderstands.

Ein weiterer, bisher oft nicht berücksichtigter Aspekt in der CL-Fertigung in Forschungslaboren sind die Bedingungen der Trocknung. Diese entscheiden über die relativen Geschwindigkeiten zwischen Agglomeration/Sedimentation und Verdampfen des Lösungsmittels und beeinflussen dadurch die entstehenden Strukturen. Wichtig ist hierbei auch die relative Feuchte der Atmosphäre über der CL, die sich bei den üblicherweise eingesetzten Lösungsmittelmischungen auf die sich im Zuge der Trocknung ändernde Zusammensetzung des Restlösungsmittels auswirken kann [164, 181, 192].

In Anbetracht des Zusammenspiels der verschiedenen Tinten-Parameter erschließt sich leicht, dass sich auch das verwendete CL-Fertigungsverfahren durch voneinander abweichende rheologische Anforderungen an die Tinten, zwangsläufig auf die Struktur der gefertigten CLs auswirkt. Darüber hinaus ist auch bei Verwendung vergleichbarer Tinten durch Unterschiede während der Trocknung in den Fertigungsverfahren mit Abweichungen im Agglomerationsverhalten und damit schlussendlich auch der Struktur zu rechnen. In diesem Kontext erscheint es nicht überraschend, dass, wie bereits zuvor in Kapitel 2.2.1 angedeutet, Ergebnisse verschiedener Messtechniken durch die zwangsläufig unterschiedliche Probenpräparation sich deutlicher unterscheiden als es aufgrund apparativer Unterschiede zu erwarten wäre. Die Probleme der Übertragbarkeit von Ergebnissen verschiedener Messaufbauten werden sich voraussichtlich nicht durch Optimierung der vorhandenen Messsysteme allein lösen lassen. Sie bilden

vielmehr intrinsische Eigenschaften des untersuchten Systems ab. Diese Diskrepanzen können daher auch als Chance gesehen werden, einzelne Aspekte des untersuchten Systems durch den Vergleich der Messsysteme und Fertigungsverfahren zu untersuchen. Dies erfordert allerdings eine robuste und detaillierte Strukturaufklärung, die möglichst alle beteiligten Größenskalen berücksichtigt.

Der Entstehungsprozess der CL-Struktur zeigt sich als komplexer, stark gekoppelter Parameterraum der sich nur schwer mittels analytischer Methoden abbilden lässt. Zentrale Komponente für die Strukturausbildung scheint dabei das enthaltene Ionomer zu sein, wobei dieses bereits in der Dispersion [161] Einfluss auf die späteren Eigenschaften der CL nimmt. Gleichzeitig wird das Verhalten des Ionomers selbst aber auch durch nahezu alle Tintenparameter manipuliert. Analytische Ansätze zum Aufzeigen von Struktur-Wirk-Beziehungen sollten daher stets auch eventuelle Einflüsse auf das Verhalten des Ionomers in der Tinte und während deren Verarbeitung untersuchen.

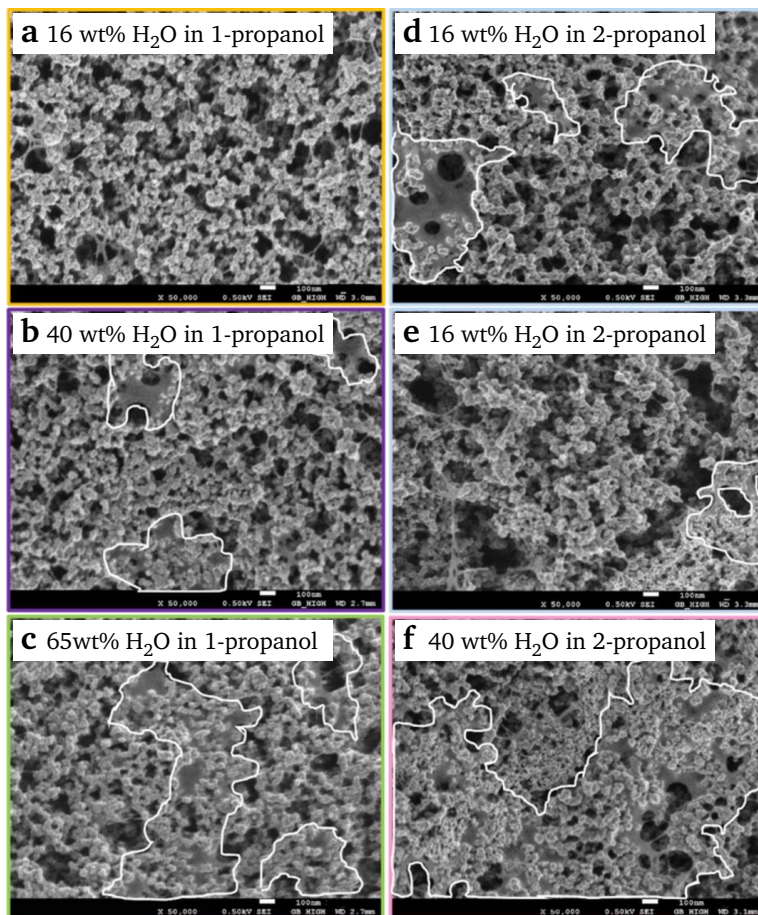


Abbildung 2.8.: SEM-Aufnahmen der Rückseite von CLs nach der Entfernung der PTFE-Transfer-Folie (Seite der CL die in innerhalb einer fertigen MEA zum GDL zeigt), von CLs präpariert aus Katalysator-tinten mit unterschiedlichen Anteilen an Wasser, 1-Propanol und 2-Propanol (Isopropanol). Verwendet wurden: a) 16 Gew.% H₂O in 1-Propanol; b) 40 Gew.% H₂O in in 1-Propanol; c) 65 Gew.% H₂O in 1-Propanol; d) und e) 16 Gew.% H₂O in 2-Propanol; f) 40 Gew.% H₂O in 2-Propanol. Die CL bestehen aus Platin-MNPs, geträgert auf graphitisiertem Ketjenblack, als Ionomer wurde ein PFSA mit niedrigem EW-Wert verwendet (700 EW). Die Bilder zeigen ~50 bis 300 nm große sekundäre Poren, geformt durch primäre Agglomerate des Kohlenstoffträgermaterials [180].

2.3. Charakterisierung von beschichteten Katalysatoren

Eine designbasierte Optimierung von Katalysatoren erfordert stets ein zumindest grundlegendes Verständnis der zu nutzenden Struktur-Wirk-Beziehungen. Diese wiederum können nur aus einer Korrelation zwischen Katalysatorleistung und detaillierten Strukturdaten abgeleitet werden. Daher erfordert eine zielgerichtete, konsequente Optimierung von Katalysatoren geeignete Methoden zur Strukturcharakterisierung. Dies gilt insbesondere für das in Kapitel 2.1 beschriebene SCILL Konzept, bei dem heterogene Katalysatoren mit einem dünnen Film IL modifiziert werden. Das Verständnis über den Einfluss solcher dünnen IL-Filme auf die Katalysatorleistung ist dabei entscheidend von der Verteilung der IL auf der Oberfläche des modifizierten Katalysators abhängig. Auch für eine Optimierung von PEMFC (Kapitel 2.2.2) ist eine Charakterisierung der Ionomerverteilung innerhalb des CL entscheidend, um durch eine gezielte Variation von Katalysator und Katalysatortinte die beobachtete Massentransportlimitierung zu reduzieren.

Sowohl auf Kohlenstoff geträgerte SILP und SCILL, als auch PEMFC Katalysatoren ähneln sich in dieser analytischen Problemstellung insofern, als das beide amorphe Festkörper betrachten, die mit amorphen Filmen beschichtet wurden. Bei beiden Systemen liegt die erwartete Strukturgröße unter 200 nm und besteht vorwiegend aus leichteren Elementen. Untersucht werden muss dabei stets sowohl eine lokalisierte Verteilung im nm-Bereich, als auch mögliche Einflüsse auf die Bulkstruktur und den Stofftransport.

Zur Untersuchung von Transportphänomenen innerhalb immobilisierter Phasen hat sich Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) etabliert [72, 193–196]. Auch eignet sich Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (ssNMR) insbesondere zur Untersuchung der Struktur immobilisierter IL-Phasen, vorausgesetzt das Trägermaterial ist nicht leitfähig [58, 116, 117]. Unter diesen ist besonders die Arbeit von Haumann et al. [58] durchgeführte Studie hervorzuheben, bei der mittels ssNMR das Bedeckungsverhalten einer IL im Porennetzwerk eines Silica-Gels bei variiertem IL-Beladung untersucht werden konnte. Auf auf Kohlenstoff-geträgerten Systemen und auch andere leitfähige Trägermaterialien ist NMR allerdings nur sehr eingeschränkt anwendbar. Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial bzw. MNPs und IL-Phase werden dagegen üblicherweise mittels spektroskopischer Methoden untersucht. Am häufigsten werden hierzu Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [80, 83, 95, 101, 113, 115, 148, 197–201] und Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) [64, 85, 90, 199–203] genutzt, aber auch diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) [67, 68, 83] und Raman-spektroskopie [83, 115, 197] werden von einigen Gruppen eingesetzt. Andere Gruppen verwendeten thermogravimetrische Methoden, zur Charakterisierung der thermischen Stabilität und dem temperaturabhängigen Adsorptions- und Desorptionsverhaltens, sowie der Beladungsbestimmung angewendet [22, 64, 204–206].

Neben Transmissionselektronenmikroskop (TEM), auf das im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen wird, werden auch Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskope (STM, AFM) zur Untersuchung der Verteilung von ILS auf Oberflächen [202, 207, 208] oder auch der Oberflächenstruktur dünner Ionomerfilme [189, 209–214] verwendet. Gegenüber TEM bieten diese den Vorteil der Erfassung topologischer Informationen. Beide Methoden eignen sich darüber hinaus besser für in-situ Messungen. Mit zunehmender Verfügbarkeit entsprechender Messtechniken nimmt auch die 3D-Strukturaufklärung beschichteter Systeme zu. Neben rasterndes Transmissionselektronenmikroskop (STEM)-Tomographie wird dabei immer häufiger auch auf Röntgenstrahlung basierte Tomographie eingesetzt [215–221], in Form von Transmissionströntgenmikroskopie (TXM, rasternd: STXM). Einzelne STXM-Bilder werden daneben auch zur Untersuchung der Ionomerverteilung in CLs [222, 223] genutzt. Diese erreichen zwar nicht die gleiche räumliche Auflösung wie auf STEM basierte Methoden, stellen dafür aber auch geringere Anforderungen an die Probenpräparation (kein Ultrahochvakuum (UHV), größere Geometrien). Hierdurch war es unter anderen Krüger et al. [220] und Alrwashdeh et al. [221] möglich, die

3D-Wasserverteilung innerhalb einer MEA operando zu untersuchen. Aufgrund der limitierten Auflösung tomographischer Methoden bei gleichzeitiger Notwendigkeit der Abbildung kleinere Strukturen innerhalb einer CL werden diese oftmals über statistische Modelle rekonstruiert, um hochaufgelöste Strukturmodelle für Simulationen zu erhalten. Solche Modelle versuchen dabei die Messdaten möglichst vieler verschiedener Methoden durch die erzeugte Struktur nachzubilden, um aussagekräftige Strukturen zu erzeugen. Als Basis dienen immer tomographische Datensätze, die anschließend durch höher auflösende, aber nicht dreidimensionale Strukturdaten sowie Methoden der Bulkcharakterisierung ergänzt werden. Solche Modelle wurden bisher nur für mit Ionomer beschichtete Systeme [216, 218, 219, 224], nicht aber SILP oder SCILL erstellt.

2.3.1. Charakterisierung mittels Transmission Elektronenmikroskopie

TEMs erlauben die direkte Untersuchung der Größe, Form und Morphologie einzelner Partikel und durch Untersuchung einer ausreichenden Anzahl an Partikeln prinzipiell auch die Bestimmung entsprechender Verteilungen innerhalb der Pulver. Die Interaktion des verwendeten Elektronenstrahls mit einer Probe kann über verschiedene Mechanismen verlaufen, von denen viele für eine Analyse der Probe ausgenutzt werden können. Abbildung 2.9 stellt schematisch die wichtigsten analytischen Signale im TEM dar, wobei energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) und zunehmend Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) die am weitesten verbreiteten spektroskopischen Methoden darstellen. Elektronendiffraktometrie wird zudem oft angewendet, um die die innere Kristallstruktur von MNPs zu untersuchen.

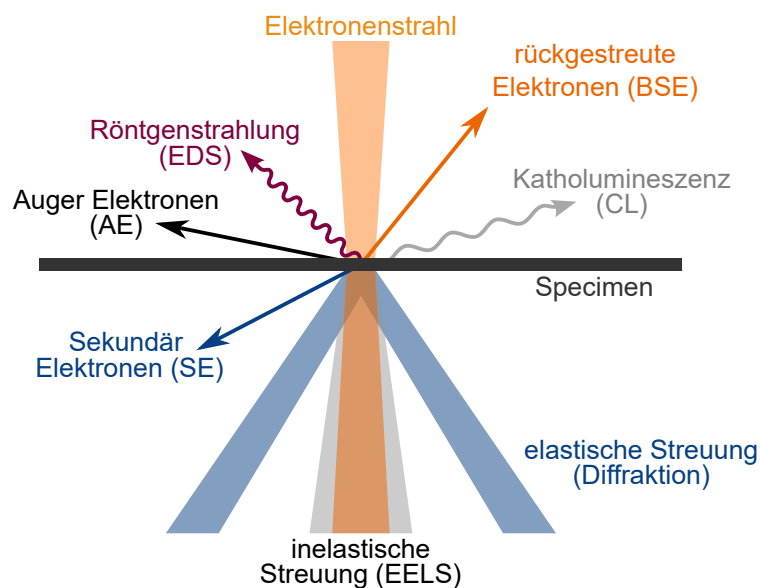


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Signale innerhalb eines Elektronenmikroskops (EM). Darstellung angelehnt an Williams und Carter [225].

Im SEM werden vorwiegend Sekundärelektronen (SE) und zurückgestreute Elektronen (BSE) als Bildsignale verwendet, während im TEM transmittierte Elektronen, im STEM-Modus selektiert nach Streuwinkel (Hellfeld (BF), annulares Dunkelfeld (ADF), weitwinkel annulares Dunkelfeld (HAADF)), für die Bilderzeugung verwendet werden. Je nach Bildsignal wird dabei auf unterschiedliche Weise Kontrast erzeugt. Aufgrund der niedrigen Energie von SE können diese üblicherweise nur aus der äußersten Schicht der Probe entweichen, wodurch SE-Bilder eine detaillierte Aufnahme der Probenoberfläche im SEM ermöglichen. HAADF-Aufnahmen im STEM zeigen hingegen nur stark abgelenkte, transmittierte Elektronen, deren Intensität direkt mit der mittleren Ordnungszahl der Probenatome korreliert (in

etwa proportional zu Z^2). In der Praxis, mit Proben unregelmäßiger Dicke, ergibt sich dieser Z-Kontrast als Massen-Dicke-Kontrast. HAADF-Bilder werden oft für die Untersuchung der Partikelgröße von geträgerten MNPs genutzt, da sich zwischen den MNPs und üblichen Substraten aus leichteren Elementen ein deutlicher Kontrast zeigt. Standard TEM-Bilder zeigen stets eine Mischung aus Amplituden- und Phasenkontrast, deren Anteile sich zwischen Probentypen (amorph oder kristallin) und verwendeter Vergrößerung unterscheiden.

Neben der einfachen Aufnahme von EDS und EELS-Spektren kann eine Probe auch gerastert werden, wobei für jeden Bildpixel ein Spektrum aufgezeichnet wird. Dies erlaubt nach anschließender Integration charakteristischer Linien respektive Absorptionskanten die Erstellung elementspezifischer Verteilungsbilder.

Darüber hinaus ist es möglich, Proben tomographisch zu untersuchen. Möglich wird dies durch drehen der Probe in einem TEM und Aufnahme von Bildern für verschiedene Winkel. Alternativ kann eine Probe auch schichtweise mittels einem fokussierter Ionenstrahl (FIB) abgetragen werden, wobei von jeder Schicht ein Bild aufgenommen wird. Aus so erhaltenen Sätzen an Bildern können anschließend mit geeigneter Software 3D-Strukturen der Proben berechnet werden. Dabei ist die Technik nicht auf rein zweidimensionale Bilder beschränkt: es ist auch möglich 3D-Strukturen aus spektralen Bildern zu erstellen.

Probenpräparation

Für die Präparation beschichteter Systeme zur Untersuchung im TEM und SEM werden in der Literatur eine Reihe verschiedener Techniken eingesetzt. Eine der häufigsten besteht in der klassischen Pulverpräparation mittels Floating oder Dispersion, bzw. direktem Aufbringen auf einen Probenhalter im SEM. Auch CLs werden zum Teil auf diese Weise untersucht: dazu wird die erzeugte Schicht vom Substrat heruntergekratzt [16, 19]. Zum Einsatz kommen auch Ultramikrotom [16, 20, 226, 227] und FIB-SEM [173, 174, 227–229], wobei letzteres vorwiegend im Rahmen tomographischer Untersuchungen verwendet wird. Die Präparation von CLs hat sich hierbei als äußerst schwierig erwiesen. Unter anderen vergleichen Melo et al. [227] Ultramikrotom und FIB-SEM für diesen Probentyp. Die hybride Struktur einer CL (harter Katalysator, weiches Ionomer und "leere" Poren) führt bei destruktiven Methoden wie Ultramikrotomie und FIB-SEM zu Artefakten in den Proben, da die einzelnen Komponenten unterschiedlich auf die Bearbeitung reagieren. In Ultramikrotomen kommt es dabei oft zu einem Zerschneiden der Probe, dem durch geeignetes Verfüllen der Poren [226, 228] entgegengewirkt werden muss. Im FIB-SEM stellen die großen Unterschiede in der Empfindlichkeit gegenüber Strahlenschäden hingegen ein großes Problem dar. So ist das perfluorierte Ionomer vergleichsweise empfindlich, wohingegen der Kohlenstoffträger zwar eine höhere Strahlendosis benötigt, um abgetragen zu werden, aber ähnlich schnell seine graphitische Struktur einbüßt [227]. Eine gängige Methode Strahlenschäden auf den abzutragenden Bereich zu limitieren, liegt in der Übersichtung der Probe mit einer Schwermetallschutzschicht [229]. Große Auswirkungen hat aber auch die Wahl geeigneter Prozessparameter [173]. Kontamination der Probe durch für den FIB-SEM Prozess genutzte Ionen kann dabei allerdings nie vermieden werden [227].

Direkte Untersuchung freistehender Filme

Für die Aufklärung der Struktur-Wirk-Beziehungen der in PEMFCs verwendeten Ionomere ist ein Verständnis der Feinstruktur in dünnen Ionomerfilmen essentiell. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der für die Protonenleitung entscheidenden Mikrophasenseparation und der Ausbildung von Ionenkanälen. Um das Verhalten in geträgerten Systemen zu verstehen, ist es allerdings notwendig ungeträgerte Filme als Vergleichsgrößen zu vermessen. Ionomerfilme werden oft mittels Bulkmethoden wie Röntgen-Kleinwinkelstreuung (SAXS) und Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS) untersucht, deren Auswertung

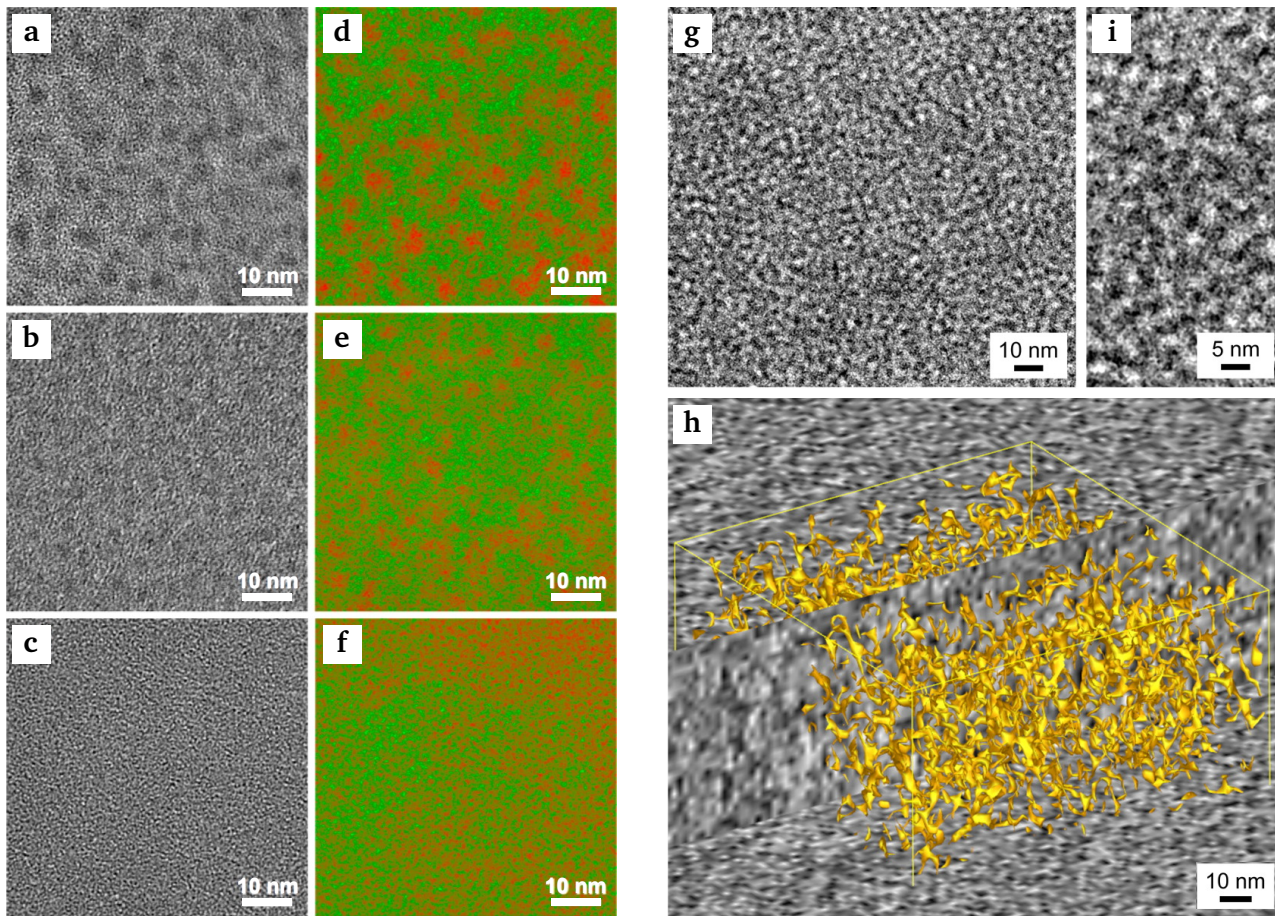


Abbildung 2.10.: NAFION™-Dünn-Filme. Hellfeld (BF) TEM Aufnahmen (a-c) von respektive 100 nm, 20 nm und 10 nm Filmen, die zwischen den beiden Phasen eine Reduktion des Kontrasts mit abnehmender Filmdicke zeigen. Bilder d) bis f) mit Kontrast durch chemische Zusammensetzung korrespondierend zu den Bildern a) bis c). Die chemische Zusammensetzung wurde dabei bestimmt über energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM), wobei der low-loss Bereich (<50 eV) für Fingerprinting der Phasen ausgenutzt wurde. Auch in diesen kann eine Reduktion der Phasenseparation mit Abnahme der Filmdicke beobachtet werden. Reprinted (adapted) with permission from Modestino et al. [230]. Copyright 2013 American Chemical Society. Kryo-TEM einer im hydrierten Zustand eingefrorenen, frisch gegossenen 100 nm NAFION™-Membran. g) Hellfeldaufnahme Kryo-TEM (2D-Projektion) mit vergrößertem Ausschnitt zur Rechten (i). h) Kryo-TEM 3D Rekonstruktion mit zwei rechtwinkligen Schnitten durch das Tomogramm; gelb eingezeichnet ist die räumliche Verteilung der zentralen, dunklen (hydrophilen) Phase basierend auf einem Isosurface-Rendering. Rauschreduktion und Kontrastverbesserung entsprechend dem in den Supporting Information beschriebenen Prozedere. ([231] This is an unofficial adaptation of an article that appeared in an ACS publication. ACS has not endorsed the content of this adaptation or the context of its use.)

auf Modellen des Streuverhaltens beruht. Es besteht daher ein Interesse, diese Modelle mit direkten, bildgebenden Verfahren zu vergleichen. Hierfür wurde oft ein AFM [189, 208–210] eingesetzt, da es eine einfachere Probenpräparation erlaubt ist und kein UHV erfordert. Daneben wurden aber auch Untersuchungen mittels Kryo-TEM durchgeführt [230, 231, 234–236], die durch Kühlung der Proben während der Messung Strahlenschäden reduziert, sodass ein direktes Abbilden der Mikrophasenseparation möglich wird. Modestino et al. [230] konnten unter anderem nachweisen, dass die Mikrophasenseparation für NAFION™-Filme mit Filmdicken unter 100 nm stark von der Filmdicke abhängt und für sehr dünne Filme ($t \leq 20$ nm) zunehmend unterdrückt wird (Abbildung 2.10a). Dieser Befund deckt sich zum einen mit den ebenfalls von Modestino et al. durchgeführten Untersuchung der Zusammensetzung mittels energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM), als auch mit den Ergebnissen anderer Gruppen, die für NAFION™-Filme dünner 50 nm eine stark reduzierte Leitfähigkeit beschreiben [230]. Gleichzeitig beobachteten Modestino et al. [230] eine starke Zunahme der Wasseraufnahme für eben jene dünneren Filme, die sie auf die mit Ausbleiben der Mikrophasenseparation abnehmende mechanische Rigidität zurückführen. In einer darauffolgenden Arbeit konnten Allen et al. [231] zum einen mittels STEM-EDS nachweisen, dass es sich bei den sphärischen Phasen der zuvor veröffentlichten Arbeit um die vermuteten Ionenkanäle handelt, zum anderen, dass diese in der vorangegangenen Arbeit unbeabsichtigt

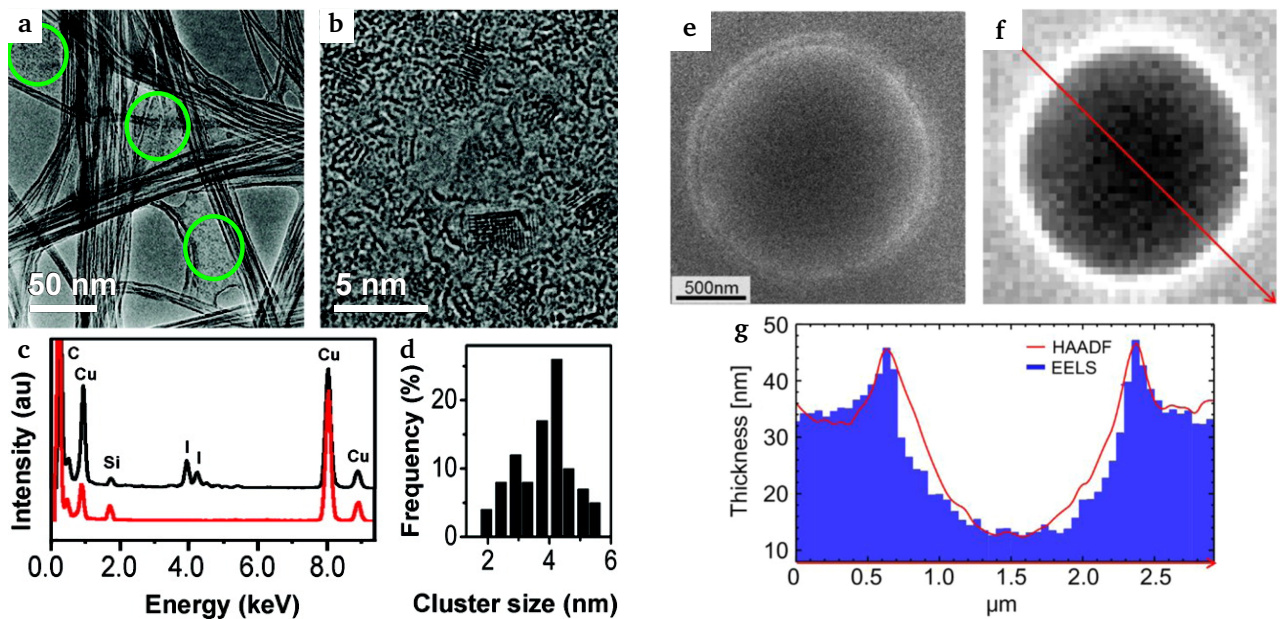


Abbildung 2.11.: IL-Dünn-Filme. Hochaufgelöste TEM-Bilder eines freistehenden BmimI-IL-Films [232]. a) TEM-Bild des BmimI IL-Dünnfilms, aufgespannt in den nm-großen Löchern eines Kohlenstoffnanoröhren (CNT)-Netzwerks. Die blauen Kreise markieren die Position des freistehenden BmimI-IL-Films auf dem Netz. b) Hochaufgelöstes TEM-Bild welches das Vorhandensein geordneter Cluster im BmimI-IL-Film nachweist. c) EDS-Spektren des BmimI-IL-Films (schwarz) und des CNT basierten TEM-Netzchens (rot). Die sichtbaren Si- und Cu-Linien stammen vom CNT-Netzwerk und dem Probenhalter. d) Histogramm der Clustergrößen-Verteilung bei 25 °C, basierend auf Messungen von 80 Clustern. Reprinted (adapted) with permission from Chen et al. [232]. Copyright 2011 American Chemical Society. Dünnfilmanalyse eines dünnen Flüssigkeitsfilms von C₂mim-TFSI, aufgespannt in einem Loch eines Quantifoil R1.2/1.3 TEM-Netzchens [233]. e) zeigt das HAADF-Bild, während f) das zugehörige STEM-EELS-Signal zeigt. g) Filmdickenprofil entlang der roten Linie in e). Reprinted from Miyata und Mizoguchi [233], Copyright (2017), with permission from Elsevier.

durch Kupfer aus dem Probenträger eingefärbt wurden. In einer zweiten Untersuchung in der gleichen Arbeit [231] wurde ein mit Wasser gesättigter NAFION™-Film mittels Kryo-TEM-Tomographie untersucht (Abbildung 2.10h). Im Gegensatz zu den untersuchten trockenen Filmen werden in dieser Messung keine sphärischen Domänen beobachtet, sondern vielmehr ein dreidimensionales Netzwerk. Im Vergleich der beiden Arbeiten zeigt sich dabei sehr anschaulich, wie dynamisch sich das Ionomer verhält und welche entscheidende Rolle die Filmdicke und somit die strukturelle Größe in diesem System spielt.

Auch für IL ist eine Untersuchung freistehender, möglichst dünner Filme im TEM interessant. Da es sich bei ILs im Gegensatz zu Nafion um Flüssigkeiten handelt, erwies sich die dafür nötige Probenpräparation zunächst schwieriger. Chen et al. [232] waren unter den ersten, denen dies durch Herstellung eines feinen Netzes aus CNTs gelang (Abbildung 2.11a). Es war ihnen dabei möglich, IL in "Maschen" dieses Substrats in Form sehr dünner Filme aufzuspannen und konnten so die Feinstruktur im Film untersuchen. Miyata und Mizoguchi [233, 237] erreichten vergleichbare Filmdicken bei Verwendung eines kommerziellen Substrats mit definiert runden Löchern im Kohlenstofffilm (Abbildung 2.11e). Die so erhaltenen Filme nutzten auch sie zur Untersuchung der Feinstruktur von ILs, wobei sie neben der Aufnahme hochaufgelöster sphärischer Aberrations-korrigierter HAADF-Bildern auch EELS einsetzten. Auf diese Weise konnten Miyata und Mizoguchi die Verteilung der die IL bildenden Ionen mittels Simulation aus ADF-Bildern ermitteln.

Untersuchungen mittels direkter Bildgebung

Bei der Untersuchung beschichteter Katalysatoren mittels EM kann nur zwischen Beschichtung und Trägermaterial differenziert werden, wenn in den aufgenommenen Bildern eine Form von Kontrast zwischen beiden Phasen erzeugt wird. Darüber hinaus muss auch nachgewiesen werden, dass es sich bei den beiden differenzierten Phasen wirklich um die erwarteten Komponenten handelt. Für Systeme, bei denen dicke Filme abgeschieden wurden oder bei denen sich Trägermaterial und Beschichtung sowohl in ihrer mittleren Ordnungszahl (Massenkontrast) oder auch in ihrer Struktur (kristallin gegenüber amorph, weiche Konturen gegenüber "kantigen" Strukturen) unterscheiden, ist die Differenzierung und Identifizierung vergleichsweise einfach. Ein gutes Beispiel hierfür sind die von Zhang et al. [238] publizierten SEM-Aufnahmen einer IL-Phase geträgert auf galvanisch erzeugten Kupferschäumen (Abbildung 2.12a). Die IL-Phase unterscheidet sich hier nicht nur durch ihre Dichte maßgeblich vom Trägermaterial, sondern auch durch die Strukturen die sie ausbildet: während der Kupferschaum dendritische, eckige Strukturen zeigt, hüllt die IL eben diese in weiche Filme. Gleichzeitig wurde hier eine relativ dicke Schicht abgeschieden (z.T. $> 1 \mu\text{m}$). Es wurde auch eine breite Reihe an hochaufgelösten TEM Untersuchungen mit ILs beschichteten bzw. gefüllten CNTs durchgeführt. CNTs ermöglichen dabei eine definierte Immobilisierung der IL. Gleichzeitig wird durch die sehr einheitliche, geordnete Struktur der CNTs eine einfache Differenzierung zwischen IL und CNT möglich [22, 68, 239–241]. Insbesondere wenn mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT) verwendet werden, können diese durch ihre gut erkennbare graphitische Mikrostruktur gut von der amorphen IL unterschieden werden [22].

An anderen Kohlenstoffsubstraten ist eine direkte Identifizierung jedoch nicht ohne weiteres möglich. Bei teilweise amorphen Trägermaterialien oder solchen, bei denen entsprechende Verunreinigungen auftreten können, muss ein als IL interpretierter amorpher Film zwingend spektroskopisch nachgewiesen werden. Amorphe, organische Verunreinigungen können auch selektiv an MNPs auftreten, beispielsweise durch Rückstände von tensidunterstützten Partikelsynthesen. In der Literatur finden sich einige Beispiele, bei denen dünne amorphe Filme in SCILL- und SILP-Systemen direkt der IL zugeordnet werden [13, 64, 114, 242, 243]. Unter anderen identifizierten Snyder et al. [13] einen amorphen Film um poröse MNP, ohne spektroskopischen Nachweis, als IL (Abbildung 2.12b) mit der Argumentation, dass dieser Film bei den unbeschichteten MNPs fehlt. Allerdings zeigt dieser amorphe Film auch nahezu keinen Unterschied zum ebenfalls im Bild sichtbaren Kohlenstoffträger. Noch deutlicher ist es bei Liu et al. [243] (Abbildung 2.12c). Bei dem von Liu et al. [243] untersuchten Material handelt es sich um auf

CB geträgerte Pd/Pt-Kernschale-MNPs. Die hier als IL identifizierte “Hülle” zeigt jedoch die typische Feinstruktur eines CB. Ähnliche Probleme treten auch bei der Segmentierung zwischen Katalysator und Ionomerfilmen in den CL-Proben von PEMFCs [20, 172, 173, 244].

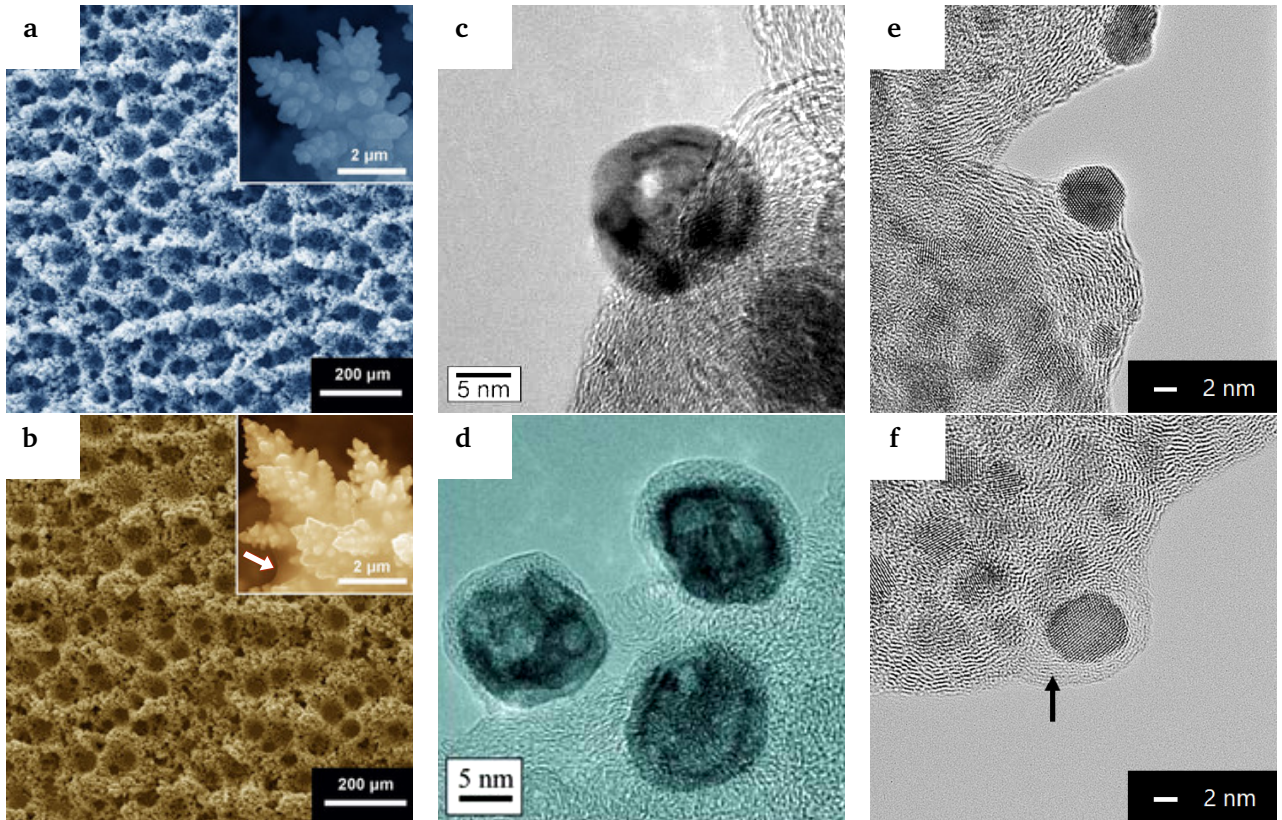


Abbildung 2.12.: Identifikation einer IL-Phase mittels direkter Bildgebung. Repräsentative SEM-Bilder eines Cu-Schaums ohne (a) und mit (b) IL-Beschichtung [238]. Der Inset zeigt eine vergrößerte Aufnahme, wobei der weiße Pfeil im Inset des beschichteten Systems (b) den gekrümmten Meniskus der geträgerten IL hervorhebt. TEM-Aufnahmen von nanoporösen NiPt-MNP [13], geträgert auf CB, unbeschichtet (c) und (d) mit [MTBD][beti] beschichtet. Das Fehlen einer organischen Hülle am unbeschichteten MNP (c) zeigt nach Snyder et al. [13], dass es sich beim beschichteten System (d) nicht um Verunreinigungen aus der Synthese, sondern zwingend um IL handelt. TEM-Bilder eines Pd-Kern Pt-Schale Katalysators, mit (e) und ohne (f) IL-Beschichtung [243]. Der schwarze Pfeil zeigt einen den Partikel bedeckenden amorphen Film, der von Liu et al. [243] als IL identifiziert wurde.

Das Einbringen von Schwermetallen mittels Lösens oder Ionentausch ist ein Ansatz, um den Kontrast zwischen Beschichtung und Substrat in TEM-Aufnahmen und insbesondere HAADF-Bildern stark zu erhöhen. Auch können die so eingebrachten Elemente als Markierungen in spektroskopischen Untersuchungen dienen, da sie üblicherweise nicht in den verwendeten Trägermaterialien enthalten sind (siehe auch Abschnitt 2.3.1). SILP-Systeme, die als Immobilisierung homogener Katalysatoren dienen, wie jene beschrieben von Ding et al. [22] und Malihan et al. [64], lassen sich hierdurch sehr gut untersuchen. Eine breite Anwendung findet diese Technik aber vor allem bei der Untersuchung dünner Ionomerfilme in CLs [17, 19, 20, 216, 244, 245]. Die Studie von Lopez-Haro et al. [19] zum Einfluss des IC auf die Verteilung von NAFION™ auf CB zeigt anschaulich das Potential dieser Methode. Lopez-Haro et al. färbten hierfür das NAFION™ mittels Ionenaustausches mit einer CsSO₄-Lösung ein. Wie

in Abbildung 2.13 zu sehen ist, wird hierdurch in STEM-HAADF Aufnahmen der Kontrast zwischen CB und NAFION™ enorm erhöht, sodass Lopez-Haro et al. in der Lage waren, die vermessenen Tomogramme in CB und NAFION™ zu segmentieren. Durch die erfolgreiche Segmentierung war Lopez-Haro et al. in der Lage nachzuweisen, dass bei Reduktion der IC die Schichtdicke nahezu konstant bleibt und sich vorwiegend der Bedeckungsgrad ändert. Dabei wurden Schichtdicken von 4.9 bis 9.5 nm und Bedeckungsgrade von 20 % und 13 % für eine IC von respektive 0.2 und 0.5.

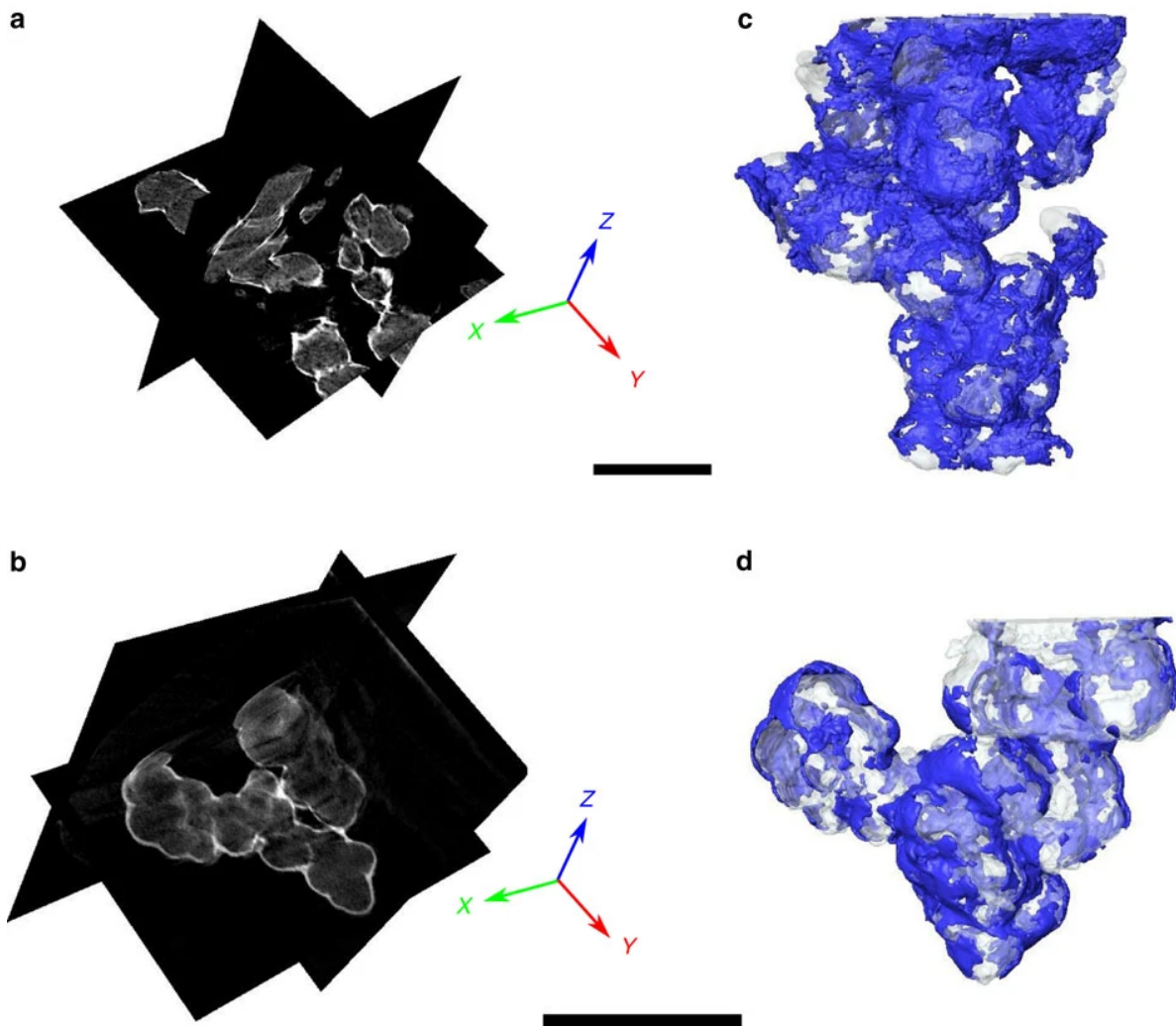


Abbildung 2.13.: Tomographische Untersuchung eines mit Cs^+ -Ionen eingefärbten NAFION™-Films auf Ruß. Nach erfolgter Rekonstruktion des Volumens können beliebige Querschnitte aus dem Tomogramm extrahiert werden. a), b): drei repräsentative Querschnitte parallel bzw. rechtwinklig zum einfallenden Elektronenstrahl, extrahiert aus dem Tomogramm von Probe 1 (0.2 w/w) und Probe 2 (0.5 w/w). c) 3D-Rekonstruktion von Probe 1 nach erfolgreicher Segmentierung der HAADF-Bilder. Blaue Bereiche entsprechen NAFION™ während graue Bereiche CB darstellen. d) Die zu c) entsprechende Darstellung von Probe 2. Die Größenskalen entsprechen 200 nm. [19].

Für die meisten Systeme, ausgenommen der zu Beginn erwähnten SILP(C), beinhaltet diese Methodik allerdings entscheidende Nachteile. Zum einen ist sie nur anwendbar, wenn die Beschichtung einen solchen Ionentausch bzw. Lösen von Ionen ermöglicht, zum anderen muss das Substrat selbst eine homogene Intensitätsverteilung im HAADF zeigen. Letzteres bedeutet, dass ein solches Einfärben für Systeme basierend auf heterogenen Katalysatoren nur bedingt geeignet ist. Daher führte Lopez-Haro et al. [19] die zuvor beschriebene Studie am reinen Kohlenstoffsubstrat durch, ohne Katalysator-MNPs. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn die gelösten Ionen als Marker in spektroskopischen Methoden verwendet werden. Des Weiteren ist nicht auszuschließen bzw. vielmehr zu erwarten, dass ein Lösen von Ionen in ILS oder auch der Ionentausch am Ionomer (vor einer Beschichtung) zu einer Veränderung der Eigenschaften beider führt und damit auch ihre Verteilung auf einer Oberfläche ändert.

Bestimmung von Verteilungen mittels spektraler Bilder

Für beschichtete Katalysatorsysteme, die sich einer Untersuchung mittels einfacher, direkter Bildgebung entziehen (Abschnitt 2.3.1: Phasen- und Massenkontrast) besteht die Möglichkeit Bilder basierend auf der elementaren Zusammensetzung zu erzeugen. Am TEM stehen hierfür grundsätzlich die spektroskopischen Methoden EDS und EELS sowie EFTEM zur Verfügung. Die mittels EDS und EELS durch Rastern der Probe erzeugten dreidimensionalen Bilder werden auch als spektrale Bilder (SIs) bezeichnet. Da die Signalstärke in EDS- und EELS-Spektren direkt mit der Strahlendosis korreliert, werden für die Aufnahme von entsprechenden SIs hohe Strahlendosen benötigt, um ein ausreichend Signal für eine anschließende Auswertung zu generieren. Dabei ist die Signalausbeute für EELS in der Regel um etwa eine Größenordnung höher als für EDS [225].

Bildgebende Spektroskopie wurde bereits intensiv für die Untersuchung der Ionomerverteilung in CLs angewendet, da andere Methoden für diese Systeme oft nur unzureichenden Kontrast erzeugen. Aufgrund der notwendigen hohen Strahlendosen besteht hier, wie bereits für FIB-SEM beschrieben, stets das Problem von Strahlenschäden am Ionomer.

Scheiba et al. [20] befasste sich daher allgemein mit Empfehlungen zur Probenpräparation und anschließender Untersuchung von MEAs in einem TEM. Weiterhin befassten sie sich detailliert mit der TEM-Messtechnik zur Untersuchung der Ionomer-Verteilung als solche Cullen et al. [16] und Scheiba et al. [20]. Während Scheiba et al. [20] Einfärben (mittels Cs⁺-Ionen), SEM-EDS und EFTEM demonstrieren, konzentrierten sich Cullen et al. [16] auf einen Vergleich zwischen STEM-EDS und -EELS. Dabei untersuchte Cullen et al. zunächst systematisch den Einfluss der Proben temperatur (Kryo-TEM) und der Beschleunigungsspannung auf beobachtete Strahlenschäden in Abhängigkeit der Strahlendosis (Abbildung 2.14a-2.14d). Wie Abbildung 2.14c zeigt, wurde dabei eine deutliche Reduktion der Strahlenschäden durch Kühlen der Probe auf 168.15 K erreicht, gleichzeitig konnte zudem nachgewiesen werden, dass eine niedrigere Beschleunigungsspannung Strahlenschäden verstärkt.

Cullen et al. [16] optimierten neben den Messparametern auch die Auswertung der erhaltenen EELS-SI durch Anwendung von Hauptkomponentenanalyse (PCA). PCA ist eine Methode der multivariaten Analyse (MVAs) und mathematisch eng mit einer Singulärwertzerlegung (SVD) verwandt. Methoden der MVA werden in der Literatur zunehmend in der Auswertung von STEM-EDS und -EELS SI verwendet, wobei die Verwendung bei EELS deutlich stärker verbreitet ist. MVA bieten für beide Techniken ein enormes Potential, um benötigte Strahlendosen und Messzeiten zu reduzieren [225, 246–256]. Gleichzeitig birgt MVA aber das Risiko, kleinere Details zu verbergen und Interpretationen verfälschen [250, 257–260]. MVA-Methoden bilden SI-Datensätze in Form einer Linearkombination einer Anzahl Spektren ab, wobei jedem Pixel ein Satz Linearfaktoren zugewiesen wird. Hierdurch lässt sich die Dimensionalität der erhaltenen Datensätze in der Anwendung, womit im Sinne der SI einzelne Energiekanäle gemeint sind, auf typischerweise <10 signifikante Spektren verringern. Durch Zuordnung der einzelnen Spektren zu Komponenten der Probe kann zum einen die Interpretation erleichtert werden, zum anderen durch Identifikation und anschließendem Entfernen reiner Rauschkomponenten auch das

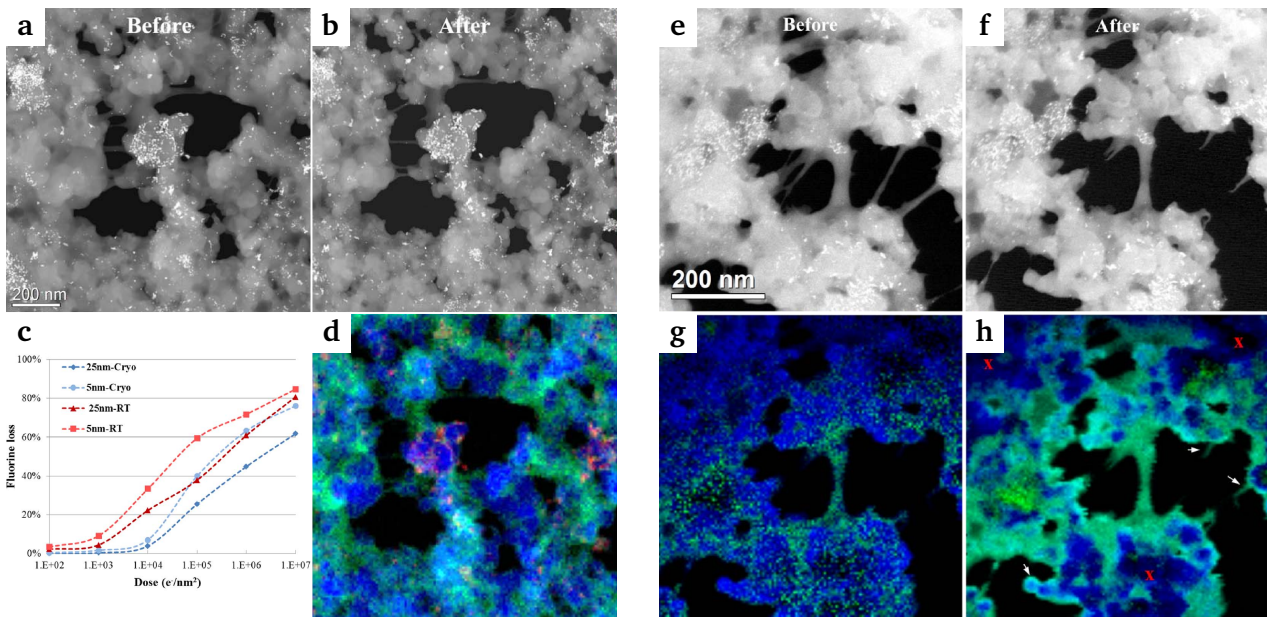


Abbildung 2.14.: Vergleich EDS und EELS für die Untersuchung von Ionomerfilmen in CLs. STEM-HAADF Bilder einer Elektrode a) vor und b) nach der Aufnahme eines EDS-SI. c) EDS-SI nach Hauptkomponentenanalyse (PCA)-Rekonstruktion, segmentiert in CB (blau), Ionomer (grün) und Pt (rot). d) zeigt den Fluor-Verlust (relativ zu Kohlenstoff) für verschiedene Proben temperaturen und Beschleunigungsspannungen. STEM-HAADF Bilder einer Elektrode e) vor und f) nach der Aufnahme eines EELS-SI. g) und h) zeigen die elementaren Verteilungen von Kohlenstoff (blau) und Fluor (Grün), wobei g) die Rohdaten zeigt und h) die daraus berechnete PCA-Rekonstruktion. Pfeile in h) markieren sehr dünne Ionomerfilme während rote Kreuze Bereiche markieren, die zu dick für eine Analyse mittels EELS sind. [16]

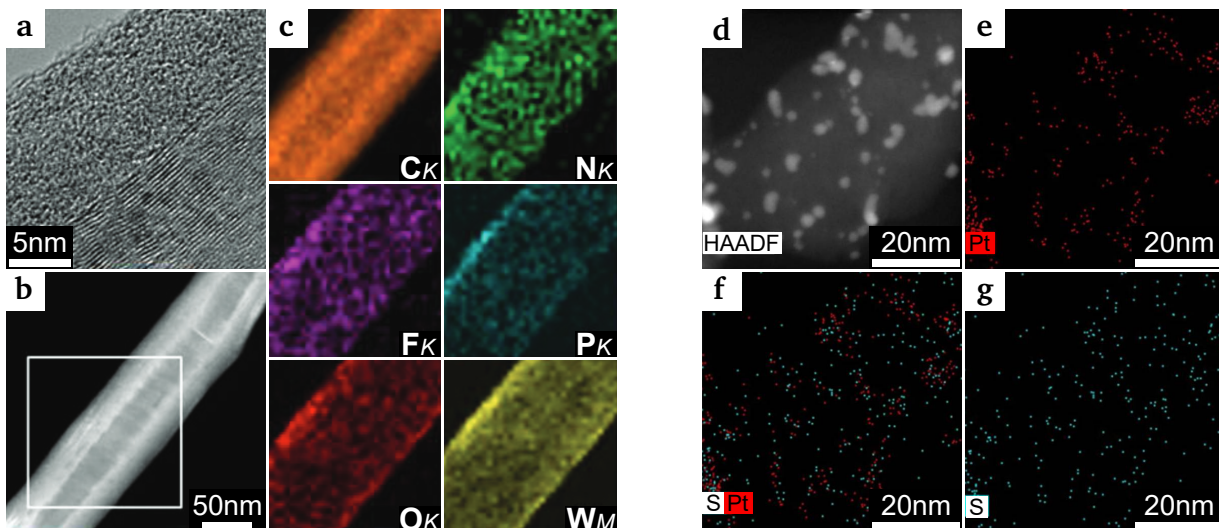


Abbildung 2.15.: Vergleich EDS und EELS für die Untersuchung von IL-Filmen auf Kohlenstoff-Trägermaterialien. a) TEM, b) STEM-HAADF und c) Elementverteilungsbilder von PPW-OP/HHT Hybridmaterialien (Elementverteilungen wurden im in b) als weißes Quadrat markierten Bereich aufgenommen) [22]. d) HAADF-STEM Bild eines mit 10 Gew.% [DBU-H] beladenen Pt/C-Katalysators. e) und g) zeigen mittels STEM-EDS bestimmte Elementverteilungsbilder von Platin und Schwefel. f) zeigt ein Mischbild der Platin- und Schwefel-Verteilungen [95].

Signalrauschen reduziert werden. MVA-Analyse von SI führt in der Regel zu einer Interpolation des Datensatzes, insofern, dass die typischerweise aus den Messungen erhaltenen dünnbesetzten Matrizen aufgefüllt und geglättet werden. Beide Effekte, Rauschreduktion und Interpolation, können an den von Cullen et al. [16] gezeigten EDS (Abbildung 2.14a) und EELS (Abbildung 2.14e) Bildern gut beobachtet werden, eindrucksvoll ist dies vor allem im Vergleich der EELS-Rohdaten (Abbildung 2.14g) gegenüber jenen nach PCA-Rekonstruktion (Abbildung 2.14h) zu sehen. Trotz optimierter Messparameter ist sowohl für den EDS- als auch den EELS-Datensatz im Vorher- Nachher-Vergleich deutlich eine Reduktion von Nafion Bändern, im Falle der EELS-Probe bis hin zu deren zerreißen zu erkennen. Eine Quantifizierung der Verteilungen ist daher allgemein als schwierig und äußerst fehlerbehaftet anzusehen, vor allem wenn kein Kryo-TEM zur Verfügung steht. Im direkten Vergleich der Verteilungen zwischen EDS und EELS ist festzuhalten, dass EELS bei gleichem Strahlendosisbudget Daten mit höherer räumlicher Auflösung liefert und auch sehr dünne Ionomerfilme abbildet. EDS zeigt sich dagegen als die robustere Methode mit Blick auf tolerierte Probendicken und auch Quantifizierung. EDS ermöglicht darüber hinaus eine einfachere Untersuchung der Pt-Verteilung.

Eine vergleichbar detaillierte Optimierung und Auswertung betreiben nur wenige, spezialisierte Gruppen. Die meisten beschränken sich aufgrund der Messzeitkosten sowie zu erwartenden Strahlenschäden auf kurze Messzeiten und werten die Rohdaten direkt aus [17, 261], oft auch einzig in Form von Mischbildern [173]. Das stellt prinzipiell kein Problem dar, kann aber gerade bei ausschließlicher Betrachtung von Mischbildern, bedingt durch die ausgeprägte Leerstellendichte der Daten, zu schwer interpretierbaren Bildern führen. Auch ist bei solchen Mischbildern oft nicht nachvollziehbar, nach welchen Kriterien Farben eingemischt werden, inwiefern Intensitäten normiert wurden oder generell wie viel Intensität der jeweiligen Komponenten in den Rohdaten vorhanden ist. Richtig eingesetzt erlauben sie allerdings eine gute Veranschaulichung relativer Verteilungen, wie Schuler et al. [262] zeigten. Während ihrer Untersuchung der Beiträge zu Massentransportwiderständen in PEMFC-Kathoden konnten Schuler et al. [262] beobachten, dass die NAFION™-Pt Wechselwirkung einen entscheidenden Einfluss auf den Prozess der Agglomeration hat. Schuler et al. leiteten diesen Effekt aus einer Korrelation der F- und Pt-Verteilung innerhalb eines CL-Dünnschnitts ab (Ultramikrotom).

SI wurden auch von SILP und SCILL Materialien aufgenommen, um die Verteilung der IL-Phase auf ihrem Trägermaterial zu bestimmen. Untersucht wurden hierfür oftmals auf CNT bzw. MWCNT basierende Systeme [21, 22, 95, 263]. Ding et al. [22] nutzten eine IL-Phase, um einen homogenen Katalysator auf MWCNT zu immobilisieren (Abbildung 2.15a-2.15c). Wie bereits zuvor beschrieben (siehe 2.3.1), ist es im Falle von MWCNTs möglich in Abbildung 2.15a aufgrund der graphitischen Struktur der MWCNT direkt zwischen Substrat und IL zu unterscheiden. Ding et al. untersuchten dennoch ihr SILP-System mittels STEM-EDS, wobei sie die Verteilungen von C, N, O, F, P und W ermittelten. C ist hierbei vorwiegend dem MWCNT zuzuordnen, während N und F selektiv die IL repräsentieren. W findet sich ausschließlich im immobilisierten homogenen Katalysator während P sowohl in diesem als auch in der verwendeten IL enthalten ist. Die Elementbilder zeigen eine gleichmäßige Verteilung der IL und des darin gelösten homogenen Katalysators, mit einer etwas dickeren Schicht an der oberen linken Kante des MWCNT.

Wang et al. [95] untersuchten eine IL-Verteilung mittels SI auf einem Pt/C Katalysator und sind damit eine der wenigen Gruppen, die eine solche Untersuchung an einem nicht auf CNT geträgerten System durchführen [23, 95, 264]. Dieses SI (Abbildung 2.15d-2.15g) wird von Wang et al. als Nachweis einer homogenen IL-Verteilung interpretiert. Leider leiden die gezeigten Elementarverteilungen deutlich unter einer zu kurzen Messzeit. Dies ist insbesondere in der Pt-Verteilung (Abbildung 2.15e) zu erkennen, wenn man diese mit dem zugehörigen HAADF vergleicht (Abbildung 2.15d). In letzterem sind die Platinpartikel sehr deutlich zu erkennen, während die einzelnen Partikel im Pt-Verteilungsbild bestenfalls zu erahnen sind. In Anbetracht der geringen Signalintensität der Pt-Linien ist die Interpretation der S-Verteilung kritisch zu sehen. Eine Korrektur möglicher Linienüberlagerungen zwischen Schwefeln und Platin ist wie auch eine Korrektur von Bremsstrahlung bei so geringen Intensitäten nicht möglich.

Hierbei könnte argumentiert werden, dass eine Linienüberlagerung vernachlässigt werden kann, da die überlagernde Pt-Linie eine um mindestens eine Größenordnung geringere Intensität zeigt als die üblicherweise zur Erstellung von Pt-Verteilungen verwendeten Linien (relative Intensitäten entnommen aus DTSA-II [265]). Die S-Verteilung zeigt große Ähnlichkeit zur Pt-Verteilung, woraus Wang et al. schließen, dass eine lokalisierte Abscheidung der IL an den Platinpartikeln vorliegt. Ebenso denkbar ist aber auch, dass es sich beim interpretierten Signal vorwiegend um die im Bereich der Platinpartikel um intensivere Bremsstrahlung handelt, bedingt durch deren gegenüber dem Trägermaterial deutlich höheren Massendichte.

Shang et al. [23] untersuchten eine IL-Verteilung mittels SI auf Aktivkohlepartikeln. Das von ihnen untersuchte SILP-System bestand aus dem homogenen Katalysator (RuCl_3), gelöst in Tetraphenylphosphoniumbromid (TPPB) und geträgert auf einer Aktivkohle. Die von Shang et al. erstellten Elementverteilungen zeigen eine gleichmäßige, homogene Verteilung der IL-Komponenten auf dem Trägermaterial. Dabei wird auch eine gewisse O-Funktionalisierung der als Trägermaterial verwendeten Aktivkohle sichtbar, die allerdings nicht als solche erkannt wurde. Generell leidet die von Shang et al. durchgeführte STEM-EDS Analyse an einer zu kurzen Messzeit und fehlender Nachbereitung, sodass die gezeigten Bilder, mit Ausnahme der C und O Bilder, sehr wenige Zähler zeigen. Davon sind vor allem die beiden hier wichtigen IL Marker Br und P betroffen.

Bei der Untersuchung von IL-Verteilungen innerhalb von SILP und SCILL Systemen ist noch nicht ein zur Ionomerthematik vergleichbarer Stand der Technik erreicht, auch wenn vieles grundsätzlich übertragbar ist. Übertragbar aufgrund ähnlicher chemischer Zusammensetzung ist jedoch vermutlich auch die Empfindlichkeit gegenüber hohen Strahlendosen, die vor allem bei fluoridierten Anionen zu einer Radiolyse der C–F-Bindung führt. Auch wenn es, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, bereits viele Arbeiten zur Verbesserung von PEMFC-Kathoden mittels SCILL gibt, gibt es doch bisher keine Veröffentlichung, die die Verteilung von Ionomer und IL nebeneinander untersucht. Ganz allgemein wurde für diese Art beschichteter Systeme praktisch ausschließlich Beschichtungen mit Einzelkomponenten in nennenswertem Maß untersucht.

2.3.2. Gas Adsorptionsmessungen an beschichteten Katalysatoren

Physisorption

Physisorption von Inertgasen ist eine der gängigsten Techniken zur Charakterisierung von Pulvern und porösen Festkörpern. Die verbreitetste Methode ist dabei die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET, gegebenenfalls ergänzt durch eine Bestimmung des Gesamtporenvolumens aus der maximalen Aufnahme des Probengases [266–268]. Werden vollständige Isothermen vermessen, ermöglichen diese Rückschlüsse auf Porengrößen bis hin zur Bestimmung einer vollständigen Porengrößenverteilung (PSD). Bei Verwendung von N_2 oder Ar kann dabei ein Porengrößenbereich von <0.5 nm bis >40 nm erfasst werden, abhängig vom verwendeten Messgerät und zur Auswertung angewendetem Modell [266–268]. Aussagen zu Porengröße, Geometrie und Vernetzung können bereits aus der Form von Isotherme und Hysterese abgeleitet werden. Für diesen Zweck wurden typische Isothermen- und Hystereseformen durch die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) klassifiziert [268]. Bei den t-plot (tplot)- und α_S -Methoden handelt es sich um Vergleichsauftragungen der gemessenen Isotherme gegen eine nichtporöse Referenzisotherme [266, 267]. Aus Abweichungen der Aufnahme im Vergleich zur Referenz können anschließend Porenvolumina und -oberflächen für bestimmte Porengrößenbereiche abgeleitet werden. Vor allem die α_S -Methode eignet sich daneben aber auch für den Vergleich unterschiedlicher Probenmoleküle [266, 267, 269–275]. Beide Methoden bieten den entscheidenden Vorteil, dass sie weitestgehend ohne Modellannahmen auskommen.

Eine Modellierung der Isothermen ermöglicht hingegen die Bestimmung einer PSD. Neben klassischen, auf statistischer Thermodynamik basierten Modellen wie Barrett-Joyner-Halenda (BJH) und Hovarth-Kawazoe (HK) werden bedingt durch die einfache Verfügbarkeit über die Messgerätesoftware zunehmend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen basierte Modelle zur Bestimmung der PSD verwendet [266–268]. Beiden Klassen von Modellen ist gemein, dass Annahmen über die Oberflächenchemie sowie Porengeometrie getroffen werden müssen. Je nach Modell können dabei aber auch charakteristische Artefakte auftreten. Ein sehr prominentes Beispiel ist das Auftreten hochgeordneter Poren mit einer einheitlichen Größe im Bereich von 3 bis 4 nm, das bei Anwendung der BJH auf den Desorptionsast einer gemessenen Isotherme auftritt. Diese Poren werden durch Kavitation des Adsorbats in Flaschenhalsporen verursacht, deren Halsweite im Bereich von Mikroporen liegt [276, 277]. Ähnliche Artefakte können auch bei Verwendung des Desorptionsasts mit DFT-Modellen auftreten. Das besondere dieses Artefakts ist, dass es trotz seiner langen Bekanntheit weiterhin regelmäßig in aktuellen Publikationen zu Fehlinterpretationen führt.

An beschichteten Systemen werden Physisorptionsmessungen zunächst zur Charakterisierung des unbeschichteten Trägermaterials durchgeführt, in Vorbereitung der anschließend erfolgenden Beschichtung [14, 58, 79, 89, 204]. Die beschichteten Systeme werden danach üblicherweise ebenfalls vermessen, um basierend auf einem Vergleich mit dem unbeschichteten System Aussagen zur Beschichtung und gegebenenfalls deren Verteilung auf dem Trägermaterial und in dessen Porenstruktur zu treffen. Für diesen Vergleich werden sowohl die Isothermenformen selbst als auch daraus abgeleitete Größen verwendet. Bei solchen Vergleichen müssen allerdings für die betrachteten Messgrößen immer mögliche Beiträge zur Oberfläche und Masse durch die Beschichtung berücksichtigt werden. Im einfachsten Falle bedeutet das, dass neben der üblichen Normierung auf die Probenmasse eine Normierung auf die Masse des unbeschichteten Systems erfolgen sollte.

Für mit Ionomer beschichtete Systeme wie sie sich in PEMFC finden, wurden Physisorptionsmessungen zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Fertigungsparameter auf die Porosität der erzeugten CL eingesetzt. Mehrere Studien befassten sich mit dem Einfluss des IC [170, 176, 278, 279] auf die gemessene Porosität und BET-Oberfläche, wobei Yu et al. [176] darüber hinaus auch Porengrößenverteilungen mittels DFT bestimmte. Diese Untersuchungen zeigten, dass die Porosität einer CL mit zunehmendem IC erwartungsgemäß abnimmt. Orfanidi et al. [180] untersuchten dagegen den Ein-

fluss der Lösungsmittelzusammensetzung von Katalysator-tinten auf die Textur der daraus gefertigten CLs. Genauer verglichen Orfanidi et al. 1-Propanol und 2-Propanol mit verschiedenen Wassergehalten gegeneinander. Dabei beobachteten sie eine Zunahme des Porenvolumens und der BET-Oberfläche mit zunehmenden Wassergehalt wobei 2-Propanol gegenüber 1-Propanol bei gleichem Wassergehalt zu etwas höheren Werten führte. Suzuki et al. [279] wiederum befassten sich neben dem Effekt des IC auch mit den Auswirkungen unterschiedlicher Drücke beim Heißpressen von CL-Decals zwischen 0.5 bis 10 MPa. Dabei beobachteten sie einen deutlichen Verlust an Porosität mit zunehmendem Druck. Aus Vergleich von SEM-Bildern und mittels BJH ermittelten PSDs war es Suzuki et al. zudem möglich aufzuzeigen, dass vor allem größere Poren verloren gehen. Die mittlere Porengröße sekundärer Poren verschob sich dabei von ca. 70 zu ca. 30 nm.

Generell findet sich für PEMFC-Kathoden CL eine Korrelation zwischen Porosität und Auftreten von Massentransportlimitierung in MEA-Messungen. Dabei führt ein Reduzieren der Porosität zwangsläufig zu einem Erhöhen der Massentransportwiderstände für Sauerstoff und Wasser und folglich zu einer reduzierten maximalen Leistungsdichte. Der gehinderte Abtransport von Wasser verstärkt gleichzeitig durch zunehmendes Fluten der Kathode diesen Effekt.

Im Vergleich zu MEAs wird für mit IL beschichtete Systeme Physisorption weitaus häufiger zur Charakterisierung verwendet [14, 58, 64, 74, 79, 83, 89, 94, 115, 116, 148, 197, 198, 201, 204, 263, 280, 281]. Von großem Interesse ist für diese Systeme vor allem wie ILs Poren füllen und wie diese innerhalb eines Porensystems verteilt sind. Beides ist für ein Verständnis und gezieltes Design von SILP und SCILL Systemen von entscheidend und wurde daher von mehreren Gruppen experimentell untersucht [116, 204, 281] und durch Simulationen abgebildet [282, 283]. Für SILP in SCs Anwendungen konnte mittels Physisorption unter anderem eine starke Korrelation zwischen Mikroporengröße, Größe der IL-Ionen und resultierender Leistung der SC nachgewiesen werden [74, 75, 94, 284, 285]. Für SILP und SCILL Systeme wurde neben der Katalysatorbeladung (η_{IL} , Gleichung 2.1) der Porenfüllgrad (α_{IL} , Gleichung 2.2) als charakteristische Größe für die Beladung eines Trägersubstrats etabliert.

$$\eta_{IL} = \frac{m_{IL}}{m_{Katalysator}} \quad (2.1)$$

$$\alpha_{IL} = \frac{V_{IL}}{V_{Pore}} = \eta_{IL} \frac{\rho_{IL,Bulk}}{SPV_{Katalysator}} \quad (2.2)$$

Der α_{IL} ist definiert als das Verhältnis zwischen immobilisiertem Volumen an IL und verfügbarem Porenvolumen des Trägermaterials [14, 58, 79, 89, 204]. α_{IL} ist daher in einem strukturellen Sinne direkter zu interpretieren als die reine η_{IL} und ermöglicht einen einfacheren Vergleich von SILP bzw. SCILL Systemen mit verschiedenen Trägermaterialien. Basierend auf dem α_{IL} konnten Kernchen et al. [89] unter anderem ein einfaches Modell der Porenfüllung postulieren, welches in der Lage war die von ihnen beobachtete Abnahme von Porenvolumen und BET-Oberfläche mit steigender Beladung zu verknüpfen.

Definition und Interpretation des α_{IL} basieren auf zwei grundsätzlichen Annahmen: i) die Dichte der IL im Porenvolumen entspricht in guter Näherung ihrer Bulk-Dichte und ii) die PSD des Trägermaterials wird durch den Prozess der Beschichtung nicht verändert. Erstere ist vor allem für mikroporöse Materialien oftmals nicht haltbar, da hier große Abweichungen durch Packungs-Effekte der vergleichsweise großen IL-Ionen zu erwarten sind [74, 94]. Der Ausschluss struktureller Änderungen ist dagegen bei Trägersystemen aus flexiblem Material (u.a. Polymere) zu hinterfragen. Auch bei Trägermaterialien, deren Porosität vorwiegend als externe Porosität in Form von Poren zwischen Partikeln vorliegt ist diese zweite Annahme äußerst kritisch zu betrachten. Typische Beispiele für diese Klasse an Materialien sind Graphit und Ruß.

Chemisorption

In der Chemisorption genannten Messtechnik, wird die spezifische Adsorption bestimmter Gasmoleküle zur Bestimmung der effektiv zugänglichen Metalloberflächen ausgenutzt. Mit Wissen der Metallbeladung und Annahme einer Partikelgeometrie kann für geträgerte, heterogene Katalysatoren auch die Größe der MNPs und die Dispersion des eingesetzten Metalls bestimmt werden. Eine anschließende temperaturprogrammierte Desorption (TPD) kann darüber hinaus wertvolle Informationen bezüglich der vom Probenmolekül eingenommenen Adsorptionsplätze auf den MNPs liefern. Temperaturprogrammierte Reaktion (TPR) ermöglicht daneben die temperaturabhängige Reaktion des Katalysators mit gasförmigen Stoffen zu untersuchen. Kombinationen aus TPR, Chemisorption und TPD sind daher von hoher Bedeutung für die Charakterisierung geträgerter, heterogener Katalysatoren, da sie viele Bezugsgrößen für eine Bestimmung und Interpretation von Aktivität und Selektivität liefern können.

Verschiedene Gruppen beschäftigten sich mit der Adsorption von CO oder auch H₂ an Edelmetall-MNPs bei gleichzeitiger Anwesenheit einer IL-Phase [67, 68, 81, 84, 202, 286]. Schuschke et al. [202] wie auch Sobota et al. [84] untersuchten dabei gezielt den Einfluss der IL auf die elektronischen Eigenschaften der Metalloberfläche mittels *in-operando* Spektroskopie (XPS respektive FTIR) während der CO-Adsorption. Beide konnten dabei zum einen deutliche Unterschiede zwischen IL-Monolayer und -Multilayer in der Wechselwirkung und beim Stofftransport nachweisen, zum anderen einen ligandartigen Effekt der IL-Phase auf die MNPs beobachten (s.a.Abschnitt 2.1.1).

Untersuchungen der CO-Chemisorption an PEMFC-CLs fanden vorwiegend im Kontext mit CO-Vergiftung der Anode statt [287–289]. Bei diesen Untersuchungen wurden allerdings konstante Konzentrationen oder Beladungen verwendet und nicht direkt die Adsorption am CL untersucht, sondern indirekt deren Effekt auf die Leistung der MEA. Daneben verwenden nur wenige Gruppen direkt H₂- oder CO-Chemisorption zur Bestimmung der spezifischen Metalloberfläche [290, 291], da diese Größe auch in Form der ECSA im Zuge der elektrochemischen Charakterisierung einfacher zugänglich ist. Beispielsweise verglichen Punyawudho et al. [290] in ihrer Studie unter anderem mittels H₂-Pulse-Chemisorption bestimmte spezifische Platinoberflächen mit der jeweils ermittelten ECSA, um den Einfluss des IC auf die Oberflächenzugänglichkeit der Pt-MNPs zu untersuchen. Iden et al. [291] stellen dagegen eine Methode vor, bei der mittels CO-Puls-Chemisorption der NAFION™-Bedeckungsgrad der Pt-Oberfläche durch vergleichende Messung bei zwei Temperaturen bestimmt werden kann. Iden et al. messen die CO-Oberfläche hierfür bei 199 K und 323 K. Dabei nehmen sie an, dass die CO-Permeabilität von NAFION™ bei 199 K vernachlässigbar ist und gleichzeitig der Diffusionswiderstand bei 323 K vernachlässigt werden kann. Hierdurch lässt sich anschließend die mit NAFION™ bedeckte Oberfläche als Differenz der beiden bestimmten Oberflächen berechnen.

3. Ziel und Umfang

Eine wachsende Zahl an Studien zeigt das große Potential einer IL-Modifizierung von PEMFC-Elektrokatalysatoren und an heterogenen Katalysatoren im Allgemeinen. Im Zuge dieser Studien wurden auch bereits Anstrengungen unternommen, ein rationales Design solcher SCILL Katalysatoren zu ermöglichen. Auf dem Weg eines rationalen Designs stellt das bisher unzureichende Verständnis der Verteilung von ILS innerhalb solcher Systeme jedoch ein großes Hindernis dar. Dieser Mangel, auch bedingt durch das Fehlen adäquater Untersuchungsmethoden, ist insbesondere für die bereits erwähnten SCILL-PEMFC-Katalysatoren entscheidend. Die Charakterisierung der inneren Struktur von PEMFC-CLs ist bereits für IL-freie Systeme eine Herausforderung, da es sich um poröse Hybridmaterialien aus CB, MNPs und Ionomer handelt. Durch Einbringen von IL werden Untersuchung und Vorhersage von Eigenschaften zusätzlich erschwert, die Komplexität des Gesamtsystems stark erhöht. Es wird daher eine Methode zur strukturellen Charakterisierung und der Bestimmung der orts aufgelösten Verteilung von Ionomer und IL in kleinen Größenbereichen benötigt. Der notwendige Größenbereich kann dabei zunächst auf die Größe eines CB-Aggregats, ca. 400 nm, beschränkt werden, da es sich hierbei effektiv um die kleinste flexible Struktureinheit innerhalb eines PEMFC-CL handelt. Eine orts aufgelöste und differenzierte Verteilungsbestimmung der beteiligten Komponenten in dieser Größenordnung ist nur mit wenigen Messtechniken möglich. Von diesen zeigt sich allein das TEM als in der Breite praktisch anwendbar, da es gegenüber alternativen Methoden vergleichsweise gut verfügbar ist.

Aus dem Stand der Technik geht hervor, dass ähnliche Untersuchungen bereits für mit Ionomer *oder* IL beschichtete Katalysatoren durchgeführt wurden. Dabei zeigt sich, dass die für die Untersuchung von Ionomerverteilungen verwendete Messtechnik jener für IL-Verteilungen um einige Jahre Entwicklungszeit voraus ist. Arbeiten in denen IL-Verteilungen mittels STEM-EDS und ähnlichen Methoden bestimmt wurden, nutzen diese in den meisten Fällen lediglich zum Nachweis einer erfolgreichen Immobilisierung der IL. Die gezeigten Daten leiden dabei häufig unter einer unzureichenden Aufbereitung, sodass Effekte des Untergrundsignals (Bremsstrahlung) und Signalüberlappungen (Platin und Schwefel) nicht korrigiert werden. Dies führt zwangsläufig zu einer fehlerhaften Grundlage der Interpretation, sodass die oft getroffene Aussage einer "homogenen" Verteilung als nur bedingt aussagekräftig angesehen werden kann.

Hauptziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer Mess- und Auswertungsroutine zur Bestimmung der IL-Verteilung auf SCILL-PEMFC-Elektrokatalysatoren mittels STEM-EDS. Dabei soll die IL-Verteilung, sofern möglich, neben einer ebenfalls vorhandenen Ionomerverteilung bestimmt werden. Das darüber hinaus weitergefasste Ziel ist, die so entwickelte mikroskopische Methode in ein analytisches Konzept einzubinden, dass es erlaubt so gewonnene Verteilungs- und Strukturdaten im Kontext mit ermittelten Bulkdaten einer CL zu interpretieren. Neben Leistungsdaten einer MEA beinhaltet dies die Entwicklung von Gasadsorptionsmethoden, um Bulkinformationen über die CL-Struktur zu erhalten. Bei diesen ist zum einen eine direkte, aussagekräftige Messung der Porosität einer CL von Interesse, zum anderen aber auch die für Gas zugängliche aktive Metalloberfläche im Vergleich zum unverarbeiteten Katalysatorpulver. Als Schlüsselkompetenz ergibt sich in diesem Kontext die Probenpräparation: aufgrund der multiskalaren Komplexität der untersuchten Strukturen erfordert eine Vergleichbarkeit der über unterschiedliche Messtechniken gewonnen Daten zwingend auch vergleichbare Probenahme und -präparation, zum einen für Gasadsorptionsmessungen und insbesondere für STEM-EDS Untersuchungen.

Teile der Methodenentwicklung wurden neben einem kommerziellen Pt/C-Katalysator unter Verwendung von PtNiCo/C Katalysatoren durchgeführt. Deren Synthese und katalytische Untersuchung ist ebenfalls nicht Teil dieser Arbeit und wurde in der Dissertation von Herrn Michael George durchgeführt [128]. Proben zur Charakterisierung und Optimierung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden wurden von Herrn Michael George im Rahmen seiner Dissertation zur Verfügung gestellt.

Fertigung und Untersuchung der Leistungsmerkmale von MEAs sind nicht Teil dieser Arbeit und wurden parallel von Frau Katharina Jeschonek im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt. Proben von CLs sowie die Ergebnisse katalytischer Untersuchungen wurden ebenfalls von Frau Katharina Jeschonek zur Verfügung gestellt, wobei die Entwicklung der Probennahmeprotokolle in enger Kooperation erfolgte. Die übergebenen Proben werden im zweiten Teil dieser Dissertation mittels der zuvor eigens hierfür entwickelten Methoden detailliert charakterisiert und mit den zur Verfügung gestellten katalytischen Daten und Parametern der CL-Fertigung verknüpft. Ziel ist es dabei einen konzeptionellen Beweis für das im Rahmen des ersten Teils der Arbeit erstellten analytischen Konzepts zur multiskalaren Charakterisierung von SCILL-PEMFC-Elektrokatalysatoren zu erzielen.

4. Experimentelle Beschreibung

4.1. Chemikalien und Materialien

Sofern an der aufgeführten Stelle nicht anders angegeben, wurden alle in Tabelle 4.1 gelisteten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet. Tabelle 4.2 listet daneben alle im Zuge dieser Arbeit verwendeten TEM-Probenetzchen auf.

Tabelle 4.1.: Eingesetzte Materialien und Chemikalien

Substanz	Reinheit / Spezifikation	Hersteller	LOT
Vulcan XC72R	n.a.	CABOT	4116459
Ketjenblack EC-300J	n.a.	AkzoNobel	
[MTBD][beti]- PtNiCo/C	15 Gew % _{IL}	Zur Verfügung gestellt durch George et al. [111]	
HiSpec3000 (HS, Pt/C)	19.570 Gew % _{Pt}	Johnson Matthey	61601150
deionisiertes H ₂ O	< 1.1 μS cm ⁻¹	VWR	
HClO ₄ Lösung	70 Gew.%	Sigma-Aldrich	
Ethanol	99 %, absolut	Fisher Scientific	1914511
Isopropanol	99.9 %, VLS Grade	Roth	1230
NAFION™-Dispersion	20 Gew.%, EW1100	Sigma Aldrich	MKBX9798V
NAFION™-Membran	NR-211	Ionpower	
<i>Ionische Flüssigkeiten</i>			
[Bmim][beti]	99 %	IOLITEC	P00168.7.1-IL-0321
[Bmim][Ntf2]	>98 %	Sigma Aldrich	
[Hmim][Ntf2]	>98 %	Sigma Aldrich	
[MTBD][beti]	>98 %	Zur Verfügung gestellt durch George et al. [111]	
<i>Gase</i>			
CO	4.5	AirLiquid	
H ₂	5.0	AirLiquid	
Ar	5.0	AirLiquid	
Ar _{Liq.}	5.0	Westfalen	
O ₂	5.0	AirLiquid	
N ₂	5.0	AirLiquid	
Synthetische Luft	20 % O ₂ in N ₂	AirLiquid	

Tabelle 4.2.: Liste verwendeter TEM-Trägernetze. Alle TEM-Trägernetze wurden über die Firma Plano bezogen.

Bezeichnung	Art.Nr.	Trägernetz	Mesh	Trägerfilm	Besonderheiten
S160-2	S160	Kupfer	200	Kohlenstofffilm	
S160-4	S160-4	Kupfer	400	Kohlenstofffilm	
S160-F12	S160-F12	Kupfer	200	Kohlenstofffilm	F1 Findernetz
S147-2	S147-2	Kupfer	200	Löchriger Kohlenstofffilm	
S147-F12	S147-F12	Kupfer	200	Löchriger Kohlenstofffilm	F1 Findernetz
S166-3	S166-3	Kupfer	300	Kohlenstoffgespinst	
QF2/2Au	S173-7	Gold	200	Löchriger Kohlenstofffilm	Runde Löcher von 2 μm im Abstand von 2 μm ; Findernetz
QF1.2/1.3Cu	S143-1	Gold	200	Löchriger Kohlenstofffilm	Runde Löcher von 2 μm im Abstand von 2 μm ; Findernetz
SiN	21518-10	Silizium	-	50 nm Siliziumnitrid Membran	Einzelnes großes Fenster

4.2. Syntheseverfahren

4.2.1. Nassimprägnierung von Katalysatoren mit ionischen Flüssigkeiten

Für eine typische Imprägnierung eines Katalysators mit IL wurden 500 mg Katalysator in einen 250 mL Verdampferkolben gegeben, ein Rührfisch hinzugefügt und der Kolben anschließend mit Argon für wenige Minuten geflutet. Währenddessen wurden die für die angestrebte Beladung benötigte Menge IL in ein 2 mL Eppendorfgefäß eingewogen. Danach wurden ca. 125 mL Ethanol (99 % absolut, Fisher Scientific) zum Katalysatorpulver in den Kolben gegeben. Anschließend wurde die vorbereitete IL in ca. 2 mL Ethanol gelöst und in den Kolben überführt. Das Eppendorfgefäß wurden noch weitere zwei Mal mit je ca. 2 mL Ethanol gespült, die ebenfalls in den Kolben gegeben wurden. Der Kolbeninhalt wurde dann zunächst 1 h auf einer Magnetrührplatte gerührt, anschließend der Rührfisch entfernt und die Mischung für eine weitere 1 h im Ultraschallbad mit Ultraschall dispergiert. Schließlich wurde der Kolben am Rotationsverdampfer angebracht. Mit diesem wurde zunächst, bei einer Wasserbadtemperatur von 313.15 K und einem Zieldruck von 0.105 bar das Lösungsmittel langsam verdampft. Danach wurde das erhaltene SCILL Katalysatorpulver über Nacht am Rotationsverdampfer mit maximaler Pumpleistung (Sollwert 0 bar) und einer Wasserbadtemperatur von 313.15 K getrocknet und abschließend mit einem Achatmörser vermahlen.

4.2.2. MEA-Fertigung

MEAs wurden durch Katharina Jeschonek im Rahmen ihrer Dissertation nach dem Prinzip der CCM gefertigt. Hierfür wurden zunächst die Kathoden- und Anoden-CL auf Ionomermembran aufgetragen, wofür ein im Folgenden erläutertes Beschichtungssystem verwendet wurde. Anschließend wurde die so erstellte CCM auf beiden Seiten mit einer GDL versehen, um eine vollständige MEA zu erhalten.

Aufbau Der Aufbau zur Beschichtung bestand aus einem CNC-Tisch (*HIGH-Z S400*, CNC-STEP), ausgestattet mit einer Ultraschalldüse (Sonar Ultrasonics) und einer Spritzenpumpe (AL1000 (World Precision Instruments) zur Förderung der Katalysatorfarbe. Die Farbe wurde mit $60 \mu\text{L min}^{-1}$ gefördert und die Ultraschalldüse mit 2.9 W sowie einer Frequenz von 60 Hz betrieben. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Der Tisch wurde zusätzlich mit einer Infrarotlampe und einer Heizplatte zur Aufnahme der zu beschichtenden Membran ausgestattet. Für die Erstellung des Fahrbahnprotokolls des CNC-Tischs wurde die Software *ConstruCAM 3D* (CNC-STEP) verwendet, welches anschließend mit Hilfe der ebenfalls von CNC-STEP angebotenen Software *Kinetic-NC* auf den CNC-Tisch übertragen wurde.

Durchführung Die zu besprühende NAFION™-Membran (NR-211, Ionpower) wurde in eine eigens dafür gefertigte Schablone eingespannt und für mindestens 30 min im Trockenschrank bei ca. 333.15 K vorgetrocknet. Danach wurde die eingespannte Membran auf die auf 363.15 K vorgeheizte Heizplatte gesetzt, die Infrarotlampe eingeschaltet und schließlich der Sprühvorgang gestartet. Das verwendete Fahrbahnprotokoll beinhaltete zusätzlich eine einzelne außerhalb der Schablone verlaufende Sprühbahn für eine optionale TEM-Probenahme (siehe 4.3.9). Unter Verwendung der Standardfarbe wurden so reproduzierbar Beladungen von $0.1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ erreicht.

Tintenpräparation Für die von Katharina Jeschonek verwendete Standardfarbe wurden je 20 mg des Referenzkatalysators, *HiSpec3000* (Johnson Matthey, Pt/C mit 19.75 Gew.% Platin) in fünf 5 mL Eppendorfgefäße eingewogen. Zu diesen wurden dann, in dieser Reihenfolge, 138.2 μL deionisiertes H_2O ($< 1.1 \mu\text{Sv cm}^{-1}$, Ph.Eur./USP/JP, VWR) und 4840.8 μL Isopropanol (2-Propanol, 99.9% VLS Grade, Roth) zugegeben und anschließend für 1 min mittels eines Ultraschallwandlers mit Vial-Halterung (*UP200St*, Hielscher) dispergiert. Nach Zugabe von 43.2 μL einer 20 Gew.% Nafion Dispersion (EW1100, Sigma Aldrich) erfolgten fünf weitere Ultraschallbehandlungen von 1 min.

Präparation von CLs für Gasadsorptionsmessungen Anstelle der Membranen wurden einzelne Kathoden-CLs auf PTFE-Folien gesprüht, um Einflüsse der Membran auf die anschließende Charakterisierung mittels Physi- und Chemisorption ausschließen zu können. Da es sich bei PTFE effektiv um das Rückgrat der sonst verwendeten Ionomers handelt, wird angenommen, dass sich die abgeschiedenen Strukturen gegenüber Membran-CCMs nur geringfügig unterscheiden.

4.3. Analysemethoden

4.3.1. Elementaranalyse

Elementaranalyse (C, H, N) der Proben wurde mit einem *Vario EL III* (Elementar Analysensysteme GmbH) durchgeführt. Als Oxidationsmittel wurde O₂ verwendet, He diente als Trägergas. Zur Analyse und Quantifizierung wurde ein mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) ausgestatteter Gaschromatograph verwendet. Jede Probe wurde vier Mal vermessen.

Berechnung der IL-Beladung von SCILL Katalysatoren Zur Berechnung des Massenanteils an IL der untersuchten SCILL Katalysatorpulver aus den Daten der Elementaranalyse wurde das Gleichungssystem 4.1 verwendet. Dieses wurde über den in *NumPy* [292] enthaltenen Solver *numpy.linalg.lstsq* mittels Methode kleinster Quadrate gelöst.

$$\begin{aligned}w_{IL}w_{N,IL} + w_{Ref}.w_{N,Ref} &= w_N \\w_{IL}w_{C,IL} + w_{Ref}.w_{C,Ref} &= w_C \\w_{IL}w_{H,IL} + w_{Ref}.w_{H,Ref} &= w_H\end{aligned}\tag{4.1}$$

$$w_{IL} = \frac{w_{IL}}{w_{IL} + w_{Ref}}\tag{4.2}$$

Die Elementzusammensetzung der eingesetzten ILs wurde basierend auf der jeweiligen Summenformel berechnet und findet sich im Anhang in der Tabelle A.1. Die Massenanteile der Referenz ergeben sich aus der Elementaranalyse des unbeschichteten Katalysators. Abschließend wird die Summe der erhaltenen Massenanteile auf 100 % normiert (Gleichung 4.2).

4.3.2. Röntgenfluoreszenz Spektroskopie

Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) Charakterisierung von Katalysatorpulvern wurde von Sara Lena Nophut an einem *Epsilon4* (Malvern Panalytical) Spektrometer durchgeführt. Dieses war mit sechs Filtern ausgestattet (1: 500 µm Cu; 2: 7 µm Ti; 3: 50 µm Al; 4: 200 µm Al; 5: 300 µm Cu, 6: 100 µm Ag). Die Ag-Röntgenquelle wurde mit einer Beschleunigungsspannung und Leistung von maximal 50 kV respektive 15 W betrieben. Als Detektor war ein *SDD30P* Siliziumdrift-detektor (SDD) verbaut. Die Auswertung der Spektrensätze erfolgte automatisiert durch die Gerätesoftware (Version 2.1.a).

Berechnung der IL-Beladung von SCILL Katalysatoren Zur Berechnung der IL-Beladung von untersuchten SCILL Katalysatorpulvern wurde zunächst das unbeschichtete Katalysatorpulver vermessen, um eine Referenzzusammensetzung zu erhalten. Die nachfolgende Berechnung basiert auf folgenden Annahmen i) die verwendete IL enthält kein Platin, ii) der Prozess der Imprägnierung führt nicht zu einem messbaren Verlust an Platin und iii) die Veränderung des Schwefelgehalts wird rein durch den in der IL enthaltenen Schwefel verursacht. Aus diesen Annahmen folgend konnte der Massenanteil an immobilisierter IL am untersuchten Katalysatorpulver wie folgt berechnet werden:

$$w_{IL} = \frac{w_S}{w_{S,IL}} - \frac{w_{Pt}w_{S,Ref.}}{w_{Pt,Ref.}w_{S,IL}}\tag{4.3}$$

Die Elementzusammensetzung der eingesetzten ILs wurde basierend auf der jeweiligen Summenformel berechnet und findet sich im Anhang in der Tabelle A.1.

4.3.3. Thermogravimetrie

Thermogravimetrie (TG) Messungen wurden an einer *STA 449C Jupiter* (Netzsch GmbH) Thermowaage durchgeführt. Es wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt: temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und temperaturprogrammierten Oxidation. Bei der TPD wurde reines Helium, bei der temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) synthetische Luft (ein 80:20 Volumengemisch aus Stickstoff und Sauerstoff) als Trägergas verwendet. Der Gesamtvolumenstrom betrug dabei jeweils 50 mL min^{-1} . Für eine typische Messung wurden jeweils ca. 20 mg (TPO) bzw. 50 mg (TPD) Probe in einen Korundtiegel eingewogen und auf dem Probenhalter der Thermowaage platziert. Anschließend wurde die Probenkammer für ca. 30 min mit Reaktionsgas gespült. Nach Equilibrierung der Probe wurde das Temperaturprogramm gestartet. Dieses bestand für beide Experimente aus einer Heizrampe von 2 K min^{-1} bis zu einer Temperatur von 573.15 K die für 60 min gehalten wurde, anschließend erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur und das Ende der Messung.

Berechnung der IL-Beladung von SCILL Katalysatoren Für die Berechnung des Massenanteils an IL in den untersuchten Katalysatorpulvern wurde angenommen, dass i) die ILs vollständig desorbierten (TPD) bzw. rückstandslos verbrannten (TPO), ii) bis 373.15 K vorwiegend Wasser aus einer Probe entwich und iii) das TG-Profil des Katalysators selbst nicht durch Beschichtung mit IL beeinflusst wurde. Es wurde damit angenommen, dass die beobachtete Reduktion der Restmasse der SCILL Systeme einzig durch eine effektive Verdünnung des unbeschichteten Katalysators verursacht wurde. Zunächst wurde das unbeschichtete Katalysatorpulver vermessen, um eine Referenz-Massenverlustkurve zu erhalten. Der Massenanteil an IL wurde dann wie folgt berechnet:

$$rm = 1 - \frac{\overline{dm}_{573.15\text{K}} - dm_{313.15\text{K}}}{m_{Probe}} \quad (4.4)$$

$$w_{IL} = 1 - \frac{rm_{Probe}}{rm_{Ref.}} \quad (4.5)$$

4.3.4. PEMFC-Teststand

MEAs wurden an einem PEMFC-Teststand *850e* (Scribner Associates Inc.) elektrochemisch von Frau Katharina Jeschonek charakterisiert. Dabei wurden Polarisationskurven und Cyclovoltogramme erstellt. Aus diesen wurde die ECSA anhand der Adsorption und anschließenden Reduktion von Protonen berechnet. Hierfür wurde die Fläche unter dem H_2 -Adsorptionsbereich bis etwa 0.4 V aus dem iR-korrigierten Cyclovoltogrammen verwendet. Unter Annahme einer direkten Proportionalität zur Ladungsmenge, sowie einem stöchiometrischen Koeffizienten für $\text{H}^+:\text{Pt}$ berechnet sich die ECSA wie folgt:

$$ECSA = \frac{A}{210 \mu\text{C cm}^{-2} \cdot m_{Pt} \nu} \quad (4.6)$$

4.3.5. Wasserdampfadsorption

Wasserdampfadsorption wurden bei 298.15 K an einem volumetrischen Messgerät *3Flex* (Micromeritics Instruments Corp.) durchgeführt. Für eine typischen Messung wurden 50 bis 100 mg an zu untersuchender Probe in ein Probenröhrchen eingewogen. Zu Beginn jeder Messung wurden die Proben zunächst bei 353.15 K für 18 h bei einem Druck von maximal 1×10^{-5} bar evakuiert, wobei typischerweise ein Enddruck von $< 1 \times 10^{-10}$ bar erreicht wurde. Die Messung erfolgte direkt im Anschluss, ausgehend vom beim Ausheizen erreichten Enddruck. Totraumvolumina der gefüllten Probenröhrchen wurden mit

Helium nach Abschluss der Messung bestimmt, nachdem diese für 2 h bei Raumtemperatur evakuiert wurden. Es wurden Gleichgewichtszeiten von 45 s verwendet. Adsorption und Desorption wurden in den gleichen Druckbereichen gemessen. Die erhaltenen Wasserisothermen wurden entsprechend IUPAC klassifiziert, daneben wurden Vergleichsauftragungen nach der α_S -Methode erstellt.

4.3.6. Argon Physisorption

Hochaufgelöste Argon Physisorption wurde bei 87.15 K an einem volumetrischen Messgerät *3Flex* (Micromeritics Instruments Corp.) gemessen. Für eine typische Messung wurden 50 bis 100 mg an zu untersuchender Probe in ein Probenröhrchen eingewogen, entsprechend der zu erwartenden oder aus vorhergehenden Messungen bekannten spezifischen Oberfläche (min. absolute Oberfläche $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Zu Beginn jeder Messung wurden die Proben zunächst bei 353.15 K für 18 h bei einem Druck von maximal 1×10^{-5} bar evakuiert, wobei typischerweise ein Enddruck von $< 1 \times 10^{-10}$ bar erreicht wurde. Die Messung erfolgte direkt im Anschluss, ausgehend vom beim Ausheizen erreichten Enddruck. Totraumvolumina der gefüllten Probenröhrchen wurden mit Helium nach Abschluss der Messung bestimmt, nachdem diese für 2 h bei Raumtemperatur evakuiert wurden. Die Isothermen wurden mit Gleichgewichtszeiten von 90 s für Relativdrücke kleiner 8×10^{-3} und ansonsten 45 s gemessen. Die Desorption wurde im Relativdruckbereich 1.0 bis 0.21 aufgenommen. Zur Auswertung erfolgte zunächst eine Klassifizierung nach IUPAC [268] und eine Auftragung entsprechend der α_S -Methode, darüber hinaus wurde die spezifische Oberfläche mittels BET entsprechend IUPAC Empfehlungen [268] für mikroporöse Materialien bestimmt. Argon Isothermen wurden zudem mit dem Programm *VersaWin* (Quantachrome) mit einem Quenched Solid Dichtefunktionaltheorie (QSDFT)-Modell gefittet, um daraus die PSD, die SSA und das SV zu ermitteln. Als Modell wurde der Kernel "Ar at 87 K on carbon QSDFT (split pore, QSDFT equilibrium model)" verwendet. Aus der QSDFT-PSD (aus kumulativem Porenvolumen) wurde abschließend das Mikroporenvolumen als Volumen einer Porengröße von ca. 2 nm bestimmt.

Berechnung des Porenfüllgrads Berechnungen in Anlehnung an Zhang et al. [14]. Der nominelle α_{IL} berechnet sich aus dem mittels Physisorptions bestimmten spezifischen Porenvolumen des unbeschichteten Substrats (SPV_0) und dem Volumen einer imprägnierten IL-Menge V_{IL} wie folgt:

$$\alpha_{IL,nominell} = \frac{w_{IL}}{\rho_{IL} \cdot SPV_0} \quad (4.7)$$

Der gemessene α_{IL} berechnet sich dagegen als das Verhältnis des dichte-korrigierten spezifischen Porenvolumens einer SCILL oder SILP-Probe SPV zum spezifischen Porenvolumen des unbeschichteten Substrats.

$$\alpha_{IL,nominell} = 1 - \frac{SPV}{w_{Substrat} \cdot SPV_0} \quad (4.8)$$

Berechnung der IL-Schichtdicke aus der BET-Oberfläche Unter Annahme einer ideal ebenen Oberfläche, also explizit ohne Annahme einer spezifischen Porengeometrie, kann aus der BET-SSA und der Bulk-Dichte (ρ_{IL}) einer IL deren Schichtdicke (t_{IL}) auf einer Oberfläche wie folgt abgeschätzt werden:

$$t_{IL} = \frac{w_{IL}}{\rho_{IL} \cdot SPV_0} \quad (4.9)$$

Daneben wird angenommen, dass die IL homogen auf der Oberfläche verteilt vorliegt. Je nach Geometrie der Oberfläche wird die reale Schichtdicke durch diesen Schätzwert über- oder unterschätzt und stellt somit den Grenzfall zwischen einer konkaven und konvexen Oberfläche dar.

4.3.7. Gepulste CO-Chemisorption

Kohlenmonoxidchemisorption wurde mit einer Pulsmethode an einem dynamischen Messgerät *3Flex* (Micromeritics Instruments Corp.) untersucht. Hierfür wurden zunächst ca. 60 mg Probe in ein Quarz-U-Rohr eingewogen und zu beiden Seiten mit Quarzglaswolle fixiert. Zu Beginn jeder Messung wurde die Probe für 0.5 h mit 50 mL min^{-1} Helium bei 303.15 K gespült und dann unter 50 mL min^{-1} mit reinem Wasserstoff aktiviert, darauf folgte ein erneutes Spülen mit 50 mL min^{-1} mit Helium für 1.5 h und Temperierung auf die Messtemperatur. Die CO-Chemisorption wurde bei einer Referenztemperatur von 303.15 K vermessen. Anschließend wurden im 50 mL min^{-1} Helium Trägergasstrom 25 CO-Pulse mittels einer 0.1 mL-Probenschleife auf die Probe gegeben. Im Gasstrom hinter der Probe wurde die verbliebene nichtadsorbierte Menge an CO mittels eines TCD für jeden Puls bestimmt. Die Pulssequenz wurde durch das Messgerät gestoppt, sobald 2 Pulse die gleiche Fläche aufwiesen, jedoch frühestens nach 14 Pulsen. Quantifizierung der adsorbierten CO-Stoffmenge erfolgte durch die Messgerätesoftware, wobei die Fläche eines gesättigten Pulses aus der Fläche der letzten 5 Pulse einer Sequenz ermittelt wurde. Als stöchiometrischer Koeffizient für die Koordination von CO an Pt wurde ein Wert von 1.0 angenommen. *Temperatur-Sprung-Messung*: bei dieser Variante werden zwei Pulsmessungen in direkter Folge durchgeführt, ohne erneute Aktivierung. Die erste Messung erfolgte bei einer beliebigen Temperatur (193.15 K, 303.15 K und 353.15 K), während die anschließende zweite Messung immer bei der Referenztemperatur von 303.15 K durchgeführt wurde. Für Temperatur-Sprung-Messungen mit einer Messtemperatur von 193.15 K wurde in Anlehnung an Iden et al. [291] ein Bedeckungsgrad (θ) der aktiven Pt-Oberfläche mit einem bei der Referenztemperatur (303.15 K) permeablen Film berechnet. Die Berechnung nach Iden et al. [291] (4.11) wurde dabei um eine Korrektur der Temperaturabhängigkeit des stöchiometrischen Faktors erweitert (4.12), basierend auf Referenzmessungen des unbeschichteten Probenmaterials.

$$T_1 \ll T_2 \quad (4.10)$$

$$\theta_{iden} = 1 - \frac{SSA_{T_1}}{SSA_{T_1} + SSA_{T_2}} \quad (4.11)$$

$$\theta = 1 - \frac{1 - \theta_{iden}}{1 - \theta_{iden,ref}} \quad (4.12)$$

4.3.8. Rasterelektronenmikroskop

SEM-Bilder von MEAs wurden am Fachbereich angewandte Geowissenschaften der TU Darmstadt an einem *FEI Quanta 200FEG SEM* (FEI) aufgenommen. Zur Untersuchung der MEAs wurden ausgeschnittene Stücke direkt auf einem SEM-Probenteller aufgeklebt.

4.3.9. Transmissionselektronenmikroskop

Hochaufgelöste TEM- und STEM-Bilder wurden am Fachbereich angewandte Geowissenschaften der TU Darmstadt an einem *JEM2100F* (JEOL) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 eV aufgenommen. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) erfolgte mit einem am *JEM2100F* installierten *X-Max80 SDD* von Oxford Instruments. Proben wurden über drei verschiedene Methoden für die Untersuchung im TEM präpariert. Die zur Präparation verwendeten TEM-Netzchen wurden über die Firma Plano bezogen, Tabelle 4.2 listet alle verwendeten Typen sind.

Probenpräparation *Standard Dispersion (SD)* Die pulverförmige Probe wurde mittels Ultraschall in Ethanol (HPLC-Grade) suspendiert und die Suspension anschließend bis zur Transparenz verdünnt.

Nach einer erneuten Ultraschallbehandlung wurden ca. 15 μL der Suspension auf ein TEM-Probennetz aufgetragen und über Nacht getrocknet.

Vakuum Dispersion (VD) Die Vakuumdispersion von pulverförmigen Proben für die Präparation von TEM-Proben erfolgte mit einem in der Mechanikwerkstatt speziell dafür gefertigten Gerät (Abbildung 4.1b). Zunächst wurde ein TEM-Probennetz in der entsprechenden Haltevorrichtung eingespannt, das Gerät anschließend verschlossen und auf 0.200 bar evakuiert. Danach wurde die zu präparierende Probe an der oberen Öffnung der Düse um den Dichtring aufgetragen und das Ventil zur Vakuumpumpe verschlossen. Abschließend wurde die Öffnung der Düse durch ruckartiges Bewegen des Hebels geöffnet, wodurch Luft in das evakuierte Volumen einströmte, das aufgetragene Pulver mitriss und über dem fixierten TEM-Probennetz zerstäubte.

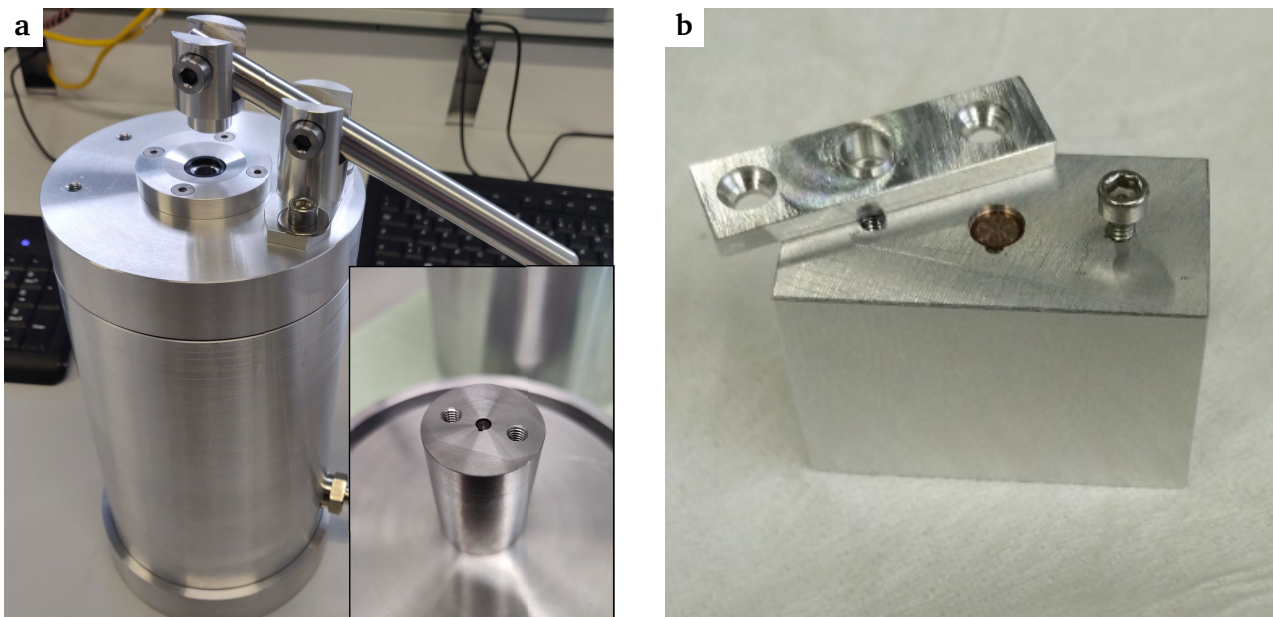


Abbildung 4.1.: Spezielle TEM-Probenpräparation. a) Evakuierbarer Zylinder für Vakuumdispersion von Pulverproben zur Präparation von TEM-Proben. Der Inset zeigt den Aluminiumhalter zum Einspannen der TEM-Netze im Inneren des Zylinders. b) Aluminiumhalter zum Einspannen von TEM-Netzen zur Sprühbeschichtung.

Integriert in die Fertigung von CLs (CD) Bei dieser Methode wurden die TEM-Proben während der Fertigung von CLs mittels Ultraschall-Sprüh-Beschichtung entnommen. Hierfür wurde ein TEM-Probennetz in einen dafür von der Mechanikwerkstatt gefertigten Halter (Abbildung 4.1b) eingespannt. Dieser wurde anschließend auf den beheizten Block des Beschichtungssystems gestellt und für einen Zyklus besprüht. Die Proben wurden typischerweise zwischen dem 70. oder 90. Zyklus einer CL-Beschichtung entnommen.

Automatisierte Bestimmung von Kennzahlen von so genannten Kaffeeing-Strukturen Durch Sprühpräparation während der CCM-Fertigung erhaltene TEM-Proben zeigen in der Literatur als “Kaffeeing” bezeichnete Strukturen. Zur Bestimmung von Kennzahlen zur Beschreibung der Strukturen (u.a. Durchmesser), wurde ein Python-Skript verwendet. Für dieses Skript wurde das Framework *scikit-image* [293] genutzt.

Zunächst wird durch den Nutzer für einen Tropfen ein erster Schätzwert des Mittelpunkts und Radius eines Tropfens ausgegeben. Im so erhaltenen Bildausschnitt (Abbildung 4.2a) werden anschließend

mittels *Marching Cubes* (Implementierung in *skimage.measure.find_contours*) Konturen detektiert. Dabei treten für die hier untersuchten Strukturen zwei spezifische Konturen auf: eine für den äußeren Rand und eine am inneren Rand des Kaffeerings. Alle übrigen Konturen erfassen kleinere Agglomerate. Da der äußere und innere Rand die gesamte Struktur einschließen, handelt es sich bei beiden um die zwei Elemente, die die meisten Bildpunkte enthalten. Dabei ist die Kontur des inneren Rands aufgrund der Verzweigungen stets das größte Element. Dies ermöglicht eine direkte Erfassung des äußeren Rands als zweitgrößtes Element der erhaltenen Konturen.

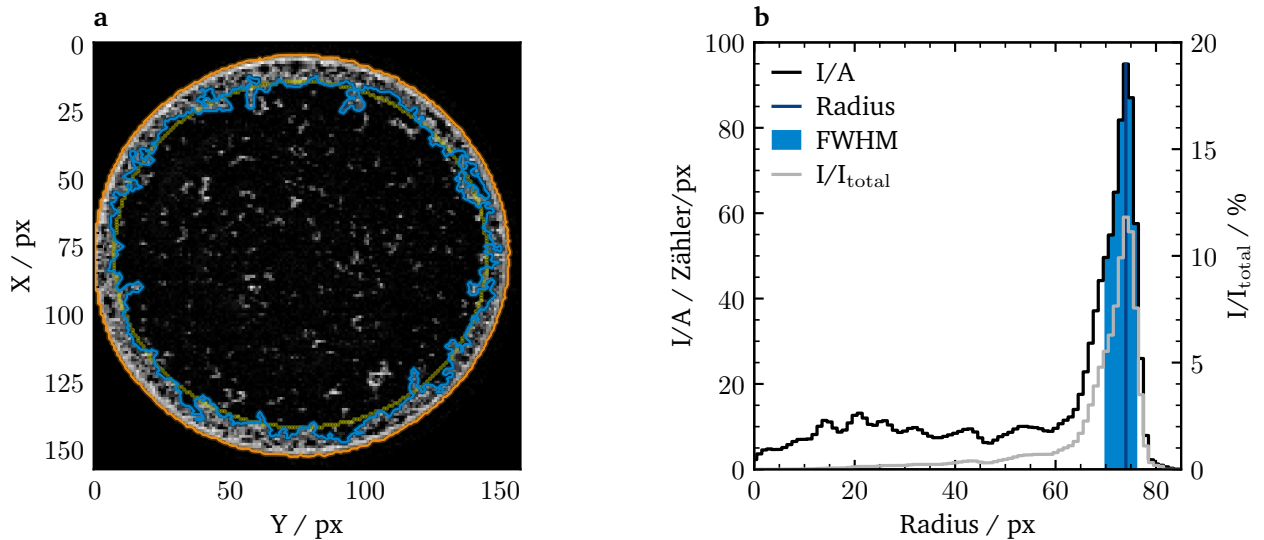


Abbildung 4.2.: a) Bild einer Kaffeering Struktur mit eingezeichneten äußerer (Orange) und innerer (Blau) Kontur, sowie der an die innere Kontur gefitteten Ellipse (gelb). Die äußere Ellipse ist effektiv deckungsgleich mit der äußeren Kontur und wurde daher nicht eingezeichnet. b) Radiale Verteilung der Intensitätsdichte und absoluten Intensität der Kaffeeringstruktur basierend auf dem Fit der äußeren Kontur gegen den Abstand vom ermittelten Mittelpunkt in Pixeln. Hervorgehoben wird der Radius (dunkelblau) und die FWHM (hellblau) der Kaffeering Struktur.

Die so erhaltene Kontur wird anschließend über Orthogonale Regression einer impliziten Ellipsenfunktion gefittet (Gleichung 4.13). Hierfür wurde der in *scipy* [294] enthaltene *ODR*-Solver verwendet.

$$0 = \left(\frac{(x - cx) \sin \theta}{a} \right)^2 + \left(\frac{(y - cy) \cos \theta}{b} \right)^2 - 1 \quad (4.13)$$

Mittels der so bestimmten Parameter der einschließenden Ellipse können für alle im Bildausschnitt enthaltenen Pixel Radien in Bezug auf Ellipsen-Mittelpunkt und -Orientierung berechnet werden. Anhand der berechneten Radien werden die Intensitäten der einzelnen Pixel in ein Histogramm entlang des Radius einsortiert. Die Klassen des Histogramms werden anschließend auf die Anzahl der jeweils enthaltenen Pixel normiert. Die finale Verteilung beschreibt daher eine Intensitätsdichte (I/A) pro Pixel in Abhängigkeit des Radius. Ein Beispiel für ein solches Histogramm wird in Abbildung 4.2b gezeigt. Durch Multiplikation der Verteilung mit der aus dem Radius berechneten Kreisfläche kann zudem die effektive Intensitätsverteilung (I/I_{total}) bestimmt werden. Durch die Ring-Struktur zeigen beide Verteilungen stets ein Maximum, wobei das der absoluten Intensitätsverteilung dem effektiven Radius des getrockneten Tropfens gleichgesetzt wird. Da kein Modell zur Beschreibung der Verteilung vorliegt, wird zur Charakterisierung der Ringbreite die Halbwertsbreite (FWHM) des Maximums bestimmt.

4.3.10. Auswertung von STEM-EDS Daten: Spektren und spektrale Bilder

Zur Auswertung von EDS-Daten wurde zum einen die Software *NIST DTSA-II* [265, 295] (Version *Microscopium 2021-01-06 revision*) von *NIST* und zum anderen das *hyperspy* [296] Python Framework (Version 1.6.2) verwendet. *DSTA-II* diente dabei vor allem der exploratorischen Untersuchung aufgenommener Spektren sowie Identifikation enthaltener Elementlinien, während *hyperspy* zur Erstellung robuster und reproduzierbarer Auswertungsroutinen verwendet wurde.

Basierend auf Arbeiten von Small et al. [297] wurde unter Verwendung von *hyperspy* ein Modell zur Abbildung von EDS-Spektren implementiert. Wie in anderen Ansätzen werden im Spektrum vorhandene charakteristische Elementlinien durch Gaussfunktionen beschrieben. Es werden symmetrische Gaussfunktionen verwendet, etwaige Asymmetrien [298] werden als vernachlässigbar angenommen. Linien-Familien werden über einen einzelnen Intensitäts-Parameter gefittet, eine Intensitäts-Gewichtung beschreibt dabei die Anteile der einzelnen Unterlinien. Die Linienbreite wird basierend auf der angegebenen Detektorauflösung abgeschätzt. Diese Beschreibung der Elementlinien war bereits in *hyperspy* implementiert und wurde ohne Veränderungen übernommen. Nicht verfügbar in *hyperspy* ist hingegen eine Funktion zur Beschreibung des Hintergrunds in EDS-Spektren, genauer der Bremsstrahlung, daher wurde ein Ausdruck für eine solche Funktion aus Small et al. [297] übernommen. Von Small et al. nicht übernommen wurden die Korrektur für die Absorption in der Probe und eine Korrektur für Elektronenrückstreuung, da beides unter Annahme einer ideal dünnen Probe wie sie für TEM-Aufnahmen notwendig ist vernachlässigt werden kann. Damit setzt sich die Funktion zur Bremsstrahlung B aus drei Termen zusammen: der Bremsstrahlungs-Generation K , der Absorption im Detektorfenster und nicht-aktiven Teilen des Detektorchips A , sowie der Detektion im aktiven Teil des Detektorchips D . Absorption und Detektion werden in der Literatur typischerweise unter dem Begriff der Detektoreffizienz ε zusammengefasst.

$$B(E) = K(E) \cdot A(E) \cdot D(E) \quad (4.14)$$

$$K(E) = \left(k \frac{E_0}{E} - 1\right) \quad (4.15)$$

$$A(E) = \prod_{i=Schicht}^N T_i + (1 - T_i) \cdot \exp(-t_i \rho_i \mu_i^E) \quad (4.16)$$

$$D(E) = 1 - \prod_{i=Schicht}^N \exp(-t_i \rho_i \mu_i^E) \quad (4.17)$$

Zur Beschreibung der Bremsstrahlungs-Generation wird eine Form von Kramer's Gesetz [297, 299, 300] verwendet, die über die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls E_0 und einen Skalierungsfaktor k definiert wird. Absorption und Detektion gleichen sich funktionell, da beide über das Lambert-Beersche Gesetz die Absorption von Photonen in einem Festkörper beschreiben. Dabei beschreibt t_i die Dicke, ρ_i die Dichte einer Schicht. μ_i ist der Massenschwächungskoeffizient. Zur Beschreibung eines ggf. vorhandenen Stützgitters des Detektorfensters dient der geometrische Transparenzparameter T_i . Für Schichten in der Folie ist $T_i = 0.0$, typische Werte für Gitter liegen zwischen 0.7 und 0.8. Bei fensterlosen Systemen müssen hingegen nur der Deadlayer des Chips sowie evtl. vorhandene metallische Beschichtungen, die der Kontaktierung dienen, berücksichtigt werden.

Im für diese Arbeit verwendeten *X-Max80 SDD* von Oxford Instruments ist ein Polymer-Fenster *AP3* von MOXTEC verbaut¹. Für diesen Fenstertyp existieren, im Quellcode von *DTSA-II* hinterlegt, Messkurven zur Transmission, aufgenommen von der Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Berlin. Enthaltene Elemente des Fensters lassen sich Anhand ihrer Absorptionskanten identifizieren. MOXTEC

¹Typ-Information aus technischen Unterlagen der Detektorinstallation entnommen.

gibt zudem in der Produktspezifikationen zu AP3 und AP5 Fenstern an, das die in AP3 Fenstern eingesetzte Gitterstruktur aus 380 μm starkem Si besteht und eine geometrische Transparenz von 76 bis 77 % aufweist. Basierend auf diesen Daten wurde eine Transmissionskurve an die verfügbare, experimentelle Transmissionskurve angepasst. Tabelle 4.3 listet die angepassten Werte. Die finale, auf ein Integral von 1 normierte, Bremsstrahlungskomponente im implementierten Spektrummodell ist daher lediglich abhängig vom Skalierungsparameter k der die Anzahl an Bremsstrahlungszählern repräsentiert.

Dieses so optimierte Modell wurden zur Auswertung sämtlicher Spektren verwendet, bei denen Intensitäten von charakteristischen Linien zu ermitteln waren. Auf einen initialen Fit folgt dabei stets eine Optimierung der Linienbreite, -position und -gewichtung innerhalb der Familienlinien, jeweils begrenzt auf 5 % des Startwerts. Startwerte für Linienposition und -gewichtung, sowie Massenschwächungskoeffizient der Elemente werden einer in *hyperspy* integrierten Datenbank entnommen. Letztere basiert auf Daten von Chantler et al. [301].

Tabelle 4.3.: Optimierte Schichtdicken AP3 Detektorfenster. Schichten entsprechen dabei nicht physikalischen Schichten des Fensters, sondern hypothetische Reinelement-Schichten unter Annahme von Dichten bei STP.

Schicht	Dicke / Transparenz
—— Fenster ——	
Li	24.4 nm
B	16.0 nm
C	155.6 nm
N	31 738.0 nm
O	73 300.0 nm
Al	21.8 nm
—— Gitter ——	
Si	380.0 μm
geo. Transparenz	77.3 %
—— Detektor Deadlayer ——	
Si	2.0 nm

5. Vergleich verschiedener Methoden zur Beladungsbestimmung

Entscheidende Grundlage einer aussagekräftigen Charakterisierung beschichteter Systeme ist eine robuste Bestimmung der Beladung. Für diese existiert in der Literatur allerdings keine einheitlich angewendete Methode, es ist viel mehr Konvention bei der Synthese von einer qualitativen Abscheidung auszugehen. Im Falle der CL-Fertigung, bei der definierte Tinten mit festen Massenzusammensetzungen aufgebracht werden, können selektive Verluste einer Komponente vernachlässigt werden. Im Falle der Beschichtung von Trägermaterialien mit IL in Form einer Nass-Imprägnierung ist dies allerdings nicht zwingend gegeben. Eine Überprüfung erscheint daher sinnvoll, wobei sich allerdings die Frage nach einer geeigneten Methode stellt. Im Folgenden werden in der Literatur verwendete gravimetrische Verfahren (TPD und TPO), zusammen mit den aus Elementaranalyse (EA) und XRF Messungen ermittelten Beladungen gegen die aus den eingesetzten Massen berechnete Beladung verglichen.

5.1. Gravimetrische Verfahren

Abbildung 5.1a zeigt den Massenverlust der untersuchten Proben unter Helium bis 773 K und Abbildung 5.1b den zugehörigen, differentiellen Massenverlust. Alle untersuchten Proben zeigen bei ca. 400 K einen definierten Massenverlust. Darauf folgt für alle SCILL-Proben eine Zahl sich überlappender Desorptionsprozesse, wobei zwei Signale im differentiellen Massenverlust herausstechen: ein einzelner Peak bei ca. 548 K und für mit nominell 18 Gew.% IL beladenen Proben ein Doppelpeak bei ca. 600 und 640 K.

Abbildung 5.1c zeigt den Massenverlust der untersuchten Proben in synthetischer Luft bis 773 K, Abbildung 5.1d zeigt den zugehörigen differentiellen Massenverlust. Die Massenverlustkurven (Abbildung 5.1c) der Proben zeigen hierbei ähnliche Verhältnisse zueinander wie bereits zuvor in den Massenverlustkurven der TPD, bis zu einer Temperatur von ca. 640 K. Ab dieser Temperatur zündet das Kohlenstoffträgermaterial, begünstigt durch die vorhandenen Pt-MNPs. Alle untersuchten Proben erreichen ab einer Temperatur von 723 K ein Plateau in ihrer Massenverlustkurve. Dieses Plateau kann mit einer vollständigen Verbrennung assoziiert werden, wobei lediglich das enthaltene Platin verbleibt. Die differentiellen Massenverlustkurven (Abbildung 5.1d) zeigen ein ähnlich komplexes Verhalten wie jene der TPD (Abbildung 5.1b), allerdings wird der Bereich über 640 K von der einsetzenden Verbrennung des Trägermaterials vollständig überlagert. Der Onset für letzteren Prozess kann aus dem differentiellen Massenverlust des unbeschichteten Katalysators mit ca. 550 K abgeschätzt werden. Auch in der TPO wird ein initialer Massenverlust beobachtet, der gegenüber der TPD mit ca. 420 K allerdings um 20 K verschoben ist. Mit Ausnahme der mit [MTBD][Betil] (MB) beschichteten Probe weisen alle untersuchten SCILL Proben in der differentiellen Massenverlustkurve ein Signal bei 450 K auf. Wie bereits für die TPD beobachtet, fallen auch hier die mit nominell 18 Gew.% IL beschichteten Proben durch zusätzliche Signale auf, im Fall der TPO mehrere überlappte im Bereich 440 bis 520 K.

Sowohl in der TPD als auch der TPO zeigen sich Trends bezüglich der IL-Beladung im thermischen Verhalten der untersuchten Proben. Auffällig ist auch, dass sich dabei alle mit auf Imidazol-basierten ILs beladenen Proben stark ähneln. Daneben ist zu beobachten, dass in den differentiellen Massenverlustkurven für beide Methoden ab einer IL-Beladung von über 10 Gew.% zusätzliche Signale und damit zusätzliche thermische Zersetzungsprozesse aufzutreten scheinen. Das Aufklären der zugrunde liegenden Prozesse ist allerdings nicht Teil dieser Arbeit und wurde daher nicht weiterverfolgt.

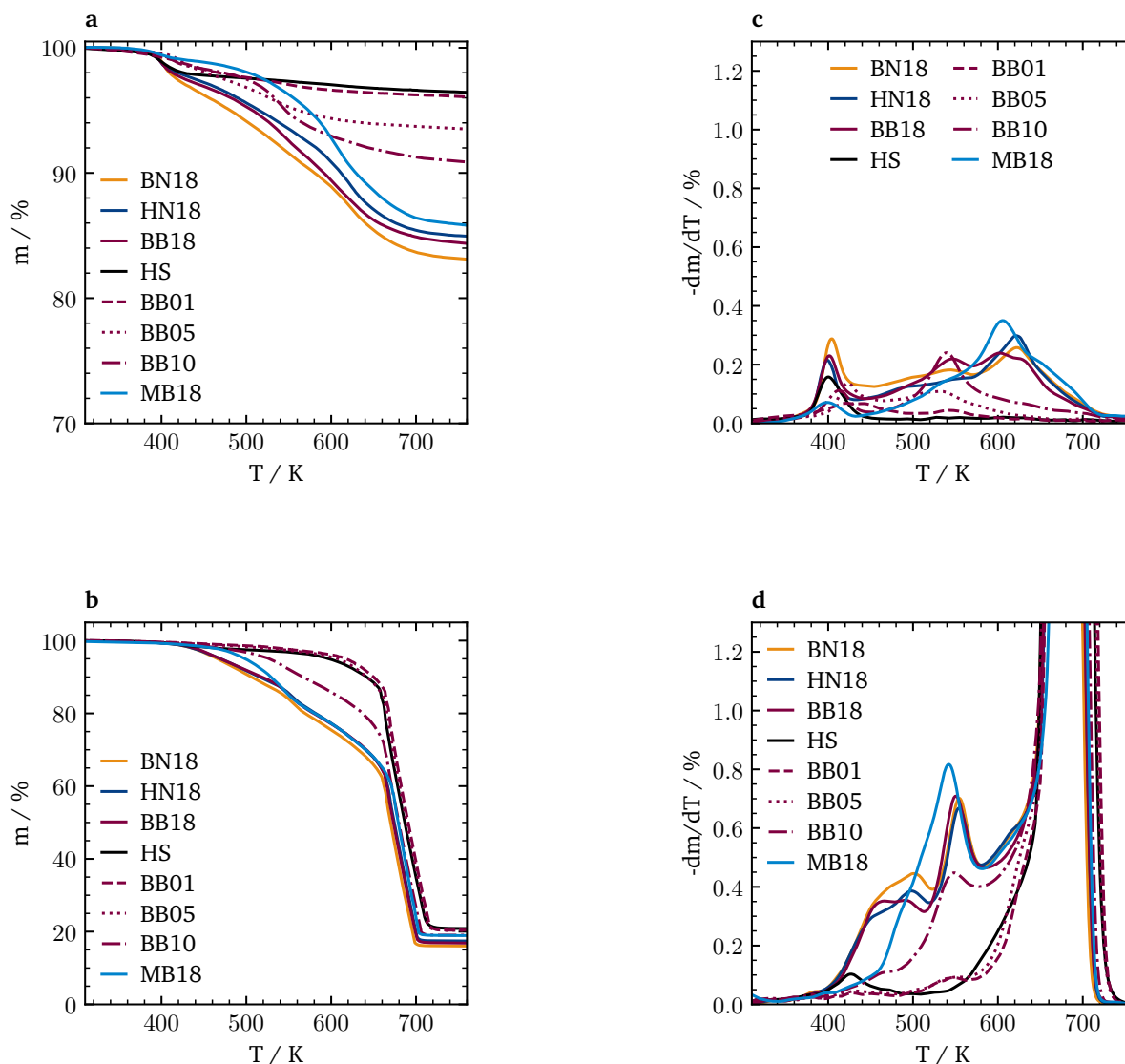


Abbildung 5.1.: Temperatur-Programmierte Desorption und Oxidation von SCILL Pulvern. Relativer a) & c) und Differentieller b) & d) Massenverlust der TPD respektive TPO. Probenbezeichnungen setzen sich aus den Initialen der Kat- und Anionen der ILs sowie deren nomineller Beladung zusammen. Verwendete Kationen sind [Hmim] (H), [Bmim] (B) und [MTBD] (M) in Kombination mit den Anionen [Ntf2] (N) und [Beti] (B).

5.2. Vergleich der ermittelten Beladungen

Um die Aussagekraft der vier verwendeten Methoden miteinander zu vergleichen, wurden die daraus ermittelten IL-Beladungen gegen die aus den in der Beschichtung eingesetzten Massen berechnete Beladung in Abbildung 5.2a aufgetragen. Für die Beladungsvariation an [Bmim][Beti] (BB) zeigt sich dabei für EA, TPD und XRF eine deutliche lineare Korrelation und für TPO eine einfache Korrelation. Im Falle der IL-Variation mit nominell 18 Gew.% zeigen sich hingegen z.T. starke Abweichungen, die je nach Methode unterschiedlich ausfallen.

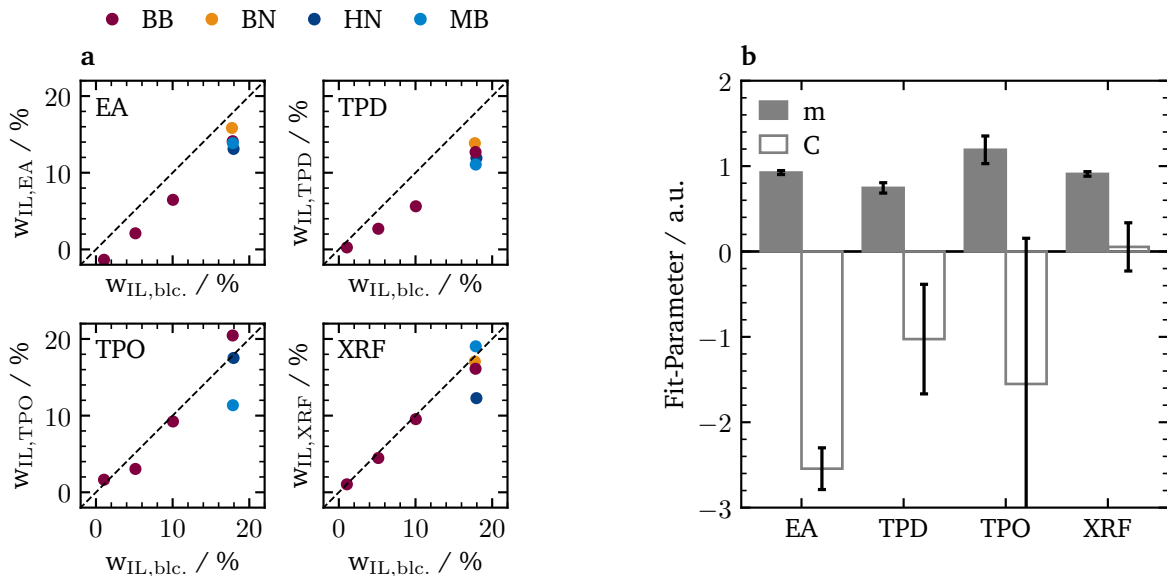


Abbildung 5.2.: Vergleich zwischen glsEA, TPD, TPO und XRF zur Ermittlung der IL-Beladung. a) Auftragung der ermittelten IL-Beladung der SCILL Pulver gegen die aus den Einwaagen berechneten nominellen Beladungen. b) Vergleich der Steigung (m) und des Achsenabschnitts (C) einer linearen Regression der IL-Beladung der BB-Beladungsvariation aus a).

Für die Beladungsvariation mit BB wurde darüber hinaus für jede Methode eine lineare Regression durchgeführt, um die Qualität der Korrelation zur berechneten Beladung besser zu beurteilen. Die mittels Regression bestimmten Steigungen und Achsenabschnitte sind in Abbildung 5.2b abgebildet. Mit einer Steigung von 0.93 ± 0.02 zeigt sich für die Bestimmung mittels EA die beste relative Übereinstimmung mit den berechneten Beladungen. XRF zeigt hier mit 0.91 ± 0.02 zwar einen geringfügig schlechteren Wert, dafür aber mit einem Achsenabschnitt von 0.05 ± 0.28 gegenüber -2.54 ± 0.24 für EA effektiv keinen nennenswerten Offset und erlaubt damit die beste absolute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. EA scheint in dieser Hinsicht die Absolutwerte systematisch zu unterschätzen. Für TPD und TPO treten ebenfalls Achsenabschnitte um -1.0 (-1.02 ± 0.64 respektive -1.55 ± 1.70) auf. Da mit Ausnahme von XRF alle übrigen Methoden auf der Annahme einer vollständigen Zersetzung der IL beruhen, ist zu vermuten, dass sich die geträgerte IL nicht wie erwartet vollständig zersetzt. Die Steigung von kleiner 1.0 für XRF wie auch EA entspricht dem als wahrscheinlichsten vermuteten Fehler in der durchgeführten Synthese: unvollständige Abscheidung auf dem Substrat. Ursache hierfür ist ein Ausfallen und Verbleiben der IL während der Imprägnierung auf der Innenwand der verwendeten Kolben.

6. Untersuchung der Verteilung von ionischen Flüssigkeiten mittels STEM-EDS

6.1. Optimierung der Messparameter des EDS-STEM für spektrale Bildgebung

Zur Optimierung der Messparameter für STEM-EDS Untersuchungen an SCILL-Systemen wurden mehrere Parameter-Variationen unter Aufnahme von SIs durchgeführt, wobei die jeweiligen Summenspektren für die Untersuchung verwendet wurden. Für diese Messungen wurden Siliziumnitrid-Membranen, gespannt über ein Silizium Fenster (vgl. Tabelle 4.2) als Referenzprobe verwendet, da diese eine hohe Reinheit sowie eine sehr konstante Schichtdicke von ca. 50.0 nm aufweisen. Die Membranen enthalten vorwiegend Stickstoff und Silizium, daneben treten Sauerstoff, Chlor und sehr geringe Mengen Kohlenstoff als Verunreinigungen auf. Damit erlaubt diese Probenwahl auch eine Untersuchung des Hintergrundspektrums des verwendeten Messaufbaus. Um die ermittelten Spektren anschließend sinnvoll miteinander zu vergleichen, wurde ein Satz Parameter als Referenz gewählt, der Messreihen mit einer Messzeit von 5 min pro SI erlaubt. Tabelle 6.1 listet die als Referenz verwendeten Parameter auf. Jede Variation wurde in einer einzelnen Sitzung vermessen und enthält mindestens einmal eine Standardmessung, sodass Auswirkungen immer gegenüber der Referenz angegeben werden können. Hierdurch können Einflüsse durch nicht kontrollierte Umgebungsparameter, aber auch durch das nicht vollständig reproduzierbare Justieren des TEM korrigiert werden. Das Ziel einer solchen Optimierung lässt sich als Maximierung der Zähler im Datensatz bei gleichzeitiger Minimierung der Totzeit definieren, also einer Maximierung der Zählrate in Bezug auf die effektive Messzeit.

Tabelle 6.1.: Referenzeinstellungen der STEM-EDS Parametervariation

Parameter	Wert
Vergrößerung	1 200 000
Spot	1
STEM-Modus	MAG
X- und Y-Position	0.0 μm
X- und Y-Kippung	0.0°
Beschleunigungsspannung	200 keV
Bildgröße	256 px
Driftkorrektur	NEIN
Kalmanfilter	JA
Bildgröße Korrektur	128 px
Interval Korrektur	<i>n.a.</i>
Verweilzeit	660 ms
Anzahl Frames	25
Prozesszeit	5

6.1.1. Vergleich der beiden verwendeten Probenhalter anhand einer Kippwinkel-Variation

Zur Untersuchung von Proben am verwendeten *JEOL JEM-2100F* standen zwei Probenhalter zur Verfügung: ein einfacher Kipp-Halter (EM-21010/21020) und ein Doppel-Kipp-Halter mit reduziertem EDS-Hintergrund (EM-31640). Um den Einfluss des Probenhalters auf die erstellten Spektren zu untersuchen, sowie den optimalen Kippwinkel zu bestimmen, wurde eine Kippwinkelvariation mit beiden Probenhaltern durchgeführt. Abbildung 6.1a zeigt dabei das jeweilige Summenspektrum beider Probenhalter über den gesamten Kippbereich. Gut zu erkennen sind hier die für die verwendete Referenzprobe erwarteten Elementlinien von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Silizium und Chlor. Auch der Detektor-Strobe (Reset-Impuls des Detektor-Chips) ist sehr gut als eigenständiges Signal bei 0.0 keV zu erkennen. Im Energiebereich > 5.0 keV zeigen sich die Linien des Hintergrundspektrums. Hier zeigen sich erste deutliche Unterschiede der beiden untersuchten Probenhalter: während für beide Eisen, Kobalt und Gold identifiziert werden können, werden Chrom und vor allem Kupfer nur bei Verwendung des EM-21010/21020 beobachtet. Bei allen handelt es sich grundsätzlich um zu erwartende Signale [225, 247]. Die Intensität der Bremsstrahlung unterscheidet sich für beide Halter effektiv nicht. Zwar zeigt der EM-31640 ein etwas höheres Niveau, allerdings ist bei diesem auch die Gesamtzahl an Zählern etwas höher, sodass der Anteil an Bremsstrahlung an der Gesamtintensität im Spektrum für Winkel $> -20^\circ$ bei beiden Haltern gleich ist.

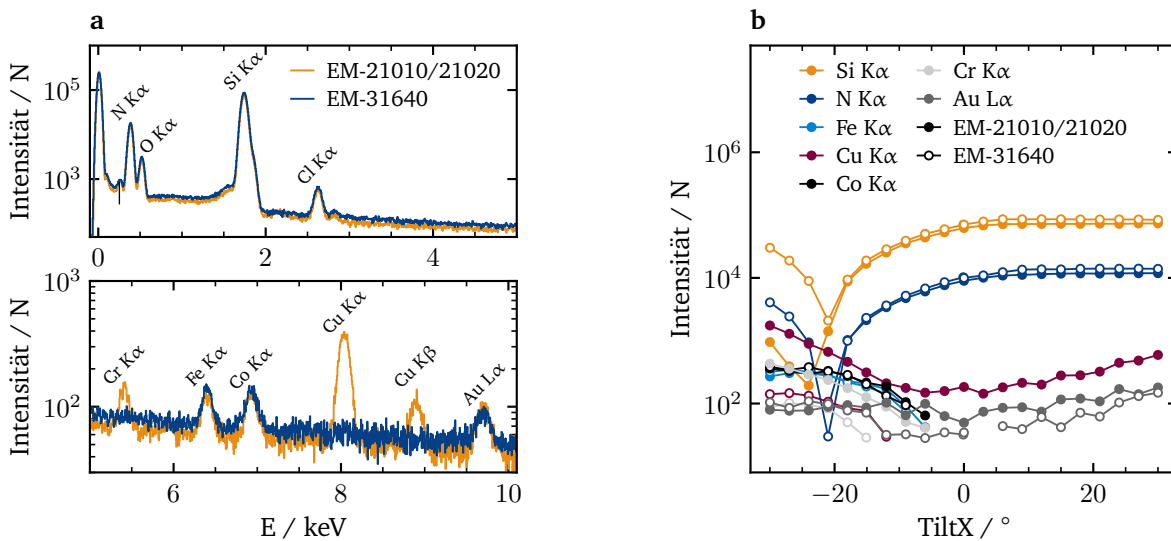


Abbildung 6.1.: Vergleich der beiden verfügbaren Probenhalter: Doppel-Tilt low Background (EM-31640) und Single-Tilt (EM-21010/21020). a) zeigt die Summenspektren der Variation während b) den Verlauf der Intensitäten der Linien bei Variation des Kippwinkels darstellt. Die Intensitäten sind dabei um das mit dem Kippwinkel variierende angeregte Volumen korrigiert.

Abbildung 6.1b zeigt den Verlauf der Intensität der jeweiligen Linien in Abhängigkeit mit dem X-Achsen Kippwinkel des Probenhalters. Der Kippwinkel wurde jeweils im Bereich -30.0 bis 30.0° in 3.0° -Schritten variiert und die Intensitäten um das sich hierbei ändernde angeregte Volumen korrigiert. Die Korrektur belief sich für die größten Auslenkungen auf 15.47%. Linien mit einem P/B kleiner 1 wurden verworfen ($P/B = I/(3\sqrt{I_B})$ nach Williams und Carter [225]). Von der Siliziumnitrid-Membran werden lediglich Stickstoff und Silizium aufgetragen, da es sich um die beiden intensivsten Signale der Probe handelt. Beide Signale (N K α , Si K α) zeigen für den EM-31640 ein Minimum bei -21.0° .

Für die Si $K\alpha$ -Linie beim EM-21010/21020 liegt das Minimum bei -24.0° , während die N $K\alpha$ unterhalb von -21.0° eine gegenüber der Bremsstrahlung zu geringe Intensität aufweist um ausgewertet zu werden. Laut Spezifikation ist der EDS-Detektor in einem Winkel zur normalen Probenebene von 18.6° verbaut. Da dieser Wert zwischen den gemessenen -18.0° und -21.0° liegt, ist zu erwarten, dass die entsprechenden Minima für Winkel ab -21.0° und kleiner auftreten, was der Beobachtung entspricht. Ab einem Winkel von 6.0° erreichen beide Halter für beide Linien ein Maximum an Zählern, was als Erreichen einer minimalen Schattierung des Detektors durch die Halter interpretiert werden kann. Im gleichen Winkelbereich zeigen sich für beide Halter auch Minima in den Gold- und Kupfer-Linien des Hintergrundspektrums. Die mit Stahllegierungen zu assoziierenden Linien Fe $K\alpha$, Cr $K\alpha$ und Co $K\alpha$ zeigen sich erst mit dem P/B-Kriterium erfüllenden Intensitäten ab Winkeln kleiner -6° . Letztere können dennoch auch bei höheren Winkeln die Aussagekraft der Identifizierung dieser Elemente beeinträchtigen.

Im direkten Vergleich der Intensitäten bei beiden Haltern zeigen sich für den EM-31640 etwas höhere Intensitäten bei den Linien der Proben, während bei diesem gleichzeitig weniger Signale im Hintergrundspektrum vorliegen. Weiterhin im Hintergrundspektrum vorhandene Linien zeigen sich zudem mit deutlich niedriger Intensität. Die Wahl des Probenhalters spielt daher für die direkte Signalausbeute eher eine etwas geringere Rolle, wobei das gegenüber dem EM-21010/21020 reduzierte Hintergrundspektrum in einer detaillierten Auswertung von Vorteil ist. Für weitere Messungen wurde daher in der Regel der EM-31640 verwendet. Eine Auswahl eines optimalen Kippwinkels fällt hingegen in den Bereich 0 bis 6 %. 6 % bieten zwar für den verwendeten, räumlichen, Messbereich nahezu 20 % mehr Zähler. Allerdings wurden diese Messungen mittig auf einer Probe mit sehr großem Fenster und mit hoher Vergrößerung durchgeführt, sodass nicht auszuschließen ist, dass sich dieser Vorteil näher am Rand des Netzes und zum Detektor hin verringert oder ins Negative umschlägt. Gleichzeitig geht die Kippung der Probe zu Lasten der räumlichen Auflösung. Einer ähnlichen Argumentation folgend empfehlen bereits Williams und Carter [225] und Carter und Williams [247] spektrale Bilder möglichst bei 0.0 % aufzunehmen. Für die Messung reiner Spektren allerdings sollten möglichst Winkel $>6\%$ verwendet werden.

6.1.2. Einfluss von Spot-Größe und Betriebs-Modus

Neben dem verwendeten Probenhalter und Kippwinkel stellt die verwendete Spotgröße¹ einen weiteren entscheidenden Parameter des verwendeten STEM dar. Das in dieser Arbeit verwendete *JEOL JEM-2100F* kann im STEM-Modus in zwei unterschiedlichen Betriebsmodi betrieben werden (*MAG* und *AMAG*), die leicht unterschiedliche Spotgrößen erlauben. Beide ermöglichen Messungen mit 0.5 nm, 0.7 nm, 1.0 nm und 1.5 nm Spots. *MAG* ermöglicht darüber hinaus Messungen mit 0.2 nm, während *AMAG* einen 2.0 nm-Spot bietet.

Abbildung 6.2a zeigt eine Variation der Spots für beide Betriebsmodi in Form relativer Intensitäten der Si $K\alpha$ -, N $K\alpha$ -, Cl $K\alpha$ - und O $K\alpha$ -Linien. In Abbildung 6.2b ist die gleiche Variation noch einmal abgebildet, allerdings sind die relativen Intensitäten hier zusätzlich auf die aus den Spots berechnete Oberfläche normiert und gegen diese aufgetragen. Zwischen den beiden Betriebsmodi zeigt sich kein Unterschied. Für beide Modi nimmt die gemessene Intensität annähernd parabelförmig mit der Spotgröße zu. Da die vom Spot beleuchtete Fläche und somit das angeregte Volumen mit der Spotgröße quadratisch zunimmt, ist dieses Verhalten erwartet. Daher zeigen sich bei Normierung auf und Auftragung gegen die Spotfläche auch nahezu lineare, zur x-Achse parallele Verläufe. Bei dieser Auftragung sticht der 0.2 nm-Spot allerdings deutlich heraus, mit diesem wurden in Bezug auf die angenommene beleuchtete Fläche 150 bis 200 % größere Intensitäten gemessen als zu erwarten wäre. Die Totzeit der Messungen nimmt wie erwartet linear mit zunehmender Intensität zu.

¹Im STEM beschreibt die Spotgröße den Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probe und entspricht in etwa dem Durchmesser des ersten Rings der Airy-Scheibe des Elektronenstrahls. [225, 247]

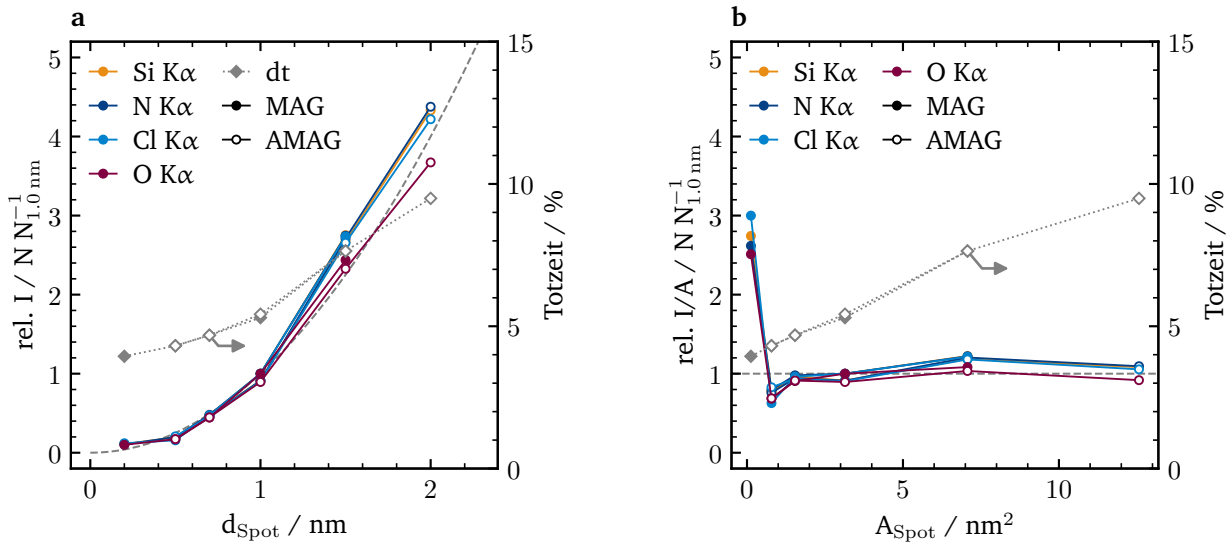


Abbildung 6.2.: Einfluss des STEM-Betriebsmodus und Spotgröße auf Zählrate und Totzeit. a) zeigt die relative Zählrate und Totzeit gegenüber der Spotgröße. b) zeigt ebenfalls die relative Zählrate und Totzeit gegenüber der aus der Spotgröße berechneten Spotfläche.

Die Wahl einer optimalen Spotgröße ist immer abhängig von der zu vermessenden Probe, vor allem der für die angedachte Untersuchung notwendigen Vergrößerung. Ist der verwendete Spot größer als der Pixel des erstellten Bildes, überlagern die Spektren benachbarter Pixel, wodurch die räumliche Auflösung der Messung sinkt [225, 247]. Die Spotgröße sollte daher kleiner oder zumindest sehr nahe an der Pixelgröße liegen, gleichzeitig aber so groß wie möglich sein, um die Anzahl erfasster Röntgenphotonen in der verfügbaren Messzeit zu maximieren. Tabelle B.1 im Anhang listet die Pixelgrößen der möglichen Vergrößerungen und gibt zudem für die zur Wahl stehenden Spotgrößen einen Wert der Überrasterung [247]. Für den 1.0 nm Spot ergibt sich so beispielsweise, dass dieser nur für Vergrößerungen bis maximal 150 000 verwendet werden sollte, um die räumliche Auflösung nicht zu beeinträchtigen.

6.1.3. Detektor-Parameter

Neben Einflüssen des STEM-Setups und Probenhalters bietet der EDS-Detektor weitere Einstellungsmöglichkeiten, die im Folgenden auf ihren Einfluss auf die gemessenen spektralen Bilder untersucht werden.

Prozesszeit - Optimierung der spektralen Auflösung Die Prozesszeit regelt die zeitliche Auflösung der Detektorelektronik in Bezug auf die Erfassung einzelner Röntgenphotonen und der von diesen im Detektorchip ausgelösten Elektronenkaskaden. Effektiv lässt sich über diesen Parameter die spektrale Auflösung des Detektors einstellen, wobei hohe Auflösungen zu erhöhten Totzeiten des Detektors führen. Zu bedenken ist hierbei allerdings, dass die gewählte Prozesszeit auch den maximalen Röntgenflux des Detektors definiert, desto länger die Prozesszeit, desto niedriger der maximale Durchsatz.

Abbildung 6.3b zeigt für alle einstellbaren Prozesszeiten je ein Spektrum. Für Röntgenenergien $> 1.0 \text{ keV}$ wird mit abnehmender Prozesszeit lediglich eine zwar erkennbare, aber eher geringe Verbreiterung der Elementlinien beobachtet. Für niedrigere Energien zeigen sich gerade für die beiden kürzesten

Prozesszeiten stärkere Verbreiterung. Für Prozesszeiten von 1 und 2 sind die N K α - und O K α -Linien effektiv nicht mehr zu differenzieren. Daneben wirkt sich die Prozesszeit auch auf Breite und Position des Strobe Signals aus, sodass für Prozesszeit 1 mit einem erheblichen Überlapp zur C K α -Linie zu rechnen ist. Die beste Auflösung wird wie erwartet mit der höchsten Prozesszeit von 6 erreicht, wobei 5 ein nur minimal schlechteres Ergebnis liefert.

Abbildung 6.3a zeigt die relativen Intensitäten der N, O, Si und Cl K α -Linien sowie die Totzeit der jeweiligen Messung gegen die verwendete Prozesszeit. Wie zu erwarten, steigt die Totzeit mit der Prozesszeit an. Für eine Prozesszeit von 6 beträgt die Totzeit 6.5 %, für 3 3.5 % und bei 1 2.8 %. Die relativen Intensitäten zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit von der gewählten Prozesszeit, wobei diese für Linien im niedrigen Energiebereich ausgeprägter ist. Mit steigender Prozesszeit steigen auch die aus dem Spektrum ermittelten Intensitäten der Linien. Dies ist zum einen auf die mit höherer spektraler Auflösung einhergehenden besseren Korrektur der Bremsstrahlung zurückzuführen, zum anderen, im Falle von N K α und O K α , auf die bessere Differenzierung beider Linien. Für Prozesszeiten über 4 ist die Zunahme, ausgenommen O K α , eher gering. Letztere zeigt für eine Prozesszeit von 6 10 % mehr Intensität als bei einer Prozesszeit von 5.

Generell sollten die beiden niedrigsten Prozesszeiten, sofern möglich, vermieden werden. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass bei Messungen mit Linien im niedrigen Energiebereich, die durch die bessere Auflösung erhöhte, effektiv gemessene Intensität die gleichzeitige Erhöhung der Totzeit mehr als kompensiert. Als Standard sollte daher eine Prozesszeit von 5 verwendet und eine von 6 im Fall das mehrere Linien im Bereich < 0.6 keV untersucht werden sollen.

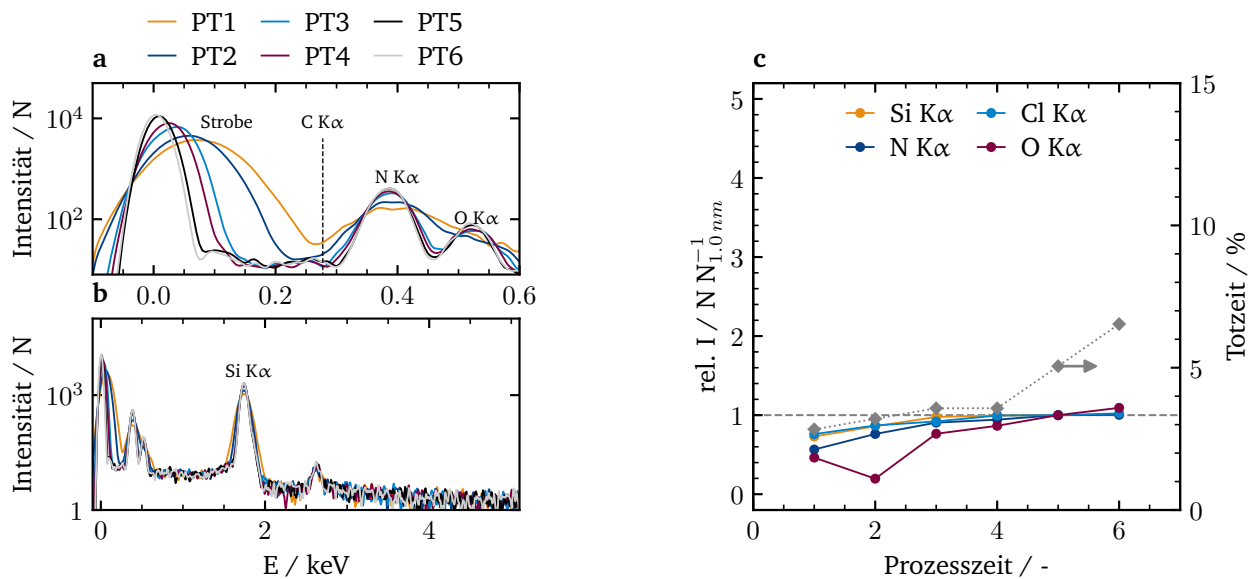


Abbildung 6.3.: Einfluss der Prozesszeit auf Zählerrate, Totzeit und Spektrum. a) und b) zeigen Spektren aufgenommen mit unterschiedlichen Prozesszeiten, wobei a) den Bereich niedriger Röntgenenergien hervorhebt. c) zeigt den Einfluss der gewählten Prozesszeit auf die Totzeit und relative Intensität ausgewählter charakteristischer Linien (N K α , O K α , Si K α , Cl K α).

Bildeinstellungen - Optimierung der räumlichen Auflösung Der Rastervorgang und damit die räumliche Auflösung des verwendeten STEM-EDS Systems kann über vier Parameter angepasst werden: Verweilzeit, Anzahl Bilder, Bildgröße und Driftkorrektur. Diesen ist gemein, dass sie sich nicht direkt auf die gemessenen Intensitäten auswirken, sondern durch die Totzeit die effektive Messzeit beeinflussen.

Variationen der Anzahl der Bilder und Bildgröße sind zusammen in Abbildung 6.4a aufgetragen. Für die Variation der Bildgröße wurde jeweils nur ein einzelnes Bild gemessen und für jene der Anzahl Bilder eine fixe Bildgröße von 128 Pixeln. Für beide Variationen wurden die Verweilzeiten des Strahls pro Pixel zudem so angepasst, dass in Summe alle Messungen die gleiche Messzeit aufweisen. Die dabei beobachteten Unterschiede zeigen direkt den mit sinkender Verweilzeit steigenden zeitlichen Anteil der Strahlbewegung, dem eigentlichen Rastern, an der Gesamtdauer der Messung dar. Daher zeigen beide Variationen auch sehr ähnliche Verläufe. Da bei Bildgrößenvariation nur ein einzelnes Bild gemessen wurde, entfällt für diese Reihe der Beitrag des "Zurücksetzens" des Strahls zur Totzeit, wodurch sich der Offset gegenüber der Bild-Anzahl-Variation erklärt. Aus dem gleichen Grund zeigt letztere auch einen steileren Verlauf, da die Bilder-Anzahl für die Totzeit der Einzelbild-Rasterbewegung einen Multiplikator darstellt. Aus beiden ergibt sich daher, dass für Messungen mit möglichst geringer Totzeit am besten möglichst wenige Bilder mit möglichst langer Verweilzeit verwendet werden sollten. Die zu verwendende Bildgröße sollte dabei zusammen mit der Vergrößerung ausgewählt werden, sodass sich in Kombination die für die Untersuchung wichtigen Strukturen mit einer ausreichenden Auflösung erfassen lassen.

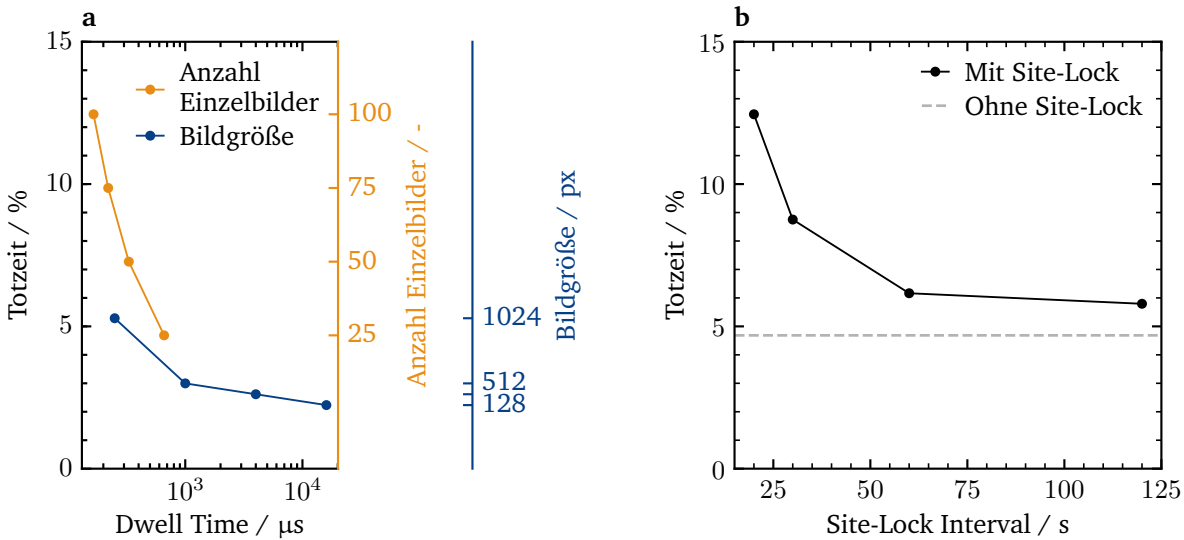


Abbildung 6.4.: Einfluss von Verweilzeit, Bildgröße (a) und Driftkorrektur-Intervall (b) auf die Totzeit.

Abbildung 6.4b zeigt eine Variation der Driftkorrektur, die über die Rastersoftware des EDS-Detektors ermöglicht wird. Dabei wurde lediglich das Intervall der Korrektur variiert. Größe und Aufnahmezeit der dafür verwendeten Bilder wurde hingegen nicht näher untersucht, da sich diese einzig auf die Steigung der hier abgebildeten Kurve auswirken würden. Da sowohl für die Bildgröße als auch Aufnahmezeit die jeweils kleinsten Werte gesetzt wurden, stellt die in Abbildung 6.4b abgebildete Kurve das Minimum des Einflusses der Driftkorrektur auf die Totzeit dar. Gut zu erkennen ist, dass sich diese mit größer werdendem Intervall asymptotisch der Totzeit einer Messung ohne Driftkorrektur nähert. Eine Korrektur mit einem Intervall ≥ 60 s führt zu einer Erhöhung der Totzeit um 0.8 bis 1.1 %-Punkte, wohingegen Intervalle unter 20 s die Totzeit stark erhöhen.

Die Notwendigkeit und das Ausmaß einer Driftkorrektur während der Messung ist ebenfalls abhängig von der zu untersuchenden Probe. Wird kein Drift erwartet oder mit nur sehr geringer Vergrößerung gemessen, kann prinzipiell auf die Driftkorrektur verzichtet werden. Da ein möglicher Drift oft erst nach der Messung erkannt wird, bei langen Messzeiten fast immer zu erwarten ist und damit die Messung verworfen werden müsste, erscheint die Verwendung einer zumindest minimalen Driftkorrektur (Intervall ≥ 60 s) sinnvoll, da diese nur einen geringen Einfluss auf die Totzeit der Messung hat.

6.2. Orientierende Untersuchungen

6.2.1. Unterschiede in der Zusammensetzung der Komponenten

Um das im Kapitel 3 definierte Ziel, einer Differenzierung zwischen IL- und Ionomer-Verteilung erreichen zu können, ist eine Unterscheidung beider Komponenten anhand ihrer elementaren Zusammensetzung notwendig (vgl. Abschnitt 2.3.1). In Abbildung 6.5a sind die Massenanteile der vier in dieser Arbeit verwendeten ILs, berechnet aus den Summenformeln, aufgetragen. Abbildung 6.5b zeigt zum Vergleich die nach Kusoglu und Weber [129] berechneten Zusammensetzungen der drei gängigsten PFSA-Ionomeren (vgl. Abbildung 2.5).

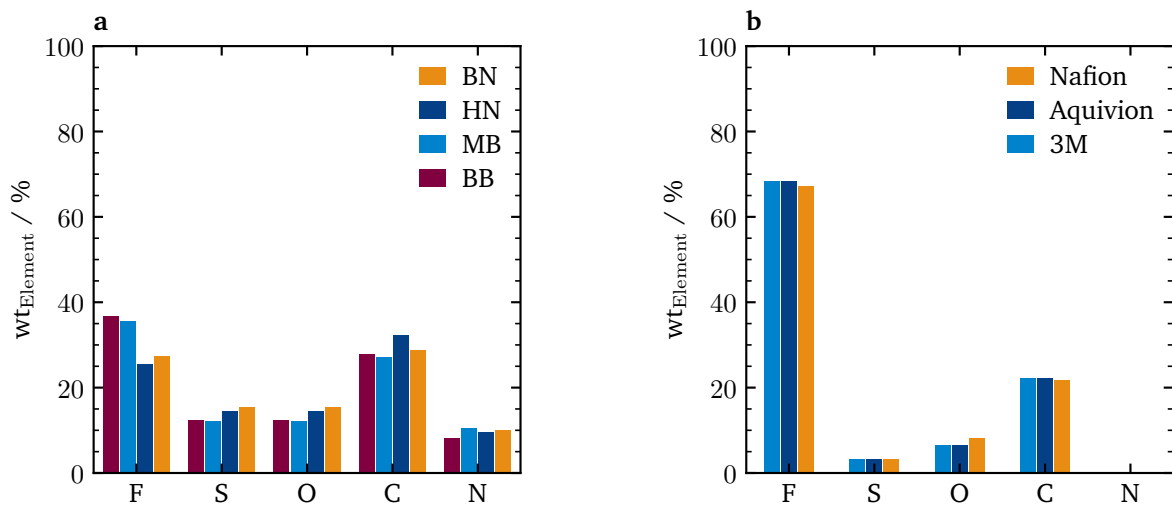


Abbildung 6.5.: Unterschiedliche elementare Zusammensetzungen abgeleitet aus Strukturformeln. a) Elementare Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten, berechnet aus den entsprechenden Summenformeln. b) Elementare Zusammensetzung der von NAFION™, AQUIVION™ und 3M, berechnet nach Kusoglu und Weber [129].

Beim Vergleich der drei Ionomere fällt auf, dass sich deren massenbezogene Zusammensetzung nur geringfügig unterscheidet und diese im Gegensatz zu den verwendeten ILs, keinen Stickstoff enthalten. Gegenüber den ILs ist der Anteil an Fluor mit 65 bis 70 Gew.% 20 %-Punkte bzw. 35 %-Punkte höher als der der [Beti] respektive bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]azanid ([Ntf2]) basierten ILs. Der Schwefelanteil ist bei den Ionomeren gleichzeitig deutlich niedriger als jener der ILs. Die ILs zeigen des Weiteren höhere Anteile an Sauerstoff und Kohlenstoff. Da es sich bei den angedachten Proben allerdings um auf Ruß geträgerte Systeme handelt, sind die Linien beider Elemente für eine Differenzierung nicht in sinnvoller Weise verwendbar.

Intensitäten von Elementlinien im EDS korrelieren, unter Vernachlässigung von Selbstabsorption der Probe, proportional zur Masse des jeweiligen Elements und somit auch zum Massenanteil. Eine genaue Bestimmung von Massenanteilen, vor allem jenem leichter Elemente, erfordert eine gründliche Kalibrierung des verwendeten Instruments für alle vorhandenen Elemente sowie eine Korrektur der Selbstabsorption der Probe. Mögliche Strahlenschäden, die sich auf die Zusammensetzung der Probe auswirken können, stellen dabei zusätzlich eine gewisse Unsicherheit dar. Aus ersten Messungen, sowie Literaturquellen [16, 302, 303] ist bekannt, dass vor allem C–F-Bindungen anfällig für Radiolyse

sind. Für die untersuchten ILs wird daher nur ein vergleichsweise kleines Fluor-Signal gemessen. Für die Ionomere ist ebenfalls die C–F-Bindung ein Problem, wenn auch der Signalverlust im Vergleich zu den ILs nicht so stark auszufallen scheint [16]. Da das Ziel an dieser Stelle zunächst nur eine Bestimmung der relativen Verteilungen beider Komponenten zueinander auf der Probe ist, ist eine genaue Bestimmung der Massenanteile grundsätzlich nicht erforderlich. Es bietet sich daher an, aus den relativen Anteilen der die Komponenten definierenden Elemente eine Kennzahl zu berechnen, anhand derer sowohl Vorhandensein einer der Komponenten als auch deren Identität, abgeschätzt werden kann. Eine solche wird über Gleichung 6.1 beschrieben, wobei es sich schlicht um den Anteil der Intensität der S K α -Linie an der Summe der Intensitäten der S K α , N K α und F K α -Linien handelt. Aus den idealen Zusammensetzungen ergibt sich für die Ionomere ein ζ von ca. 4.5 %, während sich für die [Betil]- bzw. [Ntf2]-ILs 21.2 % respektive 29.1 % ergeben.

$$\zeta = \frac{I_S}{I_S + I_N + I_F} \quad (6.1)$$

Unter der Annahme, dass durch Strahlenschäden nahezu ausschließlich Fluor entfernt wird, Stickstoff und vor allem Schwefel jedoch auf der Probe verbleiben, wird bei Auftreten von Strahlenschäden eine Verschiebung der ζ -Werte zu größeren Werten erwartet. Gleichzeitig sollte sich die relative Verteilung nur geringfügig ändern, da für das Ionomer auch mit großen Schäden durch Radiolyse weiterhin Fluor den Hauptbeitrag zur Gesamtintensität bringen wird. Für die ILs hingegen ist mit einer deutlich stärkeren Verschiebung, hin zu 60 % für Imidazol-basierte und 53 % für MB zu rechnen. Ähnlich verhält es sich mit Beiträgen durch Schwefel- oder Stickstoff-Verunreinigungen im Ruß, unter Voraussetzung, dass diese homogen verteilt sind. Auch diese wirken sich auf die Werte beider Komponenten gleichermaßen aus. Für reale Proben ist daher, unter der Voraussetzung, dass beide Komponenten auf der Probe vorhanden sind und als voneinander getrennte Verteilungen vorliegen, eine bimodale Verteilung des ζ -Werts zu erwarten. Basierend auf dieser Verteilung sollte es möglich sein, ein gemessenes spektrales Bild in entsprechende Phasen grob zu segmentieren. Zu Bedenken ist hierbei allerdings, dass es sich nicht um eine absolute, quantitative Bestimmung handelt. Mischphasen stellen hierbei ein Problem dar, da sie weder der einen noch der anderen Komponente klar zugeordnet werden können. Es ergibt sich daher vielmehr eine Verteilung der “Haupt”-Komponente.

6.2.2. Probenpräparation

Für die Untersuchung von SCILL-Pulvern ergibt sich für die Probenpräparation ein zusätzliches Problem: in Voruntersuchungen wurde zunächst keine IL auf den imprägnierten Proben aufgefunden. Grund hierfür war zum einen, dass zu Beginn ausschließlich die F K α -Linie als aussagekräftiger Indikator erachtet wurde, was aufgrund erwartbarer Strahlenschäden den Nachweis sehr erschwert. Zum anderen wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Proben im TEM weniger IL enthielten als nach der Synthese. Die in der Synthese der SCILL-Pulver aufgebrauchten Mengen an IL konnten mittels Elementaranalyse nachgewiesen werden. Es wurde daher vermutet, dass die bisherige Standardmethode zur Präparation pulverförmiger Proben zur Untersuchung im TEM zu einem Verlust an IL führt. Dies ist insofern naheliegend, als dass die Präparation eine Dispersion in Alkohol vorsieht. Letzteres ähnelt stark der Nassimprägnierung mittels derer ILs auf den SCILL-Pulvern zuvor immobilisiert wurden. Schmitt [304] konnte im Zuge der Erstellung seiner Masterthesis nachweisen, dass bei einer Redispersion von SCILL-Pulvern 65 bis 95 % der IL in das Lösungsmittel übergeht, je nach verwendeter IL und Wassergehalt des verwendeten Lösungsmittelgemischs. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde daher ein Vakuumzerstäuber für SCILL-Proben konstruiert, der eine lösungsmittelfreie Probenpräparation für das TEM ermöglicht (vgl. Abschnitt 4.3.9, Abbildung 4.1a).

Abbildung 6.6a zeigt Spektren eines mit nominell 18 Gew.% BB beladenen HiSpec3000 (HS), präpariert mittels Standardmethode (DD) und Vakuum-Dispersion (VD), sowie zum Vergleich ein Spektrum

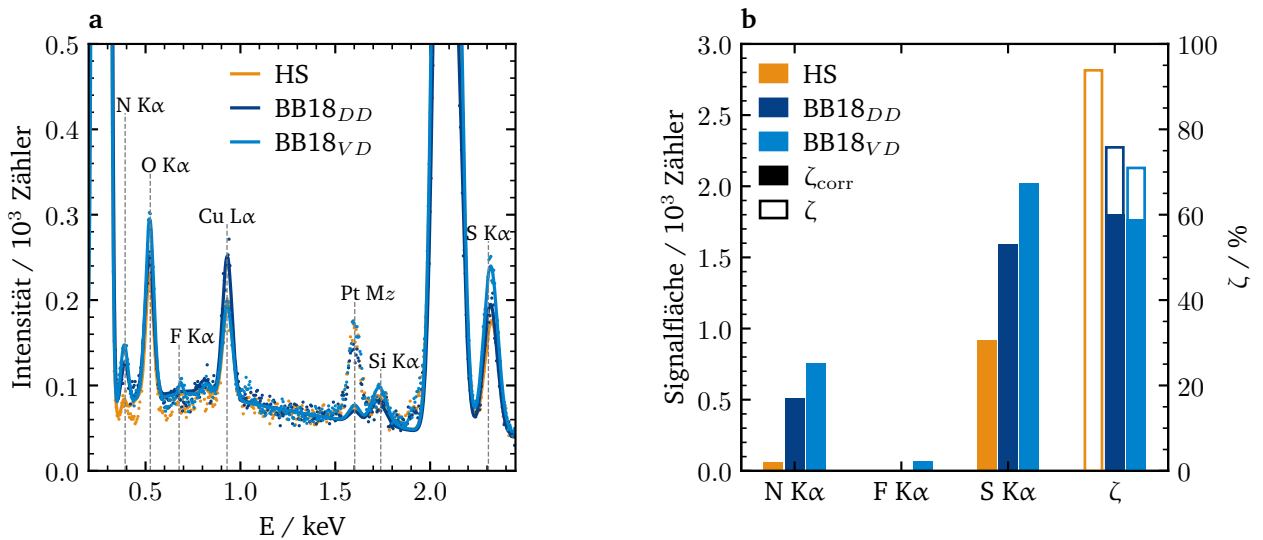


Abbildung 6.6.: Spektren (a) und daraus ermittelte Intensitäten und ζ -Werte sowie (b) von unbeschichtetem Katalysator (HS) und zwei mit nominell 18 Gew.% [Bmim][beti] (BB) beladene Katalysatoren. Die SCILL Katalysatoren wurden einmal mittels Vakuumdispersion (VD) und Standarddispersion (DD) präpariert.

von unbeladenem HS. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren über die Bremsstrahlung im Intervall 1.2 keV:1.5 keV auf die Intensität des unbeladenen HS normiert. Unterschiede in den Spektren zeigen sich vor allem für Stickstoff und Schwefel, sowie in der Detektion von Fluor. Generell zeigt die vakuumdispergierte Probe mehr IL-Signal als jene der Standard-Präparation. Auch ist gut zu erkennen, dass der verwendete HS-Verunreinigungen an Schwefel und in sehr geringem Maße Stickstoff enthält. Abbildung 6.6b zeigt die Intensitäten der N K α -, F K α - und S K α -Linien, sowie die aus diesen berechneten ζ -Werte. Neben den direkt aus den Intensitäten berechneten ζ wurden auch Werte abzüglich der von HS stammenden Intensitäten an Stickstoff und Schwefel berechnet (ζ_{corr}). Gut zu sehen ist, dass die N K α -Intensität von HS gegenüber jener der SCILL-Proben vernachlässigbar ist. Das gleiche gilt allerdings nicht für den Schwefelanteil. Beides zeigt sich auch für die ζ -Werte: ohne Korrektur ergibt sich für den unbeladenen HS ein erwarteter Wert von nahezu 100 %, da kein Fluor vorhanden ist und die Intensität der N K α - gegenüber der S K α -Linie vernachlässigbar ist (vgl. Gleichung 6.1). Für die beiden SCILL-Proben werden 79 % respektive 72 % ermittelt. Durch Korrektur über das Spektrum von HS ergeben sich dagegen für DD 22.4 % respektive 30.6 % für VD. Somit ergeben sich für beide Proben ζ_{corr} -Werte, wie sie für eine [Beti]-basierte IL bei geringfügigen Strahlenschäden erwartet werden (21.2 bis 60.0 %). Für die vakuumdispergierte Probe werden für alle drei Elemente höhere Intensitäten bestimmt, was als ein höherer Gehalt an IL gedeutet werden kann. Daraus wäre zu schließen, dass durch die verwendete Vakuum-Dispersion ein Verlust an IL während der Präparation verhindert wurde. Da es sich bei diesen Messungen jedoch nicht um kalibrierte Quantifizierungen handelt, ist diese Beobachtung nur als Hinweis zu sehen auf einen Effekt der Präparation zu sehen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass auch im Falle geringer Mengen und ggf. starker Strahlenschäden durch die postulierte Relativ-Methode das Vorhandensein der IL zuverlässig nachgewiesen werden kann. Dies gilt auch für den Fall, dass der ζ -Wert nicht über das Spektrum des unbeschichteten Trägermaterials korrigiert wird.

Für Untersuchungen von SCILL-Pulvern bezüglich ihrer IL-Verteilung ist eine Vakuum-Dispersion der Standard-Methode auch ohne direkte Unterschiede in den Spektren vorzuziehen, da bereits durch Schmitt [304] gezeigt wurde, dass die IL in das Dispersionsmedium übergeht und somit mobil wird. Eine

anschließend bestimmte Verteilung ist daher nicht mehr zur Verteilung der IL nach der SCILL-Synthese zu korrelieren.

Sprüh-Präparation Das gleiche Problem tritt im Fall der Weiterverarbeitung eines solchen SCILL-Pulvers zu CLs einer MEA auf. Um auch für diese Systeme für Struktur-Wirk-Untersuchungen aussagekräftige Verteilungen zu erhalten, ist es notwendig, Proben so zu präparieren, dass sie in ihrer Struktur der inneren Struktur der späteren CL entsprechen. Die Präparation von CLs mittels Sprühbeschichtung bietet hierfür einen eleganten Zugang. Bei dieser Methode wird ein CL durch Auftragen mehrerer Lagen einer Katalysatorfarbe auf einer Membran (CCM) oder der MPS einer GDL (GDE) erzeugt (siehe Abschnitt 2.2.1). Durch Abscheiden einer einzelnen solchen Lage auf einem TEM-Probenetz können ausreichend dünne Probe für eine Untersuchung im TEM generiert werden. Eine ähnliche Methode wurde von Sharma et al. [183] im gleichen Zeitraum² publiziert, wobei Sharma et al. diese Technik zur Erzeugung von SEM-Proben anwendete.

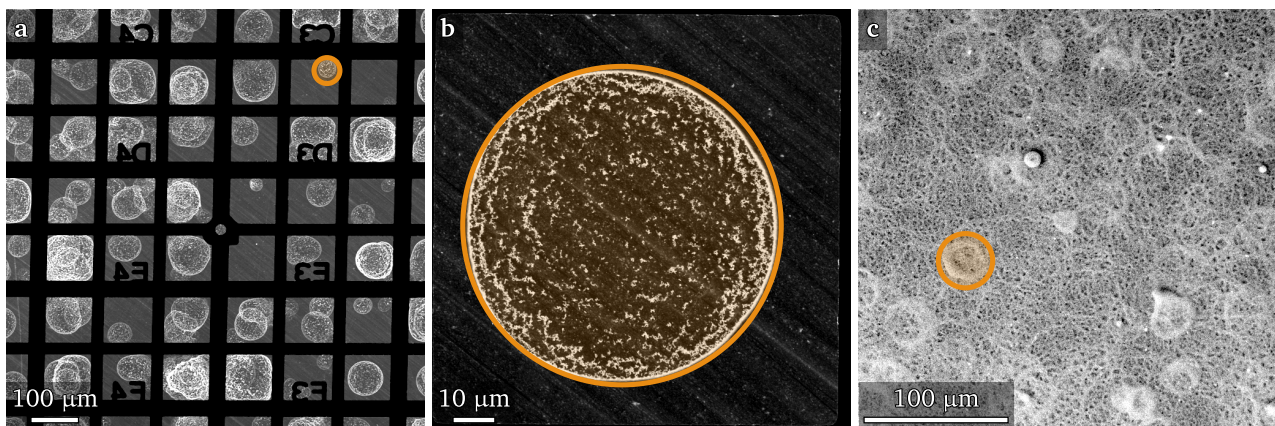


Abbildung 6.7.: Vergleich zwischen einer Sprüh-Präparierten STEM-Probe (a Übersicht, b vergrößerter Ausschnitt) und einem mittels SEM aufgenommenen Bild der Oberfläche einer gefertigten CCM (c). Eingezeichneten orangenen Ringe besitzen die gleichen Durchmesser von ca. 40 µm.

Wie in Abbildung 6.7 deutlich zu erkennen, erlaubt diese Art der Präparation das Untersuchen der Struktur einzelner eingetrockneter Tropfen des Sprühvorgangs. Solche Strukturen werden auch als “Kaffeeringe” bezeichnet. Stellen, bei denen sich solche Tropfen überlagern geben dabei einen Hinweis auf die Ausbildung vollständiger Schichten. Alternative Methoden (siehe Abschnitt 2.3.1) beruhen in der Regel auf destruktiver Präparation aus fertigen CLs. Diese erlauben zudem keinen Einblick in den Prozess der Ausbildung der untersuchten Strukturen. Durch Untersuchung einzelner Tropfen, die durch Überlagerung am Ende des Prozesses eine vollständige CL ausbilden, erlaubt diese Art der Präparation einen einzigartigen Zugang zum strukturgebenden Element einer sprühbeschichteten CL.

Abbildung 6.7 zeigt zum Vergleich ein SEM-Bild der Oberfläche einer mittels Sprühbeschichtung gefertigten CL. Auch im SEM-Bild sind ebenfalls Ringstrukturen aufgetragener, getrockneter Tropfen zu erkennen. Die in allen drei Bildern hervorgehobenen Ringe haben in etwa den gleichen Durchmesser von ca. 40 µm.

²Sharma et al. [183] wurde am 15.03.2019 veröffentlicht. Erste Messungen von Proben, präpariert über die beschriebene Methode erfolgten am 05.03.2019.

6.3. Entwicklung einer Auswertungs-Routine für spektrale Bilder

6.3.1. Beschreibung der Rohdaten

Für die nachfolgende Veranschaulichung der durchgeführten Methodenentwicklung werden die einzelnen Schritte anhand eines durch Herrn Michael George bereitgestellten PtNiCo-ORR-Katalysators, geträgert auf Ketjenblack und modifiziert mit 15 Gew.% BB vorgestellt. Aus diesem wurde von Frau Katharina Jeschonek eine MEA mit einem IC von 0.54 gefertigt und im Zuge dessen eine TEM-Probe präpariert.

Die so erhaltene Probe wurde anschließend mit STEM-EDS vermessen, wobei die zuvor beschriebenen, optimierten Messparameter verwendet wurden. Abbildung 6.8a und Abbildung 6.8b zeigen eine HAADF- bzw. TEM-Aufnahme eines Katalysatoraggregats dieser Probe. Abbildung 6.8c zeigt das Summenbild des an diesem aufgenommenen SI. An der im Summenbild mit einem "x" markierten Stelle wurde das in Abbildung 6.8d gezeigte 1-Pixel-Spektrum entnommen. Deutlich zu erkennen ist, dass dieses von der typischen Form eines EDS-Spektrums abweicht. Dies ist auf die sehr niedrige Anzahl an Zählern pro Pixel in den Rohdaten, in diesem Fall 6, zurückzuführen. Das in Abbildung 6.8e gezeigte Histogramm beschreibt die Zahl an Zählern, die pro Pixel für den Rohdatensatz erfasst wurden. Verglichen mit den 2004 Energiekanälen, die effektiv pro Pixel zur Verfügung stehen, zeigt das einzige Maximum des Histogramms mit 1 Zähler sehr deutlich wie dünn besetzt die gemessene Datenmatrix ist.

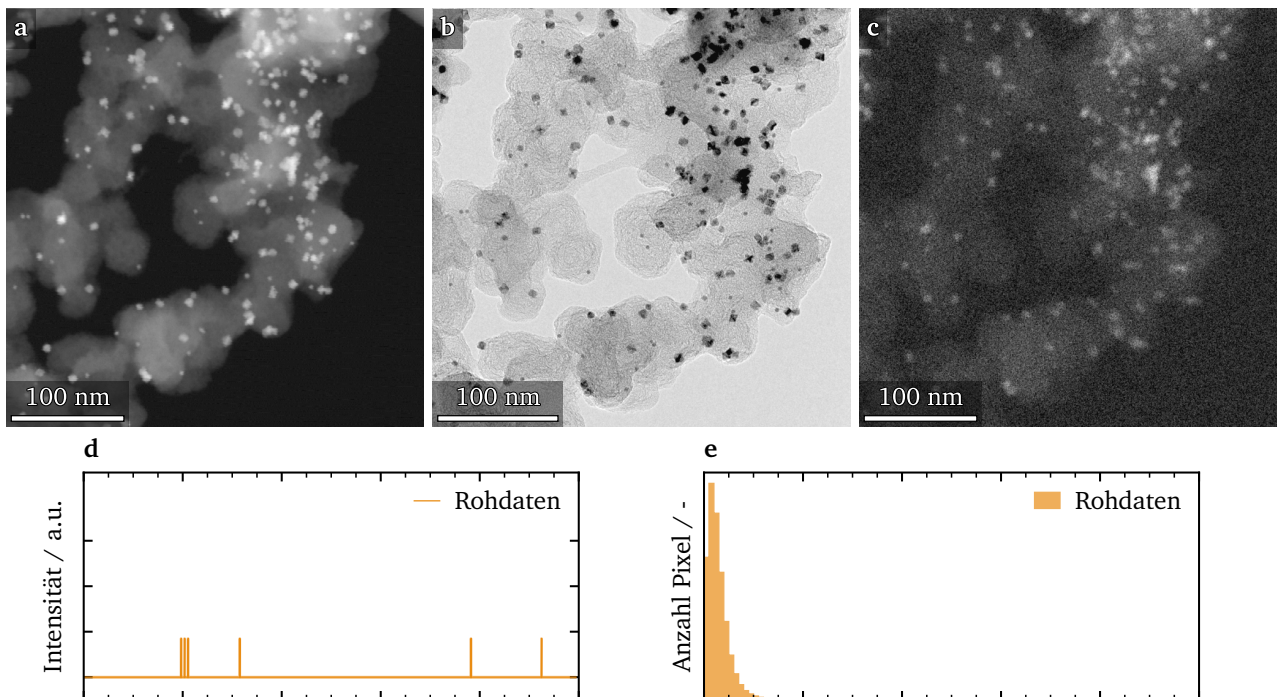


Abbildung 6.8.: a) HAADF- und b) TEM Aufnahmen eines Aggregats von PtNiCo-15, einem Katalysator bestehend aus auf Ketjenblack (KJB) geträgerten oktaedrischen PtNiCo Nanopartikeln. Der Katalysator ist zudem mit 15 wt% BB beschichtet und wurde als Tinte mit einem IC von 0.54 versprüht. Rohdaten der Messung: c) Summenbild, d) Einzelpixelspektrum und e) Histogramm der Zähler pro Pixel des SI.

6.3.2. Filtern

Der erste Schritt der implementierten Auswertungs-Routine besteht aus einem Filtern des Datensatzes. Hierfür wird dieser zunächst mit einem 3D-Gauß-Filter gefaltet (“Weichzeichner”). Der Filter entspricht einer Fläche von 3 x 3-Pixeln und umfasst 5 Energiekanäle. Anschließend wird die räumliche wie auch spektrale Auflösung durch Zusammenfassen von Pixeln respektive Energiekanälen reduziert. Die spektrale Auflösung wird dabei um den Faktor 2 reduziert, während der Reduzierungsfaktor der räumlichen Auflösung vom Datensatz abhängig ist, in der Regel aber zwischen 2 und 8 liegt. Der finale Reduzierungsfaktor wird erst im anschließenden Schritt bestimmt, wobei sich ein minimaler Wert durch das Verhältnis zwischen verwendeter Spot-Größe und der aus der Vergrößerung resultierenden Pixelgröße ergibt. Im hier gezeigten Fall muss die räumliche Auflösung daher mindestens um den Faktor 4 reduziert werden, um eine mit der Spotgröße vergleichbare Pixelgröße zu erzielen. In den nachfolgend gezeigten Abbildungen beträgt der Reduzierungsfaktor 4.

Abbildung 6.9a zeigt das Summenbild des nun gefilterten Datensatzes, bei welchem im Vergleich zu Abbildung 6.8c deutlich der “Weichzeichner” zu erkennen ist. Die räumliche Auflösung wird zwar reduziert, allerdings geht diese Reduktion noch nicht mit einem sichtbaren Verlust an Bildinformation einher. Die Verteilung der Pt-MNPs ist weiterhin gut erkennbar. Durch das Zusammenfassen von Pixeln wird zudem der Kontrast sichtlich verbessert. Dies spiegelt sich auch direkt im Histogramm in Abbildung 6.9c wider, das nun zwei Maxima zeigt. Das erste mit ca. 18.5 Zählern kann dabei dem Bildhintergrund, das zweite, deutlich bereitere, von 34 Zählern, dem Kohlenstoffsubstrat zugeordnet werden. Pixel mit >60 Zählern können vermutlich Pt-MNPs zugeordnet werden. Diese deutliche Verbesserung ist im Vergleich zum ebenfalls eingezeichneten Histogramm der Rohdaten gut zu sehen.

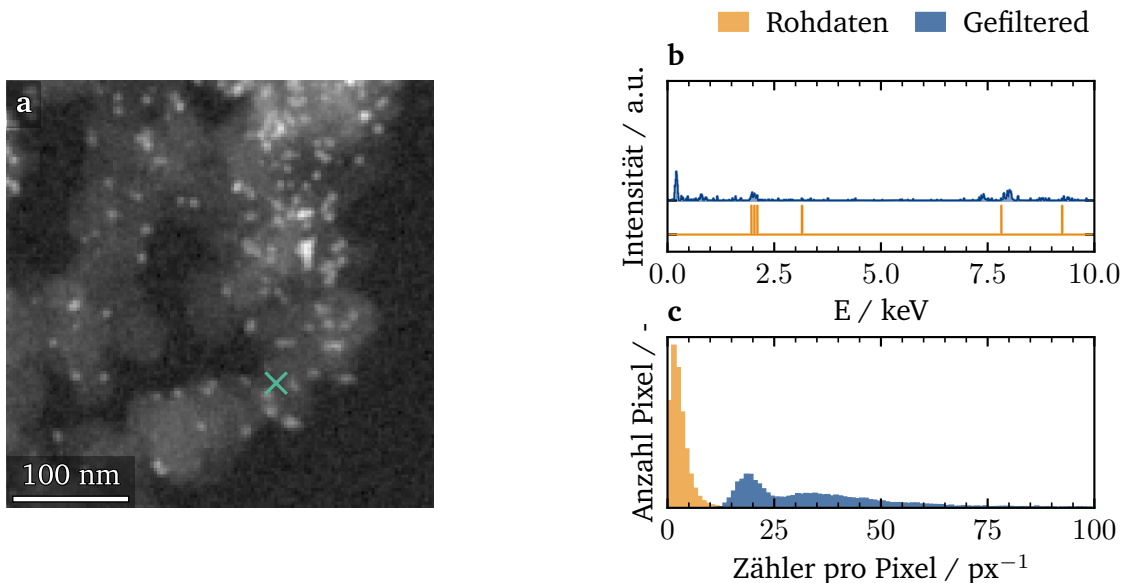


Abbildung 6.9.: Gefilterter Datensatz. a) Summenbild, b) Einzelpixelspektrum und c) Histogramm der Zähler pro Pixel das SI.

Abbildung 6.9b zeigt sowohl das 1-Pixel-Spektrum der Rohdaten als auch das gefilterte Gegenstück. Auch hier zeigt sich eine deutliche Verbesserung gegenüber den Rohdaten, charakteristische Linien einzelner Elemente werden erkennbar. Die Anzahl an Zählern erhöht sich von 6 auf 117, was in etwa der Zahl an Zähler der zusammengefassten 16 Pixel entspricht, wenn diese im Mittel ca. 7.3 Zähler enthalten. Die Anzahl an Zählern im gesamten Datensatz wird durch das Filtern nicht verändert.

6.3.3. Multivariate Analyse und Rekonstruktion

Der zweite Schritt in der implementierten Datenverarbeitung besteht aus einer MVA und anschließender Rekonstruktion des Datensatzes aus den so ermittelten Komponenten, um diesen zu interpolieren. MVA erlaubt hierbei die Approximation des Datensatzes mit einer Linearkombination eines Satzes von Spektren. Die Linearfaktoren werden dabei für jeden Pixel einzeln gesetzt, sodass sich diese ebenfalls als Verteilungsbilder der spektralen Komponenten deuten lassen. Aus den verfügbaren MVA-Algorithmen wurde nichtnegative Matrixfaktorisierung (NMF) verwendet, da dieser im Gegensatz zum gängigeren PCA positive Linearfaktoren erzwingt. NMF resultiert daher oftmals in leichter zu interpretierenden Komponenten-Spektren, da sich diese Randbedingung mit intrinsischen Eigenschaften des untersuchten Systems decken. Vor der Anwendung von MVA muss die Zahl an Komponenten festgelegt werden. Hierfür werden so genannte Scree-Plots eingesetzt, in welchen Linearkomponenten geordnet nach ihrem Beitrag zur Gesamtvarianz des untersuchten Datensatzes aufgetragen werden. Diese werden, rein für die Auftragung, üblicherweise mittels 30-Komponenten PCA-MVA bestimmt, da dieser Algorithmus vergleichsweise kurze Rechenzeiten benötigt. Bei erfolgreicher Abbildung durch MVA zeigt sich in solchen Auftragungen ein charakteristisches "Knie". Abbildung 6.10 zeigt solche Auftragungen für verschiedene Reduzierungsfaktoren des hier untersuchten SI. Dabei wird ein solches "Knie" mit zunehmenden Reduzierungsfaktor immer deutlicher zwischen den Komponenten 4 und 5. Alle weiteren Komponenten tragen somit in gleichem Maße und, für Reduzierungsfaktoren ab 4, nur noch in geringen Maße zur Gesamtvarianz und somit Information im Datensatz bei. Dabei wird auch deutlich, dass Reduzierungsfaktoren größer 4 zunehmend geringeren Mehrwert liefern, sodass für diese Untersuchung ein Reduzierungsfaktor von 4 verwendet werden wird.

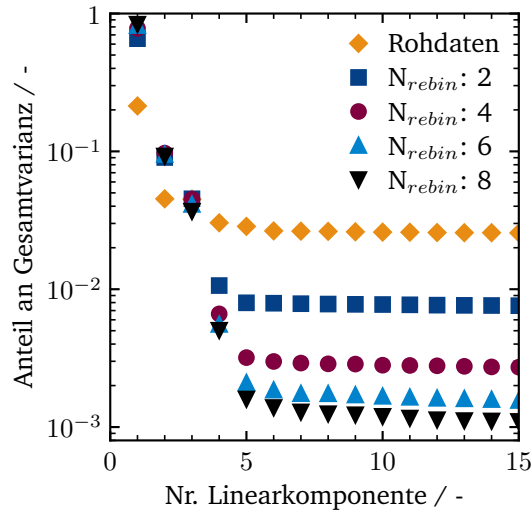


Abbildung 6.10.: Scree-Plot: Auftragung der Beiträge der Komponenten einer PCA zur Gesamtvarianz des untersuchten Datensatzes in Abhängigkeit des verwendeten Reduzierungsfaktors.

An dieser Stelle wäre es möglich, unter der Annahme, dass alle Komponenten nach Komponente #5 nur noch Signalrauschen enthalten, den Datensatz durch Auslassen dieser Komponenten in der Rekonstruktion zu glätten. In der Literatur ist dieses Vorgehen vor allem bei der Auswertung von EELS-SI etabliert. Im hier implementierten Prozess wird diese Möglichkeit nicht genutzt, da für EDS-SI aufgrund der niedrigen Signalintensitäten nicht auszuschließen ist, dass wichtige Informationen im "Rauschen" enthalten sind.

Abbildung 6.11a zeigt die Verteilung der Linearfaktoren einer MVA mittels NMF mit 9 Komponenten in Form von Bildern, während in Abbildung 6.11b die Spektren der entsprechenden Komponenten aufgetragen sind. Bereits über die räumliche Verteilung der Komponenten im Vergleich mit dem HAADF-Bild der Probe in Abbildung 6.8a, lassen sich die Komponenten #1 und #8 direkt der Hintergrundstrahlung zuordnen, da beide vorwiegend in Bereichen ohne Probenmaterial auftreten. Die Spektren beider Komponenten zeigen entsprechend typische Linien des Hintergrundspektrums im TEM, wobei die Cu $K\alpha$ -Linie dominiert. #8 enthält zudem nahezu die gesamte Intensität an Au $L\alpha$, welche vom verwendeten Trägernetz stammt. Basierend auf den Spektren, lassen sich die Komponenten #7 und #9 ebenfalls dem Hintergrundspektrum zuordnen. Beide enthalten vorwiegend Cu $K\alpha$, daneben aber auch Anteile an C $K\alpha$ welche dem Kohlenstoffträgerfilm zuzuordnen sind. Da sich die Cu $K\alpha$ -Linie auch in allen übrigen Komponenten findet, wird die Hintergrundstrahlung folglich nicht vollständig durch die Komponenten #1 und #7-#9 beschrieben. Es finden sich daher in allen Spektren Anteile des Hintergrundspektrums.

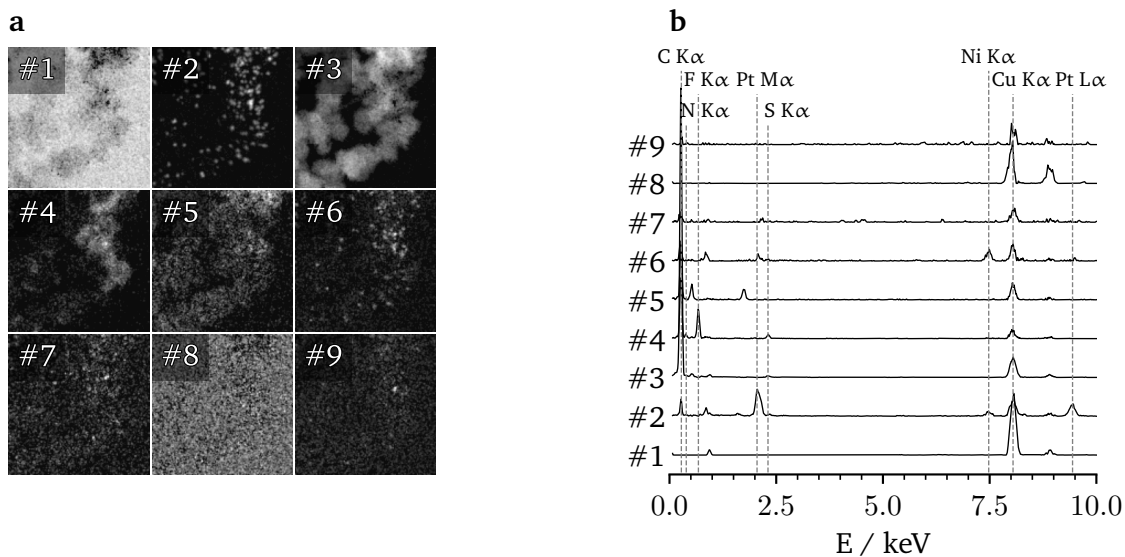


Abbildung 6.11.: Ergebnis der Zerlegung des Datensatzes mittels NMF in 9 Komponenten. a) zeigt die Verteilungsbilder der Komponenten, in b) werden die zugehörigen Spektren dargestellt.

Die Komponenten #2 und #6 können anhand der Spektren sowie ihrer räumlichen Verteilung den PtNiCo-MNPs zugeordnet werden. Dabei repräsentiert #2 vorwiegend die Pt-Verteilung und #6 jene von Ni. Komponente #3 wiederum ist aufgrund ihres Spektrums sowie der räumlichen Verteilung eindeutig dem Kohlenstoffträgermaterial Ketjenblack zu zu ordnen. Komponente #5 zeigt eine sehr ähnliche Verteilung, aus dem zugehörigen Spektrum kann diese Komponente als eine Form von Siliziumoxid identifiziert werden. Siliziumoxid ist eine für die verwendete Charge Ketjenblack typische Verunreinigung unbekanntes Ursprungs.

Die verbleibende Komponente #4 zeigt in ihrem Spektrum, neben Cu $K\alpha$ und C $K\alpha$, die Linien N $K\alpha$, F $K\alpha$ und S $K\alpha$. Es ist daher davon auszugehen, dass die hier zu erkennende Verteilung eine Kombination aus NAFION™ und IL repräsentiert.

In Anbetracht der Zuordnung der Komponenten zu einzelnen Phasen wird deutlich, dass mittels Verwerfens der Komponenten nach #4 für eine Rekonstruktion des Datensatzes nicht nur Rauschen entfernt werden würde, sondern auch ein deutlicher Anteil an Informationen über die Zusammensetzung der Probe verloren ginge. Darüber hinaus muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass,

aufgrund des modellfreien Charakters der Methode, MVA nicht zu zwangsläufig physikalisch sinnvollen Komponenten-Spektren führen muss. Die Verwendung von NMF reduziert dieses Problem zwar erheblich, nichtsdestotrotz besteht es jedoch weiterhin. Daher wird MVA an dieser Stelle lediglich zur Interpolation, nicht aber der direkten Interpretation, genutzt. Für die Rekonstruktion wird dementsprechend die doppelte Anzahl an, basierend auf dem Scree-Plot, notwendigen Komponenten für NMF verwendet und in der anschließenden Rekonstruktion keine Komponente ausgeschlossen.

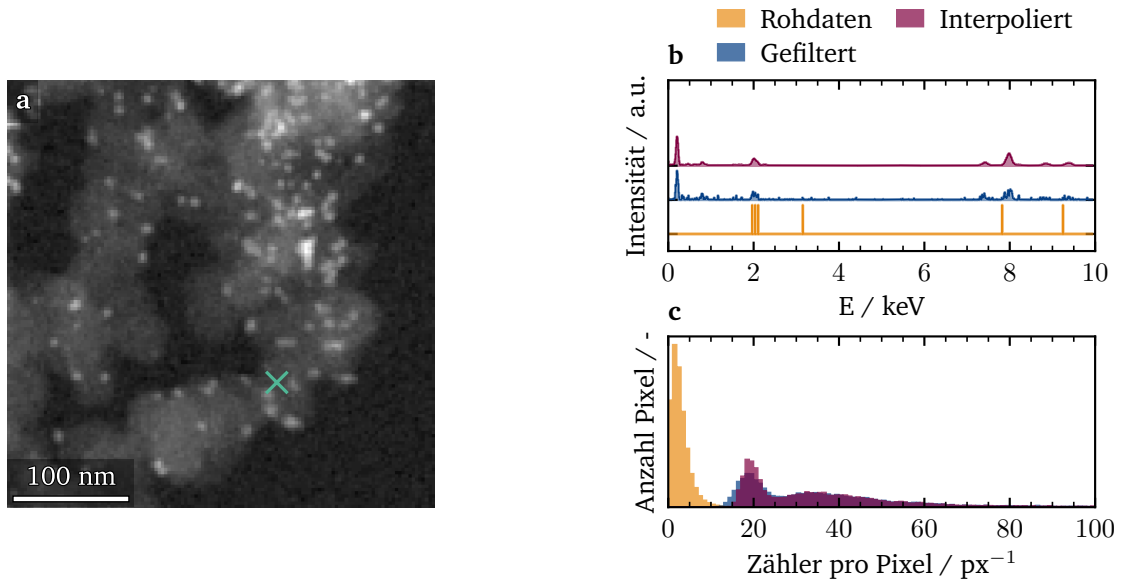


Abbildung 6.12.: Mittels NMF interpolierter Datensatz. a) Summenbild, b) Einzelpixelspektrum und c) Histogramm der Zähler pro Pixel das SI.

Abbildung 6.12b zeigt das Summenbild des interpolierten Datensatzes, die Abbildungen 6.12b und 6.12b zeigen ein Einzelpixelspektrum respektive das Histogramm der Intensitätsverteilung über das Summenbild. Das Summenbild ist gegenüber dem gefilterten Summenbild (Abbildung 6.9a) sichtbar enträuscht. Da bei der Rekonstruktion keine Komponente verworfen wurde, ist dies allein auf die Interpolation zurückzuführen. Dieser Effekt zeigt sich auch im Vergleich der Histogramme: der zuvor dem Bildhintergrund zugeordnete Peak ist schmaler, ohne dass sich das Maximum verschiebt. Der breite, dem Bildvordergrund und damit der eigentlichen Bildinformation entsprechende Peak zeigt dagegen keine Änderung. Den größten Einfluss hat die NMF-Rekonstruktion auf das Einzelpixelspektrum, welches gegenüber den beiden vorherigen deutlich geglättet wurde. Die so enträuschten Spektren eignen sich nun, trotz insgesamt niedriger Anzahl Zähler pro Pixel, zum Anpassen eines Fitmodells.

6.3.4. Fit der interpolierten spektralen Bilder

Jeder Pixel des interpolierten Datensatzes wird in diesem Schritt mit dem unter Abschnitt 4.3.10 beschriebenen Spektrummodell gefittet. Abbildung 6.13a zeigt das Summenbild des gefitteten Modells, welches im Vergleich zum interpolierten Datensatz (Abbildung 6.12a) keinen erkennbaren Unterschied zeigt. Abbildung 6.13b zeigt ein Einzelpixelspektrum sowie das Histogramm der Intensitätsverteilung über das Summenbild. Auch im Vergleich der Spektren zeigen sich keine erkennbaren Unterschiede. Im Histogramm zeigen sich allerdings Unterschiede zum interpolierten Bild. Das Histogramm als solches ist um etwa 1 Zähler nach links verschoben und der der Bremsstrahlung zugeordnete Peak zeigt sich etwas schärfer. Beides ist auf die stark vereinfachte Beschreibung der Bremsstrahlungserzeugung zurückzuführen, wodurch das Bremsstrahlungsspektrum nicht perfekt im Modell abgebildet wird. Diese Ungenauigkeit ist an dieser Stelle daher zu erwarten und wurde, in Abwägung zur höheren Komplexität eines in diesem Punkt besseren Modells, als hinnehmbar akzeptiert.

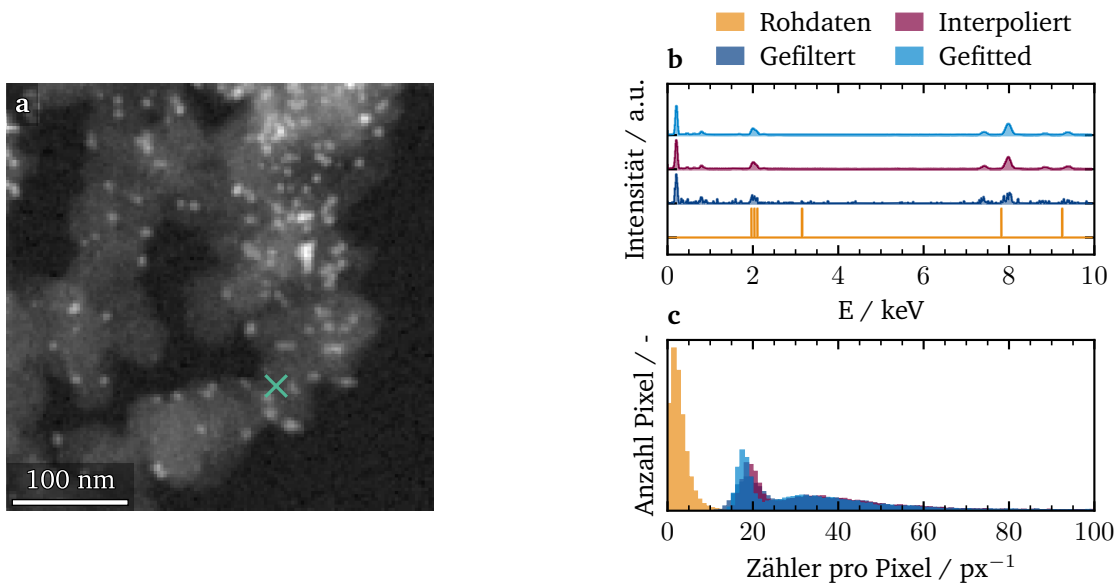


Abbildung 6.13.: Gefitteter Datensatz. a) Summenbild, b) Einzelpixelspektrum und c) Histogramm der Zähler pro Pixel des SI.

6.3.5. Erstellung korrigierter Elementverteilungen

Aus dem interpolierten und gefitteten Datensatz werden abschließend korrigierte Elementverteilungsbilder erstellt, die bzgl. der Verteilung von IL und NAFION™ interpretiert werden können. Zur besseren Veranschaulichung des Effekts der einzelnen Prozessschritte auf das finale Ergebnis wurden nach jedem Prozessierungsschritt solche Verteilungsbilder erstellt um sie anschließend miteinander verglichen zu können. Abbildung 6.14 zeigt die ermittelten Intensitätsverteilungen der S K α und Pt M γ Linien im Laufe der Prozessierung. Erstere liegt bei einer Energie von 2.308 keV, während letztere bei 2.332 keV ihr Maximum besitzt. Bei einer spezifizierten spektralen Auflösung des Detektors von 0.127 keV und einer Breite der Energiekanäle im gefilterten Datensatz von 0.010 keV zeigen beide Linien starke Überlagerungseffekte. Da zum einen S deutlich leichter ist als Pt und zum anderen bei den untersuchten Proben der Anteil an Pt über jenem von S liegt, ist zu erwarten, dass sich diese Überlagerung vor allem durch ein Auftreten der Pt-Verteilung innerhalb der S-Verteilungsbilder zeigt.

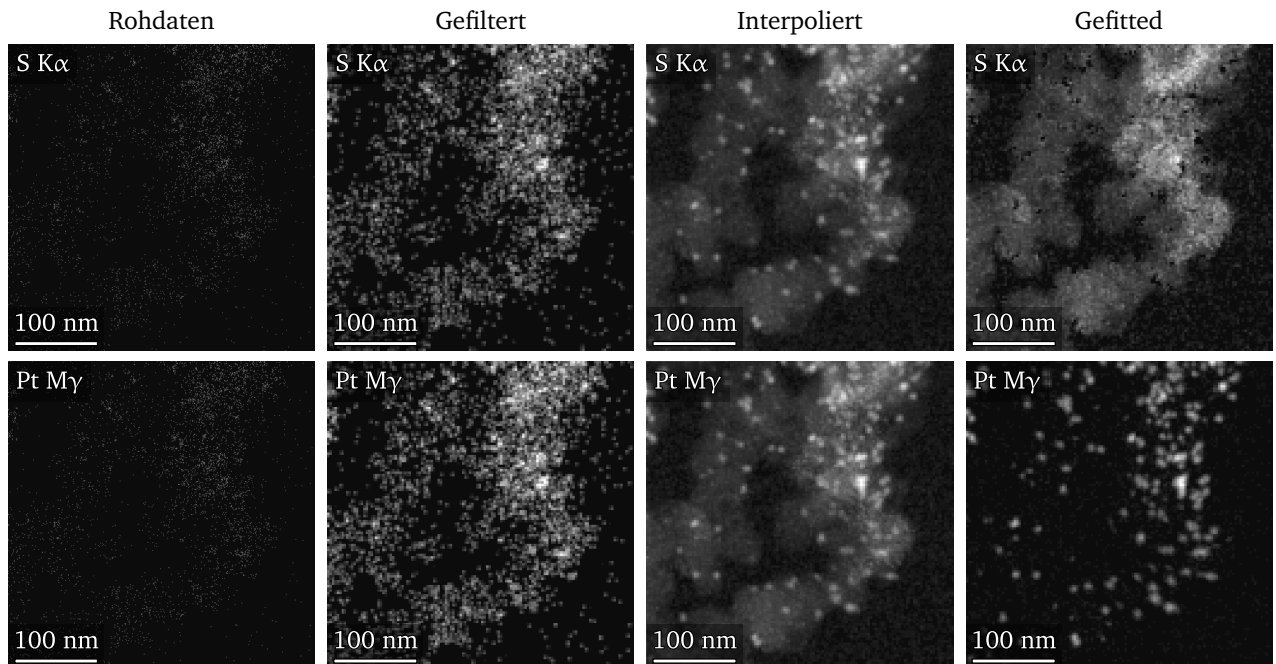


Abbildung 6.14.: Auflösen der Überlagerung der Pt M γ - und S K α -Linien.

Vergleicht man die S K α - und Pt M γ -Verteilungen im Rohdatensatz, fällt zunächst auf, dass für S K α nur sehr wenige Zähler erfasst wurden und die Verteilung kaum erkennbar ist. Für Pt M γ hingegen ergibt sich bereits ein Bild, das sich direkt mit dem zugehörigen HAADF (Abbildung 6.8a) korrelieren und interpretieren lässt. Nach dem Filtern erreicht das Verteilungsbild der Pt M γ bereits mehr oder weniger seine finale Form: während die Intensitätsspanne mit Interpolation und Modellierung durch Entrauschen sowie Entfernen der Beiträge von Bremsstrahlung und S K α abnimmt, ändert sich die effektive Verteilung nicht mehr. Die S K α -Verteilung ist hingegen nach dem Filtern weiterhin schwer zu interpretieren, unter anderem da sie starkes Rauschen zeigt. Im direkten Vergleich mit der Pt M γ -Verteilung ist bereits an einigen Stellen zu erkennen, dass an Positionen mit hoher Pt M γ -Intensität sich auch eine erhöhte Intensität in der S K α -Verteilung zeigt. Durch die nachfolgende Interpolation wird das Signalrauschen nahezu vollständig aus dem Verteilungsbild entfernt, allerdings ist nun sehr deutlich die Pt M γ -Verteilung zu erkennen. Diese wird im letzten Schritt, der Modellierung, effektiv aus dem Verteilungsbild entfernt. Die so erhaltene S K α -Verteilung zeigt, dass S sehr gleichmäßig über das Trägermaterial verteilt vorliegt.

In der Literatur zu Katalysatoren für PEMFC aber auch zu SCILL werden Verteilungsbilder oftmals aus den Rohdaten extrahiert. Die Datenerfassung erfolgt dabei in der Regel mit kürzeren Messzeiten und daher geringerer Zahl an Zählern im Datensatz als den hier gezeigten Messdaten. Der abgebildete Verlauf erlaubt daher auch naheliegende Fehlinterpretationen aufzuzeigen. Aus den Rohdaten ließe sich etwa direkt ableiten, dass S "homogen" verteilt vorliegt. Grundsätzlich entspricht dies zwar der finalen Interpretation, allerdings enthält das Verteilungsbild der Rohdaten zu viele Leerstellen, um eine solche Aussage zuverlässig zu treffen. Aus den gefilterten und vor allem den interpolierten Daten könnte abgeleitet werden, dass S im Bereich der Pt-MNPs konzentrierter vorliegt. Dies würde zum einen für NAFION™ der bekannten Koordination von Sulfonsäuregruppen an Pt entsprechen, zum anderen dem vermuteten aber bisher nicht nachgewiesenen Verhalten von ILs in solchen SCILL Systemen.

Abbildung 6.15 zeigt die ermittelten Intensitätsverteilungen der F K α und N K α Linien im Laufe der Prozessierung. Beide liegen im Bereich kleiner Röntgenenergien (<0.5 keV) und damit in einem Bereich intensiver Bremsstrahlung und ausgeprägter Nicht-Linearität in der Transmission des zur Messung

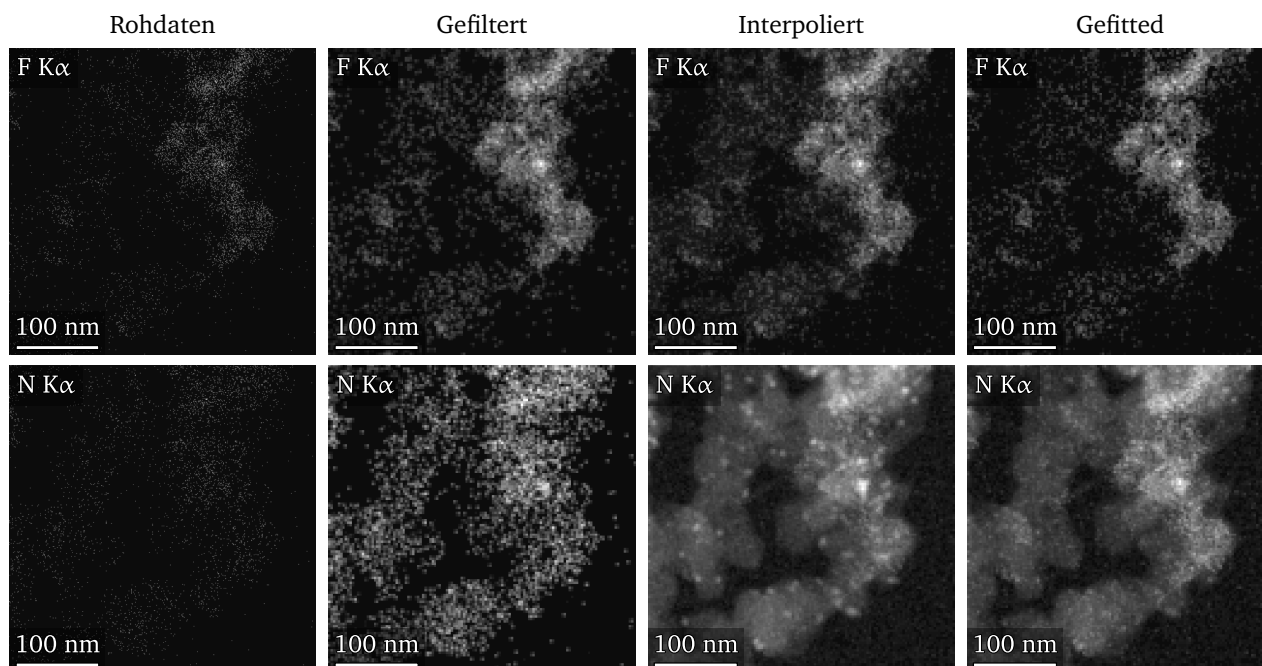


Abbildung 6.15.: Einfluss der Untergrundkorrektur auf die F K α - und N K α -Linien.

verwendeten Detektorfensters. Darüber hinaus kann es im Fall der N K α -Linie, aufgrund der im Vergleich oft erheblich intensiveren C K α -Linie zu Überlagerungseffekten kommen. Wie bereits beim der S K α -Verteilungsbild zeigen sowohl die F K α als auch N K α sehr niedrige Zähler und viele Leerstellen in den Rohdaten, sodass nur Teile der Fluorverteilung erkennbar sind. Filtern führt für beide zu einer sichtbaren Verbesserung der ermittelten Intensitäten, wobei das N K α -Verteilungsbild weiterhin deutliches Rauschen zeigt. Das F K α -Verteilungsbild verhält sich hingegen wie das zuvor beschriebene Pt My-Verteilungsbild: nach dem Filtern ergibt sich aus den nachfolgenden Prozessierungsschritten keine direkt erkennbare Veränderung mehr. Ausgenommen ist auch hier eine leichte Abnahme der maximalen Zähler pro Pixel, die auch hier auf eine Reduktion des Bremsstrahlungsbeitrags zurückzuführen ist. Durch Interpolation des Datensatzes ergibt sich ein sehr glattes, rauschfreies N K α -Verteilungsbild. Allerdings zeigt sich auch hier die Pt-Verteilung. Im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Fall des S K α -Verteilungsbildes wird dies in diesem Fall nicht durch Überlagerung mit einer Pt-Linie verursacht, sondern durch eine intensivere Bremsstrahlung. Die Intensität der Bremsstrahlung korreliert zur Massendichte an der Messstelle und ist daher an Positionen mit PtNiCo-MNPs entsprechend erhöht. Durch den auf die Interpolation folgenden Fit des Datensatzes lässt sich dieser Beitrag, wie gut zu erkennen ist, nahezu vollständig entfernen. Es zeigt sich eine gleichmäßige Verteilung des Stickstoffs über das Trägersubstrat, während sich für Fluor eine bimodale Verteilung ergibt. Im oberen rechten Bereich des Substrats befindet sich vergleichsweise viel Fluor, während das restliche Substrat eine niedrige aber gleichmäßig verteilte Menge aufweist.

Segmentierung des spektralen Bildes Zur abschließenden Interpretation des Datensatzes bezüglich der Verteilung von IL, NAFION™ und PtNiCo-MNPs auf dem Kohlenstoffträgersubstrat wird das HAADF-Bild, basierend auf den Intensitätsverteilungen der C K α -, S K α -, N K α -, F K α - und Pt L α -Linien, segmentiert. Es wird nur der Bereich des Bildes segmentiert, in dem sich basierend auf dem C K α -Verteilungsbild Substrat befindet, sowie ein 2 - 3 Pixel breiter Rand um dieses. Die sich aus der Pt L α -Linie ergebende Verteilung wird den PtNiCo-MNPs zugeordnet. S, N und F verteilen sich über das gesamte Substrat. Für den Bereich des Substrats wird in jedem Pixel der ζ -Wert berechnet, Abbildung 6.16a zeigt die

daraus erhaltene Verteilung an Werten. Deutlich zu erkennen ist hierbei das Auftreten der erwarteten bimodalen Verteilung (vgl. Abschnitt 6.2.1), bei der das Maximum mit höherem Schwefelanteil der IL zugeordnet wird, das andere entsprechend NAFION™.

Zur Veranschaulichung der Verteilung wird das erhaltene HAADF-Bild anhand des ζ -Faktor Histogramms unter Verwendung eines Marker-basiertem Watershed-Algorithmus segmentiert. Das segmentierte Bild ist in Abbildung 6.16b farbig dargestellt. Da alle ζ -Werte unterhalb 0.75 liegen ist von einer vollständigen Bedeckung des Substrats auszugehen und es erfolgt keine Zuordnung zu unbeschichtetem PtNiCo/C. Da das untere Maximum zugleich einen ζ -Wert zeigt, der um den Faktor vier größer ist als für NAFION™ ohne Schäden erwartet wird, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um eine Mischphase aus NAFION™ und IL handelt. Auf eine Zuordnung von reinem NAFION™ wird aufgrund der wenigen in Frage kommenden Pixel verzichtet. Daraus ergeben sich die Marker für den Watershed Algorithmus wie folgt: $\zeta < 0.172$ wird der Mischphase zugeordnet, $\zeta > 0.481$ wird einer reinen IL-Phase zugeordnet. Der Bereich zwischen den Markern wird durch den Algorithmus einer der beiden Phasen graduell zugeordnet, basierend auf den ζ -Werten der Nachbarpixel. Dies entspricht der Annahme einer Segregation der IL-Phase aus einer Mischphase auf dem Trägermaterial, mit Ausbildung einer scharfen Phasengrenze.

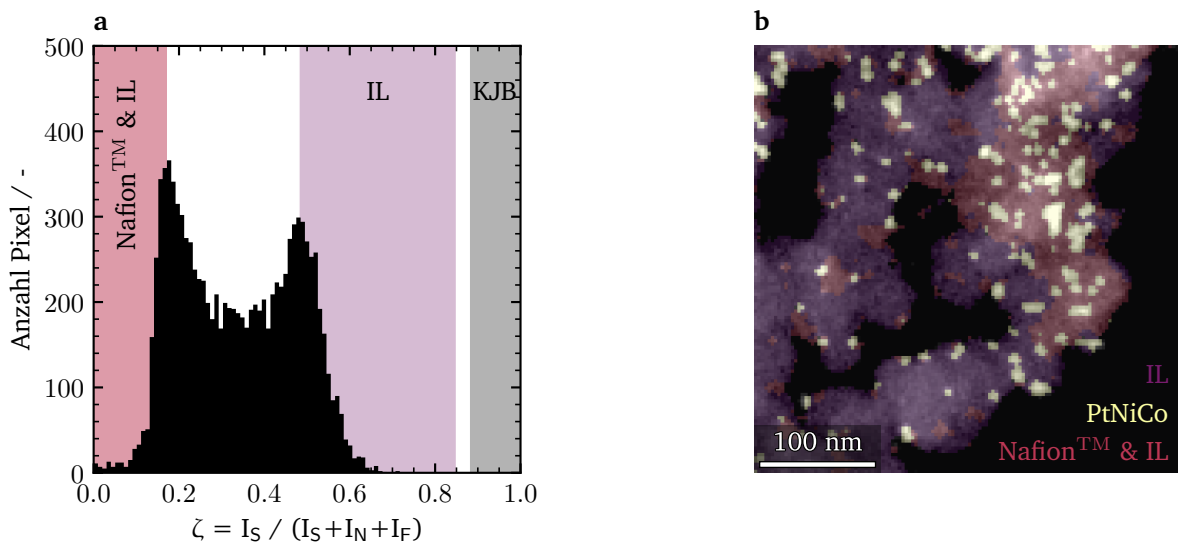


Abbildung 6.16.: a) Histogramm der ζ -Verteilung. Eingezeichnet sind die im Zuge der Segmentierung des spektralen Bildes zugewiesenen ζ -Werte zu den Phasen. Die Zwischenräume wurden anschließend mittels Marker-basiertem Watershed-Algorithmus (im Bild) aufgeteilt. b) Auf Basis des spektralen Bildes in den Bildhintergrund und die drei Phasen segmentiertes HAADF.

An dieser Stelle soll noch einmal auf den qualitativen Charakter dieser Art der Darstellung hingewiesen werden, es handelt sich hierbei nicht um eine absolut quantitative Analyse der Verteilung. Insbesondere die scharfe Phasengrenze, die aus der Segmentierung resultiert ist kritisch zu sehen, es ist hingegen vielmehr ein fließender Übergang zu erwarten. Naheliegender wäre an dieser Stelle auch die Hypothese, NAFION™ lagere sich vorwiegend in Bereich mit höherer PtNiCo-MNPs-Dichte an, da es sich hier aber um eine Einzelaufnahme handelt ist davon abzusehen.

7. Implementierung einer Methode zur Bestimmung der zugänglichen Pt-Oberfläche beschichteter Katalysatoren mittels gepulster CO-Chemisorption

7.1. Einfluss der Messparameter auf die CO-Chemisorption

Zur Implementierung der Methode wurde neben unbeschichtetem HiSpec3000 (HS) ein mit nominell 18 Gew.% [Bmim][Bet] beschichteter HS (BB18) als exemplarisches SCILL Modell-System verwendet.

Kontaktzeit Die Kontaktzeit zwischen CO-Pulsen und Platinoberfläche entspricht dessen Verweilzeit und wird bei definierter Stoffmenge des Messgases durch die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases bestimmt. Diese wird üblicherweise indirekt über den Volumenstrom eingestellt, da die effektive Strömungsgeschwindigkeit von der Probenpräparation und der Geometrie der verwendeten Messzellen abhängt. Der Volumenstrom des Trägergases nimmt daher Einfluss sowohl auf den Grad der Gleichgewichtseinstellung zwischen Probengas und aktiver Oberfläche als auch auf die Genauigkeit der Messung, da die Form des detektierten Pulses der Verweilzeitverteilung des nicht-adsorbierten Gases entspricht. Eine Verringerung des Volumenstroms führt daher zu einer Verbreiterung des detektierten Pulses welche zudem mit einem deutlichen Tailing einher gehen kann. Gleichzeitig wird durch eine ausreichend lange Kontaktzeit eine vollständige Adsorption des Gaspulses gewährleistet. Ein Erhöhen des Volumenstroms führt hingegen zu schmäleren Pulsen und einer deutlichen Reduzierung etwaigen Tailings. Dies kann allerdings auch dazu führen, dass Gaspulse nur noch unvollständig adsorbieren, sodass sich die Sättigung der Oberfläche über mehr Pulse verteilt.

Da das Messprinzip auf der Integration der Pulsflächen zur Detektion der Oberflächensättigung beruht ist eine Optimierung der Kontaktzeit erforderlich. Dabei wird versucht den Volumenstrom und ggf. auch die Größe der Probenschleife so zu wählen, dass ein erster Puls vollständig adsorbiert wird, um eine sinnvolle Basislinie für folgende Pulse zu etablieren. Nachfolgend sollten möglichst wenige Pulse benötigt werden, um eine Sättigung einzustellen, sodass zum einen die Messzeit als auch der kumulierende Integrationsfehler minimiert werden. In Bezug auf letzteren ist es zudem wichtig Tailing der Pulse möglichst gering zu halten, da eine Überlagerung der Pulse die Genauigkeit der Messung stark beeinträchtigt.

Für das verwendete Messgerät wird typischerweise ein Volumenstrom des Trägergases von $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ verwendet. Da für die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden SCILL-Proben mit einer Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung durch einen erhöhten Diffusionswiderstand der IL-Schicht zu rechnen ist wurde überprüft, ob der Volumenstrom angepasst werden muss. Für diese Überprüfung wurden drei verschiedene Volumenströme des Trägergases vermessen, neben $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 25 und $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Die dabei ermittelten Oberflächen werden in 7.1a gezeigt.

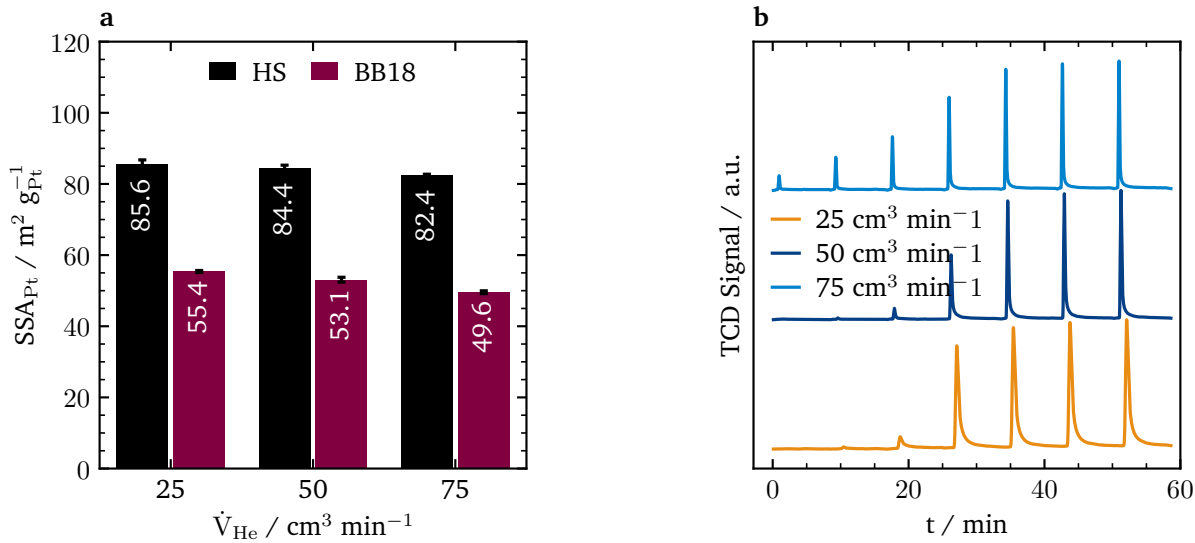


Abbildung 7.1.: Variation der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases auf die ermittelten Platinoberflächen. a) Einfluss der Flussrate des Trägergases, gemessen bei $T = 303 \text{ K}$. b) CO-Puls Sequenzen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten an BB18.

Gegenüber $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ führt eine Reduktion auf $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ zu einer Erhöhung der gemessenen Platinoberfläche von $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ und $2.3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ (1.4 % und 4.3 %) für die unbeschichtete respektive beschichtete Probe. Wird hingegen die Strömungsgeschwindigkeit auf $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ erhöht, reduzieren sich die gemessenen Oberflächen um $2.0 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ und $3.5 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ (2.3 % und 6.6 %). Damit zeigt sich für die SCILL Probe ein deutlich stärkerer Einfluss der Kontaktzeit und damit im direkten Vergleich gehinderte Diffusion von CO, was für ein SCILL System mit hoher IL-Beladung auch erwartet wird. Diese Limitierung ist auch sehr gut in der Pulssequenz selbst erkennbar, abgebildet für die SCILL Probe in 7.1b. Für die höchste Strömungsgeschwindigkeit ist erkennbar, dass die ersten Pulse von der Probe nicht vollständig aufgenommen werden und die Sättigung der Oberfläche nur allmählich eintritt. Bei der niedrigsten Geschwindigkeit ist eine ähnlich scharf abgegrenzte Sättigung zu beobachten wie für $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, jedoch setzt auch eine deutliche Pulsverbreiterung ein. Diese Verbreiterung geht mit einem deutlich ausgeprägten Tailing einher, welches über die gesamte Pulssequenz zu einer Anhebung der Basislinie führt. Diese Anhebung müsste bei Verwendung von $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ durch eine deutliche Verlängerung der zeitlichen Abstände zwischen den Pulsen korrigiert werden. Der Fehler der ermittelten Oberfläche des unbeschichteten Systems sinkt mit steigendem Volumenstrom: von 1.2 über 0.9 auf $0.3 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Somit entspricht der Unterschied der ermittelten Oberfläche des unbeschichteten Systems zwischen 25 und $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ in etwa dem Fehler der Messung.

Für alle nachfolgenden Messungen wurden daher $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ verwendet, da diese einen akzeptablen Kompromiss zwischen Gleichgewichtseinstellung der Adsorption, Genauigkeit und Dauer der Messung darstellt. Fehler durch unzureichende Gleichgewichtseinstellung werden an dieser Stelle vernachlässigt, da sich diese im Vergleich mit $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ nahe an der allgemeinen Messunsicherheit bewegen.

Temperatur Als Messtemperaturen wurden neben den als Referenztemperatur verwendeten 303 K zusätzlich 193 K und 354 K untersucht. Bei der ersten Temperatur handelt es sich um die minimal erreich-

bare Temperatur mit dem verwendeten Aufbau und letztere ergibt sich aus der typischen Messtemperatur der in der Arbeitsgruppe verwendeten MEA-Teststände. Abbildung 7.2 zeigt die für unbeschichteten HS und mit nominell 18 Gew.% BB beladenen HS ermittelten Oberflächen nach der unter Abschnitt 4.3.7 beschriebenen *Temperatur-Sprung-Methode*. Bei dieser wird die CO-Adsorption einer Probe bei zwei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Aus der Summe der aufgenommenen CO-Menge kann die spezifische Metalloberfläche berechnet werden. Aus der Differenz der aufgenommenen CO-Mengen kann ein Bedeckungsgrad berechnet werden, wobei angenommen wird, dass bei der zweiten, höheren Temperatur keine Einschränkung der Zugänglichkeit der Oberfläche vorliegt. Diese Methode wurde erstmals durch Iden et al. [291] für mit NAFION™ bedeckte Platinoberflächen beschrieben und wurde im Zuge dieser Arbeit erstmals auf mit ILS modifizierte Proben übertragen.

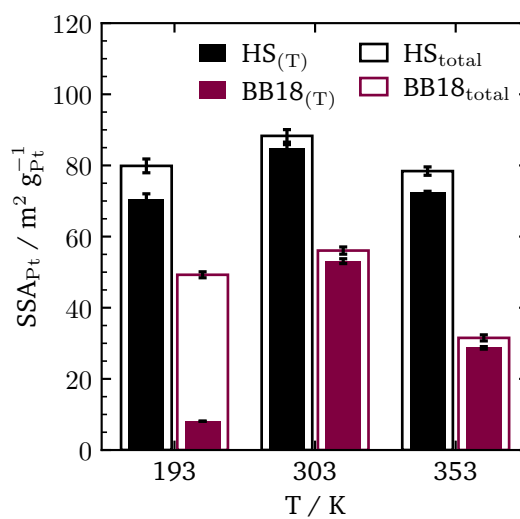


Abbildung 7.2.: Ermittelte Platinoberfläche in Abhängigkeit der Messtemperatur. Die als “total” bezeichnete Oberfläche ergibt sich hierbei als Summe aus der bei der ersten Messtemperatur gemessenen Oberfläche und der in einer daran anschließenden Messung bei Referenztemperatur von 303 K.

Für die ermittelten Oberflächen des unbeschichteten Katalysators zeigt sich eine Abhängigkeit von der Temperatur, wobei sich auch Unterschiede zwischen erster Messung und Gesamtoberfläche zeigen. Grundsätzlich ist zu erwarten, dass auch bei optimalen Bedingungen ein Teil der erfassten CO-Aufnahme reversibel an die Pt-Oberfläche bindet, sodass die zweite Messung stets eine zusätzliche Aufnahme zeigt, auch bei gleicher Temperatur. Bei 303 K beläuft sich dessen Anteil an der Gesamtoberfläche auf 4%. Wird die Temperatur der ersten Messung auf 354 K erhöht, werden kleinere Oberflächen bestimmt, wobei der Anteil der zweiten Messung an der Gesamtoberfläche auf 8% steigt. Wird die Temperatur der ersten Messung dagegen auf 193 K gesenkt, ergibt sich bei einer vergleichbaren Gesamtoberfläche ein Anteil von ca. 12%. Aus der Literatur ist für die Adsorption von CO an Pt-MNP eine große Zahl möglicher Adsorptionsplätze bekannt [305–308], die sich sowohl in ihren Energieniveaus als auch ihrer Koordinationsgeometrien unterscheiden. Daraus folgt, dass je nach Messtemperatur unterschiedliche Adsorptionsplätze für die reversible oder irreversible Bindung von CO verfügbar sind. Es ergibt sich daher ein effektiv temperaturabhängiger stöchiometrischer Faktor für die Chemisorption. Infolgedessen ist zu erwarten, dass bei den hier verwendeten Temperatursprüngen von 50 K und insbesondere 110 K und unter Verwendung eines konstanten stöchiometrischen Faktors von 1, für die gleiche physikalische Pt-Oberfläche unterschiedliche CO-Aufnahmen bestimmt und somit unterschiedliche spezifische Oberflächen ermittelt werden.

Für den mit nominell 18 Gew.% beschichteten HS zeigen sich etwas andere Verläufe für die Gesamtoberfläche mit sich ändernder Messtemperatur, wenn auch die beobachteten Trends vergleichbar sind. Wird die erste Messung bei einer Temperatur von 193 K durchgeführt, reduziert sich die Gesamtoberfläche gegenüber der Messung bei 303 K mit 12 % ähnlich dem unbeschichteten HS mit 10 %. Bei Erhöhen der Temperatur wird hingegen die ermittelte Gesamtoberfläche, mit 44 % gegenüber 11 %, deutlich stärker reduziert. Für die erste Messung zeigt sich ein gegenläufiger Trend, bei dieser wird die Oberfläche deutlich stärker bei niedriger Temperatur reduziert, während bei erhöhter Temperatur eine mit HS vergleichbare Differenz auftritt. Da die Messung bei 193 K deutlich unter der für Bulk BB bekannten Schmelztemperatur liegt, kann die beobachtete deutliche Abnahme damit erklärt werden, dass die IL-Schicht auf der Oberfläche erstarrt und somit den Zugang zum von ihr bedeckten Teil der Pt-Oberfläche blockiert. Die im direkten Anschluss gemessene hohe Aufnahme an CO bei 303 K unterstützt diese Interpretation. Es erscheint daher naheliegend, den Anteil der so bei niedriger Temperatur blockierten Oberfläche zur Berechnung eines Bedeckungsgrades der Pt-Oberfläche mit IL zu verwenden, analog zur von Iden et al. [291] propagierten Methode zur Bestimmung eines NAFION™-Bedeckungsgrades. Der Oberflächenverlust bei erhöhter Temperatur hingegen lässt sich nicht über eine Phasenänderung erklären. Für die beobachtete Abnahme der CO-Aufnahme muss es daher andere Gründe geben, denkbar wären Vergiftung der Oberfläche, eine starke Reduktion der Gaslöslichkeit oder eine Erhöhung der Diffusionswiderstände. Die Temperaturabhängigkeit von Löslichkeit und Diffusionskoeffizienten von CO in ILs wurden in der Literatur zum Teil kontrovers diskutiert und ist nicht eindeutig bestimmt [34].

Probenpräparation und verbleibende Restfeuchte der ionischen Flüssigkeit Ein möglicher Unterschied zwischen HS und BB18 in Bezug auf die Messung bei 353 K liegt möglicherweise in der Entfernung von Resten an Lösungsmittelrückständen aus der Synthese, denkbar wäre auch aus der Raumluft aufgenommene Feuchtigkeit der IL-Phase. In Studien aus unterschiedlichen Forschungsfeldern zeigte sich bereits mehrfach, dass selbst geringe Verunreinigungen einer IL-Schicht mit Lösungsmitteln, insbesondere Wasser, die Eigenschaften der Schichten stark beeinflussen können [283, 309–311]. Dabei zeigt sich ein großer Einfluss auf die Viskosität der IL und somit indirekt auf die Geschwindigkeit der Diffusion. Dabei scheinen dünne Filme reiner ILs geordnete Schichtstrukturen aus Kationen und Anionen auszubilden, die für manche IL-Substrat Kombinationen im IL-Monolayer einen Übergang von flüssiger zu einer Art 2D-Feststoff darstellen [312]. Bei Vorhandensein bereits geringer Verunreinigungen wird diese Selbstordnung allerdings gestört.

Zur Untersuchung des möglichen Einflusses von entfernbaren Verunreinigungen der IL-Phase in den untersuchten SCILL-Systemen wurde eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlichen Trocknungsprotokollen durchgeführt. Die dabei ermittelten Oberflächen sind in Abbildung 7.3 im Vergleich zu denen der Standardmessung dargestellt. In einem ersten Test wurde eine Probe BB18 vor der Chemisorption bei 303 K für 2 h evakuiert, bis zu einem Endvakuum von unter 1×10^{-4} m bar. Eine zweite Probe wurde ebenfalls für 2 h evakuiert, allerdings bei 354 K. Mit einer Reduktion der ermittelten Oberfläche von 77 % durch Evakuieren bei 354 K gegenüber 29 % bei 303 K zeigt die bei höherer Temperatur getrocknete Probe einen deutlich stärkeren Verlust an Oberfläche. Um mögliche Effekte durch das angelegte Vakuum auszuschließen, wurde eine dritte Probe anstelle von Vakuum in einem reinen He-Strom ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 5.0 He) für 120 h getrocknet. Mit einem Oberflächenverlust von 85 % zeigt diese Probe die größte Reduktion. Eine Erklärung des Oberflächenverlusts bei der Temperatursprungmethode für BB18 aufgrund von Trocknung erscheint daher naheliegend.

In einem weiteren Versuch sollte darauf aufbauend geklärt werden, inwieweit die Restfeuchtigkeit sich auf den beobachteten Verlust an gemessener Oberfläche auswirkt oder ob es sich vielmehr um degenerative Prozesse handelt. In letzterem Fall sollte der Prozess irreversibel sein. Um dies zu untersuchen, wurde eine Probe BB18 erneut bei 303 K für 2 h evakuiert und anschließend für 24 h mit 20 m bar Wasser bei 303 K beaufschlagt (ca. 47 % RH). Nach dieser Befeuchtung wurde eine Oberflächenreduktion von lediglich 9 % beobachtet, etwa einem Drittel des Oberflächenverlusts ohne Befeuchtung. Damit

kann ein direkter Einfluss des Wassergehalts des SCILL-Systems auf die ermittelte Oberfläche bestätigt werden.

Für nachfolgende Messungen wurde entschieden, keinen dezidierten Trocknungsschritt in das Messprotokoll aufzunehmen und stattdessen die untersuchten SCILL Katalysatoren wie aus der Synthese erhalten zu vermessen. Eine ausführliche Trocknung würde durch den damit einhergehenden Verlust an zugänglicher Oberfläche die angedachte Verwendung der CO-Chemisorption unmöglich machen. Um mögliche Fehler durch Trocknung der Probe über den Trägergasstrom zu minimieren, werden die Referenzoberflächen weiterhin bei 303 K gemessen und nicht bei den in einer PEMFC vorliegenden 353 K. In der Anwendung ist aufgrund der prozessbedingten hohen RH-Werte nicht mit Problemen durch Trocknung zu rechnen. Interessant wären Messungen der Referenzoberfläche bei konstanter Hintergrund-RH, diese sind allerdings apparativ zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen nicht möglich. Bei Verwendung des gleichen Messprotokolls für alle Proben sowie der Referenzierung sowohl auf die Gesamtoberfläche wie auch auf die unbeschichtete Referenz erscheint ein Vergleich der SCILL-Proben untereinander weiterhin in sinnvoller Weise möglich.

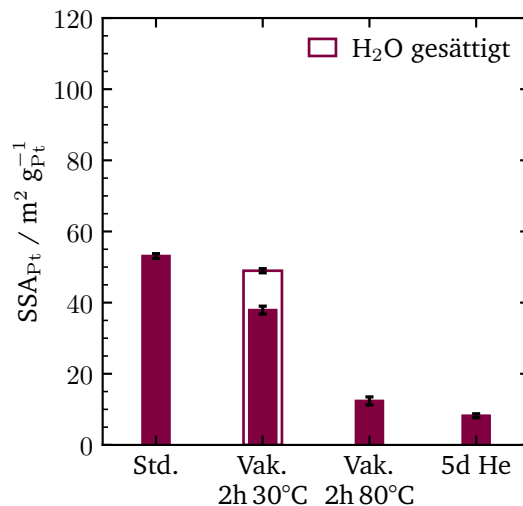


Abbildung 7.3.: Ermittelte Platinoberfläche von BB18 bei 30 °C und variiertem Probenpräparation. Std.: Standard; Vak.2h 30 °C und Vak.2h 80 °C: evakuiert für 2 h bei 30 respektive 80 °C; 5d He: für 120 h unter 50 cm³ min⁻¹ in trockenem He getrocknet.

7.2. Bestimmung der Bedeckungsgrade von SCILL-Katalysatoren

Basierend auf der Arbeit von Iden et al. [291] wurde eine Messmethode entwickelt, um den Bedeckungsgrad der Pt-Oberfläche der untersuchten beschichteten PtC-Katalysatoren zu bestimmen (siehe Abschnitt 4.3.7). Abbildung 7.4 zeigt eine Beladungsvariation von BB auf HS, an der diese Temperatur-Sprung-Methode angewendet wurde. Aufgetragen sind die Gesamtoberfläche, Oberfläche bei 193 K und die aus diesen mittels Gleichung 4.11 und Gleichung 4.12 berechneten Bedeckungsgrade (θ) nach Iden et al. [291] ex- und inklusive Korrekturterm.

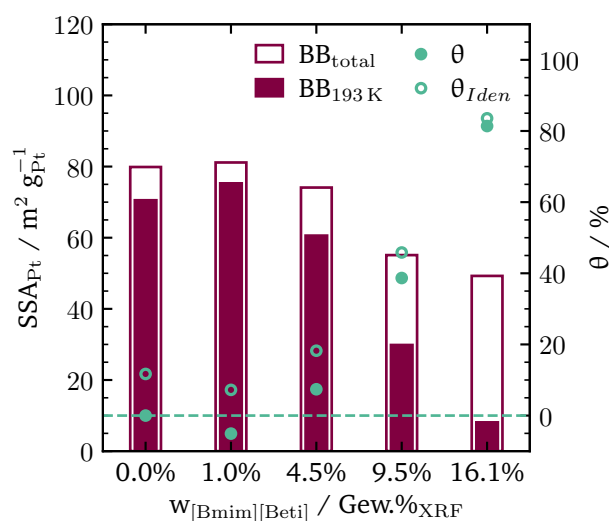


Abbildung 7.4.: Ermittelte Platinoberflächen einer Beladungsvariation mit [Bmim][Beti] auf HiSpec3000 und daraus berechneter Anteil der mit IL bedeckten Platinoberfläche (θ).

Der Verlauf der Oberflächen zeigt zunächst die erwartete Abnahme der Oberfläche mit steigender Beladung für beide Oberflächen, ausgenommen die mit 1 Gew.% IL beladene Probe. Dabei ist gut zu erkennen, dass die Differenz zwischen 193 K Messung und Gesamtoberfläche mit steigender Beladung zunimmt. Bei Betrachtung der Bedeckungsgrade fällt auf, dass der unkorrigierte Term nach Iden et al. [291] für den unbeladenen Katalysator eine Bedeckung von ca. 10 % ergibt. Dies ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsstöchiometrie zurückzuführen, woraus sich eine Notwendigkeit zur Korrektur dieser ergibt. Da kein Modell vorliegt, das die effektive Änderung in Abhängigkeit von Partikelgröße, -geometrie und Temperatur hinreichend beschreibt, erfolgt diese durch einfache Referenzierung auf das unbeschichtete System. Dabei wird die Annahme getroffen, dass sich der Mechanismus der Chemisorption zwischen beschichtetem und unbeschichtetem System nicht grundlegend unterscheiden. Mit Blick auf die in Abschnitt 2.1 beschriebenen Einfluss einer IL-Phase auf die elektronische Struktur der Oberfläche von MNPs ist diese Näherung allerdings kritisch zu sehen.

Unter Verwendung der Korrektur ergibt sich für den unbeschichteten Katalysator eine Bedeckung von 0 %. Allerdings wird für den mit 1 % BB beladenen Katalysator ein negativer Bedeckungsgrad von ca. -5 % ermittelt. Diese Probe fällt allerdings bereits durch die im Vergleich zu den übrigen Proben geringere Differenz zwischen Gesamtoberfläche und Tieftemperatur Oberfläche auf und sollte in diesem Kontext eher als Hinweis auf den mit dieser Methode verbundenen großen Messfehler gesehen werden. Für die höchste Beladung ergeben beide Berechnungsmethoden einen Bedeckungsgrad von 80 bis 85 %.

8. Anwendung der Methoden zur Charakterisierung IL beschichteter Elektrokatalysatoren

8.1. Anwendung am Beispiel einer I/C-Variation

8.1.1. Einfluss auf die Tropfenform

Abbildung 8.1 zeigt Ausschnitte aus Tropfenrändern von TEM-Proben einer IC-Variation (vgl. Abschnitt 2.2.2) mit ICs von 0.20, 0.54 und 0.95. Für alle drei Ringausschnitte sind deutlich Ionomer-Ablagerungen am äußersten Rand der Ringe zu erkennen. Diese werden mit steigendem IC dicker: von $0.4\ \mu\text{m}$ über $0.7\ \mu\text{m}$ zu $1.0\ \mu\text{m}$. Es kann daher vermutet werden, dass mit zunehmendem Ionomergehalt der Tinte ein großer Teil des zusätzlichen Ionomers im äußeren Ring abgeschieden wird und sich nicht gleichförmig auf den Katalysator-Aggregaten verteilt. Gleichzeitig zeigen sich Unterschiede im Agglomerationsverhalten eben jener Aggregate. Beim niedrigsten und noch stärker für den höchsten IC zeigen sich verglichen mit der IC0.54 Probe deutlich kompaktere Strukturen. Im Fall der IC 0.95 zeigt sich ein sehr dicker Ionomerring, der den Agglomeratring zu einem großen Anteil bedeckt. Im Fall der CL mit einem IC von 0.95 ist daher mit einer deutlichen Reduktion von Porosität und Oberfläche zu rechnen.

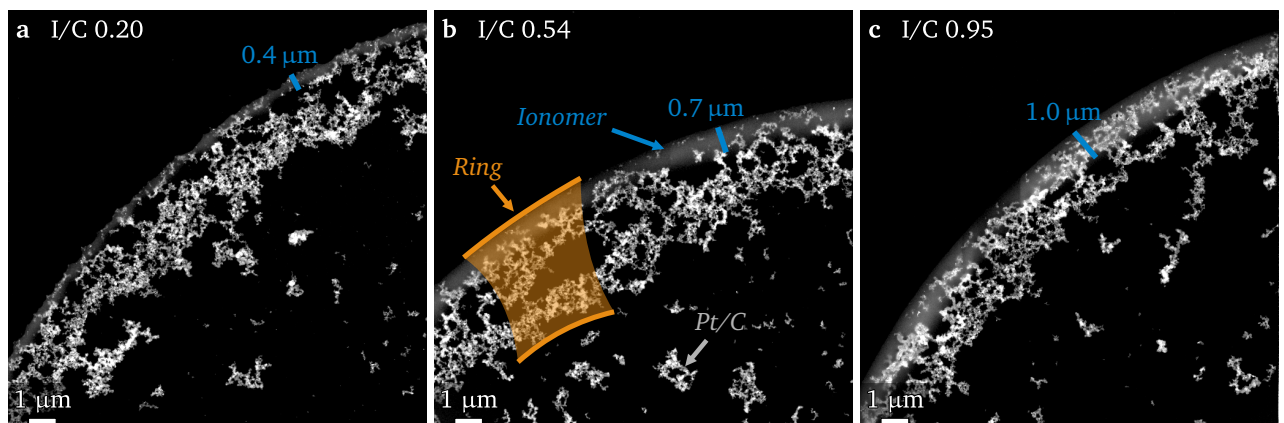


Abbildung 8.1.: Exemplarische Ausschnitte ausgewählter Tropfenränder einer IC-Variation. a IC 0.20, b IC 0.54 und c IC 0.95. Die zugehörigen Übersichtsbilder finden sich in Abschnitt D.

Da es sich bei den bisher beschriebenen Bildern lediglich um eine punktuelle Untersuchung handelt, ist deren Aussagekraft bzgl. Extrapolation auf Bulkeigenschaften eingeschränkt. Um dieses Defizit auszugleichen wurden Übersichtsbilder (Anhang, Abschnitt D) erstellt und in diesen alle nicht überlappten Tropfen automatisiert ausgewertet (siehe Abschnitt 4.3.9). Abbildung 8.2a zeigt die ermittelten Kenngrößen. Es wurden 44, 29 und 33 Tropfen für IC 0.20, 0.54 respektive 0.95 vermessen. Die be-

sprühte Oberfläche betrug für alle drei Proben 0.25 mm^2 . Im Vergleich der ermittelten Durchmesser wird deutlich, dass ein höherer IC zu einer Verringerung des Außendurchmessers der Ring-Strukturen führt. Auch der FWHM des Tropfenrands nimmt mit zunehmendem IC deutlich ab, so ist dieser für IC 0.95 um einen Faktor 2.2 kleiner als für einen IC von 0.20. Interessant ist dabei, dass der aus d_a und FWHM berechnete innere Durchmesser scheinbar unabhängig vom IC ist. Zusammengenommen zeigt dies, dass sich die innerhalb eines Tropfens suspendierte Masse prozentual in einem kleineren Teil des Tropfens abscheidet. Da die suspendierte Masse mit zunehmendem IC zudem zunimmt, folgt daraus, dass mit steigendem IC deutlich dichtere CL gebildet werden, somit deren Porosität abnimmt und der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Ionomer zunimmt.

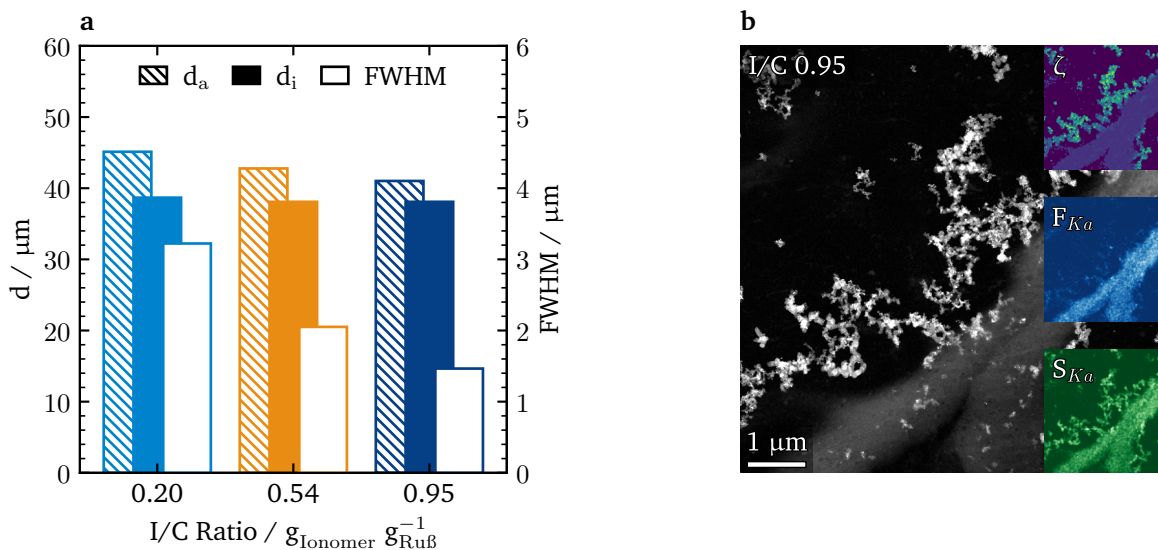


Abbildung 8.2.: a) Median des Durchmessers (d_a) und FWHM in Abhängigkeit des IC. Aus Durchmesser und FWHM wurde daneben ein innerer Durchmesser d_i berechnet. b) Ausschnitt einer Kaffeeringstruktur der IC 0.95 Probe, Insetts zeigen die zweidimensionalen Verteilungen der $F_{K\alpha}$ - und $S_{K\alpha}$ -Linien sowie der ζ -Werte.

Abbildung 8.2b zeigt exemplarisch den Ausschnitt einer Ring-Struktur der IC 0.95 Probe, Insetts zeigen die zweidimensionalen Verteilungen der $F_{K\alpha}$ - und $S_{K\alpha}$ -Linien sowie der ζ -Werte. Anhand der Fluor-Verteilung ist sehr gut zu erkennen, dass es sich bei den äußeren Ringstrukturen um NAFION™ handeln muss. Auch zeigt sich deutlich ein vom NAFION™-Ring ausgehende feinere NAFION™-Struktur, die in die HiSpec3000-Aggregate hineinragt. In der Schwefelverteilung ist hingegen gut zu erkennen, dass sowohl NAFION™ als auch der verwendete HiSpec3000 in etwa die gleiche Intensität an Schwefel zeigen. In der ζ -Verteilung lässt sich dadurch eine deutliche Segmentierung des aufgenommenen spektralen Bildes in einen Hintergrund, Katalysator und eine reine NAFION™ Phase erkennen.

8.1.2. Argon-Physisorption an gesprühten Katalysatorschichten

Zur Untersuchung der Porenstruktur im Rahmen der IC-Variation wurden drei CLs mit unterschiedlichen ICs auf PTFE-Folien von Katharina Jeschonek gefertigt. Die verwendeten Tinten entsprachen dabei exakt jenen die für die Fertigung der entsprechenden MEAs verwendet wurden. Um die für Gasadsorptionsmessungen benötigten Oberflächen zu erreichen, wurden für jeden IC mehrere CLs gefertigt: IC 0.20 39 CLs ($2.7 \pm 0.8 \text{ mg}$ pro Folie), IC 0.54 18 CLs ($3.6 \pm 0.9 \text{ mg}$ pro Folie) und für IC 0.95 24 CLs, mit $4.7 \pm 1.1 \text{ mg}$ CL pro Folie.

Abbildung 8.3a zeigt die an diesen CLs gemessenen Ar-Isothermen im Vergleich zu jener von pulverförmigem HS. Die HS-Isotherme ist als Typ Ib-II-Hybrid einzuordnen, charakteristisch für ein Material mit breiter Verteilung im Bereich größerer Mikroporen (>0.7 nm) und kleinerer Mesoporen (<4 nm), sowie einem graduellen Übergang hin zu sehr großen Mesoporen und Makroporen. Die fehlende Hysterese unterstreicht die Abwesenheit einer ausgeprägten Mesoporenstruktur. Die Isothermen der CLs hingegen stellen einen Grenzfall einer Typ II Isotherme dar, bei der das für diesen Typ charakteristische “Knie” [268] nahezu nicht erkennbar ist. Über den gesamten Relativdruckbereich ist aber weiterhin ein Minimum der Steigung erkennbar, es handelt sich daher nicht um Typ III Isothermen. Auch diese drei Isothermen zeigen keine Hysterese und ähneln, abgesehen vom fehlenden “Knie”, in ihrer Form der HS-Isotherme. Dies spricht für eine gegenüber HS starke Reduktion der Mikroporosität und eine deutliche Verringerung der inneren Oberfläche. Darüber hinaus ist das fehlende “Knie” so zu interpretieren, dass sich die Ausbildung einer Monolage und das Einsetzen der Multilagen-Adsorption deutlich überschneiden. Die unterschiedlichen IC-Verhältnisse wirken sich vorwiegend auf die Steigung im Bereich der Multilagen-Adsorption ($p/p^\circ > 0.3$) aus, wobei diese mit steigendem Ionomergehalt sinkt. Die maximale Aufnahme und damit die Porosität der CLs nimmt entsprechend ebenfalls mit zunehmendem Ionomergehalt ab. Porenvolumina können aufgrund der vorhandenen Makroporen nicht direkt aus den Isothermen bestimmt werden.

Das Inset in Abbildung 8.3a listet die aus den Isothermen bestimmten BET-Oberflächen auf. Hier zeigt sich die bereits aufgrund der Isothermen-Form erwartete Oberflächenreduktion, wobei sich die BET-SSA bereits bei einem IC von 0.2 mehr als halbiert. Mit zunehmendem Ionomergehalt sinkt die BET-SSA weiter, sodass sich für einen IC von 0.95 eine BET-SSA von lediglich $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ergibt, wenig mehr als 25 % der Oberfläche bei einem IC von 0.20. Diese Abnahme bleibt auch bestehen, wenn die Oberflächen auf die jeweilige Masse an HS bezogen werden.

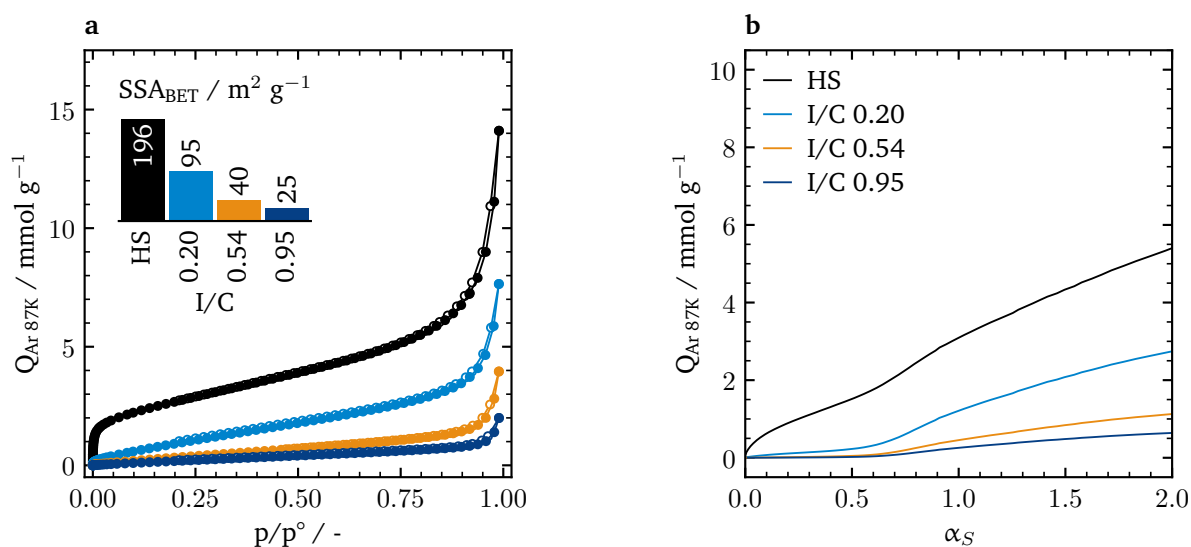


Abbildung 8.3.: a) Ar87K Isothermen bei Variation des IC. Der Inset zeigt die aus den Isothermen bestimmten BET-SSA. b) α_S -Plot der Isothermen der drei CLs, unter Verwendung der Isotherme eines unporösen, amorphen Kohlenstoffs [272] als Referenz.

In Abbildung 8.3b werden die α_S -Auftragungen der Isothermen unter Verwendung der Isotherme eines unporösen amorphen Kohlenstoffs[272] als Referenz gezeigt. Für HS zeigt sich in dieser Auftragung eine Aufnahme im unteren α_S , kleiner 0.5. Eine weitere Stufe ist zwischen 0.7 und 0.9 zu erkennen. Im weiteren Verlauf wird kein Plateau erreicht, die Steigung bleibt näherungsweise konstant.

Der α_S der ersten Stufe wird üblicherweise mit dem Füllen von Ultramikroporen (<0.7 nm) assoziiert, während die zweite Stufe dem Übergangsbereich zwischen Mikro- und Mesoporen (>1.8 nm) zugeordnet wird [272–275]. Im Vergleich zu HS zeigen die α_S -Auftragungen der CLs mit IC 0.54 und 0.95 keine Ultramikroporen, lediglich für die CL mit IC 0.20 ist eine geringe Aufnahme im Bereich $\alpha_S < 0.5$ erkennbar. Die zweite Stufe zeigt eine Abhängigkeit vom IC in ihrer Höhe, wobei diese mit steigendem IC sinkt. Der Onset dieser zweiten Stufe ist für alle vier Isothermen gleich und spricht für vergleichbare assoziierte Porengrößen. Auch die Steigung im restlichen Verlauf sinkt mit steigendem IC, entsprechend der reduzierten BET-SSA. Das zugefügte Ionomer scheint daher die messbare Ultramikroporosität bereits bei geringem Gehalt vollständig zu unterdrücken und auch die größeren Poren mit steigendem Gehalt zu blockieren. Daneben sinkt die externe Oberfläche der Proben, die zur Steigung im höheren α_S korreliert, mit zunehmenden Ionomergehalt. Die bereits für die BET-SSA beobachtete Abnahme der spezifischen Oberfläche ist daher nicht allein auf die Blockierung der Mikroporosität zurückzuführen.

Da es sich im pulverförmigen HS vorwiegend um externe Porosität zwischen sphärischen Partikeln handelt [155], können die in den Messungen erfassten Mikroporen als spitz zulaufende, im Querschnitt konkave, keilförmige Spalten an den Kontaktstellen von Primärpartikeln betrachtet werden. In einem solchen Strukturmodell ist es naheliegend, dass sich NAFION™, im Zuge der Agglomeration der Tinte, zwischen Partikel legt und diese Spalten verfüllt, ggf. mit einem Meniskus ähnlich der in den Abbildungen 2.14 und 6.8b erkennbaren Strukturen. Gleichzeitig wird zwar das Volumen der größeren Poren reduziert, allerdings vermutlich ohne dabei deren Größenverteilung als solche stark zu beeinflussen. Das hierbei für alle drei CL mit HS ähnliche Verläufe der Isothermen und somit PSDs beobachtet werden, kann ebenfalls durch den Prozess der Ausbildung der Porenstruktur erklärt werden. Die größeren Poren sind aufgrund ihrer Bildung durch Agglomeration abhängig von Größe, Form und Verzweigungsgrad der Aggregate (siehe Abschnitt 2.2.2). Die verwendete Katalysatortinte und das verwendete Fertigungsverfahren haben bei der Ausbildung der Porenstruktur zwar ebenfalls einen deutlichen Einfluss (siehe Abschnitt 2.2.2), die grundlegenden Eigenschaften werden aber dennoch vom verwendeten Trägermaterial bestimmt. Insofern kann argumentiert werden, dass eine gewisse Ähnlichkeit der Porengrößenverteilung, vor allem für Porengrößen zwischen Primärpartikeln und kleinen Aggregaten des Rußes ($10 \text{ nm} < d_p < 40 \text{ nm}$), zu erwarten ist.

Wie in der Literatur üblich, wurde versucht die PSDs der CLs mittels QSDFT-Methode aus den Isothermen zu bestimmen. Während der entsprechende Fit für den reinen HS zu einer guten Übereinstimmung mit der Isotherme führt, sind die verfügbaren DFT-Modelle nicht in der Lage das fehlende “Knie” der CL-Isothermen abzubilden (siehe Abschnitt C). Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass die untersuchten Probenoberflächen dicht mit Pt-MNPs besetzt und mit einem fluorierten Polymer überzogen sind, während das verwendete DFT-Modell eine reine Kohlenstoff-Oberfläche annimmt. Alternative klassische Methoden, wie eine Kombination aus HK und BJH, sind generell nicht geeignet ein solches System ohne klare Trennung zwischen Mikro- und Mesoporenbereich zu beschreiben [266, 267, 271]. Von einer Bestimmung der PSDs aus den Isothermen mittels DFT oder klassischen Methoden wurde daher abgesehen.

Generell zeigt sich eine negative Korrelation des ICs einer Tinte auf Porenvolumen und spezifische Oberfläche der daraus gefertigten CL. Diese wurde bereits in der Literatur beschrieben, unter anderem durch Yu et al. [176] und Orfanidi et al. [180] (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Die Zugabe von Ionomer scheint dabei unabhängig vom Gehalt zu einem Verlust der gemessenen Ultramikroporosität zu führen. Die beobachtete Reduktion des spezifischen Volumens größerer Poren bei vernachlässigbarem Einfluss auf deren relative Verteilung ist im Kontext der vorherigen STEM-Untersuchung als vollständiges Einbetten in die beobachteten Ionomer-Ringe zu deuten. Die für diese Reduktion auftretende Abhängigkeit vom IC könnte dieser Hypothese folgend aus der zuvor festgestellten, zunehmenden Kompaktierung der Tropfenränder abgeleitet werden.

8.1.3. Gaszugänglichkeit der Platinoberfläche

Die auf PTFE-Folien gesprühten CLs wurden auch mittels der in Kapitel 7 beschriebenen CO-Chemisorptions-Methode untersucht. Abbildung 8.4 zeigt die daraus ermittelten spezifischen Platinoberflächen zusammen mit jenen von pulverförmigen HS, sowie die aus diesen berechneten Ionomer-Bedeckungsgrade. Zum Vergleich sind die im Zuge der MEA-Messungen mit gleichem IC bestimmten ECSA aufgetragen, die ECSA für HS wurde mittels RDE gemessen. Die ECSA sind im Vergleich mit den Platinoberflächen der CO-Chemisorption generell etwas größer. Dies kann auf die grundlegend unterschiedlichen Messmethoden und Annahmen in beiden Messungen zurückgeführt werden. Beide Methoden wurden zudem nicht gegeneinander kalibriert, da kein allgemein übertragbares Referenzmaterial der Metalloberfläche verfügbar ist. Die sich ergebenden Trends sollten dennoch grundsätzlich vergleichbar sein. In Anbetracht der möglichen methodischen Unterschiede wie auch potenzieller systematischer Fehler ist die Übereinstimmung zwischen ECSA und Gesamtoberfläche daher als gut einzuschätzen.

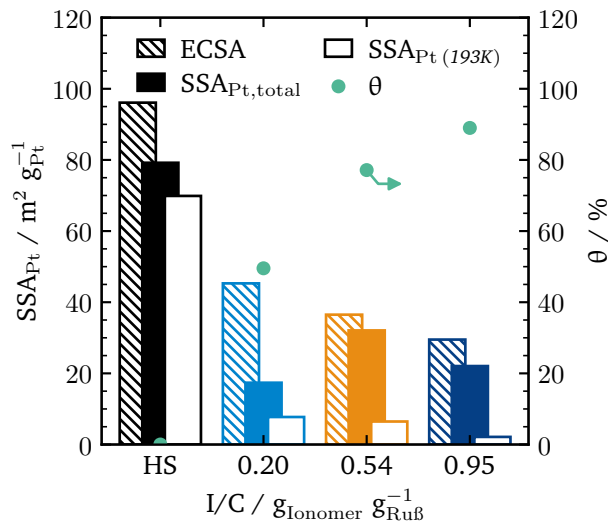


Abbildung 8.4.: Gaszugänglichkeit der Platinoberfläche bei Variation des IC-Verhältnisses.

Die für die IC 0.20 Probe bestimmte Gesamtoberfläche fällt in der Reihe der Proben auf, da sie gegenüber den anderen beiden CLs und auch der korrespondierenden ECSA deutlich kleiner ausfällt. Der berechnete Bedeckungsgrad fügt sich allerdings gut in die Reihe ein. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich während der Messung im Messröhrchen ein Bypass zur Probe gebildet hat, wodurch die Pt-Oberfläche nur anteilig vermessen wurde. Ein solcher Effekt würde sich auf beide Teilschritte der Messung gleichermaßen auswirken und wäre damit ohne Folgen für die Berechnung des Bedeckungsgrades.

Wie bereits für die Ar-Physisorption zeigt sich sowohl für die SSA_{Pt} wie auch die ECSA eine deutliche Reduktion der Oberfläche mit steigendem IC. Der Bedeckungsgrad der Platinoberfläche steigt mit steigendem IC. Der beobachtete Trend stimmt damit sehr gut mit den Ergebnissen der Ar-Physisorption überein, die bereits eine deutliche Reduktion der Oberfläche angezeigt hat. Interessant ist auch, dass bereits ein vergleichsweise niedriges IC zu einer Bedeckung von nahezu 50 % führt. Dies deckt sich gut mit der Beobachtung aus der Physisorption, die ebenfalls eine Reduktion der BET-SSA von nahezu 50 % zeigt. Wie zuvor die Ergebnisse der Physisorption fügen sich daher auch die Ergebnisse der Chemisorption gut in das bereits im Rahmen der STEM-Untersuchung postulierte IC-abhängige Strukturmodell ein.

8.1.4. Vergleich mit Leistungsdaten

Abbildung 8.5 zeigt die durch Katharina Jeschonek gemessenen Polarisationskurven von drei MEAs, mit ICs von 0.20, 0.54 und 0.95. Bei diesen ist wie erwartet ein deutlicher Einfluss des IC erkennbar. Während die MEA mit dem höchsten Ionergehalt bereits bei 455 mA cm^{-2} ihre limitierende Stromdichte erreicht, erzielen die beiden anderen MEAs mit 863 mA cm^{-2} und 896 mA cm^{-2} (IC 0.54 respektive 0.20) den nahezu doppelten Wert. Im Bereich des Ohm'schen Widerstands zeigen die Potentiale einen Verlauf von $\text{IC } 0.95 < 0.20 < 0.54$. Im Vergleich der Leistungsdichten überwiegt für IC 0.54 das höhere Potential die gegenüber IC 0.20 etwas geringere limitierende Stromstärke, sodass sich IC 0.54 mit 396 mA cm^{-2} als das in dieser Variation optimale IC ergibt, gegenüber IC 0.20 mit 360 mA cm^{-2} und IC 0.95 mit 189 mA cm^{-2} .

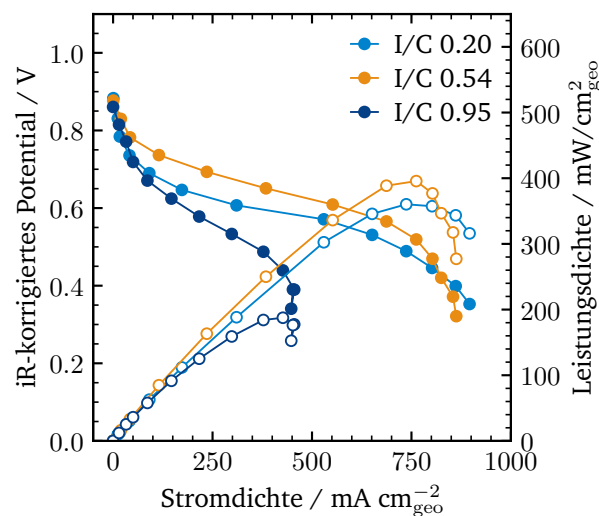


Abbildung 8.5.: Polarisationskurven und Leistungsdaten einer MEA-IC-Variation.

Das Leistungsverhalten der drei MEAs ergibt in Verbindung mit der strukturellen Charakterisierung ein übereinstimmendes Gesamtbild. Die mit steigendem Ionergehalt zu beobachtende zunehmende Kompaktierung der CLs und damit einhergehende Bedeckung der aktiven Oberfläche ist bereits deutlich in den STEM-Aufnahmen zu erkennen. Physisorption und Chemisorption zeigen zudem, dass diese Veränderung der Verteilungen innerhalb einzelner Tropfen auf die Bulkeigenschaften skalieren, sowohl in Hinblick auf eine erwartete reduzierte Porosität und innere Oberfläche als auch eine Reduktion der effektiv zugänglichen Platin-Oberfläche. Diese Unterschiede im Bulk-Verhalten sind dabei wiederum nur im Kontext der STEM-Bilder klar zuzuordnen, da nur diese eine Aussage zur räumlichen Verteilung der Komponenten erlauben. Die reduzierte Porosität lässt eine Erhöhung des Massentransportwiderstands und damit schlussendlich eine Reduktion der limitierenden Stromdichte erwarten, welche sich auch in den Polarisationskurven der MEAs zeigt. Insbesondere die Polarisationskurve des IC 0.95 wird über den Großteil des Messbereichs durch Massentransport limitiert. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Ionomer hat sowohl positive wie auch negative Auswirkungen: zum einen wird es für die Protonen-Leitfähigkeit benötigt, zum anderen wird der Massentransport im Porensystem eingeschränkt. Diese Dualität ist gut beim Vergleich der Polarisationskurven von IC 0.20 und 0.54 zu erkennen: der für 0.54 höhere Anteil führt zwar zu einer niedrigeren limitierenden Stromdichte, allerdings überwiegt für die Leistungsdichte der beiden MEAs die bei IC 0.20 niedrigere Leitfähigkeit dieser Effekt, sodass sich in dieser Versuchsreihe ein IC von 0.54 als leistungsstärker erweist.

8.2. Untersuchung von SCILL-Katalysator-Pulvern

8.2.1. Argon-Physisorption

Abbildung 8.6a zeigt Ar-Isothermen einer Beladungsvariation mit BB an HS, während in Abbildung 8.6b eine IL-Variation mit 18 Gew.% [Bmim][Ntf2] (BN), [Hmim][Ntf2] (HN) und MB gezeigt wird. Daneben ist zum Vergleich in Abbildung 8.6b auch die Ar-Isotherme des für HS als Trägermaterial verwendeten Vulcan (VUL) aufgetragen. Die beiden unbeschichteten Proben, HS und VUL, wurden für diese Versuchsreihe der gleichen Imprägnierungsmethode unterzogen wie zur Synthese der SCILL Katalysatoren, um vergleichbar konfektionierte Pulver zu erhalten. Beim Vergleich zwischen HS und VUL zeigt sich, dass beide Isothermen nahezu identisch sind, wobei die spezifische Aufnahme von HS gegenüber VUL niedriger ausfällt, da bei diesem die effektive Dichte durch die auf der Oberfläche vorhandenen Pt-MNPs erhöht ist.

Die Variation der IL-Beladung zeigt die erwartete Abnahme der Ar-Aufnahme mit zunehmendem IL-Gehalt, wobei sich allerdings auch die Form der Isothermen leicht verändert. Letzteres ist vor allem bei den Isothermen von BB01 und BB05 zu beobachten. Für SCILL Pulver mit nominell 18 Gew.% IL (BB18, BN18, HN18, MB18) zeigen die unterschiedlichen ILs sehr ähnliche Verläufe, Abweichungen treten vorwiegend im oberen Relativdruckbereich auf und somit im Bereich großer Mesoporen und Makroporen.

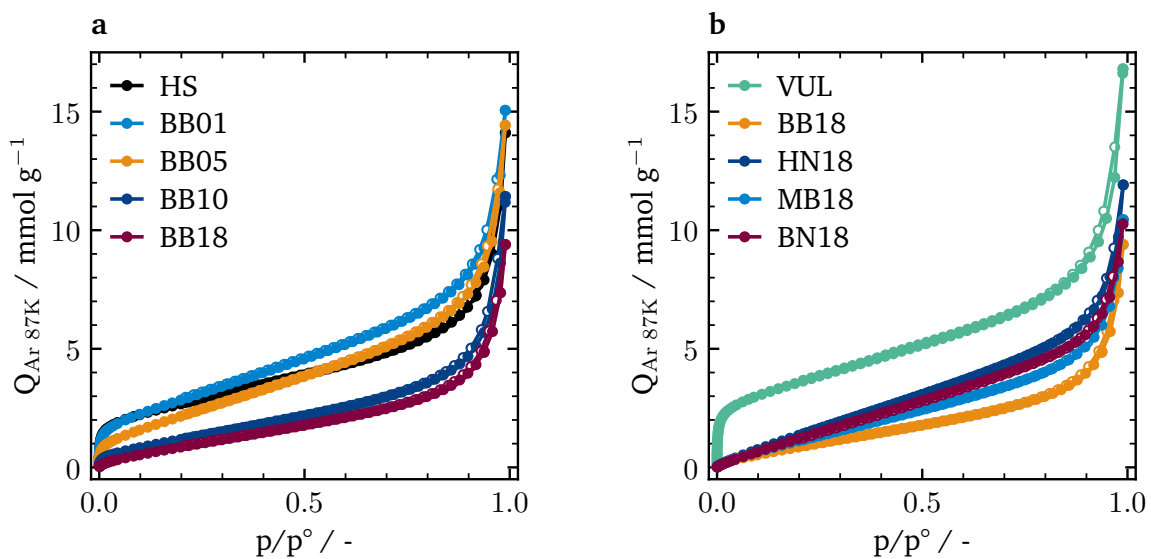


Abbildung 8.6.: a) und b) Ar87K Isothermen von SCILL Katalysator Pulvern.

Die Abbildungen 8.7a und 8.7b zeigen die zuvor beschriebenen Isothermen als α_S -Auftragungen unter Verwendung der Isotherme eines unporösen amorphen Kohlenstoffs [272] als Referenz. Auch hier zeigt sich eine große Ähnlichkeit der Isothermen der SCILL Pulver. Deutlich wird dies vor allem für die IL-Variation (BN18, HN18 und MB18). Deren Isothermen sind für den unteren Porengrößenbereich ($\alpha_S < 0.7$) effektiv deckungsgleich. HS und VUL zeigen in dieser Auftragung eine Aufnahme im unteren α_S , kleiner 0.5 und eine Stufe zwischen 0.7 und 0.9. Im weiteren Verlauf wird kein Plateau erreicht, die Steigung bleibt näherungsweise konstant. Der α_S der ersten Stufe wird üblicherweise mit dem Füllen

von Ultramikroporen (<0.7 nm) assoziiert, während die zweite Stufe dem Übergangsbereich zwischen Mikro- und Mesoporen (>1.8 nm) zugeordnet wird [272–275]. VUL weist gegenüber HS eine erhöhte Aufnahme auf, in der sich die unterschiedliche Skelettdichte beider Proben widerspiegelt. Die Verläufe sind ansonsten deckungsgleich.

Im Vergleich zu HS und VUL zeigen die α_S -Auftragungen der SCILL Pulver die bereits zuvor aus der Isothermenform abgeleiteten Effekte noch einmal deutlicher. Die SCILL Pulver weisen dabei grundsätzlich eine vergleichbare Form auf, wobei mit steigender IL-Beladung die gemessene Ultramikroporosität zunehmend unterdrückt wird. Für Beladungen $>10\%$ ist diese vollständig blockiert. Der weitere Verlauf dieser Proben, wie auch der BB10 Probe, ist effektiv parallel verschoben zur HS, diese zeigen also das gleiche Verhalten und Indizieren, bei reduzierter Oberfläche und Porenvolumen, eine sehr ähnliche Porengrößenverteilung für Poren jenseits 2 nm aufweisen.

Für BB01 und BB05 wird dagegen ein etwas anderes Verhalten beobachtet. Beide zeigen weiterhin Ultramikroporosität, wobei diese für BB01 deckungsgleich zur HS-Aufnahme ist. In der zweiten Stufe wird für beide Proben jedoch überraschenderweise eine größere Aufnahme beobachtet, sodass BB05 trotz reduzierten Volumens im Mikroporenbereich insgesamt eine höhere maximale Aufnahme an Argon zeigt als HS. Dieses Verhalten ist nur durch ein vergrößertes Meso- und ggf. Makroporenvolumen zu erklären. Unterstrichen wird diese Interpretation zudem durch die größere Steigung im hohen α_S (>1.8), welche für eine gegenüber HS vergrößerte externe Oberfläche spricht.

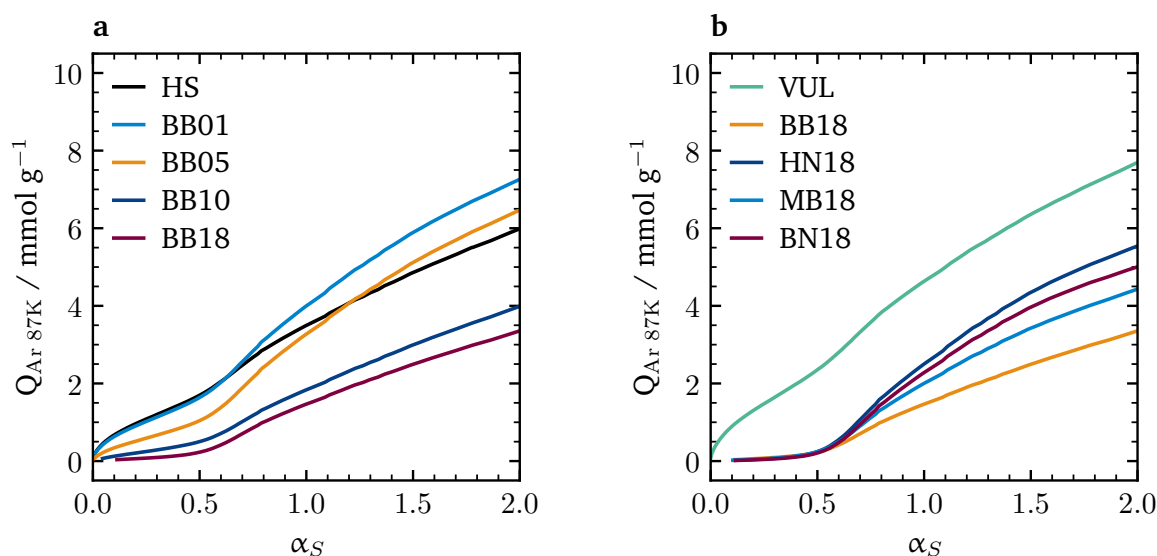


Abbildung 8.7.: a) und b) α_S -Auftragungen der der Isothermen aus Abbildung 8.6a und 8.6b unter Verwendung der Isotherme eines unporösen amorphen Kohlenstoffs [272] als Referenz.

Wie bereits bei der im vorherigen Kapitel beschriebenen IC-Variation von CLs können auch für die SCILL Pulver keine PSDs aus den Isothermen bestimmt werden. Die verfügbaren DFT-Modelle sind wie zuvor im Fall der CLs (siehe Abschnitt 8.1.2 und C) nicht in der Lage die Isothermen in hinreichender Form abzubilden. Auch in einem weiter gefassten Vergleich ähnelt sich das Verhalten der IL-Beladungsvariation und die Ionomer-Beladungsvariation stark. Beide unterdrücken die gemessene Ultramikroporosität und für beide lässt sich eine ähnliche Annahme über den zugrunde liegenden Mechanismus treffen (siehe Abschnitt 8.1.2 sowie Abbildung 2.12b). Besonders interessant ist daneben der Effekt geringer IL-Beladungen auf das Volumen größerer Poren. Da es sich um externe Porosität

innerhalb von Agglomeraten handelt, ist von einer Beeinflussung des Agglomerationsverhaltens durch geringe Mengen IL auszugehen, wobei dieser Effekt bei höheren Beladungen ($>5\%$) durch einen negativen Einfluss kompensiert werden müsste. Auch wenn hier diese postulierten Effekte nicht weiter aufgeklärt werden können, geben die gemessenen Isothermen doch einen deutlichen Hinweis darauf, dass sich die IL auf die sich bildende Porenstruktur des Rußes bereits in geringen Mengen auswirkt, vermutlich bereits bei $<1\%$.

Abbildung 8.8a zeigt zusammenfassend die ermittelten BET-Oberflächen bezogen auf die Masse an beschichteter Probe und auf die Masse an Ruß in der Probe. Daneben wurde aus den Isothermen entsprechend der Gurvich Regel [267] Porenvolumina berechnet. Aufgrund der für die Proben beobachteten Isothermenform, die einen starken Anstieg zu einem Relativdruck von 1.0 zeigt, ist diese nicht auf die jeweils höchste Aufnahme anwendbar. Stattdessen wird die adsorbierte Menge bei einem Relativdruck von 0.85 verwendet, die vor dem entsprechenden Onset liegt. Die so gewonnen spezifischen Porenvolumina repräsentieren daher nicht das gesamte Porenvolumen der Proben, beinhalten aber effektiv alle Mikroporen sowie den Großteil der Mesoporen. Für die BET-Oberflächen zeigt sich dabei ein klarer Trend: mit steigender Beladung sinkt die ermittelte Oberfläche, ausgenommen hiervon ist lediglich BB01. Dabei sinkt die Oberfläche für BB deutlich stärker als für die übrigen ILs. Wird allerdings auf die Masse an Ruß normiert, zeigt sich ein etwas anderes Bild. Zunächst ergibt sich durch die Normierung das VUL und HS in etwa die gleiche Oberfläche aufweisen, jene von HS ist dabei weiterhin etwas kleiner. Daher kann ein möglicher Beitrag der 3 nm großen Pt-MNPs zur Gesamtoberfläche effektiv vernachlässigt werden. BB05, BN18 und HN18 zeigen nach der Normierung die gleiche SSA wie VUL und HS, während für BB01 sogar eine größere normierte BET-SSA gemessen wird als für VUL. Für BB10 und BB18 hingegen ergeben sich sowohl mit als auch ohne Normierung näherungsweise die gleichen spezifischen Oberflächen. Die deutliche Erhöhung des IL-Gehalts von BB10 zu BB18 scheint sich daher nicht stark auf die effektive spezifische Oberfläche auszuwirken.

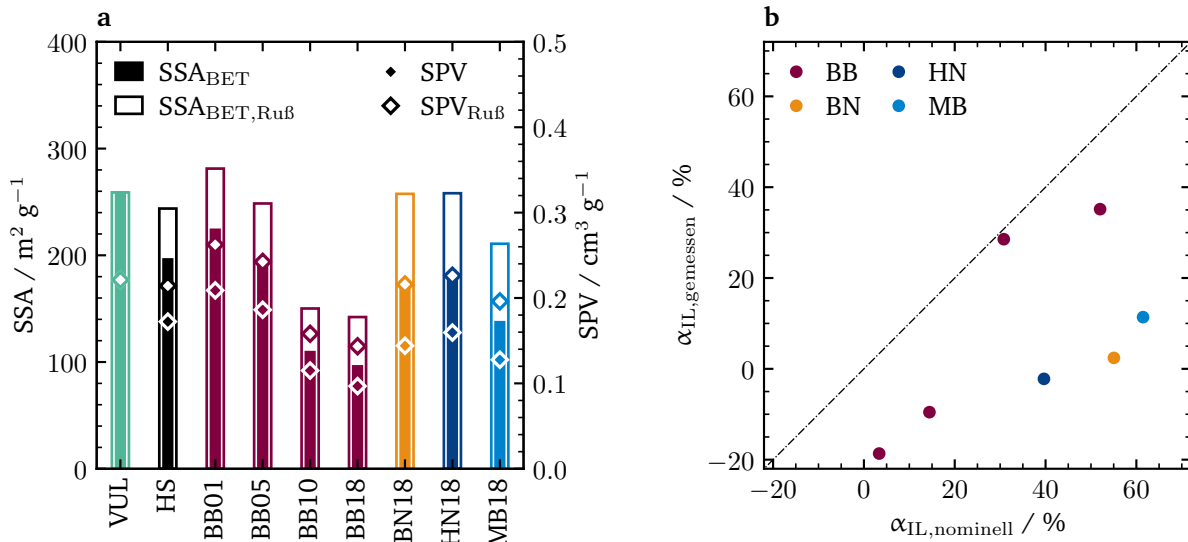


Abbildung 8.8.: Mittels BET ermittelte spezifische Oberflächen (SSA) normiert auf die Probenmasse und Masse an unbeschichteten Trägermaterial. b) Auftragung der nominellen α_{ILs} gegenüber gemessenen α_{ILs} der SCILL-Proben.

Für die ebenfalls in Abbildung 8.8a gezeigten spezifischen Porenvolumina ergeben sich grundsätzlich die gleichen Trends wie für die BET-Oberflächen. Normierung auf die Masse an Ruß erzielt auch für diese eine gute Übereinstimmung zwischen VUL und HS. Im Gegensatz zur BET-Oberfläche zeigen nun neben BB01 auch BB05 und HN18 nach Normierung ein größeres Porenvolumen als der unbeschichtete Träger. Aus den ermittelten Porenvolumina können in Anlehnung an Zhang et al. [14] nominelle und gemessene α_{ILs} ermittelt werden. Für die hier untersuchten Proben weichen beide allerdings deutlich voneinander ab. Da BB01, BB05 sowie HN18 größere Porenvolumina zeigen als der unbeschichtete Träger, ergeben sich für diese Proben zudem negative Porenfüllgrade. Die gemessenen Porenfüllgrade zeigen gegenüber den erwarteten nominellen α_{ILs} zwischen 20 %- und 30 %-Punkte kleinere Werte. Unter der Voraussetzung, dass die übrigen getroffenen Annahmen bestehen, kann diese Abweichung entweder durch eine Kompression der IL innerhalb der Poren oder durch eine Aufweitung der Poren des Trägermaterials erklärt werden. Eine Kompression der IL-Phase um bis zu 30 % ist dabei nicht zu erwarten. Aufgrund der Wechselwirkung einer Monolage mit der Oberfläche, sowie Packungseffekten der Ionen in Poren ähnlicher Größenordnung, sind Abweichungen der Dichte einer immobilisierten IL zur Bulkdicke zwar zu erwarten, allerdings nicht im beobachteten Ausmaß. Zudem ist davon auszugehen, dass diese eher zu einer effektiven Verringerung der Dichte führen würden. In Anbetracht des Aufbaus sowie der Art und Weise der Ausbildung von Porosität in Rußen (vgl. Abschnitt 2.2.2), liegt die Vermutung daher nahe, dass sich die IL während des Imprägnierens vielmehr auf die Agglomeration der Ruß-Aggregate auswirkt. Somit beeinflusst die IL die Bildung des Porensystems, in das sie eingeschlossen wird, was die hier beobachteten Abweichungen erklären kann. In Anbetracht dessen ist allerdings von einer Berechnung und Verwendung des Porenfüllgrades für diesen Proben typ abzugehen, da der Porenfüllgrad seine direkte physikalische Bedeutung, als Korrelation zum verfüllten Volumen, verliert.

8.2.2. CO-Chemisorption

Die Gas-Zugänglichkeit der Platinoberfläche der SCILL-Pulver wurde mittels CO-Chemisorption untersucht. Abbildung 8.9a zeigt die ermittelten totalen Platinoberflächen ($SSA_{Pt,total}$) und bei 193 K ($SSA_{Pt,193K}$) gemessenen Platinoberflächen, sowie die daraus berechneten Bedeckungsgrade. In Abbildung 8.9b ist daneben eine Auftragung des Bedeckungsgrades gegenüber den mittels XRF bestimmten IL-Beladungen abgebildet. VUL wurde zwar ebenfalls untersucht, da für beide Temperaturen aber keine Aufnahme von CO nachgewiesen werden konnte, findet es sich nicht in der Abbildung. Während sich BN18 gut in die Reihe der BB-Variation einfügt, weichen HN18 und MB18 ab. HN18 zeigt eine im Vergleich zum ermittelten IL-Gehalt deutlich stärkere Blockierung der Gesamt-Oberfläche. MB18 hingegen zeigt trotz des im Vergleich höchsten IL-Gehalt eine unerwartet hohe Gesamt-Oberfläche und eine um ca. 15 %-Punkte geringere Bedeckung der aktiven Metalloberfläche.

Im Kontext der zuvor beschriebenen Untersuchung der Textur der Proben ist der für BB01 beobachtete Bedeckungsgrad $<0\%$ sowie die gegenüber HS insgesamt größere Pt-Oberfläche erwartet, da für diese auch eine größere BET-Oberfläche gemessen wurde. Gleichzeitig stimmen die beobachtete CO-Aufnahme von BN18, MB18 und HN18 nicht mit der zuvor ermittelten Textur überein. Alle drei Proben zeigen größere BET-Oberflächen als B10 und BB18. Daher wären auch gegenüber diesen geringere Bedeckungsgrade oder zumindest höhere Pt-Oberflächen zu erwarten gewesen, was jedoch nicht beobachtet wurde. Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Diskrepanz könnte in Unterschieden bei der Gasdurchlässigkeit der ILs oder Blockieren von Adsorptionsplätzen durch Koordination liegen.

8.2.3. Wasserdampf Adsorption

Abbildung 8.10a zeigt die gemessenen H_2O -Isothermen einer Beladungsvariation mit BB an HS, während in Abbildung 8.10b eine IL-Variation mit 18 Gew.% BN, HN und MB dargestellt ist. Zusätzlich ist zum

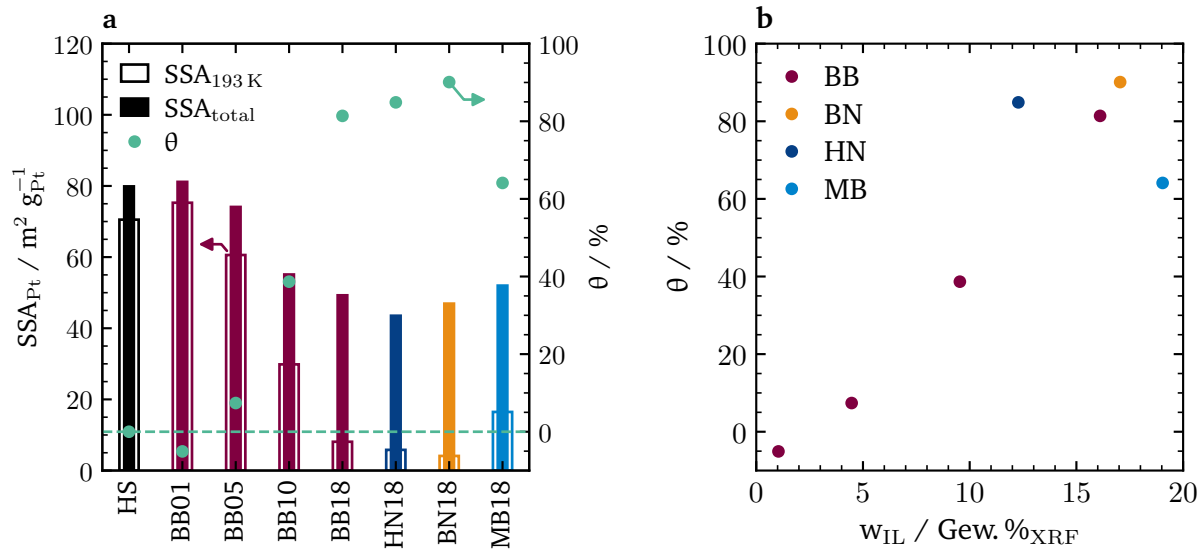


Abbildung 8.9.: a) mittels CO-Chemisorption ermittelte spezifische Metalloberflächen und aus diesen berechnete Bedeckungsgrade der SCILL Pulver und unbeschichtetem HS. b) Auftragung der in a) abgebildeten Bedeckungsgrade gegen die mittels XRF ermittelte IL-Beladung.

Vergleich in Abbildung 8.10b auch die H_2O -Isotherme des für HS verwendeten VUL aufgetragen. Letztere hebt sich sehr stark von den übrigen H_2O -Isothermen ab. VUL zeigt einen typischen Typ V Verlauf nach IUPAC [268], charakteristisch für schwache Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. Bedingt durch die hydrophobe Oberfläche eines Rußes ist dieser auch zu erwarten. Im Gegensatz dazu zeigen die anderen eher einen Typ II-V Hybrid, der nicht klar zugeordnet werden kann. Auch unterscheiden sich die Hysterese: Während sich Adsorption und Desorption für VUL unterschiedlich verhalten, zeigen diese bei HS- und den SCILL-Pulvern eher parallele Verläufe. Gleichzeitig ähneln sich alle anderen Isothermen sehr stark. Die Isothermenformen können durchweg als identisch bezeichnet werden und unterscheiden sich lediglich in ihrer maximalen Wasseraufnahme und der Ausprägung der Hysterese Unterschiede auf.

Abbildung 8.10c und 8.10d zeigen die H_2O -Isothermen aufgetragen nach der α_S -Methode unter Verwendung der H_2O -Isotherme von HS als Referenz. Hier zeigen sich die bereits zuvor beschriebenen Unterschiede respektive deren Fehlen. Für die SCILL Pulver ergeben sich vergleichsweise lineare Verläufe, die sich lediglich in ihrer jeweiligen Steigung unterscheiden, welche direkt mit der Beladung an IL korreliert. Bei der IL-Variation mit nominell 18 Gew.% zeigen sich nur geringe Unterschiede in den Steigungen, wohingegen VUL wiederum eine erheblich von den übrigen Verläufen abweichende Form zeigt. Abbildung 8.10e und 8.10f zeigen ebenfalls α_S -Auftragungen der gemessenen Isothermen. Im Gegensatz zu den Abbildungen 8.10c und 8.10d wird allerdings die H_2O -Isotherme von VUL als Referenz verwendet. Durch die geänderte Referenz zeigen sich anstatt linearer Verläufe für die SCILL Pulver und HS Isothermenformen von Typ II nach IUPAC [268]. In Anbetracht der zuvor beschriebenen Unterschiede zwischen HS und SCILL Pulvern auf der einen und VUL auf der anderen Seite ist von unterschiedlichen Mechanismen der Wasseradsorption bei diesen Proben auszugehen. Für VUL wird die für H_2O an Kohlenstoff erwartete Typ V Isotherme beobachtet, sowohl in direkter Auftragung als auch bei Verwendung von HS als Referenz. Diese ist charakteristisch für eine nicht-benetzende Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens. HS und die SCILL Pulver zeigen in der direkten Auftragung einen nur schwer einzuordnenden Verlauf, aufgetragen gegen VUL allerdings klar als Typ II

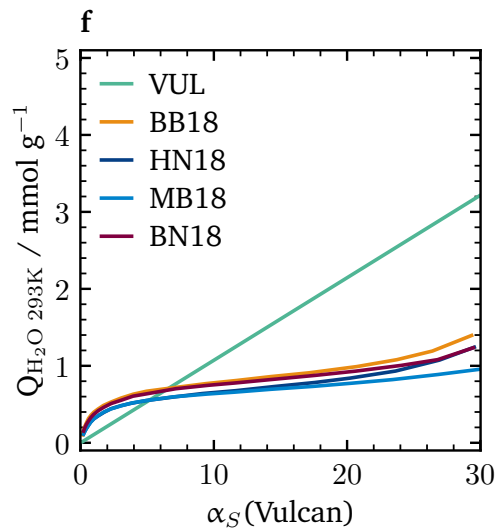
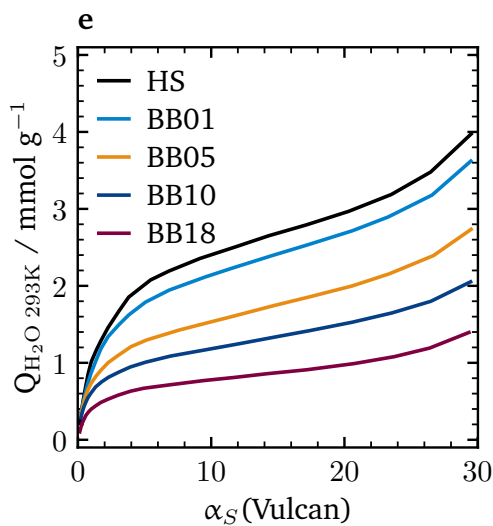
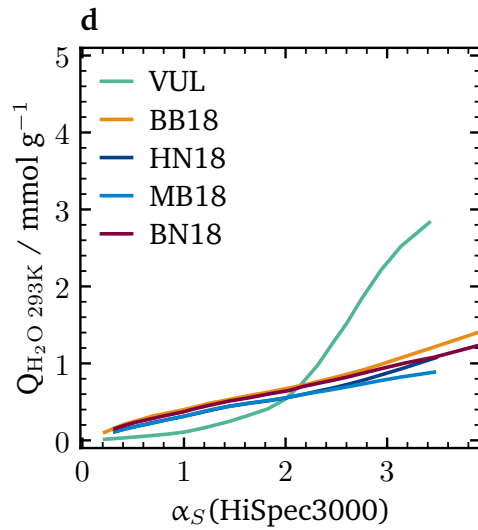
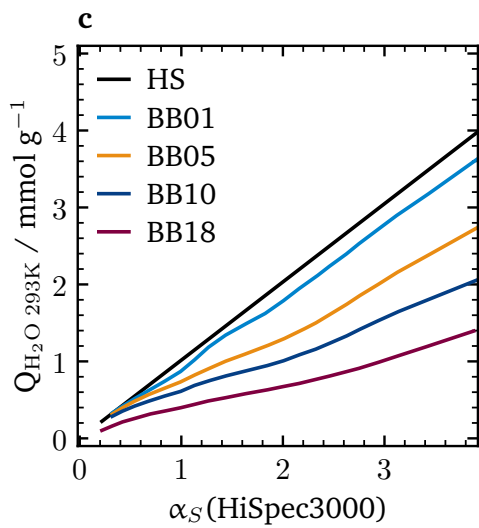
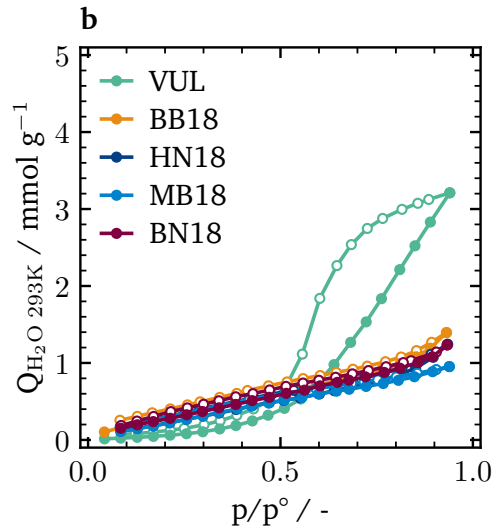
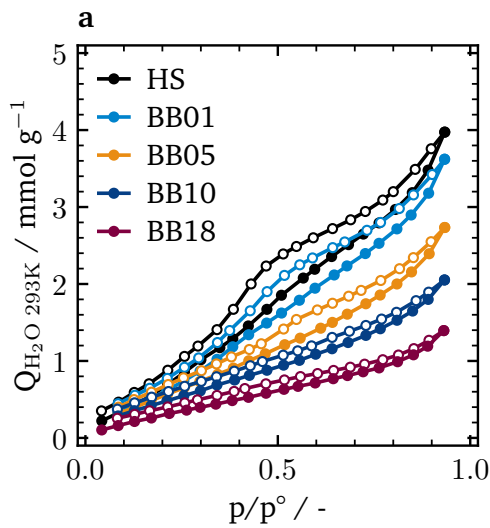


Abbildung 8.10.: Wasserdampfsorptions-Isothermen bei 298 K an SCILL Katalysator Pulvern, HS und VUL (a, b). Daneben sind α_S -Auftragungen dieser Isothermen unter Verwendung der HS-Isotherme (c, d) und der VUL-Isotherme (e, f) dargestellt.

zu klassifizierende Formen. Insofern kann angenommen werden, dass eine Auftragung der Isothermen gegen die Typ V-Isotherme von VUL den in HS und den SCILL Pulvern enthaltenen Typ V-Anteil in der α_S -Auftragung eliminiert, wodurch der überlagerte Typ II-Charakter sichtbar wird. Letzterer ist charakteristisch für eine benetzende Wechselwirkung an einem unporösen Substrat.

Aus den Isothermen und α_S -Auftragungen ergibt sich für VUL eine für Ruß erwartete, hydrophobe Oberfläche. Für HS wird diese Eigenschaft scheinbar durch die dichte Besetzung der Oberfläche mit Pt-MNP von einer hydrophilen Wechselwirkung überlagert. Im Kontext der Ar-Isothermen können Einflüsse durch unterschiedliche Porengrößen und Oberflächen ausgeschlossen werden. Aufgrund der Verwendung fluorierter Anionen und somit hydrophober ILs, wird für die untersuchten SCILL Katalysatoren ein eher zu VUL vergleichbares Verhalten oder zumindest gegenüber HS hydrophoberes Verhalten erwartet. Ein solcher die Hydrophobizität erhöhender Effekt wurde in der Literatur bereits makroskopisch mittels Kontaktwinkelmessung nachgewiesen und konnte dort zu Unterschieden in katalytischen Untersuchungen korreliert werden [92, 198]. Die gemessenen Wasserdampfisothermen der SCILL Katalysatoren zeigen ein zu HS vergleichbares Verhalten, wobei sich mit zunehmender Beladung die maximal aufgenommene Menge reduziert. Allerdings zeigt die Isothermen-Form, ausgenommen der abnehmenden Hysterese, nahezu keine Änderung. Im Vergleich zwischen unbeschichtetem Katalysator und Trägermaterial ist dies letztendlich dahingehend zu deuten, als dass die Beschichtung mit IL keinerlei Einfluss auf die Wechselwirkung der Katalysatoren mit Wasserdampf zeigt. Wasserdampfsorption und Kontaktwinkelmessung stehen an dieser Stelle allerdings nur in scheinbarem Widerspruch, da sich beide Messmethoden grundsätzlich unterscheiden und ihnen nicht die gleiche Definition von Hydrophobizität zu Grunde liegt. Während es sich bei der Adsorptionsmessung um die Abscheidung aus der Dampfphase handelt, erfassen Kontaktwinkelmessungen zusätzlich auch die Textur der Oberfläche. Diese kann ebenfalls stark hydrophob wirken. Zusammen ergeben beide Methoden daher ein umfänglicheres Bild der Wechselwirkung der untersuchten Proben mit Wasser.

8.2.4. Bestimmung der Verteilung der ionischen Flüssigkeit auf SCILL-Katalysator-Pulvern

Abbildung 8.11 zeigt HAADF-Übersichtsbilder, Verteilungsbilder der C K α -, S K α -, N K α - und F K α -Linien sowie das aus diesen berechnete ζ -Verteilungsbild. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Verteilungen sind diese jeweils für alle Proben gleich skaliert. Die erste Zeile zeigt den unbeschichteten HS. Für diesen sind die Verteilungen an Kohlenstoff und Schwefel wie erwartet effektiv deckungsgleich, da der als Trägermaterial verwendete Ruß geringe Mengen Schwefel enthält. Der Median der ζ -Verteilung liegt bei 0.97.

Die letzte Zeile in Abbildung 8.11 zeigt mit BB18 die Probe mit höchstem IL-Gehalt. Im Gegensatz zu HS können für diese Probe Stickstoff und Fluor klar nachgewiesen werden. Die Verteilungen von Schwefel, Stickstoff und Fluor unterscheiden sich dabei merklich von der Kohlenstoffverteilung. Der Median der ζ -Verteilung liegt bei 0.72. Beide Beobachtungen zeigen klar die Anwesenheit von IL auf der Probe an, wobei diese eine vorwiegend homogene Verteilung über den untersuchten Partikel annimmt. Einzig mittig ist in der ζ -Verteilung ein etwas reduzierter Gehalt an IL zu erkennen. Unter Annahme einer einheitlichen Schichtdicke der IL-Phase und Abgleich mit der Kohlenstoffverteilung kann dies aber ebenso durch das an dieser Stelle deutlich dickere Katalysatoraggregat erklärt werden.

Die Verteilungen von BB01, BB05 und BB10 zeigen Median-Werte der ζ -Verteilung von 0.75, 0.78 sowie 0.66. Für BB10 wird damit im direkten Vergleich der Proben sogar ein höherer IL-Gehalt impliziert als für BB18. Ein Blick auf die HAADF Bilder sowie die Kohlenstoffverteilung erlaubt aber auch hier eine Erklärung dieses Befunds durch die Dicke der untersuchten Katalysatoraggregate. Bei BB10 wurde ein im Vergleich zu BB18 deutlich dünneres Katalysatoraggregat untersucht, wodurch der niedrigere Bulkgehalt an IL für die BB10 Probe im direkten Vergleich der Aggregate ausgeglichen werden kann.

Bei Betrachtung der Reihe HS, BB01, BB05, BB18 und BB10 fällt auf, dass mit steigendem IL-Gehalt der untersuchten Aggregate die Unterschiede zwischen C K α - und S K α -Verteilung wie erwartet zunehmen. Anzumerken ist dabei auch, dass Schwefel, Stickstoff und Fluor in keinem Fall die exakt gleiche Verteilung zeigen. Da die ζ -Verteilung allerdings dennoch deutlich zur Kohlenstoffverteilung korreliert, zeigt sich erneut, dass die ζ -Verteilung ein deutliches Bias des im Ruß enthaltenen Schwefels aufweist. Es muss daher erneut hervorgehoben werden, dass sich diese nur zur Differenzierung zwischen Komponenten mit deutlichen Unterschieden der Zusammensetzung eignet, nicht zur quantitativen Beschreibung einer IL-Verteilung auf der Oberfläche des Rußes. Gleichzeitig zeigen die hier abgebildeten Verteilungen aber auch, dass keine zweite distinktive Zusammensetzung in den untersuchten Proben vorliegt, sodass angenommen werden kann, dass die immobilisierte IL im Rahmen der Messauflösung homogen auf der Oberfläche verteilt vorliegt.

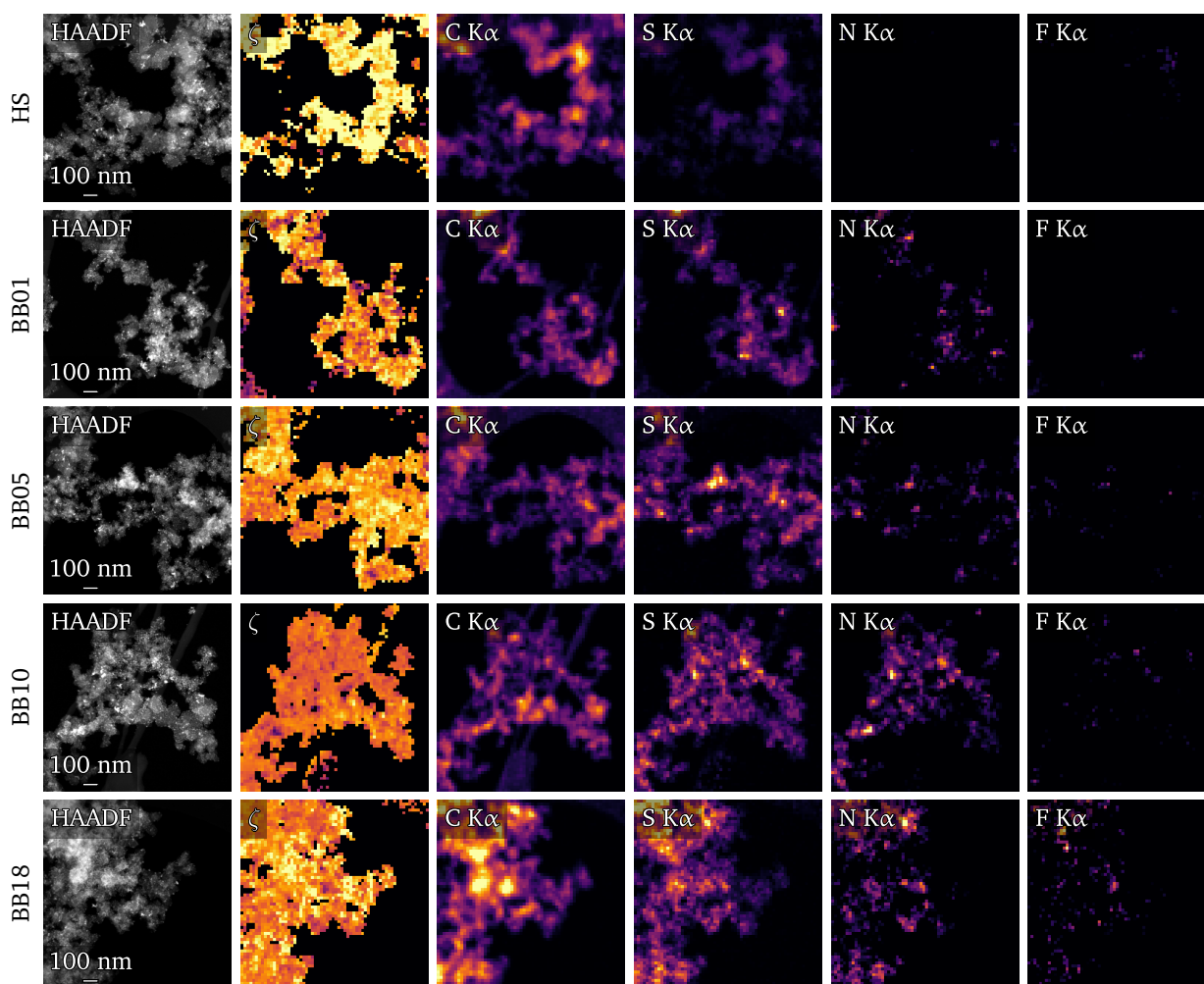


Abbildung 8.11.: STEM-EDS SI von Proben einer IL-Beladungsvariation von BB auf HS von 0 Gew.% bis nominell 18 Gew.%. Abgebildet in der ersten Spalte sind die HAADF-Bilder, in der zweiten Spalte die berechneten zweidimensionalen ζ -Verteilungen und in den Spalten 3-6 die entsprechenden Verteilungen der C K α -, S K α -, N K α - und F K α -Linien.

8.3. Einfluss von SCILL auf die Struktur gesprühter Katalysatorschichten

Erste von Katharina Jeschonek mit SCILL-MEAs durchgeführte Messungen zeigten einen deutlichen Einfluss der verwendeten IL und deren Beladung im Vergleich zu unbeschichteten Systemen. Die beobachteten Effekte unterscheiden sich dabei jedoch von vorausgegangenen RDE-Studien. Zur Untersuchung des Einflusses der Anwesenheit von IL in Katalysator-tinten auf die daraus gesprühten Schichten wurden daher erste Vorversuche in Form von STEM-Messungen durchgeführt. Es wurden sechs unterschiedliche Tinten untersucht, wobei drei ILs (MB, BN und BB) in jeweils zwei Beladungen (5 Gew.% und 20 Gew.%) eingesetzt wurden. Die Tinten enthielten dabei jeweils die gleiche absolute Masse an Platin, sodass MEAs mit einer Platinbeladung von 0.2 mg cm^{-2} und einem IC von 0.54 erstellt wurden.

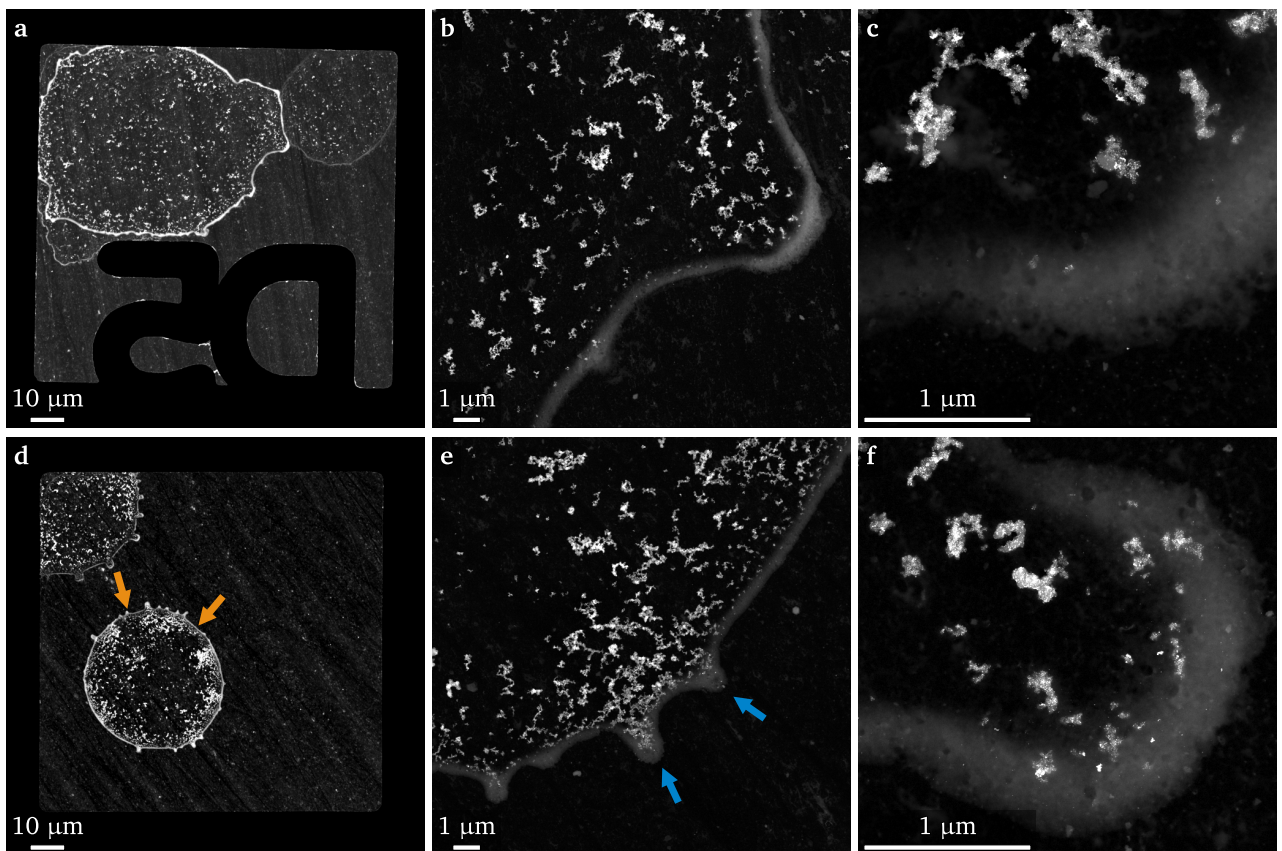


Abbildung 8.12.: Kaffering-Strukturen in drei Vergrößerungen von mit 5 Gew.% (BN05, a-c) und 20 Gew.% (BN20, d-f) BN beladenem HS. Blaue Pfeile in e) markieren Ausstülpungen des NAFION™-Rings. Orange Pfeile in d) heben dagegen Ausdünnungen des inneren Agglomerat-Rings.

Abbildung 8.12 zeigt eine Vergrößerungsserie der Beladungsvariation mit BN. BN05 zeigt sich als zerlaufene, eher unstrukturierte Tropfen. Es ist keine erhöhte Agglomeration der Katalysatorpartikel am Tropfenrand erkennbar. Beides unterscheidet sich klar von unbeschichtetem HS. BN20 zeigt zwar weiterhin die für HS beobachtete runde Form, allerdings sind Ausstülpungen des NAFION™-Rings nach außen erkennbar (*blaue Pfeile*) sowie Ausdünnungen der im Inneren zum Rand hin agglomerierten Katalysatorpartikel (*orange Pfeile*). Diese Ausstülpungen nach außen können auch für BN05 beobachtet werden, wobei sie hier nicht so definiert auftreten wie für BN20. Die erkennbaren Ausdünnungen gehen im Bild darauf zurück, dass sich an diesen Stellen die Katalysatorpartikel in umgekehrter Größenord-

nung ablagern: anstatt, dass sich wie beim unbeschichteten System größere Partikel näher am äußeren Rand anlagern und zunehmend Agglomerieren, werden hier die Katalysatorpartikel mit abnehmendem Abstand zum NAFION™-Ring zunehmend kleiner und feiner verteilt. Gerade diese ausdifferenzierte Verteilung unterscheidet BN20 deutlich von BN05, welches eine einheitliche Verteilung der Katalysatorpartikel innerhalb der Tropfen zeigt. Bei hohen Vergrößerungen sind für beide Proben Einschlüsse in den äußeren NAFION™-Ringen erkennbar. Allerdings war es bisher leider nicht möglich Entstehung oder Zusammensetzung dieser Einschlüsse eindeutig aufzuklären. EDS-Spektren unterscheiden sich nicht vom umgebenden NAFION™.

In Abbildung 8.13 ist eine vergleichbare Vergrößerungsserie von mit BB modifiziertem HS abgebildet. Hier zeigen sich für BB05 ähnliche Effekte wie sie für BN05 beobachtet wurden: unformigere Strukturen, Einschlüsse und Ausstülpungen im NAFION™. Letztere sind wie auch bei BN05 nicht so klar definiert, wie es für BN20 beobachtet wurde, dafür aber über den gesamten Ring verteilt, sodass eine Art Wellenmuster entsteht. BB20 unterscheidet sich dagegen deutlich von diesen drei Proben und zeigt sich sehr ähnlich zum unmodifizierten HS. Einzig ein leichtes Wellenmuster des NAFION™-Rings ist erkennbar.

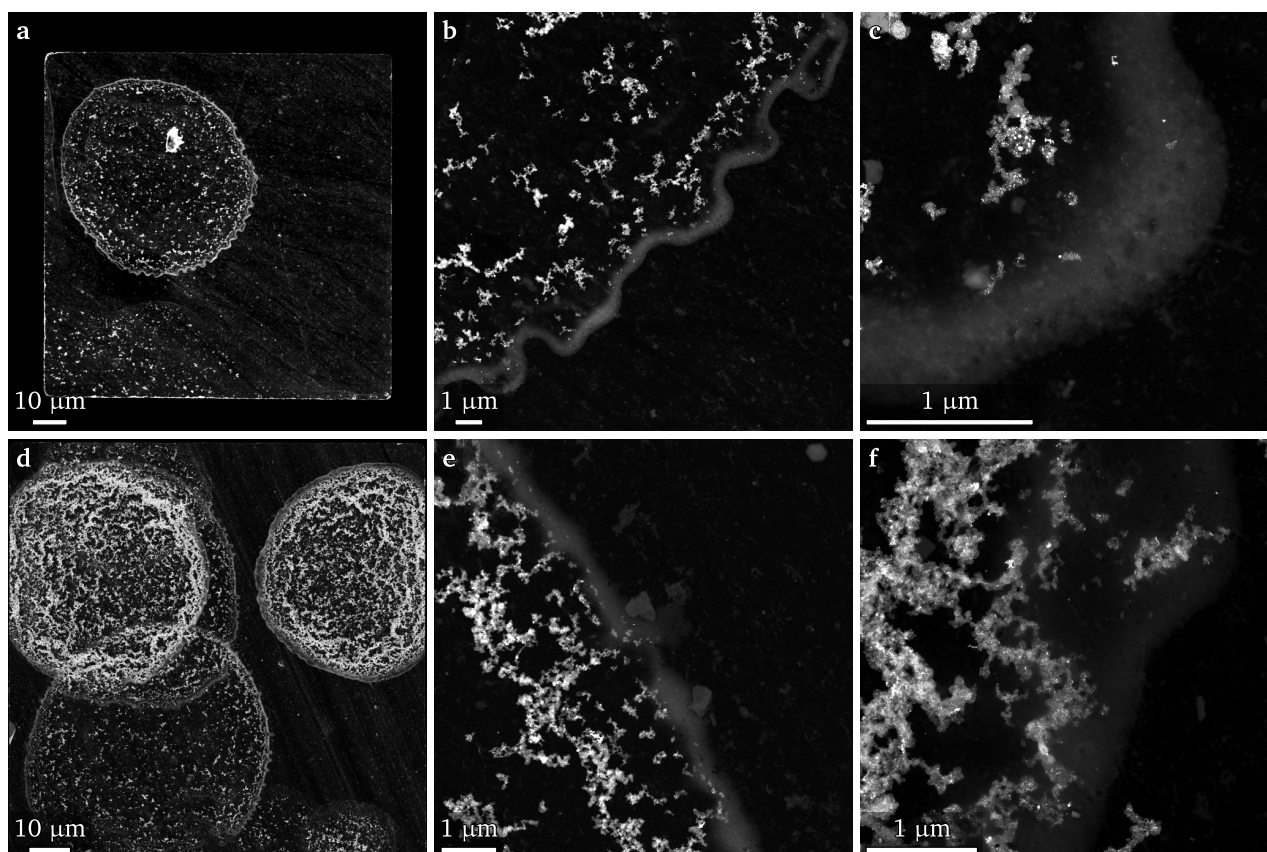


Abbildung 8.13.: Kaffeeing-Strukturen in drei Vergrößerungen von mit 5 Gew.% (BB05, a-c) und 20 Gew.% (BB20, d-f) BB beladenem HS.

Dargestellt in Abbildung 8.14 wird die dritte Vergrößerungsserie dieser Versuchsreihe, von mit MB modifiziertem Katalysator. Für MB20 zeigen sich die bereits zuvor beobachteten Wellenmuster im NAFION™-Ring. Entlang der Innenseite des NAFION™-Rings zeigt sich im Vergleich zu den anderen Proben eine kompaktere Agglomeration. Beide Phänomene treten hingegen nicht bei MB05 auf. Hier zeigt sich wie bereits bei BN05 eine sehr homogene Verteilung der Katalysatorpartikel, ohne erkennbare Agglomeration nahe am NAFION™-Ring. Ein Wellenmuster ist ebenfalls nicht erkennbar. Dafür zeigen sich Ausstülpungen des NAFION™-Rings, die sich allerdings deutlich von den für BN und BB beobachteten unterscheiden. Bei MB05 bewegt sich nicht die Ringstruktur als Ganzes in einer geschlossenen Schleife nach außen, sondern zeigen sich eher spitz und flach zulaufende Ausbrüche. Diese zeigen sich an der Innenseite des NAFION™ als leichte Delle und sind vollständig gefüllt. Daneben treten auch die bereits für andere Proben beschriebenen Einschlüsse im NAFION™ (*orange Pfeile*) auf, wobei sie hier klarer begrenzt wirken und eine Interpretation als Gasblasen nahe liegt. In b) zeigen sich innerhalb des Rings zudem feine NAFION™-Bänder (*blaue Pfeile*), die so bei den anderen Proben nicht beobachtet werden konnten.

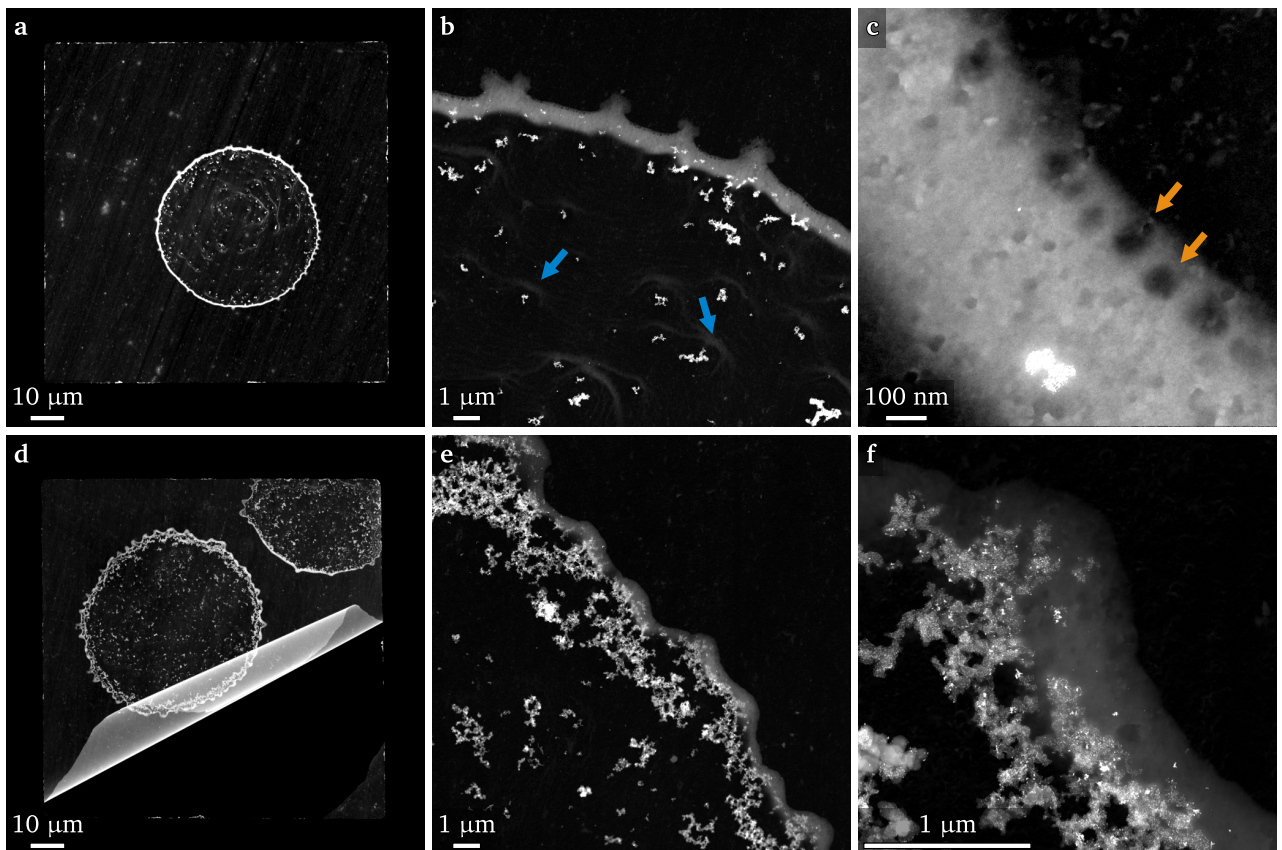


Abbildung 8.14.: Kaffeeering-Strukturen in drei Vergrößerungen von mit 5 Gew.% (MB05, a-c) und 20 Gew.% (MB20, d-f) MB beladenem HS. Blaue Pfeile in b) zeigen auf feine NAFION™-Bänder im inneren der Kaffeeering-Strukturen. Die orangenen Pfeile in c) markieren Einschlüsse im äußeren NAFION™-Ring.

Für diese Proben war es nicht in sinnvoller Weise möglich die Größenverteilungen der Tropfen zu bestimmen, wie für die IC-Verteilung durchgeführt wurde (vgl. Abschnitt 8.1). Dies lag zum an einer geringeren verwendbaren Probenfläche aufgrund höherer Beschädigungen und an der gleichzeitig höheren benötigten Zahl an Tropfen durch deren stärker variierenden Strukturen.

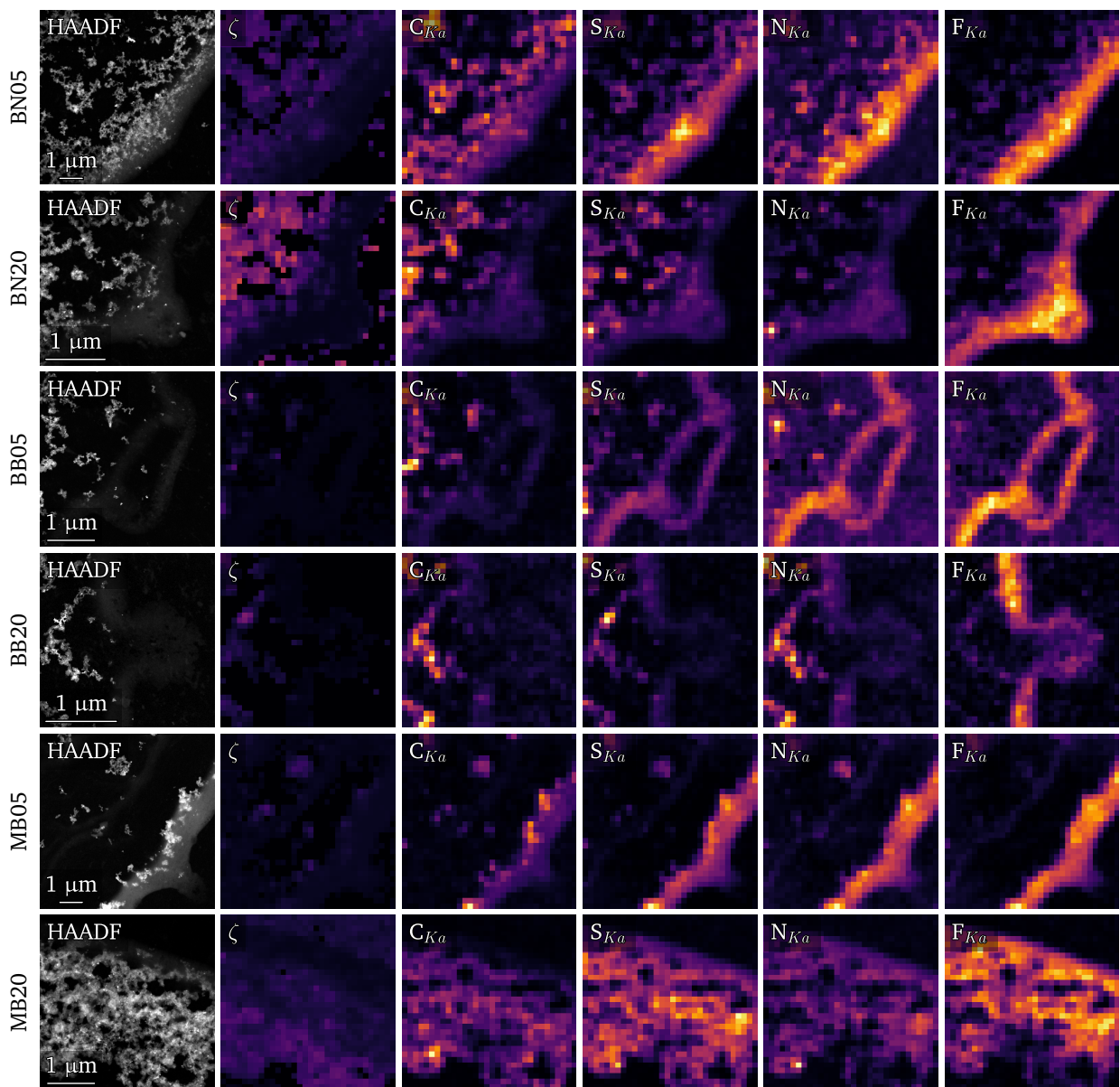


Abbildung 8.15.: STEM-EDS SI von Proben einer SCILL-MEA-Variation bei der drei ILs (BB, BN und MB) mit jeweils 5 Gew.% und 20 Gew.% Beladung. Abgebildet in der ersten Spalte sind die HAADF-Bilder, in der zweiten Spalte die berechneten zweidimensionalen ζ -Verteilungen und in den Spalten 3-6 die entsprechenden Verteilungen der C $K\alpha$ -, S $K\alpha$ -, N $K\alpha$ - und F $K\alpha$ -Linien.

Die präparierten CL-Proben wurden auch mittels STEM-EDS untersucht. Abbildung 8.15 zeigt die entsprechenden Übersichtsbilder, ζ -Verteilungen, sowie Intensitätsverteilungen der C K α , S K α , N K α und F K α Linien. Dabei ist kein direkter Nachweis einer reinen ILs-Verteilung möglich. Die ζ -Werte bewegen sich vorwiegend im Bereich <0.20 und sind damit NAFION™ oder einer NAFION™-IL-Mischphase zuzuordnen (vgl. Abschnitt 6.2.1). Da auf allen Proben Stickstoff nachgewiesen wurde, ist letztere wahrscheinlicher. Der Vergleich der ζ -Verteilungen (Abbildung 8.16) unterstützt diese Vermutung: die Verteilung von Proben mit höherem IL-Gehalt sind zu höheren ζ -Werten verschoben und deutlich verbreitert. Dies entspricht einem höheren IL-Gehalt einer hypothetischen Mischphase. Durch diese Veränderung bei Erhöhung der IL-Beladung kann indirekt deren Anwesenheit nachgewiesen werden, auch wenn eine räumlich aufgelöste Bestimmung in diesem Fall nicht möglich ist. Für BN20 werden daneben ζ -Werte größer 0.4 erreicht, was auf eine einsetzende Ausbildung einer reinen BN-Phase deuten könnte.

Ein interessantes Detail der spektralen Bilder liegt in der Untersuchung der NAFION™ Ausstülpungen von BB20 und BN20. Hier zeigt sich in den Fluor-Verteilungen deutlich, dass sich diese für beide Proben grundlegend unterscheiden: während die Ausstülpung bei BB20 mit einer Ausdünnung des NAFION™ einhergeht, handelt es sich bei BN20 im Gegenteil um die dicksten Stellen des NAFION™-Rings. Vorstellbar ist, dass sich bei BN20 die Ausstülpung in Form eines kleinen Tropfens ausbildet, während es sich bei BB20 eher um eine Art Bruch im NAFION™-Ring während des Trocknungsvorgangs handelt. Dieses Detail ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die IL die Oberflächenspannung des trocknenden Tropfens entscheidend beeinflusst.

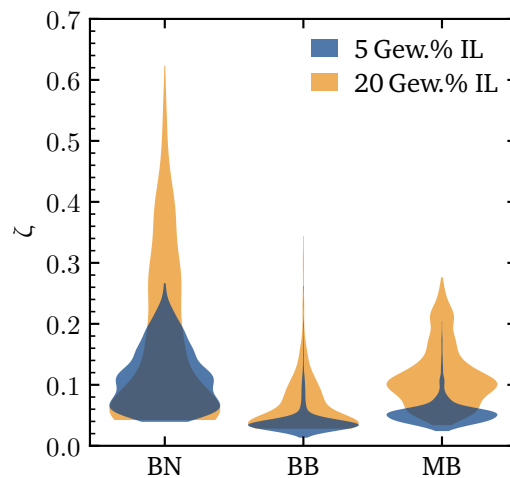


Abbildung 8.16.: Violinplot der ζ -Verteilungen der untersuchten sprüh-präparierten SCILL-Proben mit unterschiedlichen ILs und IL-Beladungen.

Abbildung 8.17 zeigt die durch Katharina Jeschonek ermittelten Leistungsdaten der entsprechenden MEAs. Vermessen wurden diese in Luft. In Abbildung 8.17a sind die Polarisationskurven abgebildet, während Abbildung 8.17b die daraus berechneten Leistungsdichten zeigt. Die untersuchten Proben liegen in einem zu HS vergleichbaren Bereich und zeigen die gleichen Verläufe. Im hohen Stromdichtebereich zeigen BB20, BB05 und MB05 Störungen in den Polarisationskurven. Dass sich die Polarisationskurven trotz des zuvor beschriebenen, starken Einflusses der 20 Gew.% IL auf die Ausbildung der Struktur der NAFION™-Phase kaum von jener des unmodifizierten HS unterscheiden ist unerwartet.

Im Vergleich der mit 20 Gew.% IL beladenen Proben gegenüber 5 Gew.% zeigen sich durchweg bessere Leistungswerte bei höheren Beladungen, wobei dieser Unterschied für MB sehr klein ausfällt. Innerhalb der 5 Gew.%-Reihe passt dieses Verhalten zu den beobachteten Unterschieden in der Strukturierung der Tropfen: im Gegensatz zu MB05 zeigen sich BN05 und BB05 als geringer agglomeriert, wobei für MB05 auch innerhalb der Tropfen NAFION™-Bänder zu erkennen sind. Daher ist für MB05 eine potenziell bessere Leitfähigkeit gegenüber BN05 und BB05 zu erwarten, was sich an den Polarisationskurven auch beobachten lässt. Darüber hinaus werden für MB05 sehr runde Tropfen beobachtet, die unbeschichtetem HS am ähnlichsten sind. MB05 ist in dieser Hinsicht auch den 20 Gew.%-Proben ähnlicher als den übrigen 5 Gew.%-Proben.

Diese letzte Beobachtung stellt auch einen Erklärungsansatz für die geringen Unterschiede in den Leistungsdaten gegenüber unbeschichtetem HS dar. Scheinbar haben die beobachteten "Ausfransungen" der NAFION™-Ringe keinen starken Einfluss auf die Leistung der erhaltenen MEAs, wohingegen das bei BB05 und BN05 veränderte Agglomerationsverhalten der Katalysatorpartikel einen ausgeprägten, negativen Effekt zeigt. Damit wäre der stärkste Effekt der IL in den untersuchten SCILL-MEAs auf die Modifizierung des Agglomerationsverhaltens zurückzuführen und damit Teil des Fertigungsprozesses, ohne direkten Einfluss auf den eigentlichen katalytischen Prozess. Um diese Vermutung zu unterstützen wäre eine Untersuchung der SCILL-MEAs mittels Physisorption (vgl. Abschnitt 8.1.2) sinnvoll, diese waren für diese Messreihe allerdings aufgrund des damit verbundenen Aufwands der Fertigung ausreichender Probenmengen nicht durchführbar. Es ist daher nicht abschließend zu klären, wie groß der Effekt der IL-Beladung auf die dreidimensionale Struktur der gefertigten MEAs ist, auch wenn es hierfür deutliche Hinweise gibt.

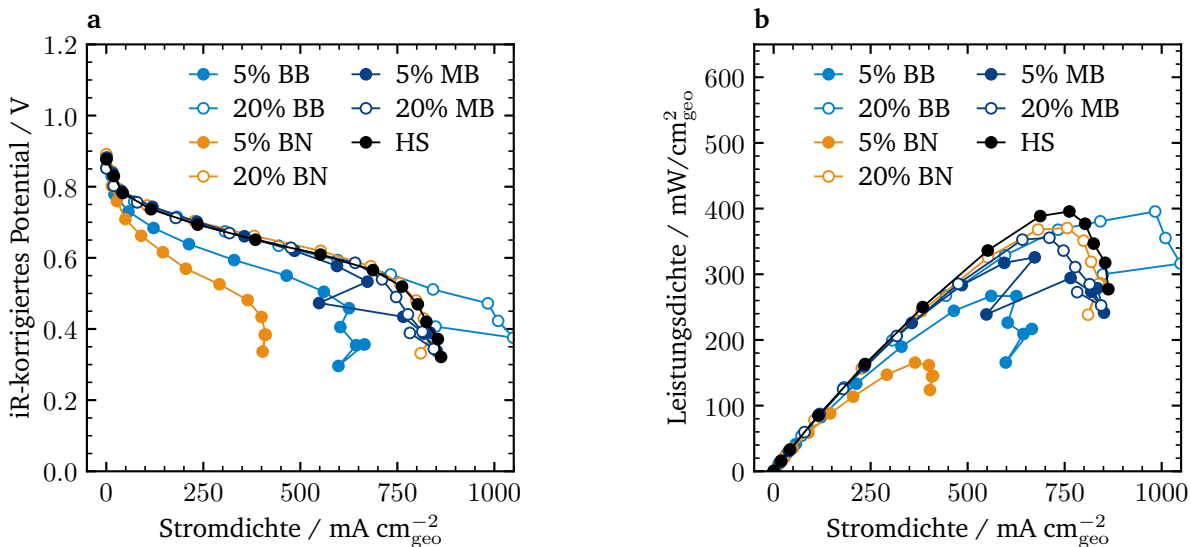


Abbildung 8.17.: Polarisationskurven (a) und Leistungsdichten (b) einer Beladungsvariation mit IL, wobei BB, BN und MB mit je 5 und 10 Gew.% eingesetzt wurden. Daneben sind zum Vergleich die Daten einer IL-freien MEA abgebildet.

Im Kontext der bereits zuvor beschriebenen Auswirkungen auf die getrockneten Strukturen wird deutlich, dass komplexe Wechselwirkungen zwischen IL, NAFION™, Katalysator und dem verwendeten Dispersionsmedium auftreten. Während die mit MB versetzte Tinten unabhängig ihres IL-Gehalts weiterhin runde Strukturen ausbildet, sorgen 5 Gew.% BB und BN für unförmige Strukturen. Diese unförmigen Strukturen korrelieren dabei mit einer Abnahme der Leistung der gefertigten MEAs. Der Befund, dass für alle SCILL-Proben ein deutlicher Einfluss auf die NAFION™-Abscheidung beobachtet

werden weist auf starke Wechselwirkungen zwischen IL und NAFION™ hin. Ihre chemische Ähnlichkeit, sowie dass es sich dabei um Wechselwirkungen zwischen Ionen und einem Ionomer handelt, legen diese Vermutung ebenfalls nahe. Erste Veröffentlichungen zur Modifizierung von Ionomeren mit IL [313–318] unterstützen diese Hypothese. Die IL-Zugabe wirkt sich daneben auch auf die Verteilung und Agglomeration der Katalysatorpartikel innerhalb der getrockneten Tropfen aus, wie es vor allem für BN20 beobachtet wird. Mit Blick auf die bereits ausführlich untersuchten Einflüsse der Zusammensetzung IL-freier Tinten auf die Struktur und Leistung von MEAs (siehe Abschnitt 2.2.2 und 8.1), ist von einer Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften einer MEA zu erwarten. Die Untersuchten SCILL-MEAs zeigen hierbei jedoch nur einen geringen Effekt, sofern weiterhin runde Strukturen gebildet werden, bei denen die Katalysatorpartikel nahe der Ringstruktur agglomerieren. Sind in den Tropfenbildern hingegen Auswirkungen auf die Katalysator-Agglomeration zu erkennen, wie für von BN05 und BB05 beobachtet, zeigt sich ein deutlicher Effekt auf die Leistung einer MEA. Dabei zeigten bereits Untersuchungen an SCILL-Pulvern, dass die IL auch ohne Ionomer messbaren Einfluss auf die Agglomeration und die entstehende Porenstruktur nimmt (siehe Abschnitt 8.2).

Die Leistung einer MEA wird vor allem durch ihre innere Struktur in Form von Massentransportwiderständen limitiert. Daher müssen die in RDE-Messungen beobachteten Leistungssteigerungen für SCILL Katalysatoren nicht zwingend in einem MEA-Teststand beobachtet werden können. Im denkbar ungünstigsten Fall würde eine IL-Beschichtung zwar die Aktivität der Katalysatorpartikel verbessern, aber durch negativen Einfluss auf die Strukturierung diesen positiven Effekt durch eine gesteigerte Massentransportlimitierung überkompensieren. Es stellt sich daher abschließend die Frage, welche Eigenschaften der Katalysatorfarbe im Speziellen durch Zugabe einer IL verändert werden. Denkbar sind vor allem Viskosität, Zeta-Potential, Oberflächenspannung und pH-Wert, deren Einfluss auf IL-freie Tinten bisher auch nicht vollständig geklärt ist.

9. Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit lag in der Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Untersuchung des Einflusses ionischer Flüssigkeiten (IL) auf die Katalysatorschichten (CL) einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEMFC). Das in diesem Zuge zu entwerfende analytische Konzept sollte es dabei ermöglichen, die räumliche Verteilung einer IL neben der des Ionomers auf der Längenskala der Katalysatorpartikel zu untersuchen. Die so gewonnenen Strukturdaten sollten dann, zusammen mit Bulk-Struktur-Charakterisierung, zur Interpretation von durch Katharina Jeschonek erhobene Leistungsdaten genutzt werden. Ein besonderer Fokus lag daher auch auf der Probennahme und -präparation, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse der verschiedenen Messtechniken zu gewährleisten.

Ziel des **ersten Teils** der Arbeit war die Entwicklung einer STEM-EDS Methode zur Untersuchung der IL und Ionomer-Verteilungen in einer Größenordnung von 3 nm. Zur Differenzierung der Beiträge einzelner Komponenten zum gesamten spektralen Bild wurde eine Auswertungsroutine in Python implementiert, die eine reproduzierbare Verarbeitung der gemessenen Rohdaten erlaubte. Diese Auswertung ist in vier Schritte unterteilt: i) Filtern und Reduzieren der Leerstellen im Datensatz, ii) Reduktion der Dimensionalität und Interpolation der Daten mittels nichtnegativer Matrixfaktorisierung, iii) vollständiger Fit des spektralen Bildes und iv) Erstellung korrigierter Elementverteilungen und Berechnung einer Kenngröße zur Differenzierung der Komponenten. Das verwendete Modell zum Fitten des Spektrums ermöglichte die Korrektur von Linien-Überlagerungen wie im Fall von $S K\alpha$ und $Pt M\gamma$, sowie die Korrektur von Beiträgen des Bremsstrahlungsspektrums zu den Intensitäten der Linien leichter Elemente wie $N K\alpha$. Aus den korrigierten Intensitäten der $N K\alpha$ -, $F K\alpha$ - und $S K\alpha$ -Linien wurde anschließend die Verteilung einer Kennzahl berechnet, die eine Unterscheidung zwischen unbeschichtetem Katalysator, Ionomer und ionischer Flüssigkeit möglich machte. Dieser Ansatz war dabei nicht in der Lage eine quantitative Verteilung zu bestimmen, erwies sich dafür jedoch als robust gegenüber den typischen, durch Strahlungsschäden verursachten, Veränderungen der Proben während einer Messung.

Typische SCILL-CLs wurden durch Katharina Jeschonek mittels Sprühbeschichtung aus zuvor mit IL modifizierten Katalysatoren gefertigt. Um möglichst anwendungsnahe STEM-Proben zu erhalten, wurde ein Probennahme-Protokoll in eben diese Sprühbeschichtung integriert, sodass einzelne Tropfen aufgegriffen werden konnten. Die so erhaltenen Tropfenproben stellten einen neuen, direkten und vor allem nicht-destruktiven Zugang zum Grundbaustein vollständiger Katalysatorschichten dar und boten in dieser Hinsicht gegenüber alternativen Techniken wie FIB oder Ultramikrotom klare Vorteile. Anhand einer auf diese Weise gefertigten Probe eines mit $[Bmim][beti]$ beschichteten $PtNiCo/C$ -Katalysators, wurde die Anwendbarkeit der STEM-EDS Methode erfolgreich demonstriert. Für diese Probe konnte gezeigt werden, dass der untersuchte Katalysatorpartikel vollständig in IL eingehüllt war, wobei sich diese Hülle in eine reine IL-Phase und eine IL-NAFION™-Mischphase unterteilte.

Im **zweiten Teil** der Arbeit sollte in Anlehnung an die Arbeiten von Iden et al. [291] eine Methode entwickelt werden, die mittels CO-Chemisorption den Bedeckungsgrad von mit IL modifizierten Katalysatoren bestimmt. Der Ansatz basiert dabei auf der Temperaturabhängigkeit der Gasdurchlässigkeit der immobilisierten ionischen Flüssigkeit. Hierfür wurde die Annahme getroffen, dass die Gasdurchlässigkeit bei einer Referenztemperatur in guter Näherung nicht eingeschränkt ist, während die IL bei Temperaturen deutlich unterhalb ihres Bulk-Schmelzpunktes effektiv undurchlässig für CO werden sollte. Als untere Messtemperatur wurde 193 K verwendet, als obere Temperatur kamen 303 K und 353 K in Frage. 303 K wurde bisher als Standardmesstemperatur für Pt/C -Systeme verwendet, während es sich

bei 353 K um die typische Betriebstemperatur der PEMFC-Teststände handelte. Voruntersuchungen bei 353 K zeigten allerdings einen deutlichen Einfluss der Restfeuchte der immobilisierten ionischen Flüssigkeit auf die zugängliche Metalloberfläche. Da es nicht möglich war ein Austrocknen der IL bei 353 K zu verhindern, wurde 303 K als Referenztemperatur verwendet, für die innerhalb typischer Messzeiten kein solcher Effekt beobachtet wurde. In der implementierten Methode wurde zunächst die Platinoberfläche mit CO-Chemisorption bei 193 K gemessen. Anschließend wurde die Probe auf 303 K temperiert und erneut die Platinoberfläche bestimmt. Aus dem Verhältnis der beiden Oberflächen konnte dann ein Bedeckungsgrad berechnet werden. Dieser wurde abschließend gegen den an einem unbeschichteten Katalysator gemessenen Bedeckungsgrad korrigiert, um Änderungen aufgrund der Temperaturabhängigkeit der CO–Pt-Koordination zu kompensieren.

Der **dritte Teil** der Arbeit befasste sich mit der Anwendung der beiden zuvor etablierten Methoden auf aktuelle Fragestellungen aus der SCILL- und PEMFC-Forschung des Arbeitskreises.

In einer **ersten Anwendung** wurde eine durch Katharina Jeschonek durchgeführte Variation des Ionomer-Gehalts (IC) am PEMFC-Teststand analytisch begleitet. Dabei wurden ICs von 0.20, 0.54 und 0.95 verwendet. Versprühte Tropfen der Katalysatorfarbe wurden zunächst im STEM-EDS untersucht. Hier zeigte sich ein deutlicher Einfluss des Ionomer-Gehalts auf die Größe der Tropfen und die Verteilung von Ionomer und Katalysator innerhalb der Tropfen. Die Tropfengröße nahm dabei von 45 μm über 43 μm zu 41 μm ab. Gleichzeitig wurde beobachtet, dass ein zunehmender Anteil des Feststoffgehalts der Farbe auf einem schmaler werdenden Bereich des äußeren Rings der Tropfen konzentriert wurde. In diesem äußeren Ring schied sich zudem das Ionomer bevorzugt ab, wobei der entstehende Ionomer Ring mit steigendem IC von 0.4 μm über 0.7 μm bis auf 1.0 μm zu nahm und dadurch für einen IC von 0.95 bereits einen Großteil des äußeren Rings des Tropfens bedeckte. STEM-EDS-Messungen zeigten daneben, dass ausgehend von diesem Ionomer-Ring, dünne Ionomer-Fäden in den Tropfen hineinragten.

Die mikroskopische Charakterisierung wurde durch Ar-Physisorption und CO-Chemisorption ergänzt, beide zeigten, dass die im STEM beobachtete kompaktere Struktur und zunehmende Bedeckung mit Ionomer auch auf die Bulkstruktur zutrifft. Unter anderen reduzierte sich die BET-Oberfläche der IC 0.2 Probe gegenüber dem unverarbeiteten Katalysator von 196 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ auf 95 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Mit steigendem IC wurde diese weiter verringert, von 40 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ für IC 0.54 auf 25 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ für IC 0.95 und somit auf ca. 13 % der ursprünglichen Oberfläche. Gleichzeitig stieg der Bedeckungsgrad der Platinoberfläche mit zunehmendem Ionomeranteil in der Farbe. Bei einem IC von 0.20 waren bereits ca. 50 % der Oberfläche bedeckt, mit einem IC von 0.95 wurde ein Bedeckungsgrad von 90 % erreicht. Die zunehmenden Bedeckungsgrade zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem ebenfalls beobachteten Verlust an Oberfläche in der Ar-Physisorption. Die ermittelten Platinoberflächen zeigen darüber hinaus eine gute Übereinstimmung zu den im Zuge der Leistungstest bestimmten elektrochemisch aktiven Oberflächen. Die aus der strukturellen Charakterisierung zu erwartende, zunehmende Massentransportlimitierung der MEAs konnte durch Katharina Jeschonek über Messungen am PEMFC-Teststand nachgewiesen werden. Daneben wurde für IC 0.20 eine zu erwartende schlechtere Leitfähigkeit beobachtet. Im Kontext der strukturellen Untersuchung konnten somit die Auswirkung unterschiedlicher ICs auf die beobachtete Leistung erklärt werden.

Parallel zur IC-Variation wurden für eine **zweite Anwendung** SCILL Katalysatoren erstellt, die eine Beladungs- und eine IL-Variation darstellten. Die Bulk-Eigenschaften dieser Pulver wurden zunächst mittels Ar-Physisorption, Wasserdampfadsorption und der eigens entwickelten CO-Chemisorptionsmethode untersucht. Dabei zeigte sich, dass wie erwartet mit steigendem IL-Gehalt die innere Oberfläche und Porosität der Proben abnehmen. Der Verlust der Porosität war allerdings ca. 25 % geringer als aufgrund der immobilisierten IL-Volumina zu erwarten gewesen wäre. Daraus konnte die Hypothese abgeleitet werden, dass die IL in das Agglomerationsverhalten der untersuchten Pulver während der Nass-Imprägnierung eingreift und so die externe Porenstruktur gegenüber unbeschichteten Systemen verändert. In der Wasserdampfadsorption konnte wider Erwarten keine Erhöhung der Hydrophobie der Oberfläche durch IL-Beschichtung nachgewiesen werden. Die CO-Chemisorption zeigte an der durchgeführten Beladungs-

variation mit [Bmim][beti] die erwartete Zunahme des Bedeckungsgrads mit steigendem IL-Gehalt. Bei einem Gehalt von nominell 18 Gew.% wurde bereits ein Bedeckungsgrad von 95 % gemessen. In der Variation an ILs fügte sich [Bmim][Ntf2] gut in den für [Bmim][beti] beobachteten Trend, während [Hmim][Ntf2] eine höhere und [MTBD][beti] eine in Relation zur Beladung geringere Bedeckung zeigten als die [Bmim]-basierten ILs. In der STEM-EDS Untersuchung der Pulver konnte eine homogene Verteilung der ILs auf der Oberfläche nachgewiesen werden.

Im **dritten Anwendungsfall** wurden erste Voruntersuchungen in Begleitung einer Versuchsreihe von Katharina Jeschonek durchgeführt, bei der der Einfluss von IL auf Struktur und Leistung von SCILL-MEAs untersucht werden sollte. In dieser Versuchsreihe wurden drei ILs: [MTBD][beti], [Bmim][Ntf2] und [Bmim][beti], mit jeweils 5 Gew.% und 20 Gew.% am Katalysator untersucht. Dabei zeigten sich je nach verwendeter IL und IL-Gehalt unterschiedliche Strukturen. Durch die Zugabe der IL wurde nachweislich die Verteilung der Katalysatoraggregate innerhalb der Tropfen beeinflusst. Deutlich stärker wurde jedoch das Verhalten des Ionomers verändert. Hier zeigten sich im Gegensatz zu den zuvor beobachteten, scharf begrenzten Ringen, Ausstülpungen und wellenartige Muster, sowie Einschlüsse innerhalb der Ionomerfilme. Beides spricht für einen deutlichen Einfluss auf die Ionomerverteilung innerhalb einer Katalysatorschicht. STEM-EDS Messungen an diesen Proben zeigten zudem, dass sich die Natur dieser Ausstülpungen auch unter den ILs unterscheidet: während diese für 20 Gew.% [Bmim][Ntf2] die dicksten Stellen des Ionomer-Rings darstellen, handelt es sich bei 20 Gew.% [Bmim][beti] dagegen um dünnere Bereiche. In den STEM-EDS Messungen war es nicht möglich eine eigenständige IL-Phase zu identifizieren, es wurden nur Ionomer-IL-Mischphasen beobachtet. Dennoch konnten über die Verteilung der ζ -Werte Proben mit 5 Gew.% von jenen mit 20 Gew.% klar unterschieden werden. Interessant ist dabei, dass die Modifizierung der NAFION™-Abscheidung scheinbar nur einen geringen Einfluss auf die Leistung der gefertigten MEAs nimmt. Dafür wurde ein starker, negativer Effekt auf die Leistung von MEAs durch verändertes Agglomerationsverhalten der Katalysatorpartikel beobachtet. Inwieweit die IL direkt Einfluss auf die Agglomeration, oder indirekt über Veränderung des Ionomer-Verhaltens konnte nicht differenziert werden. Zusammenfassen lassen sich diese Befunde darin, dass die IL in einem SCILL-CL System nicht auf die Veränderung der Mikrokinetik und das Blockieren von Poren beschränkt ist, sondern stattdessen direkten Einfluss auf die Verteilung des Ionomers und Katalysators innerhalb einer Schicht sowie die Gesamtporenstruktur einer CL nimmt. Inwieweit der mikrokinetischen Effekt Anteil an der beobachteten Leistung einer SCILL-MEA hat und ob an diesem Punkt nicht doch der strukturelle Effekt dominiert ist an dieser Stelle nicht abschließend zu klären. Letzteres erscheint allerdings als wahrscheinlicher.

Literaturverzeichnis

- [1] Paris Agreement, UN Treaty Collection, Vol. II, Kap. 27; 7d Paris Agreement, **2015**.
- [2] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzelthin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Tefßmer, K. Wagemann, K.-F. Ziegahn, *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87*, 17–89.
- [3] Y. Yavor, S. Goroshin, J. M. Bergthorson, D. L. Frost, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 1026–1036.
- [4] P. Julien, J. M. Bergthorson, *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 615–625.
- [5] P. D. Lund, J. Lindgren, J. Mikkola, J. Salpakari, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *45*, 785–807.
- [6] C. Wulf, P. Zapp, A. Schreiber, *Frontiers in Energy Research* **2020**, *8*.
- [7] P. Horng, M. Kalis, S. Heinecke, J. Glahe, O. Stabon, Wasserstoff - Farbenlehre, Cluster Energietechnik Berlin Brandenburg der Wirtschaftsförderung Brandenburg, **2020**, S. 25.
- [8] L. Fan, Z. Tu, S. H. Chan, *Energy Reports* **2021**, *7*, 8421–8446.
- [9] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K. R. Ward, *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 463–491.
- [10] M. Escudero-Escribano, K. D. Jensen, A. W. Jensen, *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *8*, 135–146.
- [11] L. Pan, S. Ott, F. Dionigi, P. Strasser, *Current Opinion in Electrochemistry* **2019**, *18*, 61–71.
- [12] J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen, J. Erlebacher, *Nature Materials* **2010**, *9*, 904–907.
- [13] J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5494–5501.
- [14] G.-R. Zhang, M. Munoz, B. J. M. Etzold, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 3562–3570.
- [15] G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold, *Journal of Energy Chemistry* **2016**, *25*, 199–207.
- [16] D. A. Cullen, R. Koestner, R. S. Kukreja, Z. Y. Liu, S. Minko, O. Trotsenko, A. Tokarev, L. Guetaz, H. M. Meyer, C. M. Parish, K. L. More, *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, 1111–1117.
- [17] L. Guetaz, M. Lopez-Haro, S. Escibano, A. Morin, G. Gebel, D. A. Cullen, K. L. More, R. L. Borup, *ECS Transactions* **2015**, *69*, 455–464.
- [18] S. A. Berlinger, S. Garg, A. Z. Weber, *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, *29*, 100744.
- [19] M. Lopez-Haro, L. Guétaz, T. Printemps, A. Morin, S. Escibano, P.-H. Jouneau, P. Bayle-Guillemaud, F. Chandezon, G. Gebel, *Nature Communications* **2014**, *5*, 5229.
- [20] F. Scheiba, N. Benker, U. Kunz, C. Roth, H. Fuess, *Journal of Power Sources* **2008**, *177*, 273–280.
- [21] S. Sobhani, F. Zarifi, J. Skibsted, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 4598–4606.
- [22] Y. Ding, B. Zhang, N. Gupta, D. S. Su, *Green Chemistry* **2015**, *17*, 1107–1112.

-
- [23] S. Shang, W. Zhao, Y. Wang, X. Li, J. Zhang, Y. Han, W. Li, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 3510–3520.
- [24] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 9580–9595.
- [25] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 6357–6426.
- [26] H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Catalysis Letters* **2015**, *145*, 380–397.
- [27] O. Bartlewicz, I. Dąbek, A. Szymańska, H. Maciejewski, *Catalysts* **2020**, *10*, 1227.
- [28] C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discussions* **2011**, *154*, 9–27.
- [29] T. Welton, *Biophysical Reviews* **2018**, *10*, 691–706.
- [30] K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang, S. Zhang, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 6636–6695.
- [31] R. L. Vekariya, *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *227*, 44–60.
- [32] S. K. Singh, A. W. Savoy, *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *297*, 112038.
- [33] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 11379–11448.
- [34] Z. Lei, C. Dai, B. Chen, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 1289–1326.
- [35] Y.-L. Wang, B. Li, S. Sarman, F. Mocci, Z.-Y. Lu, J. Yuan, A. Laaksonen, M. D. Fayer, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 5798–5877.
- [36] S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 6755–6833.
- [37] M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 2978–3036.
- [38] B. B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J. M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B. W. Doherty, B. Gurkan, E. J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T. A. Zawodzinski, G. A. Baker, M. E. Tuckerman, R. F. Savinell, J. R. Sangoro, *Chemical Reviews* **2021**, *121*, 1232–1285.
- [39] J. Płotka-Wasyłka, M. de la Guardia, V. Andruch, M. Vilková, *Microchemical Journal* **2020**, *159*, 105539.
- [40] C.-W. Cho, T. P. T. Pham, Y. Zhao, S. Stolte, Y.-S. Yun, *Science of The Total Environment* **2021**, *786*, 147309.
- [41] J. Flieger, M. Flieger, *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21*, 6267.
- [42] O. Yuksel Orhan, *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *333*, 115981.
- [43] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zendejboudi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *96*, 502–525.
- [44] S. Zeng, X. Zhang, L. Bai, X. Zhang, H. Wang, J. Wang, D. Bao, M. Li, X. Liu, S. Zhang, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 9625–9673.
- [45] Y. Zhou, J. Qu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 3209–3222.
- [46] M. H. Ibrahim, M. Hayyan, M. A. Hashim, A. Hayyan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *76*, 1534–1549.
- [47] C. Dai, J. Zhang, C. Huang, Z. Lei, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 6929–6983.
- [48] T. Ståhlberg, W. Fu, J. M. Woodley, A. Riisager, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 451–458.
- [49] I. Bodachivskiy, U. Kuzhiumparambil, D. B. G. Williams, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 642–660.
- [50] N. Gunasekaran, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2015**, *357*, 1990–2010.
- [51] T. Wang, M. W. Nolte, B. H. Shanks, *Green Chemistry* **2014**, *16*, 548–572.
- [52] Z. Zhang, J. Song, B. Han, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 6834–6880.
- [53] M. E. Zakrzewska, E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 397–417.

-
- [54] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12932–12933.
- [55] C. P. Mehnert, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 50–56.
- [56] R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann, T. O. M. Welton, W. Schwieger, T. Selvam, M. Klumpp, M. Hartmann, R. Meijboom, T. Müller, N. Szesni, F. Heym, C. Kern, J. Thiessen, A. Jess, Z. Grenoble, S. Baldelli, P. Schulz, A. Buchele, W. Arlt, Z. Hou, B. Han, P. Virtanen, E. Salminen, P. Mäki-Arvela, J.-P. Mikkola, J. Scholten, J. Dupont, W. Korth, R. Franke, A. Schönweiz, S. Werner, E. Garcia-Verdugo, P. Lozano, L. Santiago, R. Duque, D. Cole-Hamilton, A. Cojocaru, A. Siriwardana, G. Gurau, R. D. Rogers, T. Yasuda, M. Watanabe, T. J. S. Schubert, P. Wasserscheid, *Supported Ionic Liquids*, (Hrsg.: R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann), Wiley Online Library, **2014**, 473 S.
- [57] T. Bauer, R. Stepic, P. Wolf, F. Kollhoff, W. Karawacka, C. R. Wick, M. Haumann, P. Wasserscheid, D. M. Smith, A.-S. Smith, J. Libuda, *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 344–357.
- [58] M. Haumann, A. Schönweiz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, S. Werner, N. Szesni, *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35*, 1421–1426.
- [59] F. Isabelle, M. David, G. Montserrat, *Metallic Nanoparticles in Ionic Liquids – Applications in Catalysis*, **2012**.
- [60] J. Dupont, D. d. O. Silva in *Nanoparticles and Catalysis*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, S. 195–218.
- [61] H.-P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz, M. Stark, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2571–2587.
- [62] M. Faizan, R. Ahmed, H. M. Ali, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Applications of Nanofluid in Renewable Energy **2021**, *124*, 391–423.
- [63] K. Wrighton-Araneda, C. Valdebenito, M. B. Camarada, G. Abarca, D. Cortés-Arriagada, *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *310*, 113089.
- [64] L. B. Malihan, G. M. Nisola, N. Mittal, S.-P. Lee, J. G. Seo, H. Kim, W.-J. Chung, *RSC Advances* **2016**, *6*, 33901–33909.
- [65] S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, R. W. Fischer, M. Haumann, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1399–1402.
- [66] S. Werner, N. Szesni, A. Bittermann, M. J. Schneider, P. Härter, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *377*, 70–75.
- [67] P. Wolf, M. Aubermann, M. Wolf, T. Bauer, D. Blaumeiser, R. Stepic, C. R. Wick, D. M. Smith, A.-S. Smith, P. Wasserscheid, J. Libuda, M. Haumann, *Green Chemistry* **2019**, *21*, 5008–5018.
- [68] D. Blaumeiser, R. Stepic, P. Wolf, C. R. Wick, M. Haumann, P. Wasserscheid, D. M. Smith, A.-S. Smith, T. Bauer, J. Libuda, *Catalysis Science & Technology* **2020**, *10*, 252–262.
- [69] J. M. Marinkovic, A. Riisager, R. Franke, P. Wasserscheid, M. Haumann, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 2409–2420.
- [70] A. Weiß, M. Munoz, A. Haas, F. Rietzler, H.-P. Steinrück, M. Haumann, P. Wasserscheid, B. J. M. Etzold, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 2280–2286.
- [71] A. Chrobok, S. Baj, W. Pudło, A. Jarzębski, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *389*, 179–185.
- [72] A. C. Forse, J. M. Griffin, C. Merlet, P. M. Bayley, H. Wang, P. Simon, C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 7231–7242.
- [73] J. Zhao, A. F. Burke, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *59*, 276–291.

-
- [74] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2730–2731.
- [75] X. Wang, M. Salari, D.-e. Jian, J. Chapman Varela, B. Anasori, D. J. Wesolowski, S. Dai, M. W. Grinstaff, D.-e. Jiang, J. Chapman Varela, B. Anasori, D. J. Wesolowski, S. Dai, M. W. Grinstaff, Y. Gogotsi, D.-e. Jian, J. Chapman Varela, B. Anasori, D. J. Wesolowski, S. Dai, M. W. Grinstaff, *Nature Reviews Materials* **2020**, 787–808.
- [76] A. Ray, B. Saruhan, *Materials* **2021**, *14*, 2942.
- [77] C. Xu, G. Yang, D. Wu, M. Yao, C. Xing, J. Zhang, H. Zhang, F. Li, Y. Feng, S. Qi, M. Zhuo, J. Ma, *Chemistry – An Asian Journal* **2021**, *16*, 549–562.
- [78] K. Liu, Z. Wang, L. Shi, S. Jungstittiwong, S. Yuan, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *59*, 320–333.
- [79] U. Kernchen, B. J. M. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, *79*, 807–819.
- [80] A. Jalal, A. Uzun, *Applied Catalysis A: General* **2018**, *562*, 321–326.
- [81] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 10520–10526.
- [82] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chemical Communications* **2008**, 4058–4060.
- [83] I. Podolean, O. D. Pavel, H. G. Manyar, S. F. R. Taylor, K. Ralphs, P. Goodrich, V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Catalysis Today* **2019**, *333*, 140–146.
- [84] M. Sobota, M. Happel, M. Amende, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. Libuda, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2617–2621.
- [85] O. Brummel, F. Faisal, T. Bauer, K. Pohako-Esko, P. Wasserscheid, J. Libuda, *Electrochimica Acta* **2016**, *188*, 825–836.
- [86] M. Babucci, A. Uzun, *Journal of Molecular Liquids* **2016**, *216*, 293–297.
- [87] M. Babucci, A. S. Hoffman, L. M. Debeve, S. F. Kurtoglu, S. R. Bare, B. C. Gates, A. Uzun, *Journal of Catalysis* **2020**, *387*, 186–195.
- [88] S. Favero, I. E. L. Stephens, M. M. Titirici, *Advanced Energy and Sustainability Research* **2021**, *2*, 2000062.
- [89] U. Kernchen, B. J. M. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chemical Engineering & Technology* **2007**, *30*, 985–994.
- [90] M. Babucci, C.-Y. Fang, J. E. Perez-Aguilar, A. S. Hoffman, A. Boubnov, E. Guan, S. R. Bare, B. C. Gates, A. Uzun, *Chemical Science* **2019**, *10*, 2623–2632.
- [91] O. D. Pavel, I. Podolean, V. I. Parvulescu, S. F. R. Taylor, H. G. Manyar, K. Ralphs, P. Goodrich, C. Hardacre, *Faraday Discussions* **2017**, *206*, 535–547.
- [92] G.-R. Zhang, M. Munoz, B. J. M. Etzold, Z. Gui-Rong, M. Macarena, E. B. J. M., *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 2257–2261.
- [93] G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold, *Advanced Functional Materials* **2021**, *31*, 2010977.
- [94] N. Jäckel, P. Simon, Y. Gogotsi, V. Presser, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 1262–1265.
- [95] Q. Wang, Y. Gao, Z. Ma, Y. Zhang, W. Ni, H. A. Younus, C. Zhang, Z. Chen, S. Zhang, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *54*, 342–351.
- [96] R. F. de Souza, J. C. Padilha, R. S. Gonçalves, J. Rault-Berthelot, *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 211–216.
- [97] R. F. de Souza, J. C. Padilha, R. S. Gonçalves, M. O. de Souza, J. Rault-Berthelot, *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 792–798.

-
- [98] M. Jaksic, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2000**, *3*.
- [99] Z. Zhu, X. Yan, H. Tang, H. Cai, M. Pan, H. Zhang, J. Luo, *Journal of Power Sources* **2017**, *351*, 138–144.
- [100] T. N. Pham Truong, H. Randriamahazaka, J. Ghilane, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 869–875.
- [101] S. Ji, T. Li, Z.-D. Gao, Y.-Y. Song, J.-J. Xu, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 8765–8768.
- [102] Y. Pei, H. Zhong, F. Jin, *Energy Science & Engineering* **2021**, *9*, 1012–1032.
- [103] Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1989**, *85*, 2309–2326.
- [104] K. Manthiram, B. J. Beberwyck, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13319–13325.
- [105] R. Reske, H. Mistry, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6978–6986.
- [106] S. Rasul, D. H. Anjum, A. Jedidi, Y. Minenkov, L. Cavallo, K. Takanaabe, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 2174–2178.
- [107] D. Kim, C. Xie, N. Becknell, Y. Yu, M. Karamad, K. Chan, E. J. Crumlin, J. K. Nørskov, P. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 8329–8336.
- [108] M. Alvarez-Guerra, J. Albo, E. Alvarez-Guerra, A. Irabien, *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 2574–2599.
- [109] B. A. Rosen, I. Hod, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1706238.
- [110] J. H. Koh, H. S. Jeon, M. S. Jee, E. B. Nursanto, H. Lee, Y. J. Hwang, B. K. Min, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 883–889.
- [111] M. George, G.-R. Zhang, N. Schmitt, K. Brunnengräber, D. J. S. Sandbeck, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, B. J. M. Etzold, *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 8682–8692.
- [112] G.-R. Zhang, T. Wolker, D. J. S. Sandbeck, M. Munoz, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, B. J. M. Etzold, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 8244–8254.
- [113] H. Zhang, J. Liang, B. Xia, Y. Li, S. Du, *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2019**, *13*, 695–701.
- [114] K. Huang, T. Song, O. Morales-Collazo, H. Jia, J. F. Brennecke, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, F1448–F1459.
- [115] Y. Liu, S. Li, X. Li, L. Mao, F. Liu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 15638–15646.
- [116] M. T. Heinze, J. C. Zill, J. Matysik, W. D. Einicke, R. Glaser, A. Stark, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 24359–24372.
- [117] V. Klimavicius, L. Dagys, V. Chizhik, V. Balevicius, *Applied Magnetic Resonance* **2017**, *48*, 673–685.
- [118] M. Meusel, A. Gezmis, S. Jaekel, M. Lexow, A. Bayer, F. Maier, H.-P. Steinrück, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 20439–20449.
- [119] M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 1616–1624.
- [120] Y.-F. Hu, Z.-C. Liu, C.-M. Xu, X.-M. Zhang, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3802–3823.
- [121] T. Klein, M. Piszko, M. Lang, J. Mehler, P. S. Schulz, M. H. Rausch, C. Giraudet, T. M. Koller, A. P. Fröba, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2020**, *65*, 4116–4129.

-
- [122] T. Klein, M. Piszko, C. J. Kankanamge, G. Kasapis, A. P. Fröba, *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125*, 5100–5113.
- [123] M. Haibara, S. Hashizume, H. Munakata, K. Kanamura, *Electrochimica Acta* **2014**, *132*, 208–213.
- [124] P. Fan, X. Qiu, F. U. Shah, Q. Ji, R. An, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 1097–1106.
- [125] M. He, S. Peng, X. Liu, P. Pan, Y. He, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *112*, 43–51.
- [126] M. B. Shiflett, E. J. Maginn, *AIChE Journal* **2017**, *63*, 4722–4737.
- [127] W. Xie, X. Ji, X. Feng, X. Lu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 366–372.
- [128] M. George, Diss., Technische Universität, Darmstadt, **2021**.
- [129] A. Kusoglu, A. Z. Weber, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 987–1104.
- [130] S. Park, J.-W. Lee, B. N. Popov, *Journal of Power Sources*, Special Issue Including Selected Papers Presented at the Second International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells Together with Regular Papers **2006**, *163*, 357–363.
- [131] F. Lapique, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet, Y. Thomas, *Journal of Power Sources* **2016**, *336*, 40–53.
- [132] A. El-kharouf, T. J. Mason, D. J. L. Brett, B. G. Pollet, *Journal of Power Sources* **2012**, *218*, 393–404.
- [133] J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviany, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2009**, *52*, 2779–2791.
- [134] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, O. Lottin, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2649–2658.
- [135] A. Kongkanand, M. F. Mathias, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 1127–1137.
- [136] K. Ehelebe, N. Schmitt, G. Sievers, A. W. Jensen, A. Hrnjić, P. Collantes Jiménez, P. Kaiser, M. Geuß, Y.-P. Ku, P. Jovanović, K. J. J. Mayrhofer, B. Etzold, N. Hodnik, M. Escudero-Escribano, M. Arenz, S. Cherevko, *ACS Energy Letters* **2022**, *7*, 816–826.
- [137] N. Schmitt, M. Schmidt, J. E. Mueller, L. Schmidt, B. J. M. Etzold, *Electrochemistry Communications* **2022**, *141*, 107362.
- [138] N. Schmitt, M. Schmidt, G. Hübner, B. J. M. Etzold, *Journal of Power Sources* **2022**, *539*, 231530.
- [139] A. Strong, C. Thornberry, S. Beattie, R. Chen, S. R. Coles, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* **2015**, *12*, 64001–64012.
- [140] G. Inoue, M. Kawase, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 21352–21365.
- [141] J. Wu, L. Qi, H. You, A. Gross, J. Li, H. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 11880–11883.
- [142] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. L. Xin, J. D. Snyder, D. Li, J. A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K. L. More, Y. Li, N. M. Markovic, G. A. Somorjai, P. Yang, V. R. Stamenkovic, *Science* **2014**, *343*, 1339 LP–1343.
- [143] G.-R. Zhang, S. Wöllner, *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *222*, 26–34.
- [144] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 454.
- [145] E. H. Majlan, D. Rohendi, W. R. W. Daud, T. Husaini, M. A. Haque, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *89*, 117–134.
- [146] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C.-j. Liu, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 1808–1825.

-
- [147] D. Banham, T. Kishimoto, Y. Zhou, T. Sato, K. Bai, J.-i. Ozaki, Y. Imashiro, S. Ye, *Science Advances* **2018**, *4*, eaar7180.
- [148] I. Martinaiou, T. Wolker, A. Shahraei, G.-R. Zhang, A. Janßen, S. Wagner, N. Weidler, R. W. Stark, B. J. M. Etzold, U. I. Kramm, *Journal of Power Sources* **2018**, *375*, 222–232.
- [149] M. M. Hossen, K. Artyushkova, P. Atanassov, A. Serov, *Journal of Power Sources* **2018**, *375*, 214–221.
- [150] X. Wan, X. Liu, Y. Li, R. Yu, L. Zheng, W. Yan, H. Wang, M. Xu, J. Shui, *Nature Catalysis* **2019**, *2*, 259–268.
- [151] L. Wang, X. Wan, S. Liu, L. Xu, J. Shui, *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *39*, 77–87.
- [152] X. Zhang, H. Li, J. Yang, Y. Lei, C. Wang, J. Wang, Y. Tang, Z. Mao, *RSC Advances* **2021**, *11*, 13316–13328.
- [153] M. Voll, P. Kleinschmit in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, American Cancer Society, **2010**.
- [154] International Carbon Black Association, *Carbon Black User's Guide* **2016**, 36.
- [155] E. Padgett, N. Andrejevic, Z. Liu, A. Kongkanand, W. Gu, K. Moriyama, Y. Jiang, S. Kumaraguru, T. E. Moylan, R. Kukreja, D. A. Muller, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, F173–F180.
- [156] M. Ko, E. Padgett, V. Yarlagadda, A. Kongkanand, D. A. Muller, *arXiv* **2020**, *168*, 024512.
- [157] K. B. Hatzell, M. B. Dixit, S. A. Berlinger, A. Z. Weber, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 20527–20533.
- [158] Y. Guo, F. Pan, W. Chen, Z. Ding, D. Yang, B. Li, P. Ming, C. Zhang, *Electrochemical Energy Reviews* **2021**, *4*, 67–100.
- [159] M. B. Dixit, B. A. Harkey, F. Shen, K. B. Hatzell, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, F264–F271.
- [160] P. I. M. Ulsh in **2018**.
- [161] S. Takahashi, T. Mashio, N. Horibe, K. Akizuki, A. Ohma, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1560–1567.
- [162] M. So, T. Ohnishi, K. Park, M. Ono, Y. Tsuge, G. Inoue, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 28984–28995.
- [163] S. So, H. Kang, D. Choi, K.-H. Oh, *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 19891–19899.
- [164] K. Talukdar, M. A. Ripan, T. Jahnke, P. Gazdzicki, T. Morawietz, K. A. Friedrich, *Journal of Power Sources* **2020**, *461*, 228169.
- [165] J. H. Lee, G. Doo, S. H. Kwon, S. Choi, H.-T. Kim, S. G. Lee, *Scientific Reports* **2018**, *8*, 10739.
- [166] S. Shukla, S. Bhattacharjee, A. Z. Weber, M. Secanell, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, F600–F609.
- [167] H. Ishikawa, Y. Sugawara, G. Inoue, M. Kawase, *Journal of Power Sources* **2018**, *374*, 196–204.
- [168] M. K. Cho, H.-Y. Park, S. Y. Lee, B.-S. Lee, H.-J. Kim, D. Henkensmeier, S. J. Yoo, J. Y. Kim, J. Han, H. S. Park, Y.-E. Sung, J. H. Jang, *Electrochimica Acta* **2017**, *224*, 228–234.
- [169] R. N. Bonifácio, A. O. Neto, M. Linardi, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 14680–14689.
- [170] T. Suzuki, S. Tsushima, S. Hirai, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12361–12369.

-
- [171] S. Jeon, J. Lee, G. M. Rios, H.-J. Kim, S.-Y. Lee, E. Cho, T.-H. Lim, J. Hyun Jang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 9678–9686.
- [172] M.-R. Lee, H.-Y. Lee, S.-D. Yim, C.-S. Kim, Y.-G. Shul, A. Kucernak, D. Shin, *Fuel Cells* **2018**, *18*, 129–136.
- [173] M. Okumura, Z. Noda, J. Matsuda, Y. Tachikawa, M. Nishihara, S. M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, F928–F934.
- [174] T. Suzuki, S. Okada, S. Tsushima, *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 124513.
- [175] J. Xie, F. Xu, D. L. Wood, K. L. More, T. A. Zawodzinski, W. H. Smith, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 7404–7412.
- [176] H. Yu, J. M. Roller, W. E. Mustain, R. Maric, *Journal of Power Sources* **2015**, *283*, 84–94.
- [177] R. Alink, R. Singh, P. Schneider, K. Christmann, J. Schall, R. Keding, N. Zamel, *Molecules* **2020**, *25*, 1523.
- [178] M. Inaba, J. Quinson, M. Arenz, *Journal of Power Sources* **2017**, *353*, 19–27.
- [179] S. A. Berlinger, B. D. McCloskey, A. Z. Weber, *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, *122*, 7790–7796.
- [180] A. Orfanidi, P. J. Rheinländer, N. Schulte, H. A. Gasteiger, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, F1254–F1263.
- [181] R. Fernández, P. Ferreira-Aparicio, L. Daza, *Journal of Power Sources* **2005**, *151*, 18–24.
- [182] R. Sharma, S. M. Andersen, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 38125–38133.
- [183] R. Sharma, L. Grahl-Madsen, S. M. Andersen, *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *226*, 66–72.
- [184] H.-Y. Lee, S.-K. Kim, M.-R. Lee, D.-H. Peck, Y. C. Kang, C.-S. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 354–361.
- [185] T. Van Cleve, G. Wang, M. Mooney, C. F. Cetinbas, N. Kariuki, J. Park, A. Farghaly, D. Myers, K. C. Neyerlin, *Journal of Power Sources* **2021**, *482*, 228889.
- [186] Y. Guo, D. Yang, B. Li, D. Yang, P. Ming, C. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2021**, *13*, 27119–27128.
- [187] N. Kumano, K. Kudo, Y. Akimoto, M. Ishii, H. Nakamura, *Carbon* **2020**, *169*, 429–439.
- [188] T.-H. Kim, J.-Y. Yi, C.-Y. Jung, E. Jeong, S.-C. Yi, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 478–485.
- [189] T.-H. Kim, J. H. Yoo, T. Maiyalagan, S.-C. Yi, *Applied Surface Science* **2019**, *481*, 777–784.
- [190] G. Doo, J. H. Lee, S. Yuk, S. Choi, D.-H. Lee, D. W. Lee, H. G. Kim, S. H. Kwon, S. G. Lee, H.-T. Kim, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 17835–17841.
- [191] R. Balu, N. R. Choudhury, J. P. Mata, L. de Campo, C. Rehm, A. J. Hill, N. K. Dutta, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 9934–9946.
- [192] J. Zhao, X. Li, Z.-s. Liu, *International Journal of Energy Research* **2019**, *43*, 6799–6811.
- [193] M. Waechtler, M. Sellin, A. Stark, D. Akcakayiran, G. Findenegg, A. Gruenberg, H. Breitzke, G. Buntkowsky, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 11371–11379.
- [194] K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta, A. Shimizu, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 10619.
- [195] S. Li, K. S. Han, G. Feng, E. W. Hagaman, L. Vlcek, P. T. Cummings, *Langmuir* **2013**, *29*, 9744–9749.
- [196] C. Iacob, J. R. Sangoro, W. K. Kipnusu, R. Valiullin, J. Kaerger, F. Kremer, *SOFT MATTER* **2012**, *8*, 289–293.

-
- [197] H. Puthen Peediyakkal, J. Yu, H. Munakata, K. Kanamura, *Electrochemistry* **2019**, *87*, 35–46.
- [198] M. Qiao, C. Tang, L. C. Tanase, C. M. Teodorescu, C. Chen, Q. Zhang, M.-M. Titirici, *Materials Horizons* **2017**, *4*, 895–899.
- [199] M. Qiao, G. A. Ferrero, L. Fernández Velasco, W. Vern Hor, Y. Yang, H. Luo, P. Lodewyckx, A. B. Fuertes, M. Sevilla, M.-M. Titirici, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 11298–11305.
- [200] J. R. Pankhurst, P. Iyengar, V. Okatenko, R. Buonsanti, *Inorganic Chemistry* **2021**, *60*, 6939–6945.
- [201] R. Castro-Amoedo, Z. Csendes, J. Brünig, M. Sauer, A. Foelske-Schmitz, N. Yigit, G. Rupprechter, T. Gupta, A. M. Martins, K. Bica, H. Hoffmann, K. Kirchner, *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 4812–4820.
- [202] C. Schuschke, C. Hohner, C. Stumm, M. Kettner, L. Fromm, A. Görling, J. Libuda, *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 31057–31072.
- [203] F. Shi, Y. Q. Deng, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, *62*, 239–244.
- [204] M. Rufete-Beneite, M. C. Román-Martínez, A. Linares-Solano, *Carbon* **2014**, *77*, 947–957.
- [205] R. Santiago, S. Mossin, J. Bedia, R. Fehrmann, J. Palomar, *Environmental Science and Technology* **2019**, *53*, 11969–11978.
- [206] Y. Tan, C. Xu, G. Chen, N. Zheng, Q. Xie, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 6923–6927.
- [207] S. Liu, J. Peng, L. Chen, P. Sebastián, J. M. Feliu, J. Yan, B. Mao, *Electrochimica Acta* **2019**, *309*, 11–17.
- [208] M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, V. Freger, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 3784–3790.
- [209] J. R. O’Dea, S. K. Buratto, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 1014–1020.
- [210] J. R. O’Dea, N. J. Economou, S. K. Buratto, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2267–2274.
- [211] K. Karan, *Langmuir* **2019**, *35*, 13489–13520.
- [212] Y. Guo, Y. Ono, Y. Nagao, *Langmuir* **2015**, *31*, 10137–10144.
- [213] R. Hiesgen, T. Morawietz, M. Handl, M. Corasaniti, K. A. Friedrich, *Electrochimica Acta*, Interfacial Electrochemistry at Atomic, Molecular, and Nanoscale Domains **2015**, *162*, 86–99.
- [214] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K. A. Friedrich, R. Hiesgen, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 27044–27054.
- [215] R. T. White, A. Wu, M. Najm, F. P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang, *Journal of Power Sources* **2017**, *350*, 94–102.
- [216] S. Komini Babu, H. T. Chung, P. Zelenay, S. Litster, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 32764–32777.
- [217] E. A. Wargo, T. Kotaka, Y. Tabuchi, E. C. Kumbur, *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 608–618.
- [218] F. C. Cetinbas, R. K. Ahluwalia, N. Kariuki, V. De Andrade, D. Fongalland, L. Smith, J. Sharman, P. Ferreira, S. Rasouli, D. J. Myers, *Journal of Power Sources* **2017**, *344*, 62–73.
- [219] F. C. Cetinbas, R. K. Ahluwalia, N. N. Kariuki, D. J. Myers, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, F1051–F1058.
- [220] Ph. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, Ch. Hartnig, I. Manke, J. Scholta, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5250–5255.
- [221] S. S. Alrwashdeh, I. Manke, H. Markötter, M. Klages, M. Göbel, J. Haußmann, J. Scholta, J. Banhart, *ACS Nano* **2017**, *11*, 5944–5949.

-
- [222] D. Susac, V. Berejnov, A. P. Hitchcock, J. Stumper, *ECS Transactions* **2011**, *41*, 629–635.
- [223] A. P. Hitchcock, J. Wu, V. Lee, N. Appathurai, T. Tyliczszak, H.-W. Shiu, D. A. Shapiro, V. Berejnov, D. Susac, J. Stumper, *Microscopy and Microanalysis* **2016**, *22*, 1290–1291.
- [224] M. H. Shojaeefard, G. R. Molaieimanesh, M. Nazemian, M. R. Moqaddari, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 20276–20293.
- [225] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2. Aufl., Springer US, **2009**.
- [226] K. More, S. Reeves, *Microscopy and Microanalysis* **2005**, *11*, 2104–2105.
- [227] L. G. A. Melo, A. P. Hitchcock, V. Berejnov, D. Susac, J. Stumper, G. A. Botton, *Journal of Power Sources* **2016**, *312*, 23–35.
- [228] S. Vierrath, F. Güder, A. Menzel, M. Hagner, R. Zengerle, M. Zacharias, S. Thiele, *Journal of Power Sources* **2015**, *285*, 413–417.
- [229] M. Sabharwal, L. M. Pant, A. Putz, D. Susac, J. Jankovic, M. Secanell, *Fuel Cells* **2016**, *16*, 734–753.
- [230] M. A. Modestino, D. K. Paul, S. Dishari, S. A. Petrina, F. I. Allen, M. A. Hickner, K. Karan, R. A. Segalman, A. Z. Weber, *Macromolecules* **2013**, *46*, 867–873.
- [231] F. I. Allen, L. R. Comolli, A. Kusoglu, M. A. Modestino, A. M. Minor, A. Z. Weber, *ACS Macro Letters* **2015**, *4*, 1–5.
- [232] S. Chen, K. Kobayashi, R. Kitaura, Y. Miyata, H. Shinohara, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4902–4908.
- [233] T. Miyata, T. Mizoguchi, *Ultramicroscopy* **2017**, *178*, 81–87.
- [234] T. Xue, J. S. Trent, K. Osseo-Asare, *Journal of Membrane Science* **1989**, *45*, 261–271.
- [235] S. Yakovlev, N. P. Balsara, K. H. Downing, *Membranes* **2013**, *3*, 424–439.
- [236] J. Ceynowa, *Polymer* **1978**, *19*, 73–76.
- [237] T. Miyata, T. Mizoguchi, *Microscopy* **2018**, *67*, i162–i167.
- [238] G.-R. Zhang, S.-D. Straub, L.-L. Shen, Y. Hermans, P. Schmatz, A. M. Reichert, J. P. Hofmann, I. Katsounaros, B. J. M. Etzold, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 18095–18102.
- [239] S. Chen, H. En Lim, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Bando, D. Golberg, H. Shinohara, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10368–10370.
- [240] S. Chen, K. Kobayashi, Y. Miyata, N. Imazu, T. Saito, R. Kitaura, H. Shinohara, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14850–14856.
- [241] L. Rodríguez-Pérez, E. Teuma, A. Falqui, M. Gómez, P. Serp, *Chemical Communications* **2008**, 4201–4203.
- [242] Y. Li, J. Hart, L. Profitt, S. Intikhab, S. Chatterjee, M. Taheri, J. Snyder, *ACS Catalysis* **2019**, *9*, 9311–9316.
- [243] C. Liu, T. Uchiyama, J. Ishihara, K. Yamamoto, T. Watanabe, H. Imai, K. Oshima, S. Sakurai, M. Inaba, Y. Uchimoto, *Electrochemistry* **2021**, *89*, 31–35.
- [244] H. Uchida, J. M. Song, S. Suzuki, E. Nakazawa, N. Baba, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13319–13321.
- [245] C. Wang, V. Krishnan, D. Wu, R. Bledsoe, S. J. Paddison, G. Duscher, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 938–944.
- [246] D. Rossouw, P. Burdet, F. de la Pena, C. Ducati, B. R. Knappett, A. E. H. Wheatley, P. A. Midgley, *Microscopy and Microanalysis* **2015**, *21*, 1227–1228.

-
- [247] *Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry*, (Hrsg.: B. Carter, D. B. Williams), Springer International Publishing, **2016**.
- [248] P. Potapov, P. Longo, E. Okunishi, *Micron* **2017**, *96*, 29–37.
- [249] D. Rossouw, R. Krakow, Z. Saghi, C. S. M. Yeoh, P. Burdet, R. K. Leary, F. de la Peña, C. Ducati, C. M. F. Rae, P. A. Midgley, *Acta Materialia* **2016**, *107*, 229–238.
- [250] J. Spiegelberg, J. Ruzs, *Ultramicroscopy* **2017**, *172*, 40–46.
- [251] C. M. Parish, L. N. Brewer, *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 134–143.
- [252] G. Lucas, P. Burdet, M. Cantoni, C. Hébert, *Micron* **2013**, *52–53*, 49–56.
- [253] P. G. Kotula, M. R. Keenan, *Microscopy and Microanalysis* **2006**, *12*, 538–544.
- [254] F. de la Peña, M.-H. Berger, J.-F. Hochepeid, F. Dynys, O. Stephan, M. Walls, *Ultramicroscopy* **2011**, *111*, 169–176.
- [255] S. M. Collins, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy* **2017**, *180*, 133–141.
- [256] K. Artyushkova, S. Pylypenko, M. Dowlapalli, P. Atanassov, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 4304–4310.
- [257] P. Potapov, *Ultramicroscopy* **2016**, *160*, 197–212.
- [258] P. Potapov, *Ultramicroscopy* **2017**, *182*, 191–194.
- [259] S. Lichtert, J. Verbeeck, *Ultramicroscopy* **2013**, *125*, 35–42.
- [260] P. G. Kotula, D. O. Klenov, H. S. von Harrach, *Microscopy and Microanalysis* **2012**, *18*, 691–698.
- [261] Z. Fang, M. S. Lee, J. Y. Kim, J. H. Kim, T. F. Fuller, *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, *167*, 64506.
- [262] T. Schuler, A. Chowdhury, A. T. Freiberg, B. Sneed, F. B. Spingler, M. C. Tucker, K. L. More, C. J. Radke, A. Z. Weber, *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, F3020–F3031.
- [263] T. Ohba, K. Hata, V. V. Chaban, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 28424–28429.
- [264] J. Zhao, Y. Yue, G. Sheng, B. Wang, H. Lai, S. Di, Y. Zhai, L. Guo, X. Li, *Chemical Engineering Journal* **2019**, *360*, 38–46.
- [265] N. W. M. Ritchie, *Microscopy and Microanalysis* **2009**, *15*, 454–468.
- [266] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Science & Business Media, **2004**, 350 S.
- [267] F. Rouquerol, J. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, **2014**, 631 S.
- [268] M. Thommes, K. Katsumi, A. V. Neimark, P. O. James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [269] A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, M. Martínez-Escandell, R. Futamura, T. Itoh, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* **2014**, *66*, 699–704.
- [270] M. M. L. Ribeiro Carrott, A. J. E. Candeias, P. J. M. Carrott, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, A. D. Sequeira, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *47*, 323–337.
- [271] J. M. B. Tascón, *Novel Carbon Adsorbents*, (Hrsg.: J. M. B. Tascón), Elsevier, Oxford, **2012**.
- [272] L. Gardner, M. Kruk, M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 12516–12523.
- [273] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko, *Carbon* **1998**, *36*, 1459–1467.
- [274] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, *Carbon* **1992**, *30*, 1075–1088.
- [275] K. Kaneko, *Journal of Membrane Science* **1994**, *96*, 59–89.

-
- [276] Y. Zeng, C. Fan, D. D. Do, D. Nicholson, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 15467–15474.
- [277] P. T. M. Nguyen, D. D. Do, D. Nicholson, *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 12160–12172.
- [278] T. Mashio, K. Sato, A. Ohma, *Electrochimica Acta*, Electrochemistry for a New Era **2014**, *140*, 238–249.
- [279] T. Suzuki, H. Tanaka, M. Hayase, S. Tsushima, S. Hirai, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 20326–20335.
- [280] S. Di, Y. Xu, Q. Zhang, X. Xu, Y. Zhai, B. Wang, H. He, Q. Wang, H. Xu, Y. Jiang, J. Zhao, X. Li, *RSC Advances* **2018**, *8*, 24094–24100.
- [281] J. Lemus, J. Palomar, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, *Adsorption* **2011**, *17*, 561–571.
- [282] N. N. Rajput, J. Monk, R. Singh, F. R. Hung, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5169–5181.
- [283] M. Jitvisate, J. R. T. Seddon, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 18593–18597.
- [284] W.-Y. Tsai, P.-L. Taberna, P. Simon, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8722–8728.
- [285] K. Schutjajew, R. Yan, M. Antonietti, C. Roth, M. Oschatz, *Frontiers in Materials* **2019**, *6*, 65.
- [286] S. F. Miller, H. B. Friedrich, C. W. Holzapfel, V. D. B. C. Dasireddy, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2628–2636.
- [287] J. Z. Zhang, K. Hongsirikarn, J. G. Goodwin, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 6186–6195.
- [288] J.-D. Kim, Y.-I. Park, K. Kobayashi, M. Nagai, M. Kunitatsu, *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 313–325.
- [289] T. V. Reshetyenko, K. Bethune, M. A. Rubio, R. Rocheleau, *Journal of Power Sources* **2014**, *269*, 344–362.
- [290] K. Punyawudho, N. Vorayos, Y. Zhang, S. Shimpalee, J. R. Monnier, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 11110–11119.
- [291] H. Iden, A. Ohma, T. Tokunaga, K. Yokoyama, K. Shinohara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 13066–13073.
- [292] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, T. E. Oliphant, *Nature* **2020**, *585*, 357–362.
- [293] S. van der Walt, J. L. Schönberger, J. Nunez-Iglesias, F. Boulogne, J. D. Warner, N. Yager, E. Gouillart, T. Yu, *PeerJ* **2014**, *2*, e453.
- [294] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Í. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, *Nature Methods* **2020**, *17*, 261–272.
- [295] D. E. Newbury, N. W. M. Ritchie, *Journal of Materials Science* **2015**, *50*, 493–518.
- [296] F. de la Peña, E. Prestat, V. T. Fauske, P. Burdet, T. Furnival, P. Jokubauskas, J. Lähnemann, M. Nord, T. Ostasevicius, K. E. MacArthur, D. N. Johnstone, M. Sarahan, J. Taillon, T. Aarholt, pquinn-dls, V. Migunov, A. Eljarrat, J. Caron, T. Poon, S. Mazzucco, B. Martineau, actions-user, S. Somnath, T. Slater, C. Francis, N. Tappy, M. Walls, N. Cautaerts, F. Winkler, G. Donval, *Hyperspy: Release v1.6.4*, Zenodo, **2021**.

-
- [297] J. A. Small, S. D. Leigh, D. E. Newbury, R. L. Myklebust, *Journal of Applied Physics* **1987**, *61*, 459–469.
- [298] C. Visňovezky, S. Limandri, M. E. Canafoglia, R. Bonetto, J. Trincavelli, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2007**, *62*, 492–498.
- [299] H. A. Kramers, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1923**, *46*, 836–871.
- [300] J. Trincavelli, G. Castellano, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2008**, *63*, 1–8.
- [301] C. Chantler, R. Li, K. Olsen, J. Chang, A. Kishore, S. Kotochigova, D. Zucker, X-Ray Form Factor, Attenuation, and Scattering Tables, NIST Physical Measurement Laboratory, **2005**.
- [302] P. Tarábek, A. Lisovskaya, D. M. Bartels, *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, *123*, 10837–10849.
- [303] I. A. Shkrob, S. D. Chemerisov, J. F. Wishart, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 11786–11793.
- [304] N. Schmitt, Technische Universität Darmstadt, **2018**.
- [305] A. Le Valant, C. Comminges, F. Can, K. Thomas, M. Houalla, F. Epron, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 26374–26385.
- [306] A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M. J. Chetcuti, C. Petit, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *373*, 127–134.
- [307] P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 4018–4025.
- [308] E. Carrasco, A. Aumer, M. A. Brown, R. Dowler, I. Palacio, S. Song, M. Sterrer, *Surface Science* **2010**, *604*, 1320–1325.
- [309] T. Cui, A. Lahiri, T. Carstens, N. Borisenko, G. Pulletikurthi, C. Kuhl, F. Endres, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 9341–9349.
- [310] C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu, X. Lu, X. Ji, *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 8685–8720.
- [311] F. S. Oliveira, M. G. Freire, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 4514–4520.
- [312] M. Galluzzi, S. Bovio, P. Milani, A. Podestà, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 7934–7944.
- [313] Z. Dai, L. Ansaloni, J. J. Ryan, R. J. Spontak, L. Deng, *Green Chemistry* **2018**, *20*, 1391–1404.
- [314] M. Ebrahimi, W. Kujawski, K. Fatyeyeva, J. Kujawa, *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, *22*, 5430.
- [315] M. B. Karimi, F. Mohammadi, K. Hooshyari, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 28919–28938.
- [316] Y. Li, S. Intikhab, A. Malkani, B. Xu, J. Snyder, *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 7691–7698.
- [317] R. Sood, C. Iojoiu, E. Espuche, F. Gouanvé, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, S. Lyonard, J. Jestin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 24413–24423.
- [318] R. Sood, C. Iojoiu, E. Espuche, F. Gouanvé, H. Mendil-Jakani, S. Lyonard, *Journal of Membrane Science* **2015**, *495*, 445–456.

Appendix

A. Eigenschaften der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten

Tabelle A.1.: Elementare Zusammensetzung und Molmassen der eingesetzten ILs

	[Bmim][Ntf2]	[Bmim][beti]	[MTBD][beti]	[Hmim][Ntf2]
Abkürzung	BN	BB	MB	HN
Summenformel	$C_{10}H_{15}N_3O_4F_6S_2$	$C_{12}H_{15}N_3O_4F_{10}S_2$	$C_{12}H_{16}N_4O_4F_{10}S_2$	$C_{12}H_{19}N_3O_4F_6S_2$
M	419.5340	519.5460	534.6240	447.5860
w _C	0.2863	0.2774	0.2696	0.3220
w _H	0.0360	0.0291	0.0302	0.0428
w _N	0.1006	0.0812	0.1053	0.0943
w _O	0.1525	0.1232	0.1197	0.1430
w _F	0.2717	0.3657	0.3554	0.2547
w _S	0.1528	0.1234	0.1199	0.1433

B. JEOL JEM-2100F - STEM-Pixelgröße in Abhängigkeit der Vergrößerung

Die Größe von Pixeln in STEM-Bildern, gemessen an einem JEOL JEM-2100F, ist einzig abhängig von der gewählten Vergrößerung. Die Größe des Bildes (einzustellen in Pixeln) gibt hingegen die Größe des zu rasternden Areals vor.

Tabelle B.1.: Pixelgröße in Abhängigkeit der Vergrößerung.

Vergrößerung	Pixel	Spots - Über-Rasterung					
		0.2 nm	0.5 nm	0.7 nm	1.0 nm	1.5 nm	2.0 nm
20k	7.325 nm	3 %	7 %	10 %	14 %	20 %	27 %
25k	5.860 nm	3 %	9 %	12 %	17 %	26 %	34 %
30k	4.883 nm	4 %	10 %	14 %	20 %	31 %	41 %
40k	3.662 nm	5 %	14 %	19 %	27 %	41 %	55 %
50k	2.930 nm	7 %	17 %	24 %	34 %	51 %	68 %
60k	2.442 nm	8 %	20 %	29 %	41 %	61 %	82 %
80k	1.831 nm	11 %	27 %	38 %	55 %	82 %	109 %
100k	1.465 nm	14 %	34 %	48 %	68 %	102 %	137 %
120k	1.221 nm	16 %	41 %	57 %	82 %	123 %	164 %
150k	0.977 nm	20 %	51 %	72 %	102 %	154 %	205 %
200k	0.732 nm	27 %	68 %	96 %	137 %	205 %	273 %
250k	0.586 nm	34 %	85 %	119 %	171 %	256 %	341 %
300k	0.488 nm	41 %	102 %	143 %	205 %	307 %	410 %
400k	0.366 nm	55 %	137 %	191 %	273 %	410 %	546 %
500k	0.293 nm	68 %	171 %	239 %	341 %	512 %	683 %
600k	0.244 nm	82 %	205 %	287 %	410 %	614 %	819 %
800k	0.183 nm	109 %	273 %	382 %	546 %	819 %	1092 %
1.0M	0.146 nm	137 %	341 %	478 %	683 %	1024 %	1365 %
1.2M	0.122 nm	164 %	410 %	573 %	819 %	1229 %	1638 %
1.5M	0.098 nm	205 %	512 %	717 %	1024 %	1536 %	2048 %
2.0M	0.073 nm	273 %	683 %	956 %	1365 %	2048 %	2730 %
2.5M	0.059 nm	341 %	853 %	1195 %	1707 %	2560 %	3413 %
3.0M	0.049 nm	410 %	1024 %	1433 %	2048 %	3072 %	4096 %

C. QSDFT-Fit der Ar87K Isothermen gesprühter Katalysatorschichten

Abbildung C.1a zeigt die mittels DFT aus den Ar87K Isothermen einer IC-Variation an gesprühten CLs ermittelten PSDs, sowie zum Vergleich jene des unverarbeiteten Katalysators. Auffällig im Vergleich zwischen den CL-PSDs und der PSD des unverarbeiteten Katalysators ist, dass erstere keine Porosität unterhalb von ca. 1.05 nm zeigen. Oberhalb von 1.1 nm zeigen alle vier PSDs effektiv den gleichen Verlauf. Dabei zeigen die CL-Proben mit steigendem IC eine Abnahme des totalen Porenvolumens sowie leicht unterschiedliche Gewichtungen der einzelnen Porengrößenbereiche. Die HS-PSD zeigt eine erwartete breite, kontinuierliche Verteilung von Mikro- über Meso- hin zu Makroporen. Vergleicht man die im Inset von Abbildung C.1a abgebildeten DFT-SSA mit den in Abbildung 8.3a gezeigten BET-SSA fällt auf, dass diese für HS effektiv den gleichen Wert zeigen. Die vorhandene Mikroposität scheint daher zu keiner großen Abweichung der beiden Methoden zu führen. Für die untersuchten CLs hingegen ergeben sich bei Verwendung von DFT um ca. 50 % kleinere Werte. Diese Diskrepanz ist bemerkenswert, auch wenn es sich bei diesen um vergleichsweise kleine Oberflächen handelt. Abbildung C.1b zeigt deutlich, dass die Ursache hierfür in einer unzureichenden Abbildung des Mikroporenbereichs der DFT-Modelle liegt. Während für HS das Isothermen-“Knie” sehr gut abgebildet wird, ist dies für keine der CL-Proben der Fall. Dabei sind gut die einzelnen Isothermen des verwendeten Modells erkennbar. Aus diesen wird ersichtlich, dass der für die CLs beobachtete Schnitt bei 1.1 nm schlicht der Isotherme mit kleinstem angefütteten Porendurchmesser entspricht. Da für den hier gezeigten Fit bereits das am besten geeignete Modell verwendet wurde, ist die DFT-Methode für eine Bestimmung dieses Typs Proben als nicht geeignet einzuordnen.

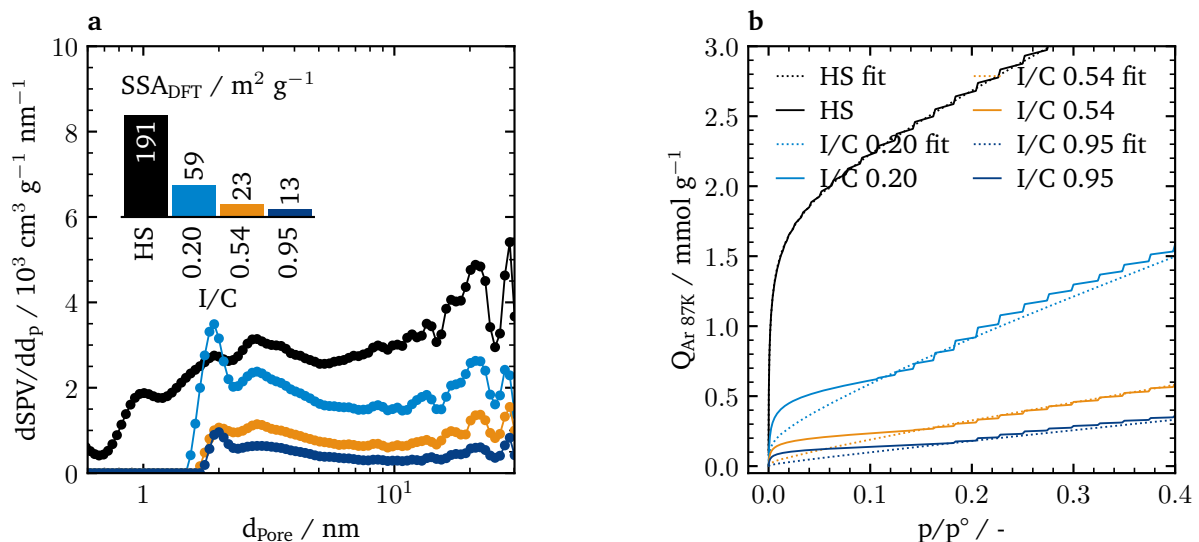


Abbildung C.1.: a) Aus Ar87K Isothermen bei Variation des IC mittels DFT bestimmte PSDs. Als Modell wurde der Kernel ‘Ar at 87 K on carbon QSDFT (split pore, QSDFT equilibrium model)’ verwendet. Der Inset zeigt die aus dem DFT-Fit bestimmten SSA. b) Vergleich der Isothermen der drei CLs mit den aus der DFT-Methode erhaltenen Fit-Isothermen.

D. STEM-Übersichtsbilder I/C-Variation

D.1. I/C 0.20

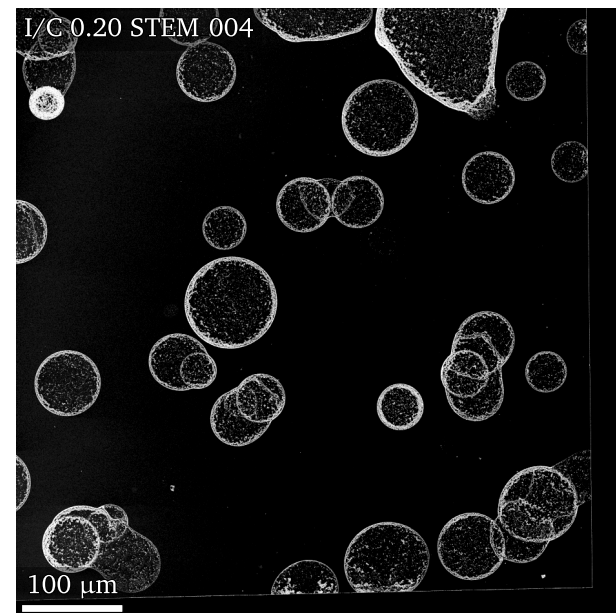
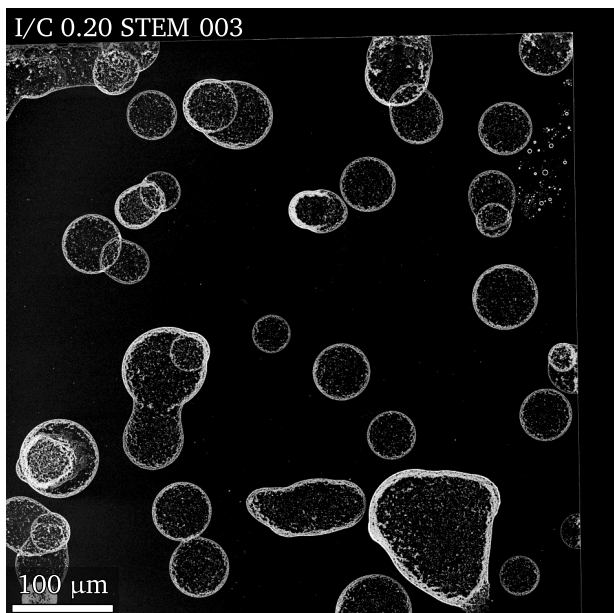
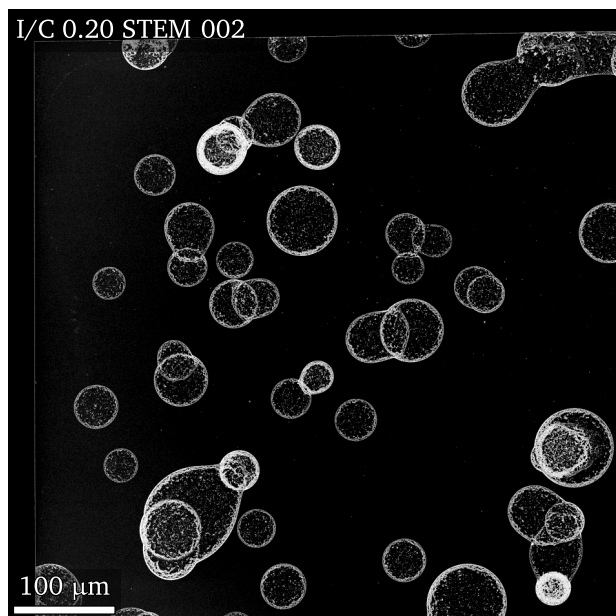
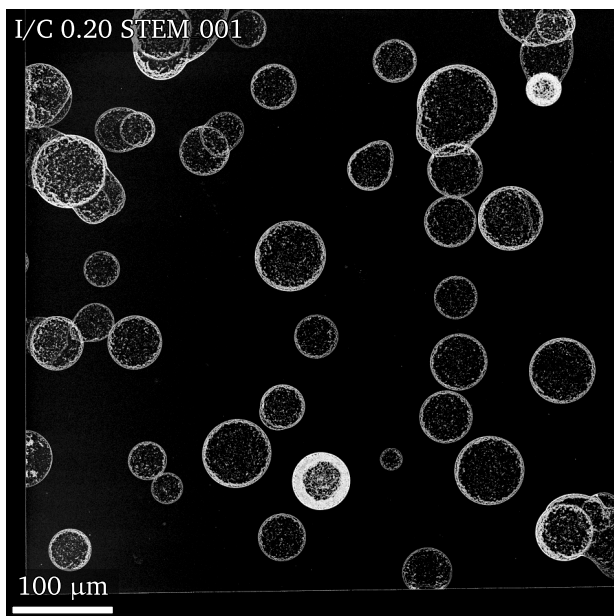


Abbildung D.1.: Übersichtsbilder I/C = 0.20.

D.2. I/C 0.54

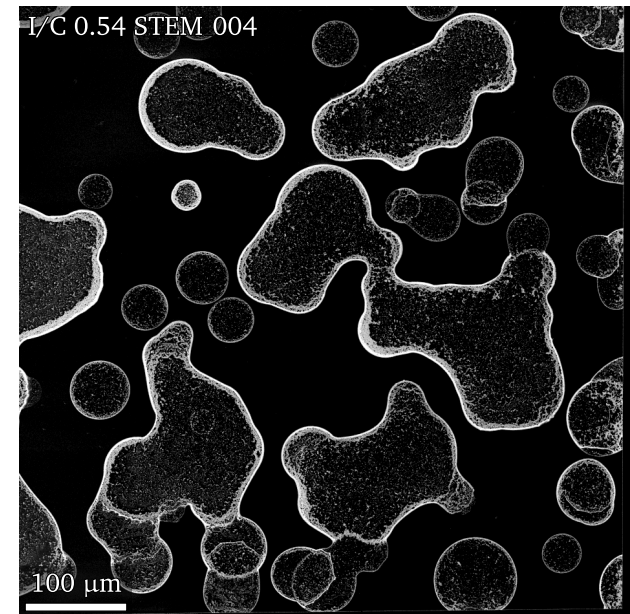
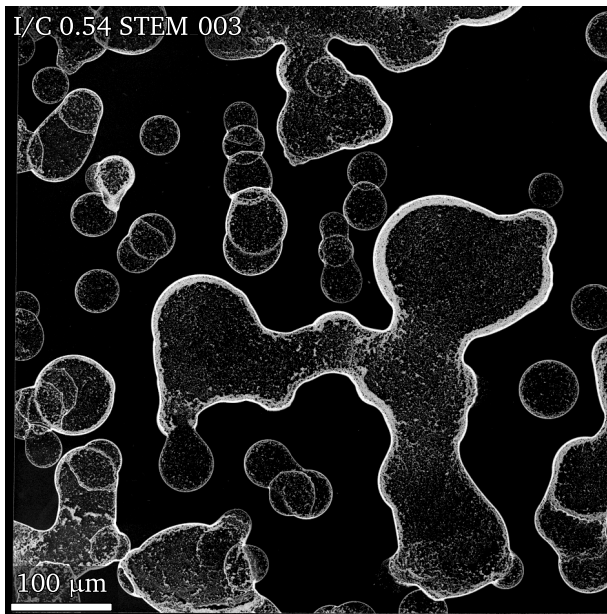
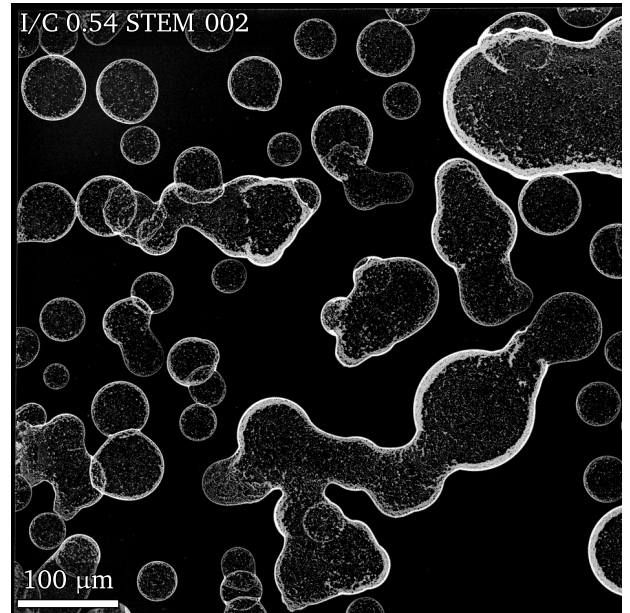
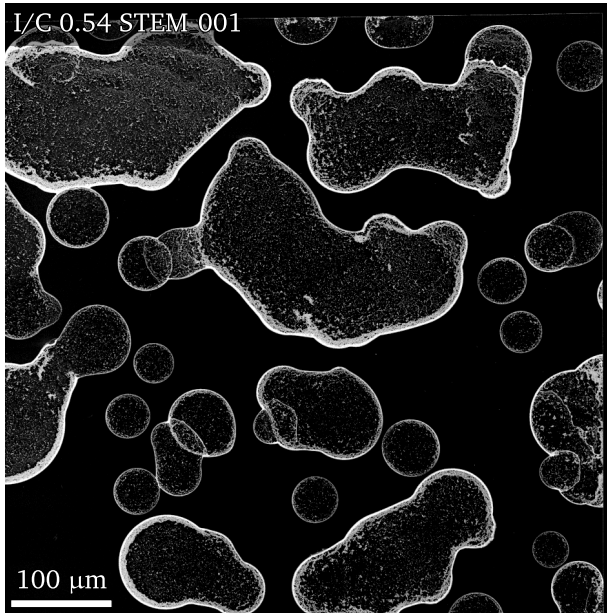


Abbildung D.2.: Übersichtsbilder I/C = 0.54.

D.3. I/C 0.95

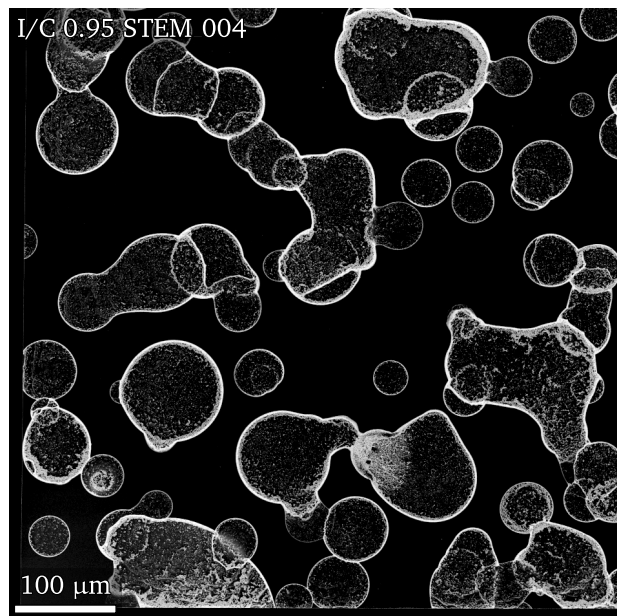
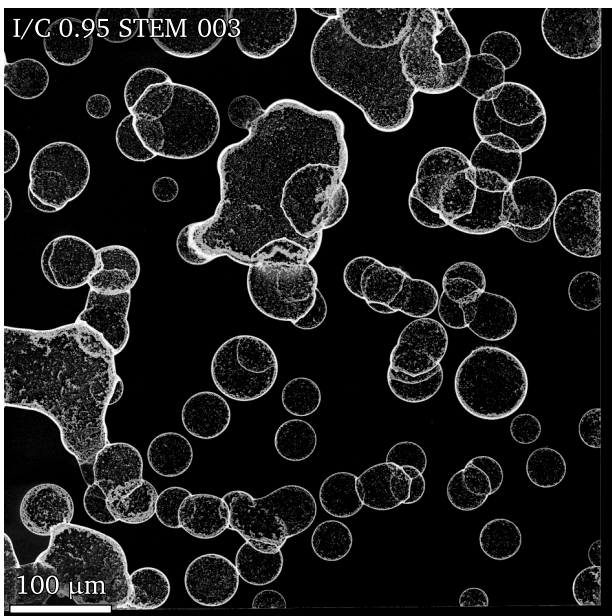
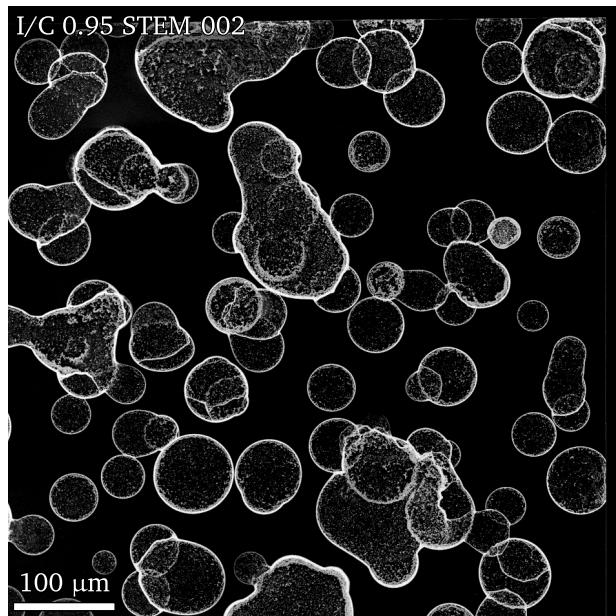
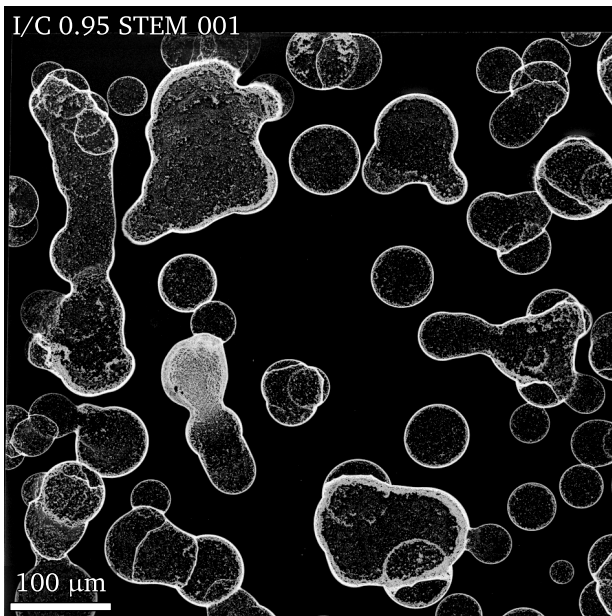
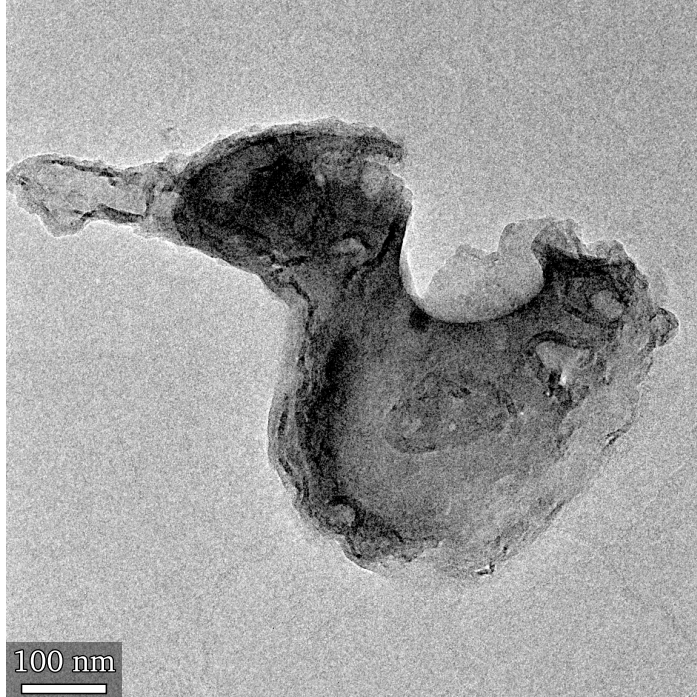


Abbildung D.3.: Übersichtsbilder I/C = 0.95.



Erstes für diese Arbeit aufgenommene Bild einer auf Kohlenstoff geträgerten ionischen Flüssigkeit, [Emim][Ntf₂]. Diese stellte sich dabei allerdings als im TEM nicht ausreichend stabil heraus und wurde nicht weiter untersucht.

*Für Tanja,
weil ihr die Ente so gut gefiel.*