

# **Oberflächenmodifizierung von Kohlenstoffmaterialien durch Pyrolyse phosphorhaltiger Ionischer Flüssigkeiten für Brennstoffzellenanwendungen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von  
Angelo Alessandro Severin

Saarbrücken  
2023

Tag des Kolloquiums: 11. Juli 2023

Dekan: Prof. Dr. Ludger Santen

Berichterstatter: Prof. Dr. Christopher W. M. Kay  
Prof. Dr. Claus Jacob

Akad. Mitarbeiter: Dr. Oliver Andler

Vorsitz: Prof. Dr. Gregor Jung

## Zusammenfassung

Elektrochemische Systeme wie Brennstoffzellen sind Schlüsseltechnologien, die zur nachhaltigen Gesellschaft beitragen. Die kommerzielle Nutzung ist durch hohe Kosten sowie niedrige Langlebigkeit und Leistung limitiert. Phosphorhaltige Kohlenstoffe können als Trägermaterial für Edelmetallkatalysatoren dienen, um Leistung und Haltbarkeit von Kathoden im Brennstoffzellenbetrieb zu erhöhen. Eine Nassimprägnierung von Kohlenstoffen mit Ionischen Flüssigkeiten und anschließender Pyrolyse bei 400°C erzeugte homogen verteilte PO<sub>3</sub>- und PO<sub>4</sub>-artige Phosphorspezies mit Phosphorgehalten von bis zu 3,0 Gew.-%. Brennstoffzellentests offenbarten, dass geringe Mengen Phosphor positive Effekte auf Schlüsseigenschaften von phosphordotierten Proben haben. Dazu zählen erhöhte Leistung und Haltbarkeit sowie signifikant verringerte Ladungswiderstände an der Kathode. Die Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion konnte ebenfalls erhöht werden, ohne die Morphologie und Geometrie der Substrate zu beeinflussen. Aufgrund veränderter Bindungslängen, Atomradien und Elektronegativität von Phosphor erfolgt eine Modifizierung der Oberflächenzusammensetzung, welche die Beobachtungen erklärt. Ionische Flüssigkeiten konnten erfolgreich als Imprägnierungsreagenz für die Herstellung von heteroatomdotierten Kohlenstoffen genutzt werden, der Prozess ist auf verschiedenste Kohlenstoffsubstrate anwendbar. Die Verbesserung verschiedener Schlüsseigenschaften kann bestehende Mängel entweder mildern oder ausgleichen.

## **Abstract**

Electrochemical devices such as fuel cells are key technologies towards a sustainable society. The widespread utilization is limited by high costs, as well as low longevity and performance. Phosphorus containing carbon materials can serve as support for noble metal catalysts to increase both performance and durability of cathodes in fuel cell application. A simple wet impregnation method using ionic liquids followed by a subsequent pyrolysis at 400°C yielded homogeneous distributed PO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub>-like species with a total content of up to 3.0 wt.-% phosphorus. Small phosphorus contents in phosphorus coated materials resulted in positive effects on key characteristics. Fuel cell testing revealed increased durability and performance, as well as significantly reduced charge transfer resistances at the cathodes. Additionally, the materials showed increased ORR activity without altering the morphology or geometry of the substrates. These observations can be assigned to changed binding lengths, atom radii and electron negativity of the introduced phosphorus, altering the surface composition. Ionic liquids themselves proved as coating agents for the fabrication of heteroatom containing carbons, with a coating process applicable to various carbon substrates. The improvement of different key characteristics may compensate the shortcomings for a widespread utilization of fuel cells or other electrochemical devices.

## Danksagung

Die Anfertigung der vorliegenden Arbeit wurde im Zeitraum August 2017 bis Februar 2023 am Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christopher Kay unter der Betreuung von Priv.-Doz. Dr. Harald Natter durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich allen Kollegen danken, die mich bei meiner Dissertation mit Rat und Tat unterstützt haben. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Harald Natter (1966\* – 2020<sup>†</sup>) danke ich für das äußerst interessante Forschungsthema und die Möglichkeit, mein Wissen um Katalysatorträgermaterialien für Brennstoffzellenanwendungen zu vertiefen. Die Erweiterung der Forschungsarbeiten um kohlenstoffhaltige Trägermaterialien war sehr bereichernd. Mein Dank gilt ebenfalls den fachlichen Gesprächen sowie Freiräumen, die mir ermöglicht wurden. Des Weiteren möchte ich mich für die großzügige Unterstützung bei dem Besuch von insgesamt drei Tagungen und zwei Forschungstagen bedanken, ebenso für die Bereitstellung der experimentellen Ausstattung.

Herrn Prof. Dr. Christopher Kay danke ich für die Übernahme des Erstgutachtens und der Zusammenarbeit während der Zugehörigkeit im Arbeitskreis. Der wissenschaftliche Austausch und Einblick in andere Forschungsthemen waren sehr interessant. Mein Dank gilt ebenfalls der Bereitstellung der Arbeits- und Büroräume.

Herrn Prof. Dr. Claus Jacob danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und der entgegengebrachten Unterstützung nach dem Scheiden von Herrn Priv.-Doz. Dr. Harald Natter.

Frau Prof. Dr. Dr. Anne Jung möchte ich sehr für die wissenschaftliche Begleitung und die großartige Unterstützung, besonders aus dem Hintergrund, danken. Die Anmerkungen bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit und das Wissen, den Rücken freigehalten zu bekommen, waren äußerst wertvoll.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann möchte ich für die regelmäßigen Einladungen zum TSE-Seminar und die Unterstützung bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit bedanken. Die Seminare waren sehr aufschlussreich und interessant. Die ergänzende Bereitstellung von experimenteller Ausstattung war ausschlaggebend für viele Ergebnisse.

Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe möchte ich für die Anmerkungen zur Arbeit danken. Ich weiß Ihre Mühen und Zeit sehr zu schätzen.

Herrn Dr. Daniel Rauber gilt mein besonderer Dank für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der Synthese und Charakterisierung der Ionischen Flüssigkeiten. Die tatkräftige Hilfe bei der Anfertigung der Publikation war äußerst wertvoll. Mein Dank gilt an dieser Stelle auch Herrn Dr. Frederik Philippi, dessen Anmerkungen und Wissen zu Ionischen Flüssigkeiten ebenfalls sehr hilfreich waren.

Frau Dina Klippert, Herrn Nils Schuhmacher und Frau Anna Quinten danke ich für die gute Zusammenarbeit und dem produktiven Arbeitsklima. Die zahlreichen Stunden des Arbeitsalltages wären ohne Euch sehr dröge und eintönig gewesen.

Frau Sylvia Kuhn und Frau Dina Klippert, sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Marx und Herrn Patrick Grünewald danke ich für die Durchführung von REM-, TEM- und EDX-Messungen. Allen Mitarbeitern der Werkstatt der Physikalischen Chemie gilt mein Dank für die Anfertigung und Planung von metallischen Bauteilen für den Laborabzug sowie Probenträgern für die XPS-Messungen.

Frau Petra Theobald danke ich für die immerwährend freundliche und tatkräftige Unterstützung bei allen bürokratischen Hürden, die der Universitätsalltag bereithält.

Mein Dank gilt weiterhin den Kollegen aus dem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metalltechnik Herrn Dr. Manfred Baumgärtner und Herrn Maximilian Braun sowie dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik Herrn Dr. Ivan Radev und Herrn Dr. Volker Peinecke. Die Zusammenarbeit und Interdisziplinarität im Rahmen des Forschungsprojektes war angenehm und lieferte reichhaltige Erfahrungen.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. Enrico Dietzsch aus der Professur für Chemische Technologie der Technischen Universität Chemnitz für die Durchführung der Stickstoffadsorptionsmessungen. In gleicher Weise danke ich Herrn PD Dr. Frank Müller aus der Fachrichtung Physik an der Universität des Saarlandes für die Durchführung der XPS-Messungen und der aufschlussreichen Erklärungen in Bezug auf die Auswertung und Deutung der P2p-Spektren.

Den restlichen Mitgliedern des Arbeitskreises Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie sowie den gegenwärtigen und ehemaligen Kollegen aus dem Arbeitskreis Biophysikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Gregor Jung gilt mein Dank für die gute kollegiale Zusammenarbeit.

Ich danke meiner Familie für die jahrelange Unterstützung und Förderung, die mir zuteilwurde.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
1.1	Einleitung und Motivation .....	1
1.2	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit.....	2
2	Brennstoffzellen .....	5
2.1	Die Polymerelektrolytbrennstoffzelle .....	6
2.1.1	Generelle Aufbauvarianten .....	6
2.1.2	Leistungsfaktoren.....	8
2.2	Alternative Kohlenstoffmaterialien für Brennstoffzellenanwendungen .....	13
2.2.1	Fremdatomfreie Kohlenstoffmaterialien.....	13
2.2.2	Dotierte Kohlenstoffmaterialien .....	17
3	Phosphordotierte Kohlenstoffmaterialien .....	23
3.1	Eigenschaften phosphordotierter Kohlenstoffmaterialien .....	23
3.2	Kohlenstoffmaterialien aus phosphorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten .....	33
4	Synthese und Herstellung .....	39
5	Poröse Kohlenstoffe (Design of Experiment).....	45
5.1	Haupt- und Wechselwirkungseffekte.....	48
5.1.1	Natriumethanolat.....	49
5.1.2	Natriumphenolat .....	52
5.1.3	Natrium- <i>para-tert</i> -butylphenolat .....	53
5.2	Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößenverteilungen.....	55
5.3	Morphologie und Makrostruktur.....	60
5.3.1	Natriumethanolat.....	60
5.3.2	Natriumphenolat .....	63
5.3.3	Natrium- <i>para-tert</i> -butylphenolat .....	65
5.4	Zusammenfassung.....	67
6	Charakterisierung phosphorhaltiger Ionischer Flüssigkeiten.....	69
6.1	Identifikation und Strukturaufklärung (NMR).....	70

6.2	Physikochemische Charakterisierung und Transporteigenschaften.....	74
6.2.1	Thermische Analysen und Dichtemessung.....	76
6.2.2	Viskosität und molare Leitfähigkeit.....	80
6.2.3	Walden-Darstellung und Diffusionskoeffizienten.....	84
6.3	Zusammenfassung.....	87
7	Phosphordotierte Kohlenstoffe .....	89
7.1	Vollzellen-Messungen an Kohlenstoffen der Phase 2.....	90
7.1.1	Ohne Plasmabehandlung.....	90
7.1.2	Mit Plasmabehandlung vom FEM .....	92
7.1.3	Mit Plasmabehandlung von PlasmaTreat GmbH.....	93
7.1.4	Elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA und Zusammenfassung.....	94
7.2	Halbzellen-Messungen an platinbeladenen Kohlenstoffen der Phase 3 .....	98
7.2.1	Vulcan <sup>®</sup> -XC72R mit Zielbeladung von 40 Gew.-% Platin .....	98
7.2.2	Kohlenstoffnanoröhren mit Zielbeladung von 40 Gew.-% Platin .....	102
7.2.3	Untersuchungen zu verringerten Zielbeladungen des Platinkatalysators .....	106
7.3	Weitere Untersuchungen zu platinbeladenen Kohlenstoffen der Phase 3 .....	113
7.3.1	Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) .....	113
7.3.2	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	119
7.4	Charakterisierung phosphordotierter Kohlenstoffe der Phase 3 .....	122
7.4.1	Elektronenmikroskopie und Elementanalyse.....	122
7.4.2	Pulverleitfähigkeit.....	123
7.4.3	Röntgenelektronenspektroskopie .....	125
7.5	Zusammenfassung.....	128
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	131
9	Experimenteller Teil .....	135
9.1	Chemikalien und Geräte .....	135
9.2	Charakterisierungsmethoden.....	136
9.2.1	Stickstoffadsorptionsmessungen (BET & V-t) .....	136



9.2.2	Raster- und Transmissionselektronenspektroskopie (REM und TEM) .....	137
9.2.3	Energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDX) .....	138
9.2.4	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und .....	138
9.2.5	Thermische Analysen (DSC und TGA) .....	138
9.2.6	Dichte und Rheologie .....	139
9.2.7	Impedanzspektroskopie .....	141
9.2.8	Walden-Darstellung und NMR-Pulssequenz .....	142
9.2.9	Elektrochemische Analysen in Vollzellen-Messungen .....	145
9.2.10	Elektrochemische Analysen in Halbzellen-Messungen .....	146
9.2.11	Röntgendiffraktometrie .....	152
9.2.12	Pulverleitfähigkeit .....	152
9.2.13	Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....	152
9.3	Synthese von Natriumalkoholaten .....	153
9.4	Synthese poröser Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten .....	154
9.5	Charakterisierung von porösen Kohlenstoffen aus Natriumalkoholaten .....	155
9.6	Synthese von Alkylphosphonsäurediethylestern und Ionischer Flüssigkeiten .....	157
9.7	Physikochemische Charakterisierung Ionischer Flüssigkeiten .....	165
9.8	Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit Ionischen Flüssigkeiten .....	171
9.9	Charakterisierung phosphordotierter Kohlenstoffsubstrate .....	176
9.10	Chemische Abscheidung von Platin auf Kohlenstoffen und Elektroden- präparation für die Durchführung von Halbzellen-Messungen .....	180
9.11	Charakterisierung platinbeladener Kohlenstoffe durch Halbzellen-Messungen .. .....	182
10	Verzeichnisse .....	193
10.1	Abkürzungsverzeichnis .....	193
10.2	Symbolverzeichnis .....	195
10.3	Abbildungsverzeichnis .....	200
10.4	Tabellenverzeichnis .....	207

10.5	Literaturverzeichnis .....	213
Anhang .....		231
	Ergänzende Schilderungen zu Abschnitt 5 – COST-Optimierungen .....	231
	Ergänzende Schilderungen zu Abschnitt 7 .....	233
	Phase 1: Optimierung der Imprägnierungsmethode .....	233
	Phase 2: Optimierung der Imprägnierungsparameter.....	236

# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Einleitung und Motivation

Unsere Gesellschaft strebt mehr denn je nach alternativen Energietechnologien, um die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen und Energieträgern zu reduzieren. Für die Realisierung dieser Unabhängigkeit existieren verschiedene Ansätze. Zum Beispiel die Speicherung von Elektrizität über Batteriesysteme, wie Redox-Flow-Batterien<sup>[1,2]</sup> (z.B. Vanadium) und Ionenbatterien<sup>[3-5]</sup> (z.B. Lithium und Natrium). Diese können für den stationären und mobilen Gebrauch verwendet werden. Über erneuerbare Energiesysteme wie Windkraft<sup>[6]</sup> oder Solaranlagen<sup>[7,8]</sup> kann Elektrizität dezentral erzeugt und gespeichert werden. Einen weiteren Ansatz stellt die Wasserstoffwirtschaft dar.

Wasserstoff ist in einigen Bereichen ein etablierter Teil der chemischen Industrie und kann über verschiedene Verfahren hergestellt werden.<sup>[9-11]</sup> Die Speicherung von Wasserstoff kann anschließend über zwei Arten erfolgen<sup>[12-14]</sup>. Physikalisch, wie z.B. durch Kompression und Verflüssigung, oder chemisch bzw. materialbasiert. Anwendungsbeispiele der materialbasierten Speicherung wären die Adsorption auf Substrate wie Zeolithe und Aktivkohle, oder die Absorption in Metallhydride.<sup>[12,13,15]</sup> Bei der chemischen Speicherung wird der Wasserstoff chemisch in einer Verbindung wie Ammoniak gespeichert, und später über die Rückreaktion zurückgewonnen.<sup>[12,13]</sup> Eine andere Methode sind flüssige, organische Wasserstoffträger, zu engl. liquid organic hydrogen carrier (LOHC)<sup>[16-18]</sup>. Diese Methode besitzt den Vorteil, dass der dezentral hergestellte und in LOHC gebundene Wasserstoff über das etablierte Transportwesen in Tanks direkt an die Verbrauchsstellen geliefert werden kann, ohne dass eine neue Infrastruktur geschaffen werden müsste. Nach der Dehydrierung liegt ausschließlich das wasserstofffreie LOHC vor und kann dem Kreislauf zurückgeführt werden

Wasserstoff wird großindustriell zum Beispiel bei der Ammoniakherstellung nach dem Haber-Bosch-Verfahren<sup>[19,20]</sup> oder bei der Verhüttung von Erzen in der Stahlindustrie<sup>[21,22]</sup> verwendet. Energietechnische Anwendungen sind die Verwendung als Hydrierungsmittel bei der Herstellung von flüssigen Energieträgern<sup>[23-25]</sup> oder die direkte Verwendung als Energieträger in Brennstoffzellen<sup>[26-28]</sup>. Brennstoffzellensysteme, die mit grünem Wasserstoff betrieben werden, sind eine vielversprechende Energietechnologie, welche Antworten auf aktuellen und zukünftigen Fragestellungen unserer Energiewirtschaft liefern kann. Brennstoffzellen sind vielseitig einsetzbar und können sowohl stationär als auch mobil betrieben werden.<sup>[26,29]</sup> Mobile Anwen-

dungen sind nicht nur auf Kraftfahrzeuge wie PKW<sup>[27,28,30,31]</sup> und LKW<sup>[32–34]</sup> beschränkt, sondern sind auch im Bereich des Schienen- oder Schiffsverkehrs<sup>[33,35,36]</sup> sowie bei Elektrofahrrädern<sup>[37]</sup> möglich.

Brennstoffzellen sind vielseitig einsetzbar und können, sofern der verwendete Wasserstoff aus erneuerbaren Energien hergestellt wurde, in vielen Bereichen des gesellschaftlichen Lebens die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen und Energieträgern reduzieren. Weiterhin wird so ein relevanter Beitrag zur Verringerung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes geleistet. Forschungen, die mit dieser Energietechnologie zusammenhängen, sind deshalb von immenser Wichtigkeit um z.B. hohe Herstellungskosten zu beseitigen oder Zelleffizienzen zu erhöhen.<sup>[26,28,31]</sup> Damit kann ein wichtiger Beitrag für eine kostengünstige, kommerzielle Nutzung von Brennstoffzellen in verschiedenen Anwendungen geleistet werden.

## 1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Das oberste Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffträgermaterialien für Hochleistungsbrennstoffzellen. Die verwendeten Kohlenstoffsubstrate sollten dazu mit einer phosphorhaltigen Kohlenstoffschicht versehen werden, die aus der Pyrolyse von Ionischen Flüssigkeiten entsteht. Die grundlegende Struktur und Morphologie der ausgewählten Kohlenstoffe und damit auch ihre nutzbringenden Eigenschaften sollten dadurch erhalten bleiben. Aus dem geschilderten obersten Ziel werden verschiedene Subziele formuliert, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erreicht werden sollen.

- Die Herstellung poröser Kohlenstoffe aus verschiedenen Substraten mit Oberflächen von mindestens 2.000 m<sup>2</sup>/g und hierarchischen Strukturen.
- Die Etablierung einer nutzbringenden Imprägnierungsmethode, welche im Idealfall die folgenden Charakteristika aufweist. Vielseitig anwendbar auf Kohlenstoffmaterialien unterschiedlicher Variation und Morphologie und Scale-Up fähig, um große Mengen für eine großindustrielle Herstellung bereitstellen zu können.
- Die Synthese und Charakterisierung Ionischer Flüssigkeiten, die Phosphor als einziges Heteroatom besitzen. Weiterhin sollten die Ionischen Flüssigkeiten Zersetzungstemperaturen zwischen 300°C und 600°C besitzen. Außerdem sollen Sie unterschiedliche Substratstrukturen wie Alkyl- und Benzylgruppen aufweisen.
- Die Bildung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Kohlenstoffsubstraten wie Partikel, Graphene, Kohlenstoffnanoröhrchen und Vulcan<sup>®</sup>-Rußen. Die Strukturaufklärung sowie physikochemische Charakterisierung sollten mit geeigneten Methoden erfolgen.

- Die Verbesserung charakteristischer Eigenschaften in und für elektrochemische Anwendungen, wie z.B. höhere Pulverleitfähigkeiten und Stabilitäten, sowie verringerte Trägerkorrosionen und Agglomeration des Edelmetallkatalysators.

Die vorliegende Dissertation gliedert sich in drei signifikante Bereiche. Erstens die Literaturrecherche, welche Abschnitt 0 und Abschnitt 0 beinhaltet. Zweitens den Ergebnissteil, welcher sich über die Abschnitte 0, 6, 7 und der Zusammenfassung in Abschnitt 0 erstreckt. Drittens der experimentelle Teil mit den Verzeichnissen in Abschnitt 9.

In Abschnitt 2.1 werden die theoretischen Grundlagen zu Brennstoffzellen erläutert, um im darauffolgenden Abschnitt 2.2 einen ersten Überblick zu alternativen, kohlenstoffbasierten Katalysatorträgermaterialien zu geben. In diesem Abschnitt werden sowohl Ansätze zu fremdatomfreien als auch zu dotierten Kohlenstoffmaterialien mit den Elementen Stickstoff, Bor und Schwefel beschrieben. Da die vorliegende Arbeit den Schwerpunkt auf die Dotierung mit Phosphor legt, wird in Abschnitt 3.1 detailliert auf die Eigenschaften phosphorhaltiger Kohlenstoffmaterialien eingegangen. Anschließend wird in Abschnitt 3.2 ein Literaturüberblick zu Ionischen Flüssigkeiten gegeben. Weiterhin werden Ansätze beschrieben, phosphordotierte Kohlenstoffmaterialien aus Ionischen Flüssigkeiten herzustellen.

Die Herstellung poröser Kohlenstoffe ist in Abschnitt 0 dargestellt und die Ergebnisse der kombinatorischen Untersuchungen des „Designs of Experiment“ beschrieben. In Abschnitt 6 wird die Synthese und Charakterisierung der Ionischen Flüssigkeiten erläutert. Die Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit Ionischen Flüssigkeiten ist sowohl im Anhang als auch in Abschnitt 7 dargestellt. In Abschnitt 7 werden die Ergebnisse des optimierten Imprägnationsprozesses beschrieben, wohingegen im Anhang auf die wichtigsten Details der Prozessoptimierung eingegangen wird. In Abschnitt 0 ist abschließend eine Gesamtzusammenfassung sowie ein Ausblick auf mögliche, zukünftige Untersuchungen gegeben. Die Verzeichnisse in Abschnitt 9 beinhalten unter anderem alle relevanten Versuchsvorschriften, Messwerte und Daten, die sich aus Auswertungen und Analysen ergeben.



## 2 Brennstoffzellen

Die erste Brennstoffzelle wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts unabhängig voneinander von Sir William Grove und Friedrich Schönbein entwickelt.<sup>[38]</sup> Beide erkannten die Reaktion in der Brennstoffzelle als die Umkehrung der Wasserelektrolyse. Heute existiert eine Vielzahl an Brennstoffzellentypen, die in verschiedenen Bereichen wie dem Mobilitätswesen, Luft-, Militär- und Raumfahrttechnik sowie der Energieversorgung Anwendung finden. Besonders im Bereich der Elektromobilität bietet die Polymerelektrolytbrennstoffzelle, sofern der Brennstoff CO<sub>2</sub>-neutral hergestellt wurde, eine klimaneutrale Alternative zu klassischen Verbrennungsmotoren.<sup>[38,39]</sup>

Allgemein sind Brennstoffzellen Reaktionszellen, die die chemische Energie eines Brennstoffes katalytisch in elektrische Energie, Wärme und weitere Reaktionsprodukte umwandeln. Mehrere Brennstoffzellen ergeben einen Verbund, der „Stack“ genannt wird. Die Zellen können sowohl parallel (höherer Strom) als auch in Reihe (höhere Spannung) geschaltet werden. Steigende Ströme können zu Spannungsabfällen führen, hervorgerufen durch Aktivierungsverluste, Massentransportverluste und Ohm'sche Verluste durch Widerstände im Stack. Die Reaktion in einer Brennstoffzelle läuft immer nach folgendem Schema ab. Brennstoff und Oxidationsmittel werden separat in einem kontinuierlichen Prozess in die Zelle eingeleitet und dort katalytisch zu elektrischer Energie, Wärme und Reaktionsprodukten oxidiert. Die Reaktionsprodukte werden mit der Abluft entfernt. Welcher Brennstoff genutzt werden kann, richtet sich nach dem Brennstoffzellentyp. Sie unterscheiden sich in den folgenden Kriterien. Brennstoff, Elektrolyt sowie Betriebstemperatur und werden in Niedrig- (< 250°C) und Hochtemperaturbrennstoffzellen (> 500°C) unterteilt.<sup>[40]</sup> Die Benennung erfolgt nach dem verwendeten Elektrolyten oder Brennstoff. In den nachfolgend genannten fünf gängigsten Typen wird Wasserstoff als Brennstoff verwendet, wobei die Hochtemperaturbrennstoffzellen den Wasserstoff auch aus Methan oder höherwertigen Kohlenwasserstoffen generieren können.<sup>[38,40,41]</sup>

Die alkalische Brennstoffzelle (alkaline fuel cell, AFC) zählt zusammen mit der Polymerelektrolyt- oder auch Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (polymer electrolyte oder proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) sowie der Phosphorsäurebrennstoffzelle (phosphoric acid fuel cell, PAFC) zu den Niedrigtemperaturbrennstoffzellen. Zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen zählen die Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell, SOFC) sowie die Schmelzcarbonatbrennstoffzelle (molten carbonate fuel cell, MCFC). Neben diesen fünf gängigen Typen werden stetig weitere Brennstoffzellen entwickelt, die oft auf den bereits bestehenden Brennstoffzellentypen basieren und lediglich einen anderen Brennstoff nutzen.<sup>[38,40,41]</sup>

Das IGF-Vorhaben mit der Nr. 18 EWN unter dem Titel „Langzeitstabile Phosphor dotierte Legierungs-Katalysatoren und Phosphor dotierte Kohlenstoff-Substrate für Hochleistungs-PEM-Brennstoffzellen durch Pulse-Plating-Abscheidung“ und die vorliegende Arbeit beschäftigen sich mit der Protonenaustauschermembran Brennstoffzelle. Im nachfolgenden Abschnitt wird dieser Brennstoffzellentyp näher beschrieben und erläutert.

## 2.1 Die Polymerelektrolytbrennstoffzelle

### 2.1.1 Generelle Aufbauvarianten

Die PEMFC besitzt gegenüber den anderen Typen von Brennstoffzellen viele Vorteile. Der große Leistungsbereich ermöglicht nicht nur den Einsatz im mobilen und stationären Energiewesen, sondern auch als Energiespeicher über Kopplung mit Power-to-X-Technologien. Der feste Aufbau mit der unbeweglichen Polymermembran erlaubt ein schnelles An- und Abschalten der Zellen. Weitere Untersuchungen und Optimierungen dieser Brennstoffzelle sind notwendig und können Antworten auf energierelevante Fragen geben. Der schematische Aufbau einer PEMFC ist in Abbildung 1 dargestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen (von innen nach außen). Die Polymermembran mit beidseitig aufgetragenem Träger/Katalysator bildet den Kern der Brennstoffzelle, die Membranelektrodeneneinheit (membrane electrode assembly, MEA). Darauf folgen beidseitig die Gasdiffusionsschichten (gas diffusion layer, GDL), Dichtungen und Bipolarplatten.

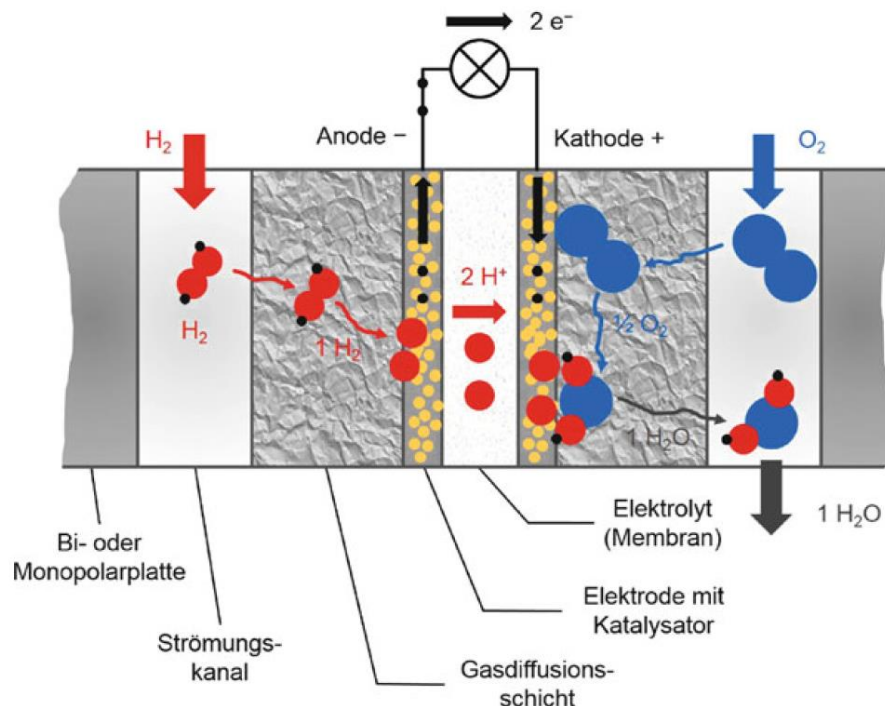


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bauteile einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle.<sup>[38]</sup>



Die Bipolarplatten sind ein wichtiges Bauteil und besitzen einen großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen. Sie verteilen die Reaktionsgase homogen in der Zelle und sorgen für den Abtransport von Reaktionswasser. Von besonderem Interesse sind Kanalkonfigurationen und ihre geometrischen Parameter für bisherige und zukünftige Forschungsarbeiten. Drei gängige Kanalkonfigurationen sind in Abbildung 2 gezeigt. Parallel (engl. parallel), gewunden/schlangenartig (engl. serpentine) und verflochten (engl. interdigitated).<sup>[42]</sup> Bei der parallelen Konfiguration sind die Kanäle parallel zueinander und jeder Kanal besitzt einen Ein- und Ausgang. Diese Konfiguration zeigt geringe Druckverluste und eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionsgase. Wenn die Strömungswiderstände in den Kanälen jedoch nicht überall gleich sind, kann das zu einer inhomogenen Verteilung der Reaktanden führen.

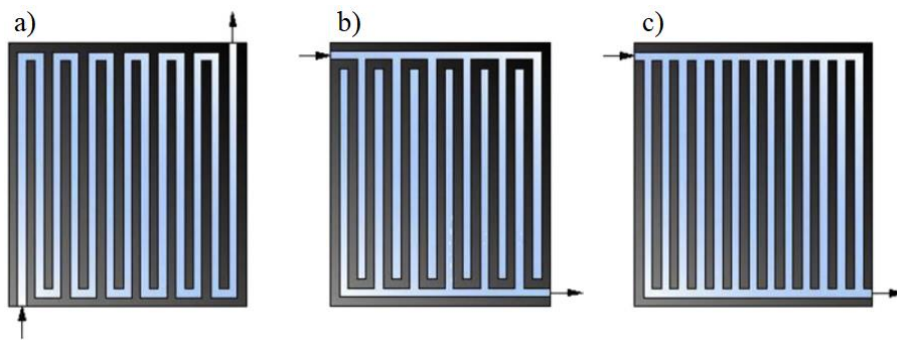


Abbildung 2: Schematische Darstellung ausgewählter Kanalkonfigurationen.<sup>[42]</sup> a) gewunden (serpentine), b) verflochten (interdigitated), c) parallel (parallel).

Aus diesem Grund wurde die gewundene bzw. schlangenartige Konfiguration entwickelt. Einer oder mehrere Kanäle winden sich über die gesamte Fläche der Zelle. Das hat den Vorteil, dass die Strömungsgeschwindigkeiten erhöht werden und ein gutes Wasser- sowie Wärmemanagement ermöglicht wird. Die Nachteile dieser Konfiguration liegen bei hohen Druckverlusten und unterschiedlichen Reaktandenkonzentrationen beim Gasein- und -ausgang, bedingt durch die langen Kanäle.<sup>[43]</sup> Das kann zu verringerten Lebenszeiten und Leistungsabfällen der Brennstoffzelle führen. Bei der verflochtenen Konfiguration enden die Stege des Gaseinganges in Sackgassen. Dadurch sind die Reaktionsgase gezwungen, durch die GDL zu den Kanälen des Gasausganges zu diffundieren. Diese Pfade unter den Stegen (engl. under-rib paths) erleichtern die effektive Nutzung des Katalysators und das Wassermanagement in den betroffenen Regionen.<sup>[42]</sup> Neben den Kanalkonfigurationen sind auch die geometrischen Parameter wichtig, genauer gesagt das Verhältnis von Kanal- und Stegweite. Kerkoub et al.<sup>[44]</sup> untersuchten verschiedene Verhältnisse zu den drei oben genannten Konfigurationen. Sie konnten zeigen, dass die gewundene und verflochtene Konfiguration bei Verhältnissen von 0,25 (Kanal:Steg) die besten Leistungen besaßen. Die parallele Konfiguration zeigte bei einem Verhältnis von 0,43 die beste Leistung.

Die Gasdiffusionsschichten, welche zwischen den Bipolarplatten und der MEA liegen und ca. 0,1 mm dick sind, besitzen viele Funktionen. Sie geben der Zelle Halt und sind für den Transport von Reaktanden, Produkten und Wärme zuständig. Außerdem sind sie essenziell für das Wassermanagement in der Zelle, weswegen Hydrophobizität und Hydrophilie gut ausbalanciert sein müssen. Ohne die GDL würde die Polymermembran in der MEA austrocknen. Die MEA besteht aus der protonenleitenden Polymermembran mit beidseitig aufgetragenen Elektroden. Die Membran besteht, je nach Betriebstemperatur, aus verschiedenen Polymeren. Für Niedrigtemperaturanwendungen (low temperature, LT) unter 80°C werden perfluorierte Sulfonsäurepolymere (z.B. Nafion<sup>®</sup>) verwendet, für Hochtemperaturanwendungen (high temperature, HT) über 120°C Membrane aus Polybenzimidazolen.<sup>[45]</sup> Die aufgetragenen Elektroden bestehen aus dem Katalysatorträgermaterial (üblicherweise Kohlenstoff) und der katalytischen Schicht (catalytic layer, CL, üblicherweise Platin). Die Aufgabe des Trägermaterials ist, die Katalysatorpartikel homogen zu verteilen, damit möglichst viele aktive Zentren für Reaktionen zugänglich sind. Besonders wichtig für die chemischen Reaktionen und damit die Leistungen der Brennstoffzelle ist die Dreiphasengrenze (triple phase boundary, TPB).<sup>[38]</sup> Denn ausschließlich an den Punkten, an denen Katalysatorpartikel, Membran/Ionomer und Eduktströme aufeinandertreffen, können die relevanten Oxidationen und Reduktionen ablaufen (vgl. Abbildung 3).<sup>[43]</sup>

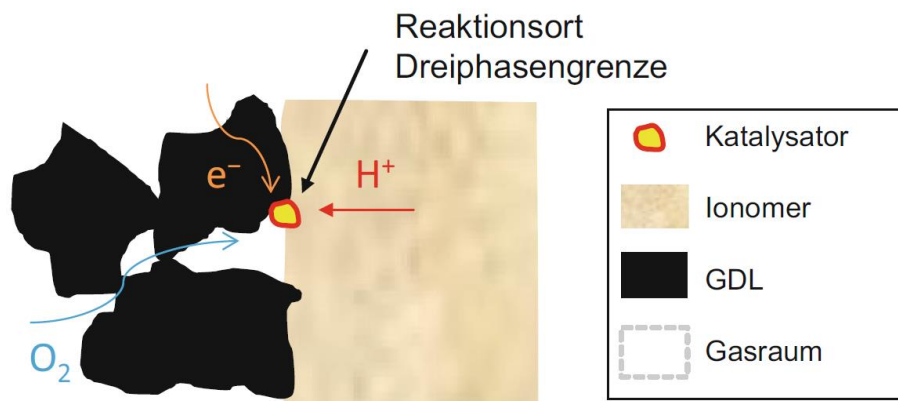


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Dreiphasengrenze.<sup>[38]</sup>

### 2.1.2 Leistungsfaktoren

Ein wesentlicher Faktor für die Leistung von PEMFC ist das bereits erwähnte Wassermanagement. Bei der Reaktion in der Brennstoffzelle wird Wasser als Produkt der Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction, ORR) an der Kathode gebildet, siehe Gleichung (1). Je höher die Stromdichte, desto größer ist die über die ORR gebildete Wassermenge.



Es entsteht ein Feuchtigkeitsgradient, der von der Anodenseite zur Kathodenseite führt. Dieser Gradient wird durch Elektroosmose aufgrund des elektrischen Feldes (Abkürzung E-Feld) bei

Spannungen in der Zelle verstärkt. Auch hier gilt, dass der Effekt der Elektroosmose mit steigenden Stromdichten und steigender Feuchtigkeit der Membran stärker wird.<sup>[46]</sup> Weitere Ursachen für eine Überfeuchtung der Kathode sind gesättigte oder überfeuchte Reaktionsgase als auch die Flüssigwasserinjektion (engl. liquid-water-injection) zur Kühlung. Lösungen für überflutete Kathoden sind z.B. rückdiffundierendes Wasser (engl. water-back-diffusion) zur Anode oder Wasserdampfdiffusion sowie kapillarer Transport.<sup>[47]</sup> Für die Anode besteht ebenfalls die Gefahr der Überflutung, wenn durch den Feuchtigkeitsgradienten auch wesentlich seltener. Niedrige Stromdichten<sup>[48]</sup>, rückdiffundierendes Wasser<sup>[47]</sup> oder Flüssigwasserinjektion<sup>[46,48]</sup> können eine Überflutung der Anode herbeiführen. Die Folge von überfluteten Elektroden sind verringerte Gasströme, wodurch die Reaktionen an den Elektroden verarmen und es zu Leistungsverlusten kommt.<sup>[49]</sup>

Für die anderen Bauteile der Zelle ergeben sich ebenfalls erhebliche Herausforderungen. So muss die protonenleitende Membran stets feucht gehalten werden, da die Protonenleitfähigkeit in direktem Zusammenhang mit der Membranfeuchtigkeit steht. Besonders die Anodenseite der Membran ist vor Austrocknung gefährdet, bedingt durch den Feuchtigkeitsgradienten. Trocknet die Membran aus, führt das zu sofortigen und langfristigen Degradationen. Die Folge sind hohe ionische und ohm'sche Widerstände<sup>[50-52]</sup> und chemische Verluste, die sowohl Zellpotential als auch Zelleistung<sup>[46,51,53]</sup> herabsetzen. Die GDL und Bipolarplatten sind ebenfalls sehr anfällig für ein schlechtes Wassermanagement, denn überschüssiges Wasser kann sowohl die Kanäle der Bipolarplatten als auch die Poren der GDL blockieren. Das hat verschiedene Auswirkungen. Massentransportverluste, speziell an der Kathode, verhindern den Zugang der Reaktanden zu den elektrochemisch aktiven Zentren an der Dreiphasengrenze. Die Reaktionen an den Elektroden verarmen durch fehlende Reaktanden, was zu Verlusten im Zellpotential- und der Zelleistung führt. Außerdem altern und korrodieren die Bauteile, wenn sie über längere Zeit zu viel Wasser ausgesetzt sind.<sup>[49]</sup>

Die Bewältigung chemischer Problemstellungen, besonders auf Kathodenseite, ist neben einem erfolgreichen Wassermanagement essenziell für den Betrieb von PEMFC. So sind es die Degradation des Kohlenstoffträgers und des Edelmetallkatalysators sowie die Kinetik der ORR Probleme, die für eine massentaugliche Anwendung von PEMFC überwunden werden müssen. Die ORR an der Kathode ist die wichtigste Reaktion in einer PEMFC. Die Reaktionspfade der ORR sind in Abbildung 4 aufgezeigt und wurden erstmals von Wroblowa et al.<sup>[54]</sup> beschrieben. Der favorisierte Weg ist die 4-Elektronenreaktion, welche auch als direkter Weg bezeichnet wird ( $k_1$ ). Beim 4-Elektronentransfermechanismus erfolgt die Reduktion von Sauerstoff zu

Wasser in einem einzigen Reaktionsschritt. Das erlaubt hohe Betriebspotentiale und Stromeffizienzen. Außerdem bilden sich keine Intermediate wie Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), die zu Degradationsprozessen in der Zelle führen können. Im Gegensatz dazu steht der indirekte Weg, der 2-Elektronentransfermechanismus. Bei diesem Weg erfolgt die Bildung von Wasser über nacheinander ablaufende 2-Elektronenreaktionen, bei denen  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $k_2$ ) als Zwischenprodukt gebildet wird. Von Wasserstoffperoxid aus können verschiedene weitere Reaktionen stattfinden. Die Reduktion zu Wasser ( $k_3$ ), die Rückbildung von  $\text{O}_2$  über  $k_{-2}$  oder  $k_4$  und die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die Brennstoffzelle ( $k_5$ ).

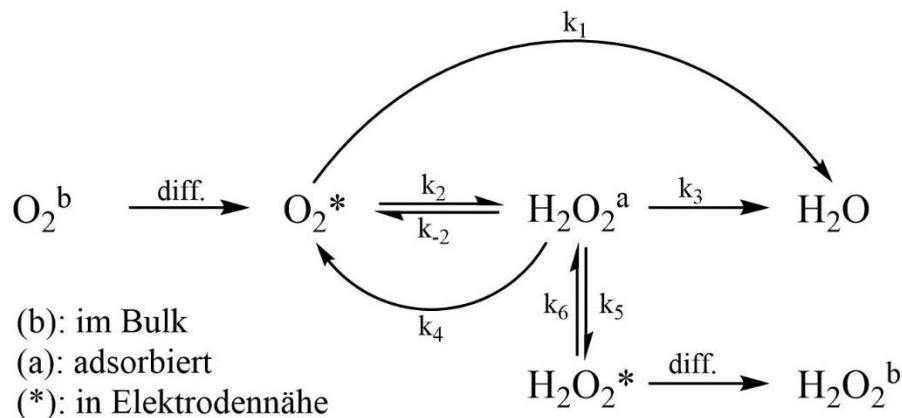
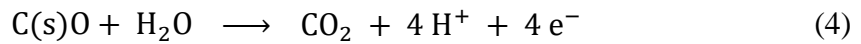
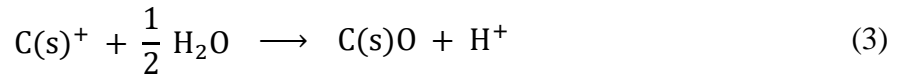


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Reaktionspfade der Sauerstoffreduktionsreaktion.<sup>[54]</sup>

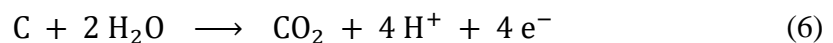
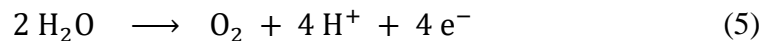
Die Freisetzung von Wasserstoffperoxid ist nicht gewünscht, da es Degradationsprozesse in der Zelle fördert. Es kann die effektive Elektronentransfermenge der ORR reduzieren und dadurch die Degradationsrate für die organischen Materialien (z.B. die Polymermembran) in der Zelle erhöhen. Die Reaktionsschritte der ORR können entweder nach dem Langmuir-Hinshelwood-(LH) oder Eley-Rideal-Mechanismus (ER) ablaufen.<sup>[55,56]</sup> Beim LH-Mechanismus sind alle Reaktanden an der Oberfläche des Katalysators adsorptiv gebunden, während beim ER-Mechanismus ein am Katalysator gebundener Reaktand mit Molekülen aus der gasförmigen oder flüssigen Phase reagiert. Speziell für die ORR wurde über theoretische Untersuchungen gezeigt, dass bei Elektrodenpotentialen von 1,23 eV beide Mechanismen stattfinden können.<sup>[55]</sup> Dabei scheinen einzelne ER-Reaktionen geringere Energiebilanzen zu besitzen als bestimmte LH-Reaktionen. Letztlich können ausschließlich kinetische Studien genauere Aussagen über den bevorzugt stattfindenden Mechanismus liefern.

Die Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials (carbon corrosion, CC) ist ein weiteres gravierendes Problem beim Betrieb von PEMFC. Kohlenstoff ist unter den Bedingungen der PEMFC thermodynamisch instabil. Eine unvollständige chemische Oxidation<sup>[57]</sup> kann zu Oberflächen-

gruppen führen, siehe Gleichungen (2) und (3). Eine anschließende vollständige Oxidation dieser Gruppen führt zu gasförmigem CO<sub>2</sub> und der chemischen Auflösung des Trägers sind in Gleichung (4) beschrieben.



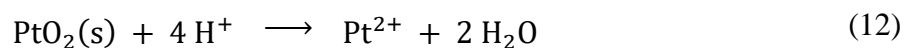
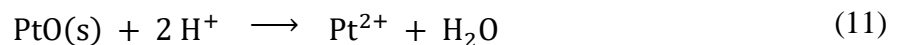
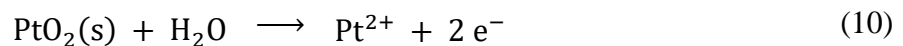
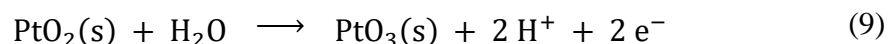
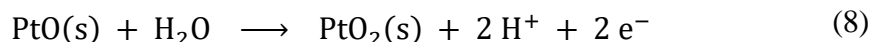
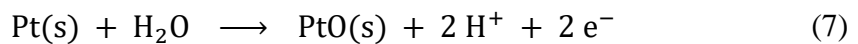
Eine elektrochemische Oxidation des Trägers kann durch Brennstoffunterversorgung an den Elektroden induziert werden. So ist z.B. die Anode partiell mit Wasserstoff belegt. Kommt es zu einer Unterversorgung mit Brennstoff, wird das Anodenpotential erhöht. Die Potentialerhöhung<sup>[58]</sup> gegen das Potential einer reversiblen Wasserstoffelektrode (engl. reversible hydrogen electrode, RHE) kann so weit gehen, dass an der Anode Wasserelektrolyse (Gleichung (5), mit  $E^0 = 1,229 \text{ V vs. RHE}$ ) und Kohlenstoffoxidation (Gleichung (6), mit  $E^0 = 0,207 \text{ V vs. RHE}$ ) stattfinden können, um die H<sup>+</sup>-Kationen für die ORR an der Kathode bereit zu stellen.



Diese Reaktionen treten auf, wenn gestörte oder ungleichmäßige Strömungsbedingungen herrschen, Gasblockaden oder plötzliche Stromänderungen auftreten. Trägerkorrosionen treten im Normalfall nicht unter 1,1 V auf, da die Reaktion kinetisch sehr langsam abläuft. Jedoch setzen die Platinnanopartikel auf dem Träger das Potential zur CC auf 0,55 V<sup>[59]</sup> herab. Weiterhin ist der Kohlenstoff im Normalfall geschützt, da zuerst Wasser oxidiert wird. Wenn jedoch kein Wasser vorhanden ist oder sehr hohe Potentiale anliegen, kann Kohlenstoff oxidiert<sup>[60]</sup> werden. Besonders bei Start/Stop-Prozessen besteht die Gefahr zur Korrosion des Kohlenstoffträgers.<sup>[61]</sup> Während dieser Prozesse kann es, aufgrund von inhomogener Brennstoffverteilung, zu Spannungsspitzen von bis zu 1,5 V und interplanaren Strömen kommen.<sup>[62,63]</sup> Diese fördern die CC. Ein weiterer Grund für CC ist die gleichzeitige Präsenz von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an der Anode aufgrund von O<sub>2</sub>-Crossover durch die Membran. Um die O<sub>2</sub>-induzierte Präsenz zu verringern, wird die Brennstoffzelle beim An- und Abfahren mit N<sub>2</sub> gespült.<sup>[64,65]</sup> Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Grund für Korrosionen ist der Betrieb bei niedrigen Temperaturen. Temperaturbedingte Volumenänderungen von Wasser in der Polymermembran können großen Einfluss auf ihre strukturelle Integrität nehmen.<sup>[63,66]</sup> Wird die Polymermembran beschädigt, führt das zu Leistungsverlusten. Damit ergeben sich auch in der Folge Degradationen, die durch Korrosion und Ablösen von Katalysatorträgern entstehen. Durch das Auflösen des Trägers kann es zu

einem kompletten Zusammenfall der katalytischen Schicht kommen. Das kann die Blockierung von Reaktionswegen für Reaktanden zur Folge haben. Außerdem können sich die Platinnanopartikel vom Kohlenstoff lösen, isolieren oder agglomerieren.

Damit ergibt sich der nächste Faktor, der die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle beeinflussen kann. Die Degradationsmechanismen des Edelmetallkatalysators, im speziellen die von Platin. Es existieren verschiedene Degradationsmechanismen, von denen die relevantesten nachfolgend beschrieben werden. Zu einem wichtigen Degradationsmechanismus kann alles, was zu einem Wachstum von Partikelgrößen führen kann, zusammengefasst werden. Ein Prozess ist die Ostwald-Reifung. Sie beschreibt, dass kleine Partikel zugunsten des Wachstums größerer Partikel in Lösung gehen.<sup>[66]</sup> Die Literatur<sup>[67]</sup> beschreibt verschiedene Oxidations- und Lösungsreaktionen für Platin und Platinoxide, vergleiche Gleichung (7) bis Gleichung (12). Nach Darling und Meyer<sup>[68]</sup> sind die ausschlaggebenden Reaktionen die Lösung von Platinpartikeln in Gleichung (10), die Bildung von Platin(II)-oxid in Gleichung (7) und die letztliche Auflösung von PtO in Gleichung (11) dargestellt.



Cherakov et al.<sup>[67]</sup> geben an, dass die elektrochemische Auflösung von Platin vornehmlich bei geringen Potentialen stattfindet, wohingegen das chemische Auflösen gemäß Gleichung (11) und Gleichung (12) bei hohen Potentialen dominiert. Erst im Bereich zwischen hohen und niedrigen Potentialen sind die ungeschützten Stellen der Platinpartikel anfällig für Lösungsprozesse.<sup>[68]</sup> Neben der Ostwald-Reifung sind weitere Vorgänge zur Partikelgrößenerhöhung möglich. Ein Mechanismus beruht auf der Tendenz, die Oberflächenenergie zu reduzieren.<sup>[57]</sup> Aus diesem Grund neigt vor allem nanopartikuläres (Durchmesser 2 nm bis 3 nm)<sup>[69]</sup> Platin dazu, Agglomerate zu bilden. Je größer die Partikel werden, umso geringer wird die Oberflächenenergie und je langsamer läuft der Wachstumsprozess ab. Cluster-Cluster-Kollision<sup>[70]</sup> von Platinpartikeln ist eine weitere Möglichkeit, die Bildung von Agglomeraten zu erklären. Ein zusätzliches Problem ist, dass gelöstes Platin in Lösung verbleibt und sich an anderen Bauteilen wieder abscheiden kann. Gelöste Platinspezies könnten auch in die Membran diffundieren und dort mit H<sub>2</sub> (durch Crossover-Übergänge) zu Platin reduziert werden. In beiden Fällen ist der

Katalysator für die Zellreaktionen inaktiv. Letztlich können auch Desaktivierungen durch irreversible Abscheidung von Kontaminationen an den aktiven Zentren zu Degradationen führen. Gaskontaminationen aus Brennstoff und Luft sind die häufigsten Kontaminationsquellen. In der Literatur<sup>[57]</sup> werden Ozon (O<sub>3</sub>) aber auch Gase auf Basis von Kohlenstoff (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>), Stickstoff (NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) oder Schwefel (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) als mögliche Verunreinigungen genannt, die zu Degradationen des Platins führen können. Weitere Quellen sind die Systemkomponenten, wie zum Beispiel metallhaltige Bipolarplatten (Fremdmetalle), Dichtungen (Silikone) oder die Membran.<sup>[71]</sup>

Aus all diesen Schwierigkeiten, die beim Betrieb von PEMFC auftreten können, ergeben sich spezifische Anforderungen an Kohlenstoffträgermaterialien.

- Hohe spezifische Oberflächen, damit möglichst viele aktive Zentren für Reaktionen zur Verfügung stehen
- Hohe elektrische Leitfähigkeit, um keine weiteren Leitungswiderstände zu erzeugen
- Hohe chemische Beständigkeit gegen die korrosiven Bedingungen während des Betriebs, wie zum Beispiel niedrige pH-Werte und Radikalbildung bei der ORR
- Hohe thermische Belastbarkeit gegen die Betriebstemperaturen
- Niedrige Materialkosten für die industrielle Nutzbarmachung

Zur Zielerreichung können mehrere Ansätze verfolgt werden. Trägermaterialien auf Oxidbasis sowie auf Kohlenstoffbasis. Beide Ansätze sind intensiver Gegenstand von Forschungen und müssen die angeführten Anforderungen entsprechen. Im Nachfolgenden werden die Ansätze zu alternativen Katalysatorträgermaterialien auf Kohlenstoffbasis näher erläutert.

## **2.2 Alternative Kohlenstoffmaterialien für Brennstoffzellenanwendungen**

### **2.2.1 Fremdatomfreie Kohlenstoffmaterialien**

Hochporöse Ruße wie Carbon Black (z.B. Vulcan<sup>®</sup>-XC72R) werden im akademischen Bereich breitflächig genutzt, da sie aufgrund ihrer geringen Kosten, hohen spezifischen Oberfläche und elektrischen Leitfähigkeit als vielversprechende Katalysatorträgermaterialien in der PEMFC dienen. Allerdings erfüllen diese oft nicht die thermochemischen Anforderungen, die für den langfristigen Einsatz in Brennstoffzellen benötigt werden. In der Vergangenheit und Gegenwart erregte die Suche nach alternativen, kohlenstoffbasierten Trägern deshalb intensives Interesse. Anstrengungen gehen besonders in Richtung neuer Kohlenstoffstrukturen und -morphologien

sowie die Dotierung bzw. Modifizierung von Kohlenstoffen mit Heteroatomen oder Übergangsmetallen.

Neben weit verbreiteten Kohlenstoffmorphologien wie Kohlenstoffnanoröhren und graphenoiden Variationen rückt eine andere Strukturklasse in den Fokus der Forschung. Hierarchisch strukturierte Kohlenstoffe, welche eine offene und poröse Struktur besitzen, in der Poren unterschiedlicher Größe vorhanden sind (vgl. Abbildung 5). Makroporen ( $> 50$  nm) bieten Zugang zu Meso- (2 nm bis 50 nm) und/oder Mikroporen ( $< 2$  nm), in welchen die aktiven Zentren vorhanden sind. Diese hierarchischen Strukturen erlauben einen effizienten Zu- und Abtransport von Reaktanden und Produkten. Die großen, spezifischen Oberflächen von hierarchischen Kohlenstoffen bieten außerdem Platz für große Mengen aktiver Zentren. Es existieren verschiedene Ansätze, hierarchisch strukturierte Kohlenstoffe herzustellen. Die größte Gruppe sind mesoporöse Kohlenstoffe (mesoporous carbons, MPC). Diese können meist über Hart- und Weichtemplatsynthesen hergestellt werden.

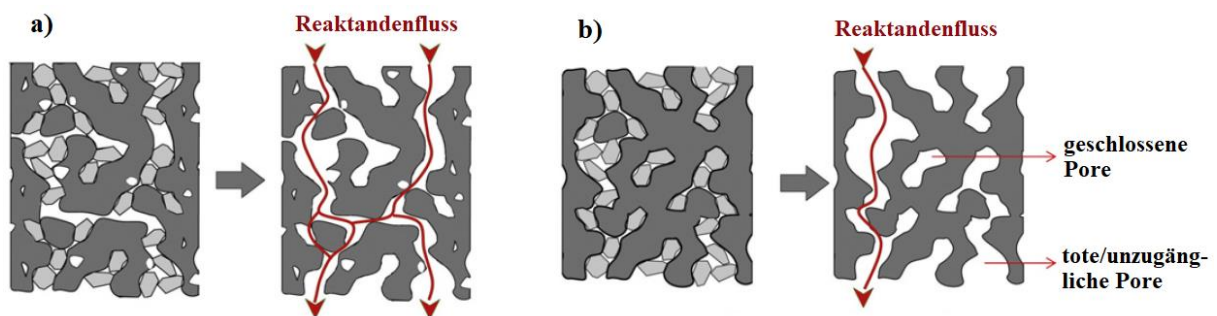


Abbildung 5: Schematische Darstellung von porösen Kohlenstoffen. a) poröser Kohlenstoff mit offenem Netzwerk, b) Kohlenstoff ohne vernetztes Porensystem.<sup>[72]</sup>

Ein weit verbreitetes Harttemplat ist mesoporöses Silika SBA-15. Kim et al.<sup>[73]</sup> nutzten dieses Templat zur Synthese von geordneten mesoporösen Kohlenstoffen (ordered mesoporous carbons, OMPC). Die Kohlenstoffe wurden aus Saccharose hergestellt und waren hexagonal angeordnete Stangen oder Röhren. Zusätzlich stellten Kim et al.<sup>[73]</sup> Stangen her, nur mit graphenartiger Struktur. Diese wurden aus Pech, Tetrahydrofuran (THF) und SBA-15 gewonnen. Nach Platinbeladung (10 Gew.-% Pt) auf den Kohlenstoffen und kommerziellem Ketjenblack<sup>®</sup> erfolgte die elektrochemische Charakterisierung in 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Cyclovoltammogramm-Messungen (CV) zeigten, dass die platinbeladenen Materialien das übliche Platin-Messprofil aufweisen. Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode (engl. rotating disc electrode, RDE) ergaben, dass die platinbeladenen Röhren die höchste ORR-Aktivität besitzen und nach den platinbeladenen, graphenartigen Stangen das höchste Halbstufenpotential aufweisen. Die graphenartigen Stangen zeigen zudem eine hohe Langzeitstabilität und besitzen nach Alterungstest mit beschichtetem Ketjenblack<sup>®</sup> die geringsten Verluste beim Halbstufenpotential und der Mas-



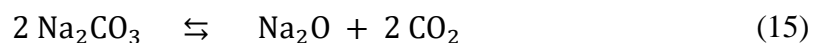
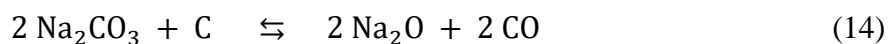
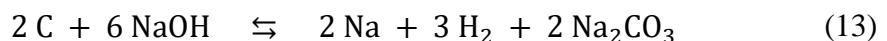
senaktivität. Laut Kim et al.<sup>[73]</sup> sind die graphitischen Netzwerke ihrer Materialien und Ketjenblack<sup>®</sup> weniger anfällig für die Bildung von Sauerstofffunktionalitäten an der Oberfläche. Bei den amorphen Kohlenstoffen in Stangen und Röhren zeigten die Cyclovoltammogramme nach den Alterungstests Verläufe zwischen Potentialen von 0,3 V und 0,7 V, die Sauerstofffunktionalitäten<sup>[74,75]</sup> zuzuschreiben sind. Diese charakteristischen Verläufe sind bei den graphenartigen Stangen und Ketjenblack<sup>®</sup> nicht oder geringfügig zu beobachten.

Als Beispiel für Weichtemplatsynthesen seien die Arbeiten von Liu und Wu<sup>[76]</sup> erwähnt. Die Autoren nutzten als Grundgerüst das Block-Co-Polymer Pluronic F123 und als Kohlenstoff-Quelle und Vernetzungsmittel Phloroglucin. Die hergestellten OMPC wurden weiterhin mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder AEPTMS (3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino] propyltrimethoxysilan) oberflächenmodifiziert. Anschließend erfolgte die Abscheidung von Platin (16 Gew.-% bis 19 Gew.-% auf den Endprodukten). Elektrochemische Messungen ergaben, dass die unbehandelten OMC (67,8 A g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) höhere Massenaktivitäten besitzen als ein kommerzieller Platinstandard von Johnson Matthey (JM-Pt/C, 51,9 A g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>). Die Oberflächenmodifizierung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzielte eine Verbesserung der Aktivität auf 75,5 A g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>, wohingegen die Modifizierungen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (18,5 A g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) bzw. AEPTMS (22,6 A g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) zu Verschlechterungen der Aktivität führten. Mittels Koutecky-Levich-Plots kann anhand von Elektronentransferzahlen abgeschätzt werden, ob bei der ORR ein 2- oder 4-Elektronentransfermechanismus stattfindet. Die aus dem Koutecky-Levich-Plot berechneten Elektronentransferzahlen belegen, dass bei allen Proben außer dem mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (n = 1,6) behandeltem OMPC ein 4-Elektronentransfermechanismus dominiert. Diese Probe besitzt eine Elektronentransferzahl von 1,6 wohingegen alle anderen OMPC eine Elektronentransferzahl von 3,8 oder höher besitzen.

Ein weiterer Ansatz, der auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist eine templatfreie Pyrolyse mit Natriumalkoholaten als Ausgangsmaterial. Verschiedene Alkoholate, wie Natriumethanolat<sup>[77-83]</sup>, -propylat<sup>[84]</sup> oder -butylat<sup>[77]</sup> wurden in der Vergangenheit bereits untersucht. Besonderem Interesse bisheriger Forschungen galt Natriumethanolat, wobei sich Speyer et al.<sup>[77,78,82,83]</sup> intensiv mit diesem Precursor beschäftigten und interessante Ergebnisse erzielten. Die Synthese von Natriumethanolat erfolgte über eine Solvothermal-Synthese im Autoklaven. In ihren ersten Arbeiten untersuchten Speyer et al.<sup>[77,78,82,83]</sup> die Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 800°C bis 850°C bei sonst festen Reaktionsparametern (4 h Pyrolysezeit). Die Kohlenstoffprodukte wurden anschließend nach verschiedenen Methoden charakterisiert. Für die Ermittlung der spezifischen Oberfläche verwendeten Speyer et al. sowohl die N<sub>2</sub>-Adsorption mit Auswertung nach BET-Modell<sup>[85]</sup> (nach Brunauer, Emmett und Teller) als

auch Berechnungen nach dem 2D-NLDFT-Modell<sup>[86]</sup>. Beide Modelle zeigten, dass die spezifische Oberfläche mit steigender Reaktionstemperatur abnimmt. Die 2D-NLDFT-Berechnungen ergaben außerdem, dass das Mikroporenvolumen dem gleichen Trend folgt. Raman-Messungen offenbarten, dass die Kohlenstoffe bei höheren Temperaturen zunehmend graphitischer und kristalliner werden. Diese Schlussfolgerung geht aus den Verhältnissen der D- und G-Bande (Kristallinität) sowie A- und B-Bande (Amorphisierung) hervor. Höhere Temperaturen führen zu höheren planaren Kristallisationen, als Resultat verschwinden amorphe Strukturen im Kohlenstoff.

TGA-Messungen (thermo gravimetric analysis, thermogravimetrische Analyse) mit trockener Luft zeigten, dass höhere Reaktionstemperatur zu größeren Anteilen an Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) im Kohlenstoff führten.<sup>[77]</sup> Die bei 800°C pyrolysierte Probe besitzt laut den TGA-Daten einen Anteil von 2 Gew.-% Natriumcarbonat, wohingegen die bei 900°C pyrolysierte Probe 25 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  besitzt. XRD-Messungen (X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie) bestätigen die Anwesenheit dieser Verunreinigung. Ab Reaktionstemperatur von 850°C tauchen in den Diffraktogrammen Signale auf, die eindeutig Natriumcarbonat zuzuordnen sind. Außerdem werden die Signale in den Diffraktogrammen mit zunehmender Temperatur intensiver und schärfer, was die Ergebnisse der Raman-Messung bekräftigt. Bei Temperaturen unterhalb von 850°C wird das Natriumcarbonat zu Natriumoxid zersetzt. Da die Stabilität von Natriumcarbonat aber mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt, wird bei höheren Temperaturen immer weniger Carbonat zersetzt. In einer jüngeren Veröffentlichung<sup>[77,78]</sup> gehen die Autoren näher auf die Bildungsmechanismen während der Pyrolyse ein. Am Beispiel von Natriumethanolat seien mögliche Reaktionen von Kohlenstoff mit Natriumverbindungen in den Gleichung (13) bis Gleichung (16) aufgeführt.



Gleichung (13) beschreibt die Reaktion von Kohlenstoff mit Natriumhydroxid zu elementarem Natrium, Wasserstoff und Natriumcarbonat. Diese Reaktion findet bei mehreren hundert Grad statt, aber laut den Autoren nicht über 600°C für vorwiegend amorphe Kohlenstoffe.<sup>[87,88]</sup> Gleichung (14) tritt ab 500°C<sup>[89]</sup> für amorphe Kohlenstoffe auf und beschreibt die Reaktion von Natriumcarbonat mit Kohlenstoff zu Natriumoxid und Kohlenstoffmonoxid. Bis ca. 850°C<sup>[90]</sup> steigt der Natriumoxidgehalt in der Probe durch parallele Zersetzung von Natriumcarbonat zu

Natriumoxid und CO<sub>2</sub>, vergleiche Gleichung (15). Natriumoxid wirkt als starkes Oxidationsreagenz, weswegen es Kohlenstoff unter Bildung von elementarem Natrium zu CO oxidieren kann. Diese Reaktion wird in Gleichung (16) beschrieben und erfolgt ab 950°C unter Berücksichtigung der Ellingham-Näherung.<sup>[91]</sup> Die Ellingham-Näherung beschreibt, dass die Standardenthalpie und –entropie bei der Bildung von Verbindungen über große Temperaturbereiche unabhängig von der Temperatur sind.<sup>[91]</sup>

In der jüngsten Veröffentlichung von Speyer et al.<sup>[78]</sup> werden erstmals die Pyrolyseprodukte aus kommerziellem und synthetisiertem Natriumethanolat (NaOEt) miteinander verglichen. Die Synthese von NaOEt erfolgte wie in früheren Veröffentlichungen<sup>[77,82,83]</sup>. XRD-Messungen zeigen, dass im solvothormal hergestellten Natriumethanolat (s-NaOEt) Beugungsreflexe vorhanden sind, welche Natriumhydrid zuzuordnen sind. Im Diffraktogramm vom kommerziellen NaOEt (c-NaOEt) sind diese Verunreinigungen nicht zu sehen. Die Autoren<sup>[78]</sup> geben an, dass während der Solvothermalsynthese von Natriumethanolat die Aufnahme und Einschließung von superkritischem Ethanol begünstigt werden kann. Bestätigt wird diese These durch die Präsenz eines Peaks bei 3.700 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum. Dieser kann einer sogenannten „freien OH“-Bande zugeordnet werden und könnte die Anwesenheit von NaH erklären. Eingeschlossenes Ethanol kann mit Natriumethanolat reagieren, was zur Bildung von NaH führt. Raman-Messungen zeigen, dass die Produkte beider Precursoren nahezu identische Spektren aufweisen und sich lediglich in den Intensitäten einiger Banden unterscheiden. Das s-NaOEt besitzt bei der G- und 2D-Bande intensivere Peaks. Das spricht dafür, dass das Produkt aus s-NaOEt höhere Kristallinitäten aufweist als das Produkt des kommerziellen Natriumethanolat. BET-Messungen und 2D-NLDFT-Berechnungen zeigen minimale Unterschiede bei den spezifischen Oberflächen und Mikroporenvolumina. Das Produkt aus c-NaOEt besitzt im Trend eine höhere spezifische Oberfläche (2.487 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) und Mikroporenvolumina als der Kohlenstoff aus s-NaOEt (2.316 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

### 2.2.2 Dotierte Kohlenstoffmaterialien

Neben der Herstellung von fremdatomfreien, offenporigen Strukturen ist die Dotierung, also das Einbringen von Fremdatomen, eine weitere Möglichkeit, Kohlenstoffe für Brennstoffzellenanwendungen herzustellen. Im Vordergrund des Literaturstandes stehen die Heteroatome N, S, B und P. Die Zudotierung von Heteroatomen erregte in den vergangenen Jahrzehnten viel Aufmerksamkeit.<sup>[92,93]</sup> Dies erfolgte nicht zuletzt, weil heteroatomdotierte Kohlenstoffe neben dem üblichen Einsatz als Trägermaterial auch selbst als Elektrokatalysatoren für die ORR wirken können. Die Vorteile der Heteroatomdotierung ergeben sich durch die Veränderung der

Kohlenstoffmatrix. Heteroatome besitzen andere Atomradien, Bindungslängen und Elektronegativitäten (EN) als Kohlenstoff, wodurch sich die C-Matrix verändert.<sup>[94]</sup> An offenen Randstellen in dem Kohlenstoffgerüst oder an den dotierten Stellen selbst können aktive Spezies gebildet werden, welche die ORR-Aktivität erhöhen. Ziel ist es, neben der Verbesserung elektrochemischer Eigenschaften auch die Langlebigkeit zu erhöhen.

Die Dotierung mit Stickstoff erregte die höchste Aufmerksamkeit und ist unter den beschriebenen Dotierelementen am intensivsten untersucht. Stickstoff kann in einem graphitischen System verschiedene Konfigurationen (vgl. Abbildung 6) einnehmen. Pyrollisch (Randplatz, C<sub>5</sub>-Ring), graphitisch (im Gitter, C<sub>6</sub>-Ring) und pyridinisch (Randplatz, C<sub>6</sub>-Ring), auch in Form von Pyridinium (N<sup>+</sup>-H) und Pyridinoxid (NO).<sup>[95,96]</sup> Stickstoff besitzt eine größere EN als Kohlenstoff, wodurch der elektrophilisierte Kohlenstoff zum aktiven Zentrum für die Sauerstoffreduktion wird.

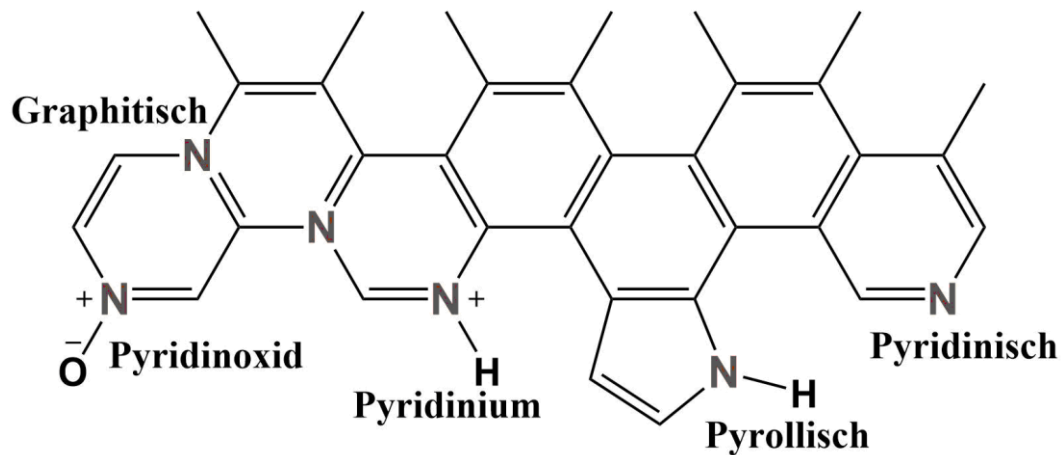


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Konfigurationen, die Stickstoff in einem graphitischen Strukturgerüst einnehmen kann; in Anlehnung an <sup>[95]</sup>.

Higgins et al.<sup>[97]</sup> stellten stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotubes, CNT) aus Ethylendiamin und Pyridin über chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition, CVD) her und untersuchten die Eignung als Katalysatorträger und Katalysator für die ORR. Aus RDE-Messungen (in 0,1 M HClO<sub>4</sub>) konnten die Autoren schließen, dass die stickstoffdotierten CNT für beide Anwendungen geeignet sind und deutlich höhere ORR-Aktivitäten aufwiesen als kommerzielle CNT. Die CNT aus Ethylendiamin wiesen vor allem ohne Edelmetallkatalysator deutlich höhere ORR-Aktivitäten auf als die CNT aus Pyridin. Die Autoren erklärten diesen Unterschied aufgrund höherer Anteile (15,26 at.-%; Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)) an pyridinischem Stickstoff in den CNT aus Ethylendiamin. Die platinbeladenen Materialien besitzen aufgrund des Edelmetallkatalysators erwartungsgemäß definiertere *U/j*-Kurven in den limitierten Berei-

chen (diffusions-, kinetisch- und gemischtlimitiert). Die mit platinbeladenen Materialien zeigten die gleichen Trends wie die reinen Materialien und bestätigen die positive Wirkung von Stickstoff in der Kohlenstoffmatrix.

Yu et al.<sup>[98]</sup> synthetisierten stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren über CVD-Methode auf plasmabehandelten Siliziumwafern. Die plasmainduzierte SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht diente als edelmetallfreier Katalysatorträger. Reine CNT wurden bei 900°C für 20 min über eine Mischung aus CH<sub>4</sub> (Volumenfluss 100 cm<sup>3</sup>) und H<sub>2</sub> (Volumenfluss 100 cm<sup>3</sup>) hergestellt. Für die N-Dotierung wurden zusätzlich noch 50 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> eingespeist. Für RDE-Messungen in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden die CNTs auf Glaskohlenstoffelektroden transferiert. Die Messungen zeigten ähnliche Ergebnisse wie bei Higgins et al.<sup>[97]</sup> Die stickstoffdotierten CNT zeigten deutlich höhere ORR-Aktivitäten als die undotierten CNT. XPS-Messungen ergaben, dass die stickstoffdotierten CNT zu 83 at-% aus pyridinischem sowie zu 17 at-% aus pyrrolischen Stickstoff bestehen und bestätigen damit die Beobachtungen von Higgins et al.<sup>[97]</sup> Jin et al.<sup>[99]</sup> synthetisierten Kohlenstoff-Xerogele über eine Sol-Gel-Polymerisation. Als Kohlenstoffquelle nutzten sie Resorcinol und Formaldehyd, als Stickstoffquelle Ammoniak und als Dotierkatalysator Cobaltnitrat. XPS-Untersuchungen am stickstoffdotierten Produkt zeigten, dass hauptsächlich pyridinische und graphitische Stickstoffstrukturen vorliegen. Halbzellenmessungen in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigten, dass das stickstoffhaltige Xerogel eine höhere ORR Aktivität aufweist als das undotierte Xerogel. Auch in Einzelzellmessungen besitzt das stickstoffdotierte Xerogel gegenüber der undotierten Variante eine überlegene Leistung. Stickstoff ist nicht nur ein ausgezeichnetes Dotierelement, sondern eignet sich auch für die Co-Dotierung mit den anderen Heteroatomen Schwefel, Bor und Phosphor.

Schwefel ist ein weiteres Heteroatom, welches in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit in der Literatur erhielt. Klingele et al.<sup>[100]</sup> stellten schwefeldotiertes Graphenoxid über eine Reduktion von Schwefelsäure in wässrigem Medium her. Das Material zeigte bei elektrochemischen Messungen in 0,1 M KOH bessere katalytische Eigenschaften als das entsprechende undotierte Graphenoxid. Elektronentransferzahlen aus dem Koutecky-Levich-Plot<sup>[101,102]</sup> ergaben, dass der 2-Elektronentransfermechanismus bei diesen Materialien dominiert. Zhang et al.<sup>[103]</sup> modifizierten Vulcan<sup>®</sup>-XC72 über eine Schmelzbadsynthese mit Kaliumsulfid. Elektrochemische Messungen (in 0,1 M KOH) bestätigen, dass eine Schwefeldotierung positiven Einfluss auf die ORR-Aktivitäten haben kann. Die Dotierung führte zu höheren Stromdichten und Onset-Potentialen. Die von You et al.<sup>[104]</sup> hergestellten hierarchischen, schwefeldotierten Kohlenstoffe zeigten hingegen eine geringfügige Verbesserung der ORR-Aktivität in 0,1 M KOH. Die

Elektronentransferzahl liegt bei ca. 3, was für eine Mischung aus 2- und 4-Elektronentransfermechanismus spricht. Eine Verbesserung von ORR-Aktivität und Elektronentransferzahl erzielten die Autoren durch die Co-Dotierung von Schwefel und Stickstoff. Außerdem führte die S,N-Dotierung zu höheren Onset-Potentialen sowie Elektronentransferzahlen von annähernd 4. You et al.<sup>[105]</sup> stellten S- und S,N-dotierte Kohlenstoff-Nanosphären her und untersuchten diese als ORR-Katalysator. Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) in 0,1 M KOH bestätigen, dass eine Co-Dotierung von Schwefel und Stickstoff höhere Stromdichten, Onset-Potentiale und Elektronentransferzahlen generierte als eine reine Stickstoffdotierung. Ähnliche Ergebnisse zeigen die Untersuchungen von Zhang et al.<sup>[106]</sup>. Die Autoren konnten nachweisen, dass eine Co-Dotierung von Schwefel und Stickstoff überlegenere ORR-Aktivitäten gegenüber einer reinen Schwefeldotierung aufweist. Elektrochemische Messungen (in 0,1 M KOH) zeigen um bis zu  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  höhere Stromdichten, höhere Onset-Potentiale und Elektronentransferzahlen für die S,N-dotierten Kohlenstoffe. XPS-Untersuchungen der geschilderten Quellen legten offen, dass Schwefel folgende Konfigurationen in den Kohlenstoffgerüsten annimmt. Thiophenisch<sup>[100,103–105]</sup> (ungesättigter C<sub>5</sub>-Ring), thiolisch<sup>[100]</sup> (gesättigter C<sub>6</sub>-Ring) und oxidisch<sup>[100,103–105]</sup> (in C<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>-Ring).

Neben Stickstoff und Schwefel ist Bor ein weiteres Dotierelement. Bor besitzt eine geringere Elektronegativität als Kohlenstoff und wird dadurch zum aktiven Zentrum für Reaktionen mit Nuklephilen, wodurch ORR-Aktivitäten verbessert werden können. RDE-Messungen (in 0,1 M KOH) von Sheng et al.<sup>[107]</sup> bestätigten den positiven Effekt bei der Zudotierung von Bor in Graphen. Die Untersuchungen zeigten sowohl einen Shift zu höherem Onset-Potential als auch größere Ströme. Koutecky-Levich-Plots ergaben eine Elektronentransferzahl von 3,5 im Potentialbereich von  $-0,4 \text{ V}$  bis  $-0,9 \text{ V}$  (gegen gesättigte Kalomelektrode, engl. *saturated calomel electrode* SCE) und sprechen für einen dominierenden 4-Elektronentransfermechanismus.

Panomsuwan et al.<sup>[108]</sup> stellten bordotierte Kohlenstoffnanopartikel über einen Plasmaprozess her. RDE-Messungen (in 0,1 M KOH) zeigten, dass die Bordotierung sowohl die Reduktionsströme erhöht als auch zu einem Shift des Onset-Potentials zu höheren Potentialen führt. Diese Erkenntnisse decken sich mit denen von Sheng et al.<sup>[107]</sup> Die bordotierten Nanopartikel wiesen Elektronentransferzahlen von 2,47-3,15 auf. Das ist ein Hinweis darauf, dass eher der 2-Elektronentransfermechanismus dominiert. He et al.<sup>[109]</sup> untersuchten sowohl die B- als auch die B,N-Dotierungen in Kohlenstoffnanoröhren. Elektrochemische Charakterisierungen in 1 M KOH bestätigten den bereits geschilderten positiven Effekt bei der Dotierung mit Bor. Die ORR-Aktivität für die Co-Dotierung von Bor und Stickstoff wies eine höhere Leistung auf als die reinen B- und B,N-CNT. Die Elektronentransferzahlen aus den Koutecky-Levich-Plots sind

3,64 und 3,70 für B- und B,N-dotierte CNT. Es ist anzunehmen, dass bei beiden Materialien der 4-Elektronentransfermechanismus für die ORR dominiert. Die verbesserte ORR-Aktivität bei der Co-Dotierung von Bor und Stickstoff wurde von Kim et al.<sup>[94]</sup> bestätigt. Ihre B,N-dotierten Nanopartikel zeigten in 0,1 M KOH bessere ORR-Aktivitäten als die jeweiligen monodotierten Materialien. Auch die Elektronentransferzahlen sind für die B,N-dotierten Nanopartikel bei ca. 3,5, wohingegen die monodotierten Partikel bei 2,8 (B) und 3,3 (N) liegen. Die Autoren führen den positiven Effekt der Co-Dotierung auf eine Interaktion zwischen den Dotierelementen zurück.

Der Literaturstand macht deutlich, dass die Dotierung mit Heteroatomen wie Stickstoff, Schwefel und Bor eine ausgezeichnete Möglichkeit ist die elektrochemischen Eigenschaften von Kohlenstoffen zu erhöhen. Weiterhin bieten sie das Potential Edelmetallkatalysatoren zu ersetzen. Für das IGF-Vorhaben 18 EWN und diese Arbeit steht die Dotierung mit Phosphor im Vordergrund der Untersuchung. Die Forschung befasst sich erst seit Mitte der 2010er Jahre mit phosphordotierten Kohlenstoffen für Brennstoffzellenanwendung, weswegen diese Stoffgruppe noch nicht so intensiv erforscht ist wie stickstoffdotierte Kohlenstoffe.





### 3 Phosphordotierte Kohlenstoffmaterialien

In der heutigen Zeit finden heteroatomdotierte Kohlenstoffe vielfältige Verwendung. Neben der Anwendung in der Elektronikindustrie als Transistoren<sup>[110,111]</sup> können sie auch in den LifeSciences als Lumineszenz-Marker<sup>[112,113]</sup> zur Anwendung kommen. Ein wichtiger Bereich zur Lösung zukünftiger Problemstellungen ist die Energiebranche. Kohlenstoffmaterialien können nicht nur in Batterien<sup>[114–118]</sup>, Kondensatoren<sup>[119–122]</sup> und Photovoltaik-Anlagen<sup>[123,124]</sup> zur Anwendung kommen, sondern auch in der Wasserstoffwirtschaft. Kohlenstoffmaterialien finden auch in der photokatalytische Wasserspaltung<sup>[125]</sup> und in Brennstoffzellen<sup>[126,127]</sup> Anwendung. Diese Materialien müssen hohen Anforderungen im Brennstoffzellenbetrieb gerecht werden. Hier sind beispielsweise zu nennen. Chemische Stabilität gegenüber den korrosiven Bedingungen, thermische Stabilität gegen die hohen Betriebstemperaturen und hohe spezifische Oberflächen, um homogene Verteilungen für Edelmetallkatalysatoren zu ermöglichen und viele aktive Zentren bereitstellen zu können.

In der ersten Hälfte dieses Kapitels wird näher auf die Eigenschaften phosphordotierter Kohlenstoffmaterialien eingegangen. Der Fokus liegt zum einen auf elektrochemischen Eigenschaften für Brennstoffzellenanwendung und zum anderen auf strukturellen Eigenschaften. In der zweiten Hälfte werden ionische Flüssigkeiten näher erläutert. Sie besitzen interessante Eigenschaften, vielfältige Anwendungsfelder und dienen als Phosphorquelle für die Dotierung in der vorliegenden Arbeit.

#### 3.1 Eigenschaften phosphordotierter Kohlenstoffmaterialien

Phosphor besitzt wie Bor eine niedrigere Elektronegativität als Kohlenstoff und kann so als Elektronendonator zu einem partiell positiv geladenen aktiven Zentrum für Reaktionen werden. Der Einfluss der Phosphordotierung auf die ORR-Aktivität ist in alkalischen Umgebungen bereits intensiv untersucht worden<sup>[128–134]</sup>, wohingegen der Einfluss in saurer Umgebung kaum untersucht worden ist. Da die in dieser Arbeit hergestellten phosphordotierten Kohlenstoffe in sauren Umgebungen<sup>[135–140]</sup> für PEMFC zur Anwendung kommen sollen, liegt der Fokus des Literaturüberblickes auf den Untersuchungen in saurer Umgebung.

Liu et al.<sup>[135,136]</sup> stellten phosphordotierte Kohlenstoffnanoröhren über Thermolyse von Toluol und Triphenylphosphin her. Elektrochemische Messungen in 1,0 M HClO<sub>4</sub> zeigen eine signifikante Verbesserung der ORR-Aktivität für phosphordotierte CNT. Ungeträgerte sowie undo-

tierte Kohlenstoffnanoröhren besitzen eine kaum nachweisbare ORR-Aktivität. Die Zudotierung von Phosphor bewirkt bereits ohne die Anwesenheit von Platin eine Erhöhung der Stromdichte um ca.  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Für die mit platinbeladenen Kohlenstoffe zeichnet sich ein ebenso deutlicher Trend ab. Die Dotierung von Phosphor bewirkte eine Verdoppelung der Stromdichte und eine Erhöhung des Onset-Potentials. Halbzellen-Messungen (Cyclovoltammetrie) geben Hinweise darauf, dass die Phosphordotierung positive Auswirkungen auf die Langlebigkeit hat (vgl. Abbildung 7). Undotierte CNT mit Platin zeigen bereits nach 2.000 Zyklen keine signifikanten Ad- und Desorptionsbereiche von Wasserstoff im CV. Phosphordotierte CNT mit Platin weisen erst nach 5.000 Zyklen keine Bereiche mehr in den CV-Messungen auf.

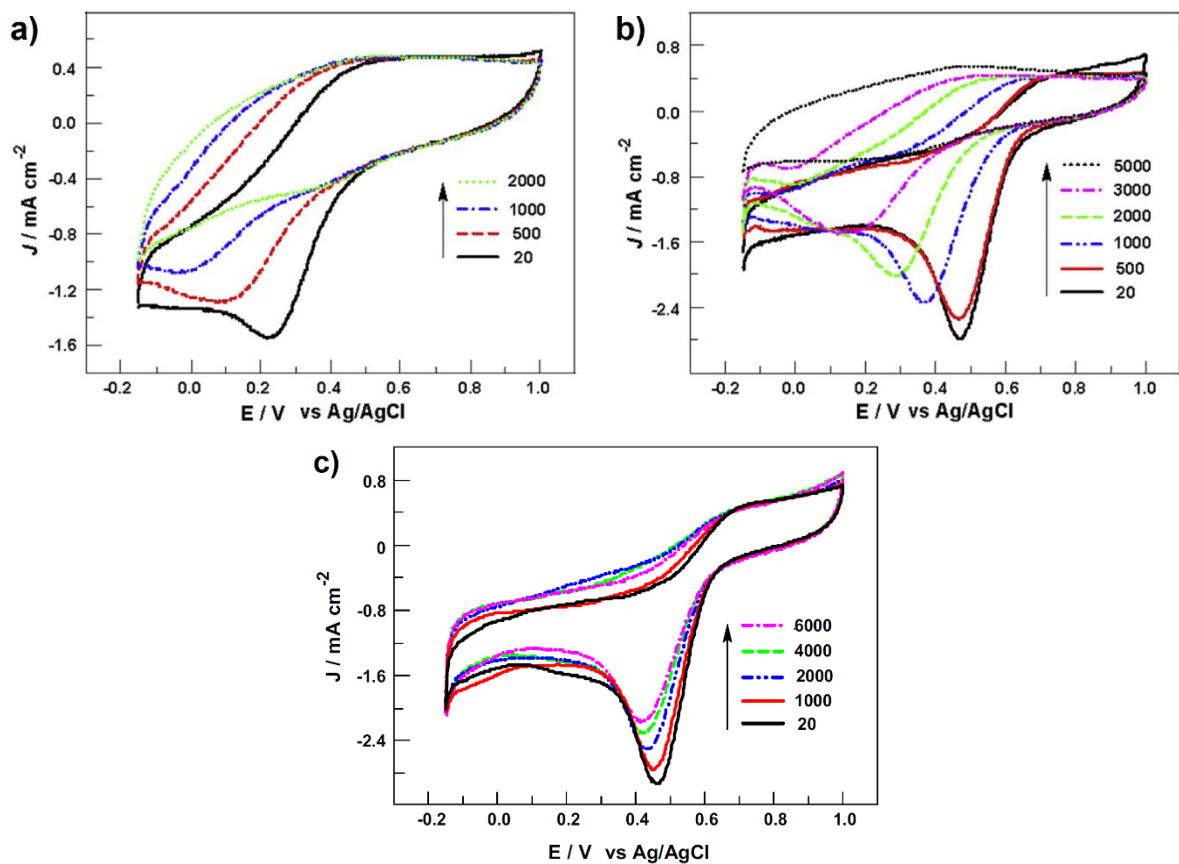


Abbildung 7: Cyclovoltammogramme von a) Pt/CNT, b) Pt/P-CNT und c) Pt/N,P-CNT nach jeweiliger Zyklenzahl in Halbzellenmessungen von Liu et al. [135,136]

Liu et al. [135,136] untersuchten neben der Phosphordotierung auch die Doppeldotierung von Phosphor und Stickstoff. Elektrochemische Messungen ergaben, dass die Materialien mit P,N-Dotierung höhere ORR-Aktivitäten und Onset-Potentiale aufweisen als die monodotierten Kohlenstoffe. Außerdem bestehen noch Hinweise auf erhöhte Stabilitäten. In CV-Untersuchungen besitzen die P,N-dotierten Kohlenstoffe nach 6.000 Zyklen stark ausgeprägte signifikante Bereiche. Als Grund für diese Verbesserung geben die Autoren an, dass laut DFT-Rechnungen (density functional theory, Dichtefunktionaltheorie) die Bindung von Platin an Phosphor in

phosphordotierten Kohlenstoffen energetisch günstigster ist als an Kohlenstoff. Für P,N-dotierte Kohlenstoffe sind die durchschnittlichen Bindungsenergien von Platin aufgrund des Stickstoffgehaltes deutlich höher ( $40 \text{ kcal mol}^{-1}$  bis  $59 \text{ kcal mol}^{-1}$ , entsprechend  $167,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  bis  $246,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und tragen dadurch zur höheren Stabilität bei.

Choi et al.<sup>[137]</sup> untersuchten ebenfalls P,N-dotierte Kohlenstoffe, vorrangig den Einfluss von Phosphor auf ein stickstoffdotiertes System. Die Arbeitsgruppe konnte nachweisen, dass eine Zudotierung von Phosphor in ein stickstoffdotiertes System die ORR-Aktivität (in 1,0 M  $\text{HClO}_4$ ) erhöht. Dabei untersuchten die Autoren verschiedene Phosphorgehalte in den Kohlenstoffen. Messungen mittels optischer Emissionsspektroskopie (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, ICP-OES) zeigten, dass ein Phosphorgehalt von 6 Gew.-% trotz höherer Massenanteile der Phosphorquelle nicht überschritten wurde. Die Probe mit 10 Gew.-%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  besitzt einen Phosphorgehalt von 3 Gew.-% im Produkt und zeigte die besten elektrochemischen Eigenschaften und höchste Massenaktivität. Dieses Material besitzt keine Neigung zur Bildung von Wasserstoffperoxid (ca. 3,3%). Die Materialien mit 15 Gew.-% und 20 Gew.-%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei der Synthese (im Produkt 5,9 Gew.-% und 5,8 Gew.-% Phosphor nach ICP-OES) zeigen geringe Neigungen zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Umsätze von ca. 0,8% und 1,6%). Das ist ein Hinweis darauf, dass Phosphor den 4-Elektronentransfermechanismus für die ORR in einem stickstoffdotierten Kohlenstoff weiter begünstigen kann. Die Autoren führen diese Eigenschaften auf den größeren kovalenten Radius von P (107 pm) im Vergleich zu C (70 pm) zurück. Dadurch, und dass der Phosphor bevorzugt  $\text{sp}^2$ -artige Strukturen bildet, entstehen offene Randstellen im Material. An diesen Stellen wird die ORR-Aktivität gefördert.

Zhu et al.<sup>[138]</sup> untersuchten den Effekt von Phosphor bei stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren. Sie fanden heraus, dass P,N-dotierte CNT in Halbzellenmessungen (0,1 M  $\text{HClO}_4$ ) den stickstoffdotierten CNT überlegen waren. P,N-CNT besaßen eine dreimal höhere Massenaktivität als kommerzielle CNT, eine 1,7-fach höhere Aktivität als N-CNT und eine 2,65-fach höhere Aktivität als kommerzieller Platinstandard mit 46,7 Gew.-% Platin. Stabilitätstests konnten zeigen, dass der Platinstandard nach 5.000 Zyklen ca. 50% seiner Massenaktivität verloren hat, wohingegen die P,N-dotierten CNT unter gleichen Bedingungen 19,3% ihrer Massenaktivität verloren. Als Grund für die erhöhte Stabilität geben die Autoren an, dass die P,N-Doppeldotierung den Elektronentransfer zum Platin fördert. Die unbesetzten Orbitale des Platins können gefüllt werden, wodurch sich die Elektronendichte erhöht und die energetische Barriere für die  $\text{O}_2$ -Adsorption herabgesetzt wird.

Deng et al.<sup>[139]</sup> konnten für ihre P,N-dotierten, hierarchisch geordneten porösen Kohlenstoffe (hierarchically ordered porous carbon, HOPC) aus eisenhaltigem Resol ähnliche Trends nachweisen. Sie untersuchten den Unterschied zwischen P-HOPC, N-HOPC und P,N-HOPC. Das P-HOCP zeigte in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine sehr geringe ORR-Aktivität, wohingegen bei dem N-HOPC eine Aktivität nachweisbar war. Von der Monodotierung aus betrachtet bietet das P-HOCP keine sinnvolle Alternative für Brennstoffzellenanwendung. Eine Co-Dotierung von Phosphor und Stickstoff im P,N-HOCP verbesserte die Eigenschaften von N-HOCP deutlich. Das Resultat waren höhere Stromdichten und höhere Onset-Potentiale sowie Halbstufenpotentiale. Koutecky-Levich-Plots legten für alle Materialien nahe, dass wahrscheinlich der 4-Elektronentransfermechanismus für die ORR dominiert. Stabilitätsmessungen geben weitere Hinweise auf höhere Langlebigkeit P,N-dotierter Kohlenstoffe. Das P,N-HOCP wies nach 2.000 Zyklen einen negativen Shift des Halbstufenpotentials von ca. 14 mV auf, während beim kommerziellen Platinstandard (20 Gew.-% Platin) ein negativer Shift von 90 mV nachweisbar war. Die Autoren bestätigen, dass die Bildung von offenen Randstellen einen großen Einfluss auf erhöhte Aktivitäten und Stabilitäten hat. Besonders synergetische Effekte zwischen Phosphor, Stickstoff und Eisen (aus dem Resol) sowie die Ladungslokalisation von Elektronen durch die P–O-Bindung werden als mögliche Gründe angeführt. Weitere Hinweise für die verbesserte Leistung und Langlebigkeit von P,N-dotierten Kohlenstoffen liefern Najam et al.<sup>[140]</sup> Die Arbeitsgruppe stellte N- und P,N-dotierte Kohlenstoffe über Pyrolyse von Polymersubstraten her. Elektrochemische Messungen in 0,1 M HClO<sub>4</sub> zeigten, dass die P,N-dotierten Kohlenstoffe höhere Stromdichten, Onset- und Halbstufenpotentiale besitzen als das stickstoffdotierte Material. Außerdem konnte die Elektronentransferzahl auf annähernd 3,9 erhöht werden. Der P,N-dotierte Kohlenstoff besitzt ein um 37 mV geringeres Halbstufenpotential als ein kommerzieller Platinstandard mit 20 Gew.-% Platin. Stabilitätstests zeigen außerdem Hinweise darauf, dass der P,N-dotierte Kohlenstoff nach 8.000 Zyklen ca. 10 mV seines Halbstufenpotentials verliert, wohingegen der kommerzielle Platinstandard 30 mV nach der gleichen Zyklenzahl verliert.

Die strukturelle Aufklärung von Phosphor in Kohlenstoffen kann dabei helfen zu verstehen, welchen Beitrag Phosphor in Kohlenstoffen für elektrochemische Anwendungen haben kann. Dieses Wissen ist essenziell für zukünftige Untersuchungen. In der Vergangenheit wurden Anstrengungen zur Strukturaufklärung mittels XPS-Spektroskopie von Phosphormodifikation wie schwarzem Phosphor (black phosphorus, BP) unternommen. Huang et al.<sup>[141]</sup> untersuchten die Struktureigenschaften von schwarzem Phosphor (als Nanoblätter) über eine Abschälung aus Lösungsmitteln, hier N-methyl-2-pyrrolidon. Lee et al.<sup>[142]</sup> nutzten eine ähnliche

Methode, stellten den Phosphor allerdings aus den Ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [Emim][Tf<sub>2</sub>N] und 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] her. Zudem verglichen sie ihre Ergebnisse mit kommerziell verfügbarem schwarzem Phosphor. Die resultierenden XPS-Spektren sind in Abbildung 8 dargestellt. Shimizu et al.<sup>[143]</sup> stellten schwarzen Phosphor über eine mechanische Methode her und nutzten dafür Planetenmühlen. Die XPS-Spektren der eben genannten Quellen zeigen große Ähnlichkeiten für reinen schwarzen Phosphor und unterscheiden sich geringfügig. Die Bindungsenergien der Signale sind in Tabelle 1 vergleichend aufgelistet.

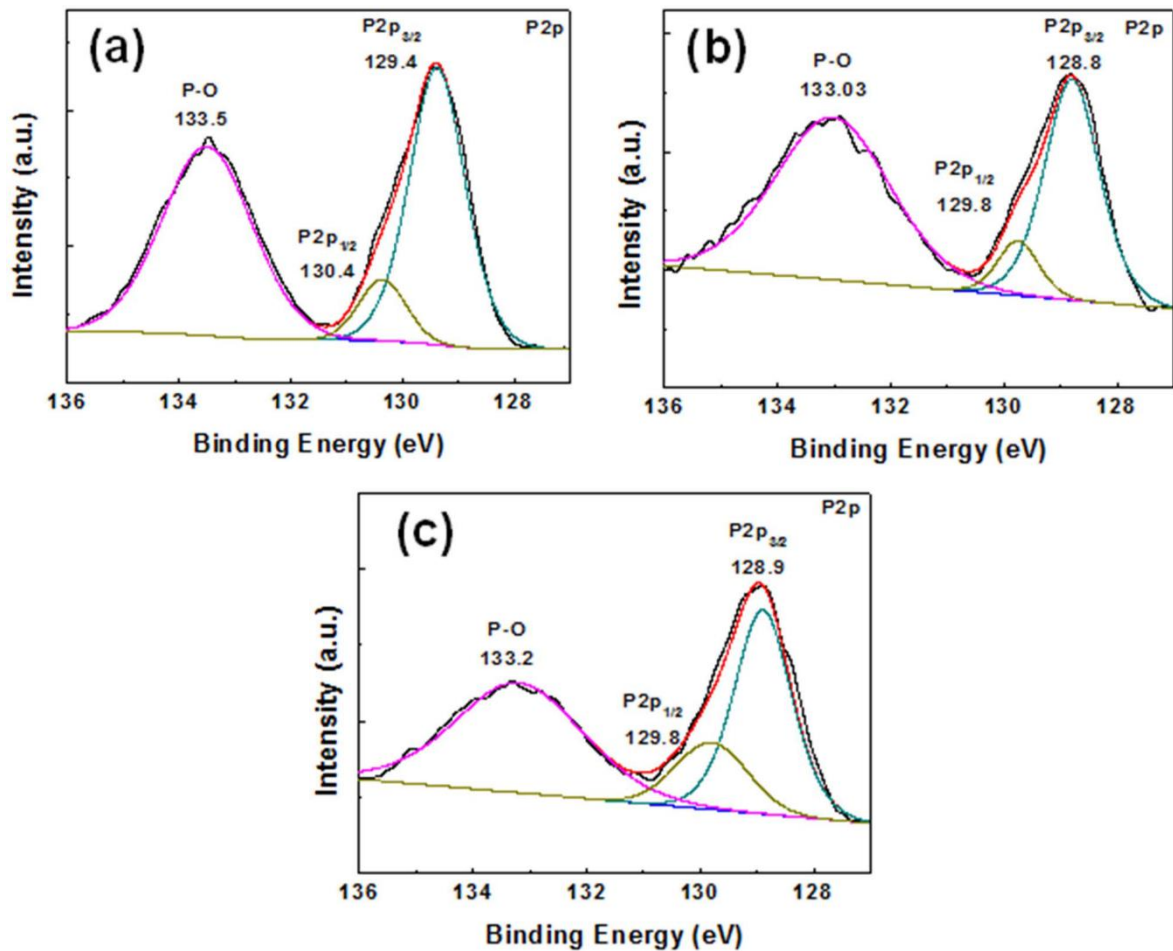


Abbildung 8: P 2p XPS-Spektren von schwarzem Phosphor; (a) kommerziell schwarzem Phosphor, (b) schwarzer Phosphor aus [Emim][Tf<sub>2</sub>N] extrahiert und (c) schwarzer Phosphor aus [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] extrahiert.<sup>[142]</sup>

Tabelle 1: Übersicht der XPS-Bindungsenergien in eV von schwarzem Phosphor der jeweiligen Quellen.<sup>[141-143]</sup>

	Huang <sup>[14]</sup> 1]	Lee <sup>[142]</sup> [com]	Lee <sup>[142]</sup> [Emim]	Lee <sup>[142]</sup> [Bmim]	Shimizu <sup>[143]</sup>
P-P 2p <sub>3/2</sub>	129,6	129,4	128,8	128,9	129,2
P-P 2p <sub>1/2</sub>	130,4	130,4	129,8	129,8	129,9
P-O 2p	133,7	133,5	133,03	133,2	134,4

Phosphor zeigt in XPS-Spektren eine charakteristische Spin-Bahn Duplettaufspaltung in  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Orbitale seines 2p-Orbitals für alle seine Verbindungen. Für das  $2p_{3/2}$ -Orbital liegen diese Signale im Bereich von 128,8 eV bis 129,6 eV und für  $2p_{1/2}$  im Bereich von 129,8 eV bis 130,4 eV. Der in den Ionischen Flüssigkeiten hergestellte schwarze Phosphor zeigt unter den aufgelisteten Herstellungsmethoden die niedrigsten Signale. Weiterhin ist in allen Spektren ein weiteres Signal bei 133,03 eV und 134,4 eV auszumachen. Eine genaue Differenzierung der Aufspaltung wird von den Autoren nicht vorgenommen. Auffallend ist, dass bei jeder Herstellungsmethode dieses charakteristische Signal auftritt. Schwarzer Phosphor ist empfindlich gegen Sauerstoff und bildet an Luft Oxide, wodurch die Sauerstoffverbindungen zustande kommen. Der Transfer der Substanzen in das Spektrometer an Luft vor Vakuummierung der Analysekammer könnte für die charakteristischen Signale verantwortlich sein. Shimizu et al.<sup>[143]</sup> beschichteten ihren schwarzen Phosphor zusätzlich mit verschiedenen Gew.-% an Nickel und konnten interessante Strukturveränderungen über XPS feststellen. Zum einen sinkt die Intensität der Orbitalaufspaltung der P–P-Bindung gegenüber reinem schwarzem Phosphor, zum anderen erfolgt eine Verschiebung der Bindungsenergie des P–O-Signals bei 134,4 eV zu geringeren Bindungsenergien. Ersteres Phänomen erklären die Autoren durch den geringeren Anteil an schwarzem Phosphor auf der Oberfläche durch die dicker werdende NiP-Schicht. Für die Verschiebung des P–O-Signals geben die Autoren die verschiedenen Valenzzustände von Phosphor an. Sie vermuten Valenzzustände von  $P^{3+}$  und  $P^{4+}$  in verschiedenen Zusammensetzungen. Zum Beispiel als  $P^{4+}$  in  $P_4O_8$  bei 133,8 eV oder als  $P^{3+}$  in  $P_4O_6$  als O–P–O-Bindung. Bei 20 Gew.-% und 30 Gew.-% Nickelbeschichtung erscheint außerdem eine Schulter beim P–P  $2p_{1/2}$ -Signal (ca. 130 eV), welche  $Ni_{12}P_5$  zugeschrieben wird und im Ni 2p Spektrum neben elementarem Nickel ebenfalls beobachtet werden kann.

Besonderes Interesse gilt der Strukturaufklärung von Phosphor in einer Kohlenstoffumgebung. Wie bereits für schwarzen Phosphor beschrieben, zeigen 2p Signale von Phosphor im XPS-Spektrum eine Spin-Bahn-Aufspaltung in ein  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Signal. In der Literatur wird diese Aufspaltung aber selten beschrieben.<sup>[144–149]</sup> Das kann zu einer Verwechslung von Signalen führen. Beispielsweise können die  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Aufspaltung einer P–O-Bindung fälschlich einer P–O und C–P-Bindung zugeordnet werden. Dies passiert, wenn den Hauptsignalen, wie dem P–O in Abbildung 8, keine Spin-Bahn-Aufspaltung zugeschrieben wird. Weiterhin ist es wichtig, zwischen verschiedenen P–O-Umgebungen zu unterscheiden, da Phosphor unterschiedliche Valenzen annehmen kann. Ein gutes Beispiel für die Unterscheidung verschiedener  $PO_x$ -Verbindungen im XPS-Spektrum liefern Siow et al.<sup>[150]</sup> Die Autoren führten XPS-Untersuchung von Phosphat- und Phosphitverbindungen durch. Als anorganische Salze dienten die

Dinatriumsalze von Glycerol-2-phosphathydrat, Natriumtripolyphosphat und Natriumhexamethosphat, als organische Phosphorquelle Triisopropylphosphit. Für die drei Natriumsalze zeigte das Fitting auf ein einzelnes Duplett für  $\text{PO}_4$ -artigen Phosphor ebenfalls eine Orbitalaufspaltung in  $\text{P } 2p_{3/2}$  und  $\text{P } 2p_{1/2}$ . Die  $\text{P } 2p_{3/2}$ -Signale liegen bei 133,3 eV, 133,5 eV und 134,0 eV und sind damit sehr dicht beieinander, trotz unterschiedlicher chemischer Struktur der  $\text{PO}_4$ -Umgebung. Die Halbwertsbreiten der  $2p_{3/2}$ -Signale zeigen gute Übereinstimmung mit den Halbwertsbreiten der jeweiligen C 1s-Signale, was Hinweis für keine weiteren P–O-Signale bei diesen drei Verbindungen ist. Im Gegensatz dazu steht das Spektrum für Triisopropylphosphit mit seinem  $\text{PO}_3$ -artigen Phosphor. Für die XPS-Messung wurde das Organophosphit im gefrorenen Zustand gemessen, da es bei Raumtemperatur flüssig ist. Die Halbwertsbreite bei einem Fit auf ein einzelnes Duplett (1,76 eV) zeigt eine hohe Abweichung zu der Halbwertsbreite des entsprechenden C 1s-Signales (1,20 eV). Die große Differenz bei den Halbwertsbreiten ist laut den Autoren ein Hinweis darauf, dass eine weitere Orbitalaufspaltung von Phosphor höherer Valenz präsent ist. Der Fit zu einem doppelten Duplett für  $\text{PO}_3^-$  (132,9 eV) und  $\text{PO}_4$ -artigen (134,0 eV) Phosphor senkt die Halbwertsbreite auf 1,15 eV, welche in guter Übereinstimmung mit der C 1s-Halbwertsbreite steht. Diese XPS-Daten zeigen, dass  $\text{PO}_3^-$ - und  $\text{PO}_4$ -artige Phosphorspezies im XPS-Spektrum unterscheidbar sind und beide eine Duplettaufspaltung besitzen.

Die Strukturaufklärung von Phosphor in Kohlenstoffmaterialien war intensiver Forschungsgegenstand der letzten zehn Jahre.<sup>[151–155]</sup> Allerdings berücksichtigen nur wenige Autoren die Orbitalaufspaltung von Phosphor in P2p XPS-Spektren, was zu falschen Interpretationen der Ergebnisse führen kann.<sup>[144–149]</sup> Rosas et al.<sup>[153]</sup> gehören zu den Autoren, die die Orbitalaufspaltung berücksichtigen. In einer ihrer Arbeiten imprägnierte die Arbeitsgruppe Kohlenstoffe aus Lignin mit der dreifachen Gewichtsmenge Phosphorsäure und pyrolysierten die Mischung bei 500°C (Bezeichnung L3500). Außerdem erfolgte ein nachgeschaltetes Tempern bei 900°C in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit der Bezeichnung L3500(900). Für das Material L3500 identifizierten die Autoren zwei Dupletts im XPS-Spektrum, wobei sich die nachfolgenden Bindungsenergien auf das  $\text{P } 2p_{3/2}$ -Signal beziehen. Dem Duplett bei 134,0 eV werden C–O– $\text{PO}_3$ -Gruppen zugeordnet, dem zweiten Duplett bei 133,4 eV C<sub>2</sub>– $\text{PO}_2$ - bzw. C– $\text{PO}_3$ -Gruppen. Das Duplett bei 133,4 eV ist außerdem intensiver als das erste Duplett, was für höhere Quantitäten dieser Phosphorspezies spricht. Bei der getemperten Probe L3500(900) verschieben sich die Dupletts. Das Duplett bei 134,0 eV verschwindet und ein Duplett bei 132,3 eV erscheint, welches die Autoren C<sub>3</sub>–PO-Gruppen zuordnen.

Yoo und Zhou<sup>[156]</sup> synthetisierten phosphordotierte Graphenoblätter, indem sie pyrolysiertes Triphenylphosphat als Precursor für den Herstellungsprozess verwendeten. XPS-Messungen der resultierenden Nanoblätter zeigen zwei charakteristische Duplettaufspaltungen, welche die Autoren fälschlicherweise als vier gesonderte Signale betrachten. Die Autoren geben keine weiteren Informationen zu den Bindungsenergien an. Die P 2p<sub>3/2</sub>-Signale der Dupletts liegen bei ca. 130,3 eV für die zugeordnete P–P-Bindung und bei 132,3 eV für die zugeordnete P–O-Bindung. Larrude et al.<sup>[154]</sup> stellten phosphordotierte Kohlenstoffnanoröhren mithilfe von Triphenylphosphin her. Die Arbeitsgruppe nutzte neben XPS-Messungen auch die Raman-Methode zur Charakterisierung der Materialien. Bei den P-CNTs mit einem Anteil von 0,3 Gew.-% Triphenylphosphin in der Syntheseroute sind im XPS-Spektrum (Abbildung 9) zwei Dupletts zu sehen.

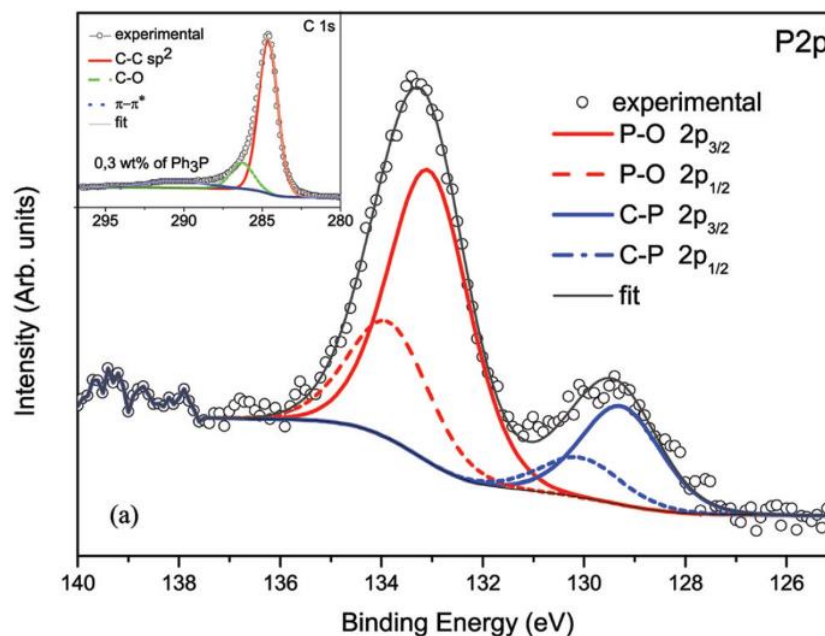


Abbildung 9: P 2p XPS-Spektrum von phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren, hergestellt mit 0,3 Gew.-% Triphenylphosphin; C 1s Spektrum der Probe als Inset.<sup>[154]</sup>

Die Autoren ordnen das Duplett bei 129,5 eV einer C–P-Bindung zu, das Duplett bei 133,3 eV einer P–O-Bindung. Ein Fit für die Orbitalaufspaltung ergibt für die C–P-Bindung Bindungsenergien von 129,3 eV für 2p<sub>3/2</sub> und 130,00 eV für 2p<sub>1/2</sub>. Die genauen Bindungsenergien für das P–O-Duplett liegen nach dem Fitting bei 133,1 eV für 2p<sub>3/2</sub> und 133,9 eV für 2p<sub>1/2</sub>. Um ihre Daten mit anderen Daten vergleichen zu können, nahmen die Autoren außerdem XPS-Spektren von rotem Phosphor und Triphenylphosphin auf. Ein Vergleich dieser Referenzmaterialien und den P-CNTs zeigte, dass die Bindungsenergien für P–P-, C–P- und P–O-Bindungen deutlich zu unterscheiden sind und damit die Anwesenheit von C–P-Bindungen in den P-CNTs bestätigen. Effekte auf die Kohlenstoffstruktur, die bei der Dotierung mit Phosphor entstehen, untersuchte die Arbeitsgruppe mit Raman-Spektroskopie. Aus den Raman-Ergebnissen geht hervor, dass



höhere Verhältnisse Triphenylphosphin bei der Synthese den Quotienten der D- und G-Bande ( $I_D/I_G$ ) sukzessiv erhöht. Ohne Triphenylphosphin ist  $I_D/I_G$  bei einem Verhältnis von 0,29, wovon der Quotient auf 0,54 steigt, wenn mit 0,65 Gew.-% Triphenylphosphin gearbeitet wird. Außerdem erfolgt bei der G'-Bande eine leichte Verschiebung um bis zu 9 Wellenzahlen in negative Richtung. Beide Beobachtungen sind Indikator dafür, dass der Einbau von Phosphor in Kohlenstoffen zu Defekten in den Strukturen führt.

Denis et al.<sup>[155,157]</sup> untersuchten mittels Dichtefunktional-Theorie-Rechnungen (DFT), welche Auswirkung die Substitution von Kohlenstoffen mit Atomen wie Al, Si, P und S in Mono- und Bilagengraphen hat. Die Autoren optimierten in ihren Arbeiten durch Energieminimierung die Geometrie für den Einbau von  $sp^2$ -artigen Phosphor in Graphenstrukturen in folgende fünf Szenarien (vgl. Abbildung 10).

- 1) Monolagiges Graphen mit einem Fremdatom
- 2) Monolagiges Graphen mit zwei Fremdatomen, die einander gegenüberstehen
- 3) Bilagiges Graphen mit zwei Fremdatomen, die in die gleiche Richtung stehen
- 4) Bilagiges Graphen mit zwei Fremdatomen, die zwischen den Lagen einander zugewandt sind
- 5) Bilagiges Graphen mit drei Fremdatomen, wovon zwei Fremdatome entgegengesetzt aus den Ebenen stehen und das dritte zwischen den Fremdatomen gebunden ist

Für das Szenario 1) zeigt die optimierte Struktur der Autoren eine deutliche Verzerrung des Graphengerüsts, da eine C-P-Bindung länger ist als eine C-C-Bindung. Das führt dazu, dass das  $sp^2$ -artige Heteroatom mit benachbarten Kohlenstoffen (0,7 Å für C in erster Reihe, 0,4 Å für C in zweiter Reihe) aus der Ebene herausragt. Diese Strukturveränderung wird auch in anderen Quellen<sup>[158-160]</sup> beschrieben. Der  $sp^2$ -artige Phosphor liegt in einer Ebene mit den Kohlenstoffen. Bei Szenario 2) wird die in Szenario 1) beschriebene Verzerrung der Graphenebene durch ein zweites Heteroatom auf der anderen Seite der Monolage kompensiert. Eine Verzerrung ist bei der optimierten Struktur der Autoren nicht zu sehen. Für Szenario 3) ist die bereits beim Szenario 1) beschriebene Verzerrung erneut zu sehen, da die Heteroatome in dieselbe Richtung aus den Ebenen herausstehen. Die für Szenario 4) vorgeschlagene Struktur weist erneut keine oder kaum erkennbare Verzerrung der einzelnen Lagen auf. Gleiches gilt für die optimierte Struktur aus Szenario 5), in der zwischen zwei Lagen noch ein drittes Heteroatom gebunden ist.

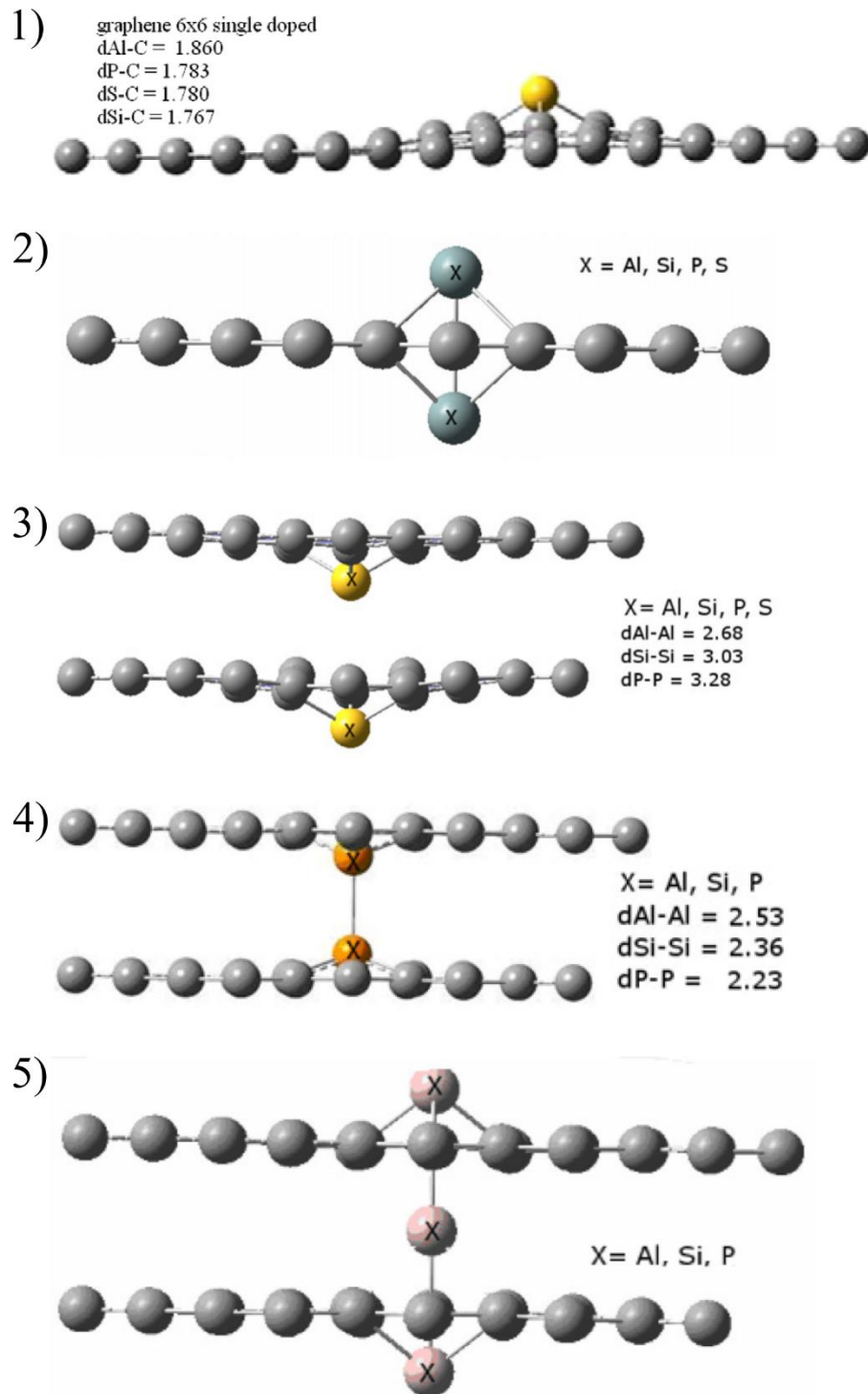


Abbildung 10: Optimierte Strukturen von heteroatomdotierten mono- und bilagigem Graphen nach verschiedenen Szenarien; entnommen von Denis et al.<sup>[155,157]</sup>

Der Literaturüberblick zeigt, dass Phosphor interessante Auswirkungen auf die elektro- und strukturechemischen Eigenschaften von Kohlenstoffträgern haben kann. Die Synthese phosphordotierter Kohlenstoffe kann dabei über verschiedene Ansätze erfolgen. Zum einen der direkte Einbau von Phosphor in das gesamte Kohlenstoffgerüst über in-situ-Synthese, wie zum Beispiel bei den Kohlenstoffnanoröhren von Larrude et al.<sup>[154]</sup> und zum anderen über Imprägnations- bzw. Beschichtungsverfahren auf Kohlenstoffsubstraten, wie von Rosas et al.<sup>[153]</sup> durchgeführt.

Bei dem Imprägnierungsverfahren können die vielversprechenden Eigenschaften des Substrates genutzt werden, um diese dann auch für das phosphordotierte Material nutzen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit werden phosphordotierte Kohlenstoffe über die Imprägnierung mit phosphorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten (ionic liquid, IL) hergestellt.

### 3.2 Kohlenstoffmaterialien aus phosphorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, IL) sind Salze (ionic salts, IS), die komplett aus Ionen (Anion und Kation) bestehen. Sie liegen in einem großen Temperaturbereich flüssig vor, besitzen einen vernachlässigbaren Dampfdruck und hohe elektrochemische sowie thermische Stabilität.<sup>[161]</sup> Dadurch sind sie minimal flüchtige und stabile Flüssigkeiten, die hohes Anwendungspotential besitzen. Die Anfänge Ionischer Flüssigkeiten gehen auf Paul Walden<sup>[162]</sup> zurück. Heute werden sie oft als Designerlösungsmittel („designer solvents“) und aufgabenspezifische Ionische Flüssigkeiten („taskspecific ionic liquids“) beschrieben.<sup>[163]</sup> Die Anzahl an möglichen Ionischen Flüssigkeiten ist sehr vielseitig. Jede neue Anordnung von Kation und Anion in einer Ionischen Flüssigkeit kann zu signifikanten Änderungen der Eigenschaften führen.<sup>[164]</sup> Diese breite Palette an Ionischen Flüssigkeiten und spezifische Eigenschaften erlaubt vielversprechenden Einsatz in der Praxis. Die Anwendungen reichen über den Einsatz als Lösungsmittel bei katalytischen<sup>[165–168]</sup> und industriellen<sup>[169,170]</sup> Prozessen bis zur Verwendung als Schmiermittel<sup>[171–173]</sup> für Stähle. ILs können außerdem für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien eingesetzt werden. Die Arbeitsgruppen von S. Dai<sup>[174]</sup> (Ionothermalsynthese) und M. Antonetti<sup>[175]</sup> (Pyrolyse) waren die ersten, die ILs speziell für diese Art Anwendung nutzten. Die Synthesemöglichkeiten sind heutzutage sehr vielfältig. Beispiele sind Pyrolysen<sup>[175–178]</sup> oder Imprägnierungen<sup>[179–182]</sup>, aber auch Templatsynthesen<sup>[183–186]</sup> um definierte Poren in das Kohlenstoffprodukt einzubringen. In der Vergangenheit nutzten Arbeitsgruppen phosphorhaltige Ionische Flüssigkeiten, um daraus phosphordotierte Kohlenstoffe für verschiedene Anwendungen herzustellen. Als Beispiele können Anwendungen in der Photochemie<sup>[187]</sup> und Photokatalyse<sup>[188]</sup> oder als Additiv<sup>[189]</sup> zur Erhöhung der BET-Oberfläche stickstoffdotierter Kohlenstoffe genannt werden. In den letzten Jahren rückte vermehrt die Anwendung als Elektrokatalysator<sup>[190–194]</sup> für die ORR in den Vordergrund.

Wu et al.<sup>[190]</sup> stellten phosphordotierte, hohle Kohlenstoffkugeln über eine Hydrothermalsynthese her, indem sie Glucose als Kohlenstoffquelle und Tetraphenylphosphoniumbromid (PPh<sub>4</sub>Br) als Phosphorquelle verwendeten. Als Weichtemplatzusatz diente Natriumdodecylsulfat. Die Reaktion wurde für 4 h bei 180°C durchgeführt, das Zwischenprodukt nach Waschen

und Trocknen bei 800°C für 2 h unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre karbonisiert. Die Autoren stellten so die in Tabelle 2 aufgelisteten phosphordotierten Kohlenstoffe her. Als Referenz wurde außerdem eine Probe ohne PPh<sub>4</sub>Br hergestellt. Aus ICP-AES- (inductively coupled plasma atom emission spectroscopy) und EDX- (energy dispersive X-ray spectroscopy) Messungen geht hervor, dass Phosphor auf den Kohlenstoffkugeln nachweisbar ist. Beide Methoden geben ähnliche Phosphorgehalte an und zeigen, dass der Phosphorgehalt mit steigender Initialmasse PPh<sub>4</sub>Br erhöht wird.

Tabelle 2: Übersicht zu den Syntheseparametern sowie ausgewählter Ergebnisse der Elementanalyse und N<sub>2</sub>-Adsorption phosphordotierter hohler Kohlenstoffkugeln von Wu et al.<sup>[190]</sup>

	<b>m(PPh<sub>4</sub>Br)</b> <b>(g)</b>	<b>m(PPh<sub>4</sub>Br) zu</b> <b>m(Glucose)</b>	<b>P-Gehalt (ICP-</b> <b>AES) (at.-%)</b>	<b>BET-Ob.</b> <b>(m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
<b>P-CHS-1</b>	0,49	0,196	0,85	586,1
<b>P-CHS-2</b>	0,98	0,392	1,61	654,4
<b>P-CHS-3</b>	1,47	0,688	1,96	710,8

XPS-Messungen an der Probe P-CHS-2 bestätigten die Ergebnisse der ICP-AES- und EDX-Messungen. Im Spektrum sind eindeutig zwei unterschiedliche Signale zu sehen, welche die Autoren P–O- (bei 133,8 eV) und P–C-Bindungen (132,1 eV) zusprechen. Die Duplettaufspaltung von Phosphor ist nicht in den Spektren zu sehen und die Autoren beziehen sich auch nicht darauf. N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen der P-CHS-Kohlenstoffe offenbaren, dass die BET-Oberfläche, das totale Porenvolumen und auch der durchschnittliche Porendurchmesser mit steigender Initialmasse PPh<sub>4</sub>Br und damit mit steigendem Phosphorgehalt zunehmen. Raman-Messungen zeigten, dass eine Dotierung mit Phosphor zu Strukturdefekten im Kohlenstoff führen. Der Quotient der Intensitäten der D- und G-Bande  $I_D/I_G$  erhöht sich mit zunehmenden Phosphorgehalt. Die elektrochemischen Messungen in 0,1 M KOH offenbarten, dass die ORR-Aktivität (bei 1.600 rpm) im Vergleich zum phosphorfreien CHS deutlich erhöht wird. Sowohl Onset-Potentiale als auch Stromdichten werden verbessert. Die aktivste Probe ist P-CHS-2 mit einem Phosphorgehalt von 1,61 at.-% im Bulk. Das gibt Hinweise darauf, dass hohe Phosphorgehalte nicht automatisch zu verbesserten Eigenschaften führen. Eine Optimierung des Phosphorgehaltes zu den gewünschten Eigenschaften ist nach Auffassung der Autoren unerlässlich. Die Onset- und Halbstufenpotentiale der Probe P-CHS-2 sind um 78 mV und 52 mV niedriger als für einen 20 Gew.-% Platin-Standard. Der Koutecky-Levich-Plot dieser Probe gibt außerdem Hinweise auf einen 4-Elektronentransfermechanismus im basischen Milieu (Elektronentransferzahl von 3,86). Die von den Autoren hergestellten phosphordotierten Kohlenstoffe können sich durchaus mit Edelmetallkatalysatoren für ORR Anwendungen im alkalischen Milieu messen.

Sahraie et al.<sup>[191]</sup> dispergierten und pyrolysierten (900°C, N<sub>2</sub>-Atmosphäre) kommerziellen Ketjenblack®-Kohlenstoff mit verschiedenen Ionische Flüssigkeiten. Sie stellten so N-, S,N-, P,N- und B,N-dotiertes Ketjenblack® her. Im Folgenden werden die N- und P,N-dotierten Kohlenstoffe näher betrachtet. Für die Dotierung nutzten die Autoren [Emim][dca] (1-Ethyl-3-methylimidazoliumdicyanamid) und für die P,N-Dotierung zusätzlich [P<sub>2222</sub>][Br] (Tetraethylphosphoniumbromid) als Heteroatomquellen. Für elektrochemische Messungen wurde außerdem FeCl<sub>3</sub> in den Herstellungsprozess integriert, um 27 Gew.-% Eisen im Kohlenstoff zu erzielen. XPS-Messungen bestätigen die Dotierung mit beiden Heteroatomen. Im P 2p-Spektrum ist die Duplettaufspaltung mit 2p<sub>3/2</sub> bei 133,02 eV zu sehen und die Anwesenheit von Eisen führt zu keiner Veränderung im Spektrum. N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen zeigten, dass die BET-Oberfläche des P/N-dotierten Materials im Vergleich zum N-dotierten um ca. 82 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> auf 990 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> absinkt. Der zusätzliche Eintrag von Eisen während der Synthese führt für beide Materialien zu einer Verringerung der BET-Oberfläche. Elektrochemischen Messungen (vgl. Abbildung 11) in 0,1 M KOH an den eisenfreien Kohlenstoffen legte offen, dass die dotierten Proben eine sehr geringe Aktivität im Vergleich zu den eisenhaltigen Kohlenstoffen besitzen.

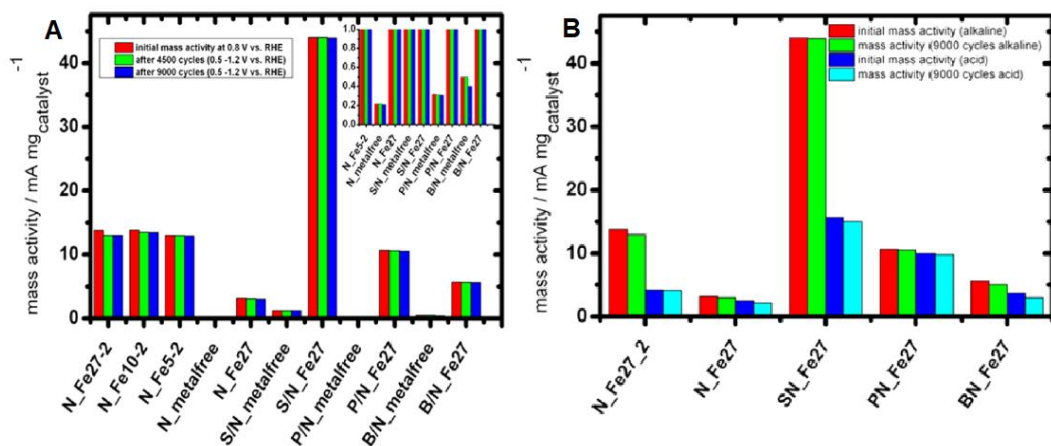


Abbildung 11: Übersicht zur ORR-Massenaktivität vor und nach Alterungstests der von Sahraie et al.<sup>[191]</sup> hergestellten Materialien; A) in 0,1 M KOH, Inset für metallfreie Proben und B) in 0,1 M KOH und 0,1 M HClO<sub>4</sub>.

Im Vergleich dazu weisen die eisenfreien Kohlenstoffe eine beachtliche Stabilität auf und zeigen nach 9.000 Zyklen im Alterungstest minimale Aktivitätsverluste. Eine vergleichbare Stabilität besitzen auch die eisenhaltigen Kohlenstoffe, sowohl in 0,1 M KOH als auch in 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Die Anwesenheit von Eisen (als kristallines Eisencarbid, in P,N-Kohlenstoff vermehrt amorph nachgewiesen) führt nach Betrachtung der Ergebnisse zu einer Verbesserung der elektrokatalytischen Aktivität. Für P,N-Kohlenstoff lassen die Ergebnisse vermuten, dass Phosphor die Bildung von kristallinem Eisencarbid verhindert und möglicherweise auch amorphe Eisenphosphidphasen bildet. Für das in der Arbeit angestrebte System ist dieser Umstand nicht von

Bedeutung, zeigt allerdings, dass die Anwesenheit von Phosphor im Vergleich zu anderen Dotieratomen, wie Schwefel oder Bor, Einfluss auf die chemische Umgebung haben kann.

Ma et al.<sup>[192]</sup> stellten mit Ionischen Flüssigkeiten N,X-dotiertes Graphen her, wobei X für die Elemente B, P oder S stehen kann. Die Autoren nutzten eine Hydrothermalsynthese, bei der Tetrachlorkohlenstoff als Kohlenstoffquelle diente. Für die N,B-Dotierung wurde [Bmim][BF<sub>4</sub>] (1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluorborat) verwendet, für die N,P-Dotierung die Ionische Flüssigkeit [Bmim][PF<sub>6</sub>] (1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat) und für die N,S-Dotierung [BSO<sub>3</sub>Hmim][HSO<sub>4</sub>] [1-Butylsulfonat-3-methylimidazoliumbisulfat). Undotiertes Graphen wurde ohne IL über die gleiche Prozedur hergestellt. XRD- und XPS-Messungen beweisen in den Spektren den erfolgreichen Einbau von Heteroatomen im Graphen. Im P 2p XPS-Spektrum wird hier nicht näher auf das Duplett von Phosphor eingegangen. N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen an den dotierten Graphenen zeigte, dass die modifizierten Kohlenstoffe BET-Oberflächen im Bereich 205 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bis 273 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> aufweisen, wobei das N,P-dotierte Graphen die höchste BET-Oberfläche besitzt. Elektrochemische Messungen in 0,1 M KOH (bei 1.600 rpm) offenbarten, dass die heteroatomdotierten Graphene bessere elektrokatalytische Aktivitäten besitzen als das undotierte Graphen. Sowohl die Stromdichten als auch die Onset- und Halbstufenpotentiale werden deutlich erhöht. N,P-Graphen weist von den drei dotierten Graphenen das höchste Halbstufenpotential auf und liegt 70 mV unter dem eines 40 Gew.-% Platin-Standards. Koutecky-Levich-Plots zeigen für alle dotierten Graphene Elektronentransferzahlen von annähernd 4, was sehr stark für den 4-Elektronentransfermechanismus bei der ORR spricht. Diese Ergebnisse sind starke Indizien für den positiven Einfluss der Doppeldotierung von Stickstoff mit weiteren Heteroatomen, welcher bereits in den vorherigen Kapiteln nachgewiesen werden konnte. Die Autoren sprechen vom synergetischen Effekt, bei dem Stickstoff die angrenzenden Kohlenstoffatome polarisiert und das weitere Heteroatom die Adsorption und Bindung von HO<sub>2</sub>\* erleichtert.

Ni et al.<sup>[193]</sup> verfolgen einen komplett anderen Ansatz, indem sie zeolithische Imidazolgerüste (zu engl. zeolitic imidazolate framework, ZIF) auf Basis von Cobalt als Grundlage für heteroatomdotierte Kohlenstoffe verwenden. Dicyandiamid wird bei allen Synthesen verwendet, Ionische Flüssigkeiten dienen als zusätzliche weitere Heteroatomquellen. Tabelle 3 gibt eine entsprechende Übersicht. Für N-ZIF (37,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) wurde Dicyandiamid zusammen mit ZIF während der Solvothermalsynthese verwendet, bei der Probe NP erfolgte die Synthese ohne ZIF und mit Dicyandiamid und P<sub>4444</sub>PF<sub>6</sub> (125,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen (Tabelle 3 und Fließtext) zeigen, dass die Zugabe von Heteroatom-Precursoren zu einer Steigerung der BET-Oberfläche führt.

Tabelle 3: Übersicht zu den verwendeten Heteroatom-Quellen für die von Ni et al.<sup>[193]</sup> hergestellten heteroatomdotierten ZIFs mit den Ergebnissen der N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessung.

Probe	NP-ZIF	NP3-ZIF	NP3-ZIF	NPN-ZIF	NPB-ZIF
<b>IL</b>	P <sub>4444</sub> PF <sub>6</sub>	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>4</sub> Br	N <sub>4444</sub> PF <sub>6</sub>	P <sub>4444</sub> BF <sub>4</sub>
<b>BET-Ob.</b> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	191,8	150,9	289,7	186,3	298,4

Das ist ein Hinweis darauf, dass die Precursoren wesentlich zur Erhöhung der inneren Oberfläche von porösen Strukturen beitragen. Hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie (engl. high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) und flächenselektierte Elektronendiffraktometrie (engl. selected area electron diffraction, SEAD) bewiesen die Anwesenheit von metallischem Cobalt und kristallinem Cobaltphosphid. Dieses Phänomen ist dem von Sahraie et al.<sup>[191]</sup> (Eisenphosphid) ähnlich und zeigt, dass die Elemente der Eisengruppe bevorzugt zur Phosphidbildung neigen. Das kann jedoch auch gezielt genutzt werden. Ni et al.<sup>[193]</sup> vermuten, dass die intrinsische Aktivität von Co<sub>2</sub>P essenziell für die Aktivität der Probe NP-ZIF ist. Elektrochemische Messungen (in 0,1 M KOH, 1.600 rpm) zeigen, dass die Probe NP-ZIF den anderen Materialien in ihrer ORR-Aktivität stark überlegen ist. Sie besitzt ein höheres Halbstufenpotential (0,86 mV) als der verwendete 90 Gew.-% Platinstandard (0,83 mV). Die Autoren verwendeten verschiedene Phosphorquellen, und bei allen konnten sie Co sowie Co<sub>2</sub>P nachweisen. Sie kamen zu dem Schluss, dass Co und Co<sub>2</sub>P alleine nicht ausreichend sein können, um hohe ORR-Aktivitäten zu erzielen. Die Phosphorquelle ist nach Aussagen der Autoren von großer Bedeutung. Sie vermuten, dass Precursoren mit niedrigen Zersetzungstemperaturen (z.B. PPh<sub>3</sub> mit 300°C) lange zersetzt sind, bevor eine Dotierung erzielt werden kann. XPS-Messungen von Ni et al.<sup>[193]</sup> (die nicht auf die Duplettaufspaltung im P 2p-Spektrum eingehen) zeigen ähnliche P 2p-Spektren, jedoch gibt es signifikante Unterschiede. Nicht in allen phosphordotierten Proben ist bei ca. 129,6 eV ein Signal zu sehen, welches die Autoren dem Co<sub>2</sub>P als reduzierten Phosphor zuordnen. Außerdem besitzt die Probe NP-ZIF die mit Abstand höchste Intensität eines Signales bei ca. 134 eV, welches die Autoren P<sup>5+</sup> zuordnen. Aus den Ergebnissen lässt sich vermuten, dass hohe Intensitäten von separat vorliegenden P<sup>5+</sup>-Spezies mit vergleichsweise niedrigen Intensitäten von P-C-Bindungen (132,2 eV) den Effekt von Co<sub>2</sub>P verstärken und damit die hohe Aktivität der Probe NP-ZIF erklären.

Eine weitere Untersuchung zur Verwendung einer phosphorhaltigen Ionischer Flüssigkeit in der Synthese von Kohlenstoffmaterialien ist in der Arbeit von Gao et al.<sup>[194]</sup> beschrieben. Die

Arbeitsgruppe polymerisierte die Ionische Flüssigkeit [Hvim][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (Vinylimidazoliumdihydrogenphosphat), um N,P-dotierten Kohlenstoff herzustellen. Die Pyrolyse erfolgte für 1 h bei 560°C (Heizrate 5°C min<sup>-1</sup>). XPS-Messungen an dem Produkt zeigen, dass Stickstoff (8,0 at.-%, XPS) und Phosphor (13,0 at.-%, XPS) erfolgreich im Kohlenstoff eingebaut wurden. Das P 2p XPS-Spektrum offenbart drei relevante Signale bei 133,7 eV (C<sub>2</sub>-PO<sub>2</sub>), 134,4 eV (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und 135,7 eV (N-O-P), welche die Autoren den entsprechenden Verbindungen zuordnen. Auf die Duplettaufspaltung wird nicht eingegangen. Elektrochemische Messungen (in 0,1 KOH) zeigten, dass der doppeltdotierte Kohlenstoff (Bezeichnung C<sub>1</sub>) eine bessere ORR-Aktivität (bei 1.600 rpm) aufweist, als ein reiner stickstoffdotierter Kohlenstoff (Bezeichnung C<sub>2</sub>) aus früheren Arbeiten<sup>[195]</sup> der Autoren. Das Halbstufenpotential wurde von 0,66 V für die Probe C<sub>2</sub> auf 0,75 V bei der Probe C<sub>1</sub> erhöht. Außerdem besitzt die doppeltdotierte Probe eine um ca. 50% höhere ORR-Aktivität (bei 0,85 V) als der stickstoffdotierte Kohlenstoff. Die Elektronentransferzahl aus dem Koutecky-Levich-Plot schwankt zwischen 3,72 und 3,98 für die Probe C<sub>1</sub> und spricht für einen 4-Elektronentransfermechanismus bei der ORR. Die Ergebnisse von Gao et al.<sup>[194]</sup> bestätigen die Beobachtungen anderer Autoren, dass N,P-dotierte Kohlenstoffe bessere elektrochemische Eigenschaften besitzen können als die jeweiligen monodotierten Materialien.

Im Rahmen dieser Arbeit werden erstmalig Ionische Flüssigkeiten verwendet, die sowohl im Anion als auch im Kation Phosphor besitzen. Die Ionischen Flüssigkeiten werden über eine einfache, einstufige Reaktion hergestellt die sich bei anderen Autoren<sup>[196,197]</sup> bewährt hat. Diese Synthese erlaubt mit wenigen Precursoren eine Vielzahl an Ionischen Flüssigkeiten herzustellen und verschiedene Strukturelemente einzubauen. Typischerweise werden Phosphine mit Alkylphosphaten umgesetzt und es bilden sich Tetraalkylphosphoniumalkylphosphate. Hechenbleikner und Molt<sup>[196]</sup> beschreiben in ihrem Patent allerdings auch die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten, bei denen ein Alkylphosphonsäurediethylester (sog. Phosphonat) als Anionenvorstufe verwendet wird. Diese Phosphonsäureester können über eine Michaelis-Arbuzow-Reaktion<sup>[198]</sup> aus Trialkylphosphiten und Alkylhalogeniden hergestellt werden. Die so im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten, zum Teil neuartigen Ionischen Flüssigkeiten bieten eine große Variation an strukturellen Parametern für die Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffmaterialien.



## 4 Synthese und Herstellung

Im Rahmen des IGF-Vorhabens 18 EWN unter dem Titel „Langzeitstabile Phosphor dotierte Legierungs-Katalysatoren und Phosphor dotierte Kohlenstoff-Substrate für Hochleistungs-PEM-Brennstoffzellen durch Pulse-Plating-Abscheidung“ erfolgte die Vergabe von zwei Dissertationen zur Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe. Zum einen die Synthese von phosphordotierten Vollmaterialien und zum anderen die Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe über Imprägnierung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf Kohlenstoffsubstrate behandelt. Die Imprägnierung sollte gemäß des Projektantrages mit Ionischen Flüssigkeiten geschehen, da die Forschungsstelle 2 „Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie“ an der Universität des Saarlandes auf diesem Gebiet umfangreiche Erfahrungen besitzt. Die verwendeten Chemikalien, Substanzen und Verfahren konnten frei sowie ohne Auflagen gewählt werden, solange das obere Ziel der Herstellung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten erreicht wurde.

Auf Basis des Projektantrages erfolgte die Ausarbeitung der praktischen Ziele, die sich in drei Primärziele unterteilen lässt. Diese drei Teilbereiche der vorliegenden Arbeit sind in Abbildung 12 dargestellt und werden wie folgt beschrieben.

- Die Synthese und Charakterisierung poröser Kohlenstoffe aus Alkoholen
- Die Synthese und Charakterisierung phosphorhaltiger Ionischer Flüssigkeiten
- Die Synthese und Charakterisierung phosphordotierter Kohlenstoffe durch Imprägnierung mit phosphorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten

Der erste Teilbereich ist die Herstellung poröser Kohlenstoffe aus verschiedenen Alkoholatprecursoren über eine Pyrolysemethode. Sie wirkte zu Beginn der praktischen Arbeit vielversprechend, und es erfolgten anfänglichen Tests in verschiedenen Geräten wie Rohr- und Kammeröfen. Es zeigte sich, dass Reaktionsparameter einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften der porösen Kohlenstoffe haben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgte die Durchführung des „Design of Experiment“ mittels eines  $2^3$ -vollfaktoriellen Versuchsplanes. Die drei folgenden Precursoren wurden dafür ausgewählt. Natriumethanolat, welches kommerziell und kostengünstig erwerbbar ist, sowie Natriumphenolat und Natrium-*para*-tert-butylphenolat, welche über eine einstufige Reaktion von Natrium mit der respektiven Organikvorstufe herstellbar sind. Der  $2^3$ -vollfaktorielle Versuchsplan umfasst die Untersuchung von drei Faktoren in zwei Faktorstufen (+1 und -1) in insgesamt acht Einzelexperimenten. Als Faktoren wurden die Reaktionstemperatur  $T_R$ , die Heizrate  $\Delta T$  sowie die Initialmasse  $m_i$  festgelegt. Die Charakterisierung der Materialien erfolgte über rasterelektronenmikroskopische

Messungen zur Aufdeckung der Struktur und qualitativer Elementanalyse sowie N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen zur Bestimmung der Oberfläche. Nach Aufdeckung der Wechselwirkungen und Wechselwirkungseffekte zwischen den Faktoren wurde, im Rahmen einer Bachelorarbeit, für jeden einzelnen Precursor eine COST-Optimierung durchgeführt und die Erkenntnisse aus den Versuchsplänen angewandt. Die Charakterisierung erfolgte ebenfalls über Rasterelektronenmikroskopie und N<sub>2</sub>-Adsorption. Für ausgewählte Proben erfolgte eine weitere Charakterisierung über elektrochemische Methoden, nachdem zuvor Platin chemisch abgeschieden wurde. Die Prozedur wurde außerdem für phosphordotierte Proben wiederholt.

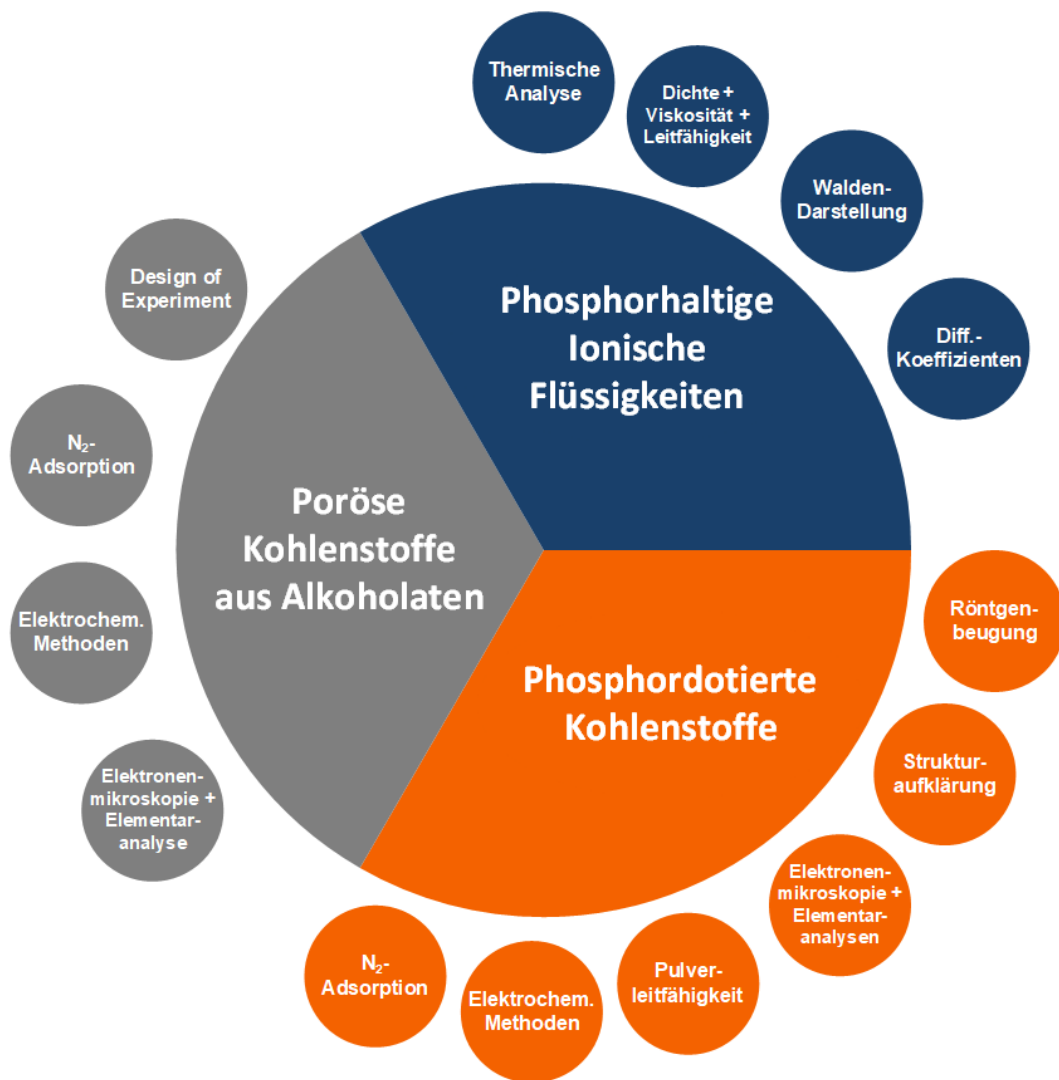


Abbildung 12: Darstellung der drei Teilbereiche der vorliegenden Dissertation.

Der zweite Teilbereich ist die Herstellung und Charakterisierung phosphorhaltiger Ionischer Flüssigkeiten. Es existiert eine Vielzahl von Ionischen Flüssigkeiten, von denen ein Großteil neben Phosphor vor allem Stickstoff, aber auch Schwefel und/oder Fluor enthält. Da neben Phosphor keine weiteren Heteroatome in den Ionischen Flüssigkeiten enthalten sein sollten, fiel die Auswahl auf phosphoniumhaltige Ionische Flüssigkeiten, bei denen das Anion aus einem Phosphat oder Phosphonat besteht. In der Literatur wurde eine einstufige Reaktion beschrieben,

bei der ein Trialkylphosphin mit einem Trialkylphosphat oder Alkylphosphonsäuredialkylester umgesetzt werden kann. Die Trialkylphosphate konnten kommerziell erworben werden, die Alkylphosphonsäuredialkylester wurden über eine Michaelis-Arbuzow-Reaktion aus Triethylphosphit und dem jeweiligen Alkylhalogenid hergestellt. Durch beide Synthesevorschriften konnten zehn phosphoniumhaltige Ionische Flüssigkeiten hergestellt, von denen sechs umfangreich charakterisiert wurden. Vier dieser Ionischen Flüssigkeiten wurden in der Literatur<sup>[199]</sup> erstmals beschrieben und charakterisiert. Anschließend erfolgte die physikochemische Charakterisierung der Flüssigkeiten nach den folgenden Prinzipien.

- Thermische Eigenschaften mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (Schmelz- und Glasübergangstemperaturen) sowie thermogravimetrischer Analyse (Zersetzungstemperatur und –verhalten)
- Physikochemische Eigenschaften wie Dichte (Pyknometer nach Reischauer), Viskosität (Rheometrie) sowie spezifischer und molarer Leitfähigkeit (Impedanzspektroskopie)
- Transporteigenschaften mittels NMR-Pulssequenz (PFGSTE Messung) zur Ermittlung der Selbstdiffusionskoeffizienten und Walden-Darstellung zur Verknüpfung der physikochemischen Eigenschaften Viskosität und Leitfähigkeit

Die hergestellten Ionischen Flüssigkeiten dienen anschließend als Reagenzien für die Imprägnierung von Kohlenstoffen zur Bildung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten.

Der dritte Teilbereich der durchgeführten Arbeiten ist die Imprägnierung von Kohlenstoffen mittels Ionischer Flüssigkeiten und im Detail durch Abbildung 13 dargestellt. In Phase 1 erfolgten einfache Testimprägnierungen mit bereits vorhandenen Ionischen Flüssigkeiten und Salzen, die durch elektronenmikroskopische Untersuchungen und qualitative Elementaranalysen verifiziert werden konnten. Um den Imprägnierungsprozess für die potentielle, industrielle Anwendungen nutzbar machen zu können, wurde die „wet impregnation“-Methode gewählt. Diese Imprägnierungsmethode erwies sich als gutes Verfahren für die Imprägnierung unpolarer Kohlenstoffe mit Ionischen Flüssigkeiten, die in einem organischen Lösungsmittel gelöst wurden. In weiteren Durchführungen der Phase 2 erfolgte die iterative Optimierung der Imprägnierungsparameter, bei der verschiedene Kohlenstoffsubstrate, Lösungsmittel, Mengenverhältnisse und Pyrolysetemperaturen untersucht wurden. Diese Optimierung der Imprägnierungsparameter lieferte ein verlässliches und effizientes Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf Kohlenstoffsubstraten für Phase 3.

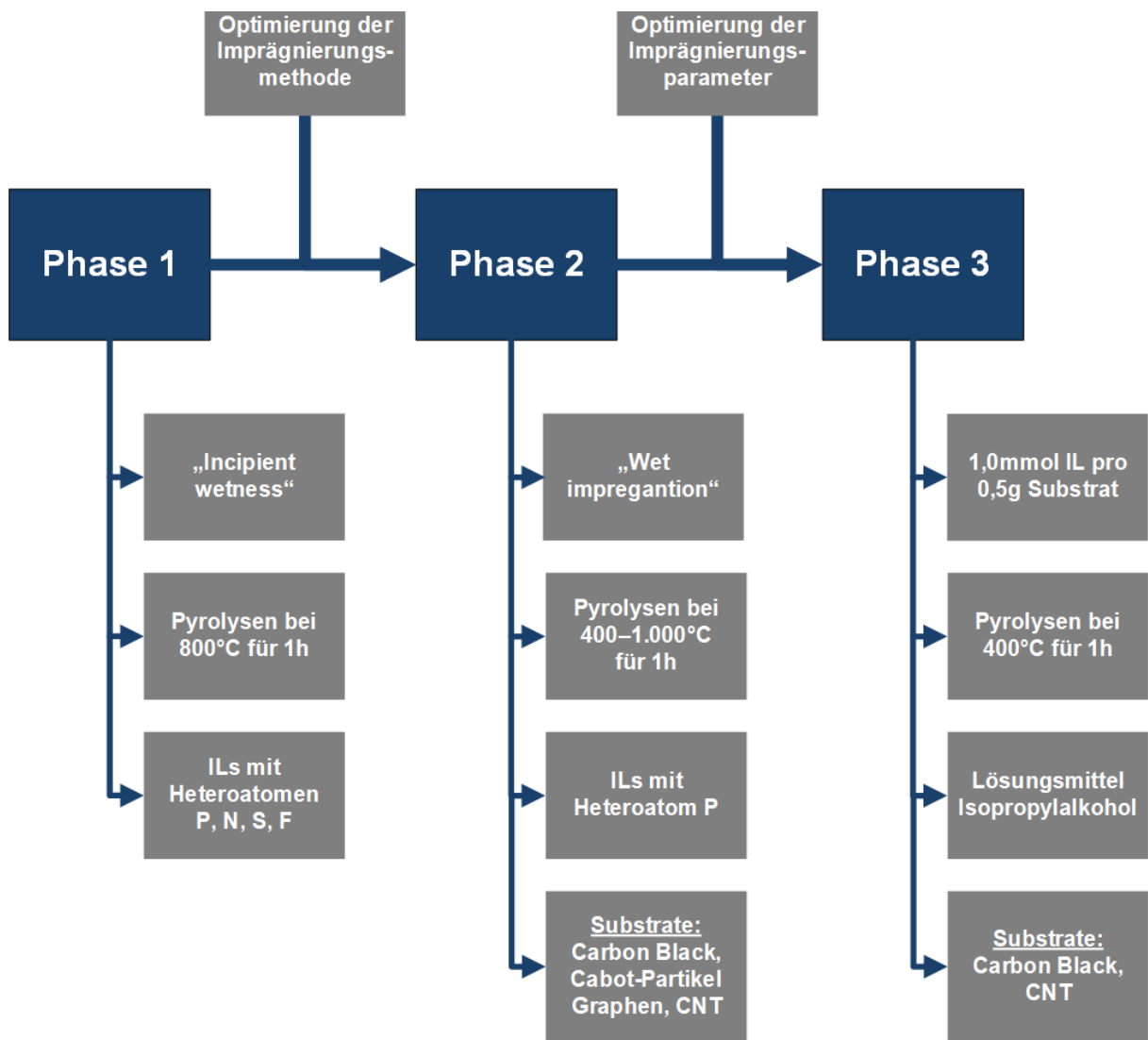


Abbildung 13: Darstellung der drei Phasen zur Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe mittels Imprägnierung Ionischer Flüssigkeiten. Die Säulen werden durch dunkelblaue Rechtecke repräsentiert, wichtige Informationen sowie Optimierungsschritte durch graue Rechtecke.

Die Materialien der Phase 3 wurden nach chemischer Abscheidung von Platin elektrochemisch charakterisiert. Die Elektronentransfermechanismen der Sauerstoffreduktionsreaktion ORR wurden mittels Koutecky-Levich-Plots aufgedeckt. Weiterhin wurden bei den vielversprechendsten phosphordotierten Kohlenstoffen die Platinbeladungen sukzessiv verringert. Dies galt der Überprüfung, ob geringere Katalysatorbeladungen zu gleichen oder ähnlichen Ergebnissen führen und Kosteneinsparungen für industrielle Anwendungen möglich sind. Die Partikelgrößenverteilung der Platinnanopartikel wurde mit Transmissionselektronenspektroskopie und die Charakteristika der Nanopartikel über Röntgenbeugung untersucht. Die phosphordotierten Kohlenstoffe wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie sowie qualitativer Elementalanalyse charakterisiert. Weiterhin wurden die strukturellen Umgebungen des Phosphors

über Röntgenphotoelektronenspektroskopie aufgedeckt. Mit diesen Durchführungen waren die praktischen Arbeiten abgeschlossen.

Die in der Arbeit verwendeten Bezeichnungen erhalten das Kürzel ASX. Die weitere Bezeichnung für den Platzhalter X richtet sich nach dem jeweiligen Material aus einer von vier Kategorien.

- ASIL: Ionische Flüssigkeiten
- ASC: Reine Kohlenstoffmaterialien
- ASCP: Phosphordotierte Kohlenstoffmaterialien
- ASPt: Platinbeladene Kohlenstoffmaterialien (rein und phosphordotiert)

In den jeweiligen Abschnitten der Diskussion sowie des Anhangs sind die Probenbezeichnungen und die zugehörigen Materialien sowie Bedingungen aufgezeigt.



## 5 Poröse Kohlenstoffe (Design of Experiment)

Poröse Kohlenstoffe können bisher gängige Materialien wie Carbon Black (bisher nur im Labormaßstab verwendet) zu ersetzen. Aufbauend auf den Arbeiten von Speyer et al.<sup>[77,78,82,83]</sup> entstand die erste von drei Säulen, auf denen die Durchführungen dieser Arbeit beruhen. Die ersten Experimente gemäß Abschnitt 9.4, die in verschiedenen Umgebungen wie z.B. einem Rohr- oder Kammerofen durchgeführt wurden, zeigten, dass die Pyrolyse der Alkoholate von einer Vielzahl an verschiedenen Bedingungen abhängig ist. Hohe Initialmassen, die ausschließlich im Kammerofen realisiert werden könnten, führten zu interessanten Strukturen, als Pyrolysen mit geringen Initialmassen im Nabatherm-Rohrofen. Um die Suche nach optimalen Reaktionsparametern zu verkürzen wurde eine experimentelle Versuchsplanung inklusive Parameteroptimierung für verschiedene Alkoholate durchgeführt. Die Versuchsplanung fußt auf der experimentellen Statistik, dem „Design of Experiment“.

Das „Design of Experiment“ (Abk. DoE) beschreibt im Allgemeinen die statistische Optimierung eines Experimentes. Eine festgelegte Auswahl an Variablen wird verändert, um dadurch die Gründe für Einflüsse auf die Veränderungen spezifischer Parameter zu ermitteln. Das DoE hat seine Ursprünge in den Arbeiten von Sir Ronald Fisher<sup>[200]</sup> aus den 1920er Jahren. Mit den Arbeiten von Box und Wilson<sup>[201]</sup> in den 1950er Jahren wurde die industrielle Statistik und RSM (response surface methodology) implementiert. Schließlich gewann die experimentelle Statistik in den 1980er Jahren durch die Arbeiten von Genichi Taguchi<sup>[202–204]</sup> an Popularität und Wichtigkeit und wurde genutzt, um Qualitätsverbesserungen bei Prozessen in Form von Robustheit gegen Störfaktoren (robust parameter design, RPD) zu generieren.

Die Verwendung statistischer Methoden, wie das DoE oder RSM, führt zu besseren Verständnissen der produzierten Daten und aussagekräftigeren Ergebnissen. Die drei wichtigsten Grundprinzipien der statistischen Methodik sind dabei wie folgt.

- a) Reproduzierbarkeit: Experimente müssen reproduzierbar sein. Das bedeutet zum einen, dass ein statistisches Mittel bestimmt werden muss, um Fehler sowie Standardabweichungen zu bestimmen. Zum anderen sollte bestätigt werden, dass Experimente immer wieder zu den gleichen Ergebnissen kommen.
- b) Randomisieren: Dieses Prinzip beschreibt, dass ein Experiment zufällig in verschiedenen Reihenfolgen durchgeführt werden muss. Somit wird ausgeschlossen, dass experimentelle Bedingungen voneinander abhängen.
- c) Blockbildung: Das letzte wichtige Grundprinzip beschreibt die Blockbildung von systemischen Effekten, die das Experiment von vornherein stören. Blockbildung ist daher

je nach Ausgangsfall unvermeidbar, um verringerte Variablenquellen und höhere Genauigkeiten zu erzielen.

Im DoE werden verschiedene Termini verwendet, die zur Klarstellung im Nachfolgenden erläutert werden. Die für das Experiment zu definierenden Variablen werden als „Faktoren“ bezeichnet. Für jeden Faktor muss eine Anzahl an Faktorstufen festgelegt werden, die entweder qualitativ oder quantitativ diskret sind. Die Faktorstufen werden auch als Ebene bezeichnet. Jedes Experiment ist grundsätzlich einzigartig, weshalb es in der Regel vorkommt, dass das gewählte Optimierungsfenster vom eigentlichen Optimum abweichen kann. In diesem Fall sollte das Optimierungsfenster verändert werden, sobald ein steiler Anstieg (engl. steepest ascent) oder absteigender Algorithmus (engl. descent algorithm) entdeckt wurde. Prinzipiell gilt, dass die Technik, die Anzahl der Faktoren und die Anzahl der Faktorstufen auf die spezifischen Bedingungen des gewählten Experimentes anzupassen sind.

Im Rahmen der Arbeit wird ein vollfaktorieller Versuchsplan (VFV) verwendet. Vollfaktorielle Versuchspläne sind die gängigste Form von DoE-Durchführungen, wobei der Versuchsplan als  $X^k$  angegeben wird.  $X$  steht dabei für die Anzahl der Faktorstufen und  $k$  die Anzahl der wechselwirkenden Faktoren. Als Beispiel wird von einem  $2^3$ -Versuchsplan ausgegangen, der im Rahmen der Arbeit verwendet wird. Der VFV beschreibt also die Optimierung eines Experimentes mit drei wechselwirkenden Faktoren bei zwei Faktorstufen. Daraus ergeben sich insgesamt acht Einzelexperimente, da  $2^3 = 8$  ergibt. Eine grafische Veranschaulichung bietet Abbildung 14.

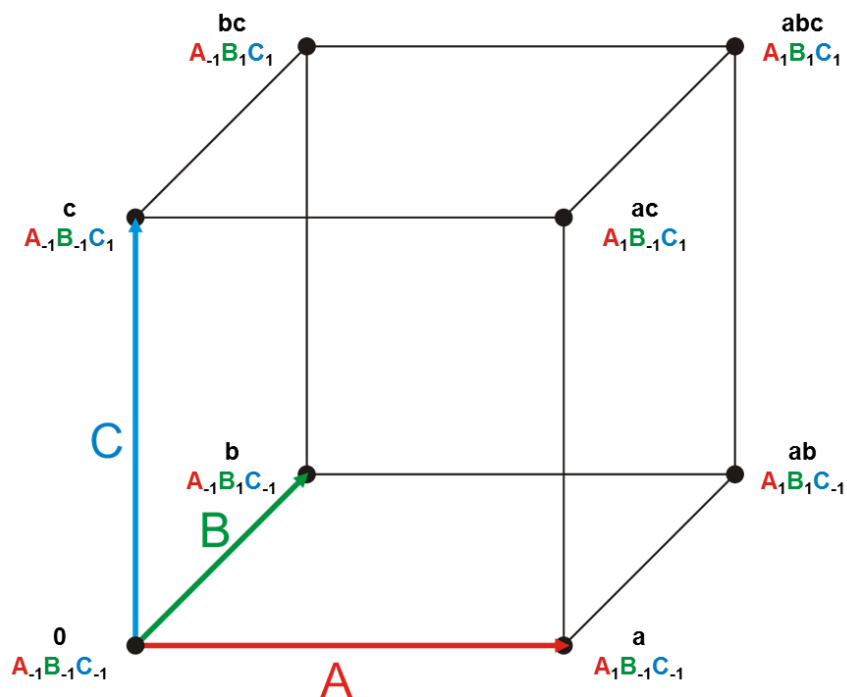


Abbildung 14: Visuelle Veranschaulichung der Einzelexperimente eines  $2^3$ -vollfaktoriellen Versuchsplanes mit den Faktoren A, B und C sowie den Faktorstufen +1 und -1.



Gegeben sind die Faktoren A, B und C, die als Achsen in einem dreidimensionalen, kartesischen Koordinatensystem angenommen werden. Mit zwei Faktorstufen +1 und -1 für den niedrigeren und den höheren der beiden Faktorstufen ergeben sich insgesamt acht Einzelexperimente, die als Ecken eines Würfels und mit verschiedenen Buchstaben bzw. Zahlen beschrieben werden können. Der Würfel stellt dabei das Optimierungsfenster dar. Jeder der Faktoren A, B und C wird für jedes Einzelexperiment eine Faktorstufe von entweder +1 oder -1 zugewiesen. Beide Faktorstufen unterscheiden sich nicht in ihrer Wichtigkeit, sondern repräsentieren einen niedrigen (-) und hohen (+) Wert des Faktors. So besitzen bei dem Einzelexperiment **0** alle Faktoren den Wert -1, also  $A_{-1}B_{-1}C_{-1}$ . Beim Einzelexperiment **ab** besitzen die Faktoren A und B den Wert +1, der Faktor C den Wert -1, also  $A_{+1}B_{+1}C_{-1}$ . Allgemein kann von sieben Phasen des DoE ausgegangen werden, die sich wie folgt beschreiben lassen.

- 1) Ein solides Ziel für das Experiment festlegen
- 2) Die geeignete Auswahl an Variablen und Anforderungen
- 3) Die Auswahl des experimentellen Systems
- 4) Die experimentelle Durchführung gemäß dem ausgewählten Rahmen
- 5) Überprüfung der Daten mitsamt ihrer Verlässlichkeit
- 6) Die Ergebnisse analysieren
- 7) Interpretation der Daten

Sollte die Analyse der Daten ergeben, dass das gewählte Untersuchungsfenster nicht die optimalen Ergebnisse liefert, wird die experimentelle Durchführung mit angepassten Rahmenbedingungen wiederholt. Dies steht in direktem Zusammenhang mit den Prinzipien des steilsten Anstiegs und absteigenden Algorithmus. Dadurch, dass jedes Einzelexperiment spezifische Bedingungen in Bezug auf die drei Faktoren aufweist, liefert jedes Einzelexperiment Informationen zu allen drei Faktoren. Das bedeutet, dass nicht nur Effekte der Faktoren selbst, sondern auch die Wechselwirkungen bestimmt werden können. Eine Übersicht zu der resultierenden Tabelle eines  $2^3$ -Versuchsplans, auf deren Grundlage die Berechnung der Wechselwirkungen und Effekte beruht, ist in Tabelle 4 zu sehen. Die Berechnung erfolgt als Mittel der Ergebnisse der Einzelexperimente. Als Beispiel ist in Gleichung (17) die Berechnung für den Haupteffekt des Parameters A in einem  $2^3$ -Versuchsplan als  $M_A$  vorgegeben. Aus den Ergebnissen der vier Einzelexperimenten, bei denen in Spalte A der Tabelle 4 ein +1 zu verzeichnen sind, wird der Durchschnitt gebildet. Davon wird der Durchschnitt der übrigen vier Experimente subtrahiert, zu denen nach Spalte A das Vorzeichen -1 zugewiesen ist. In gleicher Weise werden die Haupteffekte für die Faktoren B und C sowie die Wechselwirkungseffekte zwischen den Faktorkombinationen AB, AC, BC und ABC berechnet. Zur Berechnung werden die absoluten Messwerte aus den Analysen der jeweiligen Zielgröße verwendet.

$$M_A = \frac{\mathbf{a}_{+1,-1,-1} + \mathbf{ac}_{+1,-1,+1} + \mathbf{ab}_{+1,+1,-1} + \mathbf{abc}_{+1,+1,+1}}{4} - \frac{\mathbf{0}_{-1,-1,-1} + \mathbf{b}_{-1,+1,+1} + \mathbf{c}_{-1,-1,+1} + \mathbf{bc}_{-1,+1,+1}}{4} \quad (17)$$

Die Haupteffekte und wechselwirkenden Effekte geben einen qualitativen Hinweis darauf, wie stark sich der einzelne Faktor bzw. die Wechselwirkung zwischen den Faktoren auf den gewählten Parameter auswirken. Ein positives Resultat für  $M$  deutet darauf hin, dass sich der Wert des Ergebnisparameters durch Erhöhung der Ebene ebenfalls erhöht. Ein negatives Resultat ist im Umkehrschluss ein Hinweis darauf, dass der Ergebniswert verringert wird. Im Rahmen des gewählten Experimentes muss individuell festgelegt werden, ob hohe oder niedrige Parameterwerte erstrebenswert sind. So sind hohe Ausbeuten meist ein erstrebenswertes Ziel, ebenso wie geringe Verunreinigungen.

Tabelle 4: Übersicht zu den resultierenden Faktorstufen, die sich bei einem  $2^3$ -vollfaktprriellen Versuchsplan mit den Faktoren A, B und C ergeben.

	Haupteffekte			Wechselwirkungseffekte			
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
<b>0</b>	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
<b>a</b>	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
<b>b</b>	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
<b>ab</b>	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
<b>c</b>	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
<b>ac</b>	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
<b>bc</b>	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
<b>abc</b>	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Neben den berechneten Effekten können auch sogenannte Wechselwirkungs-Plots gebildet werden, die die Ergebnisse visuell darstellen. Je größer die Parallelität der beiden Faktoren im Wechselwirkungs-Plot ist, desto geringer ist ihre Wechselwirkung. Aufgrund der Informationsfülle wird auf die Erstellung dieser Plots verzichtet. Im nachfolgenden Abschnitt wird näher auf die Wechselwirkungen sowie Effekte der einzelnen Faktoren sowie ihre Berechnung eingegangen.

## 5.1 Haupt- und Wechselwirkungseffekte

Aufbauend auf den Arbeiten von Speyer et al.<sup>[77,78,82,83]</sup> wurde eine experimentelle Versuchsplanung zur Synthese von porösen Kohlenstoffen durchgeführt. Neben der Auswahl von Natriumethanolat, welches auch von Speyer et al.<sup>[77,78,82,83]</sup> verwendet wurde, wurden Natriumphenolat sowie Natrium-*para-tert*-butylphenolat als Precursoren verwendet. Ersteres wurde

kommerziell erworben, letztere wurden über eine geeignete Synthese hergestellt. Die Synthesedetails können dem Abschnitt 9.3 entnommen werden, die experimentelle Durchführung der Pyrolysen ist im Abschnitt 9.4 beschrieben. Alle verwendeten Chemikalien sind im Abschnitt 9.1 aufgelistet. Die von Speyer et al.<sup>[78]</sup> verwendeten Bedingungen waren wie folgt. 850°C Reaktionstemperatur, 20 K min<sup>-1</sup> Heizrate, 4 h Haltezeit und 5,0 g Precursor.

Als maßgebliche Faktoren wurden für das durchgeführte Experiment die Reaktionstemperatur  $T_R$ , die Heizrate  $\Delta T$  sowie die Initialmasse  $m_I$  festgelegt. Die Reaktionstemperatur hat, wie bereits bei den Arbeiten von Speyer et al.<sup>[78,83]</sup> beschrieben wurde, einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Kohlenstoffe. Die Heizrate wurde als weiterer wichtiger Faktor erachtet, da eine schnelle oder langsame Temperaturzufuhr für die Pyrolyse ebenfalls Einfluss auf das Reaktionsprodukt haben kann. Als letzten Faktor wurde die Initialmasse  $m_I$  festgelegt, da hohe und niedrige Initialmassen bei sonst ähnlichen Bedingungen während der Voruntersuchungen zu erkennbaren Unterschieden in den REM-Aufnahmen führten. Für die Ergebnisparameter wurde eine multivariate Variablenanalyse (engl. multi analysis of variance, MANOVA) durchgeführt. Als Ergebnisparameter wurden die Restmasse  $m_R$ , die Gesamtoberfläche  $S_{Ges}$ , die Mikroporenoberfläche  $S_{Mikro}$  sowie der Sauerstoffgehalt  $\omega_O$  (nach EDX, energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) ausgewählt. Die Restmasse ist für ein mögliches Up-Scaling von Interesse und ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Die Gesamt- sowie Mikroporenoberfläche sind die beiden bedeutendsten Parameter, nach denen die Auswertung erfolgt. Ziel des durchgeführten DoE ist, poröse Kohlenstoffe mit möglichst hohen Oberflächen und hierarchischen Strukturen herzustellen. Als weiteres Kriterium wurde der Sauerstoffgehalt der resultierenden Kohlenstoffe gewählt.

Tabelle 5, Tabelle 7 und Tabelle 9 zeigen die Übersicht zu den Ergebnissen der beschriebenen Parameter, für die drei Precursoren. In gleicher Weise sind in Tabelle 6, Tabelle 8 und Tabelle 10 jeweils die Haupt- sowie Wechselwirkungseffekte der einzelnen Precursoren für die ausgewählten Zielvariablen dargestellt. Die detailliertere Auswertung zu den Ergebnissen der N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen wird in Abschnitt 5.2 beschrieben. In diesem Abschnitt werden vorrangig die Haupt- sowie Wechselwirkungseffekte der Faktoren auf die vier Parameter beschrieben und diskutiert. Die Elementgehalte wurden als semi-quantitative Analyse mittels EDX bestimmt.

### 5.1.1 Natriumethanolat

Wie in Tabelle 5 zu sehen ist, liegen die Restmassen für die Natriumethanolat-Versuche im einstelligen sowie niedrigen zweistelligen %-Bereich. Das Einzelexperiment **bc** besitzt mit 14% die höchste Restmasse unter den acht Einzelexperimenten. In Bezug auf die Sauerstoffgehalte

zeigen alle Versuche ähnliche Ergebnisse, die in einem Bereich zwischen 8,1 Gew.-% bis 21,4 Gew.-% liegen. Die höchsten Sauerstoffgehalte besitzen die Einzelexperimente **b** und **bc**. Tabelle 6 zeigt die Haupt- und Wechselwirkungseffekte der ausgewählten Faktoren.

Tabelle 5: Übersicht der Ergebnisse der Zielvariablen Restmasse  $m_R$ , Gesamtoberfläche (BET)  $S_{Ges}$ , Mikroporenoberfläche (V-t)  $S_{Mikro}$ , sowie den Elementgehalten (EDX) für Natrium  $\omega_{Na}$  und Sauerstoff  $\omega_O$  des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumethanolat.

Einzel-experiment	$m_R$ (%)	$S_{Ges}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{Mikro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$\omega_{Na}$ (EDX) (Gew.-%)	$\omega_O$ (EDX) (Gew.-%)
<b>0</b>	5	1.399	826	0,4	17,4
<b>a</b>	4	2.142	877	1,7	10,8
<b>b</b>	10	1.071	781	3,1	20,8
<b>ab</b>	5	2.987	1.111	0,0	9,6
<b>c</b>	9	1.875	910	3,7	14,6
<b>ac</b>	7	2.555	728	0,3	8,1
<b>bc</b>	14	1.166	749	9,1	21,4
<b>abc</b>	8	2.748	900	2,6	11,8

Tabelle 6: Übersicht zu den Haupt- und Wechselwirkungseffekten der Ergebnisse aus Tabelle 5 der Zielgrößen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumethanolat.

	Haupteffekte			Wechselwirkungseffekte			
	A $T_R$	B $\Delta T$	C $m_I$	AB $T_R-\Delta T$	AC $T_R-m_I$	BC $\Delta T-m_I$	ABC $T_R-\Delta T-m_I$
$m_R$	-3,5	+3,0	+3,5	-2,0	-0,5	+0,0	+0,0
$S_{Ges}$	+1.230	+0,25	+186,3	+518,75	-99,25	-258,25	-67,75
$S_{Mikro}$	+87,5	+50,0	-77,0	+153	-103	-44,5	+13,5
$\omega_{Na}$	-2,948	+2,167	+2,618	-1,893	-2,043	+1,673	+0,313
$\omega_O$	-8,515	+3,17	-0,685	-1,885	+0,4	+2,0	+0,34

Für die Restmasse zeigt sich, dass  $T_R$  maßgeblich für die Reduzierung dieses Parameters verantwortlich ist. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung von  $\Delta T$  oder  $m_I$  dazu, dass die Restmasse im Vergleich zum Einzelexperiment **0** erhöht wird. Die Berechnung der Wechselwirkungseffekte legt offen, dass die Faktoren gering miteinander wechselwirken. So bewirkt die Wechselwirkung zwischen  $T_R$  und  $\Delta T$  eine Verringerung der Restmasse, ebenso wie die Wechselwirkung zwischen  $T_R$  und  $m_I$ . Die Wechselwirkung zwischen  $\Delta T$  und  $m_I$  sowie zwischen allen drei Faktoren bewirkt keine Veränderung an der Restmasse. Das deutet darauf hin, dass ein sehr kleines Fenster für die Optimierung der Restmasse für Kohlenstoffe auf Basis von

Natriumethanolat zur Verfügung steht. Bei Betrachtung der Gesamt- sowie Mikroporenoberflächen fällt auf, dass die Abhängigkeiten deutlich größer sind als bei der Restmasse. Das liegt vor allem daran, dass die Werte der Oberflächen sehr groß sind. Unter den Faktoren besitzt  $T_R$  den größten Einfluss auf die Gesamtoberfläche, gefolgt von  $m_I$ .  $\Delta T$  besitzt einen sehr geringen Einfluss auf diesen Parameter. Bei den Wechselwirkungseffekten zeigt sich, dass ausschließlich die Kombination von  $T_R$  und  $\Delta T$  zu einer Erhöhung der Gesamtoberfläche führt. Alle anderen Kombinationen führen tendenziell zu geringeren Gesamtoberflächen. Bei der Mikroporenoberfläche zeichnet sich ein ähnliches Bild. Die Kombination von  $T_R/\Delta T$  führt zu höheren Mikroporenoberflächen, wohingegen die Kombination von hoher  $T_R/m_I$  sowie  $\Delta T/m_I$  eher zu niedrigeren Mikroporenoberflächen führt. Die Kombination von hohen Faktorstufen aller drei Faktoren zeigt, dass die Mikroporenoberfläche geringfügig steigt. Um für Kohlenstoffe aus Natriumethanolat hohe Gesamt- sowie Mikroporenoberflächen zu erzielen, würde nach dem DoE die Kombination aus hoher  $T_R$  (800°C) mit hoher  $\Delta T$  (50°C min<sup>-1</sup>) sowie hohen  $m_I$  (> 4 g) die vielversprechendsten Ergebnisse bezüglich der Zielvariable Gesamtoberfläche liefern. An dieser Stelle sei nochmal auf die ausführliche und kritische Diskussion der N<sub>2</sub>-Adsorption in Abschnitt 5.2 verwiesen.

Aus den Ergebnissen der Massenanteile für Natrium  $\omega_{Na}$  sowie Sauerstoff  $\omega_O$  zeigt sich, dass unterschiedliche Gehalte in den Kohlenstoffen verbleiben. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist grundsätzlich nicht von Nachteil. Tatsächlich ist die Funktionalisierung mit Sauerstoff, wie beispielsweise durch die Behandlung mit Säuren erreicht werden kann, wünschenswert. Die Anwesenheit eines weiteren Elementes wie Natrium kann allerdings zu Nachteilen führen, da es z.B. als Nebenphase in Form von Natriumcarbonat vorliegen kann. Dies würde sich mit den Beobachtungen aus der Literatur<sup>[77]</sup> decken. Im Sinne der angestrebten Imprägnierung mit phosphorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten und Beladung mit Edelmetallkatalysatoren sind weitere Elemente in den hergestellten Materialien unerwünscht. Nichtsdestotrotz ist in einigen Literaturen<sup>[205,206]</sup> beschrieben, dass Alkalimetalle wie Natrium positive Effekte auf z.B. die photokatalytische Aktivität von Kohlenstoffnitriden haben können. Entsprechend der Ergebnisse zeigt sich, dass hohe  $T_R$  zu verringerten Natriumgehalten in den porösen Kohlenstoffen führen. Dementgegen führen hohe  $\Delta T$  und  $m_I$  sowie die Kombination aus beiden eher zu höheren Gehältern. Hohe Oberflächen und niedrige Natriumgehalte sind für diesen Precursor das oberste Ziel innerhalb der Variablenanalyse. Um dies zu erreichen, wäre eine Kombination aus hohen Faktorstufen der Zielfaktoren möglicherweise die vielversprechendste Wahl für eine weitere COST-Optimierung.

### 5.1.2 Natriumphenolat

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für den Precursor Natriumphenolat zu sehen, sowie in Tabelle 8 die zugehörigen Haupt- und Wechselwirkungseffekte der Faktoren. Für die Restmassen  $m_R$  liegen die Werte zwischen 30% und 67% und damit höher als für Natriumethanolat. Das ist für mögliche Scale-Up-Durchführungen ein nicht zu vernachlässigendes Kriterium. Die Analyse der Effekte zeigt, dass hohe Faktorstufen bei  $T_R$  und  $\Delta T$  zu Erhöhungen der Restmasse führen, wohingegen höhere  $m_I$  diese verringern. Bei den Wechselwirkungseffekten ist zu beobachten, dass die Kombination aus hohen  $T_R$  und  $m_I$  den stärksten Effekt auf die Restmasse besitzen. Bei einer Optimierung der Restmasse sollten demnach hohe  $T_R$  im Bereich von 800°C sowie hohe  $m_I$  von größer als 4 g gewählt werden.

Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der Zielvariablen Restmasse  $m_R$ , Gesamtoberfläche (BET)  $S_{Ges}$ , Mikroporenoberfläche (V-t)  $S_{Mikro}$ , sowie den Elementgehalten (EDX) für Natrium  $\omega_{Na}$  und Sauerstoff  $\omega_O$  des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumphenolat.

Einzel-experiment	$m_R$ (%)	$S_{Ges}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{Mikro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$\omega_{Na}$ (EDX) (Gew.-%)	$\omega_O$ (EDX) (Gew.-%)
<b>0</b>	39	555	399	1,6	15,4
<b>a</b>	57	237	174	1,6	15,5
<b>b</b>	51	549	508	1,9	16,1
<b>ab</b>	57	400	319	20,6	27,5
<b>c</b>	30	408	158	2,1	13,8
<b>ac</b>	65	274	192	13,4	13,4
<b>bc</b>	35	617	511	3,9	15,1
<b>abc</b>	67	416	321	8,0	14,8

Tabelle 8: Übersicht zu den Haupt- und Wechselwirkungseffekten der Ergebnisse aus Tabelle 7 der Zielgrößen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumphenolat.

	Haupteffekte			Wechselwirkungseffekte			
	A $T_R$	B $\Delta T$	C $m_I$	AB $T_R-\Delta T$	AC $T_R-m_I$	BC $\Delta T-m_I$	ABC $T_R-\Delta T-m_I$
$m_R$	+22,75	+4,75	-1,75	-7,5	+21,5	-2,5	+2,25
$S_{Ges}$	-200,5	+127	-6,5	+51	+66	+97	-59
$S_{Mikro}$	-142,5	+184	-54,5	-94	+129	+114	-65
$\omega_{Na}$	+8,5	+3,9	+0,4	+2,9	-0,9	-5,7	-6,5
$\omega_O$	+2,7	+3,8	-4,4	+2,9	-3,1	-2,5	-2,8

Für die Haupteffekte der Faktoren auf die Oberflächen zeigt sich beim Precursor Natriumphenolat ein deutliches Bild. Eine ausschließliche Erhöhung von  $T_R$  führt zur Verringerung der

Gesamtoberfläche sowie Mikroporenoberfläche, wohingegen die Erhöhungen der  $\Delta T$  und  $m_I$  zu höheren Oberflächen führen. Die Wechselwirkungseffekte offenbaren, dass alle Einzelexperimente, bei denen eine Kombination von zwei Faktoren verwendet wurde, zu einer Erhöhung der Gesamtoberfläche führen. In ähnlicher Weise zeigen die Kombinationen, bei denen gleichzeitig hohe  $m_I$  mit jeweils hohen  $T_R$  und  $\Delta T$  verwendet wurden, positive Auswirkungen auf die Mikroporenoberfläche. Die Dreifachkombination aus hohen Faktoren sollte bei der späteren Optimierung vernachlässigt werden. Stattdessen sollte der Fokus auf eine Kombination von hohen  $T_R/m_I$  bzw. hohen  $\Delta T/m_I$  gelegt werden.

Die Ergebnisse der EDX-Messung mit den Natrium- sowie Sauerstoffgehalten sind unterschiedlich und zeigen verschiedene Tendenzen. Die Sauerstoffgehalte liegen, bis auf Einzelexperiment **ab**, alle im Bereich zwischen 13,4 Gew.-% und 16,1 Gew.-% und streuen sehr gering. Die Berechnung zu den Effekten zeigt, dass kein einzelner Faktor bzw. Wechselwirkung einen herausragenden Effekt auf den Sauerstoffgehalt hat. Die Natriumgehalte der hergestellten Kohlenstoffe liegen im Bereich zwischen 1,6 Gew.-% und 20,6 Gew.-%. Dabei besitzen die Einzelexperiment **ab** (20,6 Gew.-%) und **ac** (13,4 Gew.-%) die mit Abstand höchsten Natriumgehalte. Aus der Effektberechnung geht hervor, dass die einzelnen Faktoren tendenziell den Natriumgehalt in den Proben erhöhen, wobei  $T_R$  den höchsten Effekt aufweist. Die Wechselwirkungen zwischen den Faktoren fallen niedriger aus, was darauf hindeutet, dass die Erhöhung zweier Faktoren eine Negierung der erhöhenden Einzeleffekte bewirkt. Besonders hervorstechend sind die Wechselwirkungen zwischen  $\Delta T$  und  $m_I$  sowie zwischen allen drei Faktoren. Der Natriumgehalt in den Proben wird bei diesen Wechselwirkungen reduziert. Um einen möglichst geringen Natriumgehalt zu erzielen, muss vornehmlich die gleichzeitige Erhöhung von  $m_I$  sowie  $\Delta T$  bei geringen  $T_R$  gewählt werden. Diese Empfehlung wurde bereits für die Optimierung möglichst großer Oberflächen ausgesprochen und sollte daher berücksichtigt werden.

### 5.1.3 Natrium-*para-tert*-butylphenolat

Zuletzt werden die Ergebnisse (siehe Tabelle 9) sowie Haupt- und Wechselwirkungseffekte (siehe Tabelle 10) des Precursors Natrium-*para-tert*-butylphenolat beschrieben. Die Restmassen nahmen bei diesem Precursor Werte im Bereich zwischen 26% bis 45% an, und liegen damit dichter zusammen als bei den Kohlenstoffen aus Natriumphenolat. Dabei kann beobachtet werden, dass jeder Faktor zu einer Erhöhung der Restmasse führt.  $T_R$  sowie  $m_I$  haben den größten Haupteffekt auf diesen Parameter. Bei Betrachtung der Wechselwirkungseffekte zeigt sich jedoch, dass die Kombination aus  $T_R$  und  $\Delta T$  zu einer starken Reduzierung der Restmasse führt. Dementgegen tendiert die Wechselwirkung zwischen  $T_R$  und  $m_I$  zu einer Erhöhung der Restmasse.

Tabelle 9: Übersicht der Ergebnisse der Zielvariablen Restmasse  $m_R$ , Gesamtoberfläche (BET)  $S_{Ges}$ , Mikroporenoberfläche (V-t)  $S_{Mikro}$ , sowie den Elementgehalten (EDX) für Zink  $\omega_{Zn}$  und Sauerstoff  $\omega_O$  des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natrium-*p-t*-butylphenolat.

Einzel-experiment	$m_R$ (%)	$S_{Ges}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{Mikro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$\omega_{Zn}$ (EDX) (Gew.-%)	$\omega_O$ (EDX) (Gew.-%)
<b>0</b>	26	3	0	1,7	14,2
<b>a</b>	36	37	17	8,5	11,6
<b>b</b>	35	89	57	11,2	12,0
<b>ab</b>	31	96	62	7,9	13,6
<b>c</b>	26	27	0	2,0	14,9
<b>ac</b>	45	91	74	9,7	9,2
<b>bc</b>	40	12	0	4,4	11,2
<b>abc</b>	36	98	73	9,2	8,4

Tabelle 10: Übersicht zu den Haupt- und Wechselwirkungseffekten der Ergebnisse aus Tabelle 9 der Zielgrößen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natrium-*p-t*-butylphenolat.

	Haupteffekte			Wechselwirkungseffekte			
	A $T_R$	B $\Delta T$	C $m_I$	AB $T_R-\Delta T$	AC $T_R-m_I$	BC $\Delta T-m_I$	ABC $T_R-\Delta T-m_I$
$m_R$	+5,25	+2,25	+4,75	-9,25	+2,25	+0,25	-2,25
$S_{Ges}$	+47,75	+34,25	+0,75	-1,25	+27,25	-38,25	+12,25
$S_{Mikro}$	+42,25	+25,25	+2,75	-3,25	+31,25	-25,75	+2,75
$\omega_{Zn}$	+4,0	2,7	-1,0	-3,3	+2,3	-1,8	+1,8
$\omega_O$	-2,345	-1,165	-1,915	+1,76	-1,82	-1,1	-0,355

Für eine COST-Optimierung, die auf eine Maximierung der Restmasse ausgelegt ist, sollten demnach hohe  $T_R$  (800°C) sowie hohe  $m_I$  größer als 4 g gewählt werden. Die Berechnung der Wechselwirkungseffekte auf die Oberflächen weist ein ähnliches Muster auf, wie bei der Restmasse. Die einzelnen Faktoren tendieren dazu, die Oberflächen bei den resultierenden Kohlenstoffen zu erhöhen. Dabei besitzen  $T_R$  und  $\Delta T$  die größten Einflüsse auf diese beiden Parameter. Die vielversprechendste Wechselwirkung ergibt sich zwischen  $T_R$  und  $m_I$ . Zusätzlich ist die Wechselwirkung zwischen allen Faktoren für die Optimierung der Gesamtoberfläche von Interesse. Die Wechselwirkung zwischen  $\Delta T$  und  $m_I$  besitzt den ungünstigsten Einfluss auf die Oberflächen der resultierenden Kohlenstoffe. Eine Optimierung, die auf möglichst hohe Oberflächen ausgelegt wäre, würde sich die Wechselwirkung zwischen  $T_R$  und  $m_I$  zunutze machen. Die Sauerstoffgehalte in den Proben liegen in einem Bereich zwischen 8,4 Gew.-% sowie 14,9 Gew.-%. Sowohl die einzelnen Faktoren als auch die Wechselwirkungen zwischen den



Faktoren zeigen minimale und damit vernachlässigbare Einflüsse auf den resultierenden Sauerstoffgehalt.

Bei diesem Precursor konnte mittels EDX-Methode kein Natrium in den Proben nachgewiesen werden. Jedoch zeigten sich in den Spektren eindeutige Peaks, die Zink zugeordnet wurden. Die Anwesenheit dieses Elementes kann nicht erklärt werden, weil zinkfrei gearbeitet wurde. Da es sich bei der verwendeten EDX-Methode um eine automatisierte Auswertung handelt, liegt höchstwahrscheinlich ein Fehler bei der Auswertung vor. Nichtsdestotrotz erfolgt die Auswertung und Diskussion mit den gemessenen Elementgehalten. Die nachgewiesenen Zinkgehalte liegen zwischen 1,7 Gew.-% und 11,2 Gew.-%. Die Wechselwirkungseffekte deuten darauf hin, dass  $T_R$  sowie  $\Delta T$  den größten Effekt auf den Zinkgehalt haben und dazu tendieren, dass die Gehalte bei höheren Faktorstufen erhöht werden. Die Wechselwirkungen zwischen  $T_R/m_I$  sowie  $T_R/\Delta T/m_I$  führen eher zu Erhöhungen des Zinkgehaltes, wohingegen die Wechselwirkungen zwischen  $T_R/\Delta T$  sowie  $\Delta T/m_I$  eher dazu tendieren, den Zinkgehalt zu verringern. Da hohe Oberflächen das Ziel der durchgeführten Optimierung sind, wird die Wechselwirkung zwischen  $T_R$  und  $m_I$  ausgenutzt.

## 5.2 Oberflächen, Porenvolumina und Porengrößenverteilungen

Die Oberfläche poröser Materialien kann über die BET-Methode (nach Brunauer, Emmett und Teller)<sup>[85]</sup> ermittelt werden. Stickstoff wird bei seinem Siedepunkt (77 K) in den Poren des Materials kondensiert, die Adsorptionsisotherme ergibt sich aus der Auftragung von Adsorptionsvolumen an Stickstoff  $V(N_2)$  pro Gramm Material gegen die relative Druckdifferenz  $p/p_0$ .<sup>[207,208]</sup> Hierbei beschreibt  $p$  den aktuellen Druck und  $p_0$  den Standarddruck von 1 bar.

Abbildung 15 zeigt die Übersicht der BET-Ergebnisse der Natriumethanolat-Reihe. Wie in Abbildung 15a) zu sehen ist, weisen die Proben der NaOEt-Reihe Gesamtoberflächen im Bereich von  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bis  $3.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf. Die Mikroporenoberflächen liegen dabei im Bereich von  $728 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bis  $1.111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die hohen BET-Oberflächen dieser Einzelexperimente wurden durch die Adsorption mit  $N_2$  erhalten und müssen kritisch betrachtet werden. In der Literatur<sup>[209-215]</sup> wird beschrieben, dass bei mit  $N_2$  gemessenen Oberflächen ab ca.  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  die Ergebnisse hinterfragt werden sollten. In entsprechenden Studien hat sich gezeigt, dass eine Adsorption mit Edelgasen wie Argon verlässlichere BET-Ergebnisse liefert als die Adsorption mit Stickstoff. So berichten beispielsweise König et al.<sup>[212]</sup>, dass bei der Verwendung von Ar und  $N_2$  für die BET-Messung an MOFs (metal organic framework) Abweichungen von +31,4%

nachweisbar sind. Die Adsorption mit  $N_2$  lieferte eine BET-Oberfläche von  $1.808 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , wohingegen die Adsorption mit Ar eine BET-Oberfläche von  $1.376 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  lieferte. Außerdem weisen die von König et al.<sup>[212]</sup> durchgeführten Messungen unterschiedliche Isothermen für die untersuchten MOFs auf.

Weiterhin berichten Klank und Reichenbach<sup>[214]</sup> von ähnlich großen Abweichungen für andere Standardmaterialien wie Aluminiumoxid  $Al_2O_3$  (+32%), poröses Glas (+27%) und Kohlenstoffruß C6 (+19%), die sich aus Messungen mit Ar und  $N_2$  ergeben. Die größeren BET-Werte wurden auch hier für alle Materialien mit  $N_2$  als Adsorbiv gemessen. Die allgemeine Empfehlung aus der Literatur ist, dass Adsorptionsmessungen mit Ar für den wissenschaftlichen Bereich verwendet werden sollten, da diese verlässlichere Ergebnisse bei mikroporösen Materialien mit hohen Oberflächen bieten. Die Adsorptionsmessung mit  $N_2$  wird, vor allem durch ihre geringen Kosten, bei der Durchführung von Produktions- und Qualitätskontrollen eingesetzt. Die vorliegenden Ergebnisse aus den Adsorptionsmessungen mit  $N_2$  sollten, gemäß der Literaturberichte<sup>[209–215]</sup>, ausschließlich vergleichend anhand ihrer absoluten Werte beurteilt werden. Wie zu sehen ist, korrelieren die absoluten Werte der Gesamt- und Mikroporenoberfläche miteinander, auch wenn die Mikroporenoberfläche geringeren absoluten Schwankungen unterliegt als die Gesamtoberfläche. Aufgrund der Verwendung von  $N_2$  als Adsorbiv und den hohen absoluten Werten kann es bei den Ergebnissen zu Abweichungen von bis zu 30% kommen. Die Materialien der Natriummethanolat-Reihe besitzen alle Isothermen des Typs II und der t-Plot (elektronischer Anhang) gibt sehr starke Hinweise auf die Anwesenheit einer großen Anzahl an Mikroporen. Abbildung 15b) zeigt die Auftragung von Mikroporenvolumen  $V_{\text{Mikro}}$  gegen Mikroporenoberfläche  $S_{\text{Mikro}}$ . Diese Auftragung wurde durchgeführt, um zu überprüfen ob ein linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht und bei welchen Einzelexperimenten Abweichungen auftreten.

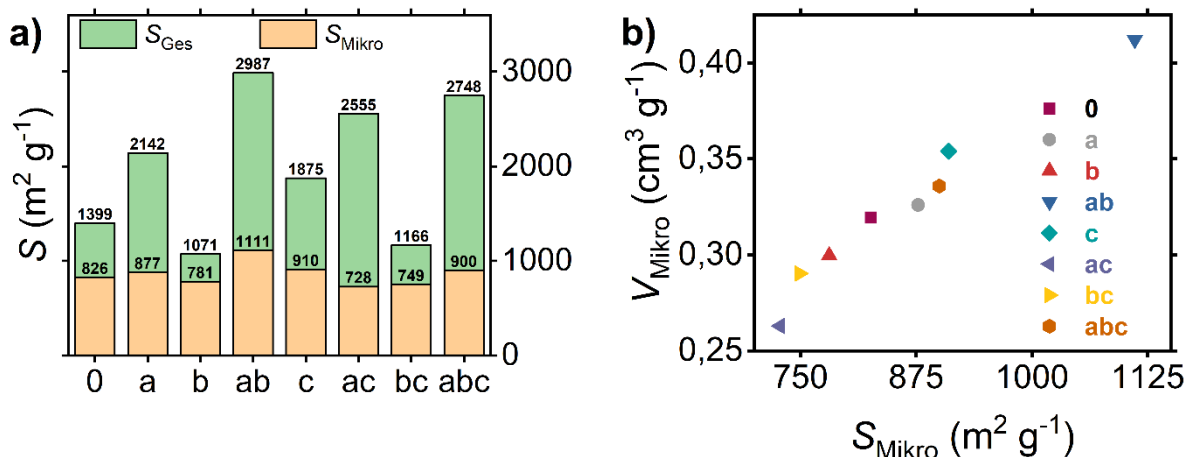


Abbildung 15: Ergebnisse der  $N_2$ -Adsorptionsmessungen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriummethanolat; a) Gesamtoberfläche  $S_{\text{Ges}}$  und Mikroporenoberfläche  $S_{\text{Mikro}}$  sowie b) Mikroporenvolumen  $V_{\text{Mikro}}$  aufgetragen gegen die Mikroporenoberfläche  $S_{\text{Mikro}}$ .

Wie aus Abbildung 15b) hervorgeht, weisen alle acht Faktorenkombinationen annähernd linearen Verhalten zwischen  $V_{\text{Mikro}}$  und  $S_{\text{Mikro}}$  auf. Das spricht dafür, dass Mikroporenvolumen und Mikroporenoberfläche einen trivialen Zusammenhang besitzen. Proben mit größeren Mikroporenoberflächen bieten auch gleichzeitig größere Mikroporenvolumina. Die Proben der Natriumethanolat-Reihe besitzen unter den drei ausgewählten Materialien die höchsten Oberflächen. Die absoluten Werte ähneln denen von Speyer et al.<sup>[82]</sup>, auf deren Grundlagen die hier durchgeführten Arbeiten beruhen. Die Autoren verwendeten festgelegte Einwaagen (5 g) sowie Heizraten ( $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) und variierten die Reaktionstemperatur sowie ihre Haltezeit. Die Autoren konnten nachweisen, dass Reaktionstemperatur über  $800^{\circ}\text{C}$  die BET-Oberfläche herabsenken.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von  $800^{\circ}\text{C}$  auf  $850^{\circ}\text{C}$  führte bei Speyer et al.<sup>[82]</sup> zu einer Verringerung der BET-Oberfläche von  $2.493 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $2.316 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Gleichzeitig konnten die Autoren nachweisen, dass lange Haltezeiten ebenfalls die BET-Oberfläche reduzierten. Die Proben mit einer Pyrolysezeit von 4 h und 24 h besitzen jeweils eine BET-Oberfläche von  $2.493 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $1.587 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , was einer absoluten Reduzierung von fast  $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  entspricht. Im Rahmen der Arbeit wurde die Pyrolysezeit nicht variiert und immer auf 10 min festgelegt. Nichtsdestotrotz konnte nachgewiesen werden, dass die Ausbildung von Gesamt- und Mikroporenoberfläche maßgeblich von bestimmten Parametern beeinflusst wird. Die Erhöhung der  $T_{\text{R}}$  von  $550^{\circ}\text{C}$  auf  $800^{\circ}\text{C}$  ist maßgeblich für die Erhöhung der Gesamtoberfläche verantwortlich. Einen weiteren Einfluss hat die Erhöhung der  $m_1$  von 0,5 g auf 2,0 g. Wie die Wechselwirkungseffekte zeigen, wirken sich hohe  $T_{\text{R}}$  und  $\Delta T$  sehr positiv auf die BET-Oberfläche aus. Hohe  $T_{\text{R}}$ ,  $\Delta T$  und  $m_1$  größer als 2,0 g könnten Materialien mit hoher Oberfläche erzeugen. Um aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten, sollten zukünftige Untersuchungen an Kohlenstoffen aus Natriumethanolat, die BET-Oberflächen von  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  oder mehr besitzen, mittels Adsorptionsmessungen von Ar durchgeführt bzw. wiederholt werden. Die Verwendung von  $\text{N}_2$ -Adsorptionsmessungen erwies sich bei dieser Materialreihe als unzureichend.

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen an den Proben der Natriumphenolat-Reihe dargestellt. Die Untersuchung zeigt Gesamtoberflächen im Bereich von  $237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bis  $617 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , was ungefähr 20% der Oberfläche der NaOEt-Reihe entspricht. Die Proben weisen alle Isothermen des Typs II auf und die t-Plots lassen darauf schließen, dass die Materialien mikroporös sind.

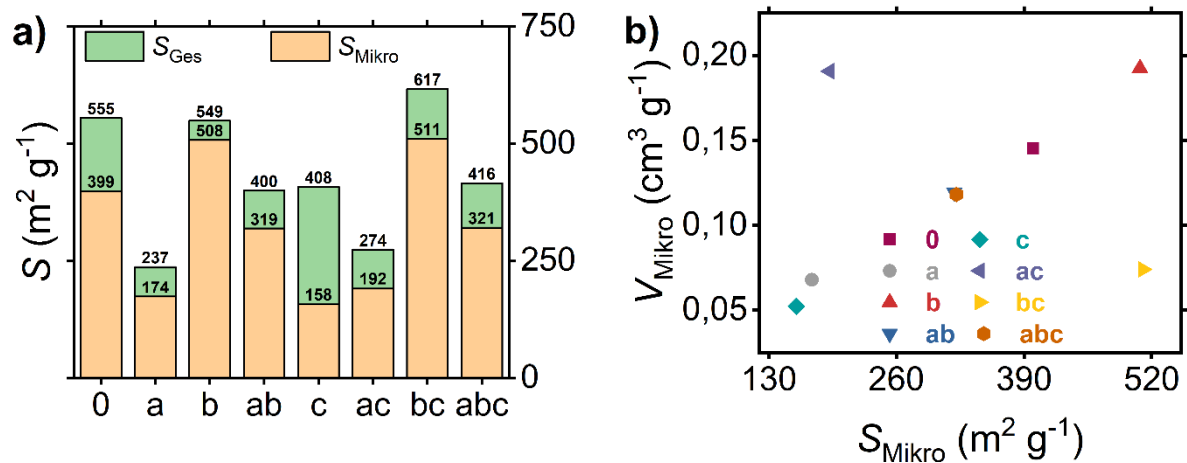


Abbildung 16: Ergebnisse der  $N_2$ -Adsorptionsmessungen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumphenolat; a) Gesamtoberfläche  $S_{Ges}$  und Mikroporenoberfläche  $S_{Mikro}$  sowie b) Mikroporenvolumen  $V_{Mikro}$  aufgetragen gegen die Mikroporenoberfläche  $S_{Mikro}$ .

Die Mikroporenoberflächen weisen bei diesem Precursor keine gleichbleibenden Werte auf, wie es bei der Natriumethanolat-Reihe der Fall ist. Hier kann eine sehr große Streuung festgestellt werden. Proben mit großer Gesamtoberfläche können je nach Einzelexperiment sehr hohe Mikroporenoberflächen besitzen. So weisen zum Beispiel die Einzelexperiment **b** und **bc** sehr hohe Mikroporenoberflächen in Relation zur Gesamtoberfläche auf, das Einzelexperiment **c** jedoch einen sehr geringen Anteil an Mikroporenoberfläche bezogen auf die Gesamtoberfläche. In Abbildung 16b) ist das Verhältnis der Mikroporenvolumina zu den Mikroporenoberflächen dargestellt. Es ist zu sehen, dass für die Proben der Natriumphenolat-Reihe zu großen Teilen ein linearer Zusammenhang zwischen  $V_{Mikro}$  und  $S_{Mikro}$  besteht. Einzig die Einzelexperimente **ac** und **bc** stechen heraus. Erste liegt oberhalb des Verhältnisses  $V_{Mikro}/S_{Mikro}$  und besitzt ein größeres Mikroporenvolumen im Vergleich zur Mikroporenoberfläche, letztere liegt unterhalb des Verhältnisses und besitzt ein geringeres Mikroporenvolumen als es die Mikroporenoberfläche bietet. Diese Proben sind wahrscheinlich Ausreißer und könnten durch Wiederholungsmessungen überprüft werden. Die aus Natriumphenolat besitzen nach den Natriumethanolat-Proben die zweitgrößten absoluten BET-Oberflächen unter den ausgewählten Precursoren. Eine Erhöhung von  $\Delta T$  wirkt sich positiv auf die Gesamt- und Mikroporenoberfläche aus (vgl. Abbildung 16). Erhöhungen von  $T_R$  und  $m_I$  haben, entsprechend der in Tabelle 8 bestimmten Haupt- und Wechselwirkungseffekte, einen negativen Effekt auf die Oberflächen. Wie an den Wechselwirkungseffekten zu sehen ist, wirkt sich die Erhöhung zweier Parameter positiv auf die Gesamtoberfläche aus. Dabei ist es egal, welche der beiden Parameter miteinander wechselwirken. Für die Mikroporenoberfläche zeigte sich, dass die Wechselwirkungen zwischen  $T_R/m_I$  sowie  $\Delta T/m_I$  zur Erhöhung dieses Wertes beitragen. Für eine an die Gesamt- und Mikroporenoberfläche ausgerichtete Optimierung würden sich eine Paarung aus hoher  $m_I$  mit entweder hoher  $T_R$  und hoher  $\Delta T$  anbieten.

Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der Stickstoffadsorption für den letzten untersuchten Precursor, Natrium-*para-tert*-butylphenolat. Die ermittelten BET-Oberflächen liegen zwischen  $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und sind damit die niedrigsten unter den hergestellten Proben. Die nachweisbaren Mikroporenoberflächen zeigen, sofern vorhanden, Werte zwischen  $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Alle Proben besitzen Isothermen des Typs II und die t-Plots der Proben, an denen Mikroporenoberflächen detektierbar waren, geben Hinweise auf Mikroporosität.

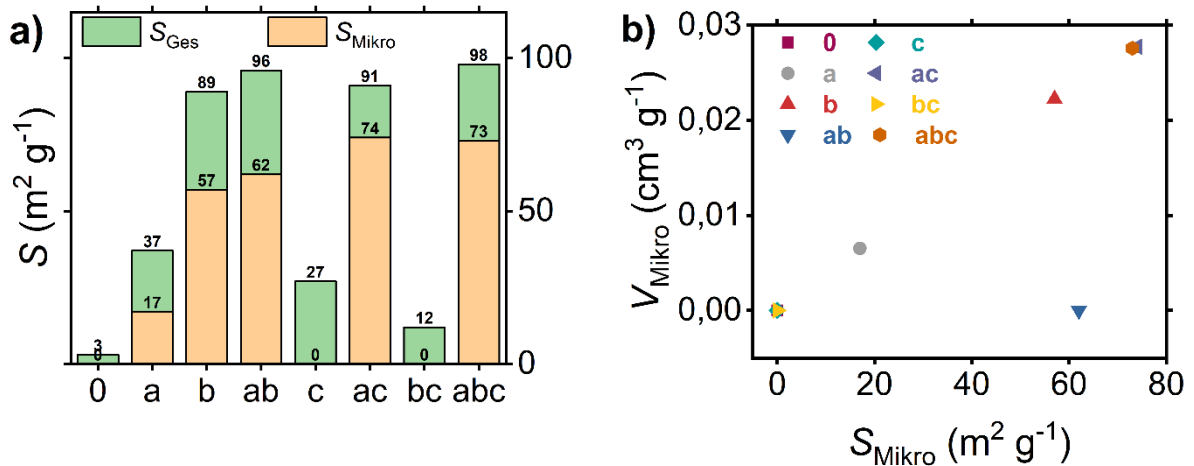


Abbildung 17: Ergebnisse der  $\text{N}_2$ -Adsorptionsmessungen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natrium-*p-t*-butylphenolat; a) Gesamtoberfläche  $S_{\text{Ges}}$  und Mikroporenoberfläche  $S_{\text{Mikro}}$  sowie b) Mikroporenvolumen  $V_{\text{Mikro}}$  aufgetragen gegen die Mikroporenoberfläche  $S_{\text{Mikro}}$ .

Die Einzelexperimente **0**, **c** und **bc** weisen t-Plots auf, die nichtporösen Materialien zuzuordnen wären. Die niedrigen Gesamtoberflächen dieser drei Einzelexperimente stechen maßgeblich aus dieser Reihe hervor und geben Hinweis darauf, dass der Precursor bei der Ausbildung von Kohlenstoffen sensitiv auf eine Veränderung von Parametern reagiert. So bietet das Einzelexperiment **0**, bei dem alle Parameter auf der niedrigen Faktorstufe liegen, keine nennenswerten Oberflächeneigenschaften. Ebenso führt eine Erhöhung von  $m_1$  (Einzelexperiment **c**), ebenfalls gepaart mit hohem  $\Delta T$  (Einzelexperiment **bc**), zu einer geringen Erhöhung der BET-Oberfläche. Auch für die Kohlenstoffe dieses Precursors kann beobachtet werden, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Mikroporenvolumen  $V_{\text{Mikro}}$  und der Mikroporenoberfläche  $S_{\text{Mikro}}$  besteht. Die Probe mit der Einzelexperiment **ab** zeigt ein geringeres Mikroporenvolumen und liegt damit unterhalb der Linearität. Für die Oberflächen der Kohlenstoffe aus Natrium-*para-tert*-butylphenolat steht fest, dass eine Erhöhung jedes Syntheseparameters prinzipiell zu einer Erhöhung der resultierenden Oberflächen führt. Jeder Parameter für sich wirkt sich positiv auf diese beiden Parameter aus. Unter Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen den Parametern kann jedoch festgestellt werden, dass ausschließlich die Wechselwirkung zwischen Reaktionstemperatur  $T_R$  und der Initialmasse  $m_1$  zu einer Erhöhung der Oberflächen führt, ebenso wie die Wechselwirkung aus allen drei Parametern.

## 5.3 Morphologie und Makrostruktur

Für die Untersuchung von Morphologien, Strukturen und Elementgehalten wurde Rasterelektronenmikroskopie REM (engl. scanning electron microscope, SEM) sowie energiedisperse Röntgenspektroskopie EDX (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX oder EDS) verwendet. Die Paarung elektronenmikroskopischer Methoden mit EDX ist möglich, da beide Methoden von Elektronenstrahlung verwenden und nur ein zusätzlicher Detektor benötigt wird. Dadurch können neben der morphologischen Analyse durch REM/TEM auch eine semi-quantitative chemische Analyse durch EDX realisiert werden. Die nachfolgende Diskussion der Morphologie richtet sich nach verschiedenen Kriterien, die in den gezeigten Bildausschnitten zu sehen sind. Dazu zählen beispielsweise raue Oberflächen sowie Öffnungen, Kavitäten und höhlenartige Strukturen im Inneren der Materialien. Ein weiteres Kriterium sind Hinweise auf hierarchische Strukturen, bei denen ein Übergang von großen zu kleinen mikroskopischen Strukturen angedeutet wird. Das letzte Beurteilungskriterium sind einzigartige Strukturen wie zum Beispiel Flocken oder Schäume.

### 5.3.1 Natriumethanolat

Die REM-Aufnahmen der Natriumethanolat-Reihe (NaOEt) sind in Abbildung 18 (Einzelexperimente **0**, **a**, **b** und **ab**) sowie Abbildung 19 (Einzelexperimente **c**, **ac**, **bc** und **abc**) zu sehen. Die Aufnahmen zeigen durchgehend makroskopische Partikel mit einem ungefähren Durchmesser von bis zu 50  $\mu\text{m}$ . Alle acht Einzelexperimente besitzen neben makroskopischen Teilchen auch Kavitäten bzw. Hohlräume, was erste Hinweise auf wünschenswerte, hierarchische Strukturen sind. Besonders deutlich sind potentielle Hohlräume in den Einzelexperimenten **ab** (Teilabbildungen j) bis l) in Abbildung 18) und **bc** (Teilabbildungen g) bis i) in Abbildung 19) zu sehen, also die Einzelexperimente mit hohem  $T_R/\Delta T$  sowie hohem  $\Delta T/m_1$ .

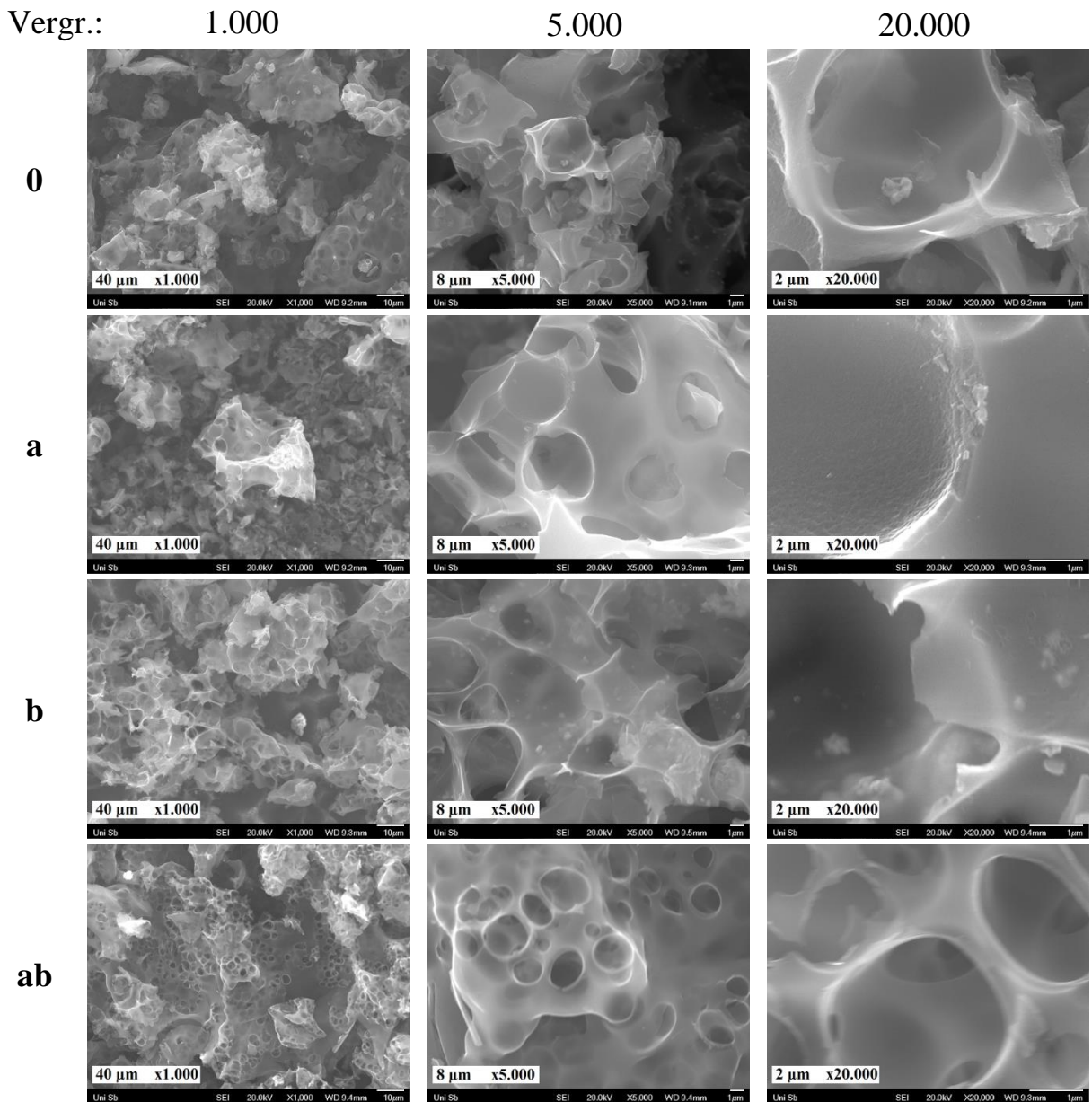


Abbildung 18: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumethanolat; Einzelexperimente von oben nach unten: **0**, **a**, **b**, **ab**. Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F.

An den benannten Abbildungen sind bei 5.000- und 20.000-facher Vergrößerung eindeutig Kavitäten in den Partikeln sowie Öffnungen zu den Hohlräumen zu sehen. Alle weiteren Einzelexperimente besitzen ähnliche Strukturen, wobei diese nicht immer im aufgenommenen Bildbereich zu sehen sind. Sehr deutlich ist dies an den Einzelexperimenten **0** und **a** zu sehen. Im Gesamten zeigen die porösen Kohlenstoffe aus Natriumethanolat hierarchische Strukturen, die besonders bei Einzelexperimenten mit hohen Faktorstufen der Parameter eine vielversprechende Makrostruktur besitzen.

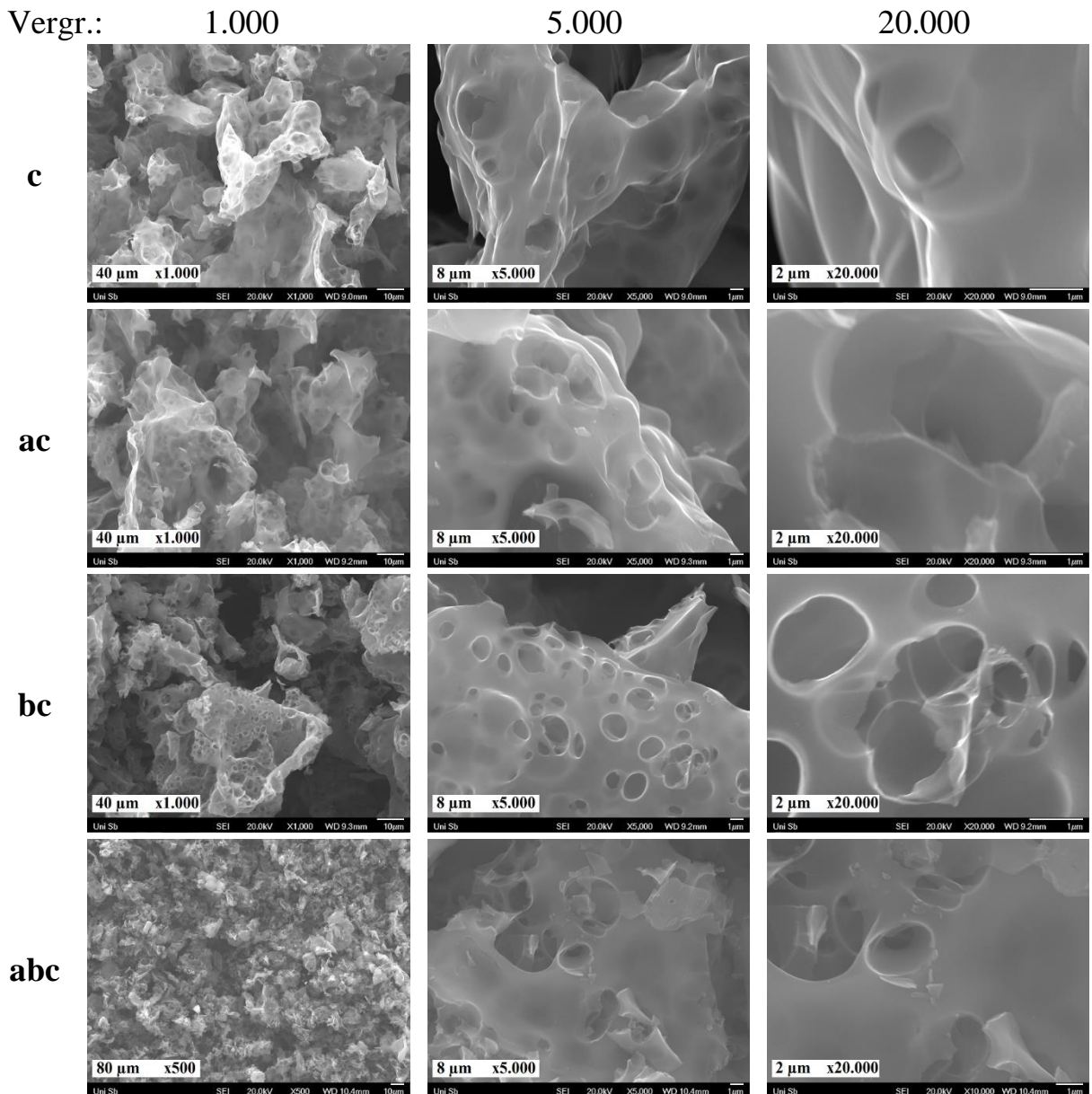


Abbildung 19: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumethanolat; Einzelexperimente von oben nach unten: **c**, **ac**, **bc**, **abc**. Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F.

Die Ergebnisse der  $N_2$ -Adsorption (vgl. Abbildung 15) zeigen, dass die Proben der NaOEt-Reihe mit bis zu  $3.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  die größten Oberflächen besitzen. Die Einzelexperimente **ab**, **ac** und **abc** besitzen die größten Oberflächen innerhalb der Natriumethanolat-Reihe. Die REM-Aufnahmen der Einzelexperimente **ab** und **ac** bekräftigen die Ergebnisse der  $N_2$ -Adsorption. Die hergestellten Kohlenstoffe zeigten keinerlei elektrostatisches Anhaften an Gefäßwänden und ließen sich leicht in Behältnisse überführen und weiterverarbeiten. Bei der Handhabung kam es zu keinerlei nennenswerten Verlusten von Material aufgrund elektrostatischer Aufladung. Außerdem zeigten die Kohlenstoffe hydrophile Eigenschaften, die z.B. bei Anwendungen als Adsorptionsmittel in hydrophilen Medien von Vorteil sein könnten.



### 5.3.2 Natriumphenolat

Die REM-Aufnahmen der Natriumphenolat-Reihe (NaOPh) sind in Abbildung 20 (Einzelexperimente **0**, **a**, **b** und **ab**) sowie Abbildung 21 (Einzelexperimente **c**, **ac**, **bc** und **abc**) zu sehen.

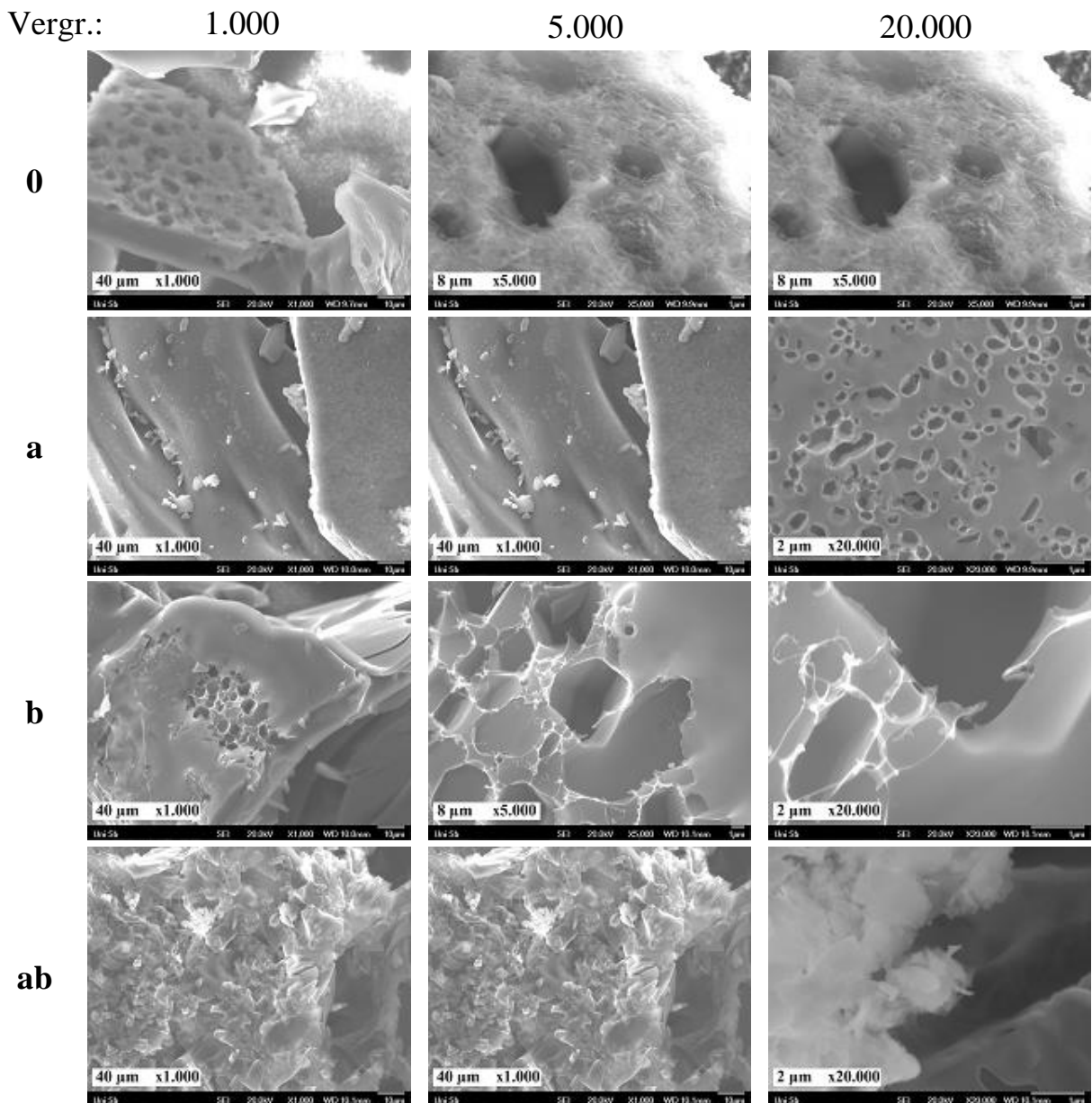


Abbildung 20: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumphenolat; Einzelexperiment von oben nach unten: **0**, **a**, **b**, **ab**. Vergrößerungen: x1.000-fach (links), x5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F.

Wie in den Abbildungen zu erkennen ist, weisen die Kohlenstoffe aus NaOPh sehr diverse Makrostrukturen auf. Es sind sowohl blockartige Strukturen zu identifizieren (vgl. Einzelexperimente **0**, **b** und **c**) als auch makroskopische Teilchen, die mit kleineren Strukturen überzogen sind (vgl. Einzelexperimente **ab**, **ac** und **abc**). Besonders hervorstechend sind die Materialien der Einzelexperimente **a** und **b**. In den Aufnahmen lassen sich Kavitäten entdecken, die auf hierarchische Strukturen im Innern der Kohlenstoffe hinweisen. Im Vergleich zu den NaOEt-

Kohlenstoffen sind die durch NaOPh erzeugten Proben makroskopischer (Abbildung 21). Die identifizierbaren Partikel besitzen Durchmesser weit über 80 µm und sind in einzelnen Fällen, wie bei den Einzelexperimenten **c** und **bc**, kleiner.

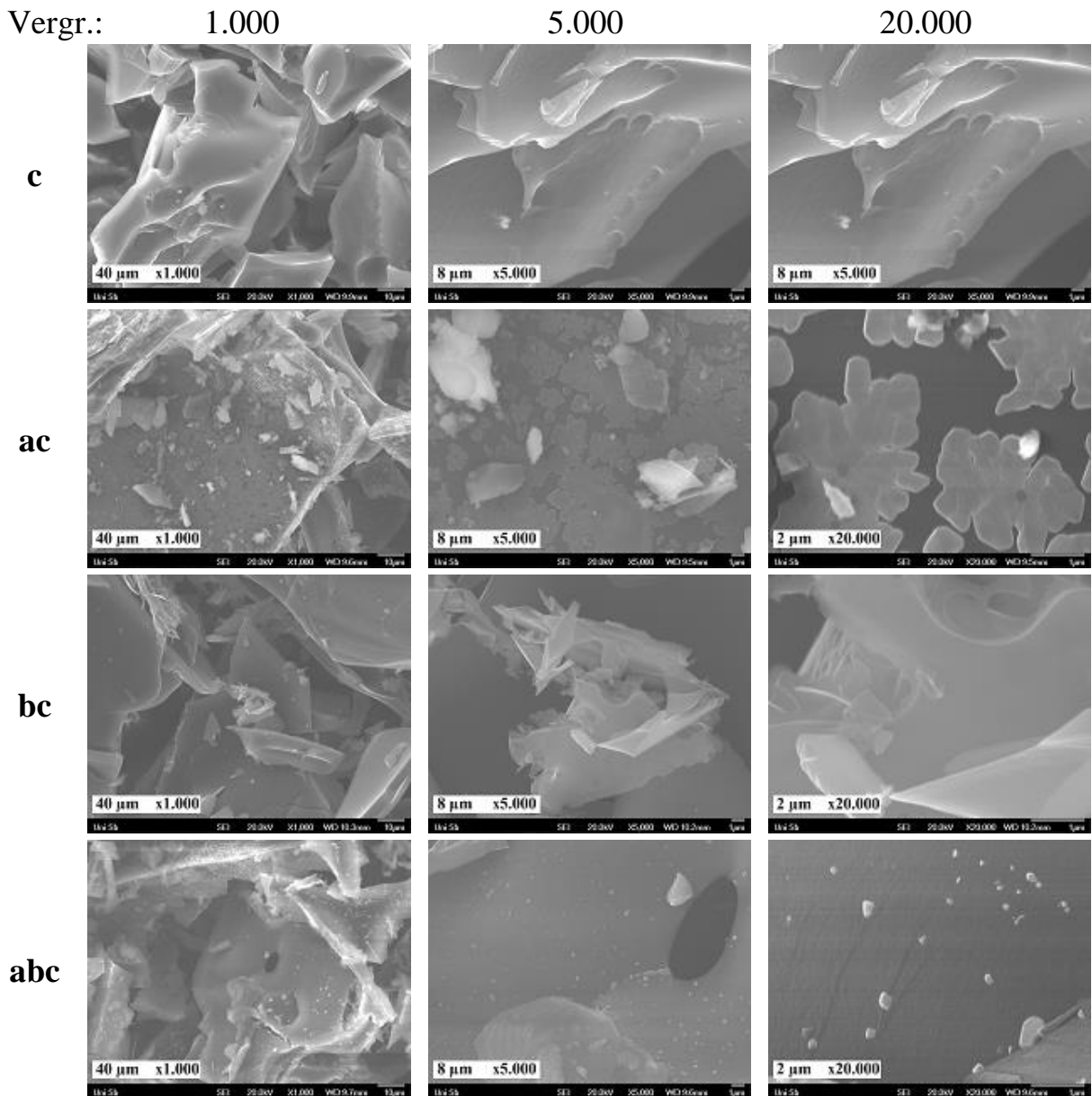


Abbildung 21: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumphenolat; Einzelexperimente von oben nach unten: **c**, **ac**, **bc**, **abc**. Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F.

Bei Betrachtung der BET-Ergebnisse in Abbildung 16 sind ausschließlich für das Einzelexperiment **b** Zusammenhänge zwischen porösen Oberflächen und REM-Aufnahmen zu sehen. Für die anderen Einzelexperimente wurde möglicherweise ein Bildausschnitt gewählt, an denen die Strukturen, die maßgeblich zur Oberfläche beitragen, nicht vorkommen. Weiterhin zeigte sich, dass alle Proben der NaOPh-Reihe elektrostatische Anhaftung an Gefäßwänden besitzten. Ein

Dispergieren in Wasser war aufgrund hoher Hydrophobizität nicht möglich. Die Kohlenstoffpartikel zeigten hydrophobes Verhalten und wären für eine Anwendung in lipophilen Medien geeignet.

### 5.3.3 Natrium-*para-tert*-butylphenolat

Die REM-Aufnahmen der Natrium-*para-tert*-butylphenolat-Reihe (Na-*p-t*-BuOPh) sind in Abbildung 22 (Einzelexperimente **0**, **a**, **b** und **ab**) sowie Abbildung 23 (Einzelexperimente **c**, **ac**, **bc** und **abc**) zu sehen. Aus den Aufnahmen geht hervor, dass die Kohlenstoffe aus Na-*p-t*-BuOPh die größten Partikel und Geometrien unter allen drei Precursoren hervorbringen.

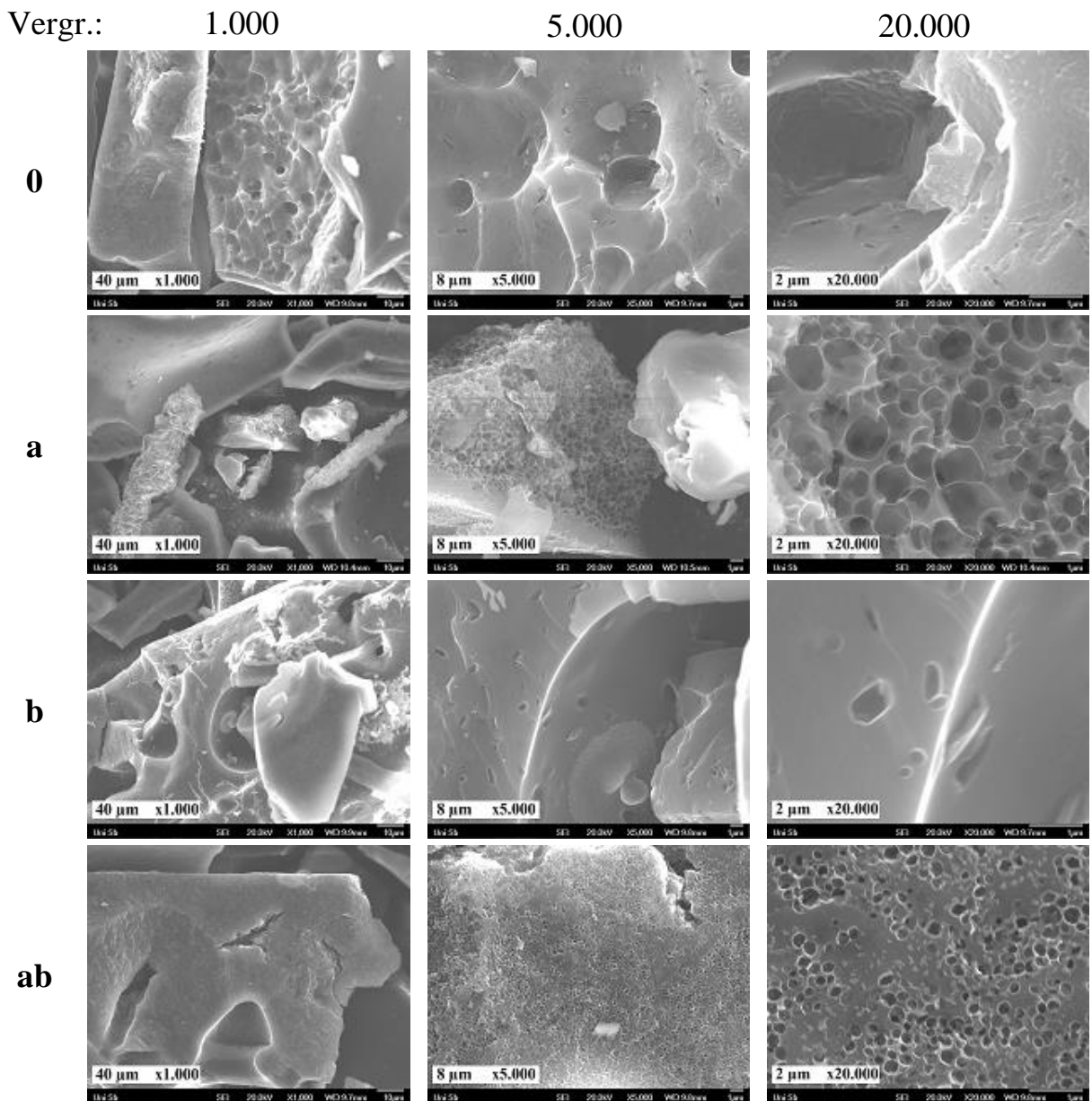


Abbildung 22: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natrium-*p-t*-butylphenolat; Einzelexperimente von oben nach unten: **0**, **a**, **b**, **ab**. Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F.

Wie an den Aufnahmen mit 1.000-facher Vergrößerung hervorgeht, sind zum Teil sehr große Strukturen mit weit über 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser zu identifizieren. Bei einer 5.000-fachen Vergrößerung werden dann die ersten mesoporösen Strukturen sichtbar, die bei der 20.000-fachen Vergrößerung eindeutig zu erkennen sind. Besonders auffällig sind die Einzelexperimente **a**, **ab**, **c**, **ac** und **abc**. Die Proben dieser fünf Einzelexperimente zeigen Hinweise auf Hohlräume aufgrund einer schwammartigen Struktur.

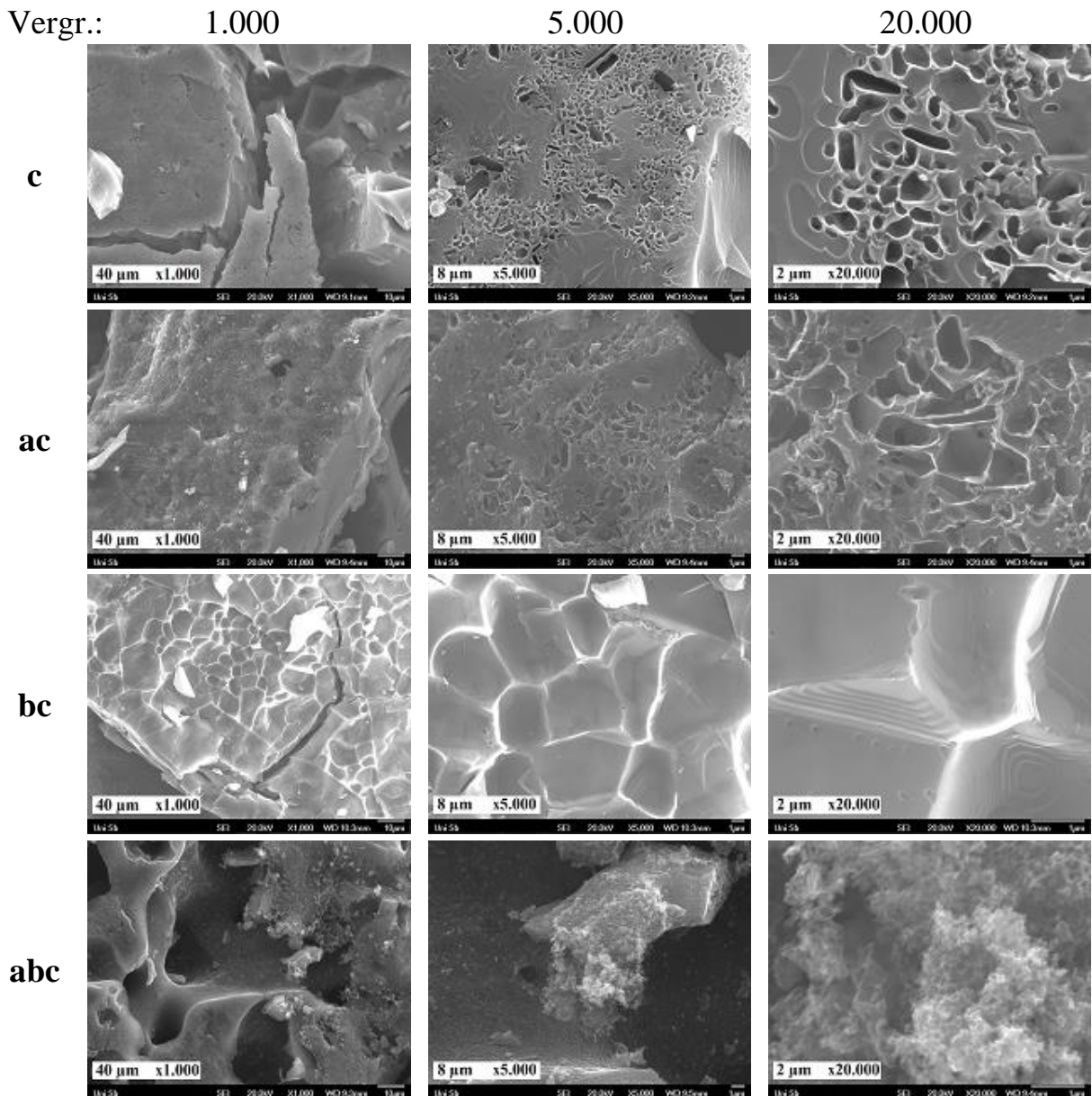


Abbildung 23: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natrium-*p-t*-butylphenolat; Einzelexperimente von oben nach unten: **c**, **ac**, **bc**, **abc**. Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F.

Die Untersuchungen der Oberfläche mittels  $\text{N}_2$ -Adsorption ergaben, dass die Materialien der Na-*p-t*-BuOPh-Reihe die geringsten BET-Oberflächen und Porenvolumina aufweisen. Die in den REM-Aufnahmen zu sehenden Strukturen bieten demnach eine geringe Gesamtoberfläche. Die Einstellungen **b**, **ab**, **ac** und **abc** besitzen die mit Abstand größten BET-Oberflächen dieser

Precursor-Reihe. Wie auch die Materialien der Natriumphenolat-Reihe besitzen die Proben aus Na-*p-t*-BuOPh hydrophobes Verhalten. Ein Dispergieren in Wasser war nicht möglich, viele Partikel blieben isoliert, was für einen lipophilen Materialcharakter spricht.

In jeder der drei durchgeführten DoE-Reihen sind wünschenswerte und vielversprechende Morphologien sowie Strukturen zu identifizieren. Nähere Informationen zur COST-Optimierung der Untersuchungen sind im Anhang im Abschnitt „Ergänzende Schilderungen zu Abschnitt 5 – COST-Optimierungen“ zu finden.

## 5.4 Zusammenfassung

Poröse Kohlenstoffe wurden aus den Precursoren Natriumethanolat, Natriumphenolat und Natrium-*para-tert*-butylphenolat hergestellt. Um zu überprüfen, inwieweit die gewählten Pyrolyseparameter Reaktionstemperatur  $T_R$ , Heizrate  $\Delta T$  sowie Initialmasse  $m_I$  verschiedene Charakteristika wie BET-Oberfläche und Struktur beeinflussen, wurde ein sogenanntes „Design of Experiment“ gewählt. Dafür wurde ein  $2^3$ -vollfaktorieller Versuchsplan durchgeführt, der insgesamt acht Einzelexperimente pro Alkoholat umfasste.

Die Synthese von porösen Kohlenstoffen aus Natrium-*para-tert*-butylphenolat ergab vielversprechende Strukturen. Bei einigen Einzelexperimenten zeigten sich in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen Hinweise auf poröse Strukturen. Die nachweisbaren Gesamtoberflächen waren für jedes Material kleiner als  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , und wiesen damit die geringsten Oberflächen unter den gesamten Proben auf.

Die Kohlenstoffe aus dem Precursor Natriumphenolat zeigten im vollfaktoriellen Versuchsplan Gesamtoberflächen zwischen  $237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $617 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , und besitzen damit die zweitgrößten Oberflächen zwischen den Versuchsreihen. REM-Aufnahmen zeigten lediglich beim Einzelexperiment **a** Hinweise auf poröse und hierarchische Strukturen. Für die anderen Proben bestand ebenfalls die Möglichkeit zur Anwesenheit hierarchischer Strukturen, waren aber nicht in den gewählten Bildausschnitten identifizierbar.

Bei den porösen Kohlenstoffen aus Natriumethanolat konnten Gesamtoberflächen zwischen  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $3.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  mittels  $\text{N}_2$ -Adsorptionsmessungen nachgewiesen werden. REM-Aufnahmen offenbarten Hinweise, dass die vorliegenden Materialien Eigenschaften poröser Kohlenstoffe aufweisen und damit Hinweise auf hierarchische Strukturen gaben. Die vielversprechendsten Kohlenstoffe des faktoriellen Versuchsplanes waren die Einzelexperimente **ab**, **ac** und **abc**, also Proben mit hohen Reaktionsparametern.

Das „Design of Experiment“ zur Herstellung von porösen Kohlenstoffen aus Alkoholaten war erfolgreich und zeigte vielversprechende Zusammenhänge. Eine weitere Optimierung nach der COST-Methode durch Auswahl anderer Parameter oder Optimierungsfenster wäre besonders für die Precursoren Natriumphenolat und Natrium-*para-tert*-butylphenolat vielversprechend. Eine elektrochemische Anwendung der resultierenden Materialien wäre aufgrund elektrochemischer Charakteristika im Bereich des Möglichen. Bei Kohlenstoffen mit hoher Oberfläche, wie sie bei den Proben aus Natriumethanolat nachweisbar waren, wäre eine Anwendung als Adsorptionsmedium in wässrigen Medien möglich. Durch z.B. Plasmabehandlung kann die Oberfläche für gezielte Anwendungen als Adsorptionsmedium modifiziert werden.

## 6 Charakterisierung phosphorhaltiger Ionischer Flüssigkeiten

Vor jeder physikochemischen oder strukturaufklärenden Charakterisierung wurden die Ionischen Flüssigkeiten im Hochvakuum für 24 h bei 50°C mithilfe von Schlenktechnik getrocknet. Die Identifikation der Proben erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie. Die Alkylphosphonsäurediethylester wurden mittels Arbuzow-Reaktion nach Literaturvorschrift<sup>[216]</sup> und die Ionische Flüssigkeiten mittels einer in der Literatur<sup>[197]</sup> beschriebenen One-Pot-Synthese hergestellt. Alle relevanten Details zu den experimentellen Methoden, Parametern und Datenpunkten der hergestellten Verbindungen sind in Abschnitt 9.6 und Abschnitt 9.7 zu finden.

Die Bezeichnung einer Ionischen Flüssigkeit (ionic liquid, IL) setzt sich im Allgemeinen aus den Namen des Kations und des Anions zusammen. Abbildung 24 zeigt zwei Ionische Flüssigkeiten, die folgende Bezeichnung besitzen: links ist die Struktur von Tri-*n*-butylethylphosphoniumdiethylphosphat, die rechts von Triphenylethylphosphoniummethylphosphonsäureethylester zu sehen. Für Ionische Flüssigkeiten werden Kurzbezeichnungen verwendet. Diese setzen sich aus Abkürzungen von Anionen und Kationen als [Kation][Anion] zusammen. Das Kürzel der Kationen ergibt sich aus den am Phosphor gebundenen Organyle. Für Ionische Flüssigkeiten auf Basis von Tri-*n*-butylphosphin wird die Abkürzung  $\text{P}_{\text{XXX}}$  verwendet, X repräsentiert die Länge der Alkylkette. Für Triphenylphosphin basierte Ionische Flüssigkeiten wird das Kürzel  $\text{P}_\text{X}\text{Ph}_3$  verwendet, X steht ebenfalls für die Länge des Alkylrestes und kann die Werte 1, 2 und 4 annehmen. Die Kennung des Anions ist eine Abkürzung, die aus dem Namen des Anions gebildet wird.

Tabelle 11 zeigt eine Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Anionen und ihren Kürzeln. Die in Abbildung 24 gezeigten Beispiele besitzen demnach folgende Abkürzungen. Links ist  $[\text{P}_{4442}][\text{DEP}]$  und rechts  $[\text{P}_2\text{Ph}_3][\text{EtPE}]$ .

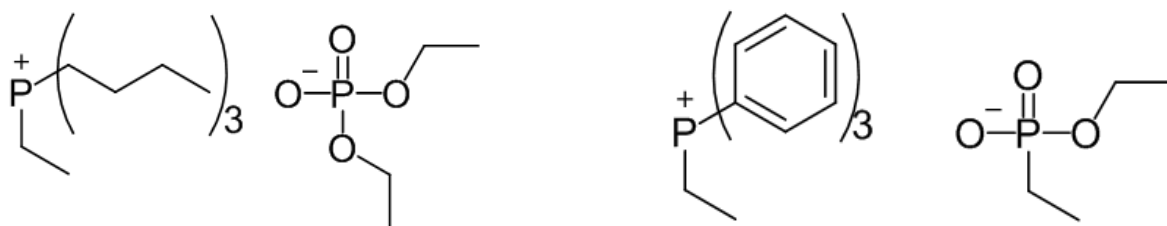


Abbildung 24: Beispiele zur Nomenklatur von Ionischen Flüssigkeiten; links Tri-*n*-butylethylphosphoniumdiethylphosphat  $[\text{P}_{4442}][\text{DEP}]$ , rechts Triphenylethylphosphoniummethylphosphonsäurediethylester  $[\text{P}_2\text{Ph}_3][\text{EtPE}]$ .

Tabelle 11: Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Anionen und ihre Abkürzungen.

Anion	Abkürzung
Dimethylphosphat	DMP
Diethylphosphat	DEP
Dibutylphosphat	DBP
Ethylphosphonsäureethylester	EtPE
Hexylphosphonsäureethylester	HexPE
Octylphosphonsäureethylester	OcPE
Decylphosphonsäureethylester	DecPE
Benzylphosphonsäureethylester	BenzPE

## 6.1 Identifikation und Strukturaufklärung (NMR)

Abbildung 25 zeigt die Strukturen der Alkylphosphonsäurediethylester. Abbildung 26 zeigt eine Übersicht zu den in den in der Arbeit relevanten Ionischen Flüssigkeiten vorkommenden Anionen und Kationen. Welche Anionen/Kationen-Kombination zur Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten verwendet wurden, kann Tabelle 12 entnommen werden, die eine Übersicht zu den theoretischen und durch Spektrum zuzuordnenden Anzahlen an Wasserstoffatomen in den hergestellten Verbindungen zeigt. Wie zu sehen ist, weisen alle Substanzen eine gute Übereinstimmung zwischen der theoretischen und nachweisbaren Anzahl  $n$  an detektierbaren Wasserstoffatomen auf.

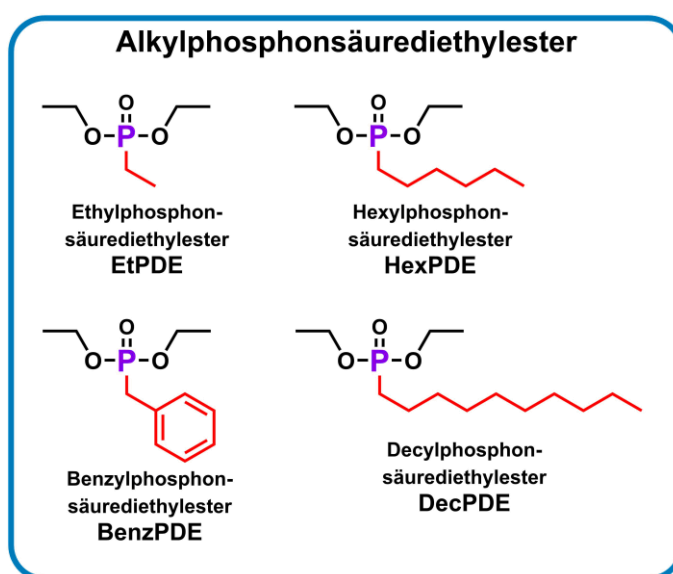


Abbildung 25: Übersicht zur Struktur der synthetisierten Alkylphosphonsäurediethylester; die Phosphoratome sind violett markiert, die strukturgebende Alkylgruppe rot.



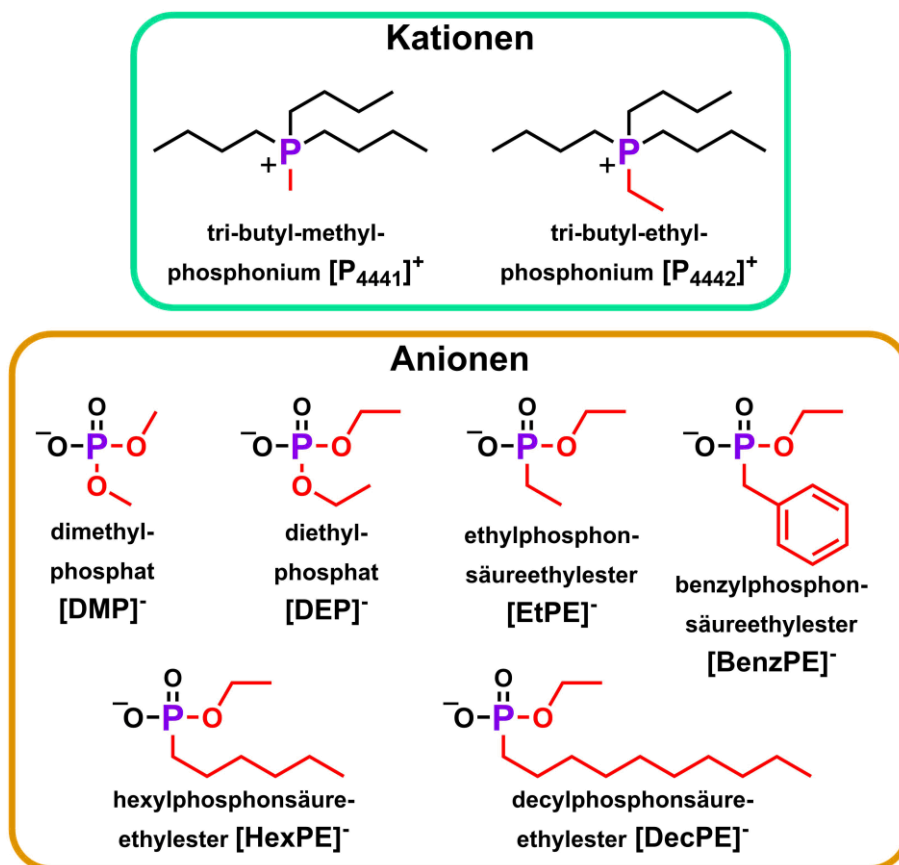


Abbildung 26: Übersicht zur Struktur und Abkürzung der Kationen (grünes Kästchen) und Anionen (orangenes Kästchen), aus denen sich die Ionischen Flüssigkeiten zusammensetzen; die Phosphoratome sind violett markiert, die Alkyl- und Alkoxygruppen rot.

Tabelle 12: Übersicht zu theoretischen und mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesenen Anzahlen  $n$  der Wasserstoffatome in den hergestellten Verbindungen.

Verbindung	$n(\text{H}_{\text{Theorie}})$	$n(\text{H}_{\text{Spektrum}})$
Ethylphosphonsäurediethylester	15	14,98
Hexylphosphonsäurediethylester	23	22,52
Decylphosphonsäurediethylester	31	30,85
Benzylphosphonsäurediethylester	17	17,01
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	36	36,03
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	42	41,83
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	42	41,92
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	50	50,53
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	58	58,65
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	44	43,64

Nachfolgend werden für die hergestellten Verbindungen die interessanten Charakteristika aus den Spektren diskutiert. Die NMR-Spektren sind dem elektronischen Anhang zu entnehmen. In der vorliegenden Arbeit kommen ausschließlich  $^2J_{\text{PH}}$  und  $^3J_{\text{PH}}$  Kopplungen zwischen Phosphor und Wasserstoff vor. Der größte Faktor bei dieser Kopplung ist die Elektronendichte am

Phosphor. In den Phosphat- und Phosphonat-Anionen sind Sauerstoffatome direkt an dem Phosphor gebunden, sodass die Elektronendichte an den Sauerstoffen konzentriert ist. Das hat zur Folge, dass die  $J_{PH}$  Kopplungskonstanten in den Molekülen sehr unterschiedlich sein können. Weil die chemische Verschiebung direkt von der strukturellen Umgebung abhängig ist, führt ein Sauerstoffatom in der Nähe von  $CH_X$ -Einheiten zu stärkerer chemischer Verschiebung als wenn ein Phosphoratom in der Nähe ist.

Die aufgelisteten Alkylphosphonsäurediethylester wurden erfolgreich hergestellt und konnten mithilfe der NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden. In den  $^1H$ -NMR-Spektren sind die  $O-CH_2-CH_3$  Gruppen an den in Tabelle 13 isolierten Signalen zu sehen. Die ermittelten Werte zeigen den Trend, dass die chemische Verschiebung an den Wasserstoffkernen der beiden Alkoxygruppen mit länger werdender Alkylkette steigt. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Elektronendichte bei längeren Alkylketten und der Benzyleinheit im gesamten Molekül herabgesetzt wird und sich an den Phosphor- sowie den Sauerstoffatomen lokalisiert. Das hat zur Folge, dass die Sauerstoffatome eine stärkere Delokalisierung der Elektronen auf die  $CH_2$ - und  $CH_3$ -Einheiten ausüben.

Tabelle 13: Übersicht zu ausgewählten chemischen  $^1H$ - bzw.  $^{31}P$ -NMR-Verschiebungen in den Alkylphosphonsäurediethylestern in der Einheit ppm.

Alkylphosphonsäure- diethylester	$\delta_{H,O-CH_2-}$ (ppm)	$\delta_{H,O-CH_2-CH_3}$ (ppm)	$\delta_P$ (ppm)
<b>Ethyl-</b>	3,86	1,10	33,24
<b>Hexyl-</b>	4,02	1,24	32,52
<b>Decyl-</b>	4,05	1,26	32,59
<b>Benzyl-</b>	4,00	1,23	26,41

Von den Gruppen, die direkt am Phosphor gebunden sind, können die Ethylkette und Benzyleinheit deutlich im  $^1H$ -Spektrum identifiziert werden. Bei den Verbindungen mit der Hexyl- und vor allem Decylkette sind lediglich noch überlagernde Multipletts zu identifizieren. In den  $^{13}C$ -Spektren können die Kohlenstoffatome in den jeweiligen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome in den  $^{31}P$ -Spektren können ebenfalls der Tabelle 13 entnommen werden. Die chemische Verschiebung von Ethylphosphonsäurediethylester ist am höchsten, und sinkt tendenziell zu den längeren Alkylketten. Benzylphosphonsäurediethylester besitzt die geringste chemische Verschiebung im  $^{31}P$ -Spektrum. Das kann daher rühren, dass die Elektronendichte des Benzolringes über die  $CH_2$ -Gruppe zum Phosphor gelangt und so seine chemische Umgebung stark verändert.

In Tabelle 14 ist eine Übersicht zu ausgewählten chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Ionischen Flüssigkeiten zu sehen. Interessant sind die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -Spektrum der kurzen Alkyleinheit, welche durch die Substitutionsreaktion vom Phosphat/Phosphonat zum Phosphin wechselt. Die chemischen Verschiebungen der Alkoxygruppen im Anion der Ionischen Flüssigkeiten sind in der dritten und fünften Spalte aufgelistet (ebenfalls  $^1\text{H}$ -Spektren). Die chemischen Verschiebungen der Anionen und Kationen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit sind in der sechsten Spalte aufgezeigt. Die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][DEP] sind eindeutig zuzuordnen und liegen isoliert vor. Für die Ionischen Flüssigkeiten, bei denen ein Alkylphosphonsäurediethylester als Anionenvorstufe verwendet wurde, überlagern sich die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome. Eine eindeutige Zuordnung der Signale wird dadurch erschwert, da in dem Multipletts auch die chemischen Verschiebungen der anderen Alkylgruppen mit einfließen. Besonders die vier Butylgruppen im Kation sowie die längeren Alkylketten im Anion (bei [HexPE]<sup>-</sup> und [DecPE]<sup>-</sup> sind verantwortlich für die starke Überlagerung der Signale. Nichtsdestotrotz sind die in Tabelle 14 angegebenen Signale in den angegebenen Multipletts zu finden.

Tabelle 14: Übersicht ausgewählter chemischer Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der hergestellten Ionischen Flüssigkeiten.

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	$\delta_{\text{H,P-CH}_3}$ (ppm)	$\delta_{\text{H,O-CH}_3}$ (ppm)	$\delta_{\text{H,P-CH}_2-}$ / $\delta_{\text{H,P-CH}_2-\text{CH}_3}$ (ppm)	$\delta_{\text{H,O-CH}_2-}$ / $\delta_{\text{H,O-CH}_2-\text{CH}_3}$ (ppm)	$\delta_{\text{P,Kation}}$ / $\delta_{\text{P,Anion}}$ (ppm)
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	1,97	3,49	/	/	31,97 / 2,07
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	/	/	2,34 / 1,05	3,73 / 1,11	34,64 / -0,22
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	/	/	2,34 / 0,89	3,68 / 1,03	34,61 / 24,70
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	/	/	2,51 / 1,15	3,76 / 1,15	34,65 / 22,94
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	/	/	2,47 / 1,12	3,74 / 1,12	34,64 / 23,03
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	/	/	2,12 / 0,99	3,69 / 0,99	34,41 / 16,55

Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffgruppen in den Anionen und Kationen verändern sich durch strukturelle Unterschiede geringer als in den NMR-Spektren der reinen Alkylphosphonsäurediethylestern. Das könnte dadurch erklärt werden, dass die Elektronendichte der funktionellen Gruppe P-O<sup>-</sup> nur sehr gering durch strukturelle Änderungen im Anion beeinflusst wird. Der Großteil der Elektronendichte verbleibt weiterhin an den drei bzw. vier Sauerstoffen am Phosphor. An den chemischen Verschiebungen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist dies sehr gut zu sehen. Bei einem Strukturwechsel vom Dialkylphosphat (z.B. [DEP]<sup>-</sup>) zu Alkylphosphonsäureethylester (z.B. [EtPE]<sup>-</sup>) erhöht sich die chemische Verschiebung des Anionen-Phosphors. Dem Phosphor wird lediglich durch drei Sauerstoffatomen Elektronendichte entzogen, nicht

mehr durch vier. Das hat einen Anstieg der chemischen Verschiebung zur Folge, die beim Vergleich zwischen den Signalen von [DEP]<sup>-</sup> und [EtPE]<sup>-</sup> zu sehen ist. Dieser Effekt ist auch bei den Literaturwerten<sup>[217,218]</sup> in Tabelle 15 zu sehen. Die Angaben in der Literatur wurden an reinen Verbindungen nachgewiesen.

Tabelle 15: Übersicht zu chemischen Verschiebungen in (ppm) ausgewählter Phosphorverbindungen in NMR-Spektroskopie.<sup>[217,218]</sup>

Molekül	$\delta_P$ (ppm)	Molekül	$\delta_P$ (ppm)	Molekül	$\delta_P$ (ppm)
PMe <sub>3</sub>	- 62,2	PBu <sup>t</sup> <sub>3</sub>	63	PPh <sub>3</sub>	- 6
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=O	+ 48	(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P=O	2,4	(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P=O	- 1

Die Ionenteile in den Ionischen Flüssigkeiten weisen, gemäß Tabelle 14, andere chemische Verschiebungen in den <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren auf. Trimethylphosphin besitzt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung bei ca. -62,2 ppm, da die Elektronendichte im Molekül stark am Phosphor konzentriert ist. Beim Triphenylphosphin verbleibt ein größerer Teil der Elektronendichte in den Benzolringen, was zu einer Erhöhung der chemischen Verschiebung auf -6 ppm zur Folge hat. Beim Tri-*n*-butylphosphin liegt die chemische Verschiebung des Phosphors bei +63 ppm. Derselbe Effekt ist auch beim Triethylphosphinoxid und Triethylphosphat zu sehen. Phosphor besitzt in Triethylphosphinoxid eine chemische Verschiebung bei +48 ppm, wohingegen er in Triethylphosphat eine chemische Verschiebung bei -1 ppm aufweist. Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoffe in den längeren Alkylketten können den jeweiligen Multipletts der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung ist aufgrund der vielen Überlagerungen nicht möglich. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gelingt es, die Kohlenstoffe eindeutig zuzuordnen. Die Spektren zeigen keine nennenswerte Besonderheit und alle chemischen Verschiebungen sind im zu erwartenden Bereich. Die Synthese Ionischer Flüssigkeiten mit diesen Alkylphosphonsäureethylester als Anionen wurde im Rahmen der Arbeit erstmalig in der Literatur<sup>[199]</sup> beschrieben. Die physikochemische Charakterisierung dieser neuartigen Ionischen Flüssigkeiten ist von besonders großem Interesse für verschiedene Anwendungsmöglichkeiten und wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

## 6.2 Physikochemische Charakterisierung und Transporteigenschaften

Für die meisten Anwendungsgebiete sind Kenntnisse um die physikochemischen Charakter- und Transporteigenschaften von immenser Wichtigkeit, besonders für den im Rahmen der Arbeit angewendeten Ansatz. Die Pyrolyse von mit Ionischen Flüssigkeiten imprägnierten Kohlenstoffmaterialien ist ein neuer Weg, um innovative Kohlenstoffe mit heteroatomdotierte Kohlenstoffe herzustellen. Frühere Arbeiten haben bestätigt, dass Ionische Flüssigkeiten aufgrund

ihres unpolaren Charakters auf der Oberfläche von Aktivkohle adsorbiert werden können.<sup>[219,220]</sup> Im Allgemeinen<sup>[221]</sup> besitzen Ionische Flüssigkeiten eine Reihe an Eigenschaften, die sie zu idealen Materialien für homogene Imprägnierungen mit anschließender Pyrolyse macht. Aufgrund ihrer geringen Schmelzpunkte verbleiben sie während des Imprägnierungsvorganges im flüssigen Zustand, im Gegensatz zu Substanzen, die aus Lösungsmitteln kristallisieren. Diese Eigenschaften können auf den vergleichsweise unpolaren Charakter der Ionischen Flüssigkeiten zurückgeführt werden, welche eine, im Gegensatz zu Wasser, deutlich bessere Interaktion mit der Kohlenstoffoberfläche erlaubt. Das Resultat ist eine gute Benetzung des unpolaren Kohlenstoffmaterials durch die Ionische Flüssigkeit. Die wichtigste Eigenschaft von Ionischen Flüssigkeiten für die Pyrolyse ist, dass sie keinen signifikanten Dampfdruck besitzen. Diese kaum vorhandene Flüchtigkeit erlaubt die Pyrolyse bei Zersetzungstemperaturen und damit die Ausbildung heteroatomhaltiger Kohlenstoffschichten bzw. -materialien. Für Substanzen mit geringem Molekulargewicht ist diese Vorgehensweise sehr schwierig, da diese während der Pyrolyse bzw. dem Heizen zu großen Teilen verdampfen würden.

Im Folgenden werden die hergestellten Ionischen Flüssigkeiten physikochemisch charakterisiert und wichtige Transporteigenschaften wie Viskosität, molare Leitfähigkeit und Diffusion analysiert. Der Transport kann allgemein als ein Fluss  $J$  bezeichnet werden, der sich aus der Qualität der Transporteigenschaft  $Q_{TE}$  pro durchquerter Fläche  $A$  und Zeitintervall  $\Delta t$  ergibt und in Gleichung (18) dargestellt ist.<sup>[222]</sup> In Formelzeichen übersetzt und umgestellt ergibt sich für die jeweilige Transporteigenschaft der Ausdruck in Gleichung (19).

$$\text{Fluss} = \frac{\text{Qualität der Eigenschaft}}{\text{Durchquerte Fläche} \cdot \text{Zeitintervall}} \quad (18)$$

$$Q_{TE} = J \cdot A \cdot \Delta t \quad (19)$$

Im Rahmen der Arbeit werden neben physikochemischen Eigenschaften zwei Arten des Flusses näher betrachtet. Der Fluss von Strömung (Viskosität und Diffusion) sowie der Transport von Ladung (Leitfähigkeit). Die VFT-Gleichung (nach Vogel-Fulcher-Tammann) gemäß Gleichung (20) wird ebenfalls zur Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten verwendet. Da sowohl Viskosität als auch molare Leitfähigkeit an die strukturelle Relaxation<sup>[223]</sup> gekoppelt sind, kann der VFT-Fit auch auf die spezifische und molare Leitfähigkeit angewendet werden.

$$X = X_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (20)$$

Dabei steht  $X$  für die Transporteigenschaft,  $X_0$  und  $B$  als temperaturunabhängige Materialparameter,  $T$  die Temperatur und  $T_0$  die Vogeltemperatur.

## 6.2.1 Thermische Analysen und Dichtemessung

Die thermische Analyse von Stoffen ist besonders im Hinblick auf ihre spätere Anwendung ein sehr wichtiges Charakteristikum. Im Rahmen der vorgestellten Arbeit sind Kenntnisse um die Phasenänderungen und der Zersetzungstemperatur der Ionischen Flüssigkeiten unverzichtbar, um ein signifikantes Ergebnis bei der Herstellung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten zu erzielen. Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Arten der thermischen Analyse näher betrachtet. Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) und die thermogravimetrische Analyse (engl. *thermogravimetric analysis*, TGA).

Die thermischen Eigenschaften legen fest, in welchem Bereich die Ionischen Flüssigkeiten für praktische Anwendungen eingesetzt werden können. Ionische Salze, die bei Raumtemperatur fest vorliegen, eignen sich dann als Flüssigelektrolyt für moderne und nachhaltige Batteriesysteme, wenn sie oberhalb ihres Schmelzpunktes betrieben werden. Für den verwendeten Imprägnierungsansatz ist das Wissen um die Erstarrungsprozesse Ionischer Flüssigkeiten von entscheidender Wichtigkeit. Das Kristallisationsverhalten der Flüssigkeiten kann ein Hauptproblem für inhomogene Adhäsion sein. Diese wiederum ist essenziell, um homogene Imprägnierungen der Substrate und damit auch reproduzierbare Resultate für spätere Kommerzialisierungen zu erhalten.

Ähnlich wie bei Li et al.<sup>[131]</sup>, die [Bmim][PF<sub>6</sub>] (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat) verwendeten, ist es für die Ionischen Flüssigkeiten dieser Arbeit von enormer Wichtigkeit, dass sie bei Raumtemperatur flüssig sind. Die homogene Adhäsion wird in diesem Fall gewährleistet und eine gleichmäßige Imprägnierung sichergestellt. Li und Kollegen<sup>[131]</sup> nutzten ein Ultraschallbad und Trocknung bei höheren Temperaturen im Vakuum, um die Vermischung von Kohlenstoffsubstrat und ihrer Ionischen Flüssigkeit sicher zu stellen. Ansonsten können inhomogene und lokalisierte Imprägnierung die Homogenität der beladenen Katalysatorpartikel verringern. Der Glasübergangspunkt  $T_g$  liegt für Ionische Flüssigkeiten weit unter der Raumtemperatur, jedoch ist der Schmelzpunkt  $T_m$  der relevante thermische Übergang für die Imprägnierungsprozesse. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung mittels DSC- und TGA-Messungen sind in Tabelle 16 aufgezeigt. Alle Ionischen Flüssigkeiten besitzen einen Glasübergangspunkt im Bereich von  $-76^\circ\text{C}$  bis  $-57^\circ\text{C}$ , wobei keine der untersuchten Proben während der Kühlphase kristallisierte. Außerdem zeigen die Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][BenzPE] weitere Übergänge. Kaltkristallisation  $T_{cc}$  (Kristallisation der Flüssigkeit in der Heizphase der DSC-Messung) und Schmelzübergang  $T_m$ .

Tabelle 16: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den hergestellten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten; Mittels DSC sowie TGA wurden die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , der Kaltkristallisation  $T_{cc}$ , dem Schmelzpunkt  $T_m$  sowie der Zersetzungstemperatur  $T_d$  ermittelt, die Dichte  $\rho^{25^\circ\text{C}}$  und das molare Volumen  $V_M^{25^\circ\text{C}}$  bei jeweils  $25^\circ\text{C}$  über die Dichtemessung mittels Pyknometer.

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{cc}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_d$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\rho^{25^\circ\text{C}}$ ( $\text{g mL}^{-1}$ )	$V_M^{25^\circ\text{C}}$ ( $\text{mL mol}^{-1}$ )
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	-67	-20	26	383	1,030	332,5
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	-71	-/-	-/-	406	1,007	381,9
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	-75	-/-	-/-	400	0,991	371,7
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	-76	-/-	-/-	-/-	0,959	472,9
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	-72	-/-	-/-	-/-	0,948	537,3
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	-57	4	35	-/-	1,028	417,0

Die Messwerte für die Ionische Flüssigkeit [P<sub>4441</sub>][DMP] sind in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Yoshi et al.<sup>[224]</sup> Die Autoren beschrieben außerdem, dass einige Ionische Flüssigkeiten dazu in dreidimensionalen, sphärischen Strukturen oder plastischen Phasen kristallisieren. Für die beiden Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][BenzPE] kann daher angenommen werden, dass sie in dem Bereich zwischen  $T_{cc}$  und  $T_m$  solche Phasen und Strukturen bilden, da hier thermische Effekte in den DSC-Messungen beobachtet wurden. Für die Ionischen Flüssigkeiten mit phosphonatartigen Anionen existieren keine Literaturangaben, jedoch zeichnet sich ein Trend aus den erhaltenen Daten ab.

Von der Ethyl- zur Hexylkette sinkt die Glasübergangstemperatur leicht und steigt anschließend wieder zur Decylkette. Als Begründung für dieses Verhalten können die Van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylketten herangezogen werden. Geringe bzw. moderate Alkylketten erhöhen die Asymmetrie des Ions, wohingegen längere Alkylketten dazu neigen, Nanostrukturen in der Flüssigphase zu bilden, die höhere molekulare Interaktion und damit höhere  $T_g$  begünstigen. Diese Beobachtungen sind ähnlich zu Fällen, in denen die Alkylketten am Kation um eine Kohlenwasserstoffeinheit erhöht werden.<sup>[169]</sup> Die relativ lange Decylkette mit neun CH<sub>2</sub>-Einheiten könnte zu Erhöhungen der Van-der-Waals-Wechselwirkungen und damit zu geringeren  $T_g$  und  $T_m$  führen. Die Glasübergangs- und Schmelztemperaturen für [P<sub>4442</sub>][BenzPE] sind unter allen untersuchten Ionischen Flüssigkeiten die höchsten. Das ist auf den Benzylring zurückzuführen, der inflexibel und leicht mit anderen Ringen stapelbar ist. Dadurch könnte der Einfluss der intermolekularen Kräfte durch zusätzliche  $\pi$ -Interaktionen erweitert werden. Auch die beiden Ionischen Flüssigkeiten mit Schmelztemperaturen über Umgebungstemperatur, [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][BenzPE], zeigten eine ausgeprägte Unterkühlung, weswegen sie auch unterhalb ihres Schmelzpunktes in flüssiger Phase verbleiben. Alle untersuchten Ionischen Flüssigkeiten

sind aufgrund stark unterdrückter Kristallisation bei Raumtemperatur in flüssiger Phase und daher als Reagenz für Imprägnierungen geeignet.

Die thermogravimetrische Untersuchung wurde durchgeführt, um nähere Informationen zum Zersetzungsverhalten der Ionischen Flüssigkeiten zu erhalten. Die TGA-Messungen wurden, wie auch die späteren Pyrolysen, unter  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die Zersetzungstemperaturen  $T_d$  sind beispielhaft für die Ionischen Flüssigkeiten  $[P_{4441}][DMP]$ ,  $[P_{4442}][DEP]$  und  $[P_{4442}][EtPE]$  in Tabelle 16 und Abbildung 27 aufgezeigt. Die TGA-Werte der anderen Ionischen Flüssigkeiten wurden nicht weiter vermessen, da geringe strukturelle Veränderungen vorgenommen wurden, die keinen signifikanten Effekt auf das Zersetzungsverhalten haben sollten. Der Verlauf der TGA-Kurve für die Ionische Flüssigkeit  $[P_{4441}][DMP]$  deckt sich sehr gut mit der Untersuchung von Yoshi et al.<sup>[224]</sup>, jedoch nutzten sie eine Heizrate von  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$  statt  $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ . Dadurch liegt  $T_d$  der Autoren bei  $310^\circ C$  und ist damit um  $73^\circ C$  geringer als die im Rahmen der Arbeit ermittelte Zersetzungstemperatur.

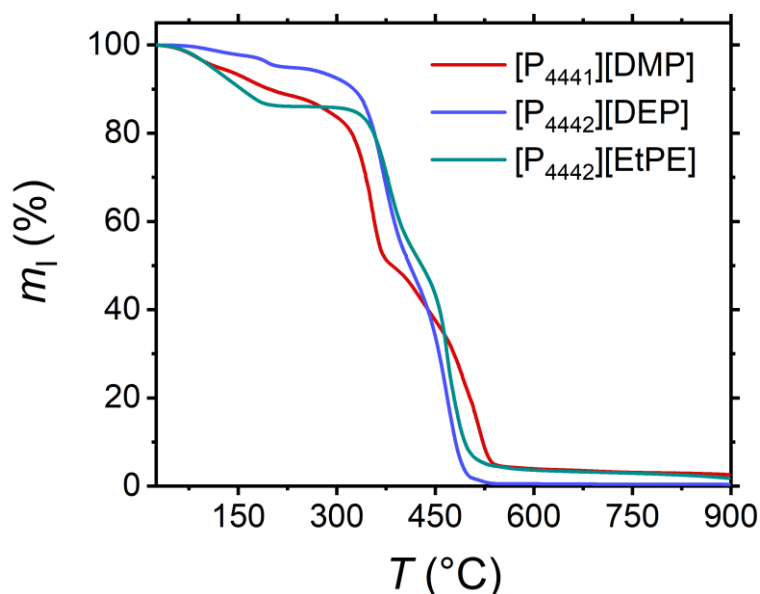


Abbildung 27: TGA-Verläufe als Auftragung der Initialmasse  $m_1$  gegen die Temperatur  $T$  für die Ionischen Flüssigkeiten  $[P_{4441}][DMP]$ ,  $[P_{4442}][DEP]$  und  $[P_{4442}][EtPE]$ ;  $N_2$ -Fluss  $\dot{V}_{N_2}$  betrug  $20 \text{ ml min}^{-1}$ , Heizrate  $\Delta T$  betrug  $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ .

Die Ionische Flüssigkeit  $[P_{4442}][DEP]$  ist bereits bei  $500^\circ C$  vollständig zersetzt, während die Flüssigkeiten  $[P_{4441}][DMP]$  und  $[P_{4442}][EtPE]$  einen Rückstand zeigen, der ca. 5% der ursprünglichen Masse entspricht. Alle untersuchten Ionischen Flüssigkeiten zeigen einen dreistufigen Zersetzungsprozess, wobei die massenbezogene Hauptzersetzungsstufen aus dem zweiten und dritten Schritt bestehen. Für die ermittelten  $T_d$  wurde der erste Zersetzungsschritt ausgewählt, da sie das maximale Stabilitätsfenster der Ionischen Flüssigkeit wiedergibt.



Aus den Ergebnissen der TGA-Untersuchungen zeichnet sich ein eindeutiger Trend ab. Eine Erhöhung der Molekülgröße von [P<sub>4441</sub>][DMP] zu [P<sub>4442</sub>][DEP] führt zu erhöhten  $T_d$ . In gleicher Weise führt die Eliminierung des Sauerstoffes einer Ethylesterfunktion im Anion von [P<sub>4442</sub>][DEP] zu [P<sub>4442</sub>][EtPE], zu einer Erhöhung von  $T_d$ . Dieser Trend liegt in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen aus der Literatur<sup>[225,226]</sup>, wo die thermische Stabilität von Ionischen Flüssigkeiten hauptsächlich vom Anion beeinflusst wird. Im Allgemeinen wird die thermische Stabilität von einer Reihe verschiedener Parameter beeinflusst, wie zum Beispiel vom Probengewicht oder der Heizrate.<sup>[227]</sup> Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass Ionische Flüssigkeiten mit phosphonatartigen Anionen bessere thermische Stabilität aufweisen als solche mit phosphatbasierten Anionen. Um diesen Hinweis zu überprüfen, sind zusätzliche Messungen mit einer großen Spannweite von verschiedenen phosphonathaltigen Ionischen Flüssigkeiten nötig. Nichtsdestotrotz tritt die Zersetzung bei den untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei ca. 400°C ein. Darauf basierend wurde die Pyrolysetemperatur für die Imprägnierung von Kohlenstoffen mit Phosphorgruppen aus Ionischen Flüssigkeiten gewählt. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass Ionische Flüssigkeiten, die auf Kohlenstoff oder allgemein Oberflächen adsorbiert sind, andere Eigenschaften besitzen, als wenn sie im Bulk vorliegen.<sup>[228]</sup> Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Ionischer Flüssigkeit sind sehr wahrscheinlich und führen zu anderen Zersetzungsmechanismen, als es die reinen Ionischen Flüssigkeiten suggerieren. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Dichtemessungen sind in Abbildung 28, Tabelle 16 und Tabelle 37 dargestellt.

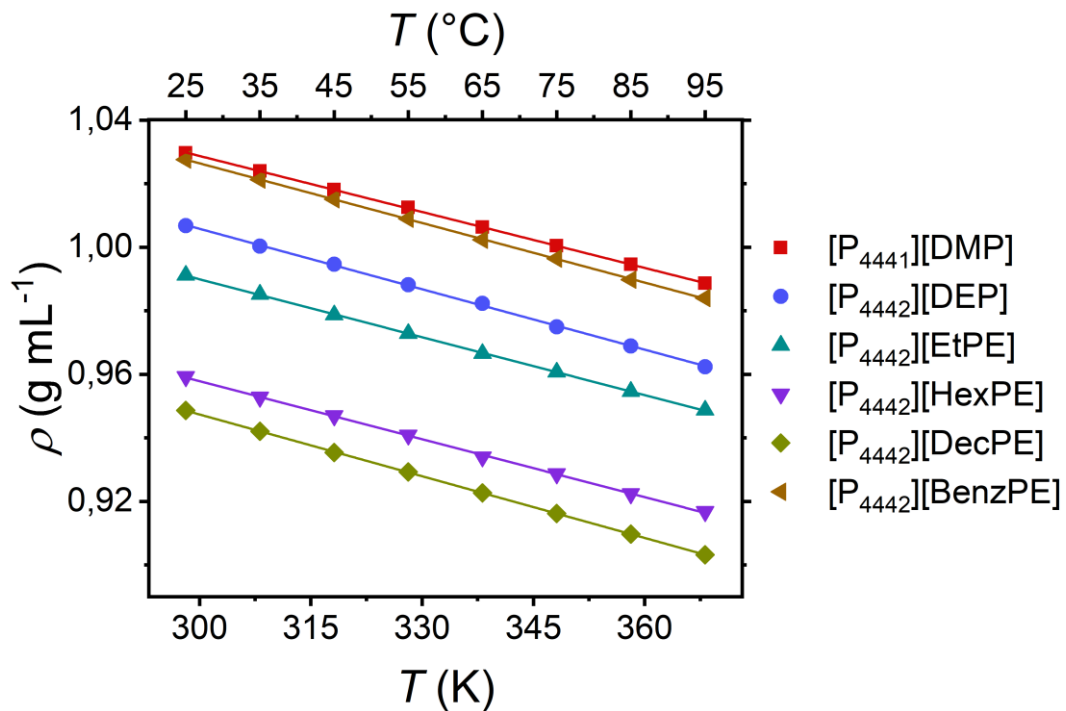


Abbildung 28: Dichteverläufe der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten mit Temperaturen  $T$  in K und °C. Linien repräsentieren die lineare Regression der Dichtewerte.

Alle Ionischen Flüssigkeiten zeigen ein hochgradig lineares Verhalten ihrer Dichten. Die Dichten sinken, sobald die Alkylketten länger werden und damit der quantitative Anteil an Sauerstoff und Phosphor in den Proben geringer wird. Dieser Trend ist darauf zurückzuführen, dass größere Alkylketten aufgrund ihrer Dipolwechselwirkungen die Abstände zwischen den einzelnen Molekülen erhöhen, da sie stärker als die Van-der-Waals-Wechselwirkungen werden. Damit besitzt [P<sub>4441</sub>][DMP] die größte Dichte, gefolgt von [P<sub>4442</sub>][BenzPE], welche auch hier wieder etwas außerhalb des Trends liegt. Der Grund für den ungewöhnlichen Dichtewert dieser Verbindung liegt höchstwahrscheinlich an zusätzlichen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, die auf den starren Benzolring zurückzuführen sind. Mit steigender Alkylkettenlänge bei den Ionischen Flüssigkeiten mit phosphonatartigen Anionen sinkt die Dichte mit steigender Kettenlänge von [EtPE]<sup>-</sup> über [HexPE]<sup>-</sup> zu [DecPE]<sup>-</sup>. Die Fitparameter der linearen Regression sind im Anhang in Tabelle 38 gelistet. Aus dem R<sup>2</sup>-Werten kann geschlossen werden, dass zwischen den ermittelten experimentellen Werten ein guter linearer Zusammenhang besteht. Lediglich bei der Ionischen Flüssigkeit [P<sub>4441</sub>][DMP] besitzt der Parameter *b* eine Abweichung mit 13,65%.

## 6.2.2 Viskosität und molare Leitfähigkeit

Rheologische Untersuchungen von Ionischen Flüssigkeiten sind von immenser Wichtigkeit, da die Ionischen Flüssigkeiten oft Viskositäten besitzen, die eine Dekade höher sind als die von molekularen Lösungsmitteln. Für den in der Arbeit verwendeten Ansatz, Ionische Flüssigkeiten in die Poren von Kohlenstoffsubstrat zu imprägnieren, sind Kenntnisse zur Viskosität vorteilhaft. Hohe Viskositäten können in diesem Fall wünschenswert sein, weil die Ionischen Flüssigkeiten nicht oder schwer von der Oberfläche des Kohlenstoffes fließen können. Die Viskosität kann beispielsweise bei der Berechnung dimensionsloser Kennzahlen aus der Strömungslehre, wie die Reynolds-Zahl, verwendet werden. Die dynamischen Viskositäten bei 25°C und die ermittelten Parameter aus dem VFT-Fit sind in Tabelle 17 aufgelistet und in Abbildung 29 dargestellt. Die experimentellen Werte sind in Tabelle 39 zu finden.

Alle Ionischen Flüssigkeiten folgen der VFT-Gleichung, wobei zwei Trends zu beobachten sind. Erstens scheint für Ionischen Flüssigkeiten mit phosphatartigen Anionen eine Verlängerung der Alkylketten die Viskositäten zu verringern. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass bei diesen Typen von Ionischen Flüssigkeiten längere Alkylketten von vergleichsweise schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen (kurze Reichweite) profitieren, welche die Coulomb-Interaktionen (lange Reichweite) zwischen den Ionen schwächen. Zweitens führt eine Verlängerung der Alkylkette oder Einführung sterisch anspruchsvoller Gruppen wie Benzyl, bei Ionischen Flüssigkeiten mit phosphonatartigen Anionen zu einer Erhöhung der dynamischen Viskosität. Der Grund für diesen Trend kann in den Van-der-Waals-Wechselwirkungen liegen.

Große Organyle besitzen auch große Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die eine Erhöhung der dynamischen Viskosität bewirken. Längere Alkylketten, die direkt am Phosphor im Anion gebunden sind, können dieses Verhalten noch verstärken. Kleinere Ionen besitzen stärkere Coulomb-Anziehungen und bewirken eine Verringerung der Viskosität.

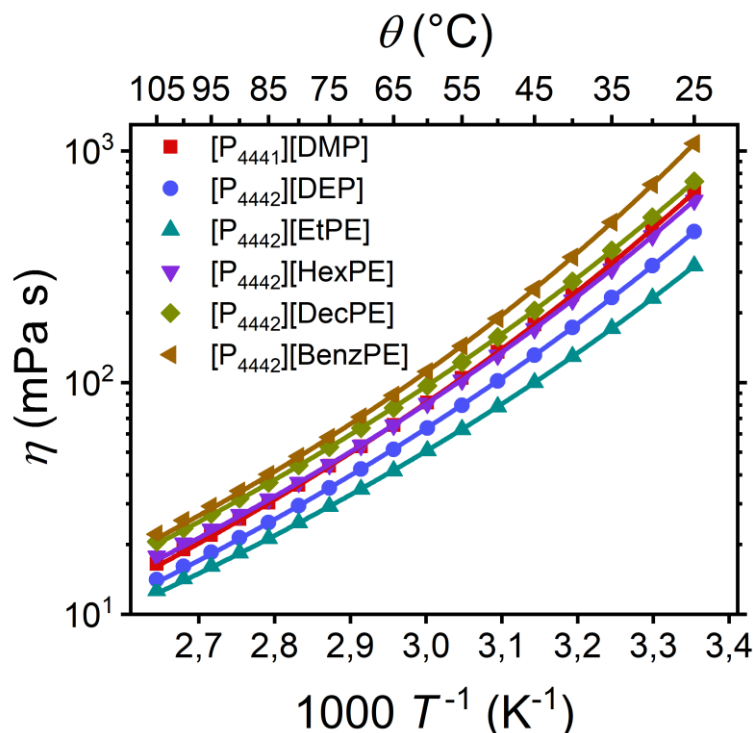


Abbildung 29: Temperaturabhängige Verläufe der dynamischen Viskositäten zwischen 25°C und 105°C für die untersuchten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den VFT-Fit. MCR 501 Rheometer (Anton Paar) mit CP50-1 Kegel.

Tabelle 17: Nullscherungsviskositäten  $\eta$  bei 25°C und Fit-Parameter ( $\eta_0$ ,  $B$  und  $T_0$ ) nach der VFT-Gleichung aus den Viskositätsdaten für die untersuchten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	$\eta$ (mPa s)	$\eta_0 \cdot 10^{-1}$ (mPa s)	$B$ (K)	$T_0$ (K)	$R^2$
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	663,4	0,486	1.188	173,4	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	448,6	0,543	1.145	171,2	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	319,2	0,879	994,6	176,8	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	611,6	0,779	1.083	177,4	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	738,4	0,799	1.121	175,5	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	1.077	1,117	980,9	191,2	>0,99999

Glasübergangstemperatur und dynamische Viskosität zeigen oft ähnliche Trends. Größere dynamische Viskositäten sind auf größere attraktive Kräfte zurückzuführen, die von der Ionen-größe beeinflusst werden. Ionische Flüssigkeiten, die sehr große Ionen wie [BenzPE]<sup>-</sup> besitzen,

zeigen die höchsten Glasübergangstemperatur  $T_g$  und die höchste dynamische Viskosität  $\eta$ . Zusätzlich besitzen kleine Anionen wie  $[\text{DMP}]^-$  starke attraktive Coulombkräfte, welche für hohe Glasübergangstemperatur und dynamische Viskosität verantwortlich sind. Dieses Phänomen trifft nicht auf Ionische Flüssigkeiten wie  $[\text{P}_{4442}][\text{EtPE}]$  und  $[\text{P}_{4442}][\text{HexPE}]$  zu, ist aber nichtsdestotrotz beobachtbar. Der Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und den absoluten Werten der dynamischer Viskosität für Ionische Flüssigkeiten als fragile Glasformer ist in der Literatur hinreichend bekannt.<sup>[229]</sup> Neben dem Einsatz als Imprägnierungsreagenz könnten die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten, basierend auf den bisherigen Ergebnissen, als Schmiermittel für Stähle und in dem Bereich der Flüssig-Extraktion zur Anwendung kommen.<sup>[165,172,173,230,231]</sup>

Die molare Leitfähigkeit ist ein weiteres wichtiges Kriterium, wenn Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt in neuen Generationen von Batterien zur Anwendung kommen sollen.<sup>[232,233]</sup> Besonders im Gebiet der elektrochemischen Bauteile ist eine hohe molare Leitfähigkeit unerlässlich, um hohe Leistungen sicherzustellen. Die molare Leitfähigkeit ist temperaturabhängig und zeigt inverses Verhalten zur Viskosität, wie an der Walden-Relation in Gleichung (36) zu sehen ist. Besonders dann, wenn für den Betrieb hohe Temperaturbereiche angestrebt werden, ist die temperaturabhängige molare Leitfähigkeit ein wichtiger Faktor, der berücksichtigt werden muss.

Die temperaturabhängige molare Leitfähigkeit ist in Abbildung 30 dargestellt und zeigt geringe Unterschiede zwischen den vermessenen Ionischen Flüssigkeiten. So sind zum Beispiel die Unterschiede zwischen den beiden Ionischen Flüssigkeiten mit phosphatartigem Anion,  $[\text{DMP}]^-$  und  $[\text{DEP}]^-$ , mit  $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  marginal klein. Im Gegensatz dazu zeigen die Ionischen Flüssigkeiten mit phosphonatartigen Anionen unterschiedliches Verhalten. Die Ionische Flüssigkeit  $[\text{P}_{4442}][\text{EtPE}]$  besitzt von allen untersuchten Ionischen Flüssigkeiten die höchste molare Leitfähigkeit. Bei einer Verlängerung der Alkylkette im Phosphonat-Anion sinkt die molare Leitfähigkeit signifikant vom Ethyl über den Hexyl- zum Decyl-Rest. Die molare Leitfähigkeit von  $[\text{P}_{4442}][\text{BenzPE}]$  liegt im Bereich zwischen den letzten beiden. Diese Trends für Ionische Flüssigkeiten mit phosphatartigen und phosphonatartigen Anionen spiegeln sich auch in den VFT-Fit Parametern wider, welche in Tabelle 18 dargestellt sind.

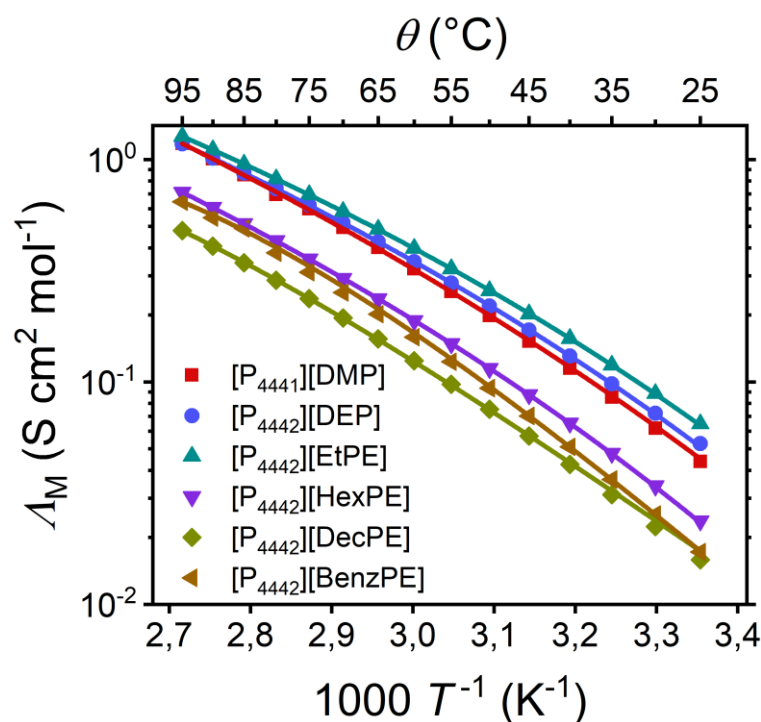


Abbildung 30: Temperaturabhängige Verläufe der molaren Leitfähigkeit für die untersuchten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die zugehörigen VFT-Fits.

Tabelle 18: Molare Leitfähigkeit bei 25°C und Fit-Parameter ( $A_{M,0}$ ,  $B$  and  $T_0$ ) nach VFT-Gleichung aus den Daten der molaren Leitfähigkeit für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	$A_M^{25^\circ\text{C}} \cdot 10^{-2}$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	$A_{M,0}$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	$B$ (K)	$T_0$ (K)	$R^2$
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	4,386	523,0	1.215	168,9	0,99999
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	5,277	280,5	1.054	175,7	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	6,482	225,0	990,6	176,8	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	1,271	262,8	1.130	177,1	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	1,584	238,7	1.219	171,8	>0,99999
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	1,719	84,9	737,0	210,6	0,99827

Die Walden-Beziehung in Abschnitt 6.2.3 leitet sich aus hydrodynamischen Theorien her (vergleiche Abschnitt 9.2.8). Die molare Leitfähigkeit und dynamische Viskosität zeigen nach der Walden-Regel ein inverses Verhalten zueinander. Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen konnten diesen Zusammenhang für phosphoniumhaltige Ionische Flüssigkeiten bestätigen.<sup>[234–236]</sup> Allerdings unterliegt die Verknüpfung von dynamischer Viskosität und molarer Leitfähigkeit Schwankungen, die auf die unterschiedlichen Strukturen der Ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen sind. So ist beispielsweise die molare Leitfähigkeit von [P<sub>4442</sub>][BenzPE] höher als die von [P<sub>4442</sub>][DecPE], obwohl die dynamische Viskosität der Letzteren niedriger ist. Die höchste molare Leitfähigkeit besitzt [P<sub>4442</sub>][EtPE].

### 6.2.3 Walden-Darstellung und Diffusionskoeffizienten

Dynamische Viskosität und molare Leitfähigkeit zeigen ein zueinander inverses Verhalten. Dieser Zusammenhang ist in der Walden-Relation, siehe Gleichung (36), beschrieben und der experimentelle Zusammenhang in Abbildung 31 und Tabelle 19 (reziprokes Haven-Verhältnis  $H_R^{-1}$ , die Nernst-Einstein-Abweichung  $\Delta_{NE}$  und Ionizität  $I_W$  nach Walden-Plot) dargestellt. Alle Ionischen Flüssigkeiten zeigen ein lineares Verhalten in der Walden-Darstellung und ihre Messwerte sind in einem engen Bereich zueinander zu finden.  $[P_{4441}][DMP]$ , gefolgt von  $[P_{4442}][DEP]$  und  $[P_{4442}][EtPE]$ , liegen am dichtesten an der Winkelhalbierenden, der sogenannten „idealen“ KCl-Linie. Die Fit-Parameter aus der linearen Regression sind ebenfalls in Tabelle 19 dargestellt und folgen dem in Abbildung 31 sichtbaren Trend.

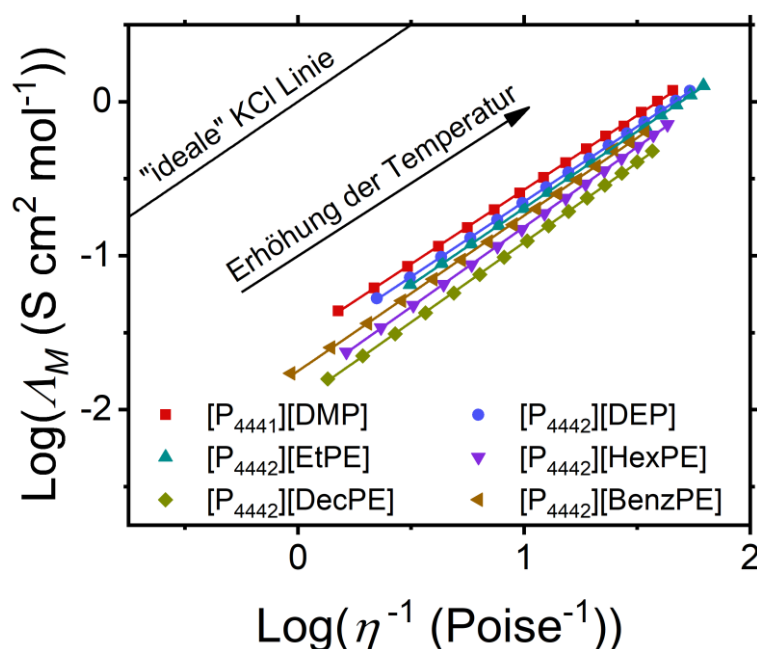


Abbildung 31: Walden-Plot der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die lineare Regression nach der Walden-Gleichung. Die Temperatur der Datenpunkte steigt von links nach rechts.

Da keine signifikanten Strukturunterschiede zwischen den Ionischen Flüssigkeiten bestehen, liegen die Plots in einem sehr engen Bereich beieinander. Das reziproke Haven-Verhältnis  $H_R^{-1}$  besitzt eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit, weswegen die bei 75°C ermittelten Diffusionskoeffizienten aus der NMR-Pulssequenz für die Berechnung verwendet wurden. Außerdem sind sie vergleichbar mit Parametern, für deren Berechnung Werte bei Raumtemperatur verwendet wurden.<sup>[237]</sup> Die Ionizität  $I_W$  folgt dem gegebenen Trend von  $\log(C)$  und suggeriert damit eine hohe Abweichung von der „idealen“ KCl-Linie im Vergleich zu anderen Ionischen Flüssigkeiten.<sup>[238–241]</sup> Das lässt vermuten, dass Proben in Nähe der „idealen“ KCl-Linie keine signifikante Aggregation besitzen und ermittelte Werte für  $I_W$  allgemein mit Vorsicht zu interpretieren sind.<sup>[242]</sup> Die im Rahmen der Arbeit hergestellten Ionischen Flüssigkeiten zeigen

kleine Werte für die Ionizität  $I_W$  und damit einen hohen Grad an Ionenaggregation, wenn nach der Ionizität interpretiert wird. Diese Flüssigkeiten könnten im Vergleich zu anderen Ionischen Flüssigkeiten als „schlecht“<sup>[243]</sup> angesehen werden oder für Anwendungen ungeeignet sein, in denen hohe molare Leitfähigkeiten gewünscht sind. „Gute“ Ionische Flüssigkeiten besitzen eine maximale molare Leitfähigkeit bei einer festgelegten Viskosität.

Tabelle 19: Reziprokes Haven-Verhältnis  $H_R^{-1}$ , Nernst-Einstein-Abweichung  $\Delta_{NE}$  und Ionizität  $I_W$  nach Walden-Plot mit den Parametern ( $\alpha$ ,  $\log(C)$  und  $R^2$ ) aus der linearen Regression des Walden-Plots für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	$H_R^{-1}$	$\Delta_{NE}$	$I_W$	$\alpha$	<b>log(C)</b> (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	<b>R<sup>2</sup></b>
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	0,318	0,682	0,259	0,965	-1,537	0,99987
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	0,302	0,698	0,218	0,975	-1,625	0,99996
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	0,307	0,693	0,202	0,996	-1,688	0,99996
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	0,258	0,742	0,157	1,039	-1,853	0,99993
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	0,235	0,765	0,125	1,036	-1,950	0,99985
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	0,402	0,598	0,231	1,010	-1,750	0,99945

Die Eigenschaften der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten sind vorteilhaft für die Anwendung als Imprägnierungsreagenz. Eine hohe Aggregation bzw. Ionenpaarung nach reziprokem Haven-Verhältnis  $H_R^{-1}$  und Ionizität  $I_W$  haben zur Folge, dass auch die Polarität aufgrund der geringeren Gesamtladung der Ionen sinkt. Das spricht dafür, dass die Ionischen Flüssigkeiten die unpolare Kohlenstoffoberfläche besser benetzen. Die Konsequenzen sind homogene und gleichmäßige phosphorhaltige Kohlenstoffschichten nach der Pyrolyse. Unter Berücksichtigung dieser Korrelation und Kontexte sind die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten mit vermeintlich „schlechter“ Ionizität sehr nützliche Materialien für die Nutzung als Imprägnierungsreagenz im Rahmen der vorgestellten Arbeit.

Im Gegensatz zu den makroskopischen Eigenschaften wie der dynamischen Viskosität und molaren Leitfähigkeit offenbaren die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen Informationen auf mikroskopischem Level. Tabelle 20 zeigt die Selbstdiffusionskoeffizienten bei 75°C. Auf eine Messung bei niedrigeren Temperaturen wurde verzichtet, um experimentelle Limitierungen für Proben mit hoher Viskosität zu vermeiden. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen jeder Ionischen Flüssigkeit besitzen kleinere Werte als die der zugehörigen Anionen. Die phosphatbasierten Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][DEP] zeigen die höchsten Selbstdiffusionskoeffizienten und das Zusammenspiel von Anionen und Kationen bei den Diffusionskoeffizienten. [P<sub>4442</sub>][DEP] besitzt, gemessen an den Ergebnissen der dynamischen Viskosität und molaren Leitfähigkeit, erwartungsgemäß die höheren Koeffizienten aufgrund der

Korrelation der Transporteigenschaften gemäß Gleichung (36). [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][DEP] geben einen Hinweis darauf, dass –CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> Einheiten vorteilhafter für die Transporteigenschaften sind als –CH<sub>3</sub> Einheiten.

Tabelle 20: Selbstdiffusionskoeffizienten der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei 75°C;  $D_{S+}$  steht für den Koeffizienten des Kations und  $D_{S-}$  für den Koeffizienten des Anions.

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	$D_{S+}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_{S-}$ ( $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$D_{S+}/D_{S-}$
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	2,65	3,17	0,836
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	3,04	3,36	0,905
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	3,33	3,71	0,898
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	1,96	2,33	0,841
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	1,54	1,60	0,963
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	1,47	1,62	0,907

Bei den phosphoniumbasierten Ionischen Flüssigkeiten mit einem phosphonatartigem Anion ist der sich abzeichnende Trend viel deutlicher. Kürzere, direkt am Phosphor gebundene –CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> Einheiten wirken sich sehr positiv auf die Selbstdiffusionskoeffizienten aus und führen zu höheren Koeffizienten. So besitzt [P<sub>4442</sub>][EtPE] die kürzeste Alkylkette und für beide Ionen die höchsten Selbstdiffusionskoeffizienten. Wird die Alkylkette zu einer Hexyl- oder Decylkette verlängert, sinken die Diffusionskoeffizienten. Außerdem führt eine Substitution der Methyleneinheit des Ethylrestes mit einer Benzyleinheit gleichermaßen zu einer Verringerung der Koeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten der Kationen  $D_{S+}$  scheinen nach den vorliegenden Ergebnissen von den Diffusionskoeffizienten der Anionen  $D_{S-}$  abhängig zu sein.

Unter allen untersuchten Ionischen Flüssigkeiten zeigt [P<sub>4442</sub>][EtPE] die höchsten Selbstdiffusionskoeffizienten und damit auch die besten Transporteigenschaften. Der Trend aus den Untersuchungen zum rheologischen Verhalten und der molaren Leitfähigkeit setzt sich auch für die Untersuchung der Diffusiometrie fort. Die Ergebnisse des Walden-Plots suggerieren geringe Ionizität und demnach hohe Ionenaggregation. Die vorgestellten Ionischen Flüssigkeiten mögen keine vorteilhaften Eigenschaften für Anwendungen besitzen, bei denen schnelle Dynamiken wichtig sind, wie zum Beispiel bei Reaktionsmedien oder Elektrolyten. Jedoch könnten die vorgestellten Ionischen Flüssigkeiten sehr vorteilhaft für Anwendungen als Schmiermittel oder Imprägnierungsreagenz sein. Besonders für die letztgenannte Anwendung sind die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten ideale Phosphorquellen, um unpolare Kohlenstoffoberflächen mit homogener Imprägnierung zu umschließen und so nach Pyrolyse phosphorhaltige Kohlenstoffschichten zu bilden.



### 6.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich für die Synthese der Ionischen Flüssigkeiten und ihrer Vorstufen sagen, dass die Strukturaufklärung mittels NMR die erfolgreiche Herstellung bestätigte, dass sie in Reinheiten von mindestens 90% hergestellt wurden. Die Synthese und Charakterisierung für vier der sechs näher untersuchten Ionische Flüssigkeiten wurde im Rahmen der Arbeit erstmalig publiziert<sup>[244]</sup>. Die physikochemischen Charakterisierungen ergaben, dass die sechs hergestellten Ionischen Flüssigkeiten Glasübergangstemperaturen im Bereich von  $-73^{\circ}\text{C}$  bis  $-57^{\circ}\text{C}$  besitzen. Bei drei Ionischen Flüssigkeiten wurde eine Zersetzungstemperatur im Bereich von  $383^{\circ}\text{C}$  bis  $406^{\circ}\text{C}$  nachgewiesen. Aufgrund minimaler strukturchemischer Unterschiede und ähnlicher Resultate bei der Imprägnierung der Kohlenstoffe wird angenommen, dass die verbleibenden drei Ionischen Flüssigkeiten ähnliche Zersetzungstemperaturen besitzen. Alle Flüssigkeiten besitzen Dichten, die ähnlich zur Dichte von Wasser sind. Die rheologischen Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten sind ähnlich zueinander, Substrukturen besitzen jedoch einen signifikanten Einfluss auf dieses Charakteristikum. So konnte beispielsweise nachgewiesen werden, dass  $[\text{P}_{4442}][\text{EtPE}]$  die geringste temperaturabhängige Viskosität besitzt. Längere Alkylketten am Anionen-Phosphor sowie höhere Anzahl an Alkoxygruppen führen zu höheren Viskositäten. Die Untersuchung der molaren Leitfähigkeit zeigte einen inversen Trend zur Viskosität, der gemäß Walden-Relation bereits bei anderen Ionischen Flüssigkeiten beobachtet wurde.  $[\text{P}_{4442}][\text{EtPE}]$  besitzt die höchste molare Leitfähigkeit, gefolgt von  $[\text{P}_{4441}][\text{DMP}]$  und  $[\text{P}_{4442}][\text{DEP}]$ . Das ist ein Hinweis darauf, dass Alkoxygruppen aufgrund ihrer Elektronendichte am Sauerstoff positiven Einfluss auf die molare Leitfähigkeit ausüben, wohingegen längere Alkylketten im Alkylphosphonsäureethylester-Anion zu Verringerung der molaren Leitfähigkeit führen.

Mittels Walden-Plot wurde der Zusammenhang von Viskosität und molarer Leitfähigkeit visualisiert. Weiterhin wurden Parameter wie das reziproke Haven-Verhältnis  $H_{\text{R}}^{-1}$ , die Nernst-Einstein-Abweichung  $\Delta_{\text{NE}}$  und die Ionizität  $I_{\text{W}}$  ermittelt. Diese Parameter können herangezogen werden, um z.B. Rückschlüsse auf die Aggregation der Ionen zu ziehen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass alle hergestellten Ionischen Flüssigkeiten eine hohe Aggregation aufgrund ihrer geringen Ionizität und großen Entfernung zur „idealen KCl-Linie“ im Walden-Plot besitzen. Zuletzt wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten mittels NMR-Pulssequenz ermittelt. Es zeigte sich, dass der bereits bei der Viskosität und molaren Leitfähigkeit beobachtete Trend sich auch hier widerspiegelt.  $[\text{P}_{4442}][\text{EtPE}]$  besitzt die höchsten Diffusionswerte, erneut gefolgt von  $[\text{P}_{4441}][\text{DMP}]$  und  $[\text{P}_{4442}][\text{DEP}]$ . Längere Alkylketten oder sterisch gehinderte Gruppen wie die Benzyleinheit führen zu niedrigeren Diffusionskoeffizienten. Besonders im letztgenannten Fall

sind die hergestellten Ionischen Flüssigkeiten vielversprechende Kandidaten, auf unpolaren Kohlenstoffoberflächen zu adhäsieren. Damit könnten durch Pyrolyse imprägnierter Ionischer Flüssigkeiten phosphorhaltige Schichten auf Kohlenstoffen erzeugt werden, wobei im Idealfall die ursprüngliche Struktur und Morphologie der Kohlenstoffe erhalten bleibt.

## 7 Phosphordotierte Kohlenstoffe

Die hergestellten Ionischen Flüssigkeiten wurden gezielt für die Anwendung als Imprägnierungsreagenz für die Bildung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Kohlenstoffsubstraten eingesetzt. Aufgrund ihrer Transporteigenschaften (siehe Abschnitt 6.2) sind die Ionischen Flüssigkeiten ideal für die Imprägnierung von unpolaren Kohlenstoffmaterialien geeignet. Die Imprägnierung von Materialien ist seit jeher eine gängige Methode und wird besonders bei der Herstellung von Katalysatoren verwendet.<sup>[245–247]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die „wet impregnation“ Methode als geeignete Methode gewählt. Diese Entscheidung basiert darauf, dass die reinen Ionischen Flüssigkeiten hochviskos sind und ein zähes Fließverhalten besitzen, wie in Abbildung 29 und Tabelle 17 zu sehen ist. Die Ionischen Flüssigkeiten müssten mindestens mit einem organischen Lösungsmittel verdünnt werden, und selbst dann ist die mechanische Einarbeitung in das Trägermaterial über eine „incipient wetness“-Methode aufwendig und zeitintensiv. Bei langsamer Verdampfung des Lösungsmittels, wie es bei der „wet impregnation“-Methode der Fall ist, belegt die Ionische Flüssigkeit die Porenstruktur des Kohlenstoffes. Dadurch, dass Ionischen Flüssigkeiten in einer Vielzahl an organischen Lösungsmitteln gelöst werden können, ergeben sich je nach Lösungsmittel geringe Verdampfungstemperaturen, als wenn Wasser genutzt wird. Außerdem sind Kohlenstoffe aufgrund ihres unpolaren Charakters schwer in Wasser dispergierbar, können aber sehr gut in organischen Lösungsmitteln aufgeschlämmt werden. Das garantiert eine homogene Verteilung der Kohlenstoffsubstrate bei gleichzeitig maximierter Adhäsion der Ionischen Flüssigkeit. Außerdem erlaubt diese Methode eine industrielle und weitestgehend automatisierte Herstellung. Die Verwendung organischer Lösungsmittel hat jedoch den Nachteil, dass diese meist brennbar sind (z.B. Isopropylalkohol und Diethylether). Diese Thematik wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit vernachlässigt, ist für zukünftige Untersuchungen eine interessante Problemstellung.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Ergebnisse zur Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe der Phase 3 mit den optimierten Syntheseparametern vorgestellt. Weiterhin werden die Ergebnisse zu den Vollzellen-Messungen im Brennstoffzellenteststand, die an Kohlenstoffen der Phase 2 durchgeführt wurden, erläutert. Soweit nicht weiter erwähnt, können alle Informationen zu den einzelnen praktischen Durchführungen, den verwendeten Chemikalien sowie den genauen Versuchsparmetern, den Abschnitten 9.1, 9.8, 9.9, 9.10 und 9.11 entnommen werden. Die Nomenklatur der ionischen Flüssigkeiten ist in Abschnitt 6 beschrieben. Die detaillierten Beschreibungen zur Optimierung des Imprägnierungsprozesses sind dem Anhang unter „Ergänzende Schilderungen zu Abschnitt 7“ zu entnehmen.

## 7.1 Vollzellen-Messungen an Kohlenstoffen der Phase 2

Die Ergebnisse der Brennstoffzellentests sind in der Abbildung 32, Abbildung 33, Abbildung 34 sowie Abbildung 35 beschrieben. Für die Brennstoffzellentests wurden drei verschiedene Settings ausgewählt, bei denen das Gasdiffusionssystem (gas diffusion system, GDS) der Kathode unterschiedlich vorbehandelt wurde.

- ohne Plasmabehandlung der GDS
- mit Plasmabehandlung der GDS vom FEM (bezeichnet als FEM-Plasma)
- mit Plasmabehandlung der GDS von PlasmaTreat GmbH (bezeichnet als PT-Plasma)

Alle relevanten Informationen zur Plasmabehandlung, Katalysatorauftragung und den testbedingungen können Abschnitt 9.2.9 entnommen werden. Untersuchungen aus der Literatur<sup>[248]</sup> haben ergeben, dass eine Plasmabehandlung der GDS die PTFE-Beschichtung teilweise zerstört, was eine dünne hydrophile Schicht in der Membran erzeugt. Diese sichert zum einen eine erleichterte Durchführung der Platinelektrodeposition durch Pulse-Plating, zum anderen bewahrt es die Feuchtigkeit der Membran. Dadurch, dass Plasmabehandlungen lediglich an der Materialoberfläche stattfinden und leicht zu kontrollieren sind, behält der Rest der Mikroporenlagen seine hydrophoben Eigenschaften. Dadurch wird weiterhin der Abtransport des überschüssigen Reaktionswassers gewährleistet und eine Überflutung der Kanäle vermieden. Die Koexistenz von hydrophoben und hydrophilen Einheiten in der mikroporösen Schicht durch Plasmabehandlung steigert die Leistung der Brennstoffzelle. Für die Vollzellenmessungen wurden GDS sowohl mit unbehandelten Vulcan<sup>®</sup>-XC72R (bezeichnet als CB) als auch der phosphordotierten Probe ASCP035 (bezeichnet als P-CB, aus Phase 2) beschichtet. Als Katalysator diente eine Platin/Phosphor-Legierung (bezeichnet als PtP), die mittels Pulse-Plating auf die GDS‘ abgeschieden wurde.

### 7.1.1 Ohne Plasmabehandlung

Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse der Vollzellenmessung ohne Plasmabehandlung. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass die Kathoden sehr hydrophil sind, was an den stark abfallenden  $U/j$ -Kurven zu sehen ist. Die hohen Kathodenladungswiderstände  $R_c$  untermauern diese Beobachtung. Der Grund dafür sind PTFE-freie Lagen im Kohlenstoffträger und geringe Ionomerbeladungen (volumetrisches Ionomer/Kohlenstoff-Verhältnis ist 0,1). Für neue Kathoden kann in Abbildung 32a) beobachtet werden, dass GDS-Lagen, die mit ASCP035 beschichtet wurden, eine durchgängige  $U/j$ -Kurve bis zu einer Stromdichte von  $1,6 \text{ A cm}^{-2}$  besitzen. Die  $U/j$ -Kurve der unbehandelten CB Kathode bricht bei  $0,7 \text{ A cm}^{-2}$  ab, wahrscheinlich aufgrund ihres stark hydrophilen Charakters.

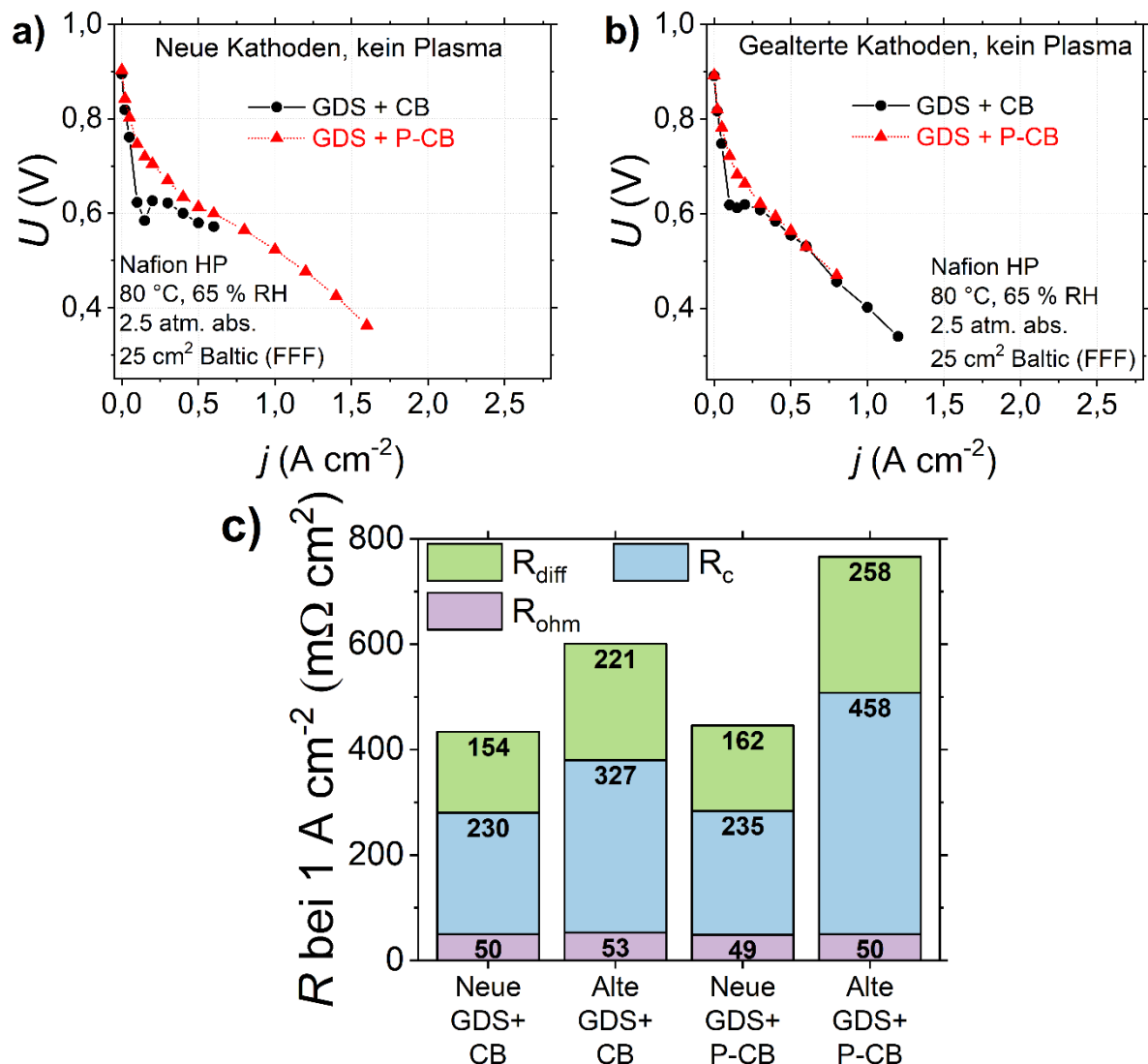


Abbildung 32: Ergebnisse der Vollzellenmessungen am Brennstoffzellenteststand am ZBT ohne Plasmabehandlung der GDEs, die mit reinem CB und P-CB beschichtet wurden:  $U/j$ -Diagramme für neue a) und gealterte b) Kathoden mit den nachweisbaren anodischen, kathodischen, und  $O_2$ -Diffusionswiderständen c); 25 cm<sup>2</sup> Brennstoffzellenteststand (Baltic FuelCells GmbH). Die in a) und b) gezeigten Linien dienen als Führung der Augen.

Aus der Literatur<sup>[249,250]</sup> geht hervor, dass  $PO_3^-$ - und  $PO_4^-$ -spezies ebenfalls einen hydrophilen Charakter besitzen, beim verfolgten Ansatz aber nur an der Oberfläche des Kohlenstoffes gebildet werden. Die Phosphorspezies könnte einen Effekt ähnlich der Plasmabehandlung (siehe Abschnitt 7.1.2 und Abschnitt 7.1.3) fördern. In der Literatur<sup>[251,252]</sup> wurde weiterhin von hydrophilen Phosphorspezies berichtet, die in phosphordotierten Kohlenstoffen als Träger für Edelmetallkatalysatoren dienen. Nach den Alterungstests zeigten beide Kathoden einen ähnlichen Verlauf ihrer  $U/j$ -Kurven, vgl. Abbildung 32b). Jedoch konnte bei den Kathoden mit unbehandelten CB geringere Widerstände nachgewiesen werden. Besonders der Sauerstoffdiffusionswiderstand  $R_{diff}$  und der Kathodenladungswiderstand  $R_c$  zeigen eine signifikante Erhöhung um 223 mΩ cm<sup>2</sup> für die P-CB Kathode.

### 7.1.2 Mit Plasmabehandlung vom FEM

Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse der Brennstoffzellenuntersuchungen, bei denen die GDS vor Abscheidung der Platinlegierung mit FEM-Plasma behandelt wurden. Wie in allen Teilabbildungen zu sehen ist, wird die Leistung der Kathode aufgrund der Plasmabehandlung gesteigert. Dies trifft besonders auf die mit CB und P-CB beschichteten Kathoden zu, die beim Vergleich mit Abbildung 32 um ca.  $0,5 \text{ A cm}^{-2}$  breitere, durchgängigere verlaufende  $U/j$ -Kurven besitzen.

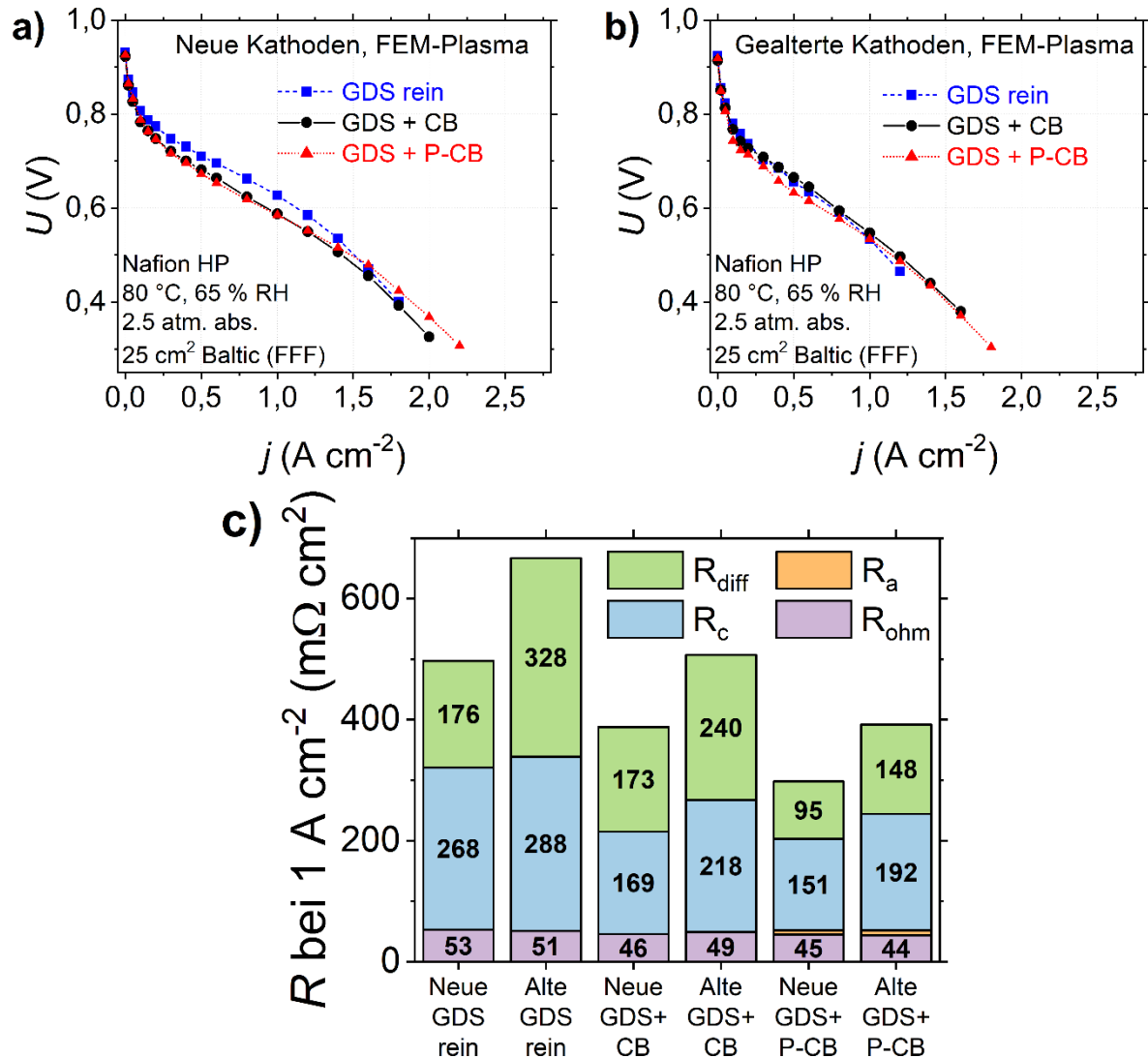


Abbildung 33: Ergebnisse der Vollzellenmessungen am Brennstoffzellenteststand am ZBT mit Plasmabehandlung von FEM der GDEs, die mit reinem CB und P-CB beschichtet wurden:  $U/j$ -Diagramme für neue a) und gealterte b) Kathoden mit den nachweisbaren anodischen, kathodischen, ohmschen und  $\text{O}_2$ -Diffusionswiderständen c);  $25 \text{ cm}^2$  Brennstoffzellenteststand (Baltic FuelCells GmbH). Die in a) und b) gezeigten Linien dienen als Führung der Augen.

Die Plasmabehandlung führt zur Bildung einer dünnen hydrophilen Lage von PTFE- und ionomerfreien Kohlenstoffen für die Elektrodeposition der Katalysatorlegierung. Das Resultat sind

hohe elektrochemisch aktive Oberflächen ECSA bei gleichzeitiger Bewahrung der Hydrophobizität der Gasdiffusionsschicht, welche von essenzieller Bedeutung für das Wassermanagement in der Brennstoffzelle ist. Zu viel Wasser in der Zelle führt zur Überflutung der katalytischen Lagen und blockiert die Zufuhr von Sauerstoff an die aktiven Zentren im Dreiphasengebiet, wo die Sauerstoffreduktionsreaktion ORR stattfindet. Die Folge sind Leistungsverluste aufgrund geminderter Reaktionen. Nach den ADT zeigen alle drei untersuchten Systeme ähnliche  $U/j$ -Kurven, wobei die Kurve für unbeschichtete GDS bei ca. 0,45 V abbricht. Dieses System besitzt die größten Widerstände in Abbildung 33c), wobei der Sauerstoffdiffusionswiderstand  $R_{\text{diff}}$  nach den Alterungstests um ca. 86% zunimmt. Wird das GDS mit CB und P-CB beschichtet, verringert sich der Kathodenladungswiderstand  $R_c$  um jeweils  $50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  und  $117 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ . Bei der Beschichtung mit P-CB verringert sich der Gesamtwiderstand im Vergleich zu unbeschichteten GDS um  $206 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  für neue Kathoden sowie  $283 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  für gealterte Kathoden. Durch die P-CB Beschichtung wird für neue Kathoden, sowohl der Kathodenladungswiderstand  $R_c$  als auch der Sauerstoffdiffusionswiderstand  $R_{\text{diff}}$  um jeweils  $117 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  und  $81 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  im Vergleich zur unbeschichteten GDS verringert. Nach den Alterungstests zeigen alle drei Systeme höhere Widerstände. Für die mit CB Vulcan®-XC72R und P-CB ASCP035 beschichteten GDS weisen besonders  $R_{\text{diff}}$  und  $R_c$  erhöhte Widerstände nach den ADTs auf. Unter allen mit FEM-Plasma behandelten Systemen zeigt die mit P-CB beschichtete GDS die niedrigsten Widerstände, obwohl dieses System Anodenladungswiderstände  $R_a$  besitzt.

### 7.1.3 Mit Plasmabehandlung von PlasmaTreat GmbH

An den GDS, die mit PT-Plasma behandelt wurden (Abbildung 34) sind ähnliche Ergebnisse wie beim FEM-Plasma zu beobachten. Alle GDS besitzen eine erhöhte Hydrophobizität und Leistung als die GDS ohne Plasmabehandlung. Für neue Kathoden zeigen alle drei mit PT-Plasma behandelten Systeme vielversprechende  $U/j$ -Kurven, wobei die mit P-CB beschichtete Kathode die höchsten Spannungen und Stromdichten aufweist. Nach dem Durchlaufen der Alterungstests zeigen alle drei GDS ähnliche  $U/j$ -Kurven. Die  $U/j$ -Kurve der mit PT-Plasma behandelten Kathoden auch nach 10.000 Zyklen Alterung immer noch höher als eine neue Kathode, die keine Plasmabehandlung durchlaufen hat. Die nachweisbaren Widerstände in Abbildung 34c) sinken nach der Behandlung mit PT-Plasma im Vergleich zum unbeschichteten GDS. Die Gesamtwiderstände übersteigen auch nach der Alterung nicht  $350 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  und sind damit geringer als bei den GDS, die mit FEM-Plasma behandelt wurden. Unter den drei untersuchten Systemen besitzen lediglich die unbeschichteten GDS Anodenladungswiderstände  $R_a$ . Kathoden, die nicht mit CB oder P-CB beschichtet wurden, zeigen auch bei der Behandlung mit PT-

Plasma die größten Gesamtwiderstände, wobei die ADTs den geringsten Einfluss auf den Kathodenladungswiderstand  $R_c$  besitzen. Eine Beschichtung der Kathode mit CB (Vulcan<sup>®</sup>-XC72R) oder P-CB (ASCP035) verringert die Gesamtwiderstände um ca. 50  $m\Omega\text{ cm}^2$ . Im Gegenzug dazu ist die absolute Erhöhung des Sauerstoffdiffusionswiderstandes  $R_{diff}$  und des Kathodenladungswiderstandes  $R_c$  für beschichtete GDS stärker als bei unbeschichteten GDS.

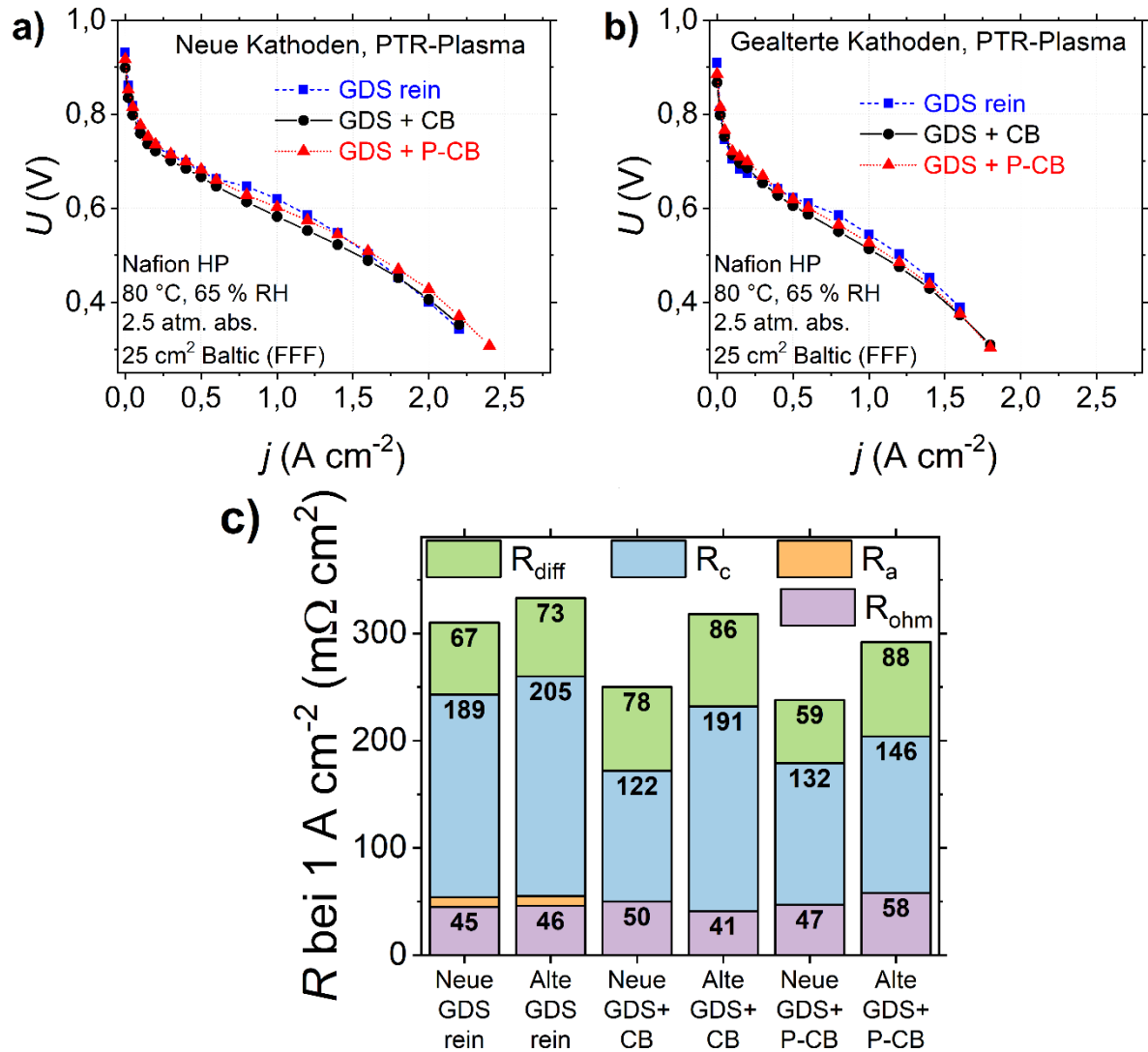


Abbildung 34: Ergebnisse der Vollzellenmessungen am Brennstoffzellenteststand am ZBT mit Plasmabehandlung von PlasmaTreat GmbH der GDEs, die mit reinem CB und P-CB beschichtet wurden:  $U/j$ -Diagramme für neue a) und gealterte b) Kathoden mit den nachweisbaren anodischen, kathodischen, ohmischen und  $O_2$ -diffusionswiderstände c); 25  $cm^2$  Brennstoffzellenteststand (Baltic FuelCells GmbH). Die in a) und b) gezeigten Linien dienen als Führung der Augen.

#### 7.1.4 Elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA und Zusammenfassung

Abbildung 35 und Tabelle 21 zeigen die resultierenden ECSAs für die untersuchten GDS. Für die GDS ohne Plasmaabehandlung zeigt sich eine Erhöhung der ECSA um bis zu 3,0  $m^2_{Pt} g^{-1}$ , wenn die GDS mit P-CB anstatt CB beschichtet wird. Beide GDS-Systeme weisen nach den



Alterungstests um bis zu  $0,3 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$  größere ECSA auf. GDS, die mit FEM-Plasma behandelt wurden, besitzen unter allen Systemen die höchsten ECSAs, wobei die reine GDS mit  $32,5 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$  die höchste aktive Oberfläche besitzt.

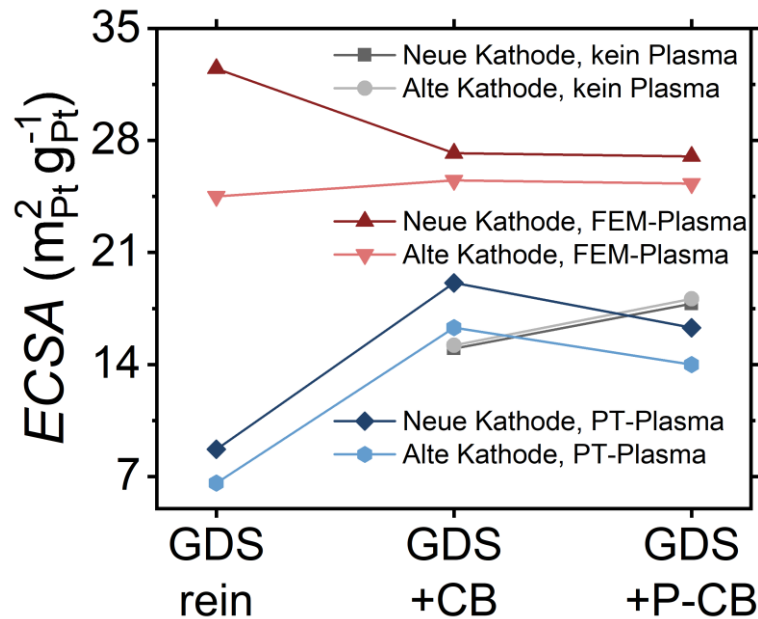


Abbildung 35: Auftragung der elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA gegen die untersuchten Systeme in den Brennstoffzellentests für neue und gealterte Kathoden. GDS ohne Plasmaabehandlung in Grautönen, mit FEM-Plasma in Rottönen und mit PT-Plasma in Blautönen. Die Linien dienen als Führung der Augen.

Tabelle 21: Übersicht zu den elektrochemisch aktiven Oberflächen ECSAs der untersuchten Systeme der Brennstoffzellentests.

Testsystem	ECSA ( $\text{m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ )		
	Ohne Plasma	FEM-Plasma	PT-Plasma
GDS (Neu)	n.b.	32,5	8,7
GDS (ADT)	n.b.	24,5	6,6
GDS + CB (Neu)	15,0	27,2	19,1
GDS + CB (ADT)	15,2	25,5	16,3
GDS + P-CB (Neu)	17,8	27,0	16,3
GDS + P-CB (ADT)	18,1	25,3	14,0

Eine Beschichtung der GDS mit CB oder P-CB verringert die ECSA des Systems auf jeweils  $27,2 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$  und  $27,0 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ , erhöht jedoch dessen Stabilität. Nach den Alterungstests verringerte sich vor allem für die unbehandelte GDS mit FEM-Plasma die ECSA um  $8,0 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ , wohingegen die ECSAs für die beschichteten GDS um  $1,7 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$  sank. Für GDS, die mit PT-Plasma behandelt wurden, zeigt sich für neue Kathoden ein entgegengesetzter Trend. Eine Beschichtung mit CB oder P-CB führt zu einer signifikanten Erhöhung der ECSA um jeweils  $11,4 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$  und  $7,6 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ , und hat einen geringen Einfluss auf die Stabilität. Die ECSA sank

nach den Alterungstests für alle mit PT-Plasma behandelten Systeme um  $2,1 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$  bis  $2,8 \text{ m}_{\text{Pt}}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ . Die Ergebnisse zeigen, dass eine Plasmabehandlung je nach Verfahren eher die Stabilität oder Aktivität begünstigen kann. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass Gasdiffusionssysteme, die mit CB oder P-CB beschichtet wurden, vielversprechende Eigenschaften wie höhere Aktivität und Stabilität aufweisen können.

Für die Brennstoffzellentests wurde eine PtP-Legierung verwendet. Verschiedene Literaturstellen<sup>[253–256]</sup> untersuchten die Effekte von Phosphor auf die katalytischen Eigenschaften von Platin. So stellten Zhang et al.<sup>[253]</sup> PtP-Nanoröhren her, welche eine größere massenspezifische Aktivität besaßen als ein kommerzieller Pt/C-Katalysator. Als Grund gaben die Autoren die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der PtP-Nanoröhren an. Guo et al.<sup>[254]</sup> stellten Pt<sub>2</sub>P-Katalysatoren her und berichteten, dass die Phosphoratome die Leerstellen im 5d-Orbital von Platin besetzen. Die Materialien der Autoren zeigen keine neuen Phasen im Röntgendiffraktogramm und weisen verringerte  $2\Theta$ -Werte auf. Signale für die (111)- und (200)-Phasen suggerieren Kristallphasen, wie sie bei reinem Pt zu vermuten sind. XPS-Untersuchungen offenbarten P-Pt- und P-O-Bindungen in den hergestellten Materialien, die für die höheren Aktivitäten und Stabilitäten im Vergleich zum Pt/C-Katalysator verantwortlich sind. Ma et al.<sup>[255]</sup> untersuchten das System Pt<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/C, welches ähnliche Ergebnisse wie die Arbeiten von Guo et al.<sup>[254]</sup> lieferte. XRD-Messungen zeigten typische Pt-Phasen und eine Verringerung der Partikelgröße von Pt<sub>3</sub>P<sub>1</sub> zu Pt<sub>1</sub>P<sub>2</sub>. Laut den Autoren zeigen XPS-Spektren die Anwesenheit von Pt(II) und Pt(0). Allerdings wird die  $f_{5/2}$  und  $f_{7/2}$  Orbitalaufspaltung von Platin nicht berücksichtigt. Für das System Pt<sub>1</sub>P<sub>1</sub>/C ist in TEM-Aufnahmen die Bildung von Agglomeraten zu beobachten. Elektrochemische Untersuchungen (Halbzelle) offenbarten, dass Pt<sub>x</sub>P<sub>y</sub>-Systeme höhere Aktivitäten und Halbwertspotentiale besitzen als Pt/C-Katalysatoren.

Die Untersuchungen von Lu et al.<sup>[256]</sup> lieferten die größten Erkenntnisse zum Einfluss von Phosphor auf die katalytischen Eigenschaften von Platin. Die Autoren stellten P<sub>NS</sub>-Pt/C her, bei denen der Phosphor in Nähe der Oberfläche der Platinlagen (near surface, NS) eingebaut wurde. XPS-Spektren offenbarten eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien nach der Einführung von Phosphor, wobei die P 2p-Spektren P(0)- und P–O<sub>x</sub> Bindungen suggerieren. Raman-Messungen zeigten einen Downshift der D-Bande für P<sub>NS</sub>-Pt/C, was zur Schwächung der d– $\pi$ -Wechselwirkung mit adsorbiertem CO führt und die ORR begünstigt. Halbzellen-Messungen offenbarten eine sieben-fach größere massenspezifische Aktivität bei 0,9 V in der Nähe des diffusionslimitierenden Stromes. Die Autoren vermuten, dass der Downshift der D-Bande im Zentrum der Platinlage die Bindungsenergie von Pt-OH verringert. Alterungstests mit 10.000 Zyklen zeigten eine signifikante Erhöhung der Stabilität der P<sub>NS</sub>-Pt/C (14% Aktivitätsverlust)

im Vergleich zu kommerziellem Pt/C (51% Aktivitätsverlust). Vollzellen-Messungen offenbarten für P<sub>NS</sub>-Pt/C größere  $U/j$ -Kurven und zweimal größere Leistungsdichten bei 0,6 V als für Pt/C. Außerdem zeigten Tafel-Plots für P<sub>NS</sub>-Pt/C eine um das dreifache größere Massenaktivität. In Alterungstests mit 30.000 Zyklen weisen P<sub>NS</sub>-Pt/C einen Verlust von 25% der ursprünglichen Massenaktivität auf, wohingegen bei Pt/C ein Verlust von 42% nachweisbar war.

Um mehr Einsicht in die katalytischen Mechanismen von P<sub>NS</sub>-Pt/C zu erhalten, führten Lu et al.<sup>[256]</sup> DFT-Rechnungen durch. Für Pt(111)-Phasen mit Phosphor konnte eine Stauchung des Gitters festgestellt werden, da die Bindungslänge von Pt–P mit 2,26 Å kleiner ist als die von Pt–Pt. Weiterhin zeigte sich, dass das System vier aktive Zentren besitzt, von denen ein Zentrum eine um 0,12 eV verringerte Bindungsenergie für Pt–OH-Spezies aufweist. Die Autoren vermuten, dass die lokale Unordnung aufgrund der Gitterverzerrung durch die Pt–P-Bindung die Kinetik der ORR signifikant erhöht. Die lokale Heterogenität, die durch Pt–P (oder Pt–Ni) eingeführt wird, führt zu Mikroverzerrungen, welche die ORR begünstigen. Lu und Kollegen<sup>[256]</sup> führten an, dass konkave Defekte im Platingitter für die Erhöhung der Aktivität der ORR verantwortlich sind, wohingegen konvexe Defekte inaktiv erscheinen. Lu et al.<sup>[256]</sup> vermuten, dass OH-Bindungen an konkaven, aktiven Zentren die Energiebarriere zwischen adsorbierten H<sub>2</sub>O und adsorbierten O verringern. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen unterstützen diese These.

Die Ergebnisse der Brennstoffzellenuntersuchung zeigen, dass Kathodenladungswiderstände  $R_c$  den größten Einfluss auf die Membranelektrodeneinheit ausüben. Der positive Effekt einer gesonderten Beschichtung der GDS mit P-CB ASCP035, eines phosphordotierten Vulcan<sup>®</sup>-XC72R, ist vor allem an den  $U/j$ -Kurven und den Widerständen zu sehen. Für alle untersuchten GDS zeigen die mit P-CB beschichteten Kathoden die höchsten Spannungen im  $U/j$ -Diagramm und besitzen die größten Stabilitäten. Weiterhin erhöht eine Beschichtung mit phosphordotierten Kohlenstoffen nicht nur die Leistung der Kathode, sondern auch ihre Stabilität und Haltbarkeit. Diese Schlussfolgerung ergibt sich aus den  $U/j$ -Kurven der Kathoden nach den Alterungstests. Dieses Verhalten bestätigt die vorteilhaften Eigenschaften phosphordotierter Kohlenstoffe. Unter Betrachtung der Gesamtwiderstände besitzen die GDS, die mit P-CB (ASCP035) beschichtet wurden, besonders geringe Kathodenladungswiderstände  $R_c$  und Sauerstoffdiffusionswiderstände  $R_{diff}$ . Der Grund für diese Widerstandreduktion liegt an der um 8% höheren elektrischen Leitfähigkeit der Probe ASCP035 (4,1 S cm<sup>-1</sup>) im Vergleich zu unbehandeltem Vulcan<sup>®</sup>-XC72R (3,82 S cm<sup>-1</sup>). Die Beträge der ECSAs verringern sich nach den ADT-Messungen für die mit CB und P-CB beschichteten Systeme geringfügig, was zu geringeren  $R_c$ -Werten der abgeschiedenen Platinlegierung führt.

## 7.2 Halbzellen-Messungen an platinbeladenen Kohlenstoffen der Phase 3

Die hergestellten, phosphordotierten Kohlenstoffe sind für den Einsatz in Brennstoffzellen vorgesehen. Da Platinnanopartikel als Katalysator in Brennstoffzellen<sup>[69,257,258]</sup> zum Einsatz kommen, wurden alle elektrochemischen Untersuchungen in der Halbzelle mit Platinnanopartikel als Katalysator durchgeführt. Von den platinbeladenen Proben wurde der Platingehalt mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt und die Gehalte sind in Tabelle 55 aufgelistet. Die Untersuchung erfolgte unter Luft bei einer Temperatur bis 900°C, wodurch der Kohlenstoff vollständig verbrannt wurde. Die gravimetrische Bestimmung der realen Platingehalte ist für die elektrochemischen Aktivitäten von großer Bedeutung, da diese direkten Bezug auf diesen nehmen. Die Berechnung aller Parameter kann Abschnitt 9.2.10 entnommen werden. Die thermogravimetrische Untersuchung zeigte, dass alle platinbeladenen Proben Platingehalte zwischen 23 Gew.-% und 36 Gew.-% besitzen und damit teilweise stark von der Zielbeladung 40 Gew.-% abweichen. An den phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren konnten höhere Platingehalte (zwischen 31,3 Gew.-% und 32,3 Gew.-% Platin) erzielt werden, als an den phosphordotierten Vulcan<sup>®</sup>-XC72R Kohlenstoffen (zwischen 27,4 Gew.-% und 30,0 Gew.-% Platin). Die nachweisbaren Abweichungen können dadurch zustande kommen, dass die chemische Abscheidung während des gewählten Prozesses nicht vollständig erfolgt. Der HISPEC<sup>®</sup> 4000 Platinstandard (Johnson Matthey) besitzt mit 39,5 Gew.-% einen Platingehalt annähernd der vom Hersteller angegebenen 40 Gew.-% Sollbeladung.

### 7.2.1 Vulcan<sup>®</sup>-XC72R mit Zielbeladung von 40 Gew.-% Platin

Für die Untersuchung an phosphordotiertem Vulcan<sup>®</sup>-XC72R (Abkürzung CB) wurden die optimierten Imprägnierungsparameter verwendet. Die dazugehörigen Probenbezeichnungen und Imprägnierungsparameter sind in Tabelle 22 und Tabelle 24 aufgelistet. Die elektrochemisch aktiven Oberflächen ECSAs, massenspezifischen Aktivitäten  $a_m$ , Onset-Potentiale  $E_{\text{Onset}}$  sowie die massenlimitierenden Ströme  $I_{\text{lim}}$  sind in Tabelle 23 aufgelistet. Abbildung 36 zeigt die komplette Übersicht der elektrochemischen Ergebnisse für die CB-Kohlenstoffe. Neben dem Cyclovoltammogrammen in Abbildung 36a) und Abbildung 36b) wurden, durch Kenntnis der realen Platinmenge in den Proben, die Ergebnisse um die folgenden Teilabbildungen erweitert. In Abbildung 36c) sind die messbaren Ströme  $I$  bezogen auf den realen Platingehalt  $m_{\text{Pt}}$  in Abhängigkeit der Spannung  $E$  aufgetragen, in Abbildung 36d) und Abbildung 36e) jeweils massenspezifischen Aktivitäten  $a_m$  und elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA in Abhängigkeit des Platingehaltes  $\omega_{\text{Pt}}$  der Proben.

Tabelle 22: Übersicht zu Probenbezeichnungen und relevanten Syntheseparametern für die Herstellung der phosphordotierten CB Vulcan®-XC72R Kohlenstoffe in Phase 3.

Probenbezeichnung	IL	$m_c$ (mg)	$m_{IL}$ (mg)
ASB124 / ASCP130 / ASPt129	-/-	503,1	0
ASB126 / ASCP136 / ASPt135	[P <sub>4441</sub> ][DMP]	503,8	343,2
ASB121 / ASCP133 / ASPt132	[P <sub>4442</sub> ][DEP]	498,6	385,1
ASB127 / ASCP137 / ASPt136	[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	503,6	370,2
ASB128 / ASCP138 / ASPt137	[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	497,6	423,5
ASB129 / ASCP139 / ASPt138	[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	495,6	480,3
ASB130 / ASCP140 / ASPt139	[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	499,1	413,7

Tabelle 23: Übersicht zu den Ergebnissen der Halbzellen-Messungen für die phosphordotierten Vulcan®-XC72R Kohlenstoffe während Phase 3.

Probenbezeichnung	ECSA $\pm\Delta$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$a_m\pm\Delta$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	$E_{Onset}\pm\Delta$ (mV)	$I_{lim}\pm\Delta$ (mA)
ASPt001 HISPEC® 4000	73,1 $\pm$ 0,1	25,5 $\pm$ 1,5	1.089 $\pm$ 3,0	1,025 $\pm$ 0,017
ASPt091 Pt@CB <sub>rein</sub>	87,0 $\pm$ 0,3	32,5 $\pm$ 6,5	1.090 $\pm$ 3,0	0,821 $\pm$ 0,183
ASPt129 Pt@CB <sub>blank</sub>	60,9 $\pm$ 1,6	25,4 $\pm$ 2,8	1.096 $\pm$ 1,5	1,017 $\pm$ 0,019
ASPt135 Pt@CB/[P <sub>4441</sub> ][DMP]	105 $\pm$ 30	33,1 $\pm$ 0,8	1.080 $\pm$ 14	1,015 $\pm$ 0,030
ASPt132 Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	79,8 $\pm$ 11	39,9 $\pm$ 2,5	1.095 $\pm$ 0,0	1,047 $\pm$ 0,030
ASPt136 Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	84,4 $\pm$ 0,4	33,8 $\pm$ 0,6	1.087 $\pm$ 9,0	0,929 $\pm$ 0,011
ASPt137 Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	77,2 $\pm$ 1,2	40,6 $\pm$ 1,7	1.090 $\pm$ 5,5	1,005 $\pm$ 0,008
ASPt138 Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	75,1 $\pm$ 2,6	31,0 $\pm$ 0,5	1.089 $\pm$ 1,0	1,021 $\pm$ 0,067
ASPt139 Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	81,0 $\pm$ 14	34,4 $\pm$ 0,8	1.088 $\pm$ 5,0	1,070 $\pm$ 0,025

Die Proben ASPt132 und ASPt137, welche zuvor mit den Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4442</sub>][DEP] und [P<sub>4442</sub>][HexPE] imprägniert wurden, besitzen die höchsten  $a_m$ . Die Blank-Probe, ASPt129, besitzt die niedrigste ECSA und  $a_m$  sowie ein hohes Onset-Potential  $E_{Onset}$  und massenlimitierenden Strom  $I_{lim}$ . Das zeigt, dass die Imprägnierungsmethode negative Einflüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften haben kann. Die  $E_{Onset}$  zeigen keine direkte Abhängigkeit von der Phosphordotierung und liegen in einem Bereich zwischen 1.087 mV und 1.096 mV. Tendenziell liegen die  $E_{Onset}$  der phosphordotierten Proben unterhalb des Potentials der Probe Pt@CB<sub>rein</sub> (1.090 mV), ein klarer Zusammenhang ist nicht feststellbar. Für die massenlimitierenden Ströme  $I_{lim}$  offenbaren die Ergebnisse, dass alle phosphordotierten Proben einen höheren massenlimitierenden Strom besitzen, als die unbehandelte Probe Pt@CB<sub>rein</sub> (0,821 mA). Die Massenlimitierung der ORR wird damit für die phosphordotierten Proben und der Blank-Probe verringert.

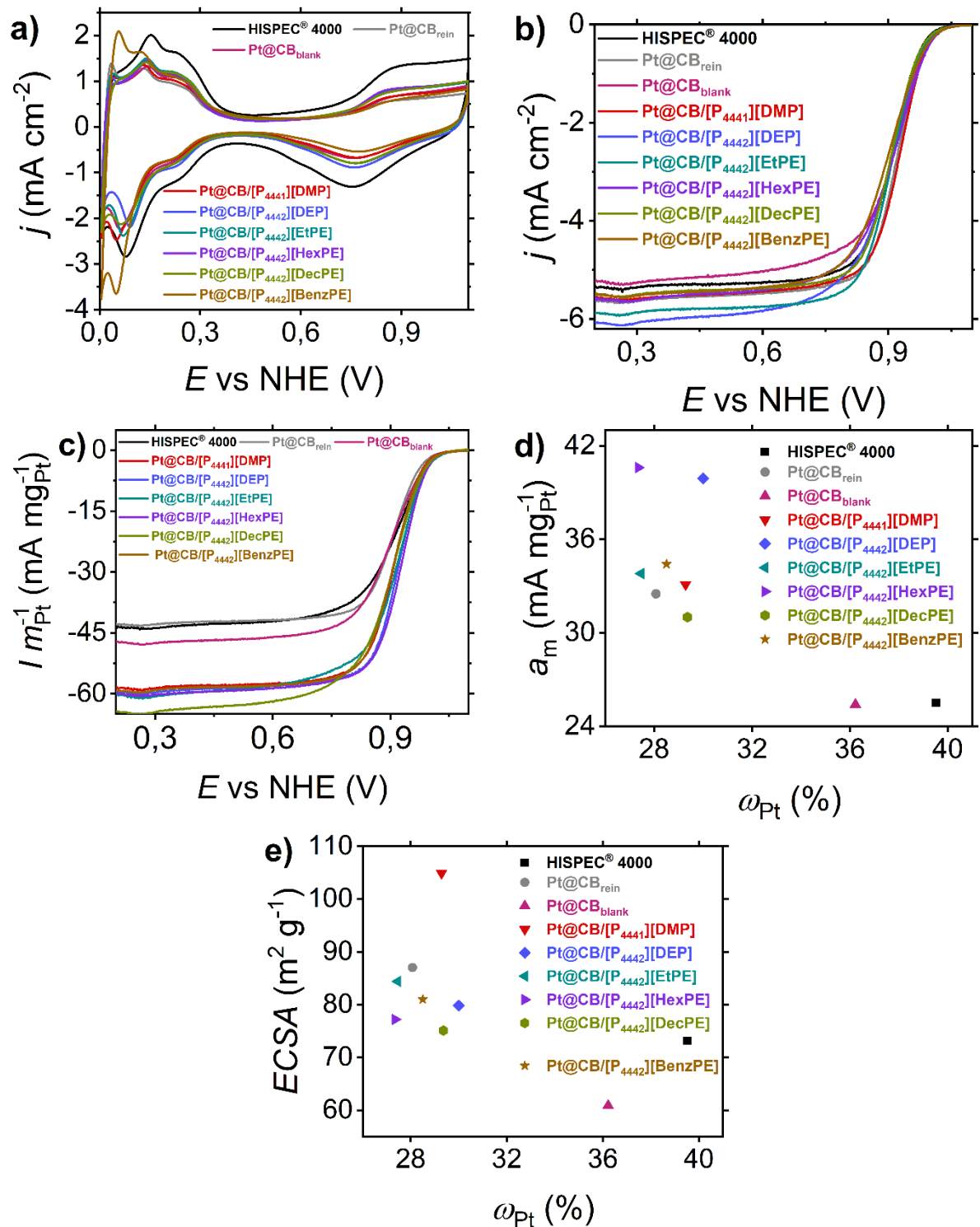


Abbildung 36: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen phosphordotierten Vulcan®-XC72R CB der Phase 3; a) Gesamtcyclovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschubdiagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.

Bei Berücksichtigung der Platingehalte auf die Ergebnisse in Abbildung 36c), Abbildung 36d) und Abbildung 36e) wird deutlich, dass die phosphordotierten Proben größere Ströme  $I$  in den Cyclovoltammogrammen, massenspezifische Aktivitäten  $a_m$  und elektrochemisch aktive

Oberflächen ECSA besitzen können, als die phosphorfreen Proben und der HISPEC® 4000 Platinstandard. Eine Imprägnierung mit Ionischer Flüssigkeit kann im Vergleich zur unbehandelten Probe Pt@CB<sub>rein</sub> ASPt091 sowohl die ECSA als auch die  $a_m$  erhöhen. Alle phosphordotierten Proben besitzen eine höhere  $a_m$  als der 40%-ige Platinstandard HISPEC® 4000. Weiterhin besitzen die phosphordotierten CB-Kohlenstoffe einen um fast 33% höheren Strom bezogen auf die reale Platinmenge als die phosphorfreen Proben. Sie liegen im Bereich  $-60 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ . Der HISPEC® 4000 Platinstandard und die phosphorfreen Probe Pt@CB<sub>rein</sub> sowie die Blank-Probe Pt@CB<sub>blank</sub> besitzen jeweils lediglich einen Strom von ca.  $-43 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  sowie  $-48 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ . Die unbehandelte Probe Pt@CB<sub>rein</sub> besitzt einen ähnlichen Platingehalt wie die phosphordotierten CB-Proben und, mit Ausnahme der Probe Pt@CB/[P<sub>4442</sub>][DecPE], eine um bis zu  $8 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  niedrigere  $a_m$ . Die ECSAs sind für die phosphordotierten Proben mit  $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  geringfügig kleiner als für die Probe Pt@CB<sub>rein</sub>, wie an Abbildung 36e) zu sehen ist.

Die Ergebnisse bestätigen, dass die Anwesenheit von Phosphorspezies die elektrochemischen Eigenschaften in Anwesenheit von Platinnanopartikel verbessern können. Liu et al.<sup>[135,136]</sup> konnten mittels Halbzellen-Messung ein ähnliches Phänomen für P- und P,N-dotierte Kohlenstoffnanoröhren nachweisen. Die Autoren gehen davon aus, dass die höhere Bindungsenergie zwischen Platin und P- sowie P,N-Gruppen dafür verantwortlich ist. Ein weiteres Beispiel liefern Zhu et al.<sup>[138]</sup>, welche Phosphorspezies in stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren einbauten. Elektrochemische Alterungstests offenbarten eine signifikante Reduktion des Verlustes der Massenaktivität von 50% für N-CNT auf 19,3% für P,N-CNT. Die Autoren gehen davon aus, dass die gleichzeitige Dotierung mit Phosphor und Stickstoff den Elektronentransfer zum Platinkatalysator fördert und damit die Energiebarriere für die Sauerstoffadsorption herabgesenkt wird. In weiteren Literaturstellen<sup>[137,139,140,190-194]</sup> werden ähnliche Beobachtungen beschrieben, bei denen phosphordotierte Kohlenstoffsysteme höhere Aktivitäten und Stabilitäten aufweisen als phosphorfreen oder einzeldotierte Materialien.

Eine Möglichkeit zur Überprüfung, ob ein 4- oder 2-Elektronentransfermechanismus stattfindet, ist die Auswertung mittels Koutecky-Levich-Plots.<sup>[101]</sup> Im Rahmen der Arbeit wurden die Plots bei den festgelegten Potentialen von 0,2 V und 0,4 V ausgewertet und für  $\bar{n}$  der Mittelwert aus beiden Berechnungen gebildet. Die zur Berechnung verwendeten Werte und resultierenden Parameter der linearen Regression und Anpassungsgüte sind im Daten- und Experimentalverzeichnis unter Tabelle 57 und Tabelle 58 zu finden. Nachfolgend wurde nur für die Proben Pt@CB<sub>rein</sub> ASPt091 und Pt@CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE] ASPt137 die Koutecky-Levich-Plots durch-

geführt und die Anzahl der übertragenen Elektronen ermittelt. Abbildung 37 zeigt eine Übersicht der Plots, die mit den Werten bei einer Spannung von 0,2 V ermittelt wurden. Die übertragene Anzahl an Elektronen sind als  $\bar{n}$  (Mittelwert von  $n$  bei jeweils 0,2 V und 0,4 V Spannung) im jeweiligen Diagramm vermerkt. Wie in Abbildung 37 zu sehen ist, zeigen beide Proben ein lineares Verhalten mit hoher Anpassungsgüte. Für diese Proben kann angenommen werden, dass  $n$  unabhängig von der Drehgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode ist.

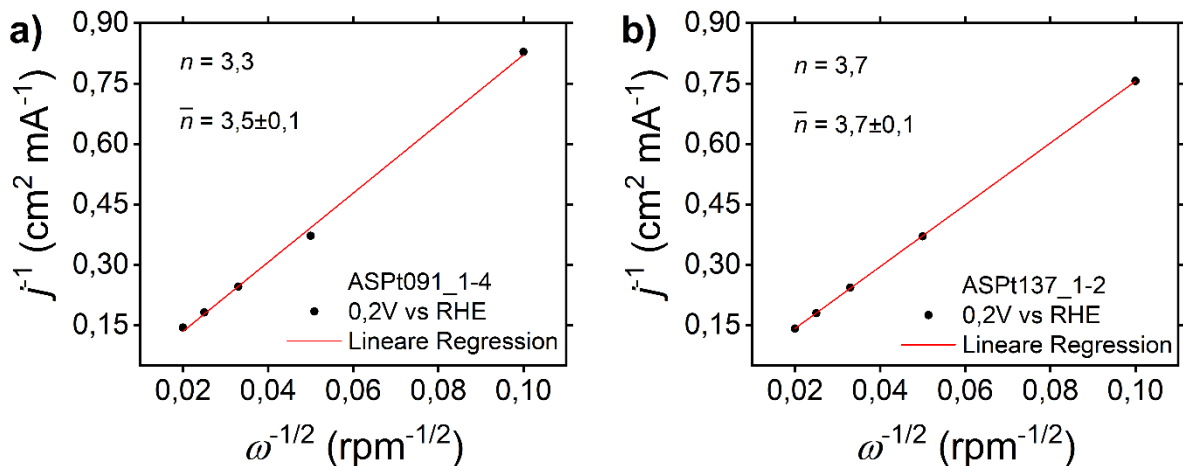


Abbildung 37: Koutecky-Levich-Plots der platinbeladenen CB-Proben a) ASPt091 und b) ASPt137 mit linearer Regression und Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$  für 0,2 V sowie der durchschnittlichen Anzahl  $\bar{n}$ .

Die platinkatalysierte ORR findet unter einem 4-Elektronentransfermechanismus statt. Für die hergestellten Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Proben kann davon ausgegangen werden, dass beide platinbeladenen Proben die ORR nach dem 4-Elektronentransfermechanismus katalysieren.

### 7.2.2 Kohlenstoffnanoröhren mit Zielbeladung von 40 Gew.-% Platin

Die Probenbezeichnungen und Imprägnierungsparameter für die Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren der Phase 3 sind in Tabelle 24 aufgelistet. Die Ergebnisse der elektrochemischen Analyse sind in Tabelle 25 dargestellt. Aus Tabelle 25 geht außerdem hervor, dass die platinbeladenen Kohlenstoffnanoröhren durchgehend niedrigere ECSAs und  $a_m$  als die Vulcan<sup>®</sup>-XC72R Kohlenstoffe aufweisen. Ein Grund dafür kann in der von vornherein niedrigeren BET-Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhren liegen (vgl. Tabelle 70). Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Ruß besitzt annähernd die Vierfache BET-Oberfläche als die GSCNT Kohlenstoffnanoröhren und kann daher auch größere aktive Oberflächen und damit größere Aktivitäten liefern. Die platinbeladenen GSCNT-Proben besitzen trotz ähnlicher Platingehalte unterschiedliche ECSAs und



$a_m$ . Die Proben mit den höchsten  $a_m$  und ECSAs der phosphordotierten GSCNT sind die Proben, die mit den Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4442</sub>][DEP] sowie [P<sub>4442</sub>][BenzPE] imprägniert wurden.

Tabelle 24: Übersicht zu Probenbezeichnungen und relevanten Syntheseparametern für die Herstellung der phosphordotierten GSCNT Kohlenstoffnanoröhren in Phase 3.

Probenbezeichnung	IL	$m_c$ (mg)	$m_{IL}$ (mg)
ASB125 / ASCP131 / ASPt130	-/-	503,1	0
ASB131 / ASCP141 / ASPt140	[P <sub>4441</sub> ][DMP]	503,8	343,2
ASB123 / ASCP135 / ASPt134	[P <sub>4442</sub> ][DEP]	498,6	385,1
ASB132 / ASCP142 / ASPt141	[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	503,6	370,2
ASB133 / ASCP143 / ASPt142	[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	497,6	423,5
ASB134 / ASCP144 / ASPt143	[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	495,6	480,3
ASB135 / ASCP145 / ASPt144	[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	499,1	413,7

Tabelle 25: Übersicht zu den Ergebnissen der Halbzellen-Messungen für die phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren GSCNT während Phase 3.

Probenbezeichnung	ECSA $\pm\Delta$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$a_m\pm\Delta$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	$E_{Onset}\pm\Delta$ (mV)	$I_{lim}\pm\Delta$ (mA)
ASPt001 HISPEC <sup>®</sup> 4000	73,1 $\pm$ 0,1	25,5 $\pm$ 1,5	1.089 $\pm$ 3,0	1,025 $\pm$ 0,017
ASPt092 Pt@GSCNT <sub>rein</sub>	26,3 $\pm$ 0,4	19,4 $\pm$ 0,1	1.091 $\pm$ 0,5	0,941 $\pm$ 0,031
ASPt130 Pt@GSCNT <sub>blank</sub>	38,1 $\pm$ 2,2	26,4 $\pm$ 1,6	1.086 $\pm$ 1,5	0,843 $\pm$ 0,019
ASPt140 Pt@GSCNT/[P <sub>4441</sub> ][DMP]	44,3 $\pm$ 11	25,0 $\pm$ 2,7	1.079 $\pm$ 6,5	0,936 $\pm$ 0,052
ASPt134 Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	52,2 $\pm$ 4,1	30,0 $\pm$ 1,4	1.087 $\pm$ 3,0	0,910 $\pm$ 0,096
ASPt141 Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	30,1 $\pm$ 2,5	20,4 $\pm$ 3,7	1.071 $\pm$ 3,3	0,970 $\pm$ 0,048
ASPt142 Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	46,1 $\pm$ 8,4	25,6 $\pm$ 0,7	1.081 $\pm$ 5,0	0,935 $\pm$ 0,069
ASPt143 Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	44,8 $\pm$ 13	23,1 $\pm$ 3,1	1.078 $\pm$ 11	0,975 $\pm$ 0,002
ASPt144 Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	41,0 $\pm$ 0,7	30,7 $\pm$ 1,7	1.083 $\pm$ 1,5	0,949 $\pm$ 0,011

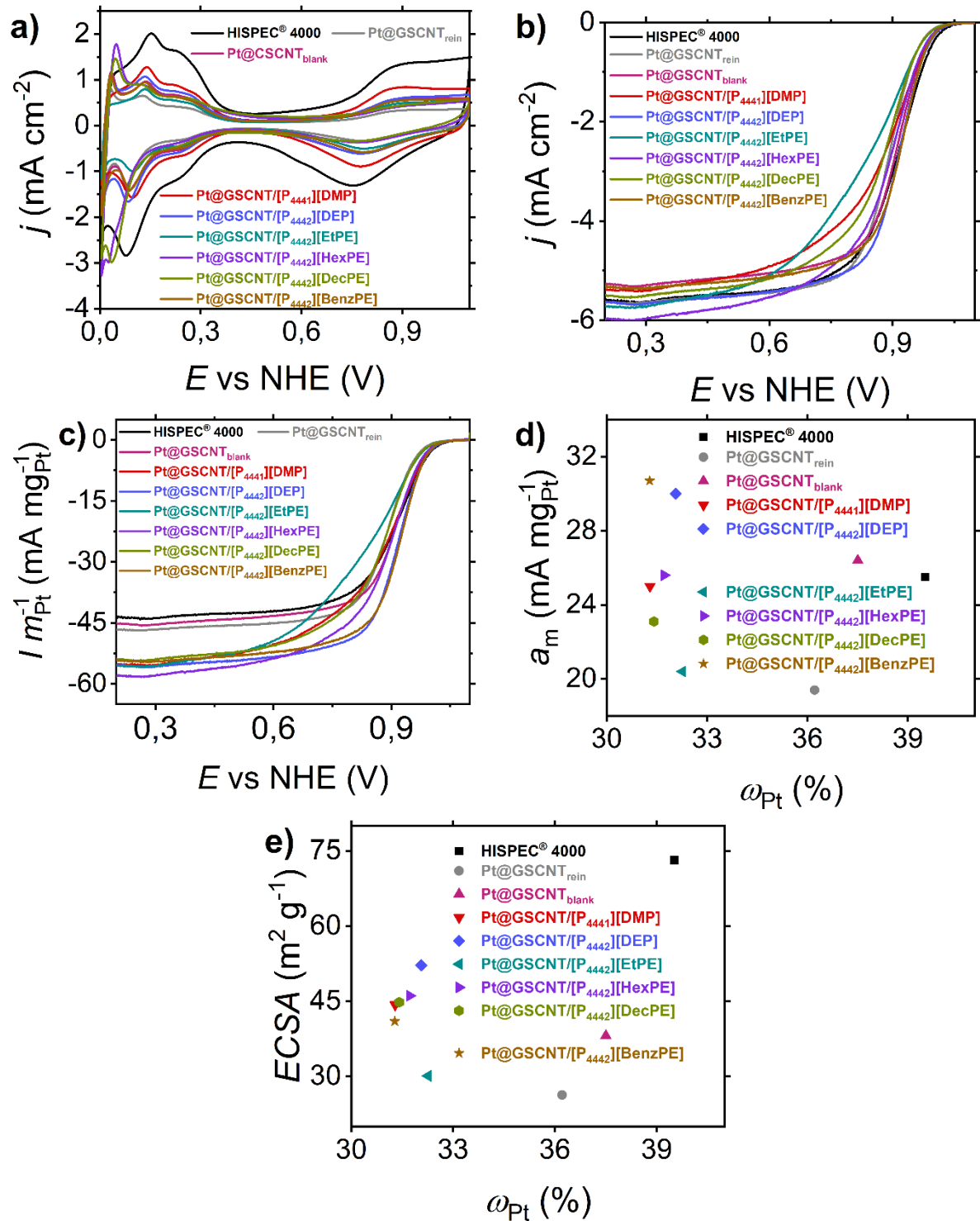


Abbildung 38: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren GSCNT der Phase 3; a) Gesamt-cyclovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschubdiagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.

Alle phosphordotierten GSCNT-Proben, mit Ausnahme von Pt@GSCNT/[P<sub>4442</sub>][EtPE], besitzen sowohl höhere ECSAs als auch  $a_m$  als das unbeladene und phosphorfremde Substrat (vgl. Pt@GSCNT<sub>rein</sub>). Bei den Kohlenstoffnanoröhren konnte über mehrere Proben hinweg eine

Verbesserung dieser beiden Charakteristika erzielt werden. Bei den Vulcan<sup>®</sup>-XC72R Kohlenstoffen konnte dies lediglich einer von sechs phosphordotierten Proben beobachtet werden. Die vergleichsweise hohen Platingehalte der GSCNT-Proben stützen den Hinweis, dass die gewählte Abscheidungsmethode besser auf Kohlenstoffnanoröhrchen stattfindet als auf Vulcan<sup>®</sup>-XC72R.

Die Onset-Potentiale  $E_{\text{Onset}}$  der phosphordotierten Proben verringern sich im Vergleich zur phosphorfreien Probe Pt@GSCNT<sub>rein</sub> von 1.091 mV um bis zu 20 mV auf 1.071 mV (Probe Pt@GSCNT/[P<sub>4442</sub>][EtPE]). Dabei konnte an allen phosphordotierten Proben niedrigere  $E_{\text{Onset}}$  festgestellt werden als bei Pt@GSCNT<sub>rein</sub>. Nach der Phosphordotierung steigen die massenlimitierenden Ströme  $I_{\text{lim}}$  nur für einige Proben, wie in Tabelle 25 zu sehen ist. An der phosphordotierten Probe Pt@GSCNT/[P<sub>4442</sub>][DecPE] war ein  $I_{\text{lim}}$  von 0,975 mA nachweisbar. An den LSV-Kurven in Abbildung 38b) ist zu sehen, dass die  $j/E$ -Verläufe einen Kurvenanstieg zum gemischtlimitierten aufweisen, der bereits bei niedrigen Spannungen von 0,3 V beginnt. Das Resultat sind die nachweisbar niedrigeren  $I_{\text{lim}}$ .

Auch die phosphordotierten GSCNT besitzen größere Ströme als die phosphorfreien Proben und der HISPEC<sup>®</sup> 4000 Platinstandard, wenn die Messwerte in Bezug zum realen Platingehalt gesetzt werden. Letztere besitzen einen Strom von ca.  $-45 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , wohingegen die phosphordotierten Proben Ströme zwischen  $-54 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  und  $-58 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  bezogen auf die reale Platinmasse besitzen. Ähnlich verhält es sich, wenn die  $a_m$  und ECSA gegen den nachweisbaren Platingehalt in den Proben aufgetragen werden. Wie in Abbildung 38d) und Abbildung 38e) zu sehen ist, besitzen die phosphordotierten GSCNT-Proben trotz geringerer Platingehalte größere  $a_m$  und ECSAs, als die phosphorfreie Probe Pt@GSCNT<sub>rein</sub>. Für die Blank-Probe Pt@GSCNT<sub>blank</sub> konnten ebenfalls größere Charakteristika nachgewiesen werden. Eine Phosphordotierung vor der Platinbeladung hat, nach den vorliegenden Ergebnissen, auch bei der Kohlenstoffvariation GSCNT einen positiven Einfluss auf elektrochemische Charakteristika. Hierbei ist, im Gegensatz zur Kohlenstoffvariation CB, aufgrund der Ergebnisse für die Probe Pt@GSCNT<sub>blank</sub> zu beachten, dass der Imprägnierungsprozess fördernde Eigenschaften für die GSCNT-Kohlenstoffe haben kann. Die aus der Literatur geschilderten Beobachtungen und Schlussfolgerungen (vgl. Abschnitt 7.2.1) können auch auf die phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren GSCNT angewendet werden.

Für die GSCNT-Kohlenstoffe wurden die Elektronentransferzahlen gemäß Koutecky-Levich-Plots bestimmt. Die zur Berechnung verwendeten Werte und resultierenden Parameter der linearen Regression und Anpassungsgüte sind in Tabelle 57 und Tabelle 58 aufgelistet. Die Kou-

tecky-Levich-Plots der ausgewählten GSCNT-Proben sind in Abbildung 39 zu sehen und zeigen lineares Verhalten mit hoher Anpassungsgüte.  $n$  ist ebenfalls für die platinbeladenen Kohlenstoffnanoröhren unabhängig von der Drehgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode. Bei der Probe ASPt092 (Pt@GSCNT<sub>rein</sub>) konnte ein  $\bar{n}$  von 3,9 und bei der Probe ASPt144 (Pt@GSCNT/[P<sub>4442</sub>][BenzPE]) ein  $\bar{n}$  von 3,7 bestimmt werden. Beide Proben weisen demnach einen 4-Elektronentransfermechanismus für die ORR auf.

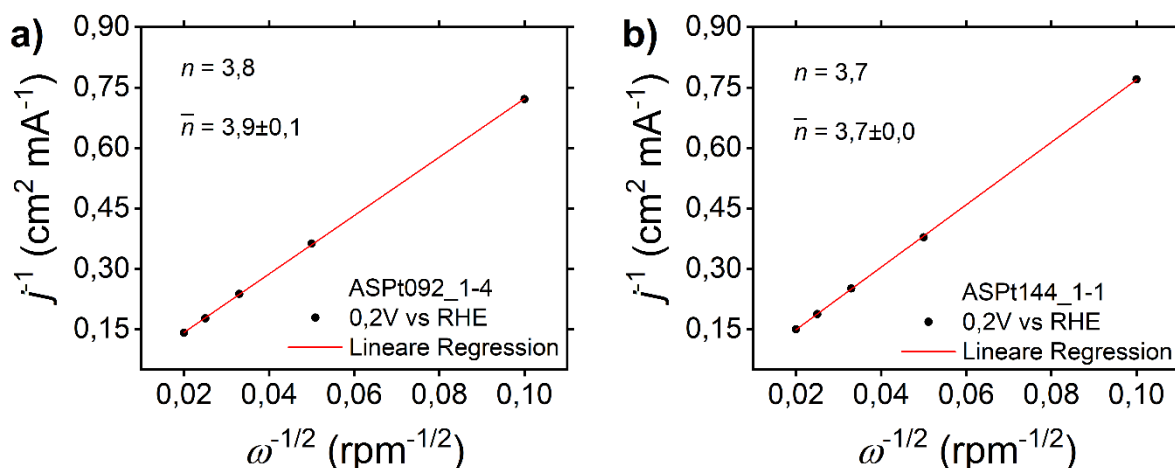


Abbildung 39: Koutecky-Levich-Plots der platinbeladenen GSCNT-Proben a) ASPt092 und b) ASPt144 mit linearer Regression und Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$  für 0,2 V sowie der durchschnittlichen Anzahl  $\bar{n}$ .

### 7.2.3 Untersuchungen zu verringerten Zielbeladungen des Platinkatalysators

In Abschnitt 3.1 wurden Ergebnisse aus der Literatur beschrieben, bei denen die Autoren XPS-Untersuchungen an phosphordotierten Kohlenstoffen durchgeführt haben. Da der verfolgte Ansatz neu ist und viele Autoren die Dupletttaufspaltung in P 2p-Spektren nicht berücksichtigen, ist der Vergleich mit Literaturwerten schwierig. Untersuchungen von Yang et al.<sup>[259]</sup> haben gezeigt, dass phosphordotierte, mesoporöse Kohlenstoffe (ohne Katalysatorpartikel) ähnliche Stromdichten besitzen, wie ein Pt/C-Katalysator mit 20 Gew.-% Platin. Zur Überprüfung, inwieweit ein ähnlicher Sachverhalt auf die im Rahmen der Arbeit hergestellten Materialien zutrifft, wurden weitere elektrochemische Untersuchungen durchgeführt.

Dafür wurden die Materialien ASCP133 CB/[P<sub>4442</sub>][DEP] und ASCP135 GSCNT/[P<sub>4442</sub>][DEP] mit geringeren Platinbeladungen versehen. Zur Beobachtung, welche Effekte eine reduzierte Platinbeladung auf die elektrochemischen Eigenschaften hat, wurden Zielbeladungen von 20 Gew.-% und 10 Gew.-% ausgewählt. Die Vorgehensweise bei der chemischen Abscheidung der Platinnanopartikel blieb unverändert, die eingesetzten Mengen an Hexachloroplatinsäurehydrat wurden entsprechend reduziert. Tabelle 26 und Tabelle 27 zeigen eine Übersicht zu den

Probenbezeichnungen und erhaltenen Ergebnissen dieser Untersuchungsreihen. Bei den Vulcan<sup>®</sup>-XC72R Kohlenstoffen ist anhand von Tabelle 28 zu erkennen, dass die gewünschten Zielbeladungen erreicht wurden. Sowohl ECSA als auch  $a_m$  aller Proben mit reduzierter Platinbeladung sind, mit Ausnahme der Probe ASPt145\_1, niedriger als für die Probe ASPt132 mit 40 Gew.-% Platin (Zielbeladung).

Tabelle 26: Übersicht zu den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen an phosphordotierten CB Vulcan<sup>®</sup>-XC72R mit verschiedenen Platinbeladungen.

Probenbezeichnung	ECSA $\pm\Delta$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$a_m\pm\Delta$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	$E_{\text{Onset}}\pm\Delta$ (mV)	$I_{\text{lim}}\pm\Delta$ (mA)
ASPt001 HISPEC <sup>®</sup> 4000	73,1 $\pm$ 0,1	25,5 $\pm$ 1,5	1.089 $\pm$ 3,0	1,025 $\pm$ 0,017
ASPt091 40% Pt@CB <sub>rein</sub>	87,0 $\pm$ 0,3	32,5 $\pm$ 6,5	1.090 $\pm$ 3,0	0,821 $\pm$ 0,183
ASPt129 40% Pt@CB <sub>blank</sub>	60,9 $\pm$ 1,6	25,4 $\pm$ 2,8	1.096 $\pm$ 1,5	1,017 $\pm$ 0,019
ASPt132 40% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	79,8 $\pm$ 11	39,9 $\pm$ 2,5	1.095 $\pm$ 0,0	1,047 $\pm$ 0,030
ASPt145_1 20% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	50,6 $\pm$ 7,9	38,7 $\pm$ 4,8	1.064 $\pm$ 3,0	1,053 $\pm$ 0,002
ASPt145_2 20% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	66,5 $\pm$ 7,9	29,1 $\pm$ 4,8	1.070 $\pm$ 3,0	1,048 $\pm$ 0,002
ASPt146_1 10% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	62,8 $\pm$ 0,1	12,6 $\pm$ 6,0	1.046 $\pm$ 4,0	1,033 $\pm$ 0,010
ASPt146_2 10% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	62,6 $\pm$ 0,1	24,7 $\pm$ 6,0	1.054 $\pm$ 4,0	1,053 $\pm$ 0,010

Eine geringere Beladung an Edelmetallkatalysator führt zu einer geringeren Anzahl aktiver Zentren. Das Resultat sind verringerte  $a_m$  und ECSAs, wie in Abbildung 40d) und Abbildung 40e) zu sehen ist. Im Gegensatz dazu kann bei den Proben mit reduzierter Platinbeladung eine signifikante Verringerung von  $E_{\text{Onset}}$  um bis zu 49 mV festgestellt werden, wie auch an den LSV-Kurven in Abbildung 40b) beobachtbar ist. Die Ergebnisse in Tabelle 26 zeigen, dass die Onset-Potentiale vom Platingehalt abhängig sind und mit diesem sinken. Das hat zur Folge, dass die Sauerstoffreduktion bei niedrigeren Potentialen limitiert wird. Die massenlimitierenden Ströme  $I_{\text{lim}}$  zeigen für die Proben mit 20 Gew.-% Zielbeladung Platin ähnliche  $I_{\text{lim}}$  wie für die Probe mit 40 Gew.-% Zielbeladung. Erst eine Reduzierung der Zielbeladung auf 10 Gew.-% Platin verringert  $I_{\text{lim}}$  für die Probe ASPt146\_1 um 0,014 mA. Weiterhin zeigt sich in Abbildung 40c), dass die Proben mit einer Zielbeladung von 20 Gew.-% und 10 Gew.-% Platin sehr hohe Ströme bezogen auf ihren Platingehalt besitzen. So erhöhte sich die jeweiligen Ströme von

-55,6 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> (Zielbeladung 40 Gew.-% Platin) über -89,8 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> (Zielbeladung 20 Gew.-% Platin) zu -142,2 mA mg<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> (Zielbeladung 10 Gew.-% Platin).

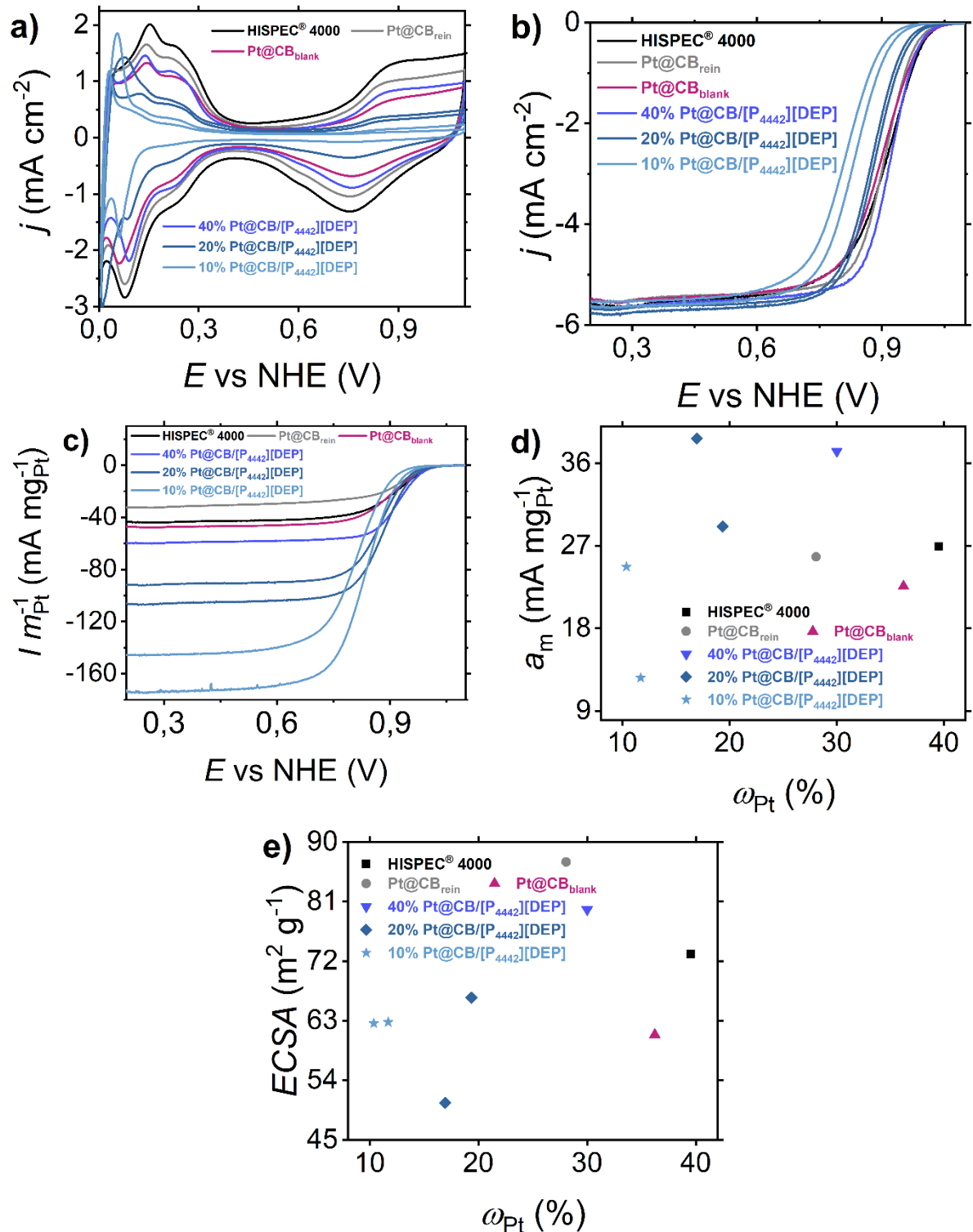


Abbildung 40: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen, phosphordotierten Vulcan®-XC72R-Kohlenstoffen bei reduzierten Zielbeladungen von 40 Gew.-% auf 20 Gew.-% und 10 Gew.-% Platin; a) Gesamtzyklovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschubdiagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.

Tabelle 27 zeigt die Ergebnisse zu den Untersuchungen an GSCNT Kohlenstoffnanoröhren. Die ECSA verändert sich, im Vergleich zur Probe ASPt134 ( $48,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) mit 40 Gew.-% Zielbeladung ausschließlich für die Probe ASPt147\_1 (Zielbeladung 20 Gew.-%) auf  $72,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Für alle anderen Proben weisen die ECSAs Veränderungen von  $1,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf und erhöhen sich bei drei von vier Proben. Die  $a_m$  erhöhen sich bei verringerter Platinbeladung von  $31,4 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (Zielbeladung 40 Gew.-%) auf bis zu  $58,6 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  (Zielbeladung 10 Gew.-%). An Abbildung 41d) kann beobachtet werden, wie die  $a_m$  um jeweils  $9 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  erhöht wird, wenn der Platingehalt jeweils um 10 Gew.-% sinkt.

Tabelle 27: Übersicht zu den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen an phosphordotierten GSCNT Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen Platinbeladungen.

Probenbezeichnungen	ECSA $\pm\Delta$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$a_m\pm\Delta$ ( $\text{mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ )	$E_{\text{Onset}}\pm\Delta$ (mV)	$I_{\text{lim}}\pm\Delta$ (mA)
ASPt001 HISPEC <sup>®</sup> 4000	73,1 $\pm$ 0,1	25,5 $\pm$ 1,5	1.089 $\pm$ 3,0	1,025 $\pm$ 0,017
ASPt092 Pt@GSCNT <sub>rein</sub>	26,3 $\pm$ 0,4	19,4 $\pm$ 0,1	1.091 $\pm$ 0,5	0,941 $\pm$ 0,031
ASPt130 Pt@GSCNT <sub>blank</sub>	38,1 $\pm$ 2,2	26,4 $\pm$ 1,6	1.086 $\pm$ 1,5	0,843 $\pm$ 0,019
ASPt134 40% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	52,2 $\pm$ 4,1	30,0 $\pm$ 1,4	1.087 $\pm$ 3,0	0,910 $\pm$ 0,096
ASPt147_1 20% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	72,9 $\pm$ 11,8	40,5 $\pm$ 0,8	1.087 $\pm$ 0,0	0,972 $\pm$ 0,005
ASPt147_2 20% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	49,3 $\pm$ 11,8	38,9 $\pm$ 0,8	1.087 $\pm$ 0,0	0,982 $\pm$ 0,005
ASPt148_1 10% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	46,3 $\pm$ 1,6	58,6 $\pm$ 10,5	1.054 $\pm$ 1,0	0,993 $\pm$ 0,018
ASPt148_2 10% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	49,5 $\pm$ 1,6	37,7 $\pm$ 10,5	1.056 $\pm$ 1,0	1,028 $\pm$ 0,018

Wie bereits bei den Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Kohlenstoffen mit reduzierter Platinbeladung zu beobachten war, verringern sich auch bei den Kohlenstoffnanoröhren die  $E_{\text{Onset}}$ , wenn die Platinbeladung reduziert wird. Allerdings zeigt sich eine Veränderung erst bei Zielbeladungen von 10 Gew.-% Platin (1.054 mV), wohingegen an Proben mit Zielbeladungen von 40 Gew.-% und 20 Gew.-% Onset-Potentiale von 1.087 mV nachweisbar waren. Das entspricht einer Verringerung von bis zu 33 mV, die in Abbildung 41b) und Abbildung 41c) zu sehen ist. Wie bei den CB-Proben in Abbildung 40c) zeigen die GSCNT-Proben mit reduzierter Platinbeladung ebenfalls erhöhte Ströme in Bezug auf den Platingehalt. Die Ströme pro Platinmasse erhöhen sich von  $-45,6 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  für die unbehandelte Probe Pt@GSCNT<sub>rein</sub> auf  $-55,9 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ,  $-89,8 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  und  $-142,9 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$  für phosphordotierte Proben mit Zielbeladungen von jeweils 40 Gew.-%, 20 Gew.-% und 10 Gew.-%. Außerdem besitzen die phosphordotierten

Proben mit geringerer Zielbeladung Platin größere  $I_{lim}$  als die Proben mit 40 Gew.-% Zielbeladung. Das bedeutet, dass eine Limitierung erst bei größeren Strömen erfolgt und die Reaktion weniger gehemmt ist.

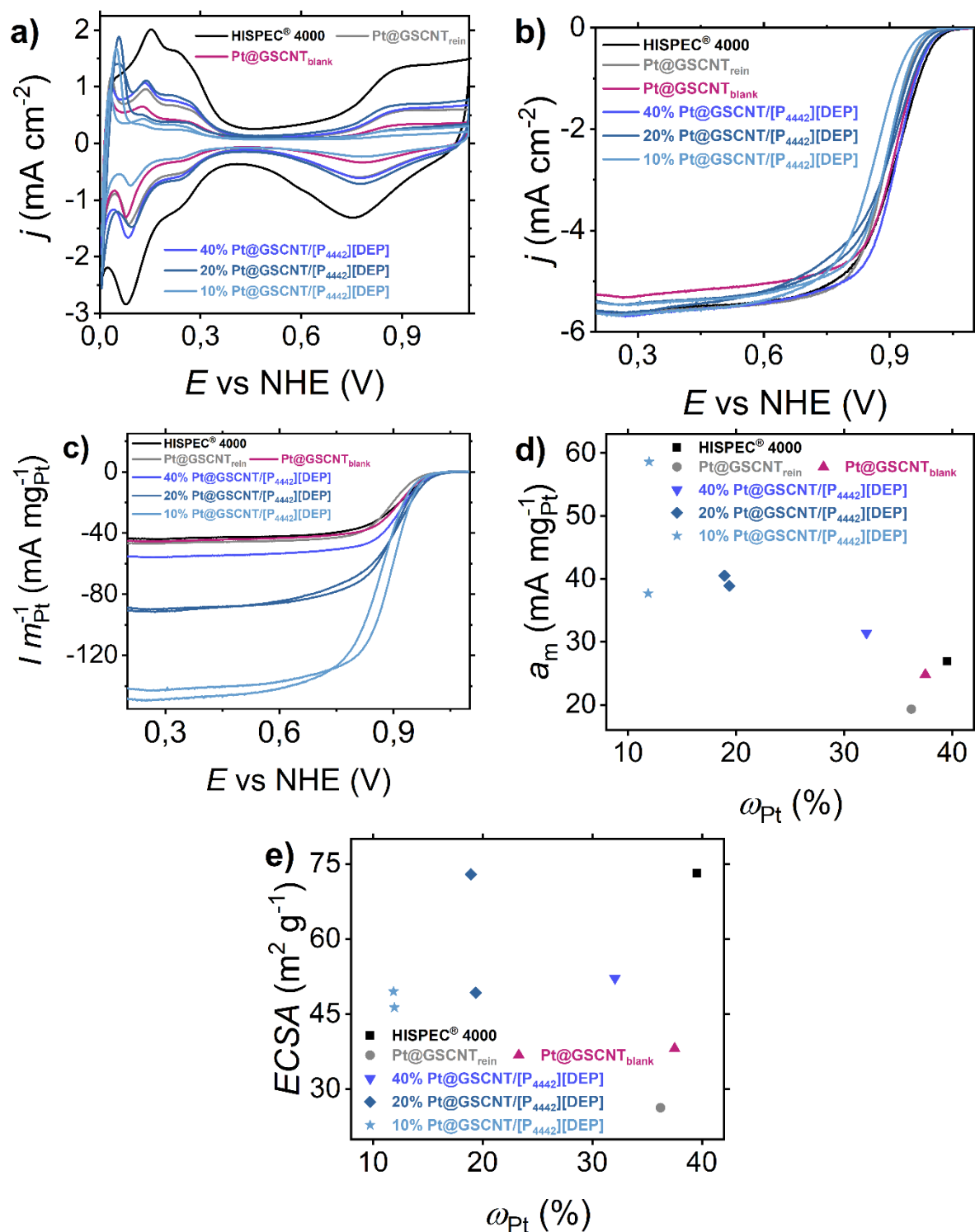


Abbildung 41: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen, phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren bei reduzierten Zielbeladungen von 40 Gew.-% auf 20 Gew.-% und 10 Gew.-% Platin; a) Gesamt-cyclovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschubdiagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.



Um zu überprüfen, welche Auswirkung die Verringerung der Platinbeladung auf den Elektronentransfermechanismus hat, wurde auch für die Proben mit reduzierter Katalysatorbeladung eine Auswertung nach den Koutecky-Levich-Plots<sup>[101]</sup> durchgeführt. Diese sind mit der durchschnittlichen Anzahl übertragener Elektronen  $\bar{n}$  in Abbildung 42 dargestellt und die Gesamtergebnisse in Tabelle 28 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden die Proben mit 40 Gew.-% Zielbeladung Platin ebenfalls untersucht. Wie zu sehen ist, weisen alle sechs Proben lineares Verhalten im Koutecky-Levich-Plot auf. Die Anzahl der übertragenen Elektronen  $\bar{n}$  ist auch für Proben mit geringerer Platinbeladung unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega$  der Elektrode. Die Messwerte sowie Daten der linearen Regression sind in Tabelle 59 und Tabelle 60 zu finden. Die ermittelten  $\bar{n}$  unterscheiden sich innerhalb der Kohlenstoffsubstrate um 0,1 Elektronen. Anhand der Ergebnisse hat die Reduzierung der Platinbeladung keinen Einfluss auf die Anzahl der Elektronen, die bei der ORR übertragen werden. Die Anwesenheit von Platinnanopartikeln führt, auch bei Beladungen von 10 Gew.-% Platin, zu einem 4-Elektronentransfermechanismus für die ORR.

Tabelle 28: Übersicht zu den elektrochemischen Ergebnissen phosphordotierter Proben von Vulcan<sup>®</sup>-XC72R und Kohlenstoffnanoröhren zu reduzierten Platinbeladungen.

Bezeichnungen	ECSA $\pm\Delta$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$m_{\text{Pt}}$ (%)	$\bar{n}\pm\Delta$ ( )
ASPt132 40% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	79,8 $\pm$ 11	30,0	3,8 $\pm$ 0,1
ASPt134 40% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	52,2 $\pm$ 4,1	32,1	3,8 $\pm$ 0,1
ASPt145_2 20% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	66,5 $\pm$ 7,9	19,4	3,9 $\pm$ 0,1
ASPt146_2 10% Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	62,6 $\pm$ 0,1	10,4	3,8 $\pm$ 0,1
ASPt147_2 20% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	49,3 $\pm$ 11,8	19,4	3,7 $\pm$ 0,0
ASPt148_2 10% Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	49,5 $\pm$ 1,6	11,9	3,7 $\pm$ 0,0

In der Literatur<sup>[260–262]</sup> sind verschiedene Schilderungen zu Untersuchungen mit verringerten Platinbeladungen zu finden. Honji et al.<sup>[260]</sup> berichteten, dass bei chemischer Abscheidung von Platin unter Verwendung von Methanol als Reduktionsreagenz die eingesetzte Platinmenge (und damit auch der resultierende Gehalt) einen signifikanten Einfluss auf die Anzahl der Partikel pro Cluster haben. Die Autoren<sup>[260]</sup> zeigten, dass bei einer Platinbeladung von 5 Gew.-% ca. 2 bis 5 Partikel in einem Cluster zu finden sind. Im Vergleich dazu erhöhte sich bei einer Beladung von 15 Gew.-% Platin die Anzahl auf ca. 8 bis 12 Partikel pro Cluster. Je größer die Cluster, desto geringer ist die Aktivität. Die Partikelgrößen scheinen keinem solch direkten Zusammenhang zu unterliegen, zeigten bei den Ergebnissen der Autoren jedoch eine Erhöhung von 38 Å zu 48 Å (von 5 Gew.-% auf 15 Gew.-% Platin). Diesen Schilderungen folgend könnte

sich ein ähnlicher Sachverhalt auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit anwenden. Die massenspezifische Aktivität konnte nachweislich bei Proben mit verringerter Platinbeladung erhöht werden, was auf kleinere Partikelgrößen und Partikelcluster zurückzuführen sein könnte.

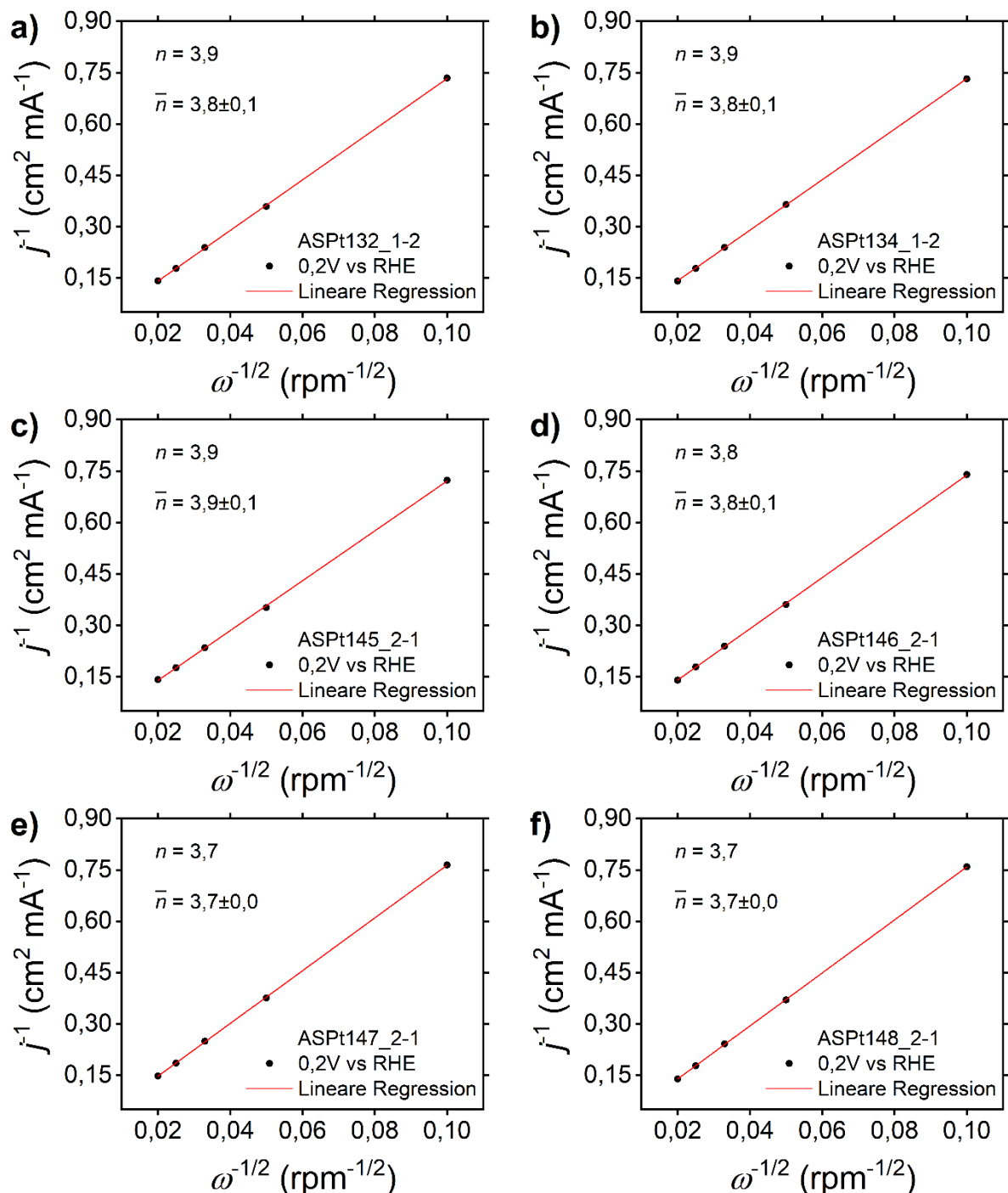


Abbildung 42: Koutecky-Levich-Plots der Proben a) ASPt132, b) ASPt134, c) ASPt145, d) ASPt146, e) ASPt147 und f) ASPt148 mit linearer Regression und Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$  für 0,2 V sowie der durchschnittlichen Anzahl  $\bar{n}$ .

Die Autoren um Gazdzicki et al.<sup>[261]</sup> konnten bei ihren Untersuchungen an Brennstoffzellen nachweisen, dass niedrigere Platinbeladungen von 0,15 mg cm<sup>-2</sup> an Kathoden zu höheren Spannungsverlusten führen als eine höhere Beladung von 0,4 mg cm<sup>-2</sup>. Die Autoren konnten ebenfalls feststellen, dass höhere Stromdichten in den Zellen die Spannungsverluste erhöhen. Die

Beobachtung gründeten auf den Aussagen von Arisetty et al.<sup>[262]</sup>. Hohe Spannungsverluste bei niedrigeren Platinbeladungen sind auf erhöhte Massentransportwiderstände zurückzuführen und nicht auf verringerte ECSAs. Die Autoren<sup>[262]</sup> zeigten weiterhin, dass die Zellsysteme mit niedrigeren Platinbeladungen zu größeren relativen Verlusten der ECSA tendieren, als Zellsysteme mit hohen Platinbeladungen. Eine Reduktion der Platinmenge kann aus kostengründen sinnvoll erscheinen, erfordert jedoch intensive Untersuchungen zu Lebenszyklen der jeweiligen Zell- und Anwendungssysteme.

### **7.3 Weitere Untersuchungen zu platinbeladenen Kohlenstoffen der Phase 3**

Eine weitere Beurteilung, ob eine Phosphordotierung durch Imprägnierung mit Ionischer Flüssigkeit positive Einflüsse auf elektrochemische Prozesse hat, ist die Größe und Verteilung von Edelmetallnanopartikeln. Zhu et al.<sup>[138]</sup> postulierten, dass P- und P,N-Spezies als eine Art Anker für Platinnanopartikel dienen können, welche homogene Verteilungen und höhere Stabilitäten des Katalysators ermöglicht.

#### **7.3.1 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)**

Durch TEM-Aufnahmen platinbeladener Proben kann abgeschätzt werden, ob die Anwesenheit von Phosphorspezies auf der Oberfläche der Kohlenstoffträgermaterialien die Bildung kleinerer Nanopartikel begünstigt. Abbildung 43, Abbildung 44 und Abbildung 45 zeigen jeweils TEM-Aufnahmen von platinbeladenen CB Vulcan<sup>®</sup>-XC72R und GSCNT Kohlenstoffnanoröhren sowie ihre Partikelgrößenverteilung aus 50 Größenbestimmungen. Die Proben sind sowohl unbehandelt als auch mit Ionischer Flüssigkeit imprägniert und pyrolysiert worden. Abbildung 43a) und Abbildung 43b) zeigen platinbeladenes, unbehandeltes ASPt091 Pt@CB<sub>rein</sub>. In Abbildung 43a) ist im unteren linken Quadranten der Aufnahme eine leere Fläche zu sehen, an der keine Platinnanopartikel auf Kohlenstoffoberfläche abgeschieden wurden. Eine große Ansammlung von Partikeln, an denen kein Edelmetallkatalysator vorhanden ist, verringert die Anzahl aktiver Zentren im Dreiphasengebiet und ist von Nachteil im industriellen Einsatz. Die Platinnanopartikel in Abbildung 43a) und Abbildung 43b) sind abgesehen von der beschriebenen Leerfläche weitestgehend homogen verteilt. Abbildung 43c) bis Abbildung 43e) zeigen TEM-Aufnahmen der phosphordotierten Probe ASPt137 Pt@CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE], welche unter allen untersuchten CB-Proben die vielversprechendsten Ergebnisse in Bezug auf die massenspezifische Aktivität zeigt. An den Abbildungen ist eindeutig zu erkennen, dass die Platinnanopartikel sowohl homogen als auch fein verteilt sind.

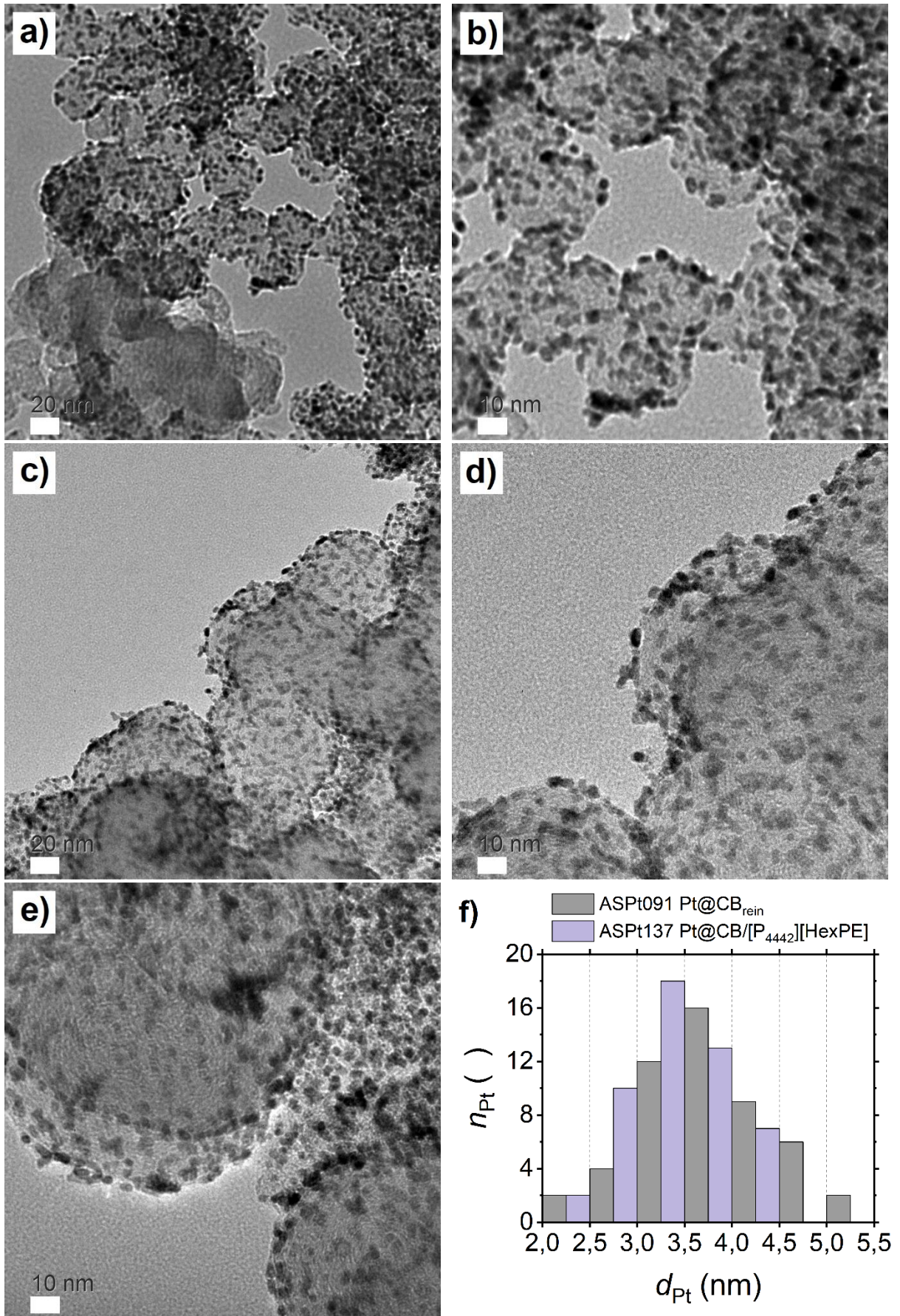


Abbildung 43: Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an ausgewählten, platinbeladenen Vulcan<sup>®</sup>-XC72R Proben; a) + b) unbehandelt, Probe ASPt091 und c) bis e) phosphordotiertes, Probe ASPt137 Pt@CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE]; f) Partikelgrößenverteilung aus 50 Größenbestimmungen von ASPt091 (grau) und ASPt137 (lavendel).

Abbildung 43f) zeigt die mittlere Partikelgrößenverteilung aus 50 Größenbestimmungen. Die Partikeldurchmesser  $d_{Pt}$  wurden mit der Software *ImageJ*<sup>[263]</sup> bestimmt, in 0,5 nm Schritten kategorisiert und als Anzahl der Platinpartikel  $n_{Pt}$  zusammengefasst. Die Rohdaten sind in Tabelle 65 und Tabelle 66 zu finden. Die gemessenen Nanopartikel besitzen Partikelgrößen zwischen 2,5 nm und 5,5 nm, mit der rößten Verteilung im Bereich zwischen ca. 3,0 nm bis 4,0 nm. Die Auftragung der ermittelten Partikelgrößen in Abbildung 43f) zeigt außerdem, dass die phosphordotierte Probe ASPt137 Pt@CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE] durchschnittlich eine um 0,5 nm bis 1,0 nm niedrigere Partikelgrößenverteilung besitzt, als die phosphorfreien Probe ASPt091. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass Phosphorspezies in den phosphorhaltigen Kohlenstoffschichten auf den Substraten als ein Anker für Platinnanopartikel wirken und dadurch eine homogene Partikelverteilung bei kleineren Partikelgrößen fördert.<sup>[138]</sup>

Abbildung 44 zeigt die TEM-Aufnahmen von platinbeladenen GSCNT Kohlenstoffnanoröhren. Abbildung 44a) und Abbildung 44b) zeigen unbehandelte Nanoröhrchen Pt@GSCNT<sub>rein</sub>, Abbildung 44c) bis Abbildung 44f) die phosphordotierte Probe Pt@GSCNT/[P<sub>4442</sub>][BenzPE]. Aus Abbildung 44a) und Abbildung 44b) zeigt sich am entzerrten Knäuel, dass die Platinnanopartikel weitestgehend homogen verteilt sind und lediglich an einigen Stellen zu Clusterverbänden zusammen geschlossen sind. Im Vergleich zum unbehandelten Vulcan<sup>®</sup>-XC72R sind beim unbehandelten Kohlenstoffnanoröhren ausschließlich kleine Leerstellen zu entdecken. Wie unteren rechten Quadranten in Abbildung 44b) zu sehen ist, wurden keine Platinnanopartikel in den entsprechenden Arealen abgeschieden. Die Aufnahmen in Abbildung 44c) bis Abbildung 44e) zeigen eine heterogenere Verteilung der Platinnanopartikel. Besonders deutlich ist dies in den einzelnen Strängen zu sehen, der die beiden Knäuel miteinander verbindet. Dort existieren viele Leerstellen und die Nanopartikel scheinen eher Clusterverbände zu bilden. Wie an dem in Abbildung 44c) und Abbildung 44e) dargestellten Knäuel zu sehen ist, sind vornehmlich an den Rändern des Knäuels leere Areale zu beobachten. Außerdem zeigen sich in unmittelbarer Umgebung zu diesen Arealen Clusterverbände der Katalysatorpartikel. Auch im Knäuel des oberen linken Quadranten der Abbildung 44d) sind sowohl Clusterbildung als auch Leerstellen zu beobachten. Die Aufnahme in Abbildung 44e) zeigt die Spitze des Knäuels aus Abbildung 44d). Auch hier ist in der Bildmitte ein Clusterverband zusehen sowie darum verteilt vereinzelte Platinnanopartikel mit Leerstellen.

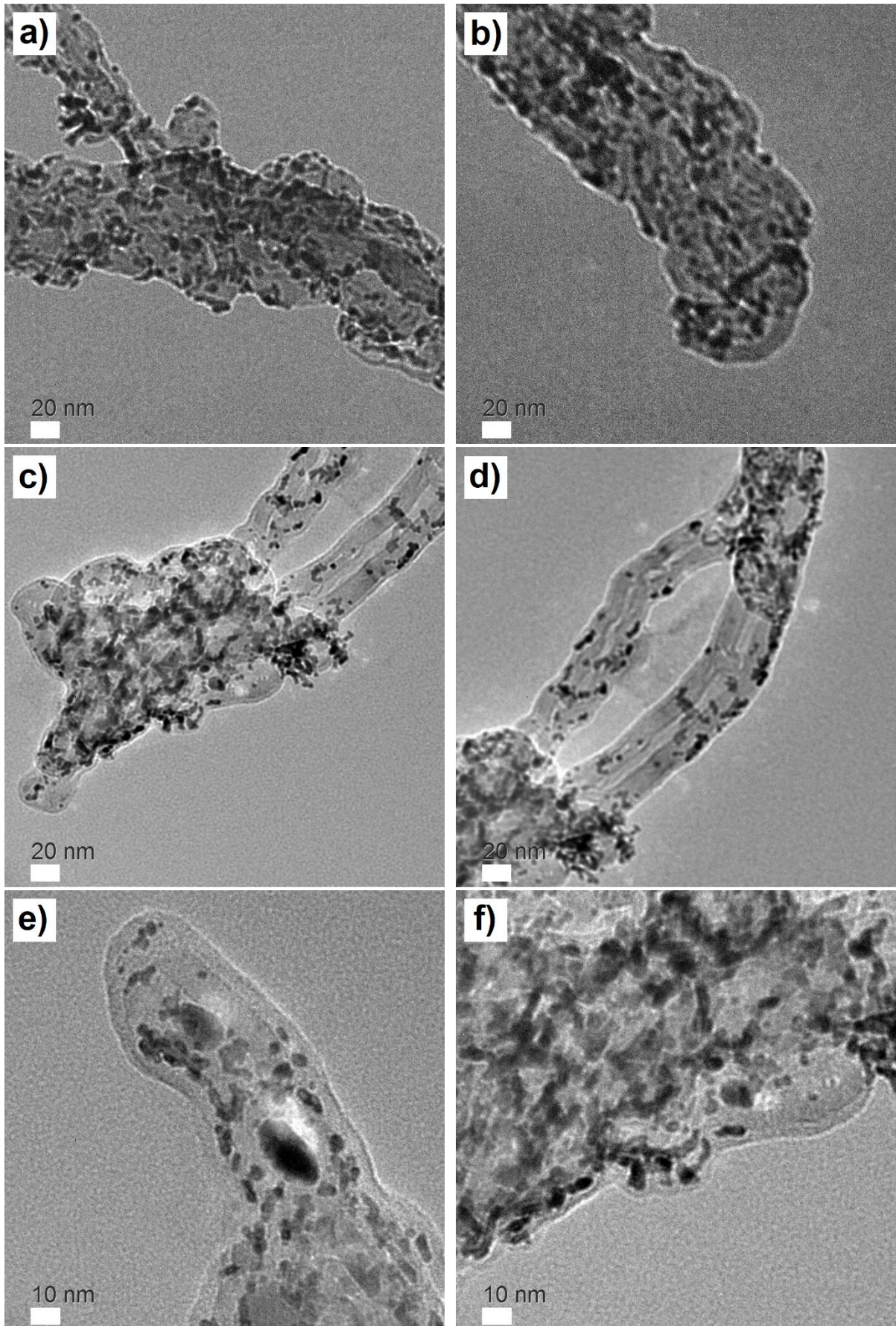


Abbildung 44: Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung (Transmission) an ausgewählten GSCNT Proben; a) + b) unbehandelte GSCNT Kohlenstoffnanoröhrchen, Probe ASPt092 und c) bis f) phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhrchen Pt@GSCNT/[P<sub>4442</sub>][BenzPE], Probe ASPt144.

Abbildung 45 zeigt die Partikelgrößenverteilung aus 50 Größenmessungen für die Proben ASPt092 Pt@GSCNT<sub>rein</sub> und ASPt144 Pt@GSCNT/[P<sub>4442</sub>][BenzPE]. Die Partikelgrößenverteilung der GSCNT-Proben ist im Vergleich zur Verteilung der CB-Proben in Abbildung 43f) sehr breit gefächert ist und reicht von 2,5 nm bis 13,5 nm. Die durchschnittlichen Partikelgrößenverteilung für die beiden GSCNT-Proben liegen zwischen 6,0 nm und 8,5 nm (ASPt092) sowie zwischen 3,5 nm und 6,0 nm (ASPt144). Hier kann der gleiche Trend wie in Abbildung 43f) beobachtet werden. Die phosphordotierte Probe besitzt durchschnittlich kleinere Partikelgrößen und eine geringere sowie engere Partikelgrößenverteilung als die phosphorfremie Probe.

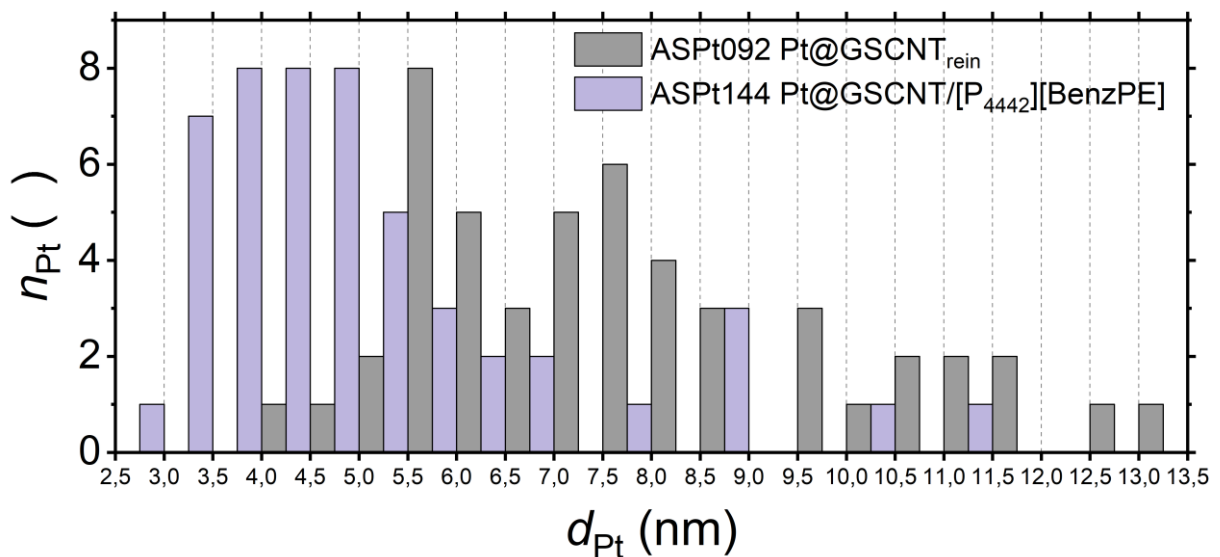


Abbildung 45: Partikelgrößenverteilung aus 50 Größenbestimmungen von Abbildung 44b) und Abbildung 44f) für die platinbeladenen GSCNT-Proben ASPt092 (grau) und ASPt144 (lavendel).

Wu et al.<sup>[179]</sup> beobachteten ein ähnliches Phänomen für ihre oberflächenmodifizierten, stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren (N-CNT), die mit einem PtRu-Katalysator beladen wurden. Die Katalysatorpartikel auf den stickstofffreien CNT besitzen Partikelgrößen zwischen 2 nm und 9 nm und weisen, wie in Abbildung 44d), Leerstellen auf. Die N-CNT hingegen besitzen Partikelgrößen zwischen 1,0 nm und 2,8 nm, bei sehr homogen verteilten Partikeln ohne Leerstellen. Die Autoren<sup>[179]</sup> gaben an, dass die PtRu-Nanopartikel vornehmlich an den Defekten und Funktionalisierungen der Heteroatomdotierung abgeschieden und dort immobilisiert werden. Das Resultat ist eine homogene Verteilung der Nanopartikel bei gleichzeitig kleineren Partikelgrößen und weniger Agglomeraten.

Unter Beurteilung der vorliegenden Aufnahmen und Partikelgrößenverteilungen kann für die GSCNT Kohlenstoffnanoröhren die Schlussfolgerung getroffen werden, dass eine Phosphordotierung mit der Ionischen Flüssigkeit [P<sub>4442</sub>][BenzPE] zur Erhöhung der Aktivität führt, aber gleichzeitig Einbußen bei der homogenen Verteilung der Platinnanopartikel auftreten. Diese

Beobachtung steht dem bei CB Vulcan<sup>®</sup>-XC72R beobachtbare Trend entgegen. Die grundsätzlichen Morphologie und Struktur der Kohlenstoffe könnte damit im Zusammenhang stehen. CB sind nanoskalige Kügelchen mit einer BET-Oberfläche von ca. 240 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, wohingegen die GSCNT mikroskalige Fäden mit einer BET-Oberfläche von 67,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> sind. Die gewählte Methode zur chemischen Abscheidung scheint besser auf phosphorfunktionalen Vulcan<sup>®</sup>-XC72R zu funktionieren, als auf phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren. Außerdem bewirkt eine Abscheidung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf den Substraten vor Abscheidung der Platinnanoüpartikel eine Reduzierung der durchschnittlichen Partikelgrößenverteilung.

Die Einflussfaktoren auf die Bildung von Platinnanopartikel sind vielfältig. In der Literatur wurden bisher ähnliche Verfahren angewendet, bei denen die Oberflächen von Vulcan<sup>®</sup>-Rußen<sup>[264,265]</sup> und Kohlenstoffnanoröhrchen<sup>[266,267]</sup> chemisch modifiziert wurden. Fang et al.<sup>[264]</sup> nutzten die harnstoffunterstützte Abscheidung mittels Ethylenglykol und konnte folgende Sachverhalt aufdecken. Wenn größere Mengen Harnstoff bei der Abscheidung verwendet werden, führt das zu kleineren Platinnanopartikeln, die homogener auf der Kohlenstoffoberfläche verteilt sind. Die Autoren gaben an, dass die Beobachtung vorrangig durch zwei Faktoren bestimmt wurde. Erstens die sterische Kontraktion aufgrund der Substitution von H<sub>2</sub>O bzw. Cl<sup>-</sup> im Komplex [PtCl<sub>6- $\chi$</sub> (H<sub>2</sub>O) <sub>$\chi$</sub> ]<sup>(2- $\chi$ )<sup>-</sup> durch OH<sup>-</sup>, welches einen kleineren Ionenradius besitzt als H<sub>2</sub>O bzw. Cl<sup>-</sup>. Zweitens elektrostatische Ladungseffekte aufgrund der geschilderten Substitution, bei der sich die Gesamtladung des Komplexes in Abhängigkeit seiner komplexierten Ionen oder Moleküle ändert. Die Untersuchungen von Fang et al.<sup>[264]</sup> zeigen, dass verschiedene Faktoren während der chemischen Abscheidung von Edelmetallkatalysatoren sowohl Partikelgröße als auch -verteilung beeinflussen.</sup>

Xu et al.<sup>[267]</sup> untersuchten Kohlenstoffnanoröhren, indem sie vor der Abscheidung von Platinnanopartikeln (über eine Wasserstoffperoxidroute) die Kohlenstoffe einer Funktionalisierung unterzogen. Die Autoren fanden heraus, dass eine Vorbehandlung mit einer Mischung aus 67%-iger HNO<sub>3</sub> und 60%-iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> signifikanten Einfluss auf die Größe der Platinnanopartikeln hat. Die Autoren zeigten, dass bis zu einer Zeit von 120 min die Partikel in einem Bereich von ca. 2 nm bis 5 nm liegen, wohingegen eine Vorbehandlungszeit von 240 min zu Partikelgrößen zwischen 5 nm und 10 nm führt. Als Grund für diese Beobachtung gaben die Autoren an, dass höhere Behandlungszeiten mit Säuren die Oxidation der Kohlenstoffnanoröhren erhöht. In den ersten Phasen wurden weniger aktive Zentren auf den CNTs funktionalisiert. Erst mit steigender Behandlungsdauer auf 60 min und 120 min konnten, entsprechend der TEM-Aufnahmen, eine



ausreichende Anzahl funktionalisierter Stellen erreicht werden, um homogene Platinnanopartikel mit Durchmessern von 2 nm bis 5 nm zu erzielen. Längere Behandlungszeiten führten zu großen Nanopartikeln, was nicht gewünscht ist.

Die Ergebnisse aus den Literaturen<sup>[264–267]</sup> liefern Hinweise auf die in der Arbeit zu sehenden Ergebnisse. Eine Phosphorfunktionalisierung mittels Imprägnierung und Pyrolyse von Ionischen Flüssigkeiten kann in ähnlicher Weise als eine Oberflächenmodifizierung angesehen werden und ähnliche Einflüsse auf Partikelgröße und ihrer –verteilung haben.

### 7.3.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur weiteren Überprüfung der Platinnanopartikel wurden Röntgenbeugungsexperimente mittels Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) an vier platinbeladenen Proben durchgeführt. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Alle vier untersuchten Proben zeigen metallisches, nanokristallines Platin im Beugungsdiagramm als dominante Phase. Elementarer, nanokristalliner Kohlenstoff wurde als Graphit C-2H (ICSD-Nr. 76767,  $P6_3/mmc$ ) festgelegt und war ebenfalls erkennbar, insbesondere durch die Beugungsreflexe bei ca.  $26^\circ 2\theta$ . Aufgrund der breiten und relativ starken Reflexe des dominanten Platins und der Reflexüberlagerung der schwächeren Kohlenstoffreflexe konnte die korrekte Struktur des Kohlenstoffes nicht festgelegt werden und wurde als Graphit C-2H parametrisiert. Weiterhin konnten sehr schwache und sehr schmale Reflexe einer weiteren Phase „NP1“ identifiziert werden, wobei der Phasenanteil bei allen Proben bei weniger als 1% liegt. Diese Phase, mit den ausgeprägtesten Reflexen bei  $9,5^\circ 2\theta$  und  $28,7^\circ 2\theta$ , konnten keiner bekannten Phase zuverlässig zugeordnet werden. Auch die Zuordnung einer weiteren Phase „NP2“ konnte nicht erfolgen. Diese (002) Phase ist kristallin und hat in der Rietveld-Verfeinerung bei  $52^\circ 2\theta$  sowie  $53^\circ 2\theta$  schwache Reflexe. Da die beiden Phasen für die Problemstellung eine sehr untergeordnete Rolle spielen, wurde auf nähere Untersuchungen verzichtet.

Entsprechend der Auswertung durch Dr. Haberkorn an der Universität des Saarlandes wurden die Kristallitgrößen aus den integralen Linienbreiten abgeleitet und die Werte in Tabelle 29 dargestellt. Die aus der Platinphase ermittelten Kristallitgrößen  $L_{vol}$  decken sich im Trend mit den Partikelgrößenmessungen aus Abschnitt 7.3.1, bei denen die Partikelgrößen an den Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Proben im Durchschnitt geringer waren als an den Kohlenstoffnanoröhren. Bei der Kohlenstoffphase hat der (002)-Reflex den dominantesten Einfluss auf den Wert der Kristallitgrößen. Bei Betrachtung der Linienbreite des (002)-Reflexes ist zu sehen, dass die CB-basierten Proben ASPT091 und ASPT137 eine deutlich stärkere Verbreiterung der Linie besitzen als die GSCNT-basierten Proben ASPT092 und ASPT144. Für die CB-Proben entspricht das

Werten von 0,9 nm bzw. 5,5 nm. Eine Kristallitgröße von 0,9 nm ist nahe am amorphen Graphenzustand von Kohlenstoff und entspricht ca. drei Stapelschichten der Stapelrichtung c. Da Graphen in allen drei Stapelrichtungen hochgeordnet ist, müssten die beiden anderen Stapelrichtungen ebenfalls berücksichtigt werden. Dafür liegen allerdings nicht genügend Reflexe vor. Die Kohlenstoffnanoröhren zeigen für die Kohlenstoffphase kleinere Kristallite und auch kleinere Kristallitgrößen in der Platinphase, was darauf hindeutet, dass die Nanoröhren nach der Pyrolyse graphitisch geworden sind.

Tabelle 29: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung an platinbeladenen Vulcan<sup>®</sup>-XC72R CB (ASPt091 und ASPt137) und Kohlenstoffnanoröhren GSCNT (ASPt092 und ASPt144).

Phase	Parameter	ASPt091	ASPt092	ASPt137	ASPt144
<b>Pt</b>	$L_{\text{vol}}$ (nm)	2,2	2,6	2,1	2,7
	$\omega$ (wt.-%)	51,4	53,0	48,6	54,7
	$a$ (Å)	3,93	3,92	3,93	3,92
<b>C-2H</b>	$L_{\text{vol}}$ (nm)	1,0	5,5	0,9	5,5
	$\omega$ (wt.-%)	48,6	47,0	51,4	46,3
	$a$ (Å)	7,2	6,84	7,17	6,84

Abbildung 46 zeigt exemplarisch die Rietveld-Verfeinerung an der Probe ASPt092. Platin liegt im Cu-Strukturtyp mit einer kubisch-dichtesten Packung der Platinatome vor, wie es auch in der Literatur bekannt ist.<sup>[257,258]</sup> Auffällig ist, dass die Maximumsintensität des (200)-Reflexes im Fit höher ist als in den Messdaten, dafür aber die Linienbreite ausgeprägter ist. Dr. Haberkorn versuchte mit dem von ihm erstellten Programm FormFit eine detailliertere Realbauanalyse zu erreichen. Ein dazugehöriger Screenshot ist in Abbildung 47 zu finden. Bei der Aufnahme handelt es sich nicht um eine Rietveld-Verfeinerung, sondern um eine Zerlegung des Beugungsdiagrammes (wppf, whole powder pattern fitting) über einen sogenannten Pawley-Fit. Darüber ist eine sehr gute Anpassung des (111)-(200)-Reflex-Dupletts erreichbar gewesen. Die Anpassung ergab einen Stapelfehler als Ursache der stärkeren Verbreiterung des (200)-Reflexes. Dazu konnte eine Kristallitgröße von  $D_{\text{vol}} = 4,9$  nm bei einer Spaltenlänge von  $L_{\text{vol}} = 3,7$  nm ermittelt werden. Außerdem ergab sich eine Stapelfehlerwahrscheinlichkeit von ca. 5% pro Netzebene. Die vom Programm FormFit genutzte Methode, die zur Modellierung des Einflusses von Stapelfehlern verwendet wird, beruht auf den Theorien von Warren<sup>[268]</sup>.

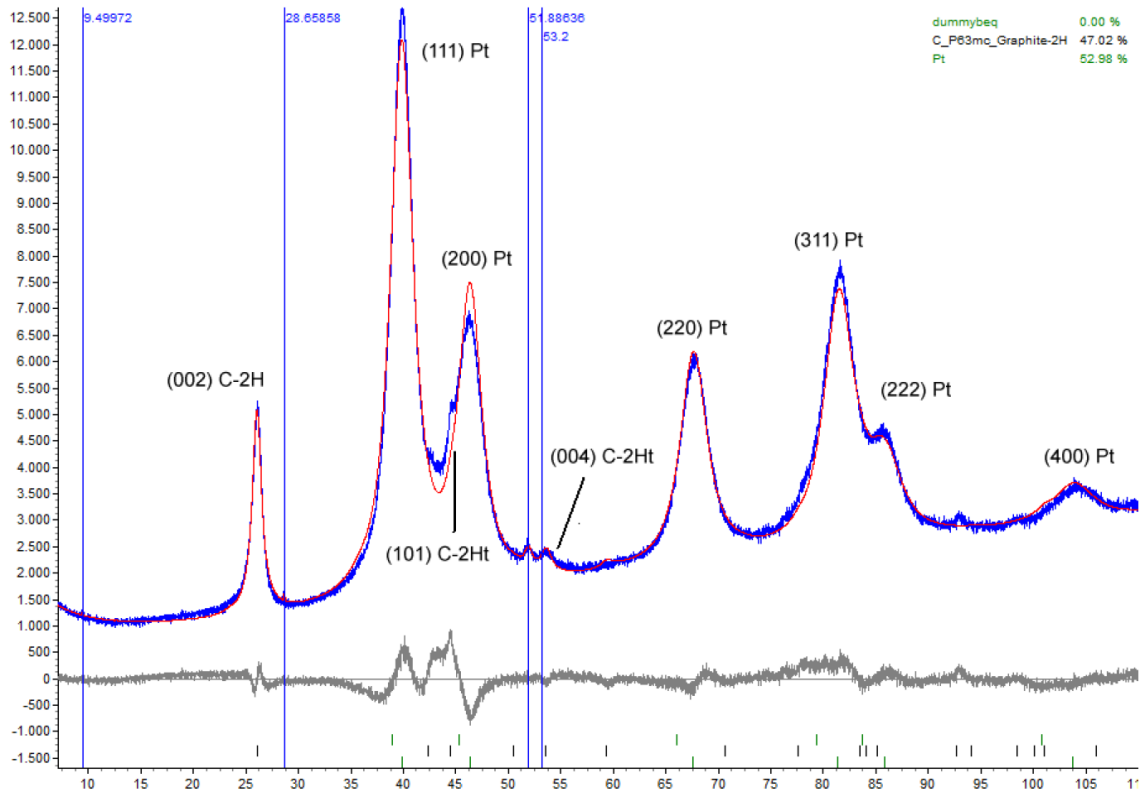


Abbildung 46: Ausschnitt aus der Rietveld-Verfeinerung der Probe ASPt092. Messdaten (blau), Fit (rot) und Differenzkurve (grau) inklusive hkl-Marker und ergänzter Indizierung einiger Reflexe; Programm Topas 5.0.

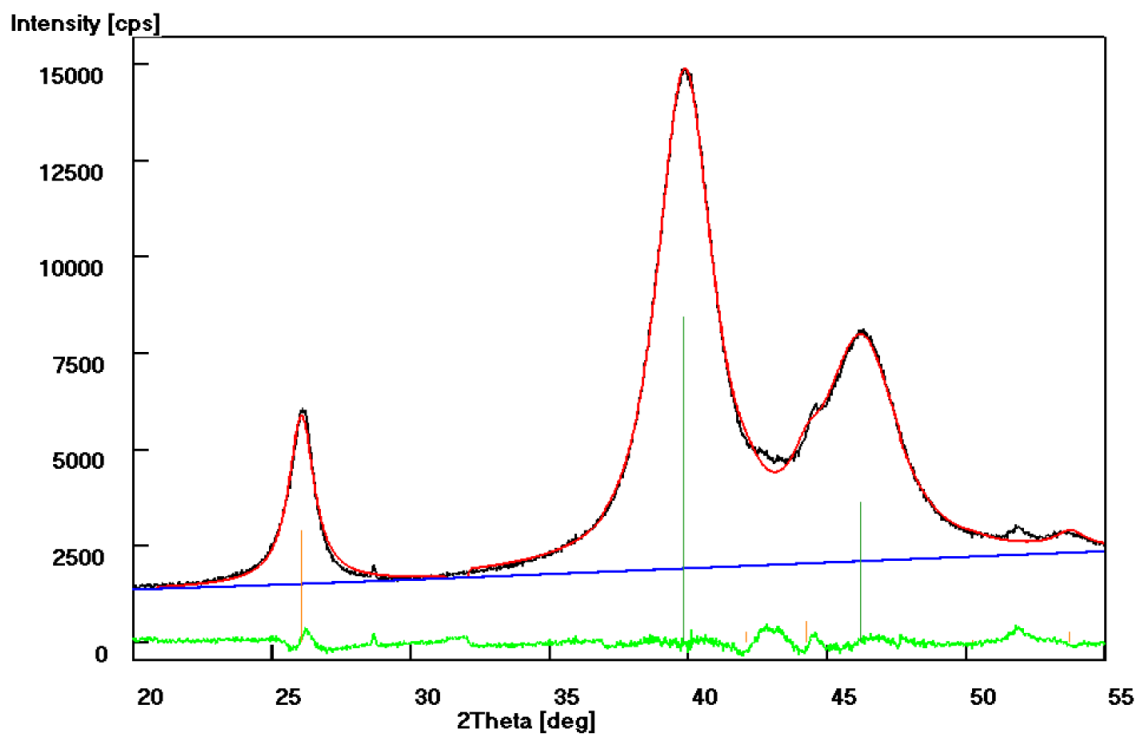


Abbildung 47: Ausschnitt einer wppf-Verfeinerung zur Probe ASPt092. Messdaten (schwarz), Fitkurve (rot), Untergrundverlauf (blau) und Differenzplot (grün) sowie hkl-Marker.

## 7.4 Charakterisierung phosphordotierter Kohlenstoffe der Phase 3

Nachfolgend werden REM- und EDX-Untersuchungen vorgestellt, sowie XPS-Ergebnisse zur Abklärung der chemischen Umgebung der gebildeten Phosphorspezies.

### 7.4.1 Elektronenmikroskopie und Elementanalyse

Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Proben ASCP138 CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE] und ASCP145 GSCNT/[P<sub>4442</sub>][BenzPE]. Die einzelnen Teilabbildungen zeigen sowohl die REM-Aufnahmen, die C-K<sub>α</sub>-Detektion in blauer sowie die P-K<sub>α</sub>-Detektion in grüner Intensität.

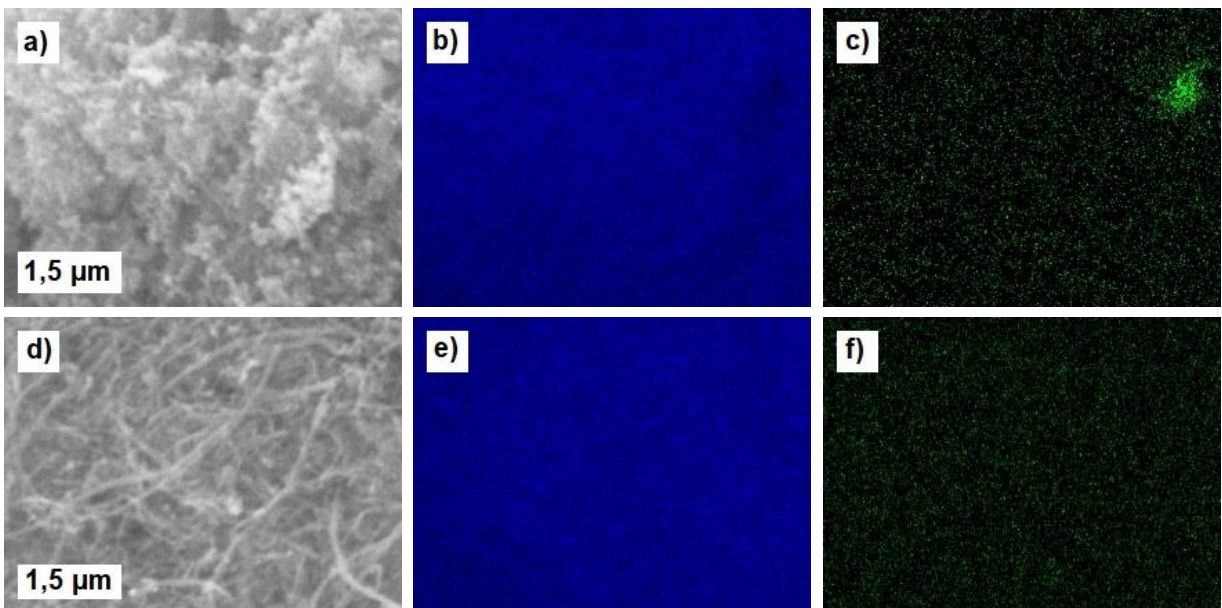


Abbildung 48: Ergebnisse des Element-Mapping mittels EDX-Messung an den Proben ASCP138 a) bis c) und ASCP145 d) bis f) bei 20.000-facher im Rasterelektronenmikroskop; a) und d) REM-Aufnahme, b) und e) C-K<sub>α</sub> in blau, c) und f) P-K<sub>α</sub> in Grün; Zeiss Sigma SEM & X-Max (Oxford Instruments).

Für die Probe CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE] sind die entsprechenden Aufnahmen in den Abbildung 48a) bis Abbildung 48c) dargestellt. Die REM-Aufnahme in Abbildung 48a) zeigt das typische Strukturbild von Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Rußen. Kleine, mikropartikuläre Kugeln, die eine sehr große Oberfläche zulassen. In der REM-Aufnahme ist keine detektierbaren Veränderungen der Makro- und Mikrostruktur zu sehen. Die K<sub>α</sub>-Detektion der Kohlenstoffatome zeigt, dass der Kohlenstoff über den kompletten Bildausschnitt detektiert werden kann, wenngleich die Strukturierung insgesamt gering ist. Im oberen rechten Quadranten kann geringere Intensität an Kohlenstoffatomen ausgemacht werden. Bei Betrachtung der Abbildung 48c) wird deutlich, dass an der beschriebenen Stelle ein Clusterverband von Phosphor detektiert werden konnte, der bis zu 2,5 Gew.-% Phosphor beinhaltet. Abgesehen von dem beschriebenen Phosphorcluster ist die

Verteilung in der Probe weitestgehend homogen und der mittlere Phosphorgehalt des Bildausschnittes liegt bei ca. 1,38 Gew.-%.

Abbildung 48d) bis Abbildung 48f) sind der Probe ASCP145 GSCNT/[P<sub>4442</sub>][[BenzPE] zuzuordnen. Die Makro- und Mikrostrukturen der Kohlenstoffnanoröhren sind unverändert und intakt. Im aufgenommenen Knäuel sind die einzelnen Röhren und Fasern gut zu erkennen. Auch die EDX-Aufnahme der K<sub>α</sub>-Linien für Kohlenstoff zeigt eine homogene Verteilung des Kohlenstoffes mit geringer Strukturierung der Kohlenstoffdetektion. Abbildung 48e), welche die K<sub>α</sub>-Linien des Phosphors zeigt, weist ebenfalls eine homogene Verteilung dieses Elementes auf. Bei der Probe ASCP145 GSCNT/[P<sub>4442</sub>][[BenzPE] konnten keine Clusterverbände an Phosphor im gewählten Ausschnitt nachgewiesen werden. Die Untersuchungen an den Proben CB/[P<sub>4442</sub>][[HexPE] und GSCNT/[P<sub>4442</sub>][[BenzPE] zeigen, dass eine weitestgehend homogene Abscheidung von Phosphor auf den Proben mit dem Imprägnierungsverfahren realisiert werden konnte. Die Probe CB/[P<sub>4442</sub>][[HexPE] zeigt neben einer homogenen Verteilung von Phosphor zusätzlich einen Clusterverband im oberen rechten Bildausschnitt. Bei der Probe GSCNT/[P<sub>4442</sub>][[BenzPE] ist der Phosphor über den gesamten Bildausschnitt homogen verteilt.

#### 7.4.2 Pulverleitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine weitere wichtige Eigenschaft, die für die Anwendung in Brennstoffzellen zu berücksichtigen ist. Tabelle 30 listet die Ergebnisse der druckabhängigen Pulverleitfähigkeiten bei einem Druck von 100 N cm<sup>-2</sup> auf.

Tabelle 30: Pulverleitfähigkeiten reiner und phosphordotierter Kohlenstoffe auf Basis von Vulcan<sup>®</sup>-XC72R CB und Kohlenstoffnanoröhren GSCNT bei einem Druck von 100 N cm<sup>-2</sup>.

Probe	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ Erhöhung durch PCC Bildung (%)	P-Gehalt (EDX) (Gew.-%)
<b>CB<sub>rein</sub></b>	0,48	3,82	/	/
<b>ASCP138 CB/[P<sub>4442</sub>][[HexPE]</b>	0,54	4,30	+12,6	1,3
<b>GSCNT<sub>rein</sub></b>	0,42	9,56	/	/
<b>ASCP145 GSCNT/[P<sub>4442</sub>][[BenzPE]</b>	0,51	9,68	+1,3	2,6

Wie zu sehen ist, führt die Phosphordotierung zu einer leichten Erhöhung der Pulverdichte und, je nach Kohlenstoffvariante, zu einer signifikanten Erhöhung der elektrischen Pulverleitfähigkeit. Die Phosphordotierung von Carbon Black CB mit [P<sub>4442</sub>][[HexPE] (Probe ASCP138) führte zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um 0,48 S cm<sup>-1</sup>, was einer Erhöhung von 12,6% im Vergleich zum unbehandelten Kohlenstoff entspricht (bei einem Phosphorgehalt von

1,4 Gew.-% nach EDX). Für die GSCNT Kohlenstoffnanoröhren (Probe ASCP145) konnte eine Steigerung der Leitfähigkeit um  $0,08 \text{ S cm}^{-1}$  erreicht werden, was einer Erhöhung um ca. 1,3% entspricht (bei einem Phosphorgehalt von 2,6 Gew.-% nach EDX). Diese geringe Erhöhung könnte im Fehlerbereich der Messmethode liegen. Die Ursache der unterschiedlichen Erhöhung der Pulverleitfähigkeit ist, dass die unbehandelten Kohlenstoffnanoröhren eine 2,5-fach größere Leitfähigkeit besitzen als Vulcan<sup>®</sup>-XC72R. Je höher die grundsätzliche Leitfähigkeit des Kohlenstoffes, desto geringer fällt die Erhöhung der Leitfähigkeit durch die Phosphordotierung aus. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Dotierung von Heteroatomen in und auf Kohlenstoffmaterialien den Graphitisierungsgrad verringern kann. Aus Raman-Untersuchungen kann über das Verhältnis von G- und D-Bande  $I_G/I_D$  auf den Graphitisierungsgrad von Kohlenstoffen geschlossen werden. Eine höhere Graphitisierung steht, aufgrund der elektronenleitenden Eigenschaften von z.B. Graphenschichten, auch für höhere Leitfähigkeit. Verschiedene Literaturstellen haben nachweisen können, dass Heteroatome, die sowohl in das Kohlenstoffgerüst integriert<sup>[137,269–271]</sup> sind als auch auf dem Kohlenstoff abgeschieden<sup>[272]</sup> werden, die Graphitisierung verringern können.

Die hier gezeigten Ergebnisse decken sich mit der in Literaturstellen<sup>[273–276]</sup> formulierten Theorie, dass Phosphor als Elektronendonator wirkt und dadurch die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird. So konnten Mominuzzaman et al.<sup>[273]</sup> bei ihren hergestellten phosphordotierten, diamantartigen Kohlenstoffen feststellen, dass die Leitfähigkeit bei einem Phosphorgehalt von 0% auf 1% sinkt. Anschließend steigt die Leitfähigkeit bei Phosphorgehalten von 3% über 5% zu 7%. Rusop et al.<sup>[274–276]</sup> haben diese Beobachtung ebenfalls bei ihren phosphordotierten, amorphen Kohlenstofffilmen machen können. Eine Erhöhung des Phosphorgehaltes von 0 Gew.-% auf 1 Gew.-% führt zu einer Verringerung der Leitfähigkeit, wobei eine anschließende Erhöhung des Phosphorgehaltes auf jeweils 3 Gew.-%, 5 Gew.-% und 7 Gew.-% die Leitfähigkeit der amorphen Kohlenstofffilme erhöht. Die Autoren begründeten dieses Phänomen für ihre amorphen Kohlenstoffe damit, dass bei geringen Phosphoranteilen die elektronenreichen Phosphoratome aufgrund ihrer großen Distanz zueinander, die amorphe Kohlenstoffstruktur begünstigen. Nach Aussage von Rusop et al.<sup>[274–276]</sup> ist die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund einer höheren Graphitisierung zurückzuführen, die durch die Phosphordotierung induziert wird. Die Autoren führen jedoch keine Untersuchungen auf, die eine Veränderung der lokalen Ordnungsdomäne ihrer phosphordotierten, amorphen Kohlenstoffe belegen.

Weiterhin wird in der Literatur<sup>[111]</sup> beschrieben, dass bei der Verwendung von chemischer Gasabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) der Phosphor direkt in Graphenlagen eingebaut

wird. Die Materialien neigen dadurch zu größeren Ladungstransporten. Die im Graphengerüst eingebauten, elektronenreichen Phosphoratome führen dazu, dass sich das Material wie ein n-Halbleiter verhält. Das System besitzt einen Elektronenüberschuss. Some et al.<sup>[111]</sup> haben herausgefunden, dass im Graphengitter substituierter Phosphor eher zu n-typischem Verhalten und Elektronenüberschüssen im resultierenden System neigt, als beispielsweise Stickstoff in stickstoffdotierten Graphenen. Xue et al.<sup>[277]</sup> haben P,N-dotierte Graphene hergestellt, die unter Luft ebenfalls Verhalten eines n-typisches Halbleiters aufweisen.

### 7.4.3 Röntgenelektronenspektroskopie

Um ein besseres Verständnis zu den gebildeten Phosphorspezies zu erhalten, wurden an ausgewählten Proben Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) durchgeführt. Die P 2p Spektren sind in Abbildung 49 dargestellt und wurden mit Profilverformen von 2p Spin-Bahn-Dupletts gefittet. Als Einschränkungen wurde das Intensitätsverhältnis der  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Anteile jedes Dupletts auf 2:1 festgesetzt sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung auf  $0,87 \text{ eV}$ <sup>[278]</sup> gesetzt. Dieser Wert entspricht fast den  $0,84 \text{ eV}$ , die in Mulders Standardhandbuch beschrieben sind.<sup>[279]</sup> Wie zu sehen ist, war die Imprägnierung mit phosphorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten in allen Proben erfolgreich. Phosphor konnte entsprechend der vorliegenden Datenbank in  $\text{PO}_3^-$  und  $\text{PO}_4^-$ -artig Spezies nachgewiesen werden. Spezies, bei denen C-P- oder P-P-Bindungen vorliegen, konnten mittels XPS-Messungen nicht identifiziert werden.<sup>[154]</sup> Die zugehörigen Ergebnisse der Elementanalyse sowie den Bindungsenergien der P 2p Signale sind in Tabelle 31 und Tabelle 32 aufgelistet und liegen in guter Näherung zu der in der Literatur geschilderten Werten.<sup>[152]</sup>

Für phosphordotiertes Vulcan<sup>®</sup>-XC72R wurden die beiden vielversprechendsten Proben aus der elektrochemischen Charakterisierung näher untersucht. Die relevanten Spektren sind Abbildung 49a) und Abbildung 49b) zu entnehmen. Für die Probe ASCP133 CB/[P<sub>442</sub>][DEP] liegen 95% des Phosphors als  $\text{PO}_4^-$ -Spezies vor, während 5% als  $\text{PO}_3^-$ -Spezies vorliegen. Im Gegensatz dazu liegt bei der Probe ASCP138 CB/[P<sub>442</sub>][HexPE] Phosphor mit 36%  $\text{PO}_4^-$  und 64%  $\text{PO}_3^-$ -artig vor. Für die phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren in den Abbildung 49c) und Abbildung 49d) zeigen sich eindeutiger Ergebnisse. Phosphor liegt in beiden Proben ASCP135 GSCNT/[P<sub>442</sub>][DEP] und ASCP145 [GSCNT/[P<sub>442</sub>][BenzPE] zu einem Anteil von 1% bzw. 2% als  $\text{PO}_3^-$ -artige Spezies vor. Diese Verhältnisse und Beobachtungen können höchstwahrscheinlich auf die Struktur der verwendeten Ionischen Flüssigkeit zurückgeführt werden. [P<sub>442</sub>][DEP] besitzt ein Phosphat-Anion, bei dem der Phosphor bereits als  $\text{PO}_4^-$ -artige Spezies vorliegt. Für [P<sub>442</sub>][HexPE], in der der Phosphor im Anion als  $\text{PO}_3^-$ -artige Spezies vorliegt, ist ein Anteil von 64% dieser Spezies ebenfalls plausibel.

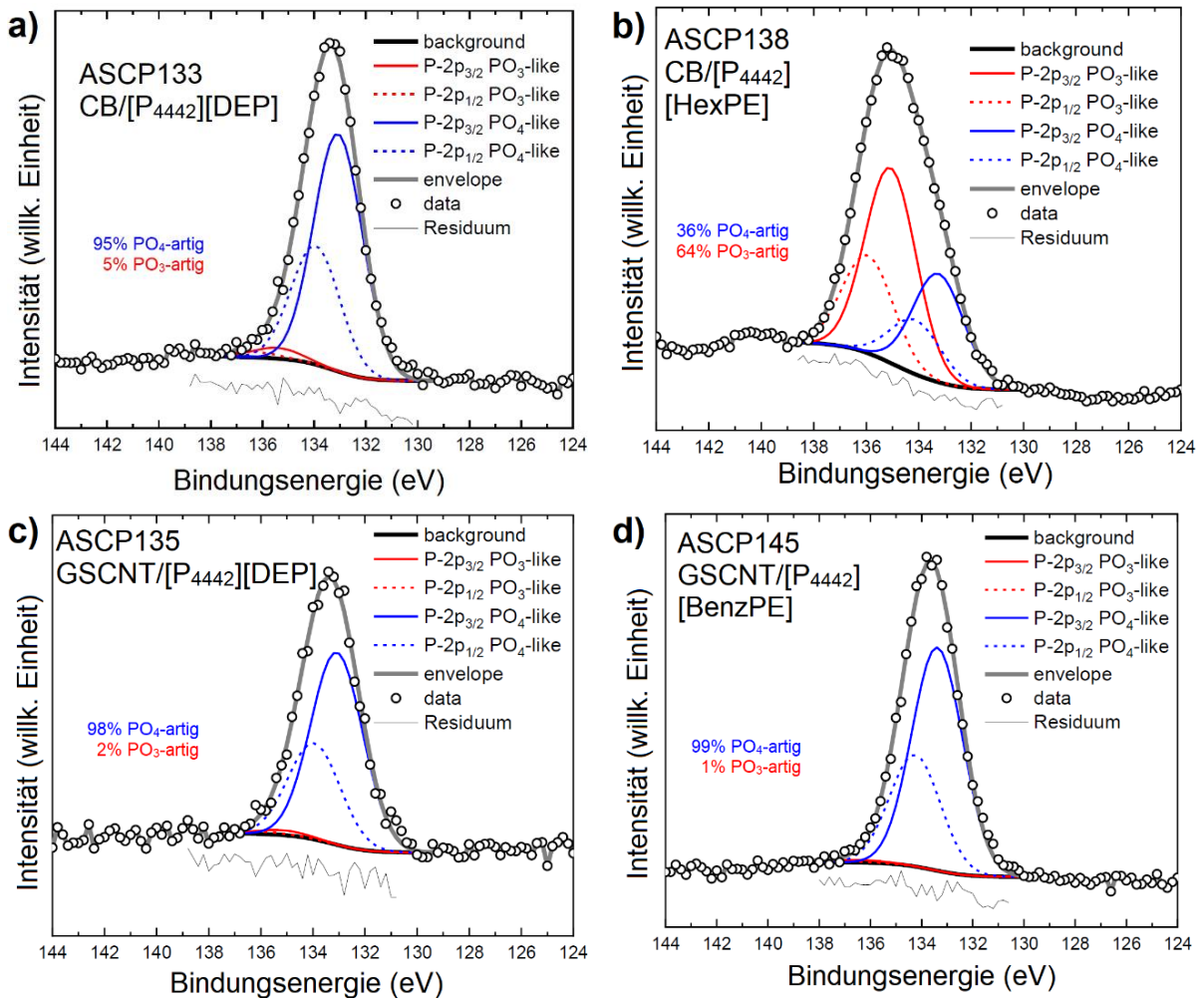


Abbildung 49: Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an phosphordotierten Vulcan<sup>®</sup>-XC72R a) CB/[P<sub>4442</sub>][DEP] ASCP138 und b) CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE] ASCP138 sowie Kohlenstoffnanoröhren c) GSCNT/[P<sub>4442</sub>][DEP] ASCP135 und d) GSCNT/[P<sub>4442</sub>][BenzPE] ASCP145.

Die Ausnahme stellt [P<sub>4442</sub>][BenzPE] dar. Der Phosphor liegt im Anion ebenfalls als PO<sub>3</sub>-artige Spezies vor, bildet aber zu 98% PO<sub>4</sub>-artige Spezies nach der Pyrolyse aus. Dies kann auf den Sonderfall der Benzylgruppe zurückzuführen sein, wie bereits in Abschnitt 6.2 diskutiert wurde. Die in Tabelle 31 geschilderten Atomverhältnisse von Sauerstoff und Phosphor belegen, dass die Probe CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE] den größten Phosphorgehalt unter den Proben hat.

Tabelle 31: Ergebnisse der Elementanalyse während der XPS-Messung für ausgewählte, phosphordotierte Kohlenstoffe; Elementgehalte in at.-%.

Probenbezeichnung	C (at.-%)	O (at.-%)	P (at.-%)	Na (at.-%)
ASCP133 CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	97,2	2,3	0,5	n.a.
ASCP138 CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	89,0	8,7	1,9	0,4
ASCP135 GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	97,4	2,2	0,4	n.a.
ASCP145 GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	94,2	4,6	1,2	n.a.



Tabelle 32: Bindungsenergien in eV für die P 2p Signale aus den XPS-Spektren für ausgewählte, phosphordotierte Kohlenstoffe.

Probenbezeichnung	Bindungsenergie (eV)			
	PO <sub>4</sub> -artig		PO <sub>3</sub> -artig	
	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	2p <sub>1/2</sub>
ASCP133 CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	133,08	133,95	135,43	136,30
ASCP138 CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	133,25	134,12	135,06	135,93
ASCP135 GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	133,08	133,95	135,16	136,03
ASCP145 GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	133,38	134,25	136,38	137,25

In Abschnitt 3.1 wurden Ergebnisse aus der Literatur beschrieben, bei denen die Autoren XPS-Untersuchungen an phosphordotierten Kohlenstoffen durchgeführt haben. Da der verfolgte Ansatz neu ist und viele Autoren die Duplettaufspaltung in P 2p-Spektren nicht berücksichtigen, ist der Vergleich mit Literaturwerten schwierig. Zum Beispiel identifizierten Larrude et al.<sup>[154]</sup> verschiedene Bindungsumgebungen von Phosphor durch ihre XPS-Untersuchungen und schilderten sowohl die Spektren als auch Bindungsenergien. An den phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren (Triphenylphosphin als Phosphorquelle) konnten sowohl C–P- (129,5 eV) und P–O-Spezies (133,3 eV) nachgewiesen werden. Zur besseren Unterscheidung untersuchten die Autoren weiterhin das XPS-Spektrum verschiedener Phosphorquellen, an denen eindeutig die Identifizierung unterschiedlichen Bindungsverhältnisse wie P–P möglich war. Rosas et al.<sup>[153]</sup> beschrieben ebenfalls XPS-Spektren und Bindungsenergien für ihre aus Lignin und Phosphorsäure hergestellten Materialien. Die Autoren fanden nach der Pyrolyse bei 500°C ebenfalls ausschließlich PO<sub>3</sub>- und PO<sub>4</sub>-artige Spezies für Phosphor. Die beschriebenen Ergebnisse der Autoren stehen in guter Übereinstimmung mit den für die in der Arbeit gefundenen Ergebnisse. Yang et al.<sup>[259]</sup> beschreiben weiterhin, dass PO<sub>x</sub>-artige Phosphorspezies begünstigenden Einfluss auf die elektrokatalytischen Eigenschaften besitzen können. Untersuchungen der Autoren haben gezeigt, dass phosphordotierte, mesoporösen Kohlenstoffe (ohne Katalysator) ähnliche Stromdichten besitzen, wie ein Pt/C-Katalysator mit 20 Gew.-% Platin.

Die C 1s und O 1s Spektren sind in Abschnitt 9.9 zu finden. Aus den Spektren geht aufgrund nicht nachweisbarer P–P- oder C–P-Bindungsumgebungen hervor, dass ausschließlich C–O–P und P–O–P Brücken zwischen den jeweiligen Elementen vorliegen. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass keine Kenntnisse zu der aziden Natur der Oberflächengruppen vorliegen. Grundsätzlich wäre es möglich, dass auch P–OH-Funktionen auf der Oberfläche existieren. Die Anwesenheit azider Gruppen auf der Probenoberfläche würde in Übereinstimmung mit der Literatur stehen und kann daher nicht ausgeschlossen werden.<sup>[249,280–282]</sup> Isolierte PO<sub>3</sub>- und PO<sub>4</sub>-Gruppen sind nach der Pyrolyse höchstwahrscheinlich am häufigsten vorhanden,

jedoch können diese Gruppen auch über P–O–P-Brücken miteinander verbunden sein. Ein Beispiel wären  $P_2O_6$ -Spezies, da bei dieser Verbindung ausschließlich Sauerstoffbrücken vorhanden sind und sowohl  $PO_3^-$ - und  $PO_4^-$ -artige Spezies enthält. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass sauerstoffreiche Proben eine Schulter bei ca. 286 eV aufweisen, die bei C–O-artigen Bindungen erwartbar sind. Bei Proben mit weniger Sauerstoff können sogenannte „shake-up-satellites“ auftreten, die sich in den C 1s-Spektren durch eine Flanke zeigen, die bis zu 292 eV ausläuft. Diese Flanke kann C–C-Bindungen zugeordnet werden.<sup>[283–285]</sup>

## 7.5 Zusammenfassung

Die Herstellung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf kommerziellen Kohlenstoffsubstraten durch Imprägnierung und Pyrolyse Ionischer Flüssigkeiten konnte mittels EDX- und XPS-Messungen nachgewiesen werden. Über anfängliche Tests, anschließenden ersten Imprägnierungsverfahren und breitflächigen Untersuchungen erfolgte die Prozessoptimierung. Diese lieferte ein wirksames und scale-up-fähiges Imprägnierungsverfahren nach „wet impregnation“-Methode mit den folgenden Parametern.

- Isopropylalkohol als Lösungsmittel mit einer Verdampfungstemperatur von 80°C
- Ein Verhältnis von 1,0 mmol Ionische Flüssigkeit pro 0,5 g Kohlenstoff
- Eine Pyrolysetemperatur von 400°C im Bereich der ersten Zersetzungstufe der ILs

Mit diesen Parametern wurden Materialien der Phase 3, basierend auf Vulcan<sup>®</sup>-XC72R und Kohlenstoffnanoröhren hergestellt. Die elektrochemischen Untersuchungen an den platinbeladenen Materialien zeigten, dass phosphordotierte Proben höhere Stromdichten  $j$  und massenlimitierende Ströme  $I_{lim}$  besitzen als phosphorfreie Proben, resultierend in einer geringeren Limitierung der Sauerstoffreduktionsreaktion ORR. Weiterhin konnten, je nach Substrat/IL-Kombination, höhere massenspezifische Aktivitäten  $a_m$  bei geringeren Platingehalten in den phosphordotierten Proben erzielt werden. Eine gezielte Verringerung der Platinbeladungen führt zu höheren elektrochemisch aktive Oberflächen ECSA, massenspezifischen Aktivitäten  $a_m$ , massenlimitierenden Strömen  $I_{lim}$  sowie niedrigere Onset-Potentiale  $E_{Onset}$  in den Materialien. Alle platinbeladenen Proben weisen einen 4-Elektronentransfermechanismus für die ORR auf, unabhängig der gewählten Zielbeladung an Platinanopartikel. Die verbesserten Eigenschaften sind entsprechend Literaturschilderungen<sup>[135]</sup> auf veränderte Bindungslängen zwischen Platin und Phosphor zurückzuführen und konnten sowohl in einzel- sowie doppeldotierten Materialien beobachtet werden.<sup>[137,139,140,190–194]</sup>

TEM-Aufnahmen zeigten, dass die Platinnanopartikel auf Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Proben CB homogen verteilt sind und keine Cluster bilden. Die Partikelgrößenverteilung der vielversprechendsten, phosphordotierten Probe war um 0,5 nm bis 1,0 nm geringer, als für die unbehandelte, phosphorfreie Probe. Bei den platinbeladenen Kohlenstoffnanoröhren GSCNT konnten Clusterverbände an einzelnen Stellen der Röhren ausgemacht werden. Die Partikelgrößenverteilung war mit 2,5 nm bis 13,5 nm größer, als für die Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Proben (2,5 nm bis 5,5 nm). Die ausgewählte phosphorditierte GSCNT Probe besaß, im Vergleich zum phosphorfreien Substrat eine engere Partikelgrößenverteilung und kleinere Partikelgrößen. Röntgenbeugungsexperimente lieferten ähnliche Ergebnisse wie die TEM-Aufnahmen. Die Platinnanopartikel auf GSCNT-Proben sind auf den ausgewählten Proben größer als auf den untersuchten CB-Proben.

REM-Aufnahmen mit Element-Mapping an phosphordotierten Proben zeigte, dass phosphorhaltige Spezies homogen auf den Oberflächen gebildet werden konnten. Die Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Probe CB/[P<sub>442</sub>][HexPE] (ASCP138) zeigte in dem untersuchten Bildausschnitt einen Phosphorcluster, der repräsentativ für die gesamte Probe sein kann. Keine Cluster waren bei der Kohlenstoffnanoröhren-Probe GSCNT/[P<sub>442</sub>][BenzPE] zu finden. An beiden Proben konnte die Pulverleitfähigkeit aufgrund der Phosphordotierung erhöht werden, wobei die prozentuale Erhöhung von der Leitfähigkeit des Substrates abhängig ist. XPS-Messungen zur Identifizierung der gebildeten Phosphorspezies offenbarten, dass ausschließlich PO<sub>x</sub>-haltige Phosphorspezies nachgewiesen werden konnten. Dabei wurden PO<sub>3</sub>- und PO<sub>4</sub>-artige Phosphorspezies identifiziert. Die Probe CB/[P<sub>442</sub>][HexPE] zeigte als einzige der vier untersuchten XPS-Proben eine hohe Intensität für PO<sub>3</sub>-artige Phosphorspezies (64%). Bei allen anderen Proben wurde zu mindestens 95% PO<sub>4</sub>-artige Phosphorspezies nachgewiesen. Ein Nachweis von C–P- sowie P–P-Bindungsbedingungen war im XPS-Spektrum für keine der Proben möglich. Ein Vergleich mit anderen, phosphorhaltigen Systemen der Literatur<sup>[153,154]</sup> zeigte Übereinstimmungen mit den chemischen Verschiebungen der nachweisbaren Spezies, was für die Authentizität der Ergebnisse spricht.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Dissertation behandelt die Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe durch Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit phosphorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten. Die Kohlenstoffe sollten ausschließlich Phosphor als Heteroatom enthalten und dienen als Trägermaterial für Edelmetallkatalysatoren in Brennstoffzellenanwendungen. Die durchgeführten Arbeiten sind in drei Bereiche unterteilt, die im nachfolgenden zusammengefasst werden.

### Herstellung und Charakterisierung poröser Kohlenstoffe

- Drei Alkoholate wurden als Precursoren für die Herstellung poröser Kohlenstoffe verwendet. Natriumethanolat (kommerziell), Natriumphenolat (synthetisiert) und Natrium-*para-tert*-butylphenolat (synthetisiert).
- Eine kombinatorische Synthese nach Vorbild eines  $2^3$ -vollfaktoriellen Versuchsplanes wurde durchgeführt und umfasste insgesamt acht Einzelexperimente. Ziel war die Herstellung poröser Kohlenstoffe mit hohen Oberflächen und hierarchischen Strukturen, welche jeweils durch  $N_2$ -Adsorption und Rasterelektronenmikroskopie (REM) überprüft wurden. Es wurden sowohl niedrige ( $-1$ ) und hohe ( $+1$ ) Faktorstufen für die drei Faktoren Reaktionstemperatur  $T_R$ , Heizrate  $\Delta T$  sowie Initialmasse  $m_I$  untersucht.
- Für Kohlenstoffe aus Natrium-*para-tert*-butylphenolat waren Oberflächen bis  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und Hinweise auf hierarchische Strukturen nachweisbar. Eine weitere Optimierung nach der COST-Methode mit variablen  $\Delta T$  und  $m_I$  sowie einer bei  $800^\circ\text{C}$  fixierten  $T_R$  interessante Materialien erzielen könnte.
- Für Kohlenstoffe aus dem Precursor Natriumphenolat konnten Oberflächen zwischen  $237 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $617 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nachgewiesen werden. Die REM-Aufnahmen zeigten in den gewählten Bildausschnitten nur bei einem Einzelexperiment Hinweise auf poröse und hierarchische Strukturen. Eine Optimierung nach der COST-Methode mit variablen  $T_R$  und  $m_I$  sowie einer bei  $50^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$  fixierten  $\Delta T$  könnte zu interessanten Materialien hoher Oberfläche führen.
- Für die Kohlenstoffe aus Natriumethanolat wurden mit  $1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $3.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  die größten Oberflächen aus den Untersuchungen nachgewiesen. Diese Ergebnisse wurden entsprechend vorliegender Literaturberichte<sup>[209–215]</sup> kritisch hinterfragen und ausschließlich anhand ihrer absoluten Messwerte verglichen. Die REM-Aufnahmen zeigten Hinweise auf hierarchische Strukturen. Für eine nachgelagerte Optimierung nach der COST-Methode wäre eine Fixierung von  $T_R$  bei  $800^\circ\text{C}$  und  $\Delta T$  bei  $50^\circ\text{C} \text{ min}^{-1}$  mit hohen  $m_I$  interessant.

## Herstellung und Charakterisierung Ionischer Flüssigkeiten

- Insgesamt wurden fünf Alkylphosphonsäurediethylester erfolgreich als Vorstufen für Ionische Flüssigkeiten hergestellt. Als Synthesemethode wurde die Arbuzow-Reaktion verwendet, bei der Trialkylphosphit mit einem Alkylhalogenid umgesetzt wird. Insgesamt erfolgte die Synthese von acht Ionischen Flüssigkeiten und zwei Ionischen Salzen, die mittels NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden konnten. Sechs der acht Ionischen Flüssigkeiten wurden anschließend physikochemisch charakterisiert.
- Für alle untersuchten Ionischen Flüssigkeiten konnten Glasübergangstemperaturen zwischen  $-73^{\circ}\text{C}$  bis  $-57^{\circ}\text{C}$  festgestellt werden. Bei drei Ionischen Flüssigkeiten waren Zersetzungstemperaturen im Bereich von  $383^{\circ}\text{C}$  bis  $406^{\circ}\text{C}$  nachweisbar. Aufgrund geringer struktureller Unterschiede und Rekondensation im Analysegerät wurde auf eine thermische Charakterisierung der restlichen Ionischen Flüssigkeiten verzichtet und ähnliche Zersetzungstemperaturen angenommen. Dichtemessungen mittels Pyknometer ergaben Dichten um  $1\text{ g cm}^{-3}$ .
- Rheologische Untersuchungen offenbarten, dass die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten sehr ähnlich zueinander sind, Substrukturen jedoch einen signifikanten Einfluss haben können. Maßgeblich sind wahrscheinlich lange Alkylketten im Anion, welche die Viskosität erhöhen. Impedanzmessungen zeigten, dass die molaren Leitfähigkeiten der Ionischen Flüssigkeiten ebenfalls ähnlich zueinander sind. Hier zeichnen sich ähnliche Einflüsse der Substrukturen ab wie bei den Viskositätsuntersuchungen. Lange Alkylketten und geringere Sauerstoffanteile im Anion verringern die Elektronendichte im Anion und führen zu geringeren molaren Leitfähigkeiten.
- Viskosität und molare Leitfähigkeit zeigen gemäß der Walden-Relation ein inverses Verhalten zueinander. Die visuelle Darstellung erfolgte durch den Walden-Plot. Parameter wie das reziproke Haven-Verhältnis  $H_{\text{R}}^{-1}$ , die Nernst-Einstein-Abweichung  $\Delta_{\text{NE}}$  und die Ionizität  $I_{\text{W}}$  können für Rückschlüsse auf die Ionenaggregation in den Flüssigkeiten genutzt werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Kombination aus hohem Aggregationsgrad und geringer Ionizität verantwortlich für die große Entfernung zur „idealen“ KCl-Linie der Ionischen Flüssigkeiten im Walden-Plot ist.
- Eine NMR-gepulste Feldgradienten-Methode wurde zur Ermittlung der Selbstdiffusionskoeffizienten verwendet. Der inverse Zusammenhang zwischen Viskosität und molarer Leitfähigkeit sowie der Einfluss von Substrukturen auf die Charakteristika konnte bestätigt werden. Lange Alkylketten oder sterisch anspruchsvolle Gruppen führen zu niedrigeren Diffusionskoeffizienten.

## Herstellung und Charakterisierung phosphordotierter Kohlenstoffe

- Elektrochemische Untersuchungen an platinbeladenen, phosphordotierten Materialien wiesen verbesserte elektrochemische Eigenschaften auf als die unbehandelten Substrate. Zu den verbesserten Charakteristika zählten die Stromdichte  $j$ , die elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA, die massenspezifische Aktivität  $a_m$ , der massenlimitierende Strom  $I_{lim}$  sowie das Onset-Potential  $E_{Onset}$ . Alle platinbeladenen Proben katalysierten die ORR nach dem 4-Elektronentransfermechanismus. Weiterhin bewirkte die Phosphordotierung eine Verringerung der Partikelgröße der abgeschiedenen Platinanopartikel, wie aus TEM-Aufnahmen hervorging und durch XRD-Messungen bestätigt wurde.
- Eine gezielte Reduzierung der Zielbeladung an Platin von 40 Gew.-% auf 20 Gew.-% und 10 Gew.-% zeigte eine Verbesserung elektrochemischer Charakteristika. Die resultierenden Ströme pro Platingehalt erhöhten sich bei trotz reduzierter Platinbeladung, was nach Literaturquelle auf kleinere Partikelgrößen zurückzuführen ist. Unabhängig von der realen Platinbeladung katalysieren alle untersuchten Systeme die ORR nach dem 4-Elektronentransfermechanismus.
- REM-Aufnahmen sowie Element-Mapping an den vielversprechendsten, phosphordotierten Proben jeder Kohlenstoffvariante zeigten eine homogene Verteilung von Phosphor, wobei die Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Probe Cluster aufwies. Phosphorgehalte von 1,4 Gew.-% bei der Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Probe sowie 2,6 Gew.-% bei der Kohlenstoffnanoröhren-Probe führten zu höheren Pulverleitfähigkeiten um bis zu 12,6% im Vergleich zum undotierten Substrat. XPS-Messungen an ausgewählten, phosphordotierten Proben offenbarte, dass nach der Pyrolyse bei 400°C vorrangig PO<sub>3</sub>- und PO<sub>4</sub>-artige Phosphorspezies identifiziert werden konnten. An drei von vier Proben überwog der PO<sub>4</sub>-Anteil mit mindestens 95%. C-P- sowie P-P-Spezies konnten mittels XPS-Messungen nicht nachgewiesen werden.

Die in Abschnitt 1.2 formulierten Subziele konnten im Rahmen der vorliegenden Dissertation vollständig erreicht werden. Ergänzende Untersuchungen zur den Subzielen werden nachfolgend geschildert und erörtert.

## Ausblick für zukünftige Untersuchungen

- Für die Synthese poröser Kohlenstoffe aus Alkoholaten wäre die Auswahl anderer Optimierungsparameter oder eines Optimierungsfensters für zukünftige Untersuchungen möglich. Besonders für die Precursoren Natriumphenolat sowie Natrium-*para-tert*-butylphenolat könnte eine entsprechende Untersuchung vielversprechend sein. Für die Kohlenstoffe aus Natriumethanolat wären Untersuchungen zur möglichen Anwendung als Adsorptionsmittel interessant. Durch verschiedene Oberflächenbehandlungen könnten die Materialien gezielt für Anwendungen modifiziert werden. Ein klassisches Beispiel wäre die Hydrophobierung der Oberfläche, um damit lipophile Substanzen zu adsorbieren.
- Da aufgrund ähnlicher Struktur nicht alle Ionischen Flüssigkeiten vollständig charakterisiert wurden, wäre die Vervollständigung ein interessanter Ausblick für zukünftige Untersuchungen. Die Prüfung zur Anwendung als Schmiermittel für Stähle, welche für phosphorhaltige Ionische Flüssigkeiten bereits in der Literatur<sup>[171–173]</sup> beschrieben wurde, wäre ein weiterer Ausblick. Eine Ausweitung der angewandten Methode zur Herstellung Ionischer Flüssigkeiten, die sowohl Stickstoff als auch Phosphor enthalten, würde einen wichtigen Beitrag zur Grundlagenforschung leisten.
- Für die phosphordotierten Kohlenstoffe wären ergänzende physikochemische Charakterisierungen interessant. Besonders Raman- und FT-IR-Messungen können weitere Hinweise zur Strukturchemie dieser Materialien bieten und würden mehr Informationen zu möglichen Veränderungen der Kohlenstoffe liefern. Zum Beispiel, welche Änderungen im Kohlenstoffgitter der phosphorhaltigen Kohlenstoffschichten an der Oberfläche identifizierbar sind. Ein weiterer Ausblick wäre die Imprägnierung mit Ionischen Flüssigkeiten, die sowohl Stickstoff als auch Phosphor enthalten. Eine Doppeldotierung mit beiden Heteroatomen erwies sich laut Literaturberichten<sup>[136–140]</sup> als eine vielversprechende Methode, Schlüsselcharakteristika in elektrochemischen Anwendungen über eine Einzeldotierung hinaus zu verbessern. Brennstoffzellentests mit diesen Materialien wären ein interessanter Aspekt zukünftiger Untersuchungen.



## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Chemikalien und Geräte

Chemikalie	Reinheitsgrad	Lieferant
1-Bromodekan	98%	Sigma-Aldrich, USA
1-Bromohexan	99%	Alfa Aesar, Germany
1-Bromooctan	98+%	Alfa Aesar, Germany
4-Tertbutylphenol	99%	Alfa Aesar, Germany
Acetonitril	HPLC Grad	VWR, Germany
Aluminiumoxid Suspension 0,3 µm	-/-	ATH GmbH, Germany
Aluminiumoxid Suspension 1,0 µm	-/-	ATH GmbH, Germany
Benzylbromid	98%	Alfa Aesar, Germany
Cabot CN991	-/-	Cancarb Thermax
Carbon Black Vulcan®-XC72R	-/-	FuelCellStore
Carbon nano tubes (multi walled)	-/-	Graphene Supermarket
Chloroform-d	99,8 at.-% D	Sigma-Aldrich, USA
Dichlormethan	98%	Grüssing, Germany
Diethylether	>99%, reinst	Grüssing, Germany
Dimethylsulfoxid-d6	99,8 at.-% D	Sigma-Aldrich, USA
Ethanol, vergällt	99%, 1 Vol.-% MEK	Grüssing, Germany
Ethyljodid	98%	Fisher scientific
Ethylenglykol	99%, technisch	Grüssing, Germany
Graphenflakes GSAO-2	-/-	Graphene Supermarket
Hexachloroplatinsäure	40 Gew.-% Platin	Umicore, Germany
Isopropylalkohol	97%	Biesterfeld Spezialchemie GmbH, Germany
Nafion® 117 Lösung	~ 5%	Sigma-Aldrich, USA
Natrium	-/-	
Natriumethanolat	≥ 95%, technisch	Sigma-Aldrich, USA
Pentan	98%	Grüssing, Germany
Perchlorsäure	65%	VWR, Germany
Phenol	> 99%, Analyse	Grüssing, Germany
Poliertuch Kappa		ATH GmbH, Germany
Sauerstoff	99,998%	Alphagaz
Stickstoff	99,998%	Westfalengas
Tetrahydrofuran	99%	Grüssing, Germany
Tributylphosphat	98%	Sigma-Aldrich, USA

Triethylphosphat	99,8%	Sigma-Aldrich, USA
Triethylphosphit	98%	Alfa Aesar, Germany
Trimethylphosphat	97%	Sigma-Aldrich, USA
Tri- <i>n</i> -butylphosphin	99%	Strem Chemicals, Germany
Triphenylphosphin	99%	Carbolution Chemicals, Germany
Wasser	HPLC Grad	Fisher Scientific

Gerät	Modell	Hersteller
Kammerofen	VMK-39S VAD	Linn HighTerm
Massenflussregler	GFC17	Analyt
Zentrifuge	Rotina 420	Hettich Zentrifugen
Potentiostat (CV/RDE)	VMP2 Multichannel	Princeton Applied Research
Potentiostat (Impedanz)	SP-150	BioLogic
Rohrofen	R50/250/13	Nabatherm
Trockenschrank		Memmert
Ultraschallbad	Ultrasonic Cleaner	VWR
Thermobad	RP 1845	Proline

## 9.2 Charakterisierungsmethoden

### 9.2.1 Stickstoffadsorptionsmessungen (BET & V-t)

Die von Brunauer, Emmett und Teller<sup>[85]</sup> abgeleitete Gleichung für die Adsorptionsisotherme ist in Gleichung (21) beschrieben.

$$\frac{p}{v_m (p_0 - p)} = \frac{1}{v_{m,a} \cdot c} + \frac{c_{\text{BET}} - 1}{v_{m,a} \cdot c_{\text{BET}}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (21)$$

In dieser Gleichung steht  $p$  für den aktuellen Druck,  $v_m$  das Volumen der Multilage des Adsorbats,  $p_0$  für den Standarddruck,  $v_{m,a}$  das Volumen der Monolage des Adsorbats und  $c_{\text{BET}}$  für den systemspezifischen Parameter.<sup>[208]</sup> Diese Gleichung kann als eine Geradengleichung aufgefasst werden. Die Auftragung von  $p/v_m(p_0 - p)$  gegen  $p/p_0$  erlaubt die Ermittlung der Parameter  $c$  und  $v_m$  aus der Steigung und dem Achsenabschnitt. Die spezifische Oberfläche  $A_s$  wird unter Einbezug von  $v_m$ , der Fläche eines Moleküls Adsorbat  $\sigma_0$  (für Stickstoffgas  $0,162 \text{ nm}^2$ )<sup>[86]</sup> sowie der Avogadro-Konstante  $N_{\text{av}}$  nach Gleichung (22) berechnet.<sup>[208]</sup>

$$A_s = \frac{v_{m,a} \cdot \sigma_0}{N_{\text{av}}} \quad (22)$$

Bei dem Verfahren der N<sub>2</sub>-Adsorption können, nach der IUPAC, Isothermen sechs verschiedener Typen auftreten.<sup>[86]</sup> Die N<sub>2</sub>-Adsorption erlaubt außerdem die Ermittlung von Porenvolumen bzw. -größenverteilung nach verschiedenen Verfahren. Für die Volumina werden in diesem Fall für Mikroporen ( $\phi < 2$  nm) das t-Plot-Verfahren<sup>[207,286]</sup> (nicht bei Zeolithe erkennbar) und für Mesoporen ( $\phi = 2\text{--}50$  nm) die BJH-Methode (nach Barrett, Joyner und Halenda)<sup>[287]</sup> verwendet. Die Porengrößenverteilung wird über die DH-Methode (nach Dollimore und Heal)<sup>[288]</sup> bestimmt. Die IUPAC weist darauf hin, dass sowohl die Methoden nach BJH/DH als auch das t-Plot-Verfahren die Porenvolumina und -verteilungen (für BJH besonders im Porendurchmesser  $< 10$  nm) nicht exakt bestimmen. Eine Qualitätssteigerung der Ergebnisse wird beispielsweise über die DFT-Methode erzielt.<sup>[210]</sup>

Für die Charakterisierung von BET-Oberfläche, Porenvolumina und -größenverteilung wird das NovaTouch LX4 der Firma Quantachrome verwendet. Die pulverförmige Probe (mindestens 0,01 g) wird zur Vorbehandlung in einem Glasrohr gegeben. Im Heizmantel der Vorbehandlungsvorrichtung wird die Probe bei 250°C für 4 h ausgeheizt. In der Messvorrichtung erfolgt zuerst die Messung des Leervolumens der Probe, anschließend die 7 Punktmessung bei 77 K. Die Isotherme in der 7 Punktvariante wird im Bereich 0 bis 0,3  $p/p_0$  vermessen und anschließend nach BET-, V-t- und BJH-Methode ausgewertet.

### 9.2.2 Raster- und Transmissionselektronenspektroskopie (REM und TEM)

Die Auflösung von Bildaufnahmen ist durch die Abbe-Gleichung in Gleichung (23) (nach Ernst Abbe) gegeben und abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes.<sup>[289]</sup>

$$d = \frac{\lambda}{n_b} \cdot \sin(\alpha_w) \quad (23)$$

Dabei ist  $d$  die Auflösung,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtstrahles bzw. der Strahlungsquelle,  $n_b$  der Brechungsindex des Mediums zwischen Punktquelle und Linse des Objektivs sowie  $\alpha_w$  der halbe Winkel des von der Probe stammenden Lichtkegels, der von dem Objektiv akzeptiert wird. Wird, anstelle einer Lichtquelle und Kondensorlinse, der Aufbau gegen einen Elektronenstrahl und elektromagnetische Spulen getauscht, ergeben sich Raster- und Transmissionselektronenmikroskope. Die Analyse erfolgt, indem Elektronen mit hoher Energiedichte (zwischen 100 eV und 30.000 eV) auf die Probe gestrahlt werden.<sup>[290,291]</sup>

Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde sowohl ein JOEL (Tokyo, Japan) JSM-7500F als auch ein Zeiss Sigma SEM (Carl Zeiss Mikroskopie GmbH, Jena) verwendet. Transmissionselektronenmikroskopie wurde an einem JOEL (Tokyo, Japan) JEM-2010 LaB<sub>6</sub> bei 200 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Die Bildaufnahmen in der Größe von

1.024 x 1.024 Pixel wurden mittels einer Gatan Orius SC10000 CCD Kamera bei einer Aufnahmezeit von 4 s durchgeführt.

### 9.2.3 Energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDX)

Der für die rasterelektronenmikroskopische Analyse erzeugte Elektronenstrahl emittiert Röntgenstrahlung, wenn er auf das Volumen unterhalb der Probenoberfläche trifft. Elektronen, die in das Coulomb-Feld der Probe eintreffen, erzeugen ein Photon mit der Energie äquivalent zum Energieverlust. Die emittierten Photonen sind für jedes Element spezifisch und können anhand ihrer Energie dem jeweiligen Element zugeordnet werden. Die Intensität der Photonen liefert eine Qualifizierung nach standardloser Fundamentalparametermethode der vorhandenen Elemente. Dabei ist zu beachten, dass die Signale mancher Elemente mit denen anderer überlagern können. Der Detektor hat die Aufgabe, die Intensitäten und Wellenlängen der emittierten Röntgenstrahlung zu erfassen. Die EDX-Software bestimmt die Amplituden der spezifischen Elemente, indem die Energie der Photonen zu elementspezifischen Signalen konvertiert wird. Für die röntgenographische Elementanalyse mittels EDX wurde sowohl ein JOEL (Tokyo, Japan) JSM-7500F sowie ein X-Max der Firma Oxford Instruments (Whitney, Oxon, UK) verwendet.

### 9.2.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und

Fast alle Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls, auch Kernspin  $p_n$  genannt, und damit ein magnetisches Moment  $\mu$ . Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen ergibt sich mit dem gyromagnetischen Moment  $\gamma$  in Gleichung (24), welches für die einzelnen Kernarten charakteristisch ist. In einem magnetischen Feld erzeugt der Spin des Atomkernes zwei Energielevel, die durch Gleichung (25) ausgedrückt werden können.

$$\mu = \gamma \cdot p_n \quad (24)$$

$$\Delta E = \frac{\gamma \cdot h \cdot B_0}{2\pi} \quad (25)$$

$E$  steht für die Energie,  $\Delta E$  für die Energieänderung zwischen den Level,  $h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis und  $B_0$  ist das magnetische Feld. Die Energiezustände  $\alpha_E$  und  $\beta_E$  sind parallel (positives Vorzeichen) und antiparallel (negatives Vorzeichen) zum magnetischen Feld  $B_0$  ausgerichtet. Gemessen wurde mit meinem AVANCE II 400 NMR Spektrometer (Bruker, Billerica, USA).

### 9.2.5 Thermische Analysen (DSC und TGA)

Bei der DSC in geschlossenen Behältern, also ohne eine Volumenänderung  $dV$ , gelten nach thermodynamischen Prinzipien Gleichung (26) und Gleichung (27).<sup>[222]</sup>

$$dU = \delta Q \quad (26)$$

$$\Delta H = J Q \quad (27)$$

Das bedeutet zum einen, dass die Änderung der internen Energie  $dU$  des Systems gleich der zugeführten Wärme  $\delta Q$  ist, siehe Gleichung (26). Zum anderen bedeutet das, dass die Enthalpieänderung  $\Delta H$  des Systems im Gleichgewicht identisch zum Produkt der zugeführten Wärme  $Q$  und dem Fluss  $J$  ist, siehe Gleichung (27).<sup>[222]</sup> Ein DSC-Gerät basiert bei seinem Betrieb auf dem thermischen Äquivalent des Ohm'schen Gesetzes in Gleichung (28) und Newton's Gesetz der Abkühlung in Gleichung (29). Bei letzterem Gesetz ist die Konstante  $K$  die Steigung der Kühlkurve und indiziert mit dem Minuszeichen eine Abkühlrate.

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad (28)$$

$$-\frac{dT}{dt} = K (T - T_{sus}) \quad (29)$$

In Gleichung (28) entspricht  $\dot{Q}$  der Wärmeflussrate,  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe,  $R_{th}$  den thermischen Widerstand der Wärmescheibe. In Gleichung (29) ist  $T$  die Temperatur bei einer Zeit  $t$  und  $T_{sus}$  die Temperatur der Umgebung bzw. des Kühlkörpers. Verfestigung und Verflüssigung von Ionischen Flüssigkeiten wurden mit einem DSC 1 STARE System (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) gemessen, welches mit einem Flüssigstickstoff Kühlsystem für Messungen unterhalb der Raumtemperatur ausgestattet ist. Für eine typische Messung wurde die Ionische Flüssigkeit unter Vakuum getrocknet und 10 mg Probe in einem Aluminiumtiegel versiegelt. Zu Beginn jeder Messung wurde die Probe mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  auf  $125^\circ\text{C}$  erhitzt, um die thermische Historie zu eliminieren. Im nächsten Schritt erfolgt die Abkühlung auf  $-120^\circ\text{C}$  mit einer Kühlrate von  $-1^\circ\text{C min}^{-1}$ , gefolgt von 10 min isothermer Behandlung. Im anschließenden letzten Schritt wird die Probe mit einer Heizrate von  $+1^\circ\text{C min}^{-1}$  auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Das thermische Zersetzungsverhalten der Ionischen Flüssigkeiten wurde mit dem NETZSCG TG 209F1 Iris Analysator untersucht. Die Probe wurde dafür in ein Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Tiegel gefüllt und mit einer Heizrate von  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  von  $25^\circ\text{C}$  auf  $900^\circ\text{C}$  unter Stickstoffstrom ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ) erhitzt.

### 9.2.6 Dichte und Rheologie

Die Dichte  $\rho$  eines Stoffes ergibt sich als Quotient der Masse  $m$  und des Volumens  $V$  und ist eine von Temperatur und Druck abhängig Größe. Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurden die Dichten der Ionischen Flüssigkeiten mit einem Reischauer-Typ Pyknometer (Neubert Glas, Geschwenda, Deutschland) mit 5 mL Nominalvolumen bestimmt. Oktan und deionisiertes

Wasser (HPLC Grad) wurden für die Volumenkalibrierung im Temperaturbereich verwendet. Die Ionische Flüssigkeit wurde für jede Messung vorsichtig mit einer Kanüle in das Pyknometer gefüllt, bis der Flüssigkeitsstand kurz oberhalb der Markierung liegt. Im anschließenden Schritt wird das Pyknometer verschlossen und in ein auf 25°C temperiertes Bad (Proline RP 1845, Thermostat mit maximaler Temperaturabweichung von  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ) platziert. Für das Einstellen des Temperaturgleichgewichtes wurde das Pyknometer 20 min temperiert und anschließend mit einer Kanüle das Flüssigkeitsniveau bis zur Markierung gesenkt. Das Pyknometer wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und die Masse gemessen. Diese Prozedur wurde in 10°C Schritten bis 95°C wiederholt.

Die Viskosität kann als Fluss des Impulses angenommen werden. Deutlich wird das Prinzip der Viskosität, wenn eine Flüssigkeit durch ein Rohr fließt und sie als einzelne laminare Schichten angesehen wird, die in dieselbe Richtung fließen. Bei einer sehr fluiden, nichtviskosen Flüssigkeit wie Wasser erfolgt eine vernachlässigbare Reibung zwischen den einzelnen laminaren Schichten wodurch sie sich mit der gleichen Geschwindigkeit durch das Rohr bewegen. Ist die Flüssigkeit hochviskos, wie zum Beispiel Glycerin, bewegen sich die laminaren Schichten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch das Rohr. Die laminaren Schichten, die an der Innenseite des Rohres liegen, besitzen eine Geschwindigkeit gleich Null. Je weiter die Schichten vom Rohr entfernt sind je höher ist die Flussgeschwindigkeit. Daraus ergibt sich das laminare parabolische Strömungsprofil viskoser Flüssigkeiten, welches querdiffusionsfrei ist und mathematisch in den Gleichung (30) und Gleichung (31)<sup>[222]</sup> ausgedrückt werden kann.

$$J = -const. \cdot \frac{d(m \cdot v_x)}{dx} \quad (30)$$

$$J = -(const. \cdot m) \cdot \frac{dv_x}{dx}$$

$$J = \eta \cdot \frac{dv_x}{dx} \quad (31)$$

Dabei stehen  $(m \cdot v_x)$  für den Impulsfluss  $J$  in x-Richtung der Rohrachse und die Proportionalitätskonstante  $\eta$  für die Viskosität der Flüssigkeit. Rheologische Untersuchungen (scher- und temperaturabhängige Fließeigenschaften) wurden an einem MCR 501 Rheometer (Anton Paar, Graz, Österreich) mit kegelförmiger Geometrie und einem CP50-1 Kegel (Durchmesser: 50 mm, Kegelwinkel  $1^\circ$ ) und einem Peltier-Element zur Temperaturkontrolle. Alle Viskositätsmessungen wurden unter Inertgas durchgeführt, um Flüssigkeitsaufnahme aus der Atmosphäre zu vermeiden, da die getrockneten Ionischen Flüssigkeiten hygroskopische Eigenschaften besitzen. Vor jeder Messung wurde die Temperatur der Probe für 10 min im Gleichgewicht gehalten, um thermische Schwankungen (maximale Abweichung von  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ ) zu vermeiden.

Die rheologischen Daten wurden in einem Temperaturbereich von 25°C bis 105°C in 5°C Schritte aufgenommen. Es wurden 30 Messwerte in linearen Schritten pro Temperatur aufgenommen, wobei die Scherraten zwischen 25 s<sup>-1</sup> und 100 s<sup>-1</sup> variierten. Alle Ionischen Flüssigkeiten zeigten ausschließlich Newton'sches Fließverhalten im untersuchten Temperatur- und Scherbereich. Demnach konnten die Viskositätswerte für jede Temperatur gemittelt werden.

### 9.2.7 Impedanzspektroskopie

Wird eine Potentialdifferenz  $\Delta E$  in einem flüssigen Lösungsmittel angelegt, wandern die in Lösung befindlichen Ionen. Diese Bewegung der Ionen durch das Lösungsmittel kann allgemein hin als ihre Fähigkeit beschrieben werden, den Eigenwiderstand der Lösung zu überwinden. Je höher der gemessene Widerstand, je schwerer ist es für die Ionen durch die Lösung zu wandern. Der Kehrwert des Widerstandes  $R_L$  einer Lösung kann als elektrische Leitfähigkeit  $G$  der Lösung angesehen werden, woraus sich ein entgegengesetzter Trend für  $G$  in Bezug auf die Wanderungsfähigkeit der Ionen ergibt. Wird die Leitfähigkeit einer Lösung oder Ionischen Flüssigkeit in einem Rohr betrachtet, so erhöht sich diese mit dem Querschnitt  $A_0$  und sinkt mit der Länge  $l$  des Rohres. Die mathematische Abhängigkeit dieser Beziehung ist in Gleichung (32) dargestellt, wobei die Proportionalitätskonstante  $\kappa$  als die Leitfähigkeit des (gelösten) Stoffes angesehen werden kann.

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (32)$$

Mit einem definierten Versuchsaufbau kann die Ermittlung der Leitfähigkeit erleichtert werden. Werden zwei Elektroden in einem definierten Abstand gehalten, werden die beiden Parameter  $A$  und  $l$  zu vom Messsystem invarianten Größen. Dadurch ist die ermittelte Leitfähigkeit, die spezifische Leitfähigkeit, eine Materialeigenschaft und ausschließlich von den anderen Parametern des Messaufbaus abhängig, genauer gesagt die Anzahl der geladenen Spezies in der Lösung. Die Leitfähigkeit  $\kappa$  kann im Hinblick auf die molare Konzentration an Ionen  $c_I$  normalisiert werden, wodurch sich die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_M$  des Stoffes ergibt, siehe Gleichung (33).

$$\Lambda_M = \frac{\kappa}{c_I} \quad (33)$$

Die spezifische Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten wurde über Impedanzspektroskopie in einer in sich geschlossenen elektrochemischen Zelle gemessen. Sie beinhaltet neben dem Potentiostat SP-150 (BioLogic, Seysinnet-Pariset, Frankreich) auch die Leitfähigkeitssonde (WTW, Weilheim, Deutschland). Letztere besteht aus zwei rechteckigen Platinelektroden mit

einer nominalen Zellkonstante von  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , die in Glas fixiert wurden. Die tatsächliche Zellkonstante wurde mittels kommerzieller Standards ermittelt. Die Temperatur des Heizbades wurde mit einem Thermostat (maximale Abweichung von  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ) kontrolliert. Vor jeder Messung wurde die Temperatur des Heizbades 30 min auf der jeweiligen Temperatur gehalten. Die Messwerte wurden in  $5^\circ\text{C}$  Schritten von  $25^\circ\text{C}$  bis  $95^\circ\text{C}$  ermittelt und Impedanz-Spektren bei Spannungsamplituden von 5 mV, 10 mV und 15 mV sowie Frequenzen von 1 Hz bis 200 kHz in 50 logarithmischen Schritten aufgenommen. Die Widerstände zur Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  wurden mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 1,0\%$  (aus den Amplitudenwerten) gemittelt. Der Gleichstromwiderstand wurde mittels dem folgenden Ersatzschaltbild in Gleichung (34) aus der komplexen Impedanz extrahiert.

$$\frac{C_1}{L_1 + R_1 + \frac{C_2}{R_2} + \frac{C_3}{R_3 + W_3}} \quad (34)$$

Mit der spezifischen Leitfähigkeit und der Dichte  $\rho$  können nach Gleichung (35) die molaren Leitfähigkeiten der Ionischen Flüssigkeiten berechnet werden.

$$\Lambda_M = \frac{\kappa}{c} = \frac{\kappa \cdot M}{\rho} \quad (35)$$

Dabei steht  $M$  für die molare Masse und  $\rho$  für die Dichte der Ionischen Flüssigkeiten. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung der molaren Leitfähigkeiten belaufen sich, in Abschätzung an den kommerziellen Standards, auf  $\pm 2,0\%$ .

### 9.2.8 Walden-Darstellung und NMR-Pulssequenz

Die Korrelation zwischen den Transporteigenschaften Viskosität und Leitfähigkeit wurde über die Walden-Relation sowie den fraktionellen Walden-Ansatz untersucht, siehe Gleichung (36).<sup>[235,239]</sup> Die Relation zwischen Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten wurde weiterhin mittels Nernst-Einstein-Relation, siehe Gleichung (37) untersucht.<sup>[237,239,292]</sup> Der zusätzliche Parameter  $\alpha$  kann als ein Wert angenommen werden, der für die Nähe zur Uniformität von Ionischen und molekularen Flüssigkeiten steht.

$$\log(\Lambda_M) \left( \frac{\text{mol}}{\text{S cm}^2} \right) = \log(C) + \alpha \log\left(\frac{1}{\eta}\right) (0.1 \text{ Pa s}) \quad (36)$$

$$\Lambda_{\text{NE}} = \left( \frac{F^2}{R T} \right) \sum_i z_i^2 D_{S_i} \quad (37)$$

In diesen Relationen steht  $\Lambda_M$  für die experimentell ermittelte molare Leitfähigkeit,  $\eta$  ist die Viskosität und  $\Lambda_{\text{NE}}$  die molare Leitfähigkeit berechnet nach der Nernst-Einstein-Gleichung.  $F$  steht für die Faraday-Konstante,  $R$  die ideale Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $D_{S_i}$  der



Selbstdiffusionskoeffizient und  $z_i$  die Ladungszahl im jeweiligen Ion, welcher für alle Ionischen Flüssigkeiten im Rahmen der Arbeit immer 1 beträgt. Beide Relationen sind in der Literatur<sup>[239,240,243]</sup> etablierte Methoden, um Abweichungen von Ionischen Flüssigkeiten gegenüber ideal verhaltenden Elektrolyten zu quantifizieren. Um einen Unterschied zwischen den gemessenen Leitfähigkeiten in Relation zur „idealen“ KCl-Linie herzustellen, kann die Ionizität  $I_W$  mittels Gleichung (38) herangezogen werden.<sup>[240]</sup>

$$I_W(T) = \frac{\Lambda_M}{\Lambda_M^0} = \frac{\Lambda_M^{\text{exp}}(T) \text{ mol}}{\text{S cm}^2} \times \frac{\eta^{\text{exp}}(T)}{0.1 \text{ Pa s}} \quad (38)$$

Zusätzlich kann das reziproke Haven-Verhältnis  $I_{HR}$  mit Gleichung (39) berechnet werden und hat den Zweck, Vermutungen zur Ionenaggregation zu quantifizieren. Außerdem kann es dazu genutzt werden, die Anzahl der dissoziierten bzw. ungepaarten Ionen zu beschreiben, ähnlich wie die molare Leitfähigkeit nach Nernst-Einstein-Gleichung  $\Lambda_{NE}$ .<sup>[238,293]</sup>

$$\begin{aligned} I_{HR} &= \frac{\Lambda_M}{\Lambda_{NE}} = H_R^{-1} \\ \Lambda_{NE} &= 1 - H_R^{-1} \end{aligned} \quad (39)$$

Diffusion ist der Fluss von Materie, welcher auch als eine Veränderung der Konzentration  $c$  eines Stoffes in einer bestimmten Richtung innerhalb eines Koordinatensystems angesehen werden kann. Diese Relation ist allgemein als das erste Fick'sche Gesetz bekannt. Wie bereits für Viskosität und molarer Leitfähigkeit beschrieben, ergibt sich bei der Aufstellung des mathematischen Bezugs der Diffusion eine Proportionalitätskonstante, der Diffusionskoeffizient  $D$  des untersuchten Stoffes.<sup>[222]</sup> In Gleichung (40) steht ein Minuszeichen vor dem Koeffizienten, weil die Flussrichtung für Moleküle, Partikel oder Ionen immer entgegengesetzt zum Konzentrationsgradienten  $c_x$  ist.

$$J = -D \cdot \frac{dc_x}{dx} \quad (40)$$

Unter thermodynamischer Betrachtung ist die Diffusion von Partikeln ein Vorgang, der eine Arbeit  $dW$  zur Folge hat, die auch als eine thermodynamische Kraft  $F_{Th.}$  angenommen werden kann. Nach Einbezug der Fick'schen Gesetze kann darauf geschlossen werden, dass der Fluss  $J$  proportional zur thermodynamischen Kraft  $F_{Th.}$  ist, die wiederum ebenfalls proportional zur Partikelgeschwindigkeit  $v_{dr}$  und dem Konzentrationsgradienten  $dc_x/dx$  ist, wie durch Gleichung (41) dargestellt.<sup>[222]</sup>

$$J \propto F_{Th.} \propto v_{dr} \propto \frac{dc_x}{dx} \quad (41)$$

Der Fluss  $J$  kann als das Produkt der Partikelgeschwindigkeit  $v_{dr}$  und der Konzentration  $c$  ausgedrückt werden. In Kombination mit Gleichung (40) und unter Berücksichtigung, dass der Konzentrationsgradient  $dc_x/dx$  als  $-(F_{Th} \cdot c)/(R \cdot T)$  angesehen werden kann, ergibt sich nach Umstellen zu  $v_{dr}$  der Ausdruck in Gleichung (42).<sup>[222]</sup>

$$v_{dr} = \frac{D \cdot F_{Th}}{R \cdot T} \quad (42)$$

Die Einstein-Relation<sup>[222]</sup>, siehe Gleichung (43), gibt einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Ionenmobilität  $u$ .

$$u = \frac{z \cdot D \cdot F}{R \cdot T} \quad (43)$$

Wobei  $z$  die Ladung des betreffenden Ions ist und  $F$  die Faraday-Konstante. Die Mobilität eines Ions  $u$  kann, nach Stokes' Gesetz der Reibung, auch als  $(z \cdot e)/f$  beschrieben werden, wobei die stoffspezifische Reibungskonstante  $f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r$  ist, siehe Gleichung (44). Daraus ergibt sich bei Gleichsetzung mit Gleichung (43) die Gleichung (45).

$$u = \frac{z \cdot e}{f} = \frac{z \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (44)$$

$$\frac{z \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{z \cdot D \cdot F}{R \cdot T} \quad (45)$$

Die Faraday-Konstante  $F$  kann auch als Produkt von Avogadro-Zahl  $N_A$  und Elementarladung  $e$  beschrieben werden. Der Quotient  $R/N_A$  kann durch die Boltzmann-Konstante  $k_B$  ausgedrückt werden. Durch Umstellung nach dem Diffusionskoeffizienten  $D$  ergibt sich zuletzt die Stokes-Einstein-Relation<sup>[222]</sup> in Gleichung (46).

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (46)$$

Selbstdiffusionskoeffizienten wurden mittels NMR-Pulssequenz nach der von Philippi und Rauber entwickelten Methode ermittelt.<sup>[238]</sup> Die Ionischen Flüssigkeiten wurden in einem versiegelten Einsatz von koaxial-NMR-Röhren vermessen, um die Feuchtigkeitsaufnahme zu verhindern und konvektionale Effekte zu minimieren. Gemessen wurde mit meinem AVANCE II 400 NMR Spektrometer (Bruker, Billerica, USA) mit 5 mm BBFO Probenkopf. Die Gradientenkalibrierung erfolgte mit deionisiertem Wasser. Die Selbstdiffusionskoeffizienten wurden mit den  $^1\text{H}$  Kernen aus charakteristischen Peaks für Anionen und Kationen ermittelt. Dies war aufgrund der verschiedenen chemischen Verschiebungen der Protonen in Kationen und Anionen möglich. In jeder Messung wurde die Temperatur für 1 h im Gleichgewicht gehalten. Weitere Details zur Messung und Bestimmung der Koeffizienten können der Arbeit von Philippi

und Rauber entnommen werden.<sup>[238]</sup> Die Auftragung von  $\ln(I/I_0)$  gegen  $Q$  nach der Stejskal-Tanner-Gleichung<sup>[294]</sup>, siehe Gleichung (47), ergibt den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{Si}$  als Steigung der resultierenden Gerade.

$$\ln\left(\frac{I_s}{I_0}\right) = D_{Si} \gamma^2 \delta^2 g^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2}\right) = D_{Si} Q \quad (47)$$

In Gleichung (47) ist  $I_s$  die Signalintensität mit dem angewandten Gradienten,  $I_0$  die anfängliche Signalintensität,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis der untersuchten Kerne,  $\delta$  die Gesamtgradientendauer,  $g$  die angewandte Gradientenstärke,  $\Delta$  die Diffusionszeit und  $\tau$  der Gradientenzwischenraum. Die abgeschätzte Unsicherheit der Selbstdiffusionskoeffizienten liegt bei  $\pm 5\%$ .

### 9.2.9 Elektrochemische Analysen in Vollzellen-Messungen

Die Vollzellenmessungen wurden auf einer 25 cm<sup>2</sup> standardkonfigurierten Einzelzelle (BalticFuelCells GmbH, wasserbeheizte Version) mit Feinflussfeldern (engl. fine flow fields, FFF) auf Bipolarplatten nach Design des Zentrums für Brennstoffzellentechnik Duisburg ZBT durchgeführt. Dieses Setup wird routinemäßig für die Messung von Brennstoffzellenleistungen verwendet. Die Polarisationskurven und elektrochemischen Impedanzmessungen werden unter H<sub>2</sub>/Luft-Atmosphäre durchgeführt. Der Stöchiometriekoeffizient, das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Luft, war 3 bei einem absoluten Druck von 2,5 atm. Die Zelltemperatur wurde auf 80°C und die relative Feuchtigkeit (engl. relative humidity, RH) für Anode und Kathode bei 65% RH eingestellt. Für die Messungen wurde eine Platin/Phosphor-Legierung als Aktivkomponente mit 1 Gew.-% Phosphor gewählt, welche über Pulse-Plating-Technik (nach engl. pulse plating) an dem Forschungszentrum für Edelmetalle und Metalltechnik FEM auf die Kathoden aufgetragen wurde. Die hergestellten Kathoden wurden zusammen mit der Anode über Heißpressen bei 120°C und einem Druck von 20 kg cm<sup>-2</sup> für 10 min zu einer Membranelektroden Einheit (engl. membrane electrode assembly, MEA) gepresst. Die Anode wurde am ZBT hergestellt und mit dem HISPEC<sup>®</sup> 4000 Platinkatalysator von Johnson Matthey (180 μg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>) und Nafion<sup>®</sup> HP Membran versehen. Die gravimetrisch ermittelten Platinbeladungen an der Kathode waren 100 μg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup> für 40 Gew.-% PtP/Kohlenstoff. Verwendet wurden Gasdiffusionslagen des Typs H23C8 (Freudenberg, FCCT). Die Alterungstests (engl. accelerated degradation tests, ADT) bestanden aus 1.000 Zyklen zwischen 0,4 und 1,4 V Zellspannung bei einer Scanrate von 1 V s<sup>-1</sup> und einer Zelltemperatur von 80°C. Während der Alterungstests wurden Kathode und Anode mit feuchtem Stickstoff (65% RH) und Wasserstoff (65% RH) gespeist.

Die Durchführung der Plasmabehandlung am FEM erfolgte bei einem Druck von 0,07 mbar und einem Argon/Sauerstoff-Gemisch mit einem Verhältnis von 3:7. Die Plasmaanregung erfolgte für 5 s unter Verwendung eines 1,5  $\mu$ s Wechselstroms mit 150 kHz Frequenz. Die Plasmabehandlung der Firma PlasmaTreat GmbH erfolgte nach dem firmenspezifischen Programm AO2 und unterliegt der Geheimhaltung. Der Arbeitsabstand betrug 4 mm mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 m  $\text{min}^{-1}$  bei 2.700 rpm Umdrehungsgeschwindigkeit. Durchgeführt wurden zwei Zyklen bei 340 V und 420 W in einer Luftatmosphäre mit einem Gasfluss von 2,4  $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ .

Die Auftragung der Platin/Phosphor-Legierung mittels Pulse-Plating-Technik erfolgte am Forschungszentrum für Edelmetalle und Metalltechnik FEM unter Verwendung wässriger Lösungen von Ammoniumplatinnitrat  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  ( $c = 8 \text{ g L}^{-1}$ ), Natriumacetat ( $c = 70 \text{ g L}^{-1}$ ) und Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $c = 100 \text{ g L}^{-1}$ ). Eine wässrige Phosphorsäure-Lösung  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $c = 0,13 \text{ g L}^{-1}$ ) diente als Phosphorquelle. Eine typische Durchführung erfolgt bei 30°C auf einer 35 x 35  $\text{mm}^2$  Gasdiffusionsschicht mit einer aktiven Fläche von 30 x 30  $\text{mm}^2$  und den folgenden Parametern. Maximalspannung  $I_{max}$  von 5 A, Behandlungszeit  $t_{on}$  0,005 s und einer Pausenzeit  $t_{off}$  von 0,195 s. Alle für die Lösungen verwendeten Chemikalien besitzen analytischen Reinheitsgrad.

### 9.2.10 Elektrochemische Analysen in Halbzellen-Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden sogenannte „potential sweep“-Methoden (Deutsch: Potentialvorschub) verwendet.<sup>[295,296]</sup> Im Wesentlichen wird zwischen zwei Varianten unterschieden. Bei Cyclovoltammogrammen (cyclic voltammetry, CV) wird eine Potentialänderung von  $E_1$  zu  $E_2$  und anschließend wieder zu  $E_1$  durchgeführt. Üblicherweise werden mehrere Zyklen durchlaufen, die zur Untersuchung von Filmbildung auf der Elektrode genutzt werden. Die zweite Methode ist die lineare Vorschubvoltammetrie (linear sweep voltammetry, LSV), bei der eine Potentialänderung von  $E_1$  zu  $E_2$  durchlaufen wird. Die Auswahl der Parameter ist wichtig für die Untersuchung der Triebkräfte von Elektronentransfer und Oxidationsprozessen. Die Auswahl der Parameter wie die Potentiale  $E$  und die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  bestimmt, ob Spezies gebildet oder aufgezehrt werden oder ob eine Reaktion kinetisch oder massentransportkontrolliert abläuft. Scanraten beeinflussen die Zeitskala, also ob die Bildung oder Nutzung von Intermediaten beobachtbar ist. Bei klassischen CV findet an der planaren und inerten Elektrode ein diffusionskontrollierter Elektronentransfer statt. Das resultierende Profil ergibt sich aus der Bildung von Konzentrationsprofilen aus der „sweep potentiometry“ und planarer Diffusion an der Elektrode. Die Potentialänderung führt zu Veränderung des Konzentrationsprofils von oxidierten und reduzierten Spezies und induziert damit die Diffusion zwischen Bulklösung und

Elektrolyt. Entsprechend dem ersten Fick'schen Gesetzes ist der Strom proportional zum Konzentrationsgradienten auf der Elektrodenoberfläche.<sup>[295,296]</sup> Für planare Elektroden im diffusionskontrollierten Fall ergibt sich der Peakstrom nach Gleichung (48).

$$i_p = \frac{0,4463 \cdot n_e^{3/2} \cdot F^{3/2}}{R^{1/2} \cdot T^{1/2}} \cdot A_E \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0^* \cdot v^{1/2} \quad (48)$$

Dabei sind  $n_e$  die Anzahl der Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante,  $R$  die ideale Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $A_E$  die Elektrodenfläche,  $D_0$  der Diffusionskoeffizient,  $C_0^*$  der Konzentrationskoeffizient und  $v$  die Vorschubgeschwindigkeit. Entsprechend Randles-Ševčík<sup>[297,298]</sup> ist der Peakstrom  $i_p$  proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, also  $v^{1/2}$ . Ein Auftrag von  $i_p$  gegen  $v^{1/2}$  sollte linear sein und durch den Ursprung gehen. Der Gradient ist dann der Diffusionskoeffizient. Das Voltammogramm ist damit abhängig von dem Diffusionskoeffizienten und der Kinetik. Die rotierende Scheibenelektrode (engl. rotating disc electrode, RDE) reduziert durch Rotation die Dicke der laminaren Grenzschicht sodass eine Stofftransportlimitierung entfällt. Der Grund dafür ist die hydrodynamische Konvektion, welche durch die Dichte der Diffusionslage kontrolliert wird. Die verwendeten Vorschubexperimente sind sehr sensitiv gegenüber Redoxreaktionen, sowie Ad- oder Desorptionsvorgängen auf der Elektrodenoberfläche. Die resultierenden Peaks sind ähnlich wie „Fingerabdrücke“ für oxidierenden und reduzierenden Oberflächenprozesse. Für diese Arbeit sind besonders die Oberflächenprozesse an Platin von übergeordnetem Interesse.<sup>[295,296]</sup>

Abbildung 50 zeigt beispielhaft ein Cyclovoltammogramm (schwarze Linie) mitsamt der Ad- und Desorptionsvorgänge an Platin in einem sauerstoffarmen Elektrolyten. Die Pfeile zeigen in die die Bereiche, in denen jeweils die Sauerstoffbildung und Wasserstoffbildung stattfinden. Der grün hinterlegte Bereich steht für die Wasserstoffadsorption an der Oberfläche der Platinate und wird über eine Flächenauswertung mittels Software wie z.B. OriginLab ermittelt. Der Wasserstoffadsorptionsbereich beschreibt die theoretische Ladungskapazität  $Q_{Pt}^{Th.}$  von  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$  für Platin.<sup>[299,300]</sup> Diese wird für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (electrochemical active surface area, ECSA) benötigt. Bei einer CV-Messung wird im niedrigen Potentialbereich gestartet und es erfolgt die Desorption bzw. Oxidation von Wasserstoff entsprechend Gleichung (49). Nach der Doppelschichtkapazität erfolgt die Bildung von Platinoxid in einem zweistufigen Prozess, der in Gleichung (50) dargestellt ist. Sobald die Span-

nung während des Zyklus wieder fällt, kommt es zur Platinoxidreduktion gemäß Gleichung (51). Im letzten Bereich erfolgt die Adsorption von Wasserstoff an der Platinoberfläche. Dieser Prozess ist in Gleichung (52) dargestellt.

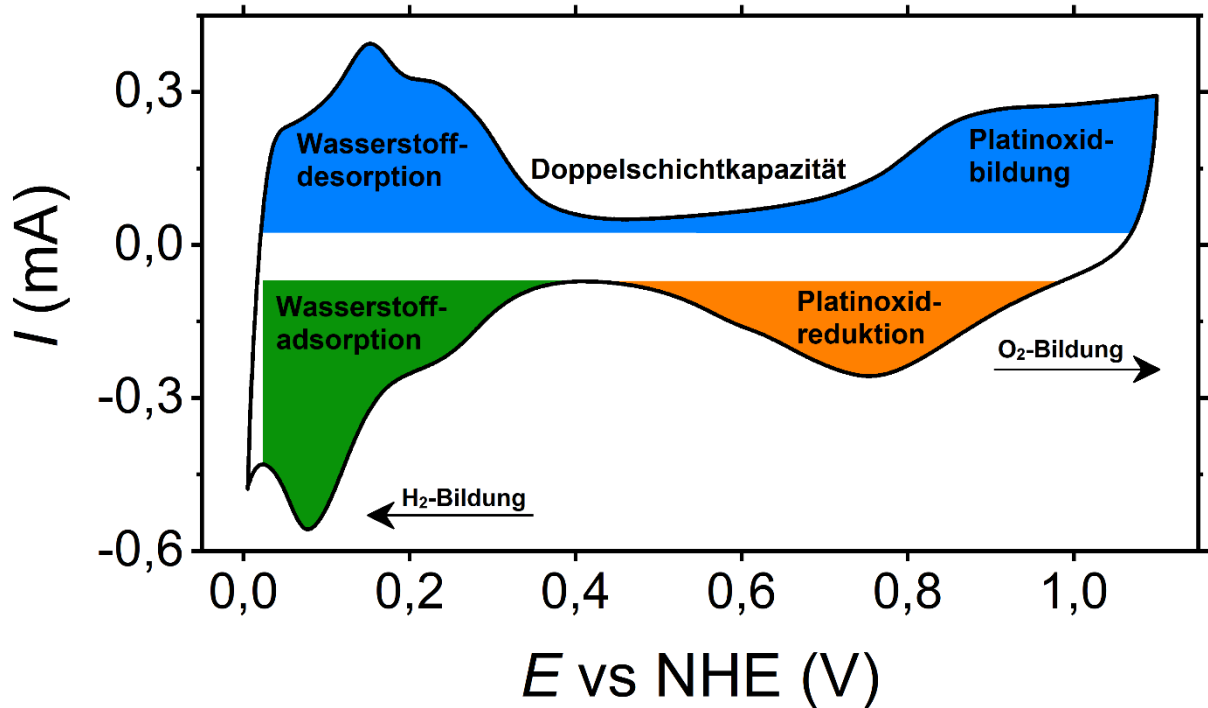
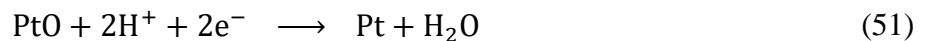
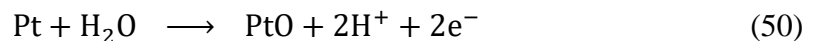
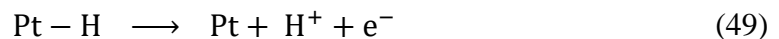


Abbildung 50: Cyclovoltammogramm für die Auftragung des Stromes  $I$  (mA) gegen die Spannung  $E$  vs. RHE (V) für einen HISPEC® 4000 Platinkatalysator in sauerstoffarmer 0,1 M  $\text{HClO}_4$ . Das Profil ist als schwarze Linie dargestellt, wichtige Bereiche sind farbig markiert. Beschriftung basierend auf der Neuzeichnung von Kumsa et al.<sup>[301]</sup> in Anlehnung an den Arbeiten von Angerstein-Kozłowska et al.<sup>[302]</sup>.



Für die Durchführung der elektrochemischen Messungen wurde der Aufbau der RDE gewählt. Dies ist eine hydrodynamische elektroanalytische Technik, um die Diffusionsschichtdicke zu begrenzen, sodass die Kinetik von grenzflächigen Prozessen abgeschätzt werden kann. Die RDE besteht aus einer 3-Elektrodenanordnung an einem Rotator (Model 616 RDE, Princeton Applied Research) mit einem VMP2 Potentiostaten (Princeton Applied Research). Als Arbeitselektrode wird eine Glaskohlenstoffelektrode verwendet, die in einer PTFE-Röhre eingelassen ist. Als Gegenelektrode wird ein Platinnetz mit  $25 \text{ cm}^2$  Fläche ( $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ) gewählt, welches in ein Glasrohr eingewickelt und mit einem Platin/Kupfer-Draht versehen ist. Als Referenzelektrode wird eine HydroFlex Normal-Wasserstoffelektrode (engl. normal hydrogen electrode, NHE) der Firma Gaskatel verwendet. Gearbeitet wird in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ , die je nach Vorgang mit

Stickstoff oder Sauerstoff gesättigt ist. Abbildung 51 zeigt einen beispielhaften, grafischen Aufbau der verwendeten 3-Elektrodenanordnung, jedoch ohne Kühlmantel zur Temperaturregulierung. Die verwendeten Elektrodendimensionen entsprechen denen der Abbildung.

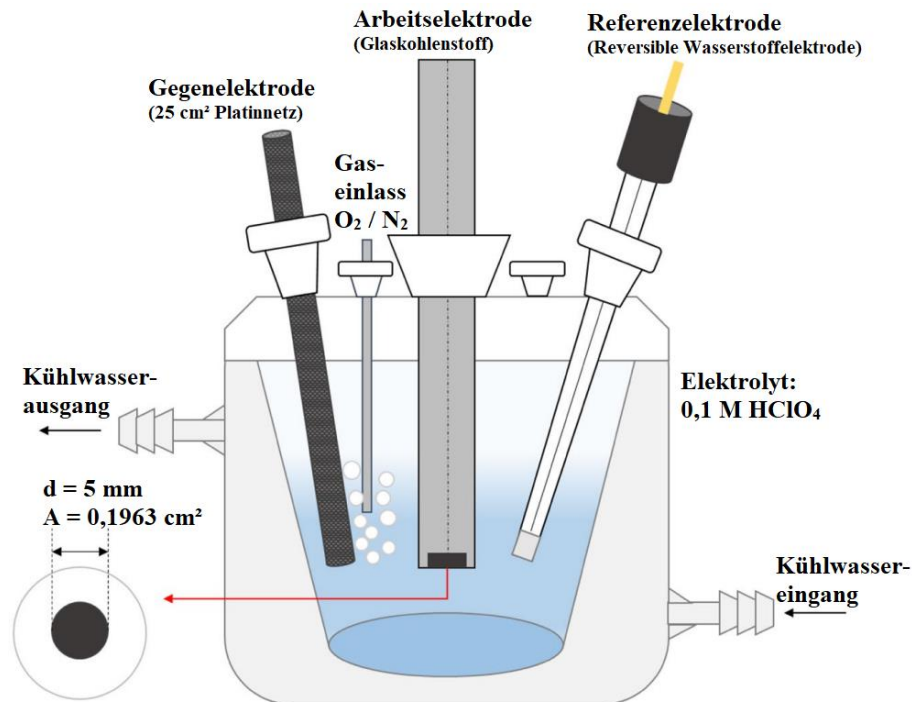


Abbildung 51: Beispielhafter, grafischer Aufbau einer 3-Elektrodenanordnung für elektrochemische Untersuchungen mittels rotierender Scheibenelektrode nach Kékedy-Nagy et al.<sup>[303]</sup>. Die angegebenen Dimensionen der Elektrode entsprechen dem verwendeten Messaufbau.

Die Stromlimitierung während der elektrochemischen Messungen in der 3-Elektrodenanordnung kann mittels linearer Vorschubvoltammetrie LSV bei kleinen Scanraten (ca. 1 – 10 mV) ermittelt werden. Entsprechend der Levich-Gleichung<sup>[304]</sup> führt das zu Massentransportbedingungen, bei denen die Strom/Spannungskurve einen sigmoidalen Verlauf annimmt. Abbildung 52 zeigt beispielhaft eine LSV-Kurve sowie die Bereiche, in denen die folgenden Limitierungen stattfinden.<sup>[305]</sup>

- a) Die diffusionslimitierte Region bis ca. 0,7 V vs. RHE (in rosa hinterlegt)
- b) der gemischtlimitierte Bereich, bei dem sowohl Diffusion als auch Kinetik die Sauerstoffreduktion limitieren, ca. 0,7 V bis 0,9 V vs RHE (in blau hinterlegt)
- c) die kinetisch limitierte Region ab 0,9 V vs. RHE (in grün hinterlegt)

Um verschiedene Massentransportkoeffizienten zu erhalten, reichen bei der LSV-Methode lediglich verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten der Arbeits-elektrode aus. Die gängigen verwendeten Drehzahlen sind 100 rpm, 400 rpm, 900 rpm, 1.600 rpm und 2.500 rpm.

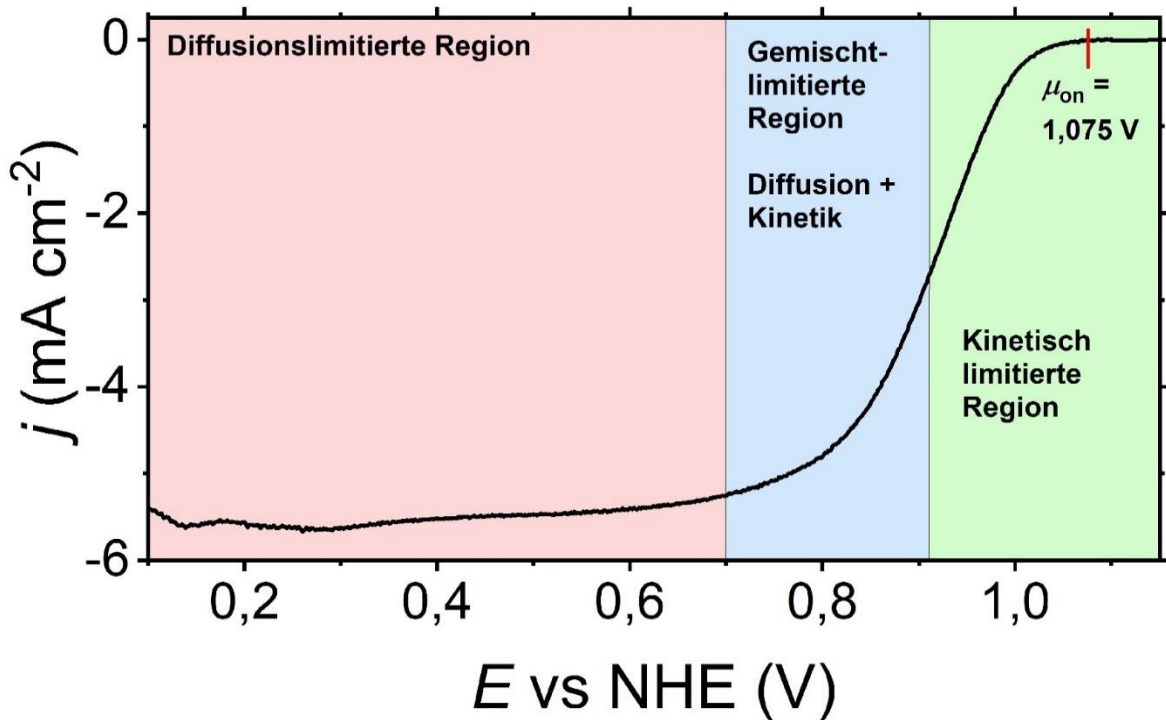


Abbildung 52: Typische  $I/E$ -Kurve einer Sauerstoffreduktionsreaktion mit den limitierenden Regionen sowie dem Onsetpotential  $E_{\text{Onset}}$  und massentransportlimitierenden Strom  $I_{\text{lim}}$  für einen HISPEC® 4000 Platinkatalysator in sauerstoffhaltiger 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei 1.600 rpm. In Anlehnung an Chen et al.<sup>[305]</sup>

Das Onset-Potential  $E_{\text{Onset}}$  ist nicht genau definiert, kann aber als Vereinfachung als der Punkt angenommen werden, bei dem die LSV-Kurve erstmals ein Strom aufgrund der Sauerstoffreduktionsreaktion ORR festgestellt werden kann.<sup>[306]</sup> Die Bestimmung des massentransportlimitierenden Stroms  $I_{\text{lim}}$  kann als Distanz zwischen der Null- und Plateauspannung von sigmodialen Cyclovoltammogrammen (RDE-Messung) bestimmt werden.<sup>[307]</sup> Dazu werden je eine Tangente auf Höhe der Nullspannung (kinetisch limitierte Region) und der Plateauspannung (diffusionslimitierte Region). Die Distanz der Spannungen kann entweder mittels Software oder manuell bestimmt werden, indem senkrecht von den Tangenten zum Mittelpunkt des sigmodialen Verlaufes Geraden gebildet werden. Die Beträge beider Geradenlängen werden addiert und ergeben den massentransportlimitierenden Strom  $I_{\text{lim}}$ .

Die auf der Elektrode befindliche Masse Platin  $m_{\text{Pt,RDE}}$  errechnet sich nach Gleichung (53) aus der eingewogenen Probenmenge  $m_{\text{Probe}}$  entsprechend der Elektrodenvorbereitung, dem Plattingehalt  $TGA_{\text{Pt}}$  in % entsprechend TGA und dem Quotienten aus entnommenem Probenvolumen  $V_{\text{Probe}}$  für die Auftragung auf der Glaskohlenstoffelektrode zum Gesamtvolumen  $V_{\text{Gesamt}}$  der angesetzten Lösung. Die elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA errechnet sich entsprechend Gleichung (54), als Quotient aus der Fläche des Wasserstoffadsorptionsbereichs von Platin  $A_{\text{Pt-H}}$  im CV (vgl. Abbildung 50, grüner Bereich) zur Vorschubgeschwindigkeit  $v$ , der the-



oretischen Ladungskapazität  $Q_{\text{Pt}}^{\text{Th}}$  von Platin und der auf der Elektrode befindlichen Masse Platin  $m_{\text{Pt,RDE}}$ . Die spezifische Aktivität  $a_s$  berechnet sich nach Gleichung (55) als Quotient des Stromes  $I_{0,9V}$  bei 0,9 V im LSV zur ECSA und der auf der Elektrode befindlichen Masse Platin  $m_{\text{Pt,RDE}}$ . Bei der Berechnung der massenspezifischen Aktivität  $a_m$  wird die ECSA entsprechend Gleichung (56) nicht berücksichtigt.

$$m_{\text{Pt,RDE}} = m_{\text{Probe}} \cdot TGA_{\text{Pt}} \cdot \frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Gesamt}}} \quad (53)$$

$$ECSA = \frac{A_{\text{Pt-H}}}{\nu \cdot Q_{\text{Pt}}^{\text{Th}} \cdot m_{\text{Pt,RDE}}} \quad (54)$$

$$a_s = \frac{I_{0,9V}}{ECSA \cdot m_{\text{Pt,RDE}}} \quad (55)$$

$$a_m = \frac{I_{0,9V}}{m_{\text{Pt,RDE}}} \quad (56)$$

Die Koutecky-Levich-Plots<sup>[102]</sup> ergeben sich aus Gleichung (57), bei der  $j^{-1}$  gegen  $\omega^{-1/2}$  aufgetragen wird.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{B_L \cdot \sqrt{\omega}} + \frac{1}{j_k} \quad (57)$$

$j$  beschreibt die Stromdichte,  $B$  die Levich-Konstante,  $\omega$  die Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode und  $j_k$  den kinetischen Strom. Für den Plot werden die Ströme bei einem festgelegten Potential für die einzelnen Umdrehungsgeschwindigkeiten aufgetragen. Die Levich-Konstante  $B$  ergibt aus der Steigung der linearen Anpassung. Eine hohe Linearität ist Hinweis darauf, dass die Anzahl der übertragenen Elektronen unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode ist. Um die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n$  berechnen zu können, wird Gleichung (58) verwendet. Durch Umstellen nach  $n$  ergibt sich die finale Gleichung (59).

$$B = 0,2 \cdot n \cdot F \cdot c_{\text{O}_2} \cdot D^{2/3} \cdot \nu_{\text{el}}^{-1/6} \quad (58)$$

$$n = \frac{B_L}{0,2 \cdot F \cdot c_{\text{O}_2} \cdot D^{2/3} \cdot \nu_{\text{el}}^{-1/6}} \quad (59)$$

Dabei ist  $F$  die Faraday-Konstante ( $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $c_{\text{O}_2}$  die Konzentration an Sauerstoff in der Bulklösung ( $1,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ )<sup>[308]</sup>,  $D$  der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff ( $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[308]</sup> und  $\nu_{\text{el}}$  die kinematische Viskosität des Elektrolyten ( $9,87 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[309]</sup>. Die angegebenen Literaturwerte nach Gubbins und Walker<sup>[308]</sup> beziehen sich auf 0,1 M KOH-Lösung und werden in der Literatur<sup>[310-312]</sup> für 0,1 M HClO<sub>4</sub>-Lösung verwendet.

### 9.2.11 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) wird die Intensitätsverteilung des Beugungsdiagrammes einer pulverförmigen Probe winkelabhängig gemessen.<sup>[313]</sup> Die XRD-Messungen wurden an einem Diffraktometer des Typs D8 Advance (Bruker AXS) durchgeführt. Verwendet wurden Cu- $k_{\alpha}$ -Strahlung, ein Beta-Filter mit variabler Divergenzblende sowie ein Lynxeye-Detektor im Winkelbereich von  $7^{\circ}$  bis  $120^{\circ} 2\theta$ . Für die Auswertung wurde nur der Bereich bis  $110^{\circ} 2\theta$  verwendet.

### 9.2.12 Pulverleitfähigkeit

Das Bändermodell ist ein sehr gutes Modell, um das Prinzip von Leitfähigkeitseigenschaften fester Körper zu beschreiben. In diesem Modell werden die Valenzniveaus des Grundzustandes aller Atome als Valenzbänder bezeichnet, wobei die Bänder im Festkörper überlappen. Es werden zwei Arten von Bändern unterschieden. Dem Valenzband und dem Leitungsband. Anhand des Abstandes dieser beiden Bänder werden Festkörper in drei Kategorien unterteilt. Metalle, Halbleiter und Isolatoren. Bei Metallen überlappen beide Bänder, wodurch die Elektronen flexibel im Festkörper wandern können. Bei Isolatoren ist der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband so groß, dass die Elektronen starr an ihren Plätzen verharren. Bei einem Halbleiter existiert ebenfalls keine Überlappung zwischen beiden Bändern. Jedoch können Elektronen durch Einwirkungen von Energie, elektrischer Felder, Strahlung oder Temperatur in das Leitungsband verschoben werden. Dann sind die Elektronen aufgrund der geringen Besetzungsdichte flexibel und können so zur Leitfähigkeit des Materials beitragen.<sup>[314,315]</sup>

Die Leitfähigkeit der hergestellten Materialien wird mit einer am Zentrum für Brennstoffzellentechnik entwickelten Pulverleitfähigkeitsmesszelle bestimmt. Der genaue Messaufbau unterliegt der Geheimhaltung und wird im Folgenden nur grob beschrieben. Das Messverfahren basiert auf der Vierletermessung (engl. four terminal sensing). Bei dem Verfahren werden verschiedene Paare von Strom- und Spannungsanschlüssen verwendet. Das zu untersuchende Pulver wird in der Pulverleitfähigkeitsvorrichtung zwischen zwei Stempeln gepresst. Dabei können Drücke zwischen 0 und 100 N erreicht werden. Der Widerstand bei verschiedenen Drücken wird aufgezeichnet. Für die auszuwertenden Ergebnisse wird die Messung bei einem Druck von  $100 \text{ N cm}^{-2}$  verwendet. Der Messaufbau basiert auf der Vierelektrodenanordnung.

### 9.2.13 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Methodik der Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Grundlage, dass Photonen mit ausreichender Energie die Ionisierung der im Atom befindlichen Elektronen bewirken. Zur Ionisierung wird monochromatische Röntgenstrahlung mit einer Linienbreite von 1 eV bis 2 eV

verwendet, die entweder aus den  $K_{\alpha}$ -Linien von Magnesium (1.254 eV) oder Aluminium (1.487 eV) verwendet. Die Ionisierung findet dabei nur in einer Eintrittstiefe von 2 nm bis 5 nm Tiefe statt. Die kinetische Energie  $E_k$ , die bei der Ionisierung der Elektronen entsteht, kann als Differenz zwischen der Photonenenergie  $h\nu$  und der Bindungsenergie des Elektrons  $E_B$  ermittelt werden. Aufgrund von Austrittsarbeit des Spektrometers ist eine Kalibrierung mit Gold Au nötig. Da  $E_k$  des losgelösten Elektrons von der Elektronenstruktur des Atoms abhängt, können so Informationen zur chemischen Umgebung und der Zusammensetzung des Atoms gewonnen werden.<sup>[222,316,317]</sup>

XPS-Messungen erfolgten an einem ESCA Mk II Spektrometer der Firma Vacuum Generators. Als Strahlungsquelle wurde Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\hbar\omega = 1.486,6$  eV) verwendet, der Betriebsdruck der Analysechamber lag bei  $10^{-10}$  mbar. Das Übersichtsspektrum wurde mit einer Energie von 50 eV in 1,0 eV Schritten gemessen. Die Detailspektren wurden anschließend mit einer Energie von 20 eV und in 200 meV Schritten untersucht. Die quantitative Analyse der Elementarzusammensetzung wurde die Photoemissionsintensität der Detailspektren wurden mittels „photoemission cross-sections“ nach Yeh und Lindau<sup>[318]</sup> skaliert, nachdem eine Hintergrundkorrektur nach Shirley angewendet wurde.<sup>[319]</sup>

### 9.3 Synthese von Natriumalkoholaten

#### **Natriumphenolat:**

319 mmol / 30 g Phenol werden in 300 mL THF (über Molsieb 4 Å getrocknet) vorgelegt und der Reaktionskolben mit Argon ausgespült. Dazu werden 351 mmol / 8,06 g Natrium gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das verbleibende Natrium entnommen und das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt. Das Produkt ist ein weißer Feststoff in einer quantitativen Ausbeute von 35 g (94,6% d. Theorie).

#### **Natrium-*para-tert*-butylphenolat:**

200 mmol / 30 g 4-Tertbutylphenol werden in 300 mL THF (über Molsieb 4 Å getrocknet) vorgelegt. Dazu werden 220 mmol / 5,05 g Natrium gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das verbleibende Natrium entnommen und das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt. Das Produkt ist ein beiger Feststoff in einer quantitativen Ausbeute von 32,5 g (94,5% d. Theorie).

## 9.4 Synthese poröser Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten

### Synthese im Rohrofen:

Die gewünschte Menge Precursor wurde in ein Keramikschiß gegeben und in der Mitte eines 60 cm langen Quarzglasrohres platziert, welches im Rohrofen liegt. Alle Anschlussstücke werden gefettet und die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft. Die Durchführung erfolgte unter Stickstoffgas mit einem Gasfluss von  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . Das Spülen mit Stickstoff erfolgte 30 min vor Pyrolysestart und wurde bis zur vollständigen Abkühlung aufrechterhalten. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde anschließend gemörsert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Mittels Zentrifugation wurden feste und flüssige Phase getrennt. Dieser Vorgang wurde für jedes Produkt insgesamt zehn Mal durchgeführt. Die Pyrolyseprodukte wurden anschließend im Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Pyrolysebedingungen der Voruntersuchungen variieren zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  Reaktionstemperatur,  $10^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  Heizrate und verschiedenen Haltezeiten zwischen 10 min und 60 min.

### Synthese im Kammerofen:

Die in Tabelle 33 angegebene Menge wurde in ein großes Keramikschiß gegeben und in den Kammerofen gelegt. Die Kammer wurde geschlossen und auf Dichtigkeit überprüft. Der Ofen wurde anschließend für 60 min mit einem Stickstoffstrom von  $30 \text{ mL min}^{-1}$  gespült. Die Reaktionsparameter wurden entsprechend des gewählten Versuchs in die Steuereinheit eingegeben und die Pyrolyse gestartet. Die Haltezeit bei der jeweils gewählten Pyrolysetemperatur betrug 10 min. Der Stickstoffstrom wurde bis zur vollständigen Abkühlung aufrechterhalten. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde anschließend gemörsert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Mittels Zentrifugation wurden feste und flüssige Phase getrennt. Dieser Vorgang wurde für jedes Produkt insgesamt zehn Mal durchgeführt. Die Pyrolyseprodukte wurden anschließend im Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Alle für die Arbeiten relevanten Durchführungen mitsamt der verwendeten Probenbezeichnungen und Parameter sind in Tabelle 33 zu finden.

Tabelle 33: Übersicht zu den Probenbezeichnungen und relevanten Parameter der Design of Experiment Durchführungen zur Herstellung poröser Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten im Kammerofen.

Probe	Precursor	Einzel- experiment	$T_R$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$m_I$ (g)
ASC063	Natrium- <i>para</i> - <i>tert</i> -butylphenolat	0	550	20	0,5010
ASC064		a	800	20	0,5084
ASC065		b	550	50	0,5052
ASC066		ab	800	50	0,5037
ASC067		c	550	20	2,0010
ASC068		ac	800	20	2,0134

ASC069		bc	550	50	2,0381
ASC070		abc	800	50	2,0303
ASC071		0	550	20	0,5042
ASC072		a	800	20	0,5016
ASC073		b	550	50	0,5029
ASC074	Natriumphenolat	ab	800	50	0,5038
ASC075		c	550	20	2,0070
ASC076		ac	800	20	2,0046
ASC077		bc	550	50	2,0016
ASC078		abc	800	50	2,0040
ASC079		0	550	20	0,5085
ASC080		a	800	20	0,5040
ASC081		b	550	50	0,5024
ASC082	Natriumethanolat	ab	800	50	0,5048
ASC083		c	550	20	2,0183
ASC084		ac	800	20	2,0092
ASC085		bc	550	50	2,0090
ASC086		abc	800	50	2,0109

## 9.5 Charakterisierung von porösen Kohlenstoffen aus Natriumalkoholaten

### Elektronenmikroskopie (REM):

Alle relevanten Aufnahmen sind Abschnitt 5.3 und dem elektronischen Anhang zu entnehmen.

### N<sub>2</sub>-Adsorption:

Tabelle 34: Experimentell ermittelte Gesamtoberflächen  $S_{Ges}$ , Mikroporenoberflächen  $S_{Mikro}$  und Mikroporenvolumina  $V_{Mikro}$  sowie die Korrelationskoeffizienten R der BET- sowie V-t-Methode für poröse Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten.

Probe	$S_{Ges}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	R(BET)	$S_{Mikro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{Mikro}$ ( $10^{-3} m^3 g^{-1}$ )	R(V-t)
ASC063	3,09	0,98865	0,0	0,0	0,99601
ASC064	36,95	0,99999	16,7	6,5	0,99839
ASC065	89,34	0,99997	57,0	13,7	0,99930
ASC066	96,10	0,97289	62,4	0,0	0,99611
ASC067	26,93	0,97289	0,0	0,0	0,99611
ASC068	91,35	0,99999	73,7	27,8	0,93350
ASC069	12,20	0,98786	0,0	0,0	0,99524
ASC070	98,42	0,99999	72,9	27,6	0,96507
ASC071	555,3	0,99999	399,3	145,2	0,94931
ASC072	236,7	0,99999	174,4	67,9	0,94782
ASC073	548,8	0,99999	508	192,4	0,75163
ASC074	400,1	0,99999	319	119,3	0,91872
ASC075	408,3	0,99945	158,4	52,3	0,91510

ASC076	274,5	0,99998	192,3	190,7	0,94851
ASC077	617,2	0,99999	511,1	74,0	0,92083
ASC078	415,5	0,99999	321,3	118,2	0,92521
ASC079	1.399	0,99996	826,4	319,4	0,93957
ASC080	2.142	0,99994	876,8	326,0	0,95372
ASC081	1.071	0,99999	781,3	299,7	0,91978
ASC082	2.987	0,99994	1.111	412,0	0,96500
ASC083	1.875	0,99998	909,7	354,1	0,97183
ASC084	2.555	0,99992	728,3	263,0	0,98036
ASC085	1.166	0,99999	749,5	290,3	0,95017
ASC086	2.748	0,99993	900,2	335,9	0,97720

### Elementanalyse (EDX):

Tabelle 35: Experimentell ermittelte Elementgehalte  $\omega$  in Gew.-% nach EDX-Methode für Kohlenstoff, Sauerstoff, Zink, Natrium und Schwefel für poröse Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten.

Probe	$\omega_{\text{C}}$ (Gew.-%)	$\omega_{\text{O}}$ (Gew.-%)	$\omega_{\text{Zn}}$ (Gew.-%)	$\omega_{\text{Na}}$ (Gew.-%)	$\omega_{\text{S}}$ (Gew.-%)
ASC063	84,1	14,2	1,7	-/-	-/-
ASC064	80,0	11,6	8,5	-/-	-/-
ASC065	76,8	12,0	11,2	-/-	-/-
ASC066	78,5	13,6	7,9	-/-	-/-
ASC067	83,2	14,9	2,0	-/-	-/-
ASC068	81,0	9,3	9,7	-/-	-/-
ASC069	84,5	11,2	4,3	-/-	-/-
ASC070	82,4	8,4	9,2	-/-	-/-
ASC071	82,8	15,4	-/-	1,6	0,3
ASC072	82,9	15,5	-/-	1,6	-/-
ASC073	82,1	16,1	-/-	1,9	-/-
ASC074	52,0	27,5	-/-	20,6	-/-
ASC075	84,1	13,8	-/-	2,1	-/-
ASC076	65,6	21,0	-/-	13,4	-/-
ASC077	81,0	15,1	-/-	3,9	-/-
ASC078	77,3	14,8	-/-	8,0	-/-
ASC079	80,9	17,4	-/-	1,7	-/-
ASC080	88,8	10,8	-/-	0,4	-/-
ASC081	76,1	20,8	-/-	3,1	-/-
ASC082	90,4	9,6	-/-	-/-	-/-
ASC083	81,7	14,6	-/-	3,7	-/-
ASC084	91,6	8,1	-/-	0,3	-/-
ASC085	69,5	21,4	-/-	9,1	-/-
ASC086	85,7	11,8	-/-	2,6	-/-

## 9.6 Synthese von Alkylphosphonsäurediethylestern und Ionischer Flüssigkeiten

Für die Synthese von Alkylphosphonsäurediethylestern wird ein 250 mL Zwei-Hals-Rundkolben mit aufgesetzter Kolonne, Destillationsbrücke und Thermometer drei Mal ausgeheizt. Anschließend wird die Apparatur isoliert und im N<sub>2</sub>-Gegenstrom 1,0 äq. Triethylphosphit und 1,1 äq Alkylbromid zugegeben. Die Apparatur wird verschlossen und die N<sub>2</sub>-Athmosphäre über ein Vakuum-Stickstoff-Rechen aufrechterhalten. Die Reaktion erfolgt solange bei 80–165°C, bis kein weiteres Ethylhalogenid im Vorlagekolben destilliert wird. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt über fraktionierte Destillation unter verringertem Druck.

Für die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten wird ein 250 mL Zwei-Hals-Rundkolben mit Stopfen und Rückflusskühler versehen und die Apparatur drei Mal ausgeheizt. Im N<sub>2</sub>-Gegenstrom wird 1,0 äq. Phosphin vorgelegt und 1,2 äq Phosphat oder Alkylphosphonsäurediethylester zugegeben. Die N<sub>2</sub>-Athmosphäre in der Apparatur wird über das auf dem Rückflusskühler befindliche T-Stück aufrechterhalten. Die Reaktion wird solange bei 130–200°C durchgeführt, bis keine signifikante Änderung des Phosphinumsatzes mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Das Reaktionsprodukt wird mit Pentan, Diethylether und Dichlormethan über Flüssig-Flüssig-Extraktion auf gereinigt. Die NMR-Spektren der charakterisierten Alkylphosphonsäurediethylester und Ionischen Flüssigkeiten sind dem elektronischen Anhang zu entnehmen. Tabelle 36 zeigt eine Übersicht zu den Bezeichnungen der ASIL-Proben.

Tabelle 36: Übersicht zur Probenkennung, Substanzen sowie den in NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmitteln zur Synthese und Charakterisierung von Ionischen Flüssigkeiten.

Probe	(Ziel-)Substanz	Lösungsmittel	Abkürzung
ASIL013	Ethylphosphonsäurediethylester	CDCl <sub>3</sub>	EtPDE
ASIL016	Decylphosphonsäurediethylester	CDCl <sub>3</sub>	DecPDE
ASIL018	Hexylphosphonsäurediethylester	CDCl <sub>3</sub>	HexDEP
ASIL020	Benzyl-diethylphosphonsäurediethylester	CDCl <sub>3</sub>	BenzDEP
ASIL023	Triphenylmethylphosphonium-dimethylphosphat	D <sub>6</sub> -DMSO	[P <sub>1</sub> Ph <sub>3</sub> ][DMP]
ASIL027	Triphenylethylphosphoniummethylphosphonsäureethylester	D <sub>6</sub> -DMSO	[P <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> ][EtPE]
ASIL028	Octylphosphonsäurediethylester	CDCl <sub>3</sub>	OcPDE
ASIL030	Tri- <i>n</i> -butylethylphosphoniumoctylphosphonsäureethylester	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4442</sub> ][OcPE]
ASIL031	Tetra- <i>n</i> -butylphosphoniumdibutylphosphat	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4444</sub> ][DBP]
ASIL036	Tri- <i>n</i> -butylmethylphosphoniumdimethylphosphat	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4441</sub> ][DMP]

<b>ASIL038</b>	Tri- <i>n</i> -butylethylphosphoniumdiethylphosphat	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4442</sub> ][DEP]
<b>ASIL039</b>	Tri- <i>n</i> -butylethylphosphoniumethylphosphonsäureethylester	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4442</sub> ][EtPE]
<b>ASIL040</b>	Tri- <i>n</i> -butylethylphosphoniumhexylphosphonsäureethylester	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4442</sub> ][HexPE]
<b>ASIL041</b>	Tri- <i>n</i> -butylethylphosphoniumdecylphosphonsäureethylester	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4442</sub> ][DecPE]
<b>ASIL042</b>	Tri- <i>n</i> -butylethylphosphoniumbenzylphosphonsäureethylester	CDCl <sub>3</sub>	[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]

### Ethylphosphonsäurediethylester

700 mmol (116,31 g / 112,71 mL) Triethylphosphit wurden vorgelegt und mit 140 mmol (21,84 g / 42,36 mL) Ethyliodid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 85°C erhitzt und unter Rückfluss gerührt. Der Phosphitumsatz zeigte nach 48 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destillativ aufgearbeitet. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit bei einer Temperatur von 90°C und einem Druck von 5–15 mbar destilliert. Die Ausbeute betrug 90,00 g (86,8% d. Th.).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ in ppm) 3,96 – 3,79 (m, 4H, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,51 (dq, J = 18,2 Hz, J = 7,7 Hz, 2H, P-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,10 (t, J = 7,1 Hz, 6H, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 0,93 (dt, J = 19,9, J = 7,7 Hz, 3H, P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 101 MHz, δ in ppm) 61,13 (d, J = 6,3 Hz, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 18,76 (d, J = 142,6 Hz, P-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 16,36 (d, J = 5,7 Hz, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 6,46 (d, J = 6,8 Hz, P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz, δ in ppm) 33,24 (s).

### Hexylphosphonsäurediethylester

300 mmol (49,85 g / 48,30 mL) Triethylphosphit wurden vorgelegt und mit 315 mmol (52,00 g / 61,36 mL) Hexylbromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 165°C erhitzt. Die Bildung von Ethylbromid war nach 48 h abgeschlossen. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destillativ aufgearbeitet. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 6,0 mbar destilliert. Die Ausbeute betrug 23,00 g (34,5% d. Th.).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ in ppm) 4,18 – 3,86 (m, 4H, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,73 – 1,58 (m, 2H, P-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,59 – 1,42 (m, P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,35 – 1,17 (m, 12H, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 0,82 (t, J = 6,8 Hz, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 101 MHz, δ in ppm) 61,09 (d, J = 6,3 Hz, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31,64 (s, P-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 30,43 (d, J = 16,1 Hz, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 25,67 (d, J = 140,3 Hz,



P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22,81 (d, J = 5,1 Hz, P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 22,68 (s, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 16,36 (d, J = 5,8 Hz, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 13,84 (s, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz, δ in ppm) 32,52 (tt, J = 17,1 Hz, J = 8,5 Hz).

### **Octylphosphonsäurediethylester**

300 mmol (49,85 g / 48,30 mL) Triethylphosphit wurden vorgelegt und mit 315 mmol (60,83 g / 68,01 mL) Octylbromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 170°C erhitzt. Die Bildung von Ethylbromid war nach 48 h abgeschlossen. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destillativ aufgearbeitet. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit bei einer Temperatur von 94°C und einem Druck von 0,14 mbar destilliert. Die Ausbeute betrug 25,72 g (30,8% d. Th.).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ in ppm) 4,06 – 3,94 (m, 4H, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,70 – 1,56 (m, 2H, P-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,57 – 1,42 (m, 2H, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,33 – 1,12 (m, 16H, P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 0,78 (t, J = 6,79 Hz, 3H, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz, δ in ppm) 32,47 (tp, J = 17,16 Hz, 9,27 Hz, 8,81 Hz).

### **Decylphosphonsäurediethylester**

300 mmol (49,85 g / 48,30 mL) Triethylphosphit wurden vorgelegt und mit 315 mmol (69,68 g / 74,28 mL) Decylbromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 165°C erhitzt. Die Bildung von Ethylbromid war nach 48 h abgeschlossen. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destillativ aufgearbeitet. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit bei einer Temperatur von 93–113°C und einem Druck von 0,15–0,3 mbar destilliert. Die Ausbeute betrug 41,35 g (49,5% d. Th.).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ in ppm) 4,20 – 3,93 (m, 4H, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,76 – 1,62 (m, 2H, P-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,56 (tt, J = 15,5 Hz, J = 7,7 Hz, J = 7,2 Hz, J = 5,0 Hz, 2H, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,40 – 1,17 (m, 18H, P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 0,84 (t, J = 6,7 Hz, 3H, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz, δ in ppm) 32,59 (s).

### **Benzylphosphonsäurediethylester**

300 mmol (49,85 g / 48,30 mL) Triethylphosphit wurden vorgelegt und mit 315 mmol (53,88 g / 77,58 mL) Benzylbromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren langsam auf 130°C erhitzt. Die Bildung von Ethylbromid war nach 48 h abgeschlossen. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destillativ aufgearbeitet. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit bei

einer Temperatur von 92°C und einem Druck von 0,15 mbar destilliert. Die Ausbeute betrug 32,31 g (38,7% d. Th.).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 7,33 – 7,19 (m, 5H, P- $\text{CH}_2$ -**Ph**), 4,12 – 3,94 (m, 4H, P-O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 3,15 (d,  $J = 21,6$  Hz, 2H, P- $\text{CH}_2$ -**Ph**), 1,23 (t,  $J = 7,1$  Hz, 6H, P-O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ , 101 MHz,  $\delta$  in ppm) 133,03 (d,  $J = 8,9$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -C-( $\text{CH}$ )<sub>5,cyclo</sub>), 130,31 (d,  $J = 6,6$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -C- $\text{CH-CH-CH-}$ ), 128,61 (d,  $J = 3,0$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -C- $\text{CH-CH-CH-}$ ), 126,90 (d,  $J = 3,6$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -C- $\text{CH-CH-CH-}$ ), 61,79 (d,  $J = 137$  Hz, P- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 33,47 ( $J = 136,94$  Hz, P- $\text{CH}_2$ -**Ph**), 16,27 (d,  $J = 5,8$  Hz, P-O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 26,41 (dt,  $J = 21,2$  Hz,  $J = 11,6$  Hz).

### Tri-*n*-butylmethylphosphoniumdimethylphosphat [**P4441**][**DMP**]

58,41 mmol (11,82 g / 14,47 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 70,10 mmol (9,82 g / 8,20 mL) Trimethylphosphat bei 135°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 42 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 mL Wasser aufgenommen und drei Mal mit je 5 mL Pentan und Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingeengt. Das Produkt ist ein farbloses, viskoses Öl in einer Ausbeute von 19,38 g (96,6% d. Th.).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 3,49 (d,  $J = 10,4$  Hz, 6H, P-O- $\text{CH}_3$ ), 2,41 – 2,24 (m, 6H,  $^+\text{P-CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>- $\text{CH}_3$ ), 1,97 (d,  $J = 13,7$  Hz, 3H,  $^+\text{P-CH}_3$ ), 1,45 (dt,  $J = 7,4$  Hz,  $J = 3,6$  Hz, 12H,  $^+\text{P-CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 0,91 (t, 9H,  $^+\text{P-}(\text{CH}_2)_3$ - $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz,  $\delta$  in ppm) 52,13 (d,  $J = 6,0$  Hz, P-O- $\text{CH}_3$ ), 23,73 (d,  $J = 15,6$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 23,54 (d,  $J = 4,7$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 19,68 (d,  $J = 48,9$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>- $\text{CH}_3$ ), 13,36 (s,  $^+\text{P-}(\text{CH}_2)_3$ - $\text{CH}_3$ ), 4,13 (d,  $J = 52,2$  Hz,  $^+\text{P-CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 31,97 (s,  $^+\text{P}$ ), 2,07 (p,  $J = 11,1$  Hz).

### Tri-*n*-butylethylphosphoniumdiethylphosphat [**P4442**][**DEP**]

52,02 mmol (10,53 g / 12,88 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 62,42 mmol (11,37 g / 10,61 mL) Triethylphosphat bei 160°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 48 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingeengt. Das Produkt ist ein farbloses, viskoses Öl in einer Ausbeute von 16,76 g (83,8% d. Th.).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 3,73 (p,  $J = 7,0$  Hz, 2H, P-O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 2,34 (dq,  $J = 13,2$ ,  $J = 7,7$  Hz, 2H,  $^+\text{P-CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 2,27 – 2,14 (m, 6H,  $^+\text{P-CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>- $\text{CH}_3$ ), 1,34 (dq,  $J =$

7,8 Hz, J = 4,0 Hz, 12H,  $^+P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 1,11 (t, J = 7,7 Hz, 6H, P-O- $CH_2-CH_3$ ), 1,05 (dt, 3H,  $^+P-CH_2-CH_3$ ), 0,83 – 0,74 (m, 1H,  $^+P-(CH_2)_3-CH_3$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz,  $\delta$  in ppm) 60,29 (d, J = 5,7 Hz, P-O- $CH_2-CH_3$ ), 23,81 (d, J = 15,3 Hz,  $^+P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 23,61 (d, J = 4,8 Hz,  $^+P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 18,12 (d, J = 48,4 Hz,  $^+P-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ ), 16,55 (d, J = 7,6 Hz, P-O- $CH_2-CH_3$ ), 13,31 (s,  $^+P-(CH_2)_3-CH_3$ ), 12,43 (d, J = 48,8 Hz,  $^+P-CH_2-CH_3$ ), 5,97 (d, J = 5,6 Hz,  $^+P-CH_2-CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 34,64 (s,  $^+P$ ), -0,22 (s).

### **Tri-*n*-butylbutylphosphoniumdibutylphosphat [P<sub>4444</sub>][DBP]**

53,347 mmol (10,793 g / 13,211 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 64,016 mmol (17,048 g / 14,242 mL) Tributylphosphat bei 200°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 170 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 100 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingeeengt. Das Produkt ist eine farblose, viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 10,1 g (40,1% d. Th.).

$^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 3,78 – 3,57 (m, 4H, P-O- $CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ ), 2,22 (m, 8H,  $^+P-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ ), 1,38 (heptd, J = 6,35 Hz, J = 5,59 Hz, J = 2,85 Hz, 20H,  $^+P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ , P-O- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 1,28 – 1,15 (m, 4H, P-O- $(CH_2)_2-CH_2-CH_3$ ), 0,85 – 0,78 (m, 12H,  $^+P-(CH_2)_3-CH_3$ ), 0,73 (td, 6H, P-O- $CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 32,87 (d, J = 25,94 Hz,  $^+P$ ), 0,32 (t, J = 5,70 Hz).

### **Tri-*n*-butylethylphosphoniumethylphosphonsäureethylester [P<sub>4442</sub>][EtPE]**

54,28 mmol (10,98 g / 13,44 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 65,13 mmol (10,82 g) Ethylphosphonsäurediethylester bei 160°C und 170°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 42 und 24 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingeeengt. Das Produkt ist eine farblose, viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 15,40 g (77,0% d. Th.).

$^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 3,68 (p, J = 7,0 Hz, 2H, P-O- $CH_2-CH_3$ ), 2,34 (dq, J = 13,2 Hz, J = 7,7 Hz, 2H,  $^+P-CH_2-CH_3$ ), 2,28 – 2,10 (m, 6H,  $^+P-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ ), 1,43 – 1,24 (m, 14H,  $^+P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ , P- $CH_2-CH_3$ ), 1,12 – 0,98 (m, 6H,  $^+P-CH_2-CH_3$ , P-O- $CH_2-CH_3$ ), 0,89 (dt, J = 17,5 Hz, J = 7,7 Hz, 3H, P- $CH_2-CH_3$ ), 0,79 – 0,72 (m, 9H,  $^+P-(CH_2)_3-CH_3$ ).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz,  $\delta$  in ppm) 59,13 (d, J = 5,4 Hz, P-O- $CH_2-CH_3$ ), 23,79 (d, J = 15,3 Hz,  $^+P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 23,59 (d, J = 4,8 Hz,  $^+P-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 20,05 (d, J = 134,2 Hz, P- $CH_2-CH_3$ ), 18,11 (d, J = 47,3 Hz,  $^+P-CH_2-(CH_2)_2-CH_3$ ), 16,83 (d, J = 6,5 Hz, P-O-

$\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 13,28 (s,  $^+\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 12,43 (d,  $J = 48,7$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 8,16 (d,  $J = 6,0$  Hz,  $\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 5,95 (d,  $J = 5,6$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 34,61 (s,  $^+\text{P}$ ), 24,70 (s).

### Tri-*n*-butylethylphosphoniumhexylphosphonsäureethylester [**P4442**][**HexPE**]

47,10 mmol (9,53 g / 11,67 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 56,52 mmol (12,56 g) Hexylphosphonsäurediethylester bei 180°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 116 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingeeengt. Das Produkt ist eine farblose, viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 13,03 g (65,2% d. Th.).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 3,76 (p,  $J = 6,9$  Hz, 2H,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,51 (dq,  $J = 13,3$  Hz,  $J = 7,7$  Hz, 2H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,40 – 2,28 (m, 6H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ ), 1,54 – 1,32 (m, 14H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 1,27 – 1,05 (m, 12H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0,87 (t, 9H,  $^+\text{P-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 0,75 (t,  $J = 6,7$  Hz, 3H,  $\text{P-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz,  $\delta$  in ppm) 59,01 (d,  $J = 5,2$  Hz,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 31,70 (d,  $J = 1,2$  Hz,  $\text{P-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 31,26 (d,  $J = 16,8$  Hz,  $\text{P-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ ), 28,16 (d,  $J = 131,2$  Hz,  $\text{P-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ ), 24,60 (d,  $J = 4,4$  Hz,  $\text{P-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 23,93 (d,  $J = 15,2$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 23,77 (d,  $J = 4,8$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 22,52 (s,  $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_3$ ), 18,25 (d,  $J = 47,3$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ ), 17,09 (d,  $J = 6,6$  Hz,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 14,04 (s,  $\text{P-(CH}_2)_5\text{-CH}_3$ ), 13,42 (s,  $^+\text{P-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ ), 12,59 (d,  $J = 48,7$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 6,11 (d,  $J = 5,7$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 34,65 (s,  $^+\text{P}$ ), 23,19 – 22,70 (m).

### Tri-*n*-butylethylphosphoniumoctylphosphonsäureethylester [**P4442**][**OctPE**]

55,229 mmol (11,174 g / 13,677 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 66,275 mmol (16,591 g) Octylphosphonsäurediethylester bei 180°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 170 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 100 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingeeengt. Das Produkt ist eine farblose, viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 13,5 g (53,8% d. Th.).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 3,76 (p,  $J = 6,98$  Hz, 2H,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,31 (dq,  $J = 12,72$  Hz,  $J = 7,65$  Hz, 2H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,16 (ddd,  $J = 13,03$  Hz,  $J = 9,70$  Hz,  $J = 6,39$  Hz, 6H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$ ), 1,51 – 1,36 (m,  $J = 3,89$  Hz, 16H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-CH}_2\text{-$

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$ ), 1,25 – 1,07 (m, 16H, ,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0,93 – 0,85 (m, 9H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0,77 (t,  $J = 6,67$  Hz, 3H,  $\text{P-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 34,73 (s,  $^+\text{P}$ ), 24,93 – 23,91 (m).

#### **Tri-*n*-butylethylphosphoniumdecylphosphonsäureethylester [P<sub>4442</sub>][DecPE]**

41,61 mmol (8,42 g / 10,30 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 49,93 mmol (13,90 g) Decylphosphonsäurediethylester bei 180°C gerührt. Der Phosphin-Umsatz zeigte nach 200 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 200 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingengt. Das Produkt ist eine farblose, viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 12,80 g (64,0% d. Th.).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 3,74 (p,  $J = 6,9$  Hz, 2H,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,47 (dq,  $J = 13,2$  Hz,  $J = 7,7$  Hz, 2H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2,39 – 2,21 (m, 6H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ ), 1,52 – 1,33 (m, 16H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$ ), 1,21 – 1,05 (m, 20H,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{P-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0,85 (t, 9H,  $^+\text{P-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ ), 0,74 (t,  $J = 6,8$  Hz, 3H,  $\text{P-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz,  $\delta$  in ppm) 59,01 (d,  $J = 5,4$  Hz,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 31,78 (s,  $\text{P-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 31,54 (d,  $J = 16,9$  Hz,  $\text{P-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$ ), 29,51 (d,  $J = 3,3$  Hz,  $\text{P-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ ), 29,21 (s,  $\text{P-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_3$ ), 23,90 (d,  $J = 15,2$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 23,74 (d,  $J = 4,8$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 22,54 (s,  $\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 18,22 (d,  $J = 47,3$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$ ), 17,04 (d,  $J = 6,4$  Hz,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 13,98 (s,  $\text{P-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ ), 13,39 (s,  $^+\text{P-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$ ), 12,56 (d,  $J = 48,7$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 6,08 (d,  $J = 5,6$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 34,64 (s,  $^+\text{P}$ ), 23,03 (s).

#### **Tri-*n*-butylethylphosphoniumbenzylphosphonsäureethylester [P<sub>4442</sub>][BenzPE]**

48,24 mmol (9,76 g / 11,95 mL) Tri-*n*-butylphosphin werden mit 57,89 mmol (12,29 g) Benzylphosphonsäurediethylester bei 180°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 42 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 100 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingengt. Das Produkt ist eine farblose, viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 16,73 g (83,7% d. Th.).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $\delta$  in ppm) 7,25 (dd,  $J = 7,9$  Hz,  $J = 1,8$  Hz, 2H,  $\text{P-CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 7,04 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $\text{P-CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 6,97 – 6,88 (m, 1H,  $\text{P-CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ).

**CH**), 3,69 (p, J = 7,0 Hz, 2H, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2,85 (d, J = 19,9 Hz, 2H, P-**CH**<sub>2</sub>-Ph), 2,28 – 1,94 (m, 8H, <sup>+</sup>P-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>+</sup>P-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,43 – 1,24 (m, 12H, <sup>+</sup>P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,05 – 0,92 (m, 6H, <sup>+</sup>P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 0,80 (t, J = 7,0 Hz, 9H, <sup>+</sup>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, δ in ppm) 129,79 (d, J = 5,7 Hz, P-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 127,44 (d, J = 2,5 Hz, P-CH<sub>2</sub>-C-**CH**-CH-CH, P-CH<sub>2</sub>-C-CH-**CH**-CH), 124,38 (d, J = 3,2 Hz, P-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-**CH**), 59,58 (d, J = 5,8 Hz, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36,19 (d, J = 124,3 Hz, P-**CH**<sub>2</sub>-Ph), 23,83 (d, J = 15,2 Hz, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 23,60 (d, J = 4,8 Hz, P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 18,01 (d, J = 47,3 Hz, <sup>+</sup>P-**CH**<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 16,97 (d, J = 6,4 Hz, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 13,40 (s, <sup>+</sup>P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 12,29 (d, J = 48,7 Hz, <sup>+</sup>P-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 5,97 (d, J = 5,7 Hz, <sup>+</sup>P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz, δ in ppm) 37,20 – 29,51 (m, <sup>+</sup>P), 16,55 (d, J = 20,7 Hz).

### Triphenylmethylphosphoniumdimethylphosphat P<sub>1</sub>Ph<sub>3</sub>DMP

62,133 mmol (16,297 g) Triphenylphosphin werden mit 99,413 mmol (13,925 g / 11,633 mL) Trimethylphosphat bei 130°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 48 h keine Veränderung. Das Reaktionsprodukt wurde in 100 mL Wasser aufgenommen und erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingengt. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingengt. Das Produkt ist eine farblose, bei Raumtemperatur zum Glas erstarrende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 20,4 g (81,5% d. Th.).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ in ppm) 7,83 (m, 15H, <sup>+</sup>P-**Ph**<sub>3</sub>), 3,30 (d, J = 11,63 Hz, 6H, P-O-**CH**<sub>3</sub>), 3,24 (s, <sup>+</sup>P-**CH**<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 162 MHz, δ in ppm) 22,70 (m, <sup>+</sup>P), 0,75 (hept, J = 10,61 Hz).

### Triphenylethylphosphoniumdiethylphosphat P<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>DEP

50 mL DMSO werden vorgelegt und 56,251 mmol (14,754 g) Triphenylphosphin zugegeben. Anschließend werden 90,002 mmol (16,394 g / 15,293 mL) Triethylphosphat zugegeben und die Lösung bei 140°C gerührt. Der Phosphinumsatz zeigte nach 96 h keine Veränderung. DMSO wurde unter verringertem Druck entfernt und das Reaktionsprodukt in 100 mL Wasser aufgenommen, erst drei Mal mit je 5 mL Diethylether und anschließend drei Mal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wurde unter verringertem Druck eingengt. Das Produkt ist eine gelbliche, bei Raumtemperatur zu Kristallen erstarrende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 23,8 g (91,7% d. Th.).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, δ in ppm) 7,83 (m, 15H, <sup>+</sup>P-**Ph**<sub>3</sub>), 3,71 (, P-O-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, <sup>+</sup>P-**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1,23 (dt, J = 20,22 Hz, J = 7,41 Hz, 3H, <sup>+</sup>P-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>), 3,24 (t, P-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz,  $\delta$  in ppm) 135,34 (d,  $J = 2,98$  Hz,  $^+\text{P-C-CH-CH-CH}$ ), 134,08 (d,  $J = 10,02$  Hz,  $\text{P-C-CH-CH-CH}$ ), 130,73 (d,  $J = 12,37$  Hz,  $\text{P-CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 118,81 (d,  $J = 85,54$  Hz,  $^+\text{P-C-CH-CH-CH}$ ), 60,33 (d,  $J = 5,60$  Hz,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 17,78 (d,  $J = 51,19$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 16,91 (d,  $J = 7,13$  Hz,  $\text{P-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 6,73 (d,  $J = 5,37$  Hz,  $^+\text{P-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 162 MHz,  $\delta$  in ppm) 26,06 (m,  $^+\text{P}$ ),  $-1,56$  (q,  $J = 7,74$  Hz).

## 9.7 Physikochemische Charakterisierung Ionischer Flüssigkeiten

### Dichte:

Die experimentell ermittelten Werte der Dichtemessung sind in Tabelle 37 dargestellt. Die lineare Regression der ermittelten, temperaturabhängigen Dichtewerte wurde entsprechend Gleichung (60) durchgeführt.

$$\rho = mT + b \quad (60)$$

In Tabelle 38 sind die Fit-Parameter der linearen Regression für die Dichten der Ionischen Flüssigkeiten aufgezeigt.

Tabelle 37: Dichte  $\rho$  in  $\text{g ml}^{-1}$  der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei der jeweiligen Temperatur.

Temperatur (°C)	Ionische Flüssigkeit					
	[P4441] [DMP]	[P4442] [DEP]	[P4442] [EtPE]	[P4442] [HexPE]	[P4442] [DecPE]	[P4442] [BenzPE]
25	1,023	1,007	0,991	0,959	0,949	1,028
35	1,024	1,000	0,985	0,953	0,942	1,021
45	1,018	0,995	0,979	0,947	0,935	1,015
55	1,013	0,988	0,973	0,941	0,929	1,009
65	1,006	0,982	0,967	0,934	0,923	1,002
75	1,000	0,975	0,961	0,929	0,916	0,996
85	0,995	0,969	0,955	0,922	0,910	0,990
95	0,989	0,962	0,949	0,917	0,903	0,984

Tabelle 38: Fit-Parameter  $m$ ,  $b$  und  $R^2$  sowie Standardabweichungen für die lineare Regression der Dichtewerte der Ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	$m$ ( $10^{-4}$ K $^{-1}$ )	$\Delta m$ (%)	$b$ (g mL $^{-1}$ )	$\Delta b$ (%)	$R^2$
[P4441][DMP]	-5,871	-0,378	1,045	13,65	0,9999
[P4442][DEP]	-6,337	-0,947	1,023	0,038	0,9995
[P4442][EtPE]	-6,076	-0,443	1,006	0,017	0,9999
[P4442][HexPE]	-6,082	-0,892	0,974	0,036	0,9995
[P4442][DecPE]	-6,474	-0,306	0,965	0,013	0,9999
[P4442][BenzPE]	-6,254	-0,495	1,043	0,019	0,9999

### Viskosität:

Die experimentell ermittelten Werte der dynamischen Viskosität  $\eta$  bei den entsprechenden Temperaturen sind in Tabelle 39 aufgelistet.

Tabelle 39: Experimentell ermittelte Viskosität  $\eta$  in mPa s der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei der jeweiligen Temperatur.

Temperatur (°C)	Ionische Flüssigkeit					
	[P4441][DMP]	[P4442][DEP]	[P4442][EtPE]	[P4442][HexPE]	[P4442][DecPE]	[P4442][BenzPE]
25	663,42	448,58	319,21	611,59	738,38	1076,73
30	460,03	319,36	231,30	429,31	517,39	716,40
35	327,84	232,71	171,38	308,81	371,77	492,15
40	238,92	172,88	129,62	227,09	273,07	347,90
45	177,96	131,37	99,97	170,68	204,51	252,94
50	135,39	101,60	78,59	131,25	157,19	189,08
55	104,54	79,78	62,74	102,41	122,54	143,95
60	81,95	63,70	50,77	81,24	96,90	111,60
65	65,54	51,50	41,62	65,46	77,88	88,12
70	53,02	42,27	34,66	53,55	63,60	71,05
75	43,63	35,10	29,19	44,19	52,66	58,02
80	36,17	29,39	24,81	37,05	43,93	47,99
85	30,28	24,88	21,23	31,36	36,96	40,16
90	25,71	21,36	18,42	26,88	31,62	34,03
95	21,97	18,50	16,11	23,27	27,09	29,25
100	19,00	16,11	14,23	20,23	23,47	25,41
105	16,47	14,10	12,65	17,79	20,54	22,16

Die Daten wurden entsprechend Gleichung (61) gefittet, die resultierenden VFT-Fit-Parameter  $\eta_0$ ,  $B$ ,  $T_0$  und  $R^2$  sind in Tabelle 40 gezeigt.



$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (61)$$

Tabelle 40: VFT Fit-Parameter  $\eta_0$ ,  $B$ ,  $T_0$  und  $R^2$  für die Viskosität  $\eta$  der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	$\eta_0$ (mPa s)	$\Delta\eta_0/\eta_0$ (%)	$B$ (K)	$\Delta B/B$ (%)	$T_0$ (K)	$\Delta T_0/T_0$ (%)	$R^2$
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	0,049	4,48	1.188	1,06	173,4	0,416	>0.99999
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	0,054	5,65	1.145	1,40	171,2	0,577	>0.99999
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	0,088	5,24	994,6	1,45	176,8	0,557	>0.99999
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	0,077	6,60	1.083	1,65	177,4	0,624	>0.99999
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	0,080	5,76	1.121	1,41	175,5	0,546	>0.99999
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	0,112	6,06	980,9	1,48	191,2	0,457	>0.99999

### Spezifische Leitfähigkeit:

Die grafische Darstellung der Verläufe der spezifischen Leitfähigkeit ist in Abbildung 53 dargestellt. Die zugehörigen experimentellen Werte sind in Tabelle 41 aufgelistet.

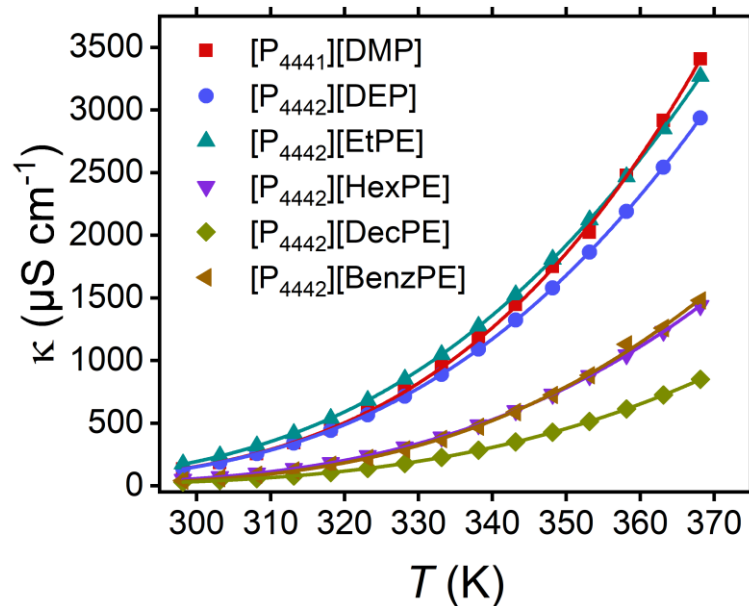


Abbildung 53: Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  aufgetragen gegen die Temperatur  $T$  in K für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

Tabelle 41: Experimentell ermittelte spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa$  in  $\text{S cm}^{-1}$  der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei den jeweiligen Temperaturen.

Temperatur (°C)	Ionische Flüssigkeit					
	[P4441] [DMP]	[P4442] [DEP]	[P4442] [EtPE]	[P4442] [HexPE]	[P4442] [DecPE]	[P4442] [BenzPE]
25	132	138	174	50	29	41
30	185	188	238	72	42	61
35	255	255	318	100	58	87
40	343	339	417	137	78	121
45	453	442	537	183	105	166
50	588	565	681	239	138	221
55	753	714	851	308	178	290
60	949	888	1.047	389	226	373
65	1.181	1.091	1.274	486	283	471
70	1.446	1.322	1.525	599	350	588
75	1.750	1.579	1.809	730	426	724
80	2.024	1.866	2.123	878	513	881
85	2.476	2.190	2.467	1.045	613	1.129
90	2.916	2.542	2.850	1.232	724	1.259
95	3.408	2.937	3.268	1.437	849	1.480

Die experimentellen Daten wurden entsprechend des VFT-Fits nach Gleichung (62) gefittet. Die daraus resultierenden Daten für die Parameter  $\kappa_0$ ,  $B$ ,  $T_0$  und  $R^2$  sind in Tabelle 42 dargestellt.

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (62)$$

Tabelle 42: VFT Fit-Parameter  $\kappa_0$ ,  $B$ ,  $T_0$  und  $R^2$  für die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	$\kappa_0$ (S $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\kappa_0/\kappa_0$ (%)	$B$ (K)	$\Delta B/B$ (%)	$T_0$ (K)	$\Delta T_0/T_0$ (%)	$R^2$
[P4441][DMP]	1,813	42,31	-1.295	-12,0	111,2	9,89	0,99971
[P4442][DEP]	0,555	52,43	-988,8	-1,75	93,70	1,49	0,99999
[P4442][EtPE]	0,475	3,62	-937,2	-1,27	93,20	1,11	>0,99999
[P4442][HexPE]	0,451	4,74	-1.087	-1,46	94,25	1,28	0,99999
[P4442][DecPE]	0,338	4,53	-1.158	-1,34	98,47	1,17	>0,99999
[P4442][BenzPE]	0,306	73,99	-906,1	-24,0	75,27	23,6	0,99843

### Molare Leitfähigkeit:

Die molaren Leitfähigkeiten der Ionischen Flüssigkeiten wurden entsprechend Gleichung (35) berechnet und sind in Tabelle 43 aufgelistet.

Tabelle 43: Molare Leitfähigkeiten  $\Lambda_M$  in  $\text{mS cm}^2 \text{mol}^{-1}$  der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei den jeweiligen Temperaturen.

Temperatur (°C)	Ionische Flüssigkeit					
	[P4441] [DMP]	[P4442] [DEP]	[P4442] [EtPE]	[P4442] [HexPE]	[P4442] [DecPE]	[P4442] [BenzPE]
25	43,86	52,77	64,82	23,71	15,84	17,19
30	61,78	72,16	88,67	34,05	22,39	25,33
35	85,24	98,06	118,96	47,71	31,11	36,41
40	115,1	130,6	156,6	65,26	42,53	50,99
45	152,4	170,8	202,0	87,49	57,10	70,28
50	198,5	219,2	257,0	114,9	75,37	93,70
55	254,6	277,9	322,2	148,6	97,57	123,1
60	322,0	346,6	397,9	188,3	124,4	158,9
65	401,9	426,8	485,7	236,1	156,1	201,6
70	493,6	519,6	583,2	291,6	193,9	252,2
75	598,9	622,6	693,6	356,3	236,9	311,2
80	694,7	738,0	816,8	430,4	286,6	379,9
85	852,4	869,1	952,3	513,9	343,3	489,0
90	1.007	1.012	1.103	607,5	407,2	546,5
95	1.180	1.173	1.269	711,0	478,8	644,7

Die experimentellen Daten der molaren Leitfähigkeit wurden entsprechend des VFT-Fits nach Gleichung (63) gefittet. Die daraus resultierenden Daten für die Parameter  $\Lambda_{M,0}$ ,  $B$ ,  $T_0$  und  $R^2$  sind in Tabelle 44 dargestellt.

$$\Lambda = \Lambda_M \cdot \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (63)$$

Tabelle 44: VFT Fit-Parameter  $\Lambda_{M,0}$ ,  $B$ ,  $T_0$  und  $R^2$  für die spezifische Leitfähigkeit  $\Lambda_M$  der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	$\Lambda_{M,0}$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$\Delta\Lambda_{M,0}/\Lambda_{M,0}$ (%)	$B$ (K)	$\Delta B/B$ (%)	$T_0$ (K)	$\Delta T_0$ (%)	$R^2$
[P4441][DMP]	523,0	12,1	-1215	-3,54	168,9	1,86	0,99999
[P4442][DEP]	280,5	6,71	-1054	-2,17	175,7	1,04	>0,99999
[P4442][EtPE]	225,0	6,59	-990,6	-2,24	176,8	1,06	>0,99999
[P4442][HexPE]	262,8	5,87	-1130	-1,77	177,1	0,85	>0,99999
[P4442][DecPE]	238,7	5,96	-1219	-1,72	171,8	0,88	>0,99999
[P4442][BenzPE]	84,88	112	-767,0	-40,3	210,6	13,03	0,99827

### Walden-Darstellung:

Die Walden-Darstellung wurde durch die Auftragung des Logarithmus von molarer Leitfähigkeit  $\Lambda_M$  gegen den Logarithmus der reziproken dynamischen Viskosität  $\eta^{-1}$  erreicht. Die zugehörigen Werte bei den jeweiligen Temperaturen sind in Tabelle 45 und Tabelle 46 dargestellt.

Tabelle 45: Berechnete Werte zu  $\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$  und  $\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$  für die Walden-Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4441</sub>][DMP], [P<sub>4442</sub>][DEP] und [P<sub>4442</sub>][EtPE] bei den jeweils angegebenen Temperaturen.

Temperatur (°C)	[P <sub>4441</sub> ][DMP]		[P <sub>4442</sub> ][DEP]		[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	
	$\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$	$\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	$\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$	$\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	$\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$	$\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
25	0,178	-1,358	0,348	-1,278	0,496	-1,188
30	0,337	-1,209	0,496	-1,142	0,636	-1,052
35	0,484	-1,069	0,633	-1,009	0,766	-0,925
40	0,622	-0,939	0,762	-0,884	0,887	-0,805
45	0,750	-0,817	0,882	-0,768	1,000	-0,695
50	0,868	-0,702	0,993	-0,659	1,105	-0,590
55	0,981	-0,594	1,098	-0,556	1,203	-0,492
60	1,087	-0,492	1,196	-0,460	1,294	-0,400
65	1,184	-0,396	1,288	-0,340	1,381	-0,314
70	1,276	-0,307	1,374	-0,284	1,460	-0,234
75	1,360	-0,223	1,455	-0,206	1,535	-0,159
80	1,442	-0,158	1,532	-0,132	1,605	-0,088
85	1,519	-0,069	1,604	-0,061	1,673	-0,021
90	1,590	0,003	1,670	0,005	1,735	0,043
95	1,658	0,072	1,733	0,069	1,793	0,104

Die lineare Regression der ermittelten Daten erfolgte nach Gleichung (64). Die resultierenden Fit-Parameter sind in Tabelle 47 dargestellt.

$$\log\left(\frac{\Lambda_M \text{ mol}}{\text{S cm}^2}\right) = \alpha \log\left(\frac{0,1 \text{ Pa s}}{\eta}\right) + \log(C) \quad (64)$$

Tabelle 46: Berechnete Werte zu  $\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$  und  $\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$  für die Walden-Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4442</sub>][HexPE], [P<sub>4442</sub>][DecPE] und [P<sub>4442</sub>][BenzPE] bei den jeweils angegebenen Temperaturen.

Temperatur (°C)	[P <sub>4442</sub> ][HexPE]		[P <sub>4442</sub> ][DecPE]		[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	
	$\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$	$\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	$\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$	$\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	$\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$	$\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
25	0,214	-1,625	0,132	-1,800	-0,032	-1,765
30	0,367	-1,468	0,286	-1,650	0,145	-1,596
35	0,510	-1,321	0,430	-1,507	0,308	-1,439
40	0,644	-1,185	0,564	-1,371	0,459	-1,293
45	0,768	-1,058	0,689	-1,243	0,597	-1,153
50	0,882	-0,940	0,804	-1,123	0,723	-1,028
55	0,990	-0,828	0,912	-1,011	0,842	-0,910
60	1,090	-0,725	1,014	-0,905	0,952	-0,799
65	1,184	-0,627	1,109	-0,807	1,055	-0,696

<b>70</b>	1,271	-0,535	1,197	-0,713	1,148	-0,598
<b>75</b>	1,355	-0,449	1,279	-0,626	1,236	-0,507
<b>80</b>	1,431	-0,366	1,357	-0,543	1,319	-0,420
<b>85</b>	1,504	-0,289	1,432	-0,464	1,396	-0,311
<b>90</b>	1,571	-0,217	1,500	-0,390	1,468	-0,262
<b>95</b>	1,633	-0,148	1,567	-0,320	1,534	-0,191

Tabelle 47: Fit-Parameter  $\alpha$ ,  $\log(C)$  und  $R^2$  für die Walden-Darstellung der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\Delta\alpha/\alpha</math> (%)</b>	<b><math>\log(C)</math> (S cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta\log(C)/\log(C)</math> (%)</b>	<b><math>R^2</math></b>
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	0,965	0,315	-1,537	-0,224	0,99987
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	0,975	0,182	-1,625	-0,132	0,99996
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	0,996	0,177	-1,688	-0,136	0,99996
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	1,039	0,238	-1,853	-0,149	0,99993
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	1,036	0,342	-1,950	-0,190	0,99985
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	1,010	0,649	-1,750	-0,375	0,99945

### Selbstdiffusionskoeffizienten

Die verwendeten Parameter zu den Selbstdiffusionskoeffizienten sind in Tabelle 48 dargestellt. Alle Messungen wurden bei 75°C durchgeführt, die Analyseparameter variierten für jede Ionische Flüssigkeit und ihre jeweiligen Ionen.

Tabelle 48: Verwendete Parameter für die PFGSTE Messung an Ionischen Flüssigkeiten bei 75°C aus <sup>1</sup>H-NMR-Messungen; a) Werte des Kations und b) Werte des Anions.

<b>Ionische Flüssigkeit</b>	<b><sup>1</sup>H</b>			
	<b>p30 (ms)</b>	<b>d20 (ms)</b>	<b>p1 (μs)</b>	<b>d1 (s)</b>
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	5,40	120	11,18	7,052
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	5,06	120	11,63	7,752
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	4,82 <sup>a)</sup> / 4,53 <sup>b)</sup>	120	11,81	7,752
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	6,06	130	11,79	7,052
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	6,50	140	11,62	7,752
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	6,73 <sup>a)</sup> / 6,43 <sup>b)</sup>	140	11,42	7,752

## 9.8 Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit Ionischen Flüssigkeiten

### Imprägnierungsverfahren nach „incipient wetness“-Methode:

Das Kohlenstoffsubstrat wird in einer nicht definierten Menge in einem Keramikschiß vorgelegt und so viel Ionische Flüssigkeit zugegeben, bis das Kohlenstoffsubstrat vollständig in der Ionischen Flüssigkeit dispergiert ist. Für Ionische Salze wie [P<sub>2228</sub>][BETI] erfolgt eine Durchmischung der vorliegenden Feststoffe. Das Schiff mit dem Gemisch wird in die Mitte eines

60 cm langen Quarzglasrohres gestellt und das Rohr wird anschließend mittig in den Rohrofen platziert. Das Rohr wird mit Anschlussstücken versehen und die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft. Die Pyrolyse erfolgt unter Stickstoffgas mit einem Gasfluss von  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . 30 min vor Pyrolysestart wird mit Stickstoffgas gespült und bis zur vollständigen Abkühlung aufrechterhalten. Die Pyrolysebedingungen können Tabelle 50 entnommen werden. Nach beendeter Pyrolyse wird das Produkt in ein Gefäß überführt und charakterisiert oder weiter verarbeitet. Dieses Imprägnierungsverfahren gilt für die Proben ASB001 bis ASB013 sowie ASCP001 bis ASCP013.

#### **Imprägnierungsverfahren nach „wet impregnation“-Methode:**

Alle Parameter für das Imprägnierungsverfahren können für relevante Proben der Tabelle 49 entnommen werden. Das Kohlenstoffsubstrat wird in einem 50 mL Einhalsrundkolben vorgelegt. Die jeweilige Menge Ionische Flüssigkeit wird in 25 mL Lösungsmittel gelöst und zu dem Kohlenstoffsubstrat gegeben. Die Dispersion wird anschließend, in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels über Nacht gerührt, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Der verbleibende Kohlenstoff ist nun mit Ionischer Flüssigkeit imprägniert und wird für die Pyrolyse in ein Keramikschiß gegeben und in die Mitte eines 60 cm langen Quarzglasrohres gestellt. Das Rohr wird anschließend mittig in den Rohrofen platziert, mit Anschlussstücken versehen und die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft. Die Pyrolyse erfolgt unter Stickstoffgas mit einem Gasfluss von  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . 30 min vor Pyrolysestart wird mit Stickstoffgas gespült und bis zur vollständigen Abkühlung aufrechterhalten. Die Pyrolysebedingungen können Tabelle 50 entnommen werden. Nach beendeter Pyrolyse wird das Produkt in ein Gefäß überführt und charakterisiert oder weiter verarbeitet. Dieses Imprägnierungsverfahren gilt für die Proben ASB014 bis ASB090 sowie ASCP014 bis ASCP0102.

#### **Optimiertes Imprägnierungsverfahren:**

500 mg Kohlenstoffsubstrat werden in einem 50 mL Einhalsrundkolben vorgelegt. 1,0 mmol Ionische Flüssigkeit wird in 25 mL Isopropylalkohol gelöst und zu dem Kohlenstoffsubstrat gegeben. Die Dispersion wird bei  $80^\circ\text{C}$  über Nacht gerührt, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Die genauen Parameter für relevante Proben können der Tabelle 49 entnommen werden. Der verbleibende Kohlenstoff ist nun mit Ionischer Flüssigkeit imprägniert und wird für die Pyrolyse in ein Keramikschiß gegeben und in die Mitte eines 60 cm langen Quarzglasrohres gestellt. Das Rohr wird anschließend mittig in den Rohrofen platziert, mit Anschlussstücken versehen und die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft. Die Pyrolyse erfolgt unter Stickstoffgas mit einem Gasfluss von  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . 30 min vor Pyrolysestart wird mit Stickstoffgas

gespült und bis zur vollständigen Abkühlung aufrechterhalten. Die Pyrolysebedingungen können Tabelle 50 entnommen werden. Nach beendeter Pyrolyse wird das Produkt in ein Gefäß überführt und charakterisiert oder weiter verarbeitet. Dieses Imprägnierungsverfahren gilt für die Proben ASB092 bis ASB135, ASCP103 bis ASCP0145 sowie den PMCB- und PMCP-Proben.

Tabelle 49 und Tabelle 50 zeigen alle Probenbezeichnungen und die zugehörigen Parameter für die Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit anschließender Pyrolyse zur Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe.

Tabelle 49: Übersicht zu den Probenbezeichnungen und Syntheseparameter Kohlenstoffmasse  $m_C$ , der Masse Ionischer Flüssigkeit  $m_{IL}$ , dem verwendeten Lösungsmittel sowie der Verdampfungstemperatur  $T_{vap}$  für Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit Ionischen Flüssigkeiten.

Probe	Zielsubstanz	$m_C$ (mg)	$m_{IL}$ (mg)	Lösungs- mittel	$T_{vap}$ (°C)
ASB021	CN991/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	3.999,7	400,2	DCM	40
ASB023	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	1.034,8	850,9	DCM	40
ASB024	GSAO2/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	1.003,8	139,2	DCM	40
ASB025	CN991/[P <sub>4442</sub> ][EtEP]	1.016,0	120,0	DCM	40
ASB026	CN991/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	1.007,2	110,0	DCM	40
ASB027	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][EtEP]	1.081,0	860,0	DCM	40
ASB028	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	1.097,0	842,5	DCM	40
ASB029	GSAO2/[P <sub>4442</sub> ][EtEP]	1.095,5	214,2	DCM	40
ASB030	GSAO2/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	1.005,0	225,4	DCM	40
ASB032_1	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	500,0	50,7	DCM	40
ASB032_2	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	499,3	50,1	DCM	40
ASB032_3	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	500,0	50,6	DCM	40
ASB032_4	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	503,0	50,7	DCM	40
ASB032_5	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	497,1	49,8	DCM	40
ASB032_6	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	504,0	51,2	DCM	40
ASB032_7	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	502,2	51,5	DCM	40
ASB032_8	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	496,1	50,6	DCM	40
ASB032_9	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	495,0	50,2	DCM	40
ASB032_10	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	501,8	50,7	DCM	40
ASB032_11	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	500,3	50,0	DCM	40
ASB032_12	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	495,5	51,0	DCM	40
ASB032_13	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	500,7	50,6	DCM	40
ASB093	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	501,9	38,8	<i>i</i> -Pr	80
ASB094	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	502,1	385,1	<i>i</i> -Pr	80
ASB107	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	504,1	37,7	<i>i</i> -Pr	80
ASB108	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	498,0	384,8	<i>i</i> -Pr	80
ASB120	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	503,9	29,0	<i>i</i> -Pr	80
ASB121	CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	498,6	385,1	<i>i</i> -Pr	80

<b>ASB122</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	501,2	38,5	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB123</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	501,1	384,1	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB124</b>	CB Blank	503,1	0,0	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB125</b>	GSCNT Blank	499,7	0,0	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB126</b>	CB/[P <sub>4441</sub> ][DMP]	503,8	343,2	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB127</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][EtEP]	503,6	370,2	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-1</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	497,6	423,5	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-2</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	499,1	424,0	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-3</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	499,1	422,5	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-4</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	500,5	425,3	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-5</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	499,9	424,2	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-6</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	498,7	423,7	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-7</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	501,2	426,3	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-8</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	505,2	429,3	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-9</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	504,3	426,5	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB128-10</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	501,4	424,8	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB129</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	495,6	480,3	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB130</b>	CB/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	499,1	413,7	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB131</b>	GSCNT/[P <sub>4441</sub> ][DMP]	496,8	340,2	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB132</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][EtEP]	502,8	369,8	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB133</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	500,2	424,8	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB134</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	505,4	505,0	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-1</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	496,4	411,6	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-2</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	503,6	415,9	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-3</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	499,6	415,3	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-4</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	503,7	416,7	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-5</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	500,6	415,6	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-6</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	498,5	414,2	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-7</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	502,1	416,1	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-8</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	501,0	415,9	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-9</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	502,6	416,6	<i>i</i> -Pr	80
<b>ASB135-10</b>	GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzEP]	502,4	416,6	<i>i</i> -Pr	80
<b>PMCB04_3</b>	PMC04_3/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	250,0	192,8	<i>i</i> -Pr	80
<b>PMCB05_4</b>	PMC05_4/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	249,9	191,9	<i>i</i> -Pr	80
<b>PMCB08_4</b>	PMC08_4/[P <sub>4442</sub> ][DEP]	250,6	191,5	<i>i</i> -Pr	80

Tabelle 50: Übersicht zu den Probenbezeichnungen und Syntheseparametern wie der eingesetzten Masse ASB-Basis  $m_{\text{ASB}}$ , der Pyrolysetemperatur  $T_{\text{R}}$ , der Heizrate  $\Delta T$ , sowie der Haltezeit  $t_{\text{H}}$  für die Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe nach Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit Ionischen Flüssigkeiten.

Probe	ASB-Basis	$m_{\text{ASB}}$ (mg)	$T_{\text{R}}$ (°C)	$\Delta T$ (°C/min)	$t_{\text{H}}$ (min)
<b>ASCP025</b>	ASB021	951,7	375	20	60
<b>ASCP026</b>	ASB025	1.003,7	390	20	60
<b>ASCP027</b>	ASB026	1.002,8	400	20	60



<b>ASCP028</b>	ASB023	1.997,6	375	20	60
<b>ASCP029</b>	ASB027	1.992,0	390	20	60
<b>ASCP030</b>	ASB028	2.214,0	400	20	60
<b>ASCP031_1</b>	ASB024	721,1	375	20	60
<b>ASCP031_2</b>	ASB024	505,4	375	20	60
<b>ASCP032_1</b>	ASB029	741,1	390	20	60
<b>ASCP032_2</b>	ASB029	644,6	390	20	60
<b>ASCP033_1</b>	ASB030	856,7	400	20	60
<b>ASCP033_2</b>	ASB030	593,4	400	20	60
<b>ASCP035_1</b>	ASB032	503,2	800	30	60
<b>ASCP035_2</b>	ASB032_2	546,2	800	30	60
<b>ASCP035_3</b>	ASB032_3	545,5	800	30	60
<b>ASCP035_4</b>	ASB032_4	593,3	800	30	60
<b>ASCP035_5</b>	ASB032_5	523,2	800	30	60
<b>ASCP035_6</b>	ASB032_6	544,9	800	30	60
<b>ASCP035_7</b>	ASB032_7	548,4	800	30	60
<b>ASCP035_8</b>	ASB032_8	536,3	800	30	60
<b>ASCP035_9</b>	ASB032_8	544,8	800	30	60
<b>ASCP035_10</b>	ASB032_9	541,0	800	30	60
<b>ASCP035_11</b>	ASB032_10	549,2	800	30	60
<b>ASCP035_12</b>	ASB032_11	568,0	800	30	60
<b>ASCP035_13</b>	ASB032_12	546,9	800	30	60
<b>ASCP035_14</b>	ASB032_13	553,7	800	30	60
<b>ASCP105</b>	ASB093	534,0	1.000	30	60
<b>ASCP106</b>	ASB094	897,0	1.000	30	60
<b>ASCP117</b>	ASB107	523,7	1.000	30	60
<b>ASCP118</b>	ASB108	900,2	1.000	30	60
<b>ASCP130</b>	ASB124	309,2	400	30	60
<b>ASCP131</b>	ASB125	111,7	400	30	60
<b>ASCP132</b>	ASB120	259,7	400	30	60
<b>ASCP133</b>	ASB121	525,1	400	30	60
<b>ASCP134</b>	ASB122	260,8	400	30	60
<b>ASCP135</b>	ASB123	420,5	400	30	60
<b>ASCP136</b>	ASB126	442,2	400	30	60
<b>ASCP137</b>	ASB127	426,4	400	30	60
<b>ASCP138_1</b>	ASB128_1	450,9	400	30	60
<b>ASCP138_2</b>	ASB128_2	886,8	400	30	60
<b>ASCP138_3</b>	ASB128_3	895,5	400	30	60
<b>ASCP138_4</b>	ASB128_4	900,3	400	30	60
<b>ASCP138_5</b>	ASB128_5	847,7	400	30	60
<b>ASCP138_6</b>	ASB128_6	839,8	400	30	60
<b>ASCP138_7</b>	ASB128_7	833,8	400	30	60
<b>ASCP138_8</b>	ASB128_8	893,1	400	30	60
<b>ASCP138_9</b>	ASB128_9	913,2	400	30	60
<b>ASCP138_10</b>	ASB128_10	876,0	400	30	60

ASCP139	ASB129	470,4	400	30	60
ASCP140	ASB130	457,8	400	30	60
ASCP141	ASB131	408,0	400	30	60
ASCP142	ASB132	421,5	400	30	60
ASCP143	ASB133	450,6	400	30	60
ASCP144	ASB134	417,7	400	30	60
ASCP145_1	ASB135	473,5	400	30	60
ASCP145_2	ASB135_2	887,2	400	30	60
ASCP145_3	ASB135_3	906,0	400	30	60
ASCP145_4	ASB135_4	897,2	400	30	60
ASCP145_5	ASB135_5	891,9	400	30	60
ASCP145_6	ASB135_6	872,3	400	30	60
ASCP145_7	ASB135_7	895,7	400	30	60
ASCP145_8	ASB135_8	870,7	400	30	60
ASCP145_9	ASB135_9	882,5	400	30	60
ASCP145_10	ASB135_10	882,5	400	30	60
PMCP04_3	PMC04_3	347,8	400	30	60
PMCP05_4	PMC05_4	125,3	400	30	60
PMCP08_4	PMC08_4	531,7	400	30	60

## 9.9 Charakterisierung phosphordotierter Kohlenstoffsubstrate

### Elektronenmikroskopie (REM, TEM):

Alle relevanten Aufnahmen sind Abschnitt 7 und dem elektronischen Anhang zu entnehmen.

### Elementanalyse (EDX):

Tabelle 51: Experimentell ermittelte Elementgehalte  $\omega$  in Gew.-% nach EDX-Methode für Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor, Natrium, Nickel und Schwefel für phosphordotierter Kohlenstoffe.

Probe	$\omega_C$ (Gew.-%)	$\omega_O$ (Gew.-%)	$\omega_P$ (Gew.-%)	$\omega_{Na}$ (Gew.-%)	$\omega_{Ni}$ (Gew.-%)	$\omega_S$ (Gew.-%)
ASCP001	90,65	2,92	2,85	-/-	3,54	-/-
ASCP003	95,39	2,30	1,34	0,28	0,44	-/-
ASCP004	93,20	2,61	3,03	0,16	0,60	-/-
ASCP007	97,49	1,33	0,35	-/-	-/-	0,44
ASCP008	95,92	2,89	0,54	-/-	-/-	0,65
ASCP025	97,63	2,07	0,30	-/-	-/-	-/-
ASCP026	99,37	0,58	0,05	-/-	-/-	-/-
ASCP027	99,17	-/-	0,83	-/-	-/-	-/-
ASCP028	82,48	9,61	6,59	-/-	1,32	-/-
ASCP029	93,71	3,27	1,27	-/-	1,74	-/-
ASCP030	90,01	5,88	2,34	-/-	1,78	-/-
ASCP031	95,37	2,97	1,51	-/-	-/-	-/-

<b>ASCP032</b>	99,33	0,33	0,34	-/-	-/-	-/-
<b>ASCP033</b>	96,63	2,70	0,67	-/-	-/-	-/-
<b>ASCP035</b>	95,04	4,03	0,10	-/-	-/-	0,84
<b>ASCP138</b>	96,23	2,47	1,30	-/-	-/-	-/-
<b>ASCP145</b>	91,42	5,98	2,60	-/-	-/-	-/-

### N<sub>2</sub>-Adsorption:

Tabelle 52 zeigt für die relevanten Proben die Parameter und Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen.

Tabelle 52: Experimentell ermittelte Gesamtoberflächen  $S_{\text{Ges}}$ , Mikroporenoberflächen  $S_{\text{Mikro}}$  und Mikroporenvolumina  $V_{\text{Mikro}}$  sowie die Korrelationskoeffizienten R der BET- sowie V-t-Methode für phosphorfreie und phosphordotierter Kohlenstoffe.

Probe	$S_{\text{Ges}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	R(BET)	$S_{\text{Mikro}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{Mikro}}$ (10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	R(V-t)
<b>ASC059</b>	9,31	0,99997	n.n.	n.n.	0,99920
<b>ASC060</b>	70,69	0,99968	n.n.	n.n.	0,99708
<b>ASC061</b>	16,98	0,98339	n.n.	n.n.	0,99760
<b>ASC062</b>	224,0	0,99999	57,6	24,9	0,99699
<b>ASCP025</b>	7,08	0,99819	n.n.	n.n.	0,99289
<b>ASCP026</b>	9,76	0,99911	n.n.	n.n.	0,99978
<b>ASCP027</b>	9,05	0,99895	n.n.	n.n.	0,99590
<b>ASCP028</b>	16,18	0,99696	n.n.	n.n.	0,97138
<b>ASCP029</b>	62,54	0,99975	n.n.	n.n.	0,99915
<b>ASCP030</b>	49,42	0,99998	n.n.	n.n.	0,99993
<b>ASCP031</b>	12,61	0,99943	n.n.	n.n.	0,99757
<b>ASCP032</b>	18,44	0,99873	n.n.	n.n.	0,99708
<b>ASCP033</b>	16,03	0,99911	n.n.	n.n.	0,99811
<b>ASCP035</b>	240,4	0,99999	71,8	30,4	0,99453
<b>ASCP036</b>	241,6	0,99999	72,0	30,6	0,99505
<b>ASCP037</b>	229,9	0,99999	67,7	28,9	0,99564
<b>ASCP038</b>	233,4	0,99999	74,5	31,7	0,99604
<b>ASCP039</b>	230,9	1,00000	66,9	28,4	0,99608
<b>ASCP040</b>	203,6	0,99999	48,9	21,0	0,99660
<b>ASCP041</b>	175,1	0,99999	26,4	11,3	0,99590
<b>ASCP042</b>	216,2	1,00000	58,0	24,7	0,99596
<b>ASCP043</b>	230,4	0,99999	75,6	31,7	0,99366

### Pulverleitfähigkeit:

Tabelle 53 zeigt die relevanten Parameter und Ergebnisse zur Bestimmung der Pulverleitfähigkeiten. Die Änderung der Leitfähigkeit  $\Delta\sigma$  der Proben nach Phosphordotierung wurde entsprechend Gleichung (65) bestimmt.

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{P\text{-haltig}}}{\sigma_{P\text{-frei}}} - 100\% \quad (65)$$

Dabei stehen  $\sigma_{P\text{-haltig}}$  und  $\sigma_{P\text{-frei}}$  jeweils für die Leitfähigkeiten der phosphordotierte und phosphorfreen Proben.

Tabelle 53: Übersicht zu den relevanten Parametern Phosphorgehälter  $\omega_P$ , der Pulverdichte  $\rho_P$ , der Leitfähigkeit  $\sigma$  sowie der Änderung der Leitfähigkeit  $\Delta\sigma$  durch Phosphordotierung für die Bestimmung der Pulverleitfähigkeiten phosphorfreier und phosphordotierter Kohlenstoffe.

Probe	Kohlenstoff	$\omega_P$ (Gew.-%)	$\rho_P$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\sigma$ (%)
ASC059	CN991	-/-	0,86	0,33	-/-
ASCP025	P-CN991	0,30	0,82	0,10	-69,7
ASCP026	P-CN991	0,05	0,79	0,34	+3,0
ASCP027	P-CN991	0,83	0,87	0,51	+54,5
ASC061	GSCNT	-/-	0,02	9,04	-/-
ASCP028	P-GSCNT	6,59	0,02	6,10	-32,5
ASCP029	P-GSCNT	1,36	0,02	8,75	-3,2
ASCP030	P-GSCNT	2,46	0,02	8,28	-8,4
ASC060	GSAO2	-/-	0,64	18,76	-/-
ASCP031	P-GSAO2	1,54	0,68	6,17	-67,1
ASCP032	P-GSAO2	0,36	0,59	17,96	-4,3
ASCP033	P-GSAO2	0,67	0,62	22,22	+18,4
ASC062	CB	-/-	0,42	3,82	-/-
ASCP138	P-CB	1,4	0,51	4,30	+12,6
ASC061	GSCNT	-/-	0,48	9,56	-/-
ASCP145	P-GSCNT	2,6	0,54	9,68	+1,3

### XPS-Spektroskopie:

Abbildung 54 bis Abbildung 57 zeigen die Vollspektren, C 1s-Spektren sowie O 1s-Spektren der jeweils untersuchten Proben. Weiterhin besitzt die Probe ASCP133 bzw. CB/[P<sub>4442</sub>][DEP] ein Na 1s-Spektrum. Alle C 1s-Spektren in Abbildung 54(b) bis Abbildung 57(b) zeigen ein Hauptpeak bei 284 eV, der die C–C-Bindung des hexagonalen Netzwerkes beschreibt.<sup>[320]</sup> Die weiteren Schultern, die bis 292 eV zu sehen sind, können sowohl Kohlenstoff/Sauerstoff-Spezies als auch sogenannten „shake-up-satellites“ zugeschrieben werden.<sup>[279]</sup> Die O 1s-Spektren weisen einen für Phosphate typischen Peak bei 532 eV auf. Für die Probe ASCP138 bzw. CB/[P<sub>4442</sub>][HexPE], vergleiche Abbildung 55(c), eine leichte Verschiebung zu höheren Bindungsenergien aufgrund des stark erhöhten PO<sub>3</sub>-Anteiles, siehe Abbildung 49b).

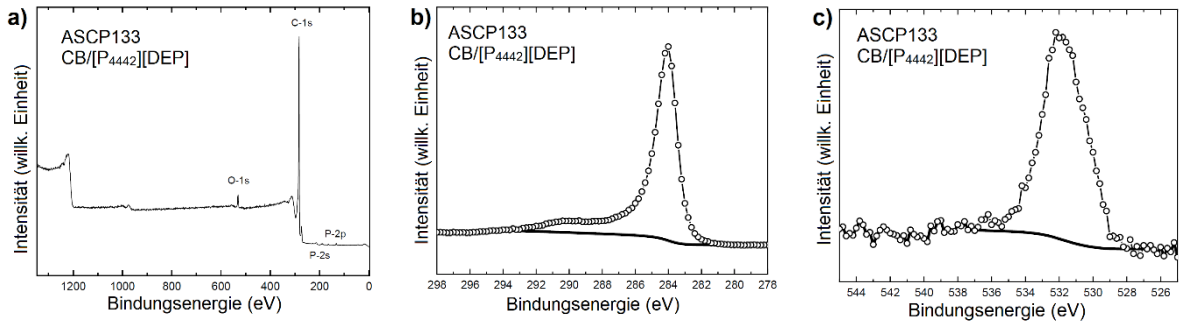


Abbildung 54: XPS-Spektren der Probe ASCP133 bzw. CB/[P4442][DEP]; a) Vollspektrum, b) C 1s und c) O 1s.

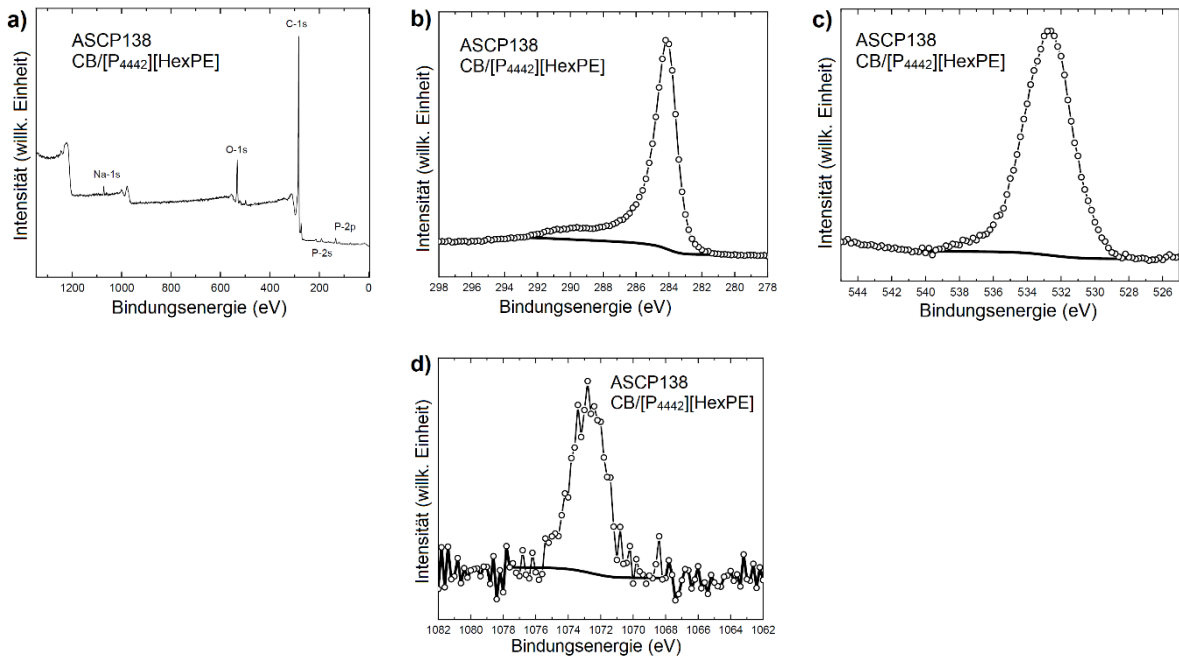


Abbildung 55: XPS-Spektren der Probe ASCP138 bzw. CB/[P4442][HexPE]; a) Vollspektrum, b) C 1s, c) O 1s und d) Na 1s.

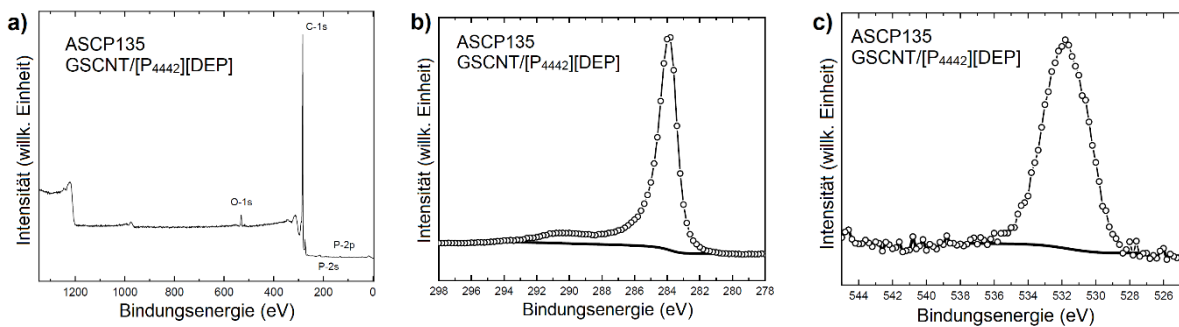


Abbildung 56: XPS-Spektren der Probe ASCP135 bzw. CNT/[P4442][DEP]; a) Vollspektrum, b) C 1s und c) O 1s.

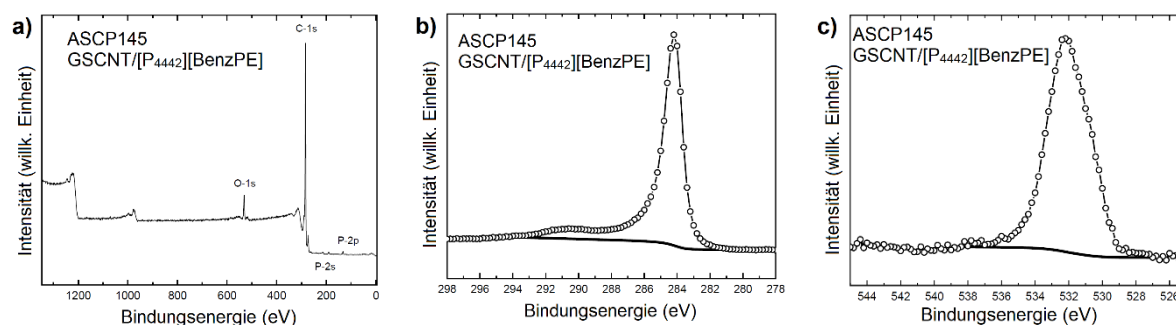


Abbildung 57: XPS-Spektren der Probe ASCP145 bzw. CNT/[P<sub>422</sub>][BenzPEP]; a) Vollspektrum, b) C 1s und c) O 1s.

## 9.10 Chemische Abscheidung von Platin auf Kohlenstoffen und Elektrodenpräparation für die Durchführung von Halbzellen-Messungen

Die chemische Abscheidung von Platin erfolgte über eine abgewandelte Methode von Şanlı et al.<sup>[321]</sup> 50 mg Kohlenstoffmaterial werden in einem 50 mL Einhalskolben vorgelegt und mit 53 mg / 0,0965 mmol Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat (engl. chloroplatinic acid, CPA) gemischt. Die detaillierten Einwaagen sind der Tabelle 54 zu entnehmen. Dem Gemisch werden daraufhin 9 mL Wasser (HPLC Grad) zugeführt und für 30 min in ein Ultraschallbad gestellt und anschließend mit 36 mL Ethylenglykol versetzt. Die chemische Reduktion wird bei 120°C unter Rückfluss für 24 h gerührt. Das entstandene Produkt wurde fünf Mal mit Ethanol gewaschen und durch Zentrifugation von der Waschlösung getrennt. Das platinbeladene Kohlenstoffmaterial wird bei 80°C im Trockenschrank getrocknet.

Die Elektrodenpräparation für die Durchführung von Halbzellen-Messungen richtet sich nach der folgenden Vorschrift. 2,5 mg platinbeladener Kohlenstoff wird vorgelegt und mit 150 µL einer Mischung aus 5%-igen Nafion®117-Lösung (2 mL) mit Isopropanol (48 mL) sowie 150 µL Wasser (HPLC Grad) versetzt. Das Gemisch wird anschließend für 1 h im Ultraschallbad dispergiert und 7,5 µL dieser Suspension auf eine Glaskohlenstoffelektrode mit einer Gesamtfläche von 0,1963 cm<sup>2</sup> gegeben. Die Trocknung erfolgte unter einem 100 mL Becherglas, in dem ein 10 mL Becherglas mit Isopropylalkohol stand. Nach beendeter Trocknung wurde die Halbzellen-Messung mittels 3-Elektrodenanordnung in 0,1 M HClO<sub>4</sub>-Lösung durchgeführt. Die Glaskohlenstoffelektroden wurden nach einem Messdurchlauf mittels Poliertüchern in drei Schritten gereinigt, für die nacheinander Aluminiumoxid-Suspension mit 1,0 µm sowie 0,3 µm Partikelgröße und zuletzt Wasser (HPLC Grad) verwendet wurden. Das Polieren erfolgte, indem einige Tropfen der Suspension oder Wasser auf das Poliertuch aufgetragen wurden. Die Glaskohlenstoffelektrode wurde anschließend 20-mal in Form einer 8 auf dem Tuch poliert. Zwischen den Polierschritten wurde die Glaskohlenstoffelektrode mit Wasser gereinigt.

Tabelle 54: Übersicht zur Probenkennung sowie relevanter Syntheseparameter für die chemische Abscheidung von Platin auf Kohlenstoffsubstraten.

Probenbez.	Zielsubstanz	$m_C$ (mg)	$m_{CPA}$ (mg)
ASPt001	HISPEC 4000	-/-	-/-
ASPt091_1	Pt@ASC062	50,5	53,1
ASPt091_2	Pt@ASC062	50,2	53,4
ASPt092_1	Pt@ASC060	49,6	52,6
ASPt096_1	Pt@ASCP105	49,7	52,8
ASPt097_1	Pt@ASCP106	52,0	55,0
ASPt111_1	Pt@ASCP117	50,4	53,7
ASPt112_1	Pt@ASCP118	50,5	53,8
ASPt121_1	Pt@ASC079	22,2	23,8
ASPt122_1	Pt@ASC080	12,8	13,8
ASPt123_1	Pt@ASC081	41,1	43,7
ASPt124_1	Pt@ASC082	5,3	6,1
ASPt125_1	Pt@ASC083	50,2	51,1
ASPt126_1	Pt@ASC084	50,2	53,4
ASPt127_1	Pt@ASC085	49,1	53,9
ASPt128_1	Pt@ASC086	50,0	54,1
ASPt129_1	Pt@ASCP130	50,5	53,6
ASPt130_1	Pt@ASCP131	49,8	52,9
ASPt132_1	Pt@ASCP133	50,7	54,7
ASPt134_1	Pt@ASCP135	49,9	53,1
ASPt135_1	Pt@ASCP136	50,2	53,6
ASPt136_1	Pt@ASCP137	49,7	52,6
ASPt137_1	Pt@ASCP138	49,6	52,4
ASPt137_2	Pt@ASCP138	50,3	53,3
ASPt137_3	Pt@ASCP138	50,9	53,9
ASPt137_4	Pt@ASCP138	50,5	53,5
ASPt137_5	Pt@ASCP138	49,2	52,5
ASPt137_6	Pt@ASCP138	51,5	54,3
ASPt138_1	Pt@ASCP141	51,1	54,6
ASPt139_1	Pt@ASCP142	51,0	54,2
ASPt140_1	Pt@ASCP143	49,3	52,6
ASPt141_1	Pt@ASCP144	49,5	52,6
ASPt142_1	Pt@ASCP145	49,4	52,4
ASPt143_1	Pt@ASCP141	51,1	54,6
ASPt144_1	Pt@ASCP142	51,0	54,2
ASPt144_2	Pt@ASCP145	49,7	52,3
ASPt144_3	Pt@ASCP145	51,1	54,3
ASPt144_4	Pt@ASCP145	50,5	53,5
ASPt144_5	Pt@ASCP145	49,8	52,9
ASPt144_6	Pt@ASCP145	51,9	54,4
ASPt145_1	Pt@ASCP133	50,7	26,8

ASPt145_2	Pt@ASCP133	51,1	27,5
ASPt146_1	Pt@ASCP133	49,8	13,3
ASPt146_2	Pt@ASCP133	49,7	13,2
ASPt147_1	Pt@ASCP133	49,9	26,5
ASPt147_2	Pt@ASCP133	49,9	26,4
ASPt148_1	Pt@ASCP133	50,0	13,2
ASPt148_2	Pt@ASCP133	50,5	13,4
PMCPt04_3	Pt@PMC04_3	51,1	54,4
PMCPt05_4	Pt@PMC05_4	51,3	54,4
PMCPt08_4	Pt@PMC08_4	49,9	53,1
PMCPPt04_3	Pt@PMCP04_3	51,0	53,8
PMCPPt05_4	Pt@PMCP05_4	50,3	53,4
PMCPPt08_4	Pt@PMCP08_4	49,8	52,7

## 9.11 Charakterisierung platinbeladener Kohlenstoffe durch Halbzellen-Messungen

### Halbzellen-Messungen:

Tabelle 55: Übersicht zur den relevanten Ergebnissen der Halbzellen-Messungen an platinbeladenen Kohlenstoffsubstraten; Fläche der Wasserstoffadsorption an Platin  $A_{Pt-H}$ , Probenmasse  $m_{Probe}$ , Platingehalt nach TGA  $TGA_{Pt}$  und der Strom bei 0,9 V Spannung  $I_{0,9V}$ .

Probe	$A_{Pt-H}$ ( $10^3$ mA V)	$m_{Probe}$ (mg)	$TGA_{Pt}$ (%)	$I_{0,9V}$ ( $10^3$ mA)
ASPt001_2-1	76,1	2,51	39,5	670,0
ASPt001_2-2	76,3	2,51	39,5	596,1
ASPt091_1-4	52,2	2,51	23,6	576,9
ASPt091_2-1	65,9	2,51	27,8	454,9
ASPt092_1-1	26,5	2,53	37,5	461,7
ASPt092_1-4	25,8	2,53	37,5	456,9
ASPt096_1-1	66,5	2,53	-/-	-/-
ASPt097_1-1	71,4	2,51	-/-	-/-
ASPt111_1-1	26,7	2,47	-/-	-/-
ASPt112_1-1	34,7	2,47	-/-	-/-
ASPt129_1-1	59,9	2,52	36,2	641,9
ASPt129_1-2	56,8	2,52	36,2	515,5
ASPt130_1-1	38,8	2,53	36,2	641,9
ASPt130_1-2	34,5	2,53	36,2	567,2
ASPt132_1-1	70,4	2,47	30,0	785,1
ASPt132_1-2	53,7	2,47	30,0	691,5
ASPt134_1-1	47,1	2,49	32,1	569,3
ASPt134_1-2	40,3	2,49	32,1	626,2
ASPt135_1-1	56,2	2,45	29,3	608,8
ASPt135_1-2	101,8	2,45	29,3	578,7



ASPt136_1-1	60,1	2,48	27,5	585,3
ASPt136_1-2	60,6	2,48	27,5	564,5
ASPt137_1-2	54,8	2,51	27,4	726,4
ASPt137_5-1	58,8	2,46	29,0	693,1
ASPt138_1-1	60,1	2,51	29,4	563,6
ASPt138_1-2	56,3	2,52	29,4	582,6
ASPt139_1-1	49,0	2,45	28,5	587,9
ASPt139_1-2	69,8	2,45	28,5	614,8
ASPt140_1-1	26,7	2,45	31,3	530,5
ASPt140_1-2	45,4	2,49	31,3	433,7
ASPt141_1-1	23,8	2,55	32,3	495,4
ASPt141_1-2	27,2	2,47	32,3	331,5
ASPt142_1-1	31,1	2,48	31,7	517,5
ASPt142_1-2	46,2	2,55	31,7	504,6
ASPt143_1-1	26,4	2,52	31,4	518,0
ASPt143_1-2	48,7	2,55	31,4	399,4
ASPt144_1-1	33,1	2,5	31,3	634,9
ASPt144_5-1	35,7	2,55	32,0	591,0
ASPt145_1	22,6	2,51	17,0	411,4
ASPt145_2	33,9	2,51	19,4	354,0
ASPt146_1	19,7	2,55	11,7	94,1
ASPt146_2	16,7	2,45	10,4	156,9
ASPt147_1	37,0	2,55	18,9	488,2
ASPt147_2	24,7	2,46	19,4	463,5
ASPt148_1	14,6	2,51	12,0	439,5
ASPt148_2	15,5	2,51	11,9	280,5
PMCPt04_3	10,9	2,5	17,0	293,1
PMCPt05_4	15,2	2,53	18,0	365,5
PMCPt08_4	12,1	2,51	16,7	328,8
PMCPPt04_3-1	30,8	2,53	24,6	515,5
PMCPPt04_3-2	17,6	2,49	24,6	452,0
PMCPPt05_4-1	9,7	2,49	17,5	328,9
PMCPPt05_4-2	4,0	2,55	17,5	168,6
PMCPPt08_4-1	11,9	2,46	11,4	350,3
PMCPPt08_4-2	8,2	2,52	11,4	302,3

Tabelle 56: Übersicht zur den berechneten Ergebnissen mit Standardabweichungen  $\Delta$  der Wertepaare der Halbzellen-Messungen an platinbeladenen Kohlenstoffsubstraten; elektrochemisch aktive Oberflächen ECSA, massenspezifische Aktivität  $a_m$ , Onset-Potential  $E_{\text{Onset}}$  und massenlimitierende Strom  $I_{\text{lim}}$ .

Probe	ECSA $\pm\Delta$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$a_m\pm\Delta$ (mA mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	$E_{\text{Onset}}\pm\Delta$ (mV)	$I_{\text{lim}}\pm\Delta$ (mA)
ASPt001_2-1	73,0 $\pm$ 0,1	27,0 $\pm$ 1,5	1.092 $\pm$ 3,0	1,041 $\pm$ 0,017
ASPt001_2-2	73,2 $\pm$ 0,1	24,0 $\pm$ 1,5	1.086 $\pm$ 3,0	1,008 $\pm$ 0,017
ASPt091_1-4	84,0 $\pm$ 0,3	39,0 $\pm$ 6,5	1.090 $\pm$ 0,0	1,005 $\pm$ 0,183

ASPt091_2-1	90,0±0,3	26,1±6,5	1.090±0,0	0,638±0,183
ASPt092_1-1	26,6±0,4	19,5±0,1	1.090±0,5	0,910±0,031
ASPt092_1-4	25,9±0,4	19,3±0,1	1.091±0,5	0,973±0,031
ASPt129_1-1	62,4±1,6	28,1±2,8	1.097±1,5	1,036±0,019
ASPt129_1-2	59,3±1,6	22,6±2,8	1.094±1,5	0,998±0,019
ASPt130_1-1	40,3±2,2	28,0±1,6	1.085±1,0	0,792±0,051
ASPt130_1-2	35,9±2,2	24,8±1,6	1.087±1,0	0,894±0,051
ASPt132_1-1	90,4±10,7	42,4±2,5	1.095±0,0	1,077±0,030
ASPt132_1-2	69,1±10,7	37,3±2,5	1.095±0,0	1,017±0,030
ASPt134_1-1	56,2±4,1	28,5±1,4	1.090±3,0	0,814±0,096
ASPt134_1-2	48,1±4,1	31,4±1,4	1.084±3,0	1,006±0,096
ASPt135_1-1	74,5±30,3	33,9±0,8	1.066±13,5	1,044±0,030
ASPt135_1-2	135,2±30,3	32,3±0,8	1.093±13,5	0,985±0,030
ASPt136_1-1	84,0±0,4	34,4±0,6	1.078±9,0	0,940±0,011
ASPt136_1-2	84,8±0,4	33,2±0,6	1.096±9,0	0,918±0,011
ASPt137_1-2	76,0±1,2	42,3±1,7	1.079±5,5	1,013±0,008
ASPt137_5-1	78,4±1,2	38,9±1,7	1.090±5,5	0,997±0,008
ASPt138_1-1	77,6±2,6	30,6±0,5	1.090±1,0	0,954±0,067
ASPt138_1-2	72,5±2,6	31,5±0,5	1.088±1,0	1,088±0,067
ASPt139_1-1	66,9±14,1	33,7±0,8	1.093±5,0	1,045±0,025
ASPt139_1-2	95,2±14,1	35,2±0,8	1.083±5,0	1,095±0,025
ASPt140_1-1	33,1±11,2	27,7±2,7	1.072±6,5	0,988±0,052
ASPt140_1-2	55,4±11,2	22,3±2,7	1.085±6,5	0,884±0,052
ASPt141_1-1	27,6±2,5	24,1±3,7	1.067±3,5	1,017±0,048
ASPt141_1-2	32,6±2,5	16,6±3,7	1.074±3,5	0,922±0,048
ASPt142_1-1	37,7±8,4	26,3±0,7	1.076±5,0	0,867±0,069
ASPt142_1-2	54,4±8,4	25,0±0,7	1.086±5,0	1,004±0,069
ASPt143_1-1	31,8±13,1	26,2±3,1	1.067±11,0	0,974±0,002
ASPt143_1-2	57,9±13,1	19,9±3,1	1.089±11,0	0,977±0,002
ASPt144_1-1	40,3±0,7	32,5±1,7	1.079±1,5	0,938±0,011
ASPt144_5-1	41,7±0,7	29,0±1,7	1.076±1,5	0,960±0,011
ASPt145_1	50,6±7,9	38,7±4,8	1.064±3,0	1,053±0,002
ASPt145_2	66,5±7,9	29,1±4,8	1.070±3,0	1,048±0,002
ASPt146_1	62,8±0,1	12,6±6,0	1.046±4,0	1,033±0,010
ASPt146_2	62,6±0,1	24,7±6,0	1.054±4,0	1,053±0,010
ASPt147_1	72,9±11,8	40,5±0,8	1.087±0,0	0,972±0,005
ASPt147_2	49,3±11,8	38,9±0,8	1.087±0,0	0,982±0,005
ASPt148_1	46,3±1,6	58,6±10,5	1.054±1,0	0,993±0,018
ASPt148_2	49,5±1,6	37,7±10,5	1.056±1,0	1,028±0,018
PMCPt04_3	24,3	27,6	-/-	-/-
PMCPt05_4	31,7	32,1	-/-	-/-
PMCPt08_4	27,6	31,4	-/-	-/-
PMCPPt04_3-1	47,2	33,2	-/-	-/-
PMCPPt04_3-2	27,5	29,6	-/-	-/-
PMCPPt05_4-1	21,2	30,2	-/-	-/-

<b>PMCPPt05_4-2</b>	8,5	15,1	-/-	-/-
<b>PMCPPt08_4-1</b>	40,4	50,1	-/-	-/-
<b>PMCPPt08_4-2</b>	27,3	42,2	-/-	-/-

### Koutecky-Levich-Plots:

Die zur Bestimmung der Koutecky-Levich-Plots verwendeten Stromdichten bei 0,2 V sind in Tabelle 57 und Tabelle 59 aufgelistet, die Stromdichten bei 0,4 V in Tabelle 61 und Tabelle 63. Die Die lineare Regression zur Bestimmung von  $B$  wurde entsprechend Gleichung (66) durchgeführt.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{B \cdot \sqrt{\omega}} + \frac{1}{j_k} \quad (66)$$

In Tabelle 58 und Tabelle 60 sind die Fit-Parameter der linearen Regression für die Koutecky-Levich-Plots bei 0,2 V angegeben. In Tabelle 62 und Tabelle 64 sind die Fit-Parameter der linearen Regression bei 0,4 V angegeben.

Tabelle 57: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,2 V bei die angegebenen Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144.

$\omega$ (rpm)	$j(\text{ASPt091}_1\text{-4})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt137}_1\text{-2})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt092}_1\text{-4})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt144}_1\text{-1})$ (mA cm <sup>-2</sup> )
<b>100</b>	-1,207	-1,323	-1,386	-1,298
<b>400</b>	-2,684	-2,694	-2,753	-2,640
<b>900</b>	-4,066	-4,104	-4,205	-3,979
<b>1.600</b>	-5,489	-5,555	-5,643	-5,322
<b>2.500</b>	-6,921	-7,034	-7,086	-6,658

Tabelle 58: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots für  $B_L^{-1}$ ,  $B_L$ ,  $\Delta B_L$ ,  $j_k^{-1}$ ,  $j_k$ ,  $\Delta j_k^{-1}$ ,  $R^2$  und  $n$  der Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 bei 0,2 V.

Wert	ASPt091	ASPt137	ASPt092	ASPt144
$B_L^{-1}$ (rpm <sup>1/2</sup> )	8,573	7,250	7,670	7,752
$B_L$ (rpm <sup>-1/2</sup> )	0,117	0,138	0,130	0,129
$\Delta B_L^{-1}$ (%)	2,44	0,50	0,25	0,40
$j_k^{-1}$ (cm <sup>2</sup> mA <sup>-1</sup> )	-0,036	-0,003	-0,011	-0,006
$j_k$ (mA cm <sup>-2</sup> )	-27,59	-399,1	-89,80	-173,4
$\Delta j_k^{-1}$ (%)	-31,2	-79,0	-9,32	-29,3
$R^2$	0,99762	0,99990	0,99997	0,99993
$n$	3,3	3,9	3,7	3,7

Tabelle 59: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,2 V bei die angegebenen Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148.

$\omega$ (rpm)	$j(\text{ASPt132})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt134})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt145})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt146})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt147})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt148})$ (mA cm <sup>-2</sup> )
100	-1,362	-1,367	-1,383	-1,352	-1,308	-1,317
400	-2,785	-2,740	-2,844	-2,773	-2,656	-2,701
900	-4,190	-4,174	-4,264	-4,178	-4,009	-4,132
1.600	-5,618	-5,625	-5,669	-5,588	-5,391	-5,623
2.500	-7,062	-7,092	-7,041	-7,116	-6,789	-7,213

Tabelle 60: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots für  $B_L^{-1}$ ,  $B_L$ ,  $\Delta B_L$ ,  $j_k^{-1}$ ,  $j_k$ ,  $\Delta j_k^{-1}$ ,  $R^2$  und  $n$  der Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148 bei 0,2 V.

Wert	ASPt132	ASPt134	ASPt145	ASPt146	ASPt147	ASPt148
$B_L^{-1}$ (rpm <sup>1/2</sup> )	7,401	7,380	7,270	7,472	7,711	7,748
$B_L$ (rpm <sup>-1/2</sup> )	0,135	0,135	0,138	0,134	0,130	0,129
$\Delta B_L^{-1}$ (%)	0,52	0,33	0,84	0,55	0,34	0,30
$j_k^{-1}$ (cm <sup>2</sup> mA <sup>-1</sup> )	-0,007	-0,056	-0,006	-0,009	-0,007	-0,016
$j_k$ (mA cm <sup>-2</sup> )	-138,8	-18,00	-167,1	-111,6	-144,0	-63,79
$\Delta j_k^{-1}$ (%)	-29,1	-2,34	-55,2	-24,8	-20,3	-7,91
$R^2$	0,99989	0,99996	0,99972	0,99988	0,99995	0,99996
$n$	3,9	3,9	3,9	3,8	3,7	3,7

Tabelle 61: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,4 V bei die angegebenen Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144.

$\omega$ (rpm)	$j(\text{ASPt091})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt137})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt092})$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$j(\text{ASPt144})$ (mA cm <sup>-2</sup> )
100	-1,278	-1,299	-1,327	-1,290
400	-2,666	-2,688	-2,729	-2,644
900	-4,036	-4,091	-4,146	-3,961
1.600	-5,472	-5,522	-5,552	-5,289
2.500	-6,839	-6,947	-6,967	-6,614

Tabelle 62: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots für  $B_L^{-1}$ ,  $B_L$ ,  $\Delta B_L$ ,  $j_k^{-1}$ ,  $j_k$ ,  $\Delta j_k^{-1}$ ,  $R^2$  und  $n$  der Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 bei 0,4 V.

Wert	ASPt091	ASPt137	ASPt092	ASPt144
$B_L^{-1}$ (rpm <sup>1/2</sup> )	7,967	7,628	7,830	7,796
$B_L$ (rpm <sup>-1/2</sup> )	0,126	0,131	0,128	0,128
$\Delta B_L^{-1}$ (%)	-0,91	0,55	0,62	0,68
$j_k^{-1}$ (cm <sup>2</sup> mA <sup>-1</sup> )	-0,016	-0,011	-0,015	-0,006
$j_k$ (mA cm <sup>-2</sup> )	-60,91	-91,46	-67,60	-158,4
$\Delta j_k^{-1}$ (%)	23,8	-20,8	-17,8	-45,6
$R^2$	0,99967	0,99988	0,99984	0,99981
$n$	3,6	3,7	3,6	3,7

Tabelle 63: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,4 V bei die angegebenen Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148.

$\omega$ (rpm)	$j$ (ASPt132) (mA cm <sup>-2</sup> )	$j$ (ASPt134) (mA cm <sup>-2</sup> )	$j$ (ASPt145) (mA cm <sup>-2</sup> )	$j$ (ASPt146) (mA cm <sup>-2</sup> )	$j$ (ASPt147) (mA cm <sup>-2</sup> )	$j$ (ASPt148) (mA cm <sup>-2</sup> )
100	-1,332	-1,330	-1,388	-1,327	-1,315	-1,311
400	-2,750	-2,734	-2,808	-2,748	-2,665	-2,692
900	-4,148	-4,146	-4,22	-4,142	-4,016	-4,107
1.600	-5,560	-5,578	-5,613	-5,588	-5,372	-5,603
2.500	-6,947	-7,001	-6,965	-7,060	-6,715	-7,119

Tabelle 64: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots  $B_L^{-1}$ ,  $B_L$ ,  $\Delta B_L$ ,  $j_k^{-1}$ ,  $j_k$ ,  $\Delta j_k^{-1}$ ,  $R^2$  und  $n$  der Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148 bei 0,4 V.

Wert	ASPt132	ASPt134	ASPt145	ASPt146	ASPt147	ASPt148
$B_L^{-1}$ (rpm <sup>1/2</sup> )	7,590	7,615	7,217	7,645	7,645	7,774
$B_L$ (rpm <sup>-1/2</sup> )	0,132	0,131	0,139	0,131	0,131	0,129
$\Delta B_L^{-1}$ (%)	0,33	0,53	0,40	0,75	0,34	0,35
$j_k^{-1}$ (cm <sup>2</sup> mA <sup>-1</sup> )	-0,010	-0,011	-0,002	-0,013	-0,005	-0,015
$j_k$ (mA cm <sup>-2</sup> )	-97,45	-90,13	-508,9	-78,66	-215,8	-66,03
$\Delta j_k^{-1}$ (%)	-30,4	-19,6	-80,4	-24,3	-30,3	-9,65
$R^2$	0,99977	0,99989	0,99993	0,99978	0,99995	0,99995
$n$	3,8	3,8	4,0	3,7	3,7	3,7

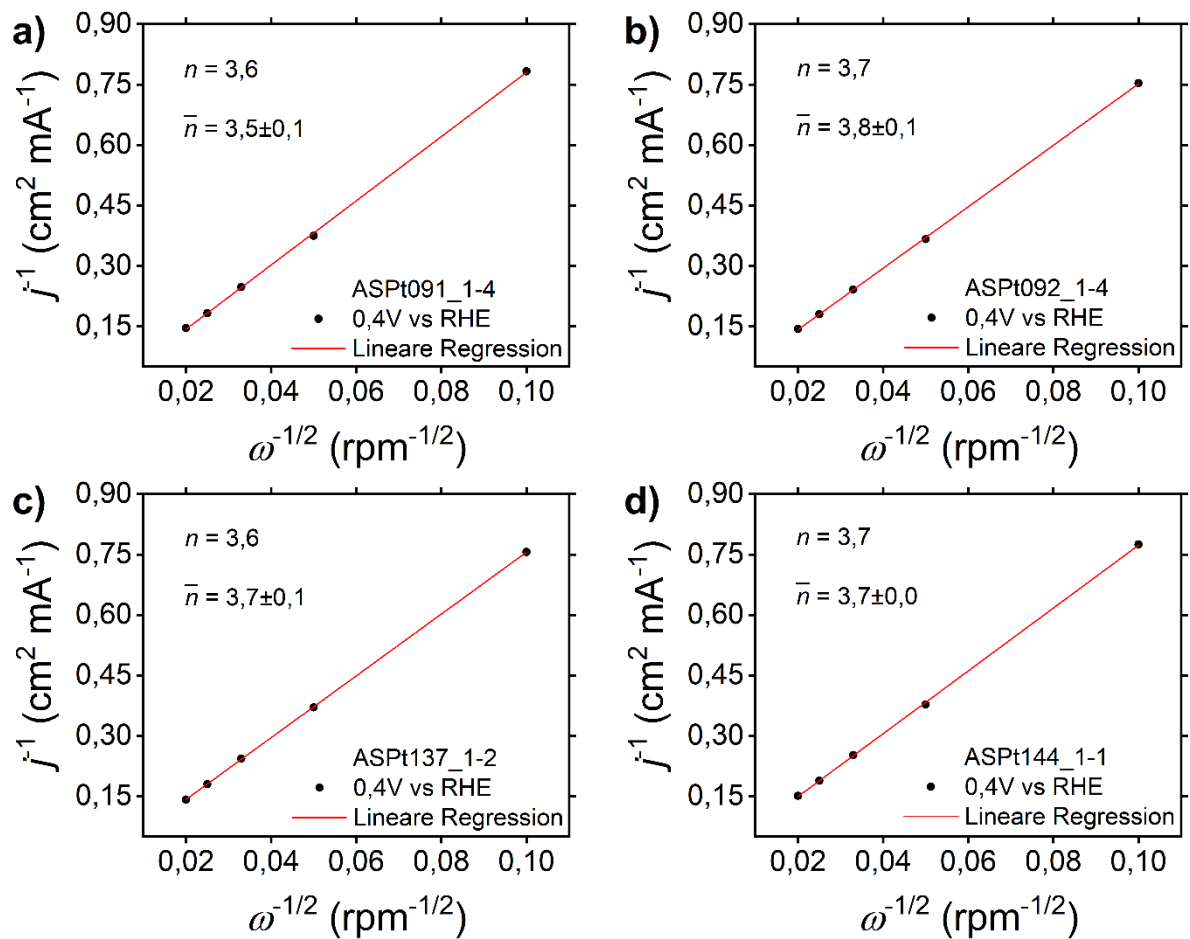


Abbildung 58: Koutecky-Levich-Plots der Proben a) ASPt091, b) ASPt092, c) ASPt137 und d) ASPt144 mit linearer Regression und Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$  für 0,4 V sowie der durchschnittlichen Anzahl  $\bar{n}$ .

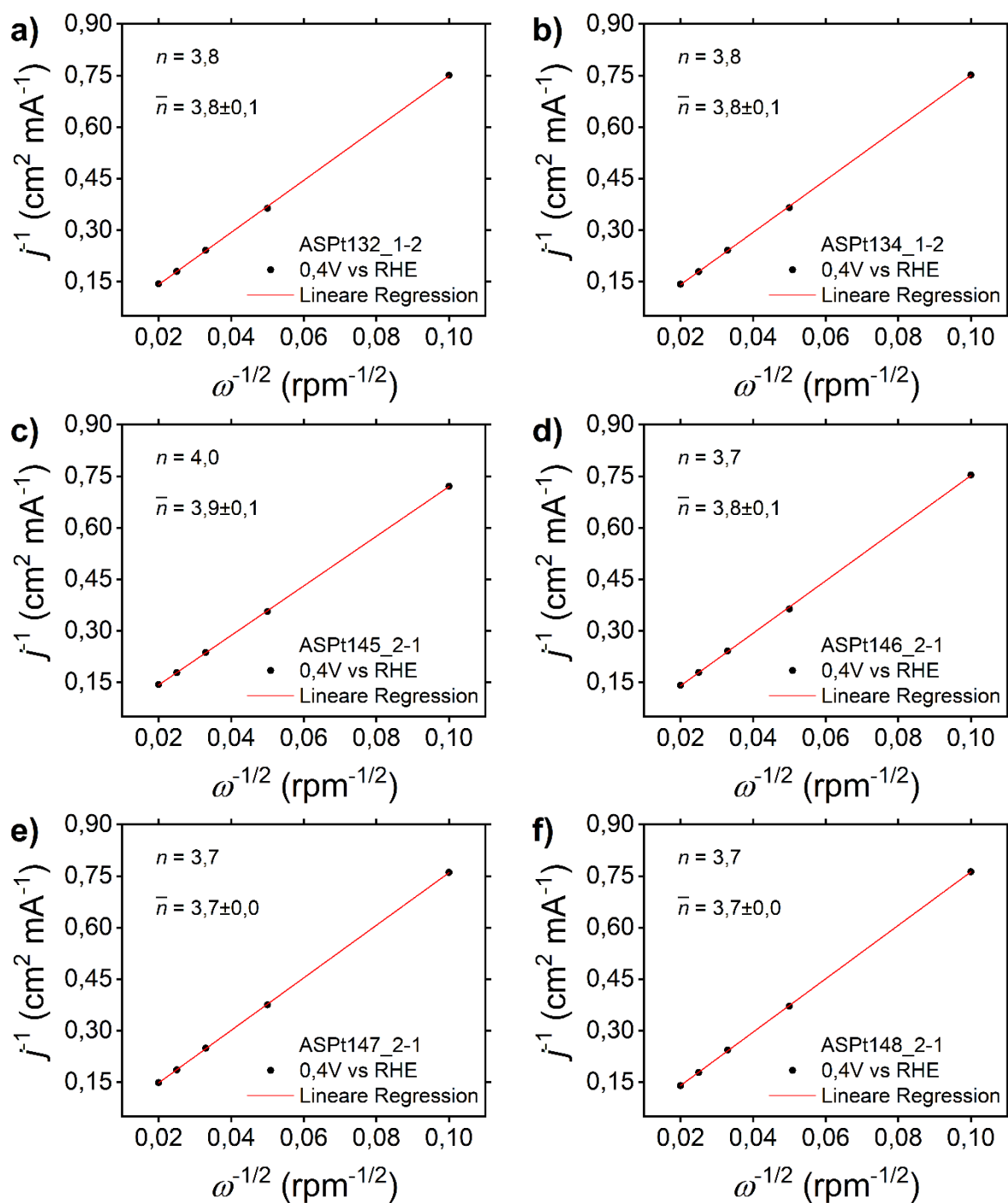


Abbildung 59: Koutecky-Levich-Plots der Proben a) ASPt132, b) ASPt134, c) ASPt145, d) ASPt146, e) ASPt147 und f) ASPt148 mit linearer Regression und Anzahl an übertragenen Elektronen  $n$  für 0,4 V sowie der durchschnittlichen Anzahl  $\bar{n}$ .

Tabelle 65: Über *ImageJ*<sup>[263]</sup> ermittelte Partikeldurchmesser  $d_{Pt}$  an platinbeladenen Kohlenstoffen ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 mit  $n$  die Nummer der Messung.

$n$ ( )	ASPt091 $d_{Pt}$ (nm)	ASPt092 $d_{Pt}$ (nm)	ASPt137 $d_{Pt}$ (nm)	ASPt144 $d_{Pt}$ (nm)
1	4,64	10,61	2,91	6,76
2	4,14	12,76	2,73	4,30
3	3,71	5,91	2,90	7,57

4	2,85	8,84	3,66	3,77
5	5,23	11,35	2,97	3,63
6	3,87	7,67	3,07	3,83
7	4,45	13,34	3,31	3,39
8	3,51	7,95	3,90	10,17
9	4,06	6,45	2,53	5,96
10	4,61	5,91	2,61	5,54
11	4,46	9,71	2,86	4,55
12	3,73	6,47	3,83	4,75
13	3,16	5,65	3,83	3,90
14	3,62	10,59	4,06	2,66
15	4,75	8,26	3,59	4,61
16	3,29	8,28	3,80	4,40
17	3,61	9,74	3,64	4,39
18	2,26	6,66	2,50	5,66
19	2,94	8,55	3,48	8,77
20	2,92	7,28	2,99	11,02
21	3,99	5,01	3,41	4,50
22	3,66	6,71	4,02	3,48
23	4,61	7,38	3,63	3,63
24	4,36	8,87	3,31	3,64
25	3,36	7,77	3,17	3,70
26	4,49	7,35	2,86	4,74
27	3,95	6,46	3,76	4,24
28	4,15	7,70	2,48	6,22
29	3,50	5,88	3,44	3,33
30	4,66	7,07	3,58	5,36
31	5,00	5,79	3,14	4,23
32	3,43	7,64	3,26	3,83
33	2,37	4,09	3,45	4,63
34	4,34	7,89	4,01	3,37
35	3,81	5,91	4,15	8,79
36	3,85	7,28	3,58	4,86
37	3,45	5,33	3,59	5,14
38	3,33	8,42	3,31	3,18
39	4,22	4,58	3,28	3,38
40	4,00	9,79	4,24	6,51
41	3,35	6,53	3,39	5,11
42	2,77	8,42	3,17	4,61
43	5,60	10,29	3,48	3,22
44	3,16	11,86	3,19	5,48
45	3,11	5,96	4,38	4,24
46	3,39	6,00	2,75	4,69
47	3,73	6,12	3,02	6,05
48	3,89	11,24	3,02	4,50



<b>49</b>	3,59	11,81	3,83	5,12
<b>50</b>	3,21	6,36	4,47	8,85

Tabelle 66: Als Gruppen zusammengefasste Partikeldurchmesser  $d_{Pt}$  für die platinbeladenen Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 mit der Anzahl Partikel  $n$ , die in den Bereich liegen.

$d_{Pt}$ (nm)	ASPt091 $n$ ( )	ASPt092 $n$ ( )	ASPt137 $n$ ( )	ASPt144 $n$ ( )
2,01 – 2,50	2	0	2	0
2,51 – 3,00	4	0	10	1
3,01 – 3,50	12	0	18	7
3,51 – 4,00	16	0	13	8
4,01 – 4,50	9	1	7	8
4,51 – 5,00	6	1	0	8
5,01 – 5,50	2	2	0	5
5,51 – 6,00	0	8	0	3
6,01 – 6,50	0	5	0	2
6,51 – 7,00	0	3	0	2
7,01 – 7,50	0	5	0	0
7,51 – 8,00	0	6	0	1
8,01 – 8,50	0	4	0	0
8,51 – 9,00	0	3	0	3
9,01 – 9,50	0	0	0	0
9,51 – 10,00	0	3	0	0
10,01 – 10,50	0	1	0	1
10,51 – 11,00	0	2	0	0
11,01 – 11,50	0	2	0	1
11,51 – 12,00	0	2	0	0
12,01 – 12,50	0	0	0	0
12,51 – 13,00	0	1	0	0
13,01 – 13,50	0	1	0	0



## 10 Verzeichnisse

### 10.1 Abkürzungsverzeichnis

ADT	<u>A</u> ccelerated <u>d</u> egradation <u>t</u> est; Alterungstests
AFC	<u>A</u> lcalic <u>f</u> uel <u>c</u> ell; alkalische Brennstoffzelle
BET	<u>B</u> runauer- <u>E</u> mett- <u>T</u> eller
BJH	<u>B</u> arrett- <u>J</u> oyner- <u>H</u> alenda
BP	<u>B</u> lack <u>p</u> hosphorus; schwarzer Phosphor
CB	Carbon Black, Vulcan <sup>®</sup> -XC72R
CC	<u>C</u> arbon <u>c</u> orrosion; Kohlenstoffkorrosion
CL	<u>C</u> atalytic <u>l</u> ayer; katalytische Schicht
CN991	Cabotpartikel CN991
CNT	<u>C</u> arbon <u>n</u> anotubes; Kohlenstoffnanoröhrchen
CV	<u>C</u> yclic <u>v</u> oltammetry; Cyclovoltammetrie
CVD	<u>C</u> hemical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition; chemische Gasphasenabscheidung
DFT	<u>D</u> ensity <u>f</u> unctional <u>t</u> heory; Dichtefunktionaltheorie
DoE	<u>D</u> esign <u>o</u> f <u>e</u> xperiment; experimentelle Versuchsplanung
DSC	<u>D</u> ifferential <u>s</u> canning <u>c</u> alorimetry; dynamische Differenzkalorimetrie
ECSA	<u>E</u> lectrochemical active <u>s</u> urface <u>a</u> rea; elektrochemisch active Oberfläche
EDX	<u>E</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy; energiedispersive Röntgenspektroskopie
E-Feld	Elektrisches Feld
EN	Elektronegativität
ER	<u>E</u> ley- <u>R</u> ideal
GDL	<u>G</u> as <u>d</u> iffusion <u>l</u> ayer; Gasdiffusionsschichten
GDS	<u>G</u> as <u>d</u> iffusion <u>s</u> ystem; Gasdiffusionssystem
GSAO2	Graphenflakes, Firma graphene supermarket
GSCNT	Kohlenstoffnanoröhrchen, Firma graphene supermarket
Gew.-% / wt.-%	Gewichtsprozent / weightpercent
HT	<u>H</u> igh <u>t</u> emperature; Hochtemperatur

HOCP	<u>H</u> ierarchically <u>o</u> rdered <u>p</u> orous <u>c</u> arbon; hierarchisch geordnete poröse Kohlenstoffe
HRTEM	<u>H</u> igh <u>r</u> esolution <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy; hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie
ICP-AES	<u>I</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma <u>a</u> tom <u>e</u> mission <u>s</u> pectroscopy; plasmainduzierte Atomemissionsspektroskopie
ICP-OES	<u>I</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma <u>o</u> ptical <u>e</u> mission <u>s</u> pectroscopy; plasmainduzierte optische Emissionsspektroskopie
IL	<u>I</u> onic <u>l</u> iquids; Ionische Flüssigkeiten
IS	<u>I</u> onic <u>s</u> alts; Ionische Salze
LOHC	<u>L</u> iquid <u>o</u> rganic <u>h</u> ydrogen <u>c</u> arrier; flüssige, organische Wasserstoffträger
LH	<u>L</u> angmuir- <u>H</u> inshelwood
LKW	<u>L</u> ast <u>k</u> raft <u>w</u> agen
LSV	<u>L</u> inear <u>s</u> weep <u>v</u> oltammetry; lineare Vorschubvoltammetrie
LT	<u>L</u> ow <u>t</u> emperature; Niedrigtemperatur
MCFC	<u>M</u> olten <u>c</u> arbonate <u>f</u> uel <u>c</u> ell; Schmelzcarbonatbrennstoffzelle
MEA	<u>M</u> embrane <u>e</u> lectrode <u>a</u> ssembly; Membranelektrodeneinheit
MPC	<u>M</u> esoporous <u>c</u> arbons; mesoporöse Kohlenstoffe
NMR	<u>N</u> uclear <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance; Kernspinresonanz
PAFC	<u>P</u> hosphoric <u>a</u> cid <u>f</u> uel <u>c</u> ell; Phosphorsäurebrennstoffzelle
PEMFC	<u>P</u> roton <u>e</u> xchange <u>m</u> embrane <u>f</u> uel <u>c</u> ell; Protonenaustauschermembranbrennstoffzelle
PKW	<u>P</u> ersonen <u>k</u> raft <u>w</u> agen
PTFE	<u>P</u> olytetrafluorethylen
OMPC	<u>O</u> rded <u>m</u> esoporous <u>c</u> arbons; geordnete mesoporöse Kohlenstoffe
ORR	<u>O</u> xygen <u>r</u> eduction <u>r</u> eaction; Sauerstoffreduktionsreaktion
RDE	<u>R</u> otating <u>d</u> isc <u>e</u> lectrode; rotierende Scheibenelektrode
REM / SEM	<u>S</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy; Rasterelektronenspektroskopie
RH	<u>R</u> elative <u>h</u> umidity; relative Feuchtigkeit
RHE	<u>R</u> eversible <u>h</u> ydrogen <u>e</u> lectrode; reversible Wasserstoffelektrode
RSM	<u>R</u> esponse <u>s</u> urface <u>m</u> ethodology

SEAD	<u>S</u> electe <u>d</u> <u>a</u> rea <u>e</u> lectro <u>n</u> <u>d</u> iffraction; flächenselektive Elektronendiffraktometrie
SOFC	<u>S</u> olid <u>o</u> xide <u>f</u> uel <u>c</u> ell; Feststoffoxidbrennstoffzelle
TEM	<u>T</u> ransmission <u>e</u> lectro <u>n</u> <u>m</u> icroscopy; Transmissionselektronenspektroskopie
TGA	<u>T</u> hermo <u>g</u> ravimetric <u>a</u> nalysis; thermogravimetrische Analyse
TPB	<u>T</u> riple phase <u>b</u> oundary; Dreiphasengrenze
VFT	<u>V</u> ogel- <u>F</u> ulcher- <u>T</u> achmann
VFV	<u>V</u> ollfaktorieller <u>V</u> ersuchsplan
XPS	<u>X</u> -ray photoelectron <u>s</u> pectroscopy; Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<u>X</u> -ray <u>d</u> iffraction; Röntgendiffraktometrie
ZIF	<u>Z</u> eolitic <u>i</u> midazolate <u>f</u> ramework; zeolithische Imidazolgerüste

## 10.2 Symbolverzeichnis

<b>0, a, b, ab, c, ac,</b>	Einstellungen des 2 <sup>3</sup> -vollfaktoriellen Versuchsplanes
<b>bc, abc</b>	
<i>a, b, c</i>	Stapelrichtungen in Kristallstrukturen
<i>a<sub>m</sub></i>	Massenspezifische Aktivität
<i>A</i>	Fläche
<i>A<sub>E</sub></i>	Elektrodenfläche (CV/RDE)
<i>A<sub>∅</sub></i>	Querschnitt der Fläche
<i>A<sub>s</sub></i>	Spezifische Oberfläche
<i>A<sub>Pt-H</sub></i>	Fläche des Wasserstoffadsorptionsbereich aus CV-Messungen
<i>α</i>	Fit-Parameter der linearen Regression im Walden-Plot
<i>α<sub>w</sub></i>	Halbe Winkel des von der Probe stammenden Lichtkegels
<i>α<sub>E</sub></i>	Energiezustand (NMR)
<i>b</i>	y-Achsenabschnitt in der linearen Regression
<i>B</i>	Temperaturunabhängiger Materialparameter (VFT-Gleichung)
<i>B<sub>L</sub></i>	Levich-Konstante (CV/RDE)

$B_0$	Magnetische Feld
$\beta_E$	Energiezustand (NMR)
$c$	Konzentration
$c_I$	Molare Konzentration an Ionen
$c_{\text{BET}}$	Systemspezifischer Parameter (BET-Gleichung)
$c_{\text{O}_2}$	Konzentration von Sauerstoff in Bulklösung
$C_0^*$	Konzentrationskoeffizient
$C_1, C_2, C_3$	Leitungskapazität (Ersatzschaltbilder)
$\gamma$	Gyromagnetisches Moment
$d$	Auflösung
$d_{\text{Pt}}$	Durchmesser der Platinpartikel
$dV$	Volumenänderung
$dU$	Änderung der inneren Energie
$dW$	Änderung der Arbeit
$dT$	Temperaturänderung
$dt$	Änderung der Zeit
$dc_x/dx$	Konzentrationsgradient in x-Richtung
$D, D_0$	Diffusionskoeffizienten
$D_{\text{vol}}$	Kristallitgröße (XRD)
$D_{\text{Si}}$	Selbstdiffusionskoeffizient von i
$D_{\text{S}+}$	Selbstdiffusionskoeffizient des Kations
$D_{\text{S}-}$	Selbstdiffusionskoeffizient des Anions
$\delta$	Gesamtgradientendauer (NMR-Pulssequenz)
$\delta_X$	Chemische Verschiebung von X (NMR)
$\delta Q$	Wärmeänderung
$\Delta$	Diffusionszeit (NMR-Pulssequenz)
$\Delta_{\text{NE}}$	Nernst-Einstein-Abweichung
$\Delta T$	Heizrate / Temperaturdifferenz
$\Delta H$	Differenz der Enthalpie
$\Delta t$	Zeitintervall
$e$	Elementarladung

$E$	Energie / Potential
$\Delta E$	Energieänderung / Potentialänderung
$E_k$	Kinetische Energie
$E_B$	Bindungsenergie des Elektrons
$E / U$	Spannung
$E^0$	Standardpotential
$E_1, E_2$	Potentiale
$E_{\text{Onset}}$	Onset-Potential
$\eta$	Dynamische Viskosität
$\eta_0$	Fitparameter der dynamischen Viskosität (VFT-Gleichung)
$f$	Stoffspezifische Reibungskonstante (Walden-Darstellung)
$F$	Faraday Konstante
$F_{Th.}$	Thermodynamische Kraft
$g$	Gradientenstärke (NMR-Pulssequenz)
$G$	Elektrische Leitfähigkeit
$h$	Planck'sche Wirkungsquantum
$h\nu$	Photonenenergie
$H_R^{-1}$	Reziprokes Haven-Verhältnis
$i_p$	Peakstrom
$I$	Strom
$I_s$	Signalintensität
$I_0$	Anfängliche Signalintensität (NMR-Pulssequenz)
$I_W$	Ionizität
$I_{\text{lim}}$	Massenlimitierende Strom
$I_{HR}$	Reziprokes Haven-Verhältnis
$I_{0,9V}$	Strom bei 0,9 V
$I m_{\text{Pt}}^{-1}$	Strom bezogen auf den realen Platingehalt
$I_D/I_G$	Verhältnis der D- und G-Bande (Raman)
$J$	Fluss
$J / j$	Stromdichte
$j^{-1}$	Kehrwert der Stromdichte

$j_k$	Kinetische Stromdichte (CV/RDE)
$k_1, k_2, k_{-2}, k_3,$ $k_4, k_5, k_6$	Reaktionspfade der Sauerstoffreduktionsreaktion
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$k_\alpha$	Röntgenquanten (EDX)
$\kappa$	Elektrische Leitfähigkeit
$l$	Länge
$L_1, L_2, L_3$	Induktivität (Ersatzschaltbilder)
$L_{vol}$	Spaltenlänge (XRD)
$\log(C)$	Fit-Parameter der linearen Regression im Walden-Plot
$\lambda$	Wellenlänge des Lichtstrahls bzw. der Strahlungsquelle
$\Lambda_M$	Molare Leitfähigkeit
$\Lambda_{M,0}$	Fitparameter der molaren Leitfähigkeit (VFT-Gleichung)
$\Lambda_M^{25^\circ C}$	Molare Leitfähigkeit bei 25°C
$m$	Masse
$m_I$	Initialmasse
$m_R$	Restmasse
$m_C$	Masse Kohlenstoff
$m_{IL}$	Masse Ionische Flüssigkeit
$m_{Pt,RDE}$	Masse Platin auf der Elektrode
$m_{Probe}$	Probenmasse
$m \cdot v_x$	Impulsfluss in x-Richtung
$M_X$	Haupt- und Wechselwirkungseffekt
$\mu$	Magnetisches Moment
$n$	Anzahl der übertragenen Elektronen (Sauerstoffreduktionsreaktion)
$\bar{n}$	Durchschnitt der Anzahl der übertragenen Elektronen
$n_b$	Brechungsindex
$n_e$	Anzahl der Elektronen (CV/RDE)
$n_{Pt}$	Anzahl der Platinpartikel
$N_A$	Avogadro-Zahl
$N_{av}$	Avogadro-Konstante



$v$	Vorschubgeschwindigkeit (CV/RDE)
$v_{el}$	Kinematische Viskosität des Elektrolyten (CV/RDE)
$v_m$	Volumen der Multilage
$v_{m,a}$	Volumen der Multilage des Adsorbats
$v_{dr}$	Partikelgeschwindigkeit
$p$	Druck
$p_0$	Standarddruck
$p_n$	Kernspin
$\dot{Q}$	Wärmeflussrate
$Q_{Pt}^{Th.}$	Theoretische Ladungskapazität von Platin
$Q_{TE}$	Qualität der Transporteigenschaft
$R$	Ideale Gaskonstante
$R_L$	Widerstand der Lösung
$R_{th}$	Thermischer Widerstand der Wärmescheibe (DSC)
$R_1, R_2, R_3$	Leitungswiderstände (Ersatzschaltbildern)
$R_c$	Kathodenladungswiderstand
$R_a$	Anodenladungswiderstand
$R_{diff}$	Sauerstoffdiffusionswiderstand
$R_{ohm}$	Ohm'scher Widerstand
$R$	Korrelationskoeffizient
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$\rho$	Dichte
$\rho^{25^\circ C}$	Dichte bei 25°C
$S_{Ges}$	Gesamtoberfläche
$S_{Mikro}$	Mikroporenoberfläche
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_{P-haltig}$	Elektrische Leitfähigkeit des phosphordotierten Kohlenstoffes
$\sigma_{P-frei}$	Elektrische Leitfähigkeit des phosphorfreen Kohlenstoffes
$\Delta\sigma$	Änderung der Elektrischen Leitfähigkeit
$\sigma_0$	Fläche eines Moleküls Adsorbat
$T$	Temperatur

$T_0$	Vogeltemperatur (VFT-Gleichung)
$T_R$	Reaktionstemperatur / Pyrolysetemperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_{cc}$	Temperatur für Kaltkristallisation
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_d$	Zersetzungstemperatur
$T_{sus}$	Temperatur der Umgebung bzw. des Kühlkörpers (DSC)
$TGA_{Pt}$	Platingehalt nach TGA
$\tau$	Gradientenzwischenraum (NMR-Pulssequenz)
$u$	Ionenmobilität
$V_{Probe}$	Probenvolumen
$V_{Gesamt}$	Gesamtvolumen
$V_{Mikro}$	Mikroporenvolumen
$V_M$	Molares Volumen
$V_M^{25^\circ C}$	Molares Volumen bei 25°C
$\dot{V}_{N_2}$	Volumenfluss Stickstoffgas N <sub>2</sub>
$\omega$	Umdrehungsgeschwindigkeit
$\omega^{-1}$	Kehrwert der Umdrehungsgeschwindigkeit
$\omega_X$	Massengehalt des Elementes X
$z$	Ladung
$z_{Si}$	Ladungszahl im Ion i

### 10.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bauteile einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle. <sup>[38]</sup> .....	6
Abbildung 2: Schematische Darstellung ausgewählter Kanalkonfigurationen. <sup>[42]</sup> a) gewunden (serpentine), b) verflochten (interdigitated), c) parallel (parallel). .....	7
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Dreiphasengrenze. <sup>[38]</sup> .....	8
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Reaktionspfade der Sauerstoffreduktionsreaktion. <sup>[54]</sup> .....	10

Abbildung 5: Schematische Darstellung von porösen Kohlenstoffen. a) poröser Kohlenstoff mit offenem Netzwerk, b) Kohlenstoff ohne vernetztes Porensystem. <sup>[72]</sup> .....	14
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Konfigurationen, die Stickstoff in einem graphitischen Strukturgerüst einnehmen kann; in Anlehnung an <sup>[95]</sup> .....	18
Abbildung 7: Cyclovoltammogramme von a) Pt/CNT, b) Pt/P-CNT und c) Pt/N,P-CNT nach jeweiliger Zyklenzahl in Halbzellenmessungen von Liu et al. <sup>[135,136]</sup> .....	24
Abbildung 8: P 2p XPS-Spektren von schwarzem Phosphor; (a) kommerziellem schwarzem Phosphor, (b) schwarzer Phosphor aus [Emim][Tf <sub>2</sub> N] extrahiert und (c) schwarzer Phosphor aus [Bmim][Tf <sub>2</sub> N] extrahiert. <sup>[142]</sup> .....	27
Abbildung 9: P 2p XPS-Spektrum von phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren, hergestellt mit 0,3 Gew.-% Triphenylphosphin; C 1s Spektrum der Probe als Inset. <sup>[154]</sup> ..	30
Abbildung 10: Optimierte Strukturen von heteroatomdotierten mono- und bilagigem Graphen nach verschiedener Szenarien; entnommen von Denis et al. <sup>[155,157]</sup> ...	32
Abbildung 11: Übersicht zur ORR-Massenaktivität vor und nach Alterungstests der von Sahraie et al. <sup>[191]</sup> hergestellten Materialien; A) in 0,1 M KOH, Inset für metallfreie Proben und B) in 0,1 M KOH und 0,1 M HClO <sub>4</sub> . .....	35
Abbildung 12: Darstellung der drei Teilbereiche der vorliegenden Dissertation. ....	40
Abbildung 13: Darstellung der drei Phasen zur Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe mittels Imprägnierung Ionischer Flüssigkeiten. Die Säulen werden durch dunkelblaue Rechtecke repräsentiert, wichtige Informationen sowie Optimierungsschritte durch graue Rechtecke. ....	42
Abbildung 14: Visuelle Veranschaulichung der Einzelexperimente eines 2 <sup>3</sup> -vollfaktoriellen Versuchsplanes mit den Faktoren A, B und C sowie den Faktorstufen +1 und -1. ....	46
Abbildung 15: Ergebnisse der N <sub>2</sub> -Adsorptionsmessungen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumethanolat; a) Gesamtoberfläche $S_{Ges}$ und Mikroporen-oberfläche $S_{Mikro}$ sowie b) Mikroporenvolumen $V_{Mikro}$ aufgetragen gegen die Mikroporenoberfläche $S_{Mikro}$ . ....	56
Abbildung 16: Ergebnisse der N <sub>2</sub> -Adsorptionsmessungen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumphenolat; a) Gesamtoberfläche $S_{Ges}$ und Mikroporen-oberfläche $S_{Mikro}$ sowie b) Mikroporenvolumen $V_{Mikro}$ aufgetragen gegen die Mikroporenoberfläche $S_{Mikro}$ . ....	58
Abbildung 17: Ergebnisse der N <sub>2</sub> -Adsorptionsmessungen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natrium- <i>p-t</i> -butylphenolat; a) Gesamtoberfläche $S_{Ges}$ und Mikro-	

porenoberfläche $S_{\text{Mikro}}$ sowie b) Mikroporenvolumen $V_{\text{Mikro}}$ aufgetragen gegen die Mikroporenoberfläche $S_{\text{Mikro}}$ .....	59
Abbildung 18: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumethanolat; Einzelexperimente von oben nach unten: <b>0, a, b, ab</b> . Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F. ....	61
Abbildung 19: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumethanolat; Einzelexperimente von oben nach unten: <b>c, ac, bc, abc</b> . Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F. ....	62
Abbildung 20: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumphenolat; Einzelexperiment von oben nach unten: <b>0, a, b, ab</b> . Vergrößerungen: x1.000-fach (links), x5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F. ....	63
Abbildung 21: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natriumphenolat; Einzelexperimente von oben nach unten: <b>c, ac, bc, abc</b> . Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F. ....	64
Abbildung 22: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natrium- <i>p-t</i> -butylphenolat; Einzelexperimente von oben nach unten: <b>0, a, b, ab</b> . Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F. ....	65
Abbildung 23: Übersicht der REM-Ergebnisse des DoE-Versuchsplanes für den Precursors Natrium- <i>p-t</i> -butylphenolat; Einzelexperimente von oben nach unten: <b>c, ac, bc, abc</b> . Vergrößerungen: 1.000-fach (links), 5.000-fach (mitte) und 20.000-fach (rechts); JOEL JSM-7500F. ....	66
Abbildung 24: Beispiele zur Nomenklatur von Ionischen Flüssigkeiten; links Tri- <i>n</i> -butylethylphosphoniumdiethylphosphat [P <sub>4442</sub> ][DEP], rechts Triphenylethylphosphoniummethylphosphonsäurediethylester [P <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> ][EtPE]. ....	69
Abbildung 25: Übersicht zur Struktur der synthetisierten Alkylphosphonsäurediethylester; die Phosphoratome sind violett markiert, die strukturgebende Alkylgruppe rot. ...	70
Abbildung 26: Übersicht zur Struktur und Abkürzung der Kationen (grünes Kästchen) und Anionen (orangenes Kästchen), aus denen sich die Ionischen Flüssigkeiten zusammensetzen; die Phosphoratome sind violett markiert, die Alkyl- und Alkoxygruppen rot. ....	71

Abbildung 27: TGA-Verläufe als Auftragung der Initialmasse $m_I$ gegen die Temperatur $T$ für die Ionischen Flüssigkeiten [P <sub>4441</sub> ][DMP], [P <sub>4442</sub> ][DEP] und [P <sub>4442</sub> ][EtPE]; N <sub>2</sub> -Fluss $V_{N_2}$ betrug 20 ml min <sup>-1</sup> , Heizrate $\Delta T$ betrug 20°C min <sup>-1</sup> . .....	78
Abbildung 28: Dichteverläufe der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten mit Temperaturen $T$ in K und °C. Linien repräsentieren die lineare Regression der Dichtewerte. ....	79
Abbildung 29: Temperaturabhängige Verläufe der dynamischen Viskositäten zwischen 25°C und 105°C für die untersuchten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren den VFT-Fit. MCR 501 Rheometer (Anton Paar) mit CP50-1 Kegel.....	81
Abbildung 30: Temperaturabhängige Verläufe der molaren Leitfähigkeit für die untersuchten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die zugehörigen VFT-Fits. ....	83
Abbildung 31: Walden-Plot der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die lineare Regression nach der Walden-Gleichung. Die Temperatur der Datenpunkte steigt von links nach rechts.....	84
Abbildung 32: Ergebnisse der Vollzellenmessungen am Brennstoffzellenteststand am ZBT ohne Plasmabehandlung der GDEs, die mit reinem CB und P-CB beschichtet wurden: $U/j$ -Diagramme für neue a) und gealterte b) Kathoden mit den nachweisbaren anodischen, kathodischen, und O <sub>2</sub> -Diffusionswiderständen c); 25 cm <sup>2</sup> Brennstoffzellenteststand (Baltic FuelCells GmbH). Die in a) und b) gezeigten Linien dienen als Führung der Augen. ....	91
Abbildung 33: Ergebnisse der Vollzellenmessungen am Brennstoffzellenteststand am ZBT mit Plasmabehandlung von FEM der GDEs, die mit reinem CB und P-CB beschichtet wurden: $U/j$ -Diagramme für neue a) und gealterte b) Kathoden mit den nachweisbaren anodischen, kathodischen, ohmischen und O <sub>2</sub> -Diffusionswiderständen c); 25 cm <sup>2</sup> Brennstoffzellenteststand (Baltic FuelCells GmbH). Die in a) und b) gezeigten Linien dienen als Führung der Augen.....	92
Abbildung 34: Ergebnisse der Vollzellenmessungen am Brennstoffzellenteststand am ZBT mit Plasmabehandlung von PlasmaTreat GmbH der GDEs, die mit reinem CB und P-CB beschichtet wurden: $U/j$ -Diagramme für neue a) und gealterte b) Kathoden mit den nachweisbaren anodischen, kathodischen, ohmischen und O <sub>2</sub> -diffusionswiderstände c); 25 cm <sup>2</sup> Brennstoffzellenteststand (Baltic FuelCells GmbH). Die in a) und b) gezeigten Linien dienen als Führung der Augen.....	94
Abbildung 35: Auftragung der elektrochemisch aktive Oberfläche ECSA gegen die untersuchten Systeme in den Brennstoffzellentests für neue und gealterte	

	Kathoden. GDS ohne Plasmabehandlung in Grautönen, mit FEM-Plasma in Rottönen und mit PT-Plasma in Blautönen. Die Linien dienen als Führung der Augen.....	95
Abbildung 36:	Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen phosphordotierten Vulcan <sup>®</sup> -XC72R CB der Phase 3; a) Gesamtcyclovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschubdiagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.....	100
Abbildung 37:	Koutecky-Levich-Plots der platinbeladenen CB-Proben a) ASPt091 und b) ASPt137 mit linearer Regression und durchschnittlicher Anzahl an übertragenen Elektronen $n$ bei 0,2 V.....	102
Abbildung 38:	Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren GSCNT der Phase 3; a) Gesamtcyclovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschubdiagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.....	104
Abbildung 39:	Koutecky-Levich-Plots der platinbeladenen GSCNT-Proben a) ASPt092 und b) ASPt144 mit linearer Regression und durchschnittlicher Anzahl an übertragenen Elektronen $n$ bei 0,2 V.....	106
Abbildung 40:	Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen, phosphordotierten Vulcan <sup>®</sup> -XC72R-Kohlenstoffen bei reduzierten Zielbeladungen von 40 Gew.-% auf 20 Gew.-% und 10 Gew.-% Platin; a) Gesamtcyclovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschubdiagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.....	108
Abbildung 41:	Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung mittels 3-Elektrodenanordnung an platinbeladenen, phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren bei reduzierten Zielbeladungen von 40 Gew.-% auf 20 Gew.-% und 10 Gew.-% Platin; a) Gesamtcyclovoltammogramm, b) Stromdichten als lineares Vorschub-	

diagramm bei 1.600 rpm, c) die aus b) resultierenden Ströme bezogen auf die real aufgetragene Platinmenge sowie die jeweilige Auftragung der d) massenspezifischen Aktivitäten und e) Elektrochemisch aktiven Oberfläche gegen den realen Platingehalt.....	110
Abbildung 42: Koutecky-Levich-Plots der Proben a) ASPt132, b) ASPt134, c) ASPt145, d) ASPt146, e) ASPt147 und f) ASPt148 mit linearer Regression und durchschnittlichen Anzahl an übertragenen Elektronen $n$ bei 0,2 V. ....	112
Abbildung 43: Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung an ausgewählten, platinbeladenen Vulcan <sup>®</sup> -XC72R Proben; a) + b) unbehandelt, Probe ASPt091 und c) bis e) phosphordotiertes, Probe ASPt137 Pt@CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE]; f) Partikelgrößenverteilung aus 50 Größenbestimmungen von ASPt091 (grau) und ASPt137 (lavendel).....	114
Abbildung 44: Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchung (Transmission) an ausgewählten GSCNT Proben; a) + b) unbehandelte GSCNT Kohlenstoffnanoröhrchen, Probe ASPt092 und c) bis f) phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren Pt@GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzPE], Probe ASPt144. ....	116
Abbildung 45: Partikelgrößenverteilung aus 50 Größenbestimmungen von Abbildung 44b) und Abbildung 44f) für die platinbeladenen GSCNT-Proben ASPt092 (grau) und ASPt144 (lavendel).....	117
Abbildung 46: Ausschnitt aus der Rietveld-Verfeinerung der Probe ASPt092. Messdaten (blau), Fit (rot) und Differenzkurve (grau) inklusive hkl-Marker und ergänzter Indizierung einiger Reflexe; Programm Topas 5.0.....	121
Abbildung 47: Ausschnitt einer wppf-Verfeinerung zur Probe ASPt092. Messdaten (schwarz), Fitkurve (rot), Untergrundverlauf (blau) und Differenzplot (grün) sowie hkl-Marker.....	121
Abbildung 48: Ergebnisse des Element-Mapping mittels EDX-Messung an den Proben ASCP138 a) bis c) und ASCP145 d) bis f) bei 20.000-facher im Rasterelektronenmikroskop; a) und d) REM-Aufnahme, b) und e) C-K <sub>α</sub> in blau, c) und f) P-K <sub>α</sub> in Grün; Zeiss Sigma SEM & X-Max (Oxford Instruments). 122	122
Abbildung 49: Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an phosphordotierten Vulcan <sup>®</sup> -XC72R a) CB/[P <sub>4442</sub> ][DEP] ASC138 und b) CB/[P <sub>4442</sub> ][HexPE] ASCP138 sowie Kohlenstoffnanoröhren c) GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][DEP] ASCP135 und d) GSCNT/[P <sub>4442</sub> ][BenzPE] ASCP145.....	126
Abbildung 50: Cyclovoltammogramm für die Auftragung des Stromes $I$ (mA) gegen die Spannung $E$ vs. RHE (V) für einen HISPEC <sup>®</sup> 4000 Platinkatalysator in	

sauerstoffarmer 0,1 M HClO <sub>4</sub> . Das Profil ist als schwarze Linie dargestellt, wichtige Bereiche sind farbig markiert. Beschriftung basierend auf der Neuzeichnung von Kumsa et al. <sup>[300]</sup> in Anlehnung an den Arbeiten von Angerstein-Kozłowska et al. <sup>[301]</sup> .....	148
Abbildung 51: Beispielhafter, grafischer Aufbau einer 3-Elektrodenanordnung für elektrochemische Untersuchungen mittels rotierender Scheibenelektrode nach Kékedy-Nagy et al. <sup>[302]</sup> . Die angegebenen Dimensionen der Elektrode entsprechen dem verwendeten Messaufbau.....	149
Abbildung 52: Typische <i>I/E</i> -Kurve einer Sauerstoffreduktionsreaktion mit den limitierenden Regionen sowie dem Onsetpotential <i>E</i> <sub>Onset</sub> und massentransportlimitierenden Strom <i>I</i> <sub>lim</sub> für einen HISPEC <sup>®</sup> 4000 Platinkatalysator in sauerstoffhaltiger 0,1 M HClO <sub>4</sub> . In Anlehnung an Chen et al. <sup>[304]</sup> .....	150
Abbildung 53: Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit $\kappa$ aufgetragen gegen die Temperatur <i>T</i> in K für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.....	167
Abbildung 54: XPS-Spektren der Probe ASCP133 bzw. CB/[P4222][DEP]; a) Vollspektrum, b) C 1s und c) O 1s.....	179
Abbildung 55: XPS-Spektren der Probe ASCP138 bzw. CB/[P4222][HexPE]; a) Vollspektrum, b) C 1s, c) O 1s und d) Na 1s.....	179
Abbildung 56: XPS-Spektren der Probe ASCP135 bzw. CNT/[P4222][DEP]; a) Vollspektrum, b) C 1s und c) O 1s.....	179
Abbildung 57: XPS-Spektren der Probe ASCP145 bzw. CNT/[P4222][BenzPEP]; a) Vollspektrum, b) C 1s und c) O 1s.....	180
Abbildung 58: Koutecky-Levich-Plots der Proben a) ASPt091, b) ASPt092, c) ASPt137 und d) ASPt144 mit linearer Regression und durchschnittlicher Anzahl an übertragenen Elektronen <i>n</i> bei 0,4 V.....	188
Abbildung 59: Koutecky-Levich-Plots der Proben a) ASPt132, b) ASPt134, c) ASPt145, d) ASPt146, e) ASPt147 und f) ASPt148 mit linearer Regression und durchschnittlichen Anzahl an übertragenen Elektronen <i>n</i> bei 0,4 V.....	189
Abbildung 60: Ergebnisse des Element-Mapping mittels EDX-Messung an der Probe ASCP031 bei 20.000-facher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop; a) REM-Aufnahme, b) C-K <sub>α</sub> in blau, c) O-K <sub>α</sub> in rot und d) P-K <sub>α</sub> in Grün; Zeiss Sigma SEM & X-Max (Oxford Instruments).....	235
Abbildung 61: Lineare Vorschubvoltammogramme von platinbeladenen, phosphordotierten Kohlenstoffen während der Optimierungsphase; Verwendung verschiedener Imprägnierungsverhältnisse sowie Pyrolysetemperaturen und Nutzung von	



Isopropylalkohol als Lösungsmittel; a) Vulcan®-XC72R CB und b) Kohlenstoffnanoröhren GSCNT.....	238
---	-----

## 10.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der XPS-Bindungsenergien in eV von schwarzem Phosphor der jeweiligen Quellen. <sup>[141–143]</sup> .....	27
Tabelle 2: Übersicht zu den Syntheseparametern sowie ausgewählter Ergebnisse der Elementanalyse und N <sub>2</sub> -Adsorption phosphordotierter hohler Kohlenstoffkugeln von Wu et al. <sup>[190]</sup> .....	34
Tabelle 3: Übersicht zu den verwendeten Heteroatom-Quellen für die von Ni et al. <sup>[193]</sup> hergestellten heteroatomdotierten ZIFs mit den Ergebnissen der N <sub>2</sub> -Adsorptionsmessung. ....	37
Tabelle 4: Übersicht zu den resultierenden Faktorstufen, die sich bei einem 2 <sup>3</sup> -vollfaktoriellen Versuchsplan mit den Faktoren A, B und C ergeben. ....	48
Tabelle 5: Übersicht der Ergebnisse der Zielvariablen Restmasse $m_R$ , Gesamtoberfläche (BET) $S_{Ges}$ , Mikroporenoberfläche (V-t) $S_{Mikro}$ , sowie den Elementgehalten (EDX) für Natrium $\omega_{Na}$ und Sauerstoff $\omega_O$ des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumethanolat.....	50
Tabelle 6: Übersicht zu den Haupt- und Wechselwirkungseffekten der Ergebnisse aus Tabelle 5 der Zielgrößen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumethanolat..	50
Tabelle 7: Übersicht der Ergebnisse der Zielvariablen Restmasse $m_R$ , Gesamtoberfläche (BET) $S_{Ges}$ , Mikroporenoberfläche (V-t) $S_{Mikro}$ , sowie den Elementgehalten (EDX) für Natrium $\omega_{Na}$ und Sauerstoff $\omega_O$ des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumphenolat.....	52
Tabelle 8: Übersicht zu den Haupt- und Wechselwirkungseffekten der Ergebnisse aus Tabelle 7 der Zielgrößen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natriumphenolat..	52
Tabelle 9: Übersicht der Ergebnisse der Zielvariablen Restmasse $m_R$ , Gesamtoberfläche (BET) $S_{Ges}$ , Mikroporenoberfläche (V-t) $S_{Mikro}$ , sowie den Elementgehalten (EDX) für Zink $\omega_{Zn}$ und Sauerstoff $\omega_O$ des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natrium- <i>p-t</i> -butyl-phenolat.....	54
Tabelle 10: Übersicht zu den Haupt- und Wechselwirkungseffekten der Ergebnisse aus Tabelle 9 der Zielgrößen des DoE-Versuchsplanes für den Precursor Natrium- <i>p-t</i> -butyl-phenolat.....	54
Tabelle 11: Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Anionen und ihre Abkürzungen. ..	70

Tabelle 12: Übersicht zu theoretischen und mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesenen Anzahlen $n$ der Wasserstoffatome in den hergestellten Verbindungen. ....	71
Tabelle 13: Übersicht zu ausgewählten chemischen $^1\text{H}$ - bzw. $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen in den Alkylphosphonsäurediethylestern in der Einheit ppm.....	72
Tabelle 14: Übersicht ausgewählter chemischer Verschiebungen in den $^1\text{H}$ - und $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der hergestellten Ionischen Flüssigkeiten.....	73
Tabelle 15: Übersicht zu chemischen Verschiebungen in (ppm) ausgewählter Phosphorverbindungen in NMR-Spektroskopie. <sup>[217,218]</sup> .....	74
Tabelle 16: Ergebnisse der thermischen Untersuchungen an den hergestellten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten; Mittels DSC sowie TGA wurden die Glasübergangstemperatur $T_g$ , der Kaltkristallisation $T_{cc}$ , dem Schmelzpunkt $T_m$ sowie der Zersetzungstemperatur $T_d$ ermittelt, die Dichte $\rho^{25^\circ\text{C}}$ und das molare Volumen $V_M^{25^\circ\text{C}}$ bei jeweils $25^\circ\text{C}$ über die Dichtemessung mittels Pyknometer. ...	77
Tabelle 17: Nullscherungsviskositäten $\eta$ bei $25^\circ\text{C}$ und Fit-Parameter ( $\eta_0$ , $B$ und $T_0$ ) nach der VFT-Gleichung aus den Viskositätsdaten für die untersuchten phosphoniumhaltigen Ionischen Flüssigkeiten.....	81
Tabelle 18: Molare Leitfähigkeit bei $25^\circ\text{C}$ und Fit-Parameter ( $\Lambda_{M,0}$ , $B$ and $T_0$ ) nach VFT-Gleichung aus den Daten der molaren Leitfähigkeit für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. ....	83
Tabelle 19: Reziprokes Haven-Verhältnis $H_R^{-1}$ , Nernst-Einstein-Abweichung $\Delta N_E$ und Ionizität $I_W$ nach Walden-Plot mit den Parametern ( $\alpha$ , $\log(C)$ und $R^2$ ) aus der linearen Regression des Walden-Plots für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten.....	85
Tabelle 20: Selbstdiffusionskoeffizienten der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei $75^\circ\text{C}$ ; $D_{S+}$ steht für den Koeffizienten des Kations und $D_{S-}$ für den Koeffizienten des Anions.....	86
Tabelle 21: Übersicht zu den elektrochemisch aktiven Oberflächen ECSAs der untersuchten Systeme der Brennstoffzellentests.....	95
Tabelle 22: Übersicht zu Probenbezeichnungen und relevanten Syntheseparametern für die Herstellung der phosphordotierten CB Vulcan <sup>®</sup> -XC72R Kohlenstoffe in Phase 3... ..	99
Tabelle 23: Übersicht zu den Ergebnissen der Halbzellen-Messungen für die phosphordotierten Vulcan <sup>®</sup> -XC72R Kohlenstoffe während Phase 3. ....	99
Tabelle 24: Übersicht zu Probenbezeichnungen und relevanten Syntheseparametern für die Herstellung der phosphordotierten GSCNT Kohlenstoffnanoröhren in Phase 3.	103

Tabelle 25: Übersicht zu den Ergebnissen der Halbzellen-Messungen für die phosphordotierten Kohlenstoffnanoröhren GSCNT während Phase 3.....	103
Tabelle 26: Übersicht zu den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen an phosphordotierten CB Vulcan®-XC72R mit verschiedenen Platinbeladungen.....	107
Tabelle 27: Übersicht zu den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen an phosphordotierten GSCNT Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen Platinbeladungen. ....	109
Tabelle 28: Übersicht zu den elektrochemischen Ergebnissen phosphordotierter Proben von Vulcan®-XC72R und Kohlenstoffnanoröhren zu reduzierten Platinbeladungen. ....	111
Tabelle 29: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung an platinbeladenen Vulcan®-XC72R CB (ASPt091 und ASPt137) und Kohlenstoffnanoröhren GSCNT (ASPt092 und ASPt144). ....	120
Tabelle 30: Pulverleitfähigkeiten reiner und phosphordotierter Kohlenstoffe auf Basis von Vulcan®-XC72R CB und Kohlenstoffnanoröhren GSCNT bei einem Druck von $100 \text{ N cm}^{-2}$ .....	123
Tabelle 31: Ergebnisse der Elementanalyse während der XPS-Messung für ausgewählte, phosphordotierte Kohlenstoffe; Elementgehalte in at.-%.....	126
Tabelle 32: Bindungsenergien in eV für die P 2p Signale aus den XPS-Spektren für ausgewählte, phosphordotierte Kohlenstoffe. ....	127
Tabelle 33: Übersicht zu den Probenbezeichnungen und relevanten Parameter der Design of Experiment Durchführungen zur Herstellung poröser Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten im Kammerofen. ....	154
Tabelle 34: Experimentell ermittelte Gesamtoberflächen $S_{\text{Ges}}$ , Mikroporenoberflächen $S_{\text{Mikro}}$ und Mikroporenvolumina $V_{\text{Mikro}}$ sowie die Korrelationskoeffizienten R der BET- sowie V-t-Methode für poröse Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten.....	155
Tabelle 35: Experimentell ermittelte Elementgehalte $\omega$ in Gew.-% nach EDX-Methode für Kohlenstoff, Sauerstoff, Zink, Natrium und Schwefel für poröse Kohlenstoffe aus Natriumalkoholaten. ....	156
Tabelle 36: Übersicht zur Probenkennung, Substanzen sowie den in NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmitteln zur Synthese und Charakterisierung von Ionischen Flüssigkeiten. ....	157
Tabelle 37: Dichte $\rho$ in $\text{g ml}^{-1}$ der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei der jeweiligen Temperatur.....	165

Tabelle 38: Fit-Parameter $m$ , $b$ und $R^2$ sowie Standardabweichungen für die lineare Regression der Dichtewerte der Ionischen Flüssigkeiten.....	166
Tabelle 39: Experimentell ermittelte Viskosität $\eta$ in mPa s der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei der jeweiligen Temperatur. ....	166
Tabelle 40: VFT Fit-Parameter $\eta_0$ , $B$ , $T_0$ und $R^2$ für die Viskosität $\eta$ der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. ....	167
Tabelle 41: Experimentell ermittelte spezifische Leitfähigkeiten $\kappa$ in S cm <sup>-1</sup> der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei den jeweiligen Temperaturen.....	168
Tabelle 42: VFT Fit-Parameter $\kappa_0$ , $B$ , $T_0$ und $R^2$ für die spezifische Leitfähigkeit $\kappa$ der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. ....	168
Tabelle 43: Molare Leitfähigkeiten $\Lambda_M$ in mS cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten bei den jeweiligen Temperaturen. ....	169
Tabelle 44: VFT Fit-Parameter $\Lambda_{M,0}$ , $B$ , $T_0$ und $R^2$ für die spezifische Leitfähigkeit $\Lambda_M$ der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. ....	169
Tabelle 45: Berechnete Werte zu $\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$ und $\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ für die Walden-Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten [P <sub>4441</sub> ][DMP], [P <sub>4442</sub> ][DEP] und [P <sub>4442</sub> ][EtPE] bei den jeweils angegeben Temperaturen.....	170
Tabelle 46: Berechnete Werte zu $\log(\eta^{-1} / \text{Poise}^{-1})$ und $\log(\Lambda_M / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$ für die Walden-Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten [P <sub>4442</sub> ][HexPE], [P <sub>4442</sub> ][DecPE] und [P <sub>4442</sub> ][BenzPE] bei den jeweils angegeben Temperaturen.....	170
Tabelle 47: Fit-Parameter $\alpha$ , $\log(C)$ und $R^2$ für die Walden-Darstellung der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten. ....	171
Tabelle 48: Verwendete Parameter für die PFGSTE Messung an Ionischen Flüssigkeiten bei 75°C aus <sup>1</sup> H-NMR-Messungen; a) Werte des Kations und b) Werte des Anions.....	171
Tabelle 49: Übersicht zu den Probenbezeichnungen und Syntheseparameter Kohlenstoffmasse $m_C$ , der Masse Ionischer Flüssigkeit $m_{IL}$ , dem verwendeten Lösungsmittel sowie der Verdampfungstemperatur $T_{\text{vap}}$ für Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit Ionischen Flüssigkeiten. ....	173
Tabelle 50: Übersicht zu den Probenbezeichnungen und Syntheseparametern wie der eingesetzten Masse ASB-Basis $m_{\text{ASB}}$ , der Pyrolysetemperatur $T_R$ , der Heizrate $\Delta T$ , sowie der Haltezeit $t_H$ für die Herstellung phosphordotierter Kohlenstoffe nach Imprägnierung von Kohlenstoffsubstraten mit Ionischen Flüssigkeiten. ....	174

Tabelle 51: Experimentell ermittelte Elementgehälter $\omega$ in Gew.-% nach EDX-Methode für Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor, Natrium, Nickel und Schwefel für phosphordotierter Kohlenstoffe. ....	176
Tabelle 52: Experimentell ermittelte Gesamtoberflächen $S_{\text{Ges}}$ , Mikroporenoberflächen $S_{\text{Mikro}}$ und Mikroporenvolumina $V_{\text{Mikro}}$ sowie die Korrelationskoeffizienten R der BET- sowie V-t-Methode für phosphorfremde und phosphordotierter Kohlenstoffe. ....	177
Tabelle 53: Übersicht zu den relevanten Parametern Phosphorgehälter $\omega_{\text{P}}$ , der Pulverdichte $\rho_{\text{P}}$ , der Leitfähigkeit $\sigma$ sowie der Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ durch Phosphordotierung für die Bestimmung der Pulverleitfähigkeiten phosphorfremder und phosphordotierter Kohlenstoffe. ....	178
Tabelle 54: Übersicht zur Probenkennung sowie relevanter Syntheseparameter für die chemische Abscheidung von Platin auf Kohlenstoffsubstraten. ....	181
Tabelle 55: Übersicht zur den relevanten Ergebnissen der Halbzellen-Messungen an platinbeladenen Kohlenstoffsubstraten; Fläche der Wasserstoffadsorption an Platin $A_{\text{Pt-H}}$ , Probenmasse $m_{\text{Probe}}$ , Platingehalt nach TGA $TGA_{\text{Pt}}$ und der Strom bei 0,9 V Spannung $I_{0,9\text{V}}$ . ....	182
Tabelle 56: Übersicht zur den berechneten Ergebnissen mit Standardabweichungen $\Delta$ der Wertepaare der Halbzellen-Messungen an platinbeladenen Kohlenstoffsubstraten; elektrochemisch aktive Oberflächen ECSA, massenspezifische Aktivität $a_{\text{m}}$ , Onset-Potential $E_{\text{Onset}}$ und massenlimitierende Strom $I_{\text{lim}}$ . ....	183
Tabelle 57: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,2 V bei die angegeben Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144. ....	185
Tabelle 58: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots für $B_{\text{L}}^{-1}$ , $B_{\text{L}}$ , $\Delta B_{\text{L}}$ , $j_{\text{k}}^{-1}$ , $j_{\text{k}}$ , $\Delta j_{\text{k}}^{-1}$ , $R^2$ und $n$ der Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 bei 0,2 V. ....	185
Tabelle 59: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,2 V bei die angegeben Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148. ....	186
Tabelle 60: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots für $B_{\text{L}}^{-1}$ , $B_{\text{L}}$ , $\Delta B_{\text{L}}$ , $j_{\text{k}}^{-1}$ , $j_{\text{k}}$ , $\Delta j_{\text{k}}^{-1}$ , $R^2$ und $n$ der Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148 bei 0,2 V. ....	186

Tabelle 61: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,4 V bei die angegebenen Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144. ....	186
Tabelle 62: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots für $B_L^{-1}$ , $B_L$ , $\Delta B_L$ , $j_k^{-1}$ , $j_k$ , $\Delta j_k^{-1}$ , $R^2$ und $n$ der Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 bei 0,4 V. ....	187
Tabelle 63: Verwendete Stromdichten für die Bestimmung Koutecky-Levich-Plots aus den LSV-Kurven bei 0,4 V bei die angegebenen Rotationsgeschwindigkeiten für die Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148. ....	187
Tabelle 64: Werte der linearen Regression der Koutecky-Levich-Plots für $B_L^{-1}$ , $B_L$ , $\Delta B_L$ , $j_k^{-1}$ , $j_k$ , $\Delta j_k^{-1}$ , $R^2$ und $n$ der Proben ASPt132, ASPt134, ASPt145, ASPt146, ASPt147 und ASPt148 bei 0,4 V. ....	187
Tabelle 65: Über $ImageJ^{[262]}$ ermittelte Partikeldurchmesser $d_{pt}$ an platinbeladenen Kohlenstoffen ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 mit $n$ die Nummer der Messung. ....	189
Tabelle 66: Als Gruppen zusammengefasste Partikeldurchmesser $d_{pt}$ für die platinbeladenen Proben ASPt091, ASPt092, ASPt137 und ASPt144 mit der Anzahl Partikel $n$ , die in den Bereich liegen. ....	191
Tabelle 67: Übersicht zu den Probenbezeichnungen mitsamt der Reaktionsparameter sowie Ergebnisse für ausgewählte Proben der von P. Möhler <sup>[322]</sup> durchgeführten COST-Optimierung für Kohlenstoffen aus Natriumethanolat. ....	231
Tabelle 68: Übersicht zu Probenbezeichnung und relevanten Syntheseparametern für die Phosphordotierung ausgewählter Kohlenstoffe der COST-Optimierung von P. Möhler <sup>[322]</sup> . ....	231
Tabelle 69: Übersicht zu Ergebnissen elektrochemischer Untersuchungen für platinbeladenen, porösen Kohlenstoffen aus Natriumethanolat der DoE-Versuchsplanung. ....	232
Tabelle 70: Übersicht zur BET-Oberfläche in $m^2 g^{-1}$ , sowie der benötigten Menge $[P_{4441}][DMP]$ und $[P_{4442}][DEP]$ in mg ausgehend von 1 g der verwendeten kommerziellen Kohlenstoffe Cabotpartikel CN991, Kohlenstoffnanoröhren GSCNT, Graphenflakes GSAO2 und Vulcan <sup>®</sup> -XC72R-Ruß. ....	234
Tabelle 71: Übersicht zu den Einwaagen für 1,0 mmol der verwendeten Ionischer Flüssigkeit zu 500 mg Kohlenstoff. ....	237

## 10.5 Literaturverzeichnis

- [1] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, S. Tasnim, *Journal of Energy Storage* **2019**, 25, 100844.
- [2] D. G. Kwabi, Y. Ji, M. J. Aziz, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 6467–6489.
- [3] X. Li, X. Sun, X. Hu, F. Fan, S. Cai, C. Zheng, G. D. Stucky, *Nano Energy* **2020**, 77, 105143.
- [4] Y. Yang, E. G. Okonkwo, G. Huang, S. Xu, W. Sun, Y. He, *Energy Storage Materials* **2021**, 36, 186–212.
- [5] T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, M. I. Shahzad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2020**, 119, 109549.
- [6] A. H. Schrottenboer, A. A. T. Veenstra, M. A. J. uit het Broek, E. Ursavas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, 168, 112744.
- [7] M. A. Khan, I. Al-Shankiti, A. Ziani, H. Idriss, *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, 5, 1085–1094.
- [8] N. A. Burton, R. V. Padilla, A. Rose, H. Habibullah, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 135, 110255.
- [9] I. Dincer, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 1954–1971.
- [10] H. Ishaq, I. Dincer, C. Crawford, *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47, 26238–26264.
- [11] M. Hermesmann, T. E. Müller, *Progress in Energy and Combustion Science* **2022**, 90, 100996.
- [12] D. E. Demirocak, in *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage, and Utilization* (Eds.: Y.-P. Chen, S. Bashir, J.L. Liu), Springer, Berlin, Heidelberg, **2017**, pp. 117–142.
- [13] J. Andersson, S. Grönkvist, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44, 11901–11919.
- [14] I. A. Hassan, H. S. Ramadan, M. A. Saleh, D. Hissel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 149, 111311.
- [15] C. Tarhan, M. A. Çil, *Journal of Energy Storage* **2021**, 40, 102676.
- [16] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 2767–2773.

- [17] P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 74–85.
- [18] H. Jorschick, P. Preuster, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, *5*, 1311–1346.
- [19] N. Cherkasov, A. O. Ibadon, P. Fitzpatrick, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2015**, *90*, 24–33.
- [20] J. Humphreys, R. Lan, S. Tao, *Advanced Energy and Sustainability Research* **2021**, *2*, 2000043.
- [21] W. Liu, H. Zuo, J. Wang, Q. Xue, B. Ren, F. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 10548–10569.
- [22] X. Zhang, K. Jiao, J. Zhang, Z. Guo, *Journal of Cleaner Production* **2021**, *306*, 127259.
- [23] M. D. Garba, M. Usman, S. Khan, F. Shehzad, A. Galadima, M. F. Ehsan, A. S. Ghanem, M. Humayun, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 104756.
- [24] Q. Zhang, K. Cheng, J. Kang, W. Deng, Y. Wang, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1251–1264.
- [25] P. Gao, L. Zhang, S. Li, Z. Zhou, Y. Sun, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1657–1670.
- [26] M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, A. Olabi, *Science of The Total Environment* **2021**, *752*, 141803.
- [27] Y. Manoharan, S. E. Hosseini, B. Butler, H. Alzahrani, B. T. F. Senior, T. Ashuri, J. Krohn, *Applied Sciences* **2019**, *9*, 2296.
- [28] M. K. Singla, P. Nijhawan, A. S. Oberoi, *Environ Sci Pollut Res* **2021**, *28*, 15607–15626.
- [29] V. Cigolotti, M. Genovese, P. Fragiaco, *Energies* **2021**, *14*, 4963.
- [30] R. C. Samsun, M. Rex, L. Antoni, D. Stolten, *Energies* **2022**, *15*, 4975.
- [31] L. Fan, Z. Tu, S. H. Chan, *Energy Reports* **2021**, *7*, 8421–8446.
- [32] C. Cunanan, M.-K. Tran, Y. Lee, S. Kwok, V. Leung, M. Fowler, *Clean Technologies* **2021**, *3*, 474–489.
- [33] D. A. Cullen, K. C. Neyerlin, R. K. Ahluwalia, R. Mukundan, K. L. More, R. L. Borup, A. Z. Weber, D. J. Myers, A. Kusoglu, *Nat Energy* **2021**, *6*, 462–474.
- [34] S. Li, N. Djilali, M. A. Rosen, C. Crawford, P.-C. Sui, *International Journal of Energy Research* **2022**, *46*, 11718–11729.
- [35] A. D. Korberg, S. Brynolf, M. Grahn, I. R. Skov, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *142*, 110861.
- [36] M. Habib, P. Arefin, *Oriental Journal of Chemistry* **2022**, *38(3)*, 621–631.



- [37] D. Apostolou, *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 23587–23602.
- [38] M. Klell, H. Eichlseder, A. Trattner, *Wasserstoff in Der Fahrzeugtechnik - Erzeugung, Speicherung, Anwendung*, Springer, Wiesbaden, **2018**.
- [39] J. Töpler, J. Lehmann, *Wasserstoff Und Brennstoffzelle*, Springer, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [40] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245–4269.
- [41] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, Chichester, **2003**.
- [42] A. P. Manso, F. F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, M. Garmendia Mujika, *International Journal Of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 15256–15287.
- [43] H.-W. Wu, *Applied Energy* **2016**, *165*, 81–106.
- [44] Y. Kerkoub, A. Benzaoui, F. Haddad, Y. K. Ziari, *Energy Conversion and Management* **2018**, *174*, 260–275.
- [45] R. E. Rosli, A. B. Sulong, W. R. W. Daud, M. A. Zulkifley, T. Husaini, M. I. Rosli, E. H. Majlan, M. A. Haque, *International Journal Of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9293–9314.
- [46] T. V. Nguyen, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 2178–2186.
- [47] W. He, G. Lin, T. V. Nguyen, *AIChE* **2003**, *49*, 3221–3228.
- [48] D. A. McKay, W. T. Ott, A. G. Stefanopoulou, ASME, Orlando, Florida, **2005**.
- [49] W. Schmittinger, A. Vahidi, *Journal of Power Sources* **2008**, *180*, 1–14.
- [50] G. Hinds, *Performance and Durability of PEM Fuel Cells: A Review*, National Physical Laboratory, **2004**.
- [51] J.-M. Le Canut, R. Latham, W. Mérida, D. A. Harrington, *Journal of Power Sources* **2009**, *192*, 457–466.
- [52] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254–1259.
- [53] Y. Wang, C.-Y. Wang, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 3924–3933.
- [54] H. S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, G. Razumney, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *69*, 195–201.
- [55] J. A. Keith, G. Jerkiewicz, T. Jacob, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2779–2794.
- [56] G. Fazio, L. Ferrighi, C. Di Valentin, *Journal of Catalysis* **2014**, *318*, 203–210.
- [57] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, M. Schulze, *Journal of Power Sources* **2009**, *194*, 588–600.
- [58] T. R. Ralph, S. Hudson, D. P. Wilkinson, *ECS Trans.* **2006**, *1*, 67.
- [59] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *7*, A19.

- [60] K. Sasaki, N. Marinkovic, H. S. Isaacs, R. R. Adzic, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 69–76.
- [61] J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1432.
- [62] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, *Journal of Power Sources* **2006**, *158*, 154–159.
- [63] T. Jahnke, G. Futter, A. Latz, T. Malkow, G. Papakonstantinou, G. Tsotridis, P. Schott, M. Gérard, M. Quinaud, M. Quiroga, A. A. Franco, K. Malek, F. Calle-Vallejo, R. Ferreira de Moraes, T. Kerber, P. Sautet, D. Loffreda, S. Strahl, M. Serra, P. Polverino, C. Pianese, M. Mayur, W. G. Bessler, C. Kompis, *Journal of Power Sources* **2016**, *304*, 207–233.
- [64] N. Takeuchi, T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B770.
- [65] J. Hu, P. C. Sui, S. Kumar, N. Djilali, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 5583–5592.
- [66] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 104–119.
- [67] S. Cherevko, N. Kulyk, K. J. J. Mayrhofer, *Nano Energy* **2016**, *29*, 275–298.
- [68] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1523.
- [69] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top Catal* **2007**, *46*, 285–305.
- [70] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, Z.-G. Shao, *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 126–133.
- [71] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *Journal of Power Sources* **2007**, *165*, 739–756.
- [72] H. Feng, H. Hu, H. Dong, Y. Xiao, Y. Cai, B. Lei, Y. Liu, M. Zheng, *Journal of Power Sources* **2016**, *302*, 164–173.
- [73] N.-I. Kim, J. Y. Cheon, J. H. Kim, J. Seong, J.-Y. Park, S. H. Joo, K. Kwon, *Carbon* **2014**, *72*, 354–364.
- [74] K. Kwon, S. Jin, C. Pak, H. Chang, S. H. Joo, H. I. Lee, J. H. Kim, J. M. Kim, *Catalysis Today* **2011**, *164*, 186–189.
- [75] H.-S. Oh, K. Kim, Y.-J. Ko, H. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 701–708.
- [76] S.-H. Liu, J.-R. Wu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 16994–17001.
- [77] L. Speyer, S. Fontana, S. Ploneis, C. Hérold, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *243*, 254–262.
- [78] L. Speyer, S. Fontana, S. Cahen, C. Hérold, *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *219*, 57–66.

- [79] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 30–33.
- [80] J. Liu, D. Takeshi, K. Sasaki, S. M. Lyth, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, F838.
- [81] B. Jang, E. Choi, Y. Piao, *Materials Research Bulletin* **2013**, *48*, 834–839.
- [82] L. Speyer, S. Fontana, S. Cahen, J. Ghanbaja, G. Medjahdi, C. Hérold, *Solid State Sciences* **2015**, *50*, 42–51.
- [83] L. Speyer, O. Louppe, S. Fontana, S. Cahen, C. Hérold, *Pure and Applied Chemistry* **2017**, *89*, 565–577.
- [84] H. Cui, J. Zheng, P. Yang, Y. Zhu, Z. Wang, Z. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11230–11238.
- [85] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, **1938**, *60*, 309–319.
- [86] K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603–619.
- [87] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2003**, *41*, 267–275.
- [88] M. A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2004**, *42*, 1371–1375.
- [89] F. Kapteijn, G. Abbel, J. A. Moulijn, *Fuel* **1984**, *63*, 1036–1042.
- [90] E. Raymundo-Piñero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, F. Béguin, *Carbon* **2005**, *43*, 786–795.
- [91] E. Bévilion, G. Dezanneau, G. Geneste, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 174101.
- [92] X. Kou, S. Jiang, S.-J. Park, L.-Y. Meng, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 6915–6938.
- [93] X. Feng, Y. Bai, M. Liu, Y. Li, H. Yang, X. Wang, C. Wu, *Energy & Environmental Science* **2021**, *14*, 2036–2089.
- [94] D. Kim, O. Lun Li, N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 407–413.
- [95] K. Mamtani, U. S. Ozkan, *Catal Lett* **2015**, *145*, 436–450.
- [96] Y. Sun, C. Li, G. Shi, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 12810–12816.
- [97] D. C. Higgins, D. Meza, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21982–21988.
- [98] D. Yu, Q. Zhang, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15127–15129.
- [99] H. Jin, H. Zhang, H. Zhong, J. Zhang, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3389–3394.
- [100] M. Klingele, C. Pham, K. R. Vuyyuru, B. Britton, S. Holdcroft, A. Fischer, S. Thiele, *Electrochemistry Communications* **2017**, *77*, 71–75.
- [101] A. Bayrakçeken, A. Smirnova, U. Kitkamthorn, M. Aindow, L. Türker, İ. Eroğlu, C. Erkey, *Journal of Power Sources* **2008**, *179*, 532–540.

- [102] M. Bron, S. Fiechter, M. Hilgendorff, P. Bogdanoff, *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, 32, 211–216.
- [103] L. Zhang, Y. Wang, K. Wan, J. Piao, Z. Liang, *Electrochemistry Communications* **2018**, 86, 53–56.
- [104] C. You, X. Jiang, L. Han, X. Wang, Q. Lin, Y. Hua, C. Wang, X. Liu, S. Liao, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5, 1742–1748.
- [105] C. You, X. Jiang, X. Wang, Y. Hua, C. Wang, Q. Lin, S. Liao, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 161–166.
- [106] X. Zhang, D. Yu, Y. Zhang, W. Guo, X. Ma, X. He, *RSC Advances* **2016**, 6, 104183–104192.
- [107] Z.-H. Sheng, H.-L. Gao, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 390–395.
- [108] G. Panomsuwan, N. Saito, T. Ishizaki, *Electrochemistry Communications* **2015**, 59, 81–85.
- [109] W. He, P. Xue, H. Du, L. Xu, M. Pang, X. Gao, J. Yu, Z. Zhang, T. Huang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 4123–4132.
- [110] X. Yan, Y. Liu, X. Fan, X. Jia, Y. Yu, X. Yang, *Journal of Power Sources* **2014**, 248, 745–751.
- [111] S. Some, J. Kim, K. Lee, A. Kulkarni, Y. Yoon, S. Lee, T. Kim, H. Lee, *Advanced Materials* **2012**, 24, 5481–5486.
- [112] D. Sun, R. Ban, P.-H. Zhang, G.-H. Wu, J.-R. Zhang, J.-J. Zhu, *Carbon* **2013**, 64, 424–434.
- [113] Z. Qian, J. Ma, X. Shan, H. Feng, L. Shao, J. Chen, *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 2254–2263.
- [114] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* **2000**, 38, 183–197.
- [115] Y. Wu, S. Fang, Y. Jiang, *Journal of Materials Chemistry* **1998**, 8, 2223–2227.
- [116] A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P. M. Ajayan, *ACS Nano* **2010**, 4, 6337–6342.
- [117] Y. Li, Z. Wang, L. Li, S. Peng, L. Zhang, M. Srinivasan, S. Ramakrishna, *Carbon* **2016**, 99, 556–563.
- [118] H. Wang, Z. Wu, F. Meng, D. Ma, X. Huang, L. Wang, X. Zhang, *ChemSusChem* **2013**, 6, 56–60.

- [119] L.-F. Chen, Z.-H. Huang, H.-W. Liang, Q.-F. Guan, S.-H. Yu, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 4746–4752.
- [120] L.-F. Chen, Z.-H. Huang, H.-W. Liang, H.-L. Gao, S.-H. Yu, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 5104–5111.
- [121] M. Yamamura, T. Saito, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14299–14306.
- [122] Z.-S. Wu, A. Winter, L. Chen, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 5130–5135.
- [123] T. Soga, T. Kokubu, Y. Hayashi, T. Jimbo, *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 86–89.
- [124] Z. Q. Ma, B. X. Liu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, *69*, 339–344.
- [125] Y.-P. Zhu, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16850–16856.
- [126] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3257–3261.
- [127] R. K. Shervedani, A. Amini, *Electrochimica Acta* **2014**, *142*, 51–60.
- [128] Z. Liu, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Tan, L. Zhu, *Catalysis Communications* **2011**, *16*, 35–38.
- [129] D. Yu, Y. Xue, L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2863–2870.
- [130] C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, Y. Hou, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 4932–4937.
- [131] R. Li, Z. Wei, X. Gou, W. Xu, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9978–9984.
- [132] H. Jiang, Y. Zhu, Q. Feng, Y. Su, X. Yang, C. Li, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 3106–3112.
- [133] D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, M. Y. Song, J.-S. Yu, *Carbon* **2014**, *67*, 736–743.
- [134] R. Li, Z. Wei, X. Gou, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4133–4142.
- [135] Z. Liu, Q. Shi, R. Zhang, Q. Wang, G. Kang, F. Peng, *Journal of Power Sources* **2014**, *268*, 171–175.
- [136] Z. Liu, J. Qu, X. Fu, Q. Wang, G. Zhong, F. Peng, *Materials Letters* **2015**, *142*, 115–118.
- [137] C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7084–7091.
- [138] J. Zhu, G. He, L. Liang, Q. Wan, P. K. Shen, *Electrochimica Acta* **2015**, *158*, 374–382.
- [139] C. Deng, H. Zhong, X. Li, L. Yao, H. Zhang, *Nanoscale* **2016**, *8*, 1580–1587.
- [140] T. Najam, S. S. A. Shah, W. Ding, J. Jiang, L. Jia, W. Yao, L. Li, Z. Wei, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 15101–15106.

- [141] H. Huang, Q. Xiao, J. Wang, X.-F. Yu, H. Wang, H. Zhang, P. K. Chu, *npj 2D Materials and Applications* **2017**, *1*, 1–8.
- [142] M. Lee, A. K. Roy, S. Jo, Y. Choi, A. Chae, B. Kim, S. Y. Park, I. In, *Nanotechnology* **2017**, *28*, 125603.
- [143] M. Shimizu, Y. Tsushima, S. Arai, *ACS Omega* **2017**, *2*, 4306–4315.
- [144] H. Zhang, Y. Lu, C.-D. Gu, X.-L. Wang, J.-P. Tu, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7942–7950.
- [145] K. Wang, Q. Liu, *Carbohydrate Research* **2014**, *386*, 48–56.
- [146] Z. Fang, Q. Feng, *Materials Science and Engineering: C* **2014**, *35*, 190–194.
- [147] Y. Liu, K. Li, Y. Liu, L. Pu, Z. Chen, S. Deng, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 21149–21158.
- [148] A. Ariharan, B. Viswanathan, V. Nandhakumar, *Graphene* **2016**, *5*, 39–50.
- [149] S. Chung, J.-M. Moon, J. Choi, H. Hwang, Y.-B. Shim, *Biosensors & Bioelectronics* **2018**, *117*, DOI 10.1016/j.bios.2018.06.068.
- [150] S. S. Kim, L. Britcher, S. Kumar, H. J. Griesser, *JSM* **2018**, *47*, 1913–1922.
- [151] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, B. Gawdzik, J. M. D. Tascón, *Carbon* **2020**, *157*, 796–846.
- [152] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, R. P. Socha, J. Gurgul, M. Wisniewski, *Carbon* **2008**, *46*, 2113–2123.
- [153] J. M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* **2012**, *50*, 1523–1537.
- [154] D. G. Larrude, M. E. H. Maia da Costa, F. H. Monteiro, A. L. Pinto, F. L. Freire, *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 064315.
- [155] P. A. Denis, *Chemical Physics Letters* **2010**, *492*, 251–257.
- [156] E. Yoo, H. Zhou, *RSC Advances* **2014**, *4*, 13119–13122.
- [157] P. A. Denis, *Chemical Physics Letters* **2011**, *508*, 95–101.
- [158] E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J.-C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1913–1921.
- [159] N. Yang, X. Zheng, L. Li, J. Li, Z. Wei, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19321–19328.
- [160] H. Wang, H. Wang, Y. Chen, Y. Liu, J. Zhao, Q. Cai, X. Wang, *Applied Surface Science* **2013**, *273*, 302–309.
- [161] S. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, *Materials Horizons* **2015**, *2*, 168–197.
- [162] P. Walden, *Kaiserliche Akademie der Wissenschaft St. Petersburg* **1914**, *8*, 405–422.

- [163] B. Kirchner, *Ionic Liquids*, Springer Berlin Heidelberg, **2009**.
- [164] K. Fraser, D. MacFarlane, *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62*, 309–321.
- [165] R. Sheldon, *Chemical Communications* **2001**, *0*, 2399–2407.
- [166] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
- [167] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *182–183*, 419–437.
- [168] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 1–56.
- [169] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 123–150.
- [170] N.-I. Poulimenou, I. Giannopoulou, D. Panias, **2014**.
- [171] R. E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J. S. Wilkes, *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 2536–2542.
- [172] A. E. Jiménez, M.-D. Bermúdez, *Tribol Lett* **2009**, *33*, 111–126.
- [173] H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, Z. Cui, *Wear* **2004**, *256*, 44–48.
- [174] J. S. Lee, X. Wang, H. Luo, G. A. Baker, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4596–4597.
- [175] J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 87–92.
- [176] T.-P. Fellingner, D. Sheng Su, M. Engenhorst, D. Gautam, R. Schlögl, M. Antonietti, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 23996–24005.
- [177] J. P. Paraknowitsch, B. Wienert, Y. Zhang, A. Thomas, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 15416–15423.
- [178] X. Zhu, P. C. Hillesheim, S. M. Mahurin, C. Wang, C. Tian, S. Brown, H. Luo, G. M. Veith, K. S. Han, E. W. Hagaman, H. Liu, S. Dai, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1912–1917.
- [179] B. Wu, Y. Kuang, Y. Zhang, X. Zhang, J. Chen, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13085–13090.
- [180] X. Tuaeov, J. Peter Paraknowitsch, R. Illgen, A. Thomas, P. Strasser, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 6444–6447.
- [181] J. Cao, Y. Chu, X. Tan, *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *144*, 17–24.
- [182] Z. Ding, L. Zhao, L. Suo, Y. Jiao, S. Meng, Y.-S. Hu, Z. Wang, L. Chen, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 15127–15133.
- [183] N. Fechler, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 75–79.
- [184] X. Liu, N. Fechler, M. Antonietti, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 8237–8265.

- [185] X. Liu, M. Antonietti, *Carbon* **2014**, *69*, 460–466.
- [186] K. Elumeeva, N. Fechler, T. P. Fellingner, M. Antonietti, *Materials Horizons* **2014**, *1*, 588–594.
- [187] Y. Zhang, M. Antonietti, Antonietti, *Chemistry – An Asian Journal* **2010**, *5*, 1307–1311.
- [188] L. Zhang, X. Chen, J. Guan, Y. Jiang, T. Hou, X. Mu, *Materials Research Bulletin* **2013**, *48*, 3485–3491.
- [189] J. Peter Paraknowitsch, Y. Zhang, B. Wienert, A. Thomas, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 1208–1210.
- [190] J. Wu, C. Jin, Z. Yang, J. Tian, R. Yang, *Carbon* **2015**, *82*, 562–571.
- [191] N. Ranjbar Sahraie, J. P. Paraknowitsch, C. Göbel, A. Thomas, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14486–14497.
- [192] R. Ma, B. Y. Xia, Y. Zhou, P. Li, Y. Chen, Q. Liu, J. Wang, *Carbon* **2016**, *102*, 58–65.
- [193] W. Ni, S. Liu, C. Du, Y. Fei, Y. He, X. Ma, L. Lu, Y. Deng, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 19019–19027.
- [194] J. Gao, C. He, J. Liu, P. Ren, H. Lu, J. Feng, Z. Zou, Z. Yin, X. Wen, X. Tan, *Catalysis Science & Technology* **2018**, *8*, 1142–1150.
- [195] J. Gao, C. Shen, J. Tian, Z. Yin, H. Lu, J. Feng, Y. Huang, X. Tan, *J Appl Electrochem* **2017**, *47*, 351–359.
- [196] I. Hechenbleikner, K. R. Molt, *Quaternary Phosphonium Dialkyl Phosphates*, **1972**, US3652735A.
- [197] C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. Zhou, *Green Chemistry* **2003**, *5*, 143–152.
- [198] B. A. Arbusow, *Pure and Applied Chemistry* **1964**, *9*, 307–336.
- [199] A. A. Severin, D. Rauber, S. Pachoula, F. Philippi, I. Radev, A. Holsch, F. Müller, M. Baumgärtner, R. Hempelmann, C. W. M. Kay, *Sustainable Energy Fuels* **2023**, *7*, 752–762.
- [200] R. A. Fisher, *Statistical Methods for Research Workers*, Oliver And Boyd, Edinburgh, **1925**.
- [201] G. E. P. Box, K. B. Wilson, *Journal of the Royal Statistical Society* **1951**, *13*, 1–45.
- [202] G. Taguchi, Y. Wu, *Central Japan Quality Control Association* **1979**.
- [203] G. Taguchi, *Communications in Statistics - Theory and Methods* **1985**, *14*, 2785–2801.
- [204] G. Taguchi, *Introduction to Quality Engineering: Designing Quality into Products and Processes*, **1986**.



- [205] J. Zhang, S. Hu, Y. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 62912–62919.
- [206] L. Zhang, N. Ding, M. Hashimoto, K. Iwasaki, N. Chikamori, K. Nakata, Y. Xu, J. Shi, H. Wu, Y. Luo, D. Li, A. Fujishima, Q. Meng, *Nano Res.* **2018**, *11*, 2295–2309.
- [207] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207–219.
- [208] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552–8556.
- [209] C. Lüttmann, “Ist die BET-Methode zu oberflächlich?”, zu finden unter: <https://www.laborpraxis.vogel.de/ist-die-bet-methode-zu-oberflaechlich-a-852355/>, **2019**.
- [210] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [211] D. Klank, *Partikelwelt* **2014**, 24–28.
- [212] S. König, J. B. Mietner, K. Peikert, M. Rogaczewski, F. Brieler, M. Fröba, *Partikelwelt* **2016**, 16–21.
- [213] J. Hoffmann, *Monte Carlo and Path Integral Monte Carlo Simulations of Structures and Phase Transitions in Nano Pore Condensates* **2001**.
- [214] D. Klank, C. Reichenbach, *Chemie Ingenieur Technik* **2019**, *91*, 934–935.
- [215] “ISO 9277:2022(en), Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method”, zu finden unter: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9277:ed-3:v1:en>, **2022**.
- [216] H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [217] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2012**.
- [218] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [219] J. Lemus, J. Palomar, F. Heras, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, *Separation and Purification Technology* **2012**, *97*, 11–19.
- [220] J. Lemus, C. M. S. S. Neves, C. F. C. Marques, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho, J. Palomar, *Environmental Science: Processes & Impacts* **2013**, *15*, 1752–1759.
- [221] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9580–9595.
- [222] A. Hofmann, *Physical Chemistry Essentials*, Springer, **2016**.
- [223] M. G. Del Pópolo, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1744–1752.
- [224] K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, K. Tsunashima, H. Yoshida, M. Ozaki, S. Kuwabata, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 15051–15059.

- [225] Y. Cao, T. Mu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 8651–8664.
- [226] A. F. Ferreira, P. N. Simões, A. G. M. Ferreira, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *45*, 16–27.
- [227] M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. B. Rosenholm, *Thermochimica Acta* **2004**, *412*, 47–53.
- [228] S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6755–6833.
- [229] P. Sippel, P. Lunkenheimer, S. Krohns, E. Thoms, A. Loidl, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 13922.
- [230] Z. Li, A. Dolocan, O. Morales-Collazo, J. T. Sadowski, H. Celio, R. Chrostowski, J. F. Brennecke, F. Mangolini, *Advanced Materials Interfaces* **2020**, *7*, 2000426.
- [231] X. Sun, H. Luo, S. Dai, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2100–2128.
- [232] A. Basile, M. Hilder, F. Makhlooghiazad, C. Pozo-Gonzalo, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, M. Forsyth, *Advanced Energy Materials* **2018**, *8*, 1703491.
- [233] M. Forsyth, L. Porcarelli, X. Wang, N. Goujon, D. Mecerreyes, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 686–694.
- [234] G. H. Sørland, *Dynamic Pulsed-Field-Gradient NMR*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [235] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1784–1788.
- [236] M. D. Green, C. Schreiner, T. E. Long, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13829–13835.
- [237] K. R. Harris, M. Kanakubo, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 2399–2411.
- [238] F. Philippi, D. Rauber, J. Zapp, R. Hempelmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23015–23023.
- [239] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 1649–1658.
- [240] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 4962–4967.
- [241] S. Mondal, T. Mandal, M. Sharma, R. Kumar, A. K. Arora, V. Bansal, J. Christopher, G. S. Kapur, *Tetrahedron Letters* **2017**, *58*, 2460–2464.
- [242] K. R. Harris, *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123*, 7014–7023.
- [243] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419.
- [244] A. A. Severin, D. Rauber, S. Pachoula, F. Philippi, I. Radev, A. Holtsch, F. Müller, M. Baumgärtner, R. Hempelmann, C. W. M. Kay, *RSC n.d.*, *Sustainable Energy&Fuels*.
- [245] C. Zhang, S. N. Oliaee, Y. S. Hwang, X. Kong, Z. Peng, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 164–169.

- [246] D. P. Debecker, M. Soyanova, U. Rodemerck, A. Léonard, B.-L. Su, E. M. Gaigneaux, *Catalysis Today* **2011**, *169*, 60–68.
- [247] M. D. Alcalá, C. Real, *Solid State Ionics* **2006**, *2006*, 955–960.
- [248] A. Egetenmeyer, I. Radev, D. Durneata, M. Baumgärtner, V. Peinecke, H. Natter, R. Hempelmann, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 13649–13660.
- [249] D. W. McKee, C. L. Spiro, E. J. Lamby, *Carbon* **1984**, *22*, 285–290.
- [250] J. Bedia, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *94*, 8–18.
- [251] J. Laine, A. Calafat, M. Labady, *Carbon* **1989**, *27*, 191–195.
- [252] M. O. Guerrero-Pérez, J. M. Rosas, R. López-Medina, M. A. Bañares, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Catalysis Communications* **2011**, *12*, 989–992.
- [253] L. Zhang, M. Wei, S. Wang, Z. Li, L.-X. Ding, H. Wang, *Chemical Science* **2015**, *6*, 3211–3216.
- [254] R. Guo, W. Bi, K. Zhang, Y. Liu, C. Wang, Y. Zheng, M. Jin, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8205–8211.
- [255] J. Ma, Y. Tang, G. Yang, Y. Chen, Q. Zhou, T. Lu, J. Zheng, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 6494–6497.
- [256] B.-A. Lu, L.-F. Shen, J. Liu, Q. Zhang, L.-Y. Wan, D. J. Morris, R.-X. Wang, Z.-Y. Zhou, G. Li, T. Sheng, L. Gu, P. Zhang, N. Tian, S.-G. Sun, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 355–363.
- [257] Z. Kaidanovych, Y. Kalishyn, P. Strizhak, *ANP* **2013**, *02*, 32–38.
- [258] O. Yu. Podyacheva, Z. R. Ismagilov, A. I. Boronin, L. S. Kibis, E. M. Slavinskaya, A. S. Noskov, N. V. Shikina, V. A. Ushakov, A. V. Ischenko, *Catalysis Today* **2012**, *186*, 42–47.
- [259] D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J.-S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16127–16130.
- [260] A. Honji, T. Mori, K. Tamura, Y. Hishinuma, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 355.
- [261] P. Gazdzicki, J. Mitzel, A. M. Dreizler, M. Schulze, K. A. Friedrich, *Fuel Cells* **2018**, *18*, 270–278.
- [262] S. Arisetty, X. Wang, R. K. Ahluwalia, R. Mukundan, R. Borup, J. Davey, D. Langlois, F. Gambini, O. Plevaya, S. Blanchet, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B455.
- [263] “ImageJ”, zu finden unter: <https://imagej.nih.gov/ij/>, **2023**.

- [264] B. Fang, N. K. Chaudhari, M.-S. Kim, J. H. Kim, J.-S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15330–15338.
- [265] Y. Kameya, T. Hayashi, M. Motosuke, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *189*, 219–225.
- [266] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.-L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G.-Q. Xu, T. S. A. Hor, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 718–722.
- [267] C. Xu, J. Chen, Y. Cui, Q. Han, H. Choo, P. K. Liaw, D. Wu, *Advanced Engineering Materials* **2006**, *8*, 73–77.
- [268] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Courier Corporation, **1990**.
- [269] J. Zhu, C. He, Y. Li, S. Kang, P. Kang Shen, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 14700–14705.
- [270] F. Razmjooei, K. P. Singh, M. Y. Song, J.-S. Yu, *Carbon* **2014**, *78*, 257–267.
- [271] J.-C. Li, S.-Y. Zhao, P.-X. Hou, R.-P. Fang, C. Liu, J. Liang, J. Luan, X.-Y. Shan, H.-M. Cheng, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19201–19206.
- [272] J.-C. Li, P.-X. Hou, M. Cheng, C. Liu, H.-M. Cheng, M. Shao, *Carbon* **2018**, *139*, 156–163.
- [273] S. M. Mominuzzaman, H. Ebisu, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Diamond and Related Materials* **2001**, *10*, 984–988.
- [274] M. Rusop, S. M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42*, 2339.
- [275] M. Rusop, T. Soga, T. Jimbo, *Diamond and Related Materials* **2004**, *13*, 2197–2202.
- [276] M. Rusop, X. M. Tian, S. M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Solar Energy* **2005**, *78*, 406–415.
- [277] Y. Xue, B. Wu, H. Liu, J. Tan, W. Hu, Y. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 20392–20397.
- [278] D. Chinnadurai, A. R. Selvaraj, R. Rajendiran, G. R. Kumar, H.-J. Kim, K. K. Viswanathan, K. Prabakar, *ACS Omega* **2018**, *3*, 1718–1725.
- [279] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, **1993**.
- [280] Y. Guo, D. A. Rockstraw, *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1513–1521.
- [281] P. F. Fulvio, R. T. Mayes, J. C. Bauer, X. Wang, S. M. Mahurin, G. M. Veith, S. Dai, *Catalysis Today* **2012**, *186*, 12–19.

- [282] N. D. Lysenko, P. S. Yaremov, M. V. Ovcharova, V. G. Ilyin, *J Mater Sci* **2012**, *47*, 3089–3095.
- [283] J. A. Leiro, M. H. Heinonen, T. Laiho, I. G. Batirev, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2003**, *128*, 205–213.
- [284] B. Brena, Y. Luo, M. Nyberg, S. Carniato, K. Nilson, Y. Alfredsson, J. Åhlund, N. Mårtensson, H. Siegbahn, C. Puglia, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 195214.
- [285] A. Majumdar, S. C. Das, T. Shripathi, J. Heinicke, R. Hippler, *Surface Science* **2013**, *609*, 53–61.
- [286] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *Journal of Catalysis* **1965**, *4*, 319–323.
- [287] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *ACS Publications* **2002**, DOI 10.1021/ja01145a126.
- [288] D. Dollimore, G. R. Heal, *Journal of Applied Chemistry* **1964**, *14*, 109–114.
- [289] W. Zhou, Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer Science & Business Media, **2007**.
- [290] A. Mohammed, A. Abdullah, **2019**.
- [291] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer US, Boston, MA, **2003**.
- [292] K. R. Harris, M. Kanakubo, D. Kodama, T. Makino, Y. Mizuguchi, M. Watanabe, T. Watanabe, *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 2015–2027.
- [293] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593–16600.
- [294] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288–292.
- [295] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Heidelberg, **2007**.
- [296] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
- [297] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327–338.
- [298] A. Ševčík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 349–377.
- [299] S. B. Brummer, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 562–571.
- [300] T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Woods, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, *29*, 269–277.
- [301] D. Kumsa, N. Bhadra, E. Hudak, S. Kelley, D. Untereker, J. Mortimer, *Journal of Neural Engineering* **2016**, *13*, 052001.

- [302] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *43*, 9–36.
- [303] L. Kékedy-Nagy, M. Abolhassani, L. F. Greenlee, B. G. Pollet, *Electrocatalysis* **2021**, *12*, 251–263.
- [304] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, London, **1962**.
- [305] W. Chen, Q. Xiang, T. Peng, C. Song, W. Shang, T. Deng, J. Wu, *iScience* **2020**, *23*, 101532.
- [306] R. Wang, K. Wang, Z. Wang, H. Song, H. Wang, S. Ji, *Journal of Power Sources* **2015**, *297*, 295–301.
- [307] N. Spinner, “Rotating Ring Disk Electrode Fundamentals”, zu finden unter: <https://pinneresearch.com/shop/kb/theory/hydrodynamic-electrochemistry/rotating-electrode-theory/>, **2019**.
- [308] K. E. Gubbins, R. D. Walker, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 469.
- [309] R. M. Q. Mello, E. A. Ticianelli, *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 1031–1039.
- [310] N. M. Marković, R. R. Adžić, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *377*, 249–259.
- [311] S. K. Zecevic, J. S. Wainright, M. H. Litt, S. L. Gojkovic, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2973.
- [312] S. Yoshimoto, J. Inukai, A. Tada, T. Abe, T. Morimoto, A. Osuka, H. Furuta, K. Itaya, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1948–1954.
- [313] T. Leisegang, Röntgenographische Untersuchung von Seltenerdverbindungen Mit Besonderer Berücksichtigung Modulierter Strukturen: Die Antwort Der Kristallstruktur Auf Stöchiometrieabweichung, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **2010**.
- [314] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [315] N. Hebestreit, Elektroaktive Hybridmaterialien Auf Der Basis von Metalloxidpartikeln Und Leitfähigen Polymerschichten, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2004**.
- [316] A. R. West, *Solid State Chemistry*, Wiley, **2014**.
- [317] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin New York, **2007**.
- [318] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1–155.
- [319] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.

- [320] F. Müller, S. Grandthyll, C. Zeitz, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Schreck, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 075472.
- [321] L. I. Şanlı, V. Bayram, B. Yarar, S. Ghobadi, S. A. Gürsel, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 3414–3427.
- [322] P. Möhler, Optimierung Der Syntheseparameter Zur Herstellung von Mikroporösen Kohlenstoffstrukturen Zur Verwendung in Der PEM-Brennstoffzelle, Bachelorarbeit, Universität des Saarlandes, **2019**.
- [323] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N. N. Le To, J.-M. Krafft, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22471–22478.
- [324] M. Bowker, A. Nuhu, J. Soares, *Catalysis Today* **2007**, *122*, 245–247.
- [325] C. Baatz, N. Decker, U. Prüße, *Journal of Catalysis* **2008**, *258*, 165–169.
- [326] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213*, 1132–1145.
- [327] T.-P. Fellingner, A. Thomas, J. Yuan, M. Antonietti, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 5838–5855.
- [328] T. Lu, F. Chen, *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 580–592.





## Anhang

### Ergänzende Schilderungen zu Abschnitt 5 – COST-Optimierungen

Nach dem durchgeführten „Design of Experiment“ wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit durch P. Möhler<sup>[322]</sup> die Optimierungen der Syntheseparameter für jeden Precursor nach dem COST-Design vorgenommen. Ziel war es, Materialien möglichst hoher Oberflächen und vielversprechender Strukturen mit den in Abschnitt 5.3 geschilderten Kriterien herzustellen. Drei poröse Kohlenstoffe aus Natriumethanolat zeichneten sich durch die Erfüllung der Kriterien aus (siehe Tabelle 67) und wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht. In ersten Tests durchliefen diese Materialien außerdem das optimierte Imprägnierungsverfahren und wurden mit der Ionischen Flüssigkeit [P<sub>4442</sub>][DEP] imprägniert, die materialspezifischen Syntheseparameter sind in Tabelle 68 dargestellt. Das optimierte Imprägnierungsverfahren ließ sich auf die hergestellten porösen Kohlenstoffe übertragen. Nach dem Imprägnierungsprozess konnte der Kohlenstoff ohne Materialverluste weiterverarbeitet werden. Die Materialien der DoE- (siehe Tabelle 5) und COST-Optimierung sowie die Proben mit phosphorhaltigen Kohlenstoffschichten (PMCPt) wurden elektrochemisch in Halbzellen-Messungen untersucht.

Tabelle 67: Übersicht zu den Probenbezeichnungen mitsamt der Reaktionsparameter sowie Ergebnisse für ausgewählte Proben der von P. Möhler<sup>[322]</sup> durchgeführten COST-Optimierung für Kohlenstoffen aus Natriumethanolat.

Proben-bez.	$T_R$ (°C)	$\Delta T$ (K min <sup>-1</sup> )	$m_1$ (g)	$m_R$ (%)	$S_{Ges}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{Mikro}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
PMC04	800	50	4,0048	4,61	2.376	1.303
PMC05	800	50	5,0062	5,28	1.516	1.438
PMC08	800	50	8,0261	4,66	2.034	1.667

Tabelle 68: Übersicht zu Probenbezeichnung und relevanten Syntheseparametern für die Phosphordotierung ausgewählter Kohlenstoffe der COST-Optimierung von P. Möhler<sup>[322]</sup>.

Probenbezeichnung	IL	$m_C$ (mg)	$m_{IL}$ (mg)
PMCP04_3 / PMCPt04_3	[P <sub>4442</sub> ][DEP]	212,0	135,8
PMCP05_4 / PMCPt05_4	[P <sub>4442</sub> ][DEP]	66,2	59,1
PMCP08_4 / PMCPt08_4	[P <sub>4442</sub> ][DEP]	277,0	254,7

An allen platinbeladenen, porösen Kohlenstoffen aus Natriumethanolat konnten große Doppelschichtkapazitäten in den Cyclovoltammogrammen nachgewiesen werden. Die aus den Untersuchungen resultierenden elektrochemisch aktiven Oberflächen ECSA sowie massenspezifischen Aktivitäten  $a_m$  sind in Tabelle 69 dargestellt. ECSAs und  $a_m$  zeigen keine erkennbaren Zusammenhänge unter den Proben. Die durch TGA nachweisbaren Platingehalte der Proben

lagen im Bereich zwischen 11,4 Gew.-% sowie 27,3 Gew.-% Platin. Die PMCPPt08\_4 Proben besitzen mit 11,4 Gew.-% den geringsten Platingehalt, weisen aber die höchsten  $a_m$  auf. Bei weiteren Materialien, wie zum Beispiel beiden PMCPPt04\_3 Proben, konnten ebenfalls größere massenspezifische Aktivitäten  $a_m$  als beim kommerzielle Platinstandard HISPEC® 4000 und den nichtimprägnierten, porösen Kohlenstoffen aus der DoE- und COST-Optimierung nachgewiesen werden

Tabelle 69: Übersicht zu Ergebnissen elektrochemischer Untersuchungen für platinbeladenen, porösen Kohlenstoffen aus Natriumethanolat.

Kürzel	ECSA ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$m_{\text{Pt}}$ (%)	$a_m$ ( $\text{mA mgPt}^{-1}$ )
<b>ASPt001 / HISPEC® 4000</b>	73,02	39,5	26,9
<b>Pt@NaOET<sub>0</sub></b>	18,43	22,4	19,3
<b>Pt@NaOET<sub>a</sub></b>	17,51	20,9	10,8
<b>Pt@NaOET<sub>b</sub></b>	9,47	25,3	14,9
<b>Pt@NaOET<sub>ab</sub></b>	20,31	23,0	22,0
<b>Pt@NaOET<sub>c</sub></b>	25,46	20,0	24,9
<b>Pt@NaOET<sub>ac</sub></b>	35,99	23,5	20,6
<b>Pt@NaOET<sub>bc</sub></b>	17,76	22,4	21,5
<b>Pt@NaOET<sub>abc</sub></b>	26,51	22,3	25,6
<b>PMCPt04_3</b>	26,86	27,3	22,9
<b>PMCPt05_4</b>	31,71	18,0	32,1
<b>PMCPt08_4</b>	27,56	16,7	31,4
<b>PMCPPt04_3-1</b>	47,23	24,6	33,2
<b>PMCPPt04_3-2</b>	27,48	24,6	29,6
<b>PMCPPt05_4-1</b>	21,20	17,5	30,2
<b>PMCPPt05_4-2</b>	8,47	17,5	15,1
<b>PMCPPt08_4-1</b>	40,42	11,4	50,1
<b>PMCPPt08_4-2</b>	27,28	11,4	42,2

Die Ergebnisse der Imprägnierungstests geben erste Hinweise darauf, dass Bildung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf den porösen Kohlenstoffen elektrochemische Eigenschaften wie ECSA und  $a_m$  erhöhen können. Zur Überprüfung dieser These sind weitere Untersuchungen sowie Charakterisierungen der Materialien notwendig, zum Beispiel Elementanalysen, XPS und weitere elektrochemische Charakterisierungen. Aufgrund der fortgeschrittenen Zeit und Beginn der CoVid19-Pandemie im Frühjahr 2020 konnten diese Untersuchungen nicht mehr durchgeführt werden.

## Ergänzende Schilderungen zu Abschnitt 7

### Phase 1: Optimierung der Imprägnierungsmethode

In der Katalysatorherstellung existieren zwei wichtige Imprägnierungsmethoden. Die „wet impregnation“<sup>[245–247]</sup> und „incipient wetness“<sup>[323–325]</sup> Methode.

- Bei der „wet impregnation“ wird der Precursor in einem Lösungsmittel gelöst. Die Precursorlösung wird dann zum Trägermaterial gegeben und das Lösungsmittel unter stetigem Rühren bei erhöhter Temperatur verdampft. Hierbei wird eine Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels verwendet, um eine kontinuierliche und gleichmäßige Verdampfung zu erzielen. Während des Verdampfungsprozesses wird das Trägermaterial subsequent mit dem Precursor belegt. Der Vorgang läuft so lange, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Anschließend erfolgt üblicherweise die thermische Behandlung des Trägermaterial/Precursor-Gemisches, bei der es zur Ausbildung der gewünschten Strukturen auf der Trägeroberfläche kommt.
- Die „incipient wetness“ Methode geht ähnlich wie die „wet impregnation“ vor. Der Precursor wird in einem Lösungsmittel gelöst. Dabei wird darauf geachtet, dass das Lösungsmittelvolumen höchstens dem Porenvolumen des Trägermaterials entspricht. Bei der Homogenisierung wird das Precursorgemisch durch die herrschenden kapillaren Kräfte in die Poren des Trägermaterials gezogen. Eine anschließende thermische Nachbehandlung, bei der zuerst eine Trocknung erfolgt und anschließend die thermische Zersetzung des Precursors führt zur Oberflächenmodifizierung des Trägermaterials.

Zu Beginn der Phase 1 wurde eine Abwandlung der „incipient wetness“-Methode verwendet. Das Kohlenstoffsubstrat wurde in einem Tiegel vorgelegt, die Ionische Flüssigkeit darauf getropft und mit einem Einwegspatel durchmischt. Erste Voruntersuchungen an CN991 Cabotpartikel erfolgten mit Ionische Flüssigkeiten wie [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>2228</sub>][PFBS] (Perfluorobutylsulfonat-Anion) als auch dem Ionischen Salz [P<sub>2228</sub>][PFBS] (bis((perfluoroethyl)sulfonyl)imid-Anion). Untersuchungen mittels REM/EDX bestätigten die Anwesenheit von Phosphorgruppen und für die „Imprägnierung“ mit [P<sub>2228</sub>][PFBS] konnte die Bildung neuer Strukturen auf den Cabotpartikeln nachgewiesen werden. Da die „incipient wetness“-Methode in ihrer Abwandlung zu sehr großen Materialverlusten führt, wurden Beladungstests zur „wet impregnation“-Methode durchgeführt. Die „wet impregnation“-Methode erschien für den verfolgten Ansatz als die geeignete Wahl aufgrund der besonderen Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten. Niedrige Dampfdrücke, thermische Zersetzungen, definierte Heteroatomanteile sowie

einstellbare Strukturen und Funktionalitäten. Außerdem beeinflusst die Struktur bzw. der Aufbau der Ionischen Flüssigkeit auch die resultierende Kohlenstoffstruktur nach thermischer Zersetzung.<sup>[326,327]</sup> An Substraten gebundene Ionische Flüssigkeiten weisen möglicherweise andere Eigenschaften auf, als wenn sie ungebunden und in Reinform vorliegen.<sup>[228]</sup> Ionische Flüssigkeiten sind sowohl in Wasser als auch in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

Die Beladungstests basierten auf Berechnungen von Ionenvolumina der Ionischen Flüssigkeiten [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][DEP] mittels multifunktionaler Wellenfunktionsanalyse des Programmes *Multiwfn*.<sup>[328]</sup> Die potentielle Oberfläche der Ionen wurde mithilfe des Programmes *Gaussian* als RB3LYP in einem kartesischen Koordinatensystem angenommen und berechnet. Alle dabei anfallenden Berechnungen, Schritte und Analysen wurden von F. Philippi (zum Zeitpunkt Masterand, Professur für Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie, Universität des Saarlandes) durchgeführt. In Tabelle 70 sind beispielhaft die benötigten Mengen für zwei Ionische Flüssigkeiten pro Gramm Substrat aufgezeigt. Die Ionischen Flüssigkeiten wurden in 25 mL Dichlormethan (DCM, Siedepunkt 35°C) gelöst, zu der vorgelegten Menge Kohlenstoffmaterial gegeben und anschließend aufgeschlämmt. Unter Rühren erfolgte das langsame Verdampfen des Lösungsmittels bei 40°C über Nacht.

Tabelle 70: Übersicht zur BET-Oberfläche in m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sowie der benötigten Menge [P<sub>4441</sub>][DMP] und [P<sub>4442</sub>][DEP] in mg ausgehend von 1 g der verwendeten kommerziellen Kohlenstoffe Cabotpartikel CN991, Kohlenstoffnanoröhren GSCNT, Graphenflakes GSAO2 und Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Ruß.

<b>Kohlenstoff</b>	<b>A<sub>Kohlenstoff</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>m<sub>[P<sub>4441</sub>][DMP]</sub> (mg)</b>	<b>m<sub>[P<sub>4442</sub>][DEP]</sub> (mg)</b>
<b>CN991</b>	9,4	6,58	6,63
<b>GSAO2</b>	20,6	72,15	72,62
<b>GSCNT</b>	67,6	47,35	47,66
<b>Vulcan<sup>®</sup>-XC72R</b>	240,0	168,12	169,21

Die Beladungstests zeigten, dass die kommerziellen Kohlenstoffmaterialien eine höhere Masse Ionischer Flüssigkeit aufnehmen können, als die theoretischen ermittelten Beladungen vorgeben. Für jedes der verwendeten, kommerziellen Kohlenstoffmaterialien wurden daraufhin Beladungsreihen mit der Ionischen Flüssigkeit [P<sub>4442</sub>][DEP] durchgeführt. Bei den nachfolgenden Maximalbeladungen von „Kohlenstoff:IL“ blieben die Proben trocken und konnten ohne Materialverluste weiter verarbeitet werden.

- CN991 Cabotpartikel: 10:1
- GSAO2 Graphenflakes: 10:2
- GSCNT Kohlenstoffnanoröhren: 10:8,5
- CB Vulcan<sup>®</sup>-XC72R: 10:10

Die Maximalbeladungen stehen im Zusammenhang zur Kohlenstoffoberflächen  $A_{\text{Kohlenstoff}}$  (siehe Tabelle 70) und wurden für weitere Untersuchungen in Phase 2, der Optimierung des Imprägnationsverfahrens, verwendet. Abbildung 60 zeigt beispielhaft ein Element-Mapping an einer GSAO2-Probe, bei dem die Maximalbeladung verwendet wurde. Die blätterartigen Strukturen der Kohlenstoffvariation sind in der REM-Aufnahme von Abbildung 60a) zu erkennen. Das Element-Mapping zu den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff und Phosphor sind jeweils in Abbildung 60b) bis Abbildung 60d) dargestellt. Alle Elemente konnten in den Bildausschnitten homogen verteilt nachgewiesen werden. Für eine äquivalente CN991-Probe war die Sauerstoff- und Phosphordetektion aufgrund der geringeren Maximalbeladung weniger intensiv, für eine äquivalente GSCNT-Probe entsprechend intensiver. Aus dem Element-Mapping ging hervor, dass mit der „wet impregnation“-Methode und den ermittelten Maximalbeladungen homogene Phosphorverteilungen auf den Kohlenstoffsubstraten CN991, GSAO2 und GSCNT realisiert werden konnten.

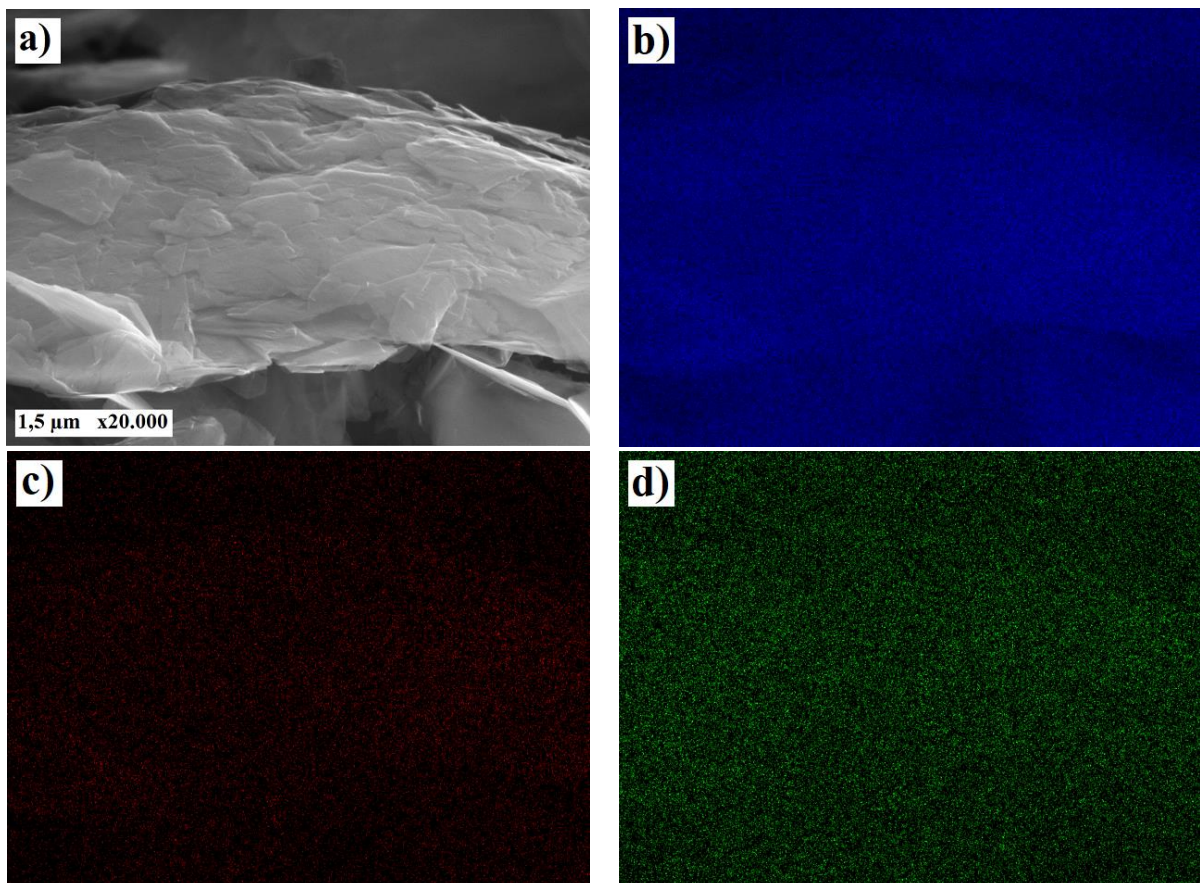


Abbildung 60: Ergebnisse des Element-Mapping mittels EDX-Messung an der Probe ASCP031 bei 20.000-facher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop; a) REM-Aufnahme, b) C- $K_{\alpha}$  in blau, c) O- $K_{\alpha}$  in rot und d) P- $K_{\alpha}$  in Grün; Zeiss Sigma SEM & X-Max (Oxford Instruments).

## **Phase 2: Optimierung der Imprägnierungsparameter**

Die Phase 2 der Herstellung phosphorhaltiger Kohlenstoffschichten auf Kohlenstoffen basiert auf den wesentlichen Erkenntnissen der Voruntersuchungen. Die „wet impregnation“-Methode unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels ist eine effiziente Möglichkeit, Ionische Flüssigkeiten auf Kohlenstoffsubstraten zu imprägnieren. Bei der Optimierung der Imprägnierungsparameter wurde der Fokus auf die folgenden drei Bereiche gelegt.

- i. Lösungsmittel während der Imprägnierung
- ii. Verhältnis von Kohlenstoff zu Ionischer Flüssigkeit
- iii. Pyrolysetemperatur

Im Rahmen einer Vielzahl an Untersuchungen zu diesen drei Bereichen werden im Folgenden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst geschildert. Hier sei darauf hingewiesen, dass von keinem Material während der Optimierungsphase der reale Platingehalt mittels TGA bestimmt wurde. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse der Halbzellen-Messungen relativ zueinander betrachtet. Erste physikochemische Charakterisierungen unter Verwendung verschiedener Ionischer Flüssigkeiten (vor Lösungsmitteloptimierung) zeigten keinen direkten Zusammenhang zwischen der verwendeten Ionischen Flüssigkeit und Eigenschaften wie BET-Oberfläche, Pulverleitfähigkeit und Phosphorgehalt an CN991-, GSAO2- sowie GSCNT-Proben. Da diese drei Varianten keine großen Oberflächen besitzen wird davon ausgegangen, dass Imprägnierung und Pyrolyse neue Oberflächen geschaffen hat. Dagegen wurden bei CB, welches eine große Oberfläche besitzt, Poren verschlossen. N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessung während der Beladungstests aus Phase 1 an Vulcan<sup>®</sup>-XC72R bestätigten eine Verringerung der BET-Oberfläche zwischen 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und 87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, in Abhängigkeit des Beladungsverhältnisses. Im Verlauf der Optimierungsuntersuchungen wurden die Cabotpartikel CN991 sowie die Graphenflakes GSAO2 für weitere Untersuchungen verworfen und der Fokus auf die Kohlenstoffnanoröhren GSCNT und das Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Ruß CB gelegt.

### **Lösungsmittel während der Imprägnierung**

- Neben Dichlormethan wurden Acetonitril, Ethanol (vergällt mit 1% Methylethylketon MEK) und Isopropylalkohol als mögliche Lösungsmittel in Betracht gezogen
- Ein relativer Vergleich der Ergebnisse der Halbzellen-Messungen ergab, dass die Proben mit den Lösungsmitteln Acetonitril und Isopropylalkohol die größten Bereiche von Wasserstoffadsorption und Platinoxidreduktion im Cyclovoltammogramm besitzen
- Acetonitril und Dichlormethan besitzen neben der Entflammbarkeit auch gesundheitliche Auswirkungen auf den Menschen; Ethanol und Isopropylalkohol sind ausschließlich entflammbar

- Aufgrund der geringeren Gefahr für den Anwender und der Ergebnisse der Halbzellen-Messungen wurde Isopropylalkohol als Lösungsmittel ausgewählt

### Verhältnis von Kohlenstoff zu Ionischer Flüssigkeit

- Eine Beladung, bei der ein Verhältnis von Masse zu Masse gewählt wird, berücksichtigt nicht, dass die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten unterschiedliche molare Massen  $M_{IL}$  besitzen.
- Deshalb wurde ein Verhältnis von Masse zu Stoffmenge gewählt, was den folgenden Vorteil besitzt. Der Phosphoreintrag in das System bleibt unabhängig von der verwendeten Ionischen Flüssigkeit gleich, da jede Ionische Flüssigkeit zwei Phosphoratome besitzt. Die resultierenden Phosphorgehalte können so miteinander verglichen werden.
- Als Beladungsverhältnis wurde sich an den Ansatzgrößen der Masse:Stoffmenge-Verhältnisse orientiert und die Kohlenstoffmasse als ca. 500 mg festgelegt.
- Der Einwaageunterschied zwischen der leichtesten Ionischen Flüssigkeit [P<sub>4441</sub>][DMP] und der schwersten Ionischen Flüssigkeit [P<sub>4442</sub>][DecPE] beträgt fast 140 mg bei einer Stoffmenge von 1,0 mmol. Das ist ein Massenunterschied von ca. 40%, welcher bei einem Masse zu Masse Verhältnis nicht berücksichtigt werden würde.
- Getestet wurden 0,1 mmol sowie 1,0 mmol Stoffmenge als Beladungsverhältnis, die rechnerischen Einwaagen für 1,0 mmol Ionischer Flüssigkeit ausgehend von 500 mg Kohlenstoffsubstrat sind in Tabelle 71 aufgelistet.

Tabelle 71: Übersicht zu den Einwaagen für 1,0 mmol der verwendeten Ionischer Flüssigkeit zu 500 mg Kohlenstoff.

IL	$m_C$ (mg)	$M_{IL}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$m_{IL,1,0mmol}$ (mg)
[P <sub>4441</sub> ][DMP]	500	342,39	342,39
[P <sub>4442</sub> ][DEP]	500	384,47	384,47
[P <sub>4442</sub> ][EtPE]	500	368,48	368,48
[P <sub>4442</sub> ][HexPE]	500	424,6	424,6
[P <sub>4442</sub> ][DecPE]	500	480,69	480,69
[P <sub>4442</sub> ][BenzPE]	500	414,57	414,57

- Aus Untersuchungen ging hervor, dass die Verwendung von 1,0 mmol Ionischer Flüssigkeit zu größeren Strömen und Stromdichten in elektrochemischen Halbzellen-Messungen führt, als wenn 0,1 mmol Ionische Flüssigkeit verwendet wird (siehe Abbildung 61). Diese Beobachtungen sind unabhängig von der Pyrolysetemperatur.
- Aufgrund der in Abbildung 61 gezeigten Ergebnisse wurden 1,0 mmol Ionische Flüssigkeit auf 500 mg Kohlenstoffsubstrat als Imprägnierungsverhältnis gewählt.

## Pyrolysetemperatur

- Untersucht wurden die Pyrolysetemperaturen 400°C, 800°C und 1.000°C an den Kohlenstoffsubstraten Cabotpartikel CN991, Graphenflakes GSAO-2, Kohlenstoffnanoröhren GSCNT und Vulcan<sup>®</sup>-XC72R-Ruß CB
- Unterschiede zwischen 400°C und 800°C Pyrolysetemperatur wurden bei CN991, GSAO-2 und GSCNT vor Lösungsmitteloptimierung untersucht, zwischen 400°C und 1.000°C bei GSCNT und CB nach Lösungsmitteloptimierung
- Cyclovoltammogramme zeigen nur minimale Veränderungen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur. Lineare Vorschubvoltammogramme offenbaren größere Ströme und Stromdichten für Proben bei 400°C als respektive Proben bei 800°C und 1.000°C für alle Kohlenstoffsubstrate.
- Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 61 die LSV-Kurven von CB- sowie GSCNT-Proben gezeigt, die bei 400°C und 1.000°C Pyrolysetemperatur getempert und mit jeweils 0,1 mmol sowie 1,0 mmol [P<sub>4442</sub>][DEP] imprägniert wurden
- *j/U*-Kurven für 400°C Pyrolysetemperatur zeigen höhere Stromdichten sowie steilere Kurvenverläufe in der gemischtlimitierten Region als die Proben bei 1.000°C.

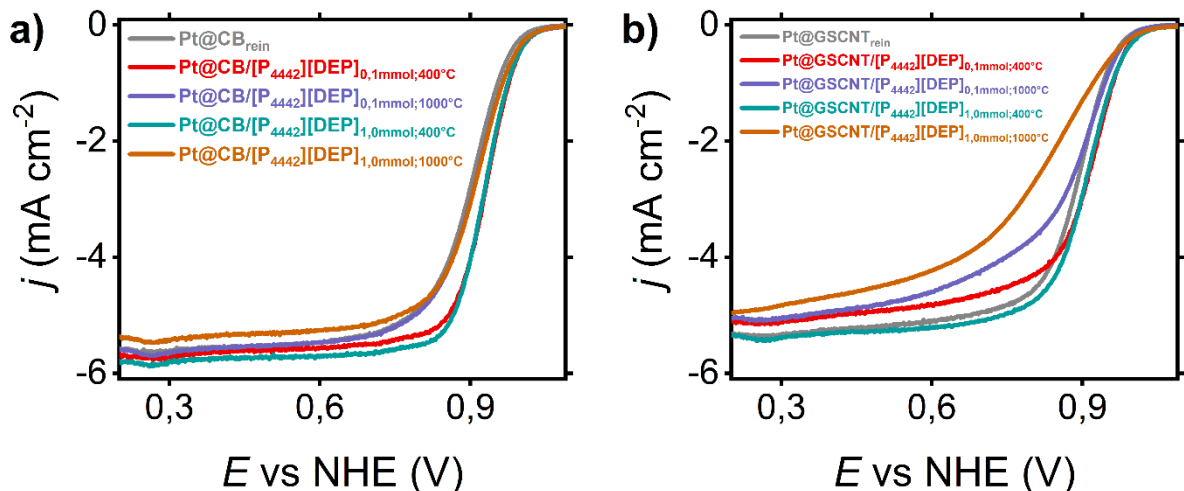


Abbildung 61: Lineare Vorschubvoltammogramme von platinbeladenen, phosphordotierten Kohlenstoffen während der Optimierungsphase; Verwendung verschiedener Imprägnierungsverhältnisse sowie Pyrolysetemperaturen und Nutzung von Isopropylalkohol als Lösungsmittel; a) Vulcan<sup>®</sup>-XC72R CB und b) Kohlenstoffnanoröhren GSCNT.

- Als Pyrolysetemperatur wurde deshalb 400°C gewählt, welche im Bereich der ersten Zersetzungsstufe liegt (siehe Abbildung 27 sowie Tabelle 16).

Die in Phase 2 ermittelten, optimierten Imprägnierungsparameter sind nachfolgend.

- Isopropylalkohol als Lösungsmittel bei einer Verdampfungstemperatur von 80°C
- Ein Verhältnis von 1,0 mmol Ionischer Flüssigkeit auf 0,5 g Kohlenstoffsubstrat
- Eine Pyrolysetemperatur von 400°C für den Temperungsprozess