

Abschlussbericht im WIPANO-Projekt NoRu Standardisierung und Normung der Charakterisierung von Rußen für Brennstoffzellen und Batterien

Kurzbezeichnung des Vorhabens Standardisierung und Normung der Charakterisierung von Rußen für Brennstoffzellen und Batterien - NoRu	
Zuwendungsempfänger: Zentrum für Brennstoffzellen-Technik GmbH	Förderkennzeichen 03TN0013B
Projektleiter Dr.-Ing. Volker Peinecke Dr. Thomas Lange	Berichtszeitraum 01.10.2020 – 31.03.2023

1 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

1. Aufgabenstellung

Ziel des NoRu-Projekts ist die Entwicklung, Optimierung und Validierung von standardisierbaren Messmethoden, insbesondere der analytischen Zentrifugation (engl.: Analytical centrifugation, AC), um eine Charakterisierung von technischen Rußen hinsichtlich Partikelgröße, Morphologie und Oberflächeneigenschaften entlang der Wertschöpfungskette zu ermöglichen. Damit sollen prozess- und weiterverarbeitungsbedingte Schwankungen vom „Urruß“ direkt nach der Synthese erstmals quantitativ über alle nachfolgenden Schritte bis hin zum Elektrokatalysator, also zum „Pt-funktionalisierten Carbon Black“ quantifizierbar sein. Idealerweise erlaubt dies, Nachbearbeitungsschritte frühzeitig an sich ändernde Ausgangsbedingungen anzupassen. Die zu entwickelnde Methode basiert auf der Untersuchung von Pulvereigenschaften über das Dispergierverhalten, d.h. die Wechselwirkung eines Pulvers mit verschiedenen, sog. „Sondenlösemitteln“ (engl. „Probe liquids“). Hier soll die AC eine zentrale Rolle spielen, da nur diese eine in-situ Charakterisierung der dispergierten Ruße unter realen Prozessbedingungen, d.h. in unterschiedlichen Lösemitteln bei technisch relevanten Feststoffkonzentrationen, ermöglicht.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde von zwei Forschungsstellen, dem Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH (ZBT) und zwei Lehrstühlen der Universität Duisburg-Essen (UDE, Lehrstuhl für Partikeltechnik, EMPI-PST, und Lehrstuhl für Energietechnik, LET) sowie der LUM GmbH als Industriepartner (LUM) durchgeführt. Begleitet wurde das Projekt von Nanoinitiative Bayern GmbH, VDE, Elektronische Standardisierung; DKE/K1411 Nanoelektronik im Bereich der Normung und Standardisierung, sowie SGL Carbon, HERAEUS GmbH&Co. KG, Freudenberg Technology SE & Co. KG im Bereich der Herstellung und der technologischen Nutzung von Rußen. Unmittelbar nach Projektbeginn kam es zum Ausbruch der Corona-Pandemie. Trotz der ungünstigen Randbedingungen konnte das Projekt unter Erfüllung aller Meilensteinanforderungen planmäßig durchgeführt werden. Dies gelang durch das digitale Durchführen von Projekttreffen und großen persönlichen Einsatz aller Beteiligten. Zum aktuellen Zeitpunkt liegt die angestrebte Norm nicht nur als Preliminary Work Item sondern sogar als Work Item vor.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das WIPANO-Projekt „NoRu“ startete am 01.10.2020 und endete am 31.03.2023. Die ursprüngliche Laufzeit bis 30.09.2022 wurde bedingt durch Vorsichts- und Schutzmaßnahmen zur Eindämmung der COVID-19-Pandemie, sowie durch einen Mitarbeiterwechsel seitens UDE (Lehrstuhl EMPI-PST) um 6 Monate verlängert.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

- **Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden**

Das Projekt knüpft an gemeinsame Arbeiten zur verwendeten Messmethode der UDE (Lehrstuhl EMPI-PST und LUM [1]) sowie Domänenwissen zu Lithium-Ionen-Batterien (UDE, Lehrstuhl LET) und Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC, ZBT) an.

- **Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste**

Die verwendete Fachliteratur, die den wissenschaftlichen und technischen Stand widerspiegelt und an welche angeknüpft wurde, ist im Anhang des Abschlussberichts aufgelistet.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im NoRu-Projekt wurde mit folgenden weiteren Stellen/Partnern zusammengearbeitet:

Zur Verfügung gestellte Materialien:

- Lehrstuhl für Technische Chemie I, Universität Duisburg-Essen (Herstellung eines Pt/C-Katalysators)
- Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG (Assoziierter Partner, Bereitstellung von Versuchsmaterial)

Theoretische Zusammenarbeit

Nanoinitiative Bayern GmbH, Dr.-Ing. Peter Grambow (Geschäftsstellenleitung)

Das Cluster Nanotechnologie wurde 2006 von der IHK Würzburg-Schweinfurt sowie der Universität Würzburg gegründet. Es fokussiert sich auf den kontinuierlichen Ausbau eines Kompetenznetzwerks auf dem Gebiet der Nanotechnologie für die Förde-

rung von Kooperationen zwischen Wirtschaft und Forschung, insbesondere zur Initiierung, Begleitung und Durchführung von Projekten. Des Weiteren werden Ergebnisse verbreitet und verallgemeinert, sowie wissenschaftliche Tagungen abgehalten (z.B. die für NoRu besonders relevante jährliche NanoCarbon-Tagung auf der 2022 ein NoRu-Beitrag als Keynote und ein NoRu-Beitrag als regulärer Talk platziert wurde).

VDE, Elektronische Standardisierung; DKE/K1411 Nanoelektronik Prof. Dr. Werner Bergholz (stellvertretender Vorsitzender des Arbeitskreises)

Der DKE/K1411 beschäftigt sich mit der Erarbeitung von Querschnittsnormen auf dem Gebiet der Nanotechnologie im Bereich der Elektrotechnik, Elektronik, Opto-Elektronik, Informationstechnik, einschließlich Aspekten der Nachhaltigkeit und Koordinierung von entsprechenden Aktivitäten in den Fachgremien. Spiegelung IEC-Aktivitäten und enge Zusammenarbeit mit DIN-NMP 817 (Spiegelgremium zu ISO/TC 229).

SGL Carbon, Dr. Rüdiger Schweiß (Head of R&D Fuel Cell Components)

SGL Carbon ist einer der weltweit führenden Hersteller von Gasdiffusionsschichten (GDL) und Gasdiffusionssystemen (GDS) für PEM-Brennstoffzellen; hier kommen in der MPL (microporous layer) rußbasierte Beschichtungen zum Einsatz.

HERAEUS GmbH&Co. KG, Dr. Christian Gebauer (Leiter Innovation Elektrochemie)

HERAEUS ist einer der europaweit führenden Hersteller von Katalysatoren, darunter auch Elektrokatalysatoren, die auf rußbasierten Trägern (Substraten) aufbauen.

Freudenberg Technology SE & Co. KG, Dr. Ansgar Komp (Direktor Future Technologies) und Dr. Valentina Mass (Abteilungsleitung Fibers & Textiles)

Freudenberg ist einer der führenden Komponentenhersteller für PEM-Brennstoffzellen, u.a. für rußbeschichtete GDL und damit ein wichtiger Partner im Anwendungsbereich.

2 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

2.1 Arbeitspakete (AP):

AP 1: Auswahl der zu testenden Ruße

Basierend auf einer umfangreichen Marktanalyse zu Projektbeginn und Rücksprache mit den Partnern wurden folgende kommerzielle Ruße beschafft bzw. von diesen zur Verfügung gestellt: Vulcan XC72/XC72R, Ketjen Black EC 300J, Ketjen Black EC 600JD und Imerys Super C65 (Tabelle 1). Diese Ruße werden typischerweise in Brennstoffzellen- als auch in Batterieanwendungen eingesetzt und decken damit die für das Projekt wichtigen Bereiche hinreichend ab.

Tabelle 1: Übersicht über die für das NoRu-Projekt ausgewählten Ruße.

Bezeichnung	Abkürzung	spez. Oberfläche [m ² /g] ^a	Hersteller
Vulcan XC72R	XC72R	250	Cabot
Vulcan XC72	XC72	223 ^b	Cabot
Ketjen Black EC 300 J	KB300	800	Nouryon
Ketjen Black EC 600 JD	KB600	1400	Nouryon
Super C65	C65	62	Imerys

^a Angaben vom jeweiligen Hersteller bereitgestellt; ^b A. Khan et al. 2010 (DOI:10.13140/RG.2.2.15193.80487)

AP 2: Charakterisierung der zu testenden Ruße: Konventionelle Verfahren

Konventionelle Charakterisierung auf Partikelebene

Partikelgrößenverteilung (PGV): Aus der konzentrationsabhängigen Änderung der Transmission als Funktion der Zeit und des Ortes kann die Geschwindigkeitsverteilung der Partikel bestimmt werden, ohne dass Materialparameter bekannt sein müssen. Die Geschwindigkeitsverteilung enthält die qualitativen Informationen über die Polydispersität und Multimodalität der Proben. Sie ist geeignet, um Änderungen in der Verteilung der Proben als Funktion von Prozessparametern oder Alterung bzw. infolge von Schwankungen der Produktqualität aufzuzeigen. Sind die erforderlichen Materialdaten bekannt, ermöglicht die Software eine volumengewichtete Bestimmung der PGV nach ISO 13318-2. Alle Ruße aus AP1 wurden mittels AZ charakterisiert. Die Dispergierung erfolgte bei allen 4 Arbeitsgruppen (EMPI-PST, LUM, UDE-LET, ZBT) mittels der im Projekt beschafften Ultraschalldesintegratoren (Branson Sonifier II Modell SFX-550). Abbildung 1 zeigt exemplarisch die Partikelgrößenverteilungen (PGVen) in Ethanol-Wasser-Mischungen (Volumenverhältnis 1:4, alle Dispersionen wurden mit zwei Zyklen à 5 Minuten und folgenden Einstellungen behandelt: 20 % Amplitude, was einem Energieeintrag von ~ 8 W entspricht).

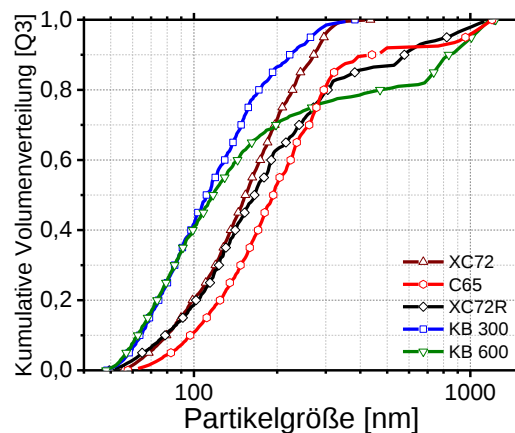


Abbildung 1: Mittels AZ bestimmte PGVen der fünf für das NoRu-Projekt ausgewählten Ruße in Ethanol-Wasser-Mischungen (Volumenverhältnis 1:4).

Die Mittelwerte der Mediane liegen mit 242,8 nm für Ketjenblack 300 (K300) und 233,3 nm für Ketjenblack 600 (KB600) eng beieinander. Die Ruße XC72 mit 128,8 nm und XC72R mit 224 nm liegen deutlich weiter auseinander und sind klar unterscheidbar. Super C65 liegt mit 130,6 nm im gleichen Größenbereich wie XC72. Auch zeigen die Messungen, dass alle Ruße eine vergleichsweise breite PGV aufweisen und damit eine hohe Polydispersität der Ruße indizieren. Während die kleinste mittlere Partikelgröße (gewichtetes, volumetrisches Mittel) für KB300 gefunden wurde, zeigt KB600 die größte Verteilungsbreite. Über die ursprünglich im Projekt geplanten Arbeiten hinaus wurden im Rahmen einer Machbarkeitsstudie PGVen mittels des vergleichsweise neuen Geräts LUMispoc bestimmt. Diese erfolgten im Rahmen von AP 10 und sind dort der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung für die fünf Ruße mittels AZ.

Probenname	Medianwert [nm]	harmonischer Mittelwert [nm]	Standartabweichung [nm]	Mittelwert (Median [nm])
KB300_1	246,7	212,5	147,1	242,8
KB300_2	238,9	209,5	138,6	
KB600_1	233	194,1	238,2	233,3
KB600_2	233,6	188,7	153,8	
XC72R_1	233,7	201,4	104,4	224
XC72R_2	214,3	193	105,4	
XC72_1	135,5	105,7	169,6	128,8
XC72_2	122	98,3	99,7	
C65_1	132,3	115,3	99,4	130,6
C65_2	128,8	114,3	132,6	

Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Ruße: Die elektrische Leitfähigkeit der fünf ausgewählten Ruße (engl. Carbon Black, CB) wurde unter Verwendung einer am ZBT-entwickelten, maßgeschneiderten Pulver-Leitfähigkeitsmesszelle (PLMZ) ermittelt. Abbildung 2a) zeigt, dass die elektrische Leitfähigkeit der CB mit steigender Kompression zunimmt, was durch das Kompaktieren der CB-Aggregate (Zunahme an Interpartikelkontakten) bedingt ist. Bei 100 N/cm² (typische Kompression in einer Brennstoffzelle) werden Leitfähigkeiten von 3-4 S/cm erreicht (Abbildung 2b). In der Literatur finden sich Werte von 2,8 S/cm – 4,5 S/cm für XC72R sowie 4 S/cm für KB300 und 10 – 100 S/cm für KB600. Die elektrische Leitfähigkeit bei einer Kompression von 100 N/cm² nimmt in der Reihenfolge XC72R < KB600 ≈ KB300 < C65 zu.

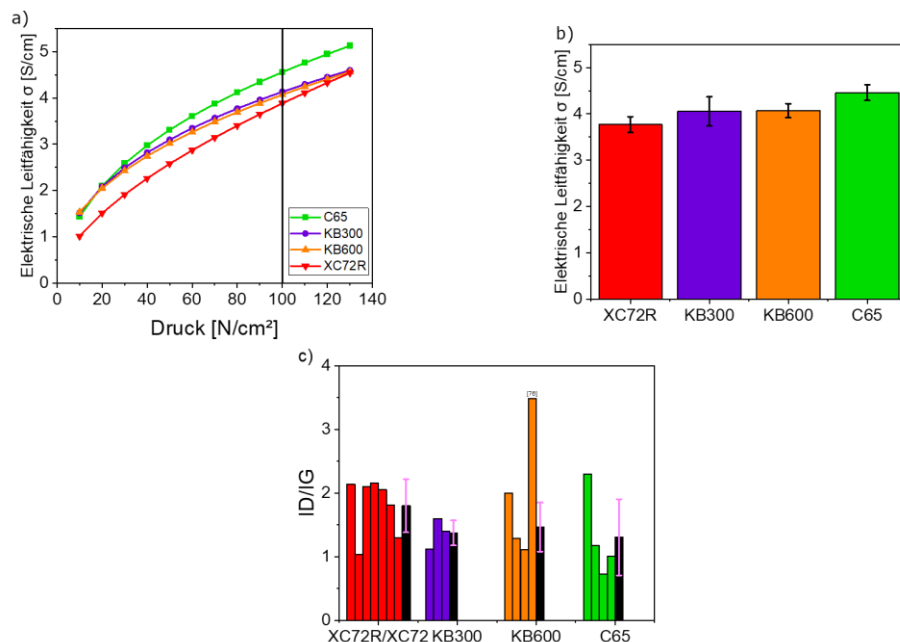


Abbildung 2a) Elektrische Leitfähigkeit als Funktion der spezifischen Kompressionskraft; b) bei einer für PEMFC-relevanten Kompressionskraft (100 N/cm²); c) Literaturdaten zum ID/IG-Verhältnis für XC72/R, KB 300/600 und C65 sowie Mittelwert der Literaturdaten inkl. Fehlerbereich (schwarz). Der Literaturwert für KB600 von 3,5 wurde als Ausreißer eingestuft und nicht bei der Bestimmung des Durchschnittswertes berücksichtigt (Quellen sind in der als Anlage 1 beigefügten Publikation zu finden).

Ergänzend wurde eine Literaturrecherche hinsichtlich des Graphitisierungsgrads der Ruße basierend auf Raman-Studien durchgeführt (siehe Abbildung 2c). Hier kann ein allgemeiner Trend in Bezug auf das ID/IG-Verhältnis ermittelt werden, wobei ein niedriges ID/IG-Verhältnis auf einen hohen Graphitisierungsgrad hindeutet. Dieser nimmt in folgender Reihenfolge zu: XC72R < KB600 ≈ KB300 < C65. Der Trend unterstützt die experimentellen Ergebnisse (Abbildung 2b) und folgt der Erwartung, dass ein hoher Graphitisierungsgrad (hoher Anteil von sp²-Hybridisierung) die elektrische Leitfähigkeit verbessert.

Bestimmung der Oberflächen-Azidität/Basizität der Ruße: Der IEP (isoelektrische Punkt; pH_{IEP}) wurde automatisiert durch Säure-Base-Titration und Bestimmung des pH-abhängigen Zetapotentials bestimmt. Die IEP-Werte der Rußproben liegen bei etwa pH 11,5 (Abbildung 3a). Literaturstudien zu CB zeigen uneinheitliche pH_{IEP}-Ergebnisse im Bereich von ~ 5 bis 9-11. Lichtstrebungs-basierte Methoden ergaben konsistent pH_{IEP}-Werte von etwa 5, während nicht-lichtstrebungs-basierte Methoden Werte von etwa 9-11 zeigten. Letztere stimmen mit den Ergebnissen der im Projekt eingesetzten Strömungspotentialmessung (ebenfalls nicht-lichtstrebungs-basiert) überein.

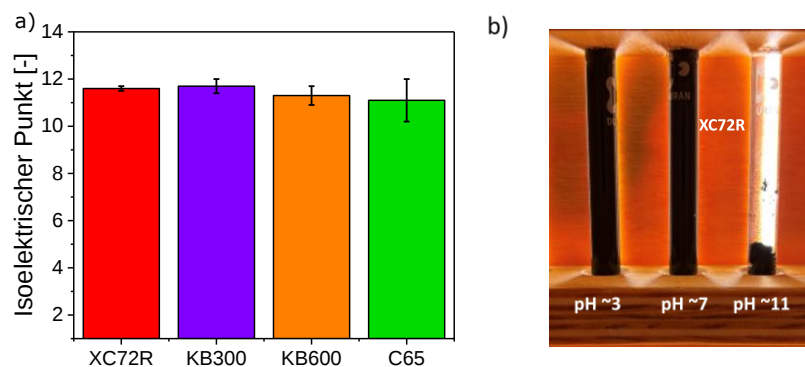


Abbildung 3a) IEP-Bestimmung der verschiedenen Ruße (Salz-Hintergrund: 1 mmol NaCl), b) Sedimentationsversuch für XC72R.

Lichtstrebungs-basierte Messungen (Malvern Zeta Sizer®) für CB XC72R zeigten einen pH_{IEP}-Wert von 6,7. Die hohe Lichtabsorption der dispergierten CBs beeinträchtigt vermutlich lichtstrebungs-basierte Methoden. Ein Sedimentationstest bei verschiedenen pH-Werten offenbart ebenfalls einen IEP im alkalischen Bereich (Sedimentation bei pH 11; Abbildung 3b). Dies zeigt den Vorteil nicht-lichtstrebungs-basierter Methoden für die pH_{IEP}-Charakterisierung von CB-Partikeln, besonders zur qualitativen Einschätzung des Oberflächentyps (sauer/alkalisch).

Quantifizierung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Ruß-Oberfläche: Die Sauerstoffgruppen auf der CB-Oberfläche beeinflussen dessen Hydrophilie und damit Wechselwirkungen mit Katalysatoren und Ionomen sowie das Wassermanagement innerhalb der Katalysatorschicht. Die Art und Menge der sauerstoffhaltigen Gruppen wurden mittels Boehm-Titration (BT) bestimmt. Hierbei werden unterschiedlich starke Basen genutzt (NaHCO₃ pK_a ~ 6,4; Na₂CO₃ pK_a ~ 10,3; NaOH pK_a ~ 15,7), um saure Gruppen, hauptsächlich Carbonsäuren, Lactone und Phenole, zu bestimmen. Zudem wurde die Gesamtbasizität der Oberfläche mittels HCl quantifiziert. Die Quantifizierung der Sauerstoffgruppen durch die BT-Methode ist in Abbildung 4a dargestellt. Die CBs besitzen sowohl Lactone als auch Phenole auf ihrer Oberfläche. Die Gesamtbasizität der untersuchten CBs nimmt in der Reihenfolge XC72R < KB600 < KB300 < C65 zu. Dies stimmt gut mit den experimentellen Daten zur elektrischen Leitfähigkeit überein und wird weiterhin durch den in der Literatur beobachteten Trend bezüglich des Graphitisierungsgrads unterstützt.

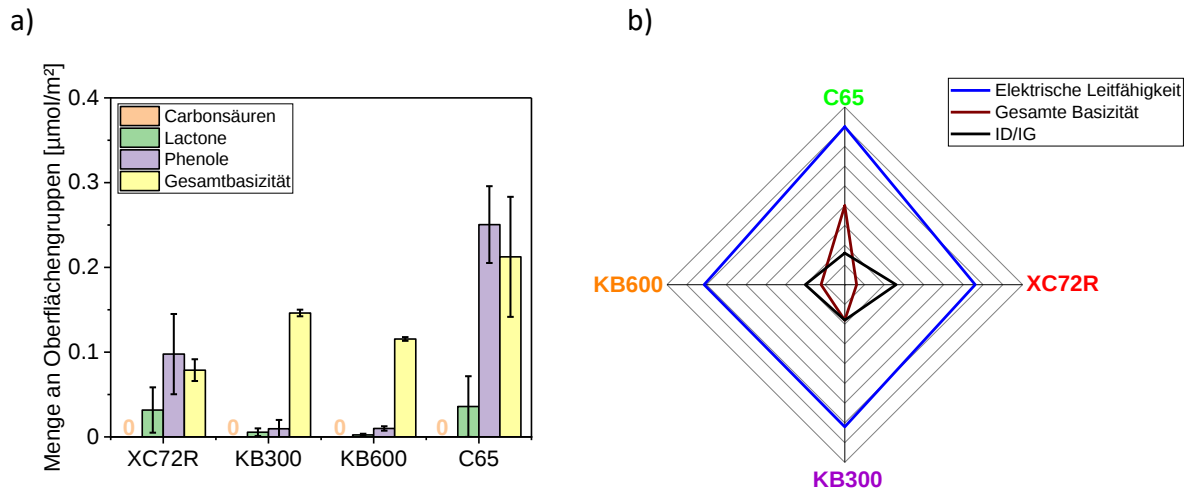


Abbildung 4a) Quantifizierung der Sauerstoffgruppen und Gesamtbasizität. b) Schematische Darstellung der Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit, Gesamtbasizität und dem ID/IG-Verhältnis.

Abbildung 4b veranschaulicht die Ergebnisse und Unterschiede hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit, Gesamtbasizität und Graphitisierungsgrad (ID/IG) der verschiedenen Ruße. C65 weist die stärkste Basizität, die größte elektrische Leitfähigkeit und den höchsten Graphitisierungsgrad (geringstes ID/IG-Verhältnis) auf. Anschließend folgen KB300 und KB600 mit einer zueinander vergleichbaren, im Gegensatz zu C65 jedoch geringeren elektrischen Leitfähigkeit, Basizität und Graphitisierung (höheres ID/IG-Verhältnis). XC72R zeigt die niedrigste elektrische Leitfähigkeit, Basizität und Graphitisierung (höchstes ID/IG-Verhältnis).

Konventionelle Charakterisierung auf Elektrodenoberfläche – Schwerpunkt Batterie

Rheologische Untersuchungen von Binder-Ruß-Dispersionen und Lithiumtitanat-Binder-Ruß-Dispersionen: In diesem AP sollten vom LET Dispergierversuche mit den verschiedenen Rußen aus AP 1 durchgeführt und die elektrische Leitfähigkeit der Dispersionen in Anwesenheit eines Binders ermittelt werden. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Dispersionen war nicht möglich. Daher wurde stattdessen die Viskosität der Dispersionen als Deskriptor untersucht. Hierzu wurden die verschiedenen Ruße in einer Binderlösung, bestehend aus Wasser, Ethanol und Polyacrylsäure, dispergiert. Dazu wurde eine Ultraschallbehandlung bei einer Leistung von 30 W über eine Dauer von 2 x 1,5 min durchgeführt. Anschließend wurde die Viskosität mittels eines Rheometers bestimmt.

Abbildung 5a zeigt die Viskosität unterschiedlicher Ruße in konstanter Binderlösung in Abhängigkeit von der Scherrate. Die beiden Ruße Vulcan XC72 und XC72R weisen über den gesamten Scherratenbereich die geringste Viskosität auf, gefolgt vom Ruß Super C 65. Der Ruß KB300 zeigt eine deutlich erhöhte Viskosität. Für KB600 war eine Bestimmung der Viskosität aufgrund von ausgeprägter Sedimentation nicht möglich. In einem zweiten Schritt wurde das Aktivmaterial Lithiumtitanat (LTO) zur Ruß-Binderlösung beigegeben und ebenfalls die Viskosität mittels eines Rheometers bestimmt. Abbildung 5b zeigt die Viskosität unterschiedlicher LTO Dispersionen mit den verschiedenen Rußen in konstanter Binderlösung in Abhängigkeit von der Scherrate. Die Viskosität nimmt nach der Zugabe von LTO bei Vulcan XC72 und XC72R deutlich stärker zu als bei Super C 65. Besonders auffällig ist jedoch die signifikante Erhöhung der Viskosität bei geringen Scherraten bei Verwendung von KB300. Im Ruhezustand bildet sich ein stabiles Netzwerk, das die Partikel stabil in der Schwebe hält. Bei einer hohen Scherbelastung, die beim Mischen auftritt, sinkt die Viskosität, wodurch homogene Elektrodendispersionen gebildet werden können.

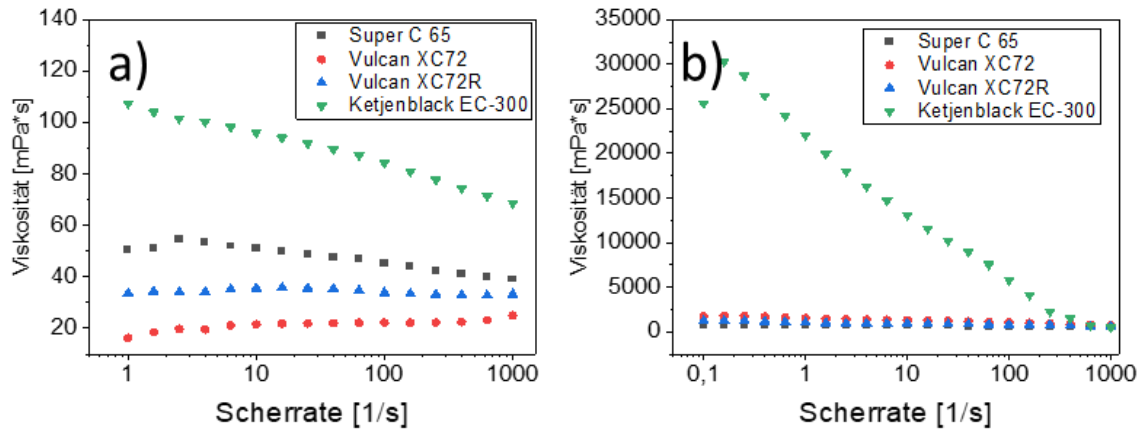


Abbildung 5a) Darstellung der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von verschiedenen Rußen in derselben Binderlösung, b) Darstellung der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von verschiedenen Rußen in derselben LTO-Elektrodendispersion.

AP 3: Charakterisierung der zu testenden Ruße: Sedimentationsanalyse

Für die Sedimentationsanalyse mittels AZ wurde ein Dispergiervorgang unter Verwendung des in AP2 beschafften Ultraschalldesintegrators entwickelt. Rußpulver aus einer definierten Charge wurden in den 13 in Tabelle 3 gelisteten Sondenlösemitteln dispergiert. Diese dienen wie eingangs beschrieben zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften und wurden mit den Projektpartnern basierend auf drei Aspekten ausgewählt: Toxizität, Kompatibilität mit den Messzellen der LUM und Abdeckung des größtmöglichen Proportionalitätsbereichs im dreidimensionalen Hansen-Raum.

Anschließend wurde eine AZ-Messung durchgeführt und für jedes Lösemittel eine relative Sedimentationszeit (engl. Relative sedimentation time, RST) für die jeweilige Dispersion bestimmt. Das im Sinne der Kompatibilität beste Lösemittel hat den größten RST-Wert, während umgekehrt der niedrigste RST-Wert die am wenigsten geeignete kontinuierliche Phase/Flüssigkeit zum Dispergieren des fraglichen CB-Pulvers anzeigt. Anhand des RST-Rankings konnte eine Unterteilung in „gute“ und „schlechte“ Sondenlösemittel vorgenommen werden. Abbildung 6 zeigt die schlussendlich erhaltenen Hansensphären für C65, KB300, KB600 und XC72R sowie die 2D-Projektionen (s.a. Anlage 1).

Tabelle 3: Für die AC-Versuche verwendete Sondenlösemittel.

Sr. Nr.	Lösemittel	Abkürzung
1	2-Propanol	IPA
2	Methanol	MeOH
3	Acetonitril	ACN
4	Ethyl acetat	EA
5	Aceton	ACE
6	Dimethyl sulfoxid	DMSO
7	Dimethylformamid	DMF
8	Tetrahydrofuran	THF
9	1-Methyl-2-pyrrolidon	NMP
10	1,4 Dioxan	Diox
11	2-(Butoxyethyl)-acetat	BAC
12	Triethylamin	TEA
13	N-Hexan	Hex

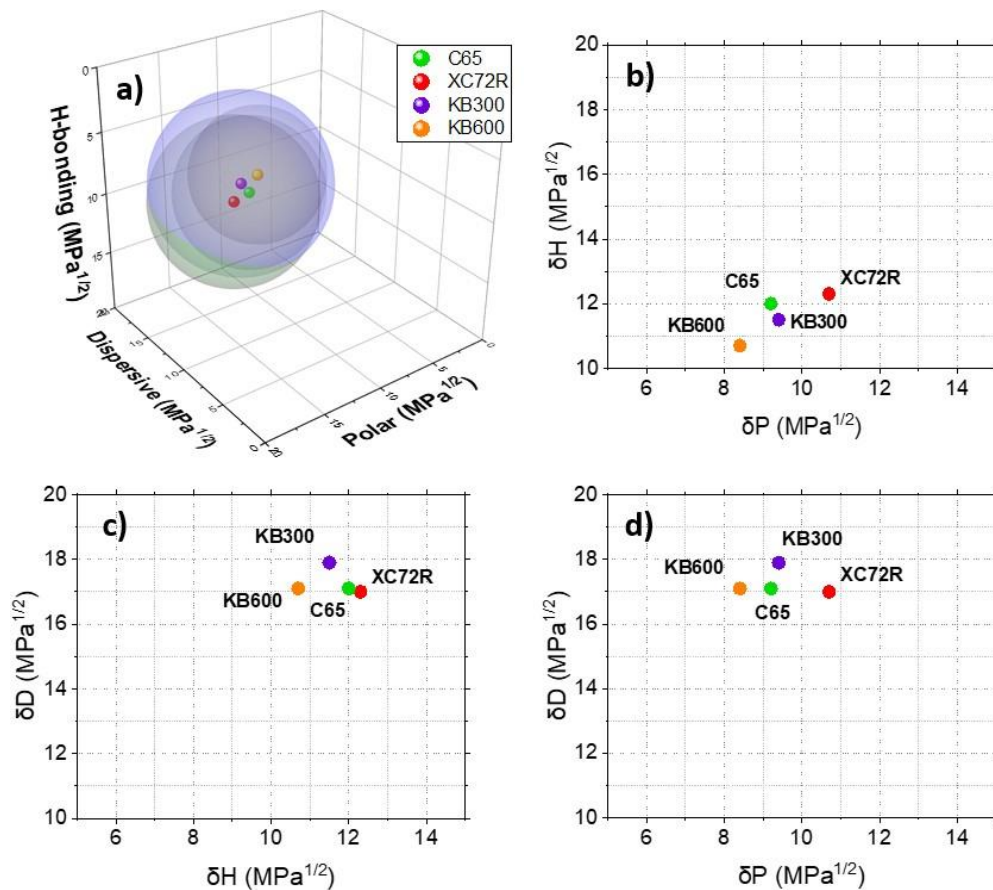


Abbildung 6: a) 3D-Darstellung der im Projekt bestimmten Hansensphären für XC72R, C65, KB300, KB600 und b-d) die resultierenden 2D-Projektionen.

AP 4: Entwicklung einer reduzierten Stabilitätsanalyse

Da die Löslichkeitstheorie im Allgemeinen auf dem Prinzip "Ähnliches löst sich in Ähnlichem" und "Ähnliches dispergiert Ähnliches" beruht und gleichzeitig die Polarität der Flüssigkeiten und ihre Verteilung im 3D-Hansenraum bekannt sind, wird die Auswahl der Sondenlösemittel auf dieser Grundlage getroffen. Die Reduzierung der Lösemittelliste erfolgt in zwei Schritten, welche die ungefähre Position der Hansen-Sphäre einer unbekannten Substanz oder eines unbekannten Pulvers im dreidimensionalen Hansenraum mittels dreier, sog. Leitflüssigkeiten beinhaltet und auf den in einem zweiten Schritt eine Eingrenzung des Dispergierverhaltens mit abschließender HSP-Bestimmung folgt. Die Leitflüssigkeiten wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Polaritäten und ihrer hervorragenden Wechselwirkung mit zahlreichen Substanzen und damit der zugrunde liegenden technischen Relevanz bestimmt.

Ein unbekanntes Pulver kann mit keiner, einer, zwei oder allen Leitflüssigkeiten gut wechselwirken. Dies definiert dann die in einem zweiten Schritt ausgewählten Sondenflüssigkeiten, mit denen eine verfeinerte Charakterisierung in dem für das betreffende Material relevanten Bereich durchgeführt werden kann. Sieben von acht möglichen Varianten wie im zweiten Schritt vorzugehen ist, sind in Abbildung 7 zusammengefasst. Die in Abbildung 7 nicht dargestellte, achte Variante betrifft den Fall, dass das zu untersuchende Pulver mit keiner der drei Leitflüssigkeiten positiv interagiert. In diesem Fall kommen im zweiten Schritt unpolare Sondenflüssigkeiten wie Hexan, Heptan und Toluol zum Einsatz (Variante IV).

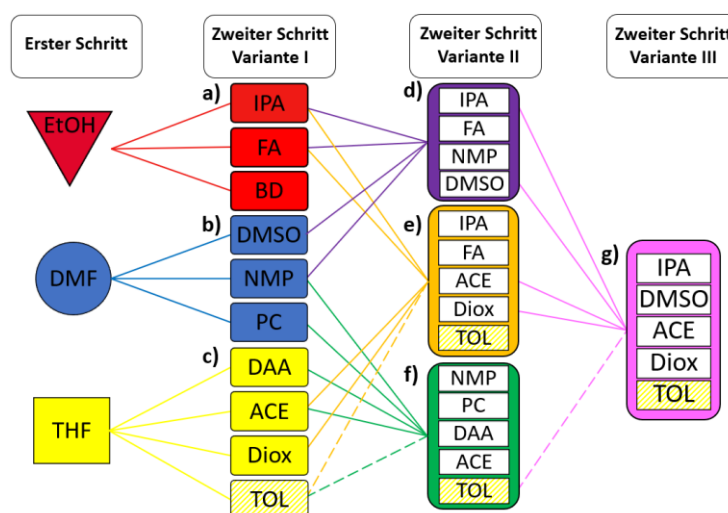


Abbildung 7: Zweistufige Strategie zur Reduktion der Lösemittelliste mit einem definierten Satz von Leitflüssigkeiten im ersten Schritt und den daraus entstehenden Varianten I-III für die einzusetzenden Sondenflüssigkeiten im zweiten Schritt.

Das in Abbildung 7 gezeigte Verfahren für die allgemeine Herleitung einer reduzierten Lösemittelliste ermöglicht ein standardisierbares Vorgehen, sogar über Rußmaterialien hinaus. Es ist jedoch zu beachten, dass insbesondere beim Verfeinerungsschritt die Variation in Bezug auf die chemischen Strukturen und die HSP-Werte für die gewählten Sondenflüssigkeiten erheblich und anwendungsspezifisch sein kann. Daher sollte die Eignung der individuell ausgewählten Sondenflüssigkeiten für die Anwendung sorgfältig geprüft werden und integraler Bestandteil des endgültigen HSP-Berichts sein.

Einzelheiten und Validierung des Konzepts sind dem beigefügten Manuskript (s.a. Anlage 2) zu entnehmen. Für die im Rahmen des NoRu-Projekts untersuchten Ruße ergibt sich Variante III als die am besten geeignete Version, d.h. eine eingeschränkte Lösemittelliste sollte IPA, DMF, DMSO, THF und ACE beinhalten.

AP 5: Batch-zu-batch Reproduzierbarkeitstests: Partikelebene

Analytische Zentrifugation: Die Reproduzierbarkeit von verschiedenen Batches auf Partikelebene wurde exemplarisch anhand von Vulcan XC72R untersucht. Basierend auf den Ergebnissen aus AP 3 wurde die ursprüngliche, aus 13 Sondenlösemitteln bestehende Liste auf fünf Lösemittel reduziert. Die Ergebnisse sind anhand von durch EMPI-PST entwickelten Stabilitätstrajektorien (engl. "stability trajectories") in Abbildung 8 zusammengefasst [2].

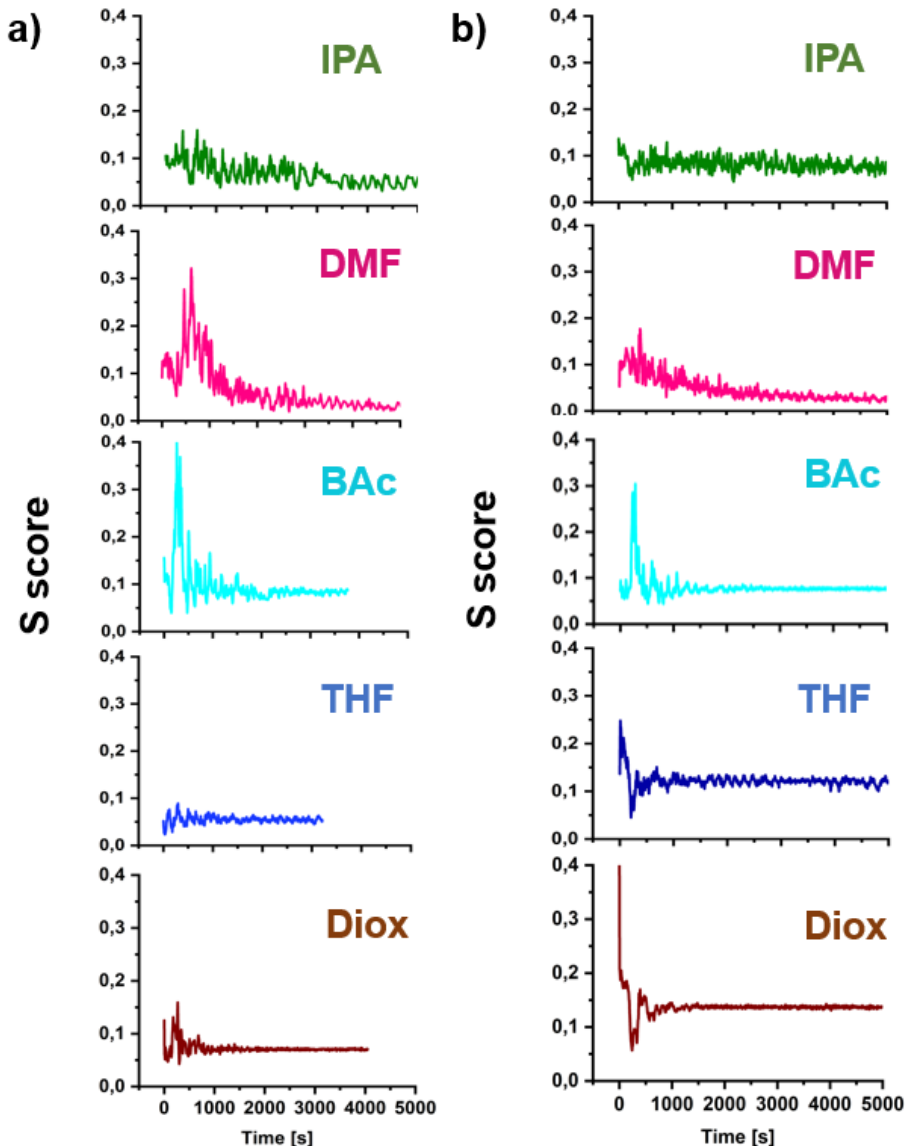


Abbildung 8: Stabilitätstrajektorien („stability trajectories“) von Vulcan XC72R bei verschiedenen Chargen: a) Charge: 3820054-098, b) 4938842.

Es wird deutlich, dass verschiedene Batches zu nahezu identischen Ergebnissen hinsichtlich des Sedimentationsverhaltens führen. D.h. in diesem Fall liegt eine hohe Batch-zu-Batch-Reproduzierbarkeit vor.

Isoelektrischer Punkt und Leitfähigkeit: Zur Bewertung der Batch-zu-Batch-Reproduzierbarkeit wurden verschiedene Chargen hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit und IEP am ZBT untersucht. Auf die deutlich aufwändigere BT wurde verzichtet, da sich Änderungen der Oberflächenchemie qualitativ bereits beim IEP zeigen.

Tabelle 4: Übersicht über die verschiedenen untersuchten Batches der Ruße XC72R, KB300, KB600 und C65.

Probenbezeichnung	Batch 1	Batch 2
XC72R	3820054-098	4938842
KB300	MK29257	MK17147
KB600	MK30294	MK30107
C65	Batch-Nr. nicht bekannt	Batch-Nr. nicht bekannt

Im Rahmen von AP 2 wurde bereits eine hohe Reproduzierbarkeit der physikochemischen Eigenschaften für Proben innerhalb einer Charge aufgezeigt. In *Abbildung 9* sind die elektrischen Leitfähigkeiten und pH_{IEP} zusammengefasst. Unter Berücksichtigung der Fehlerbalken konnte in Übereinstimmung mit den AZ-Daten eine zufriedenstellende Batch-zu-Batch-Reproduzierbarkeit aufgezeigt werden.

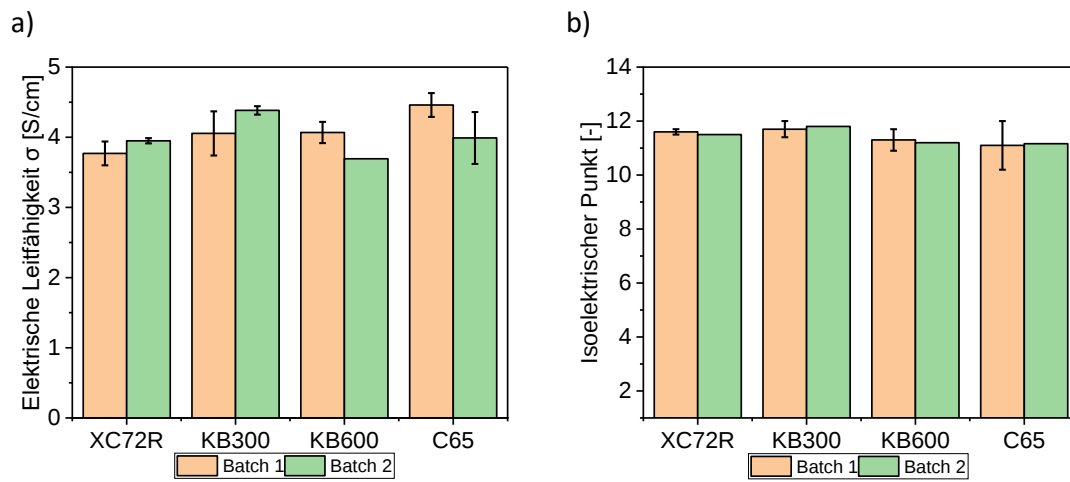


Abbildung 9a) Elektrische Leitfähigkeit Batch 1 vs. Batch 2. b) Isoelektrischer Punkt Batch 1 vs. Batch 2. Bei Batch 2 von KB600 wurde jeweils nur eine Einfachmessung durchgeführt.

AP 6: Batch-zu-Batch Reproduzierbarkeitstests: Elektrodenebene

Reproduzierbarkeit: Beschichtungsversuche - Batterieelektroden: In diesem AP soll das Beschichtungsverhalten (Batterie-Anwendung) der in AP 2 untersuchten Dispersionen auf Kupferfolie untersucht und die Elektroden elektrochemisch charakterisiert werden. Des Weiteren sollten verschiedene Ruß-Batches aus AP 5 hinsichtlich der Batch-zu-Batch Reproduzierbarkeit untersucht werden. Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden in der Regel immer drei Elektroden hinsichtlich der Hochstromfähigkeit untersucht und daraus der Mittelwert genommen.

Bei allen Batch-zu-Batch Versuchen sind die Fehlerbalken erwartungsgemäß groß, was an der Prozessierbarkeit der nanoskaligen Kohlenstoffe liegt. Bei KB300 (Abbildung 10b) sind die Abweichungen etwas höher als bei Super C65 (Abbildung 10a). Dies kann auf die geringere Prozessierbarkeit des Nanomaterials Ketjenblack im Vergleich zu Super C65 zurückgeführt werden. Während die Kapazitäten in einem vergleichbaren Bereich liegen, sind bei KB300 im Vergleich zu den Untersuchungen mit Super C65 auch die Fehlerbalken deutlich größer. Auch dies wird auf eine zunehmend schwerer zu kontrollierende Prozessierung zurückgeführt. KB600 (Abbildung 10c) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Super C 65. Allgemein zeigen diese drei Carbon Blacks ein ähnliches Verhalten.

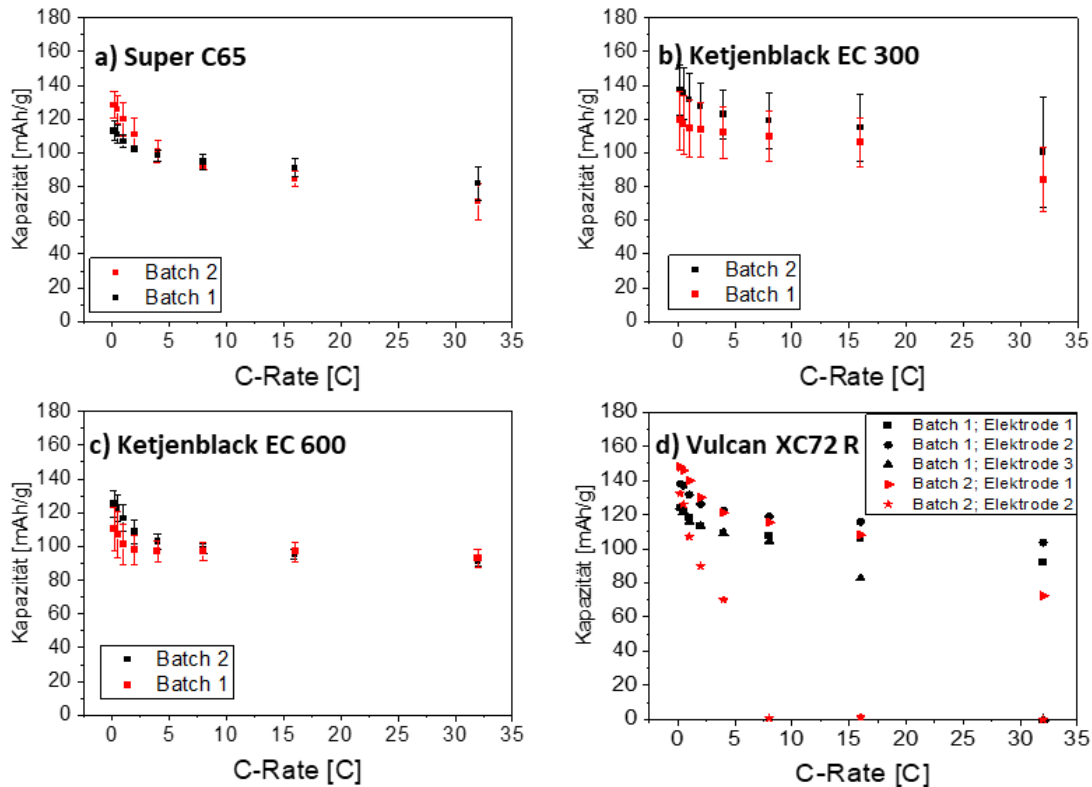


Abbildung 10: Hochstromtests an LIB-Elektroden, aus zwei unterschiedlichen Ruß-Batches hergestellt wurden. Dargestellt ist der Mittelwert von jeweils drei Elektroden die aus einem Slurry (Batch 1 oder Batch 2) hergestellt wurden und die Standardabweichung in a) für Super C65, b) für KB300, c) für KB600 und d) für Vulcan XC72 R. Bei d) sind die Elektroden einzeln dargestellt.

Ein anderes Bild zeigt sich bei Vulcan XC72 R (Abbildung 10d). Bei Batch 2 von Vulcan XC72 R konnten nur zwei Elektroden in die Ergebnisse aufgenommen werden. Eine Elektrode hat sehr früh versagt und eine zweite ca. in der Mitte der Hochstromtests. Auch bei Batch 1 hat eine Elektrode bei 32 C versagt, daher wurden zur Veranschaulichung die Elektroden einzeln dargestellt. Das Versagen der Zellen ist nicht auf einen Kurzschluss zurückzuführen, da die Elektroden weiterhin zyklisiert werden können. Lediglich die Kapazität der Elektroden ist auf beinahe null abgefallen. Basierend auf den Erfahrungen von LET führte dies zu der Hypothese, dass sich die Anbindung der Elektroden an Stromabnehmer verschlechtert, d.h. dass eine Delaminierung auftritt. Dieses qualitativ und indirekt beobachtete Verhalten sollte im nächsten Schritt in Kooperation mit der LUM genauer untersucht werden.

Hierfür wurde durch die LUM eine Prozedur zur Konditionierung der Prüfkörper entwickelt, um einen definierten, gleichartigen Ausgangszustand vor der Messung zu erreichen. Die Prüfkörper wurden zunächst mit dem Probensystem Richtung rotorauswärts und dem Prüfstempel nach innen im Rotor platziert. Hierzu wurden durch Rapid-Prototyping spezielle Aufnahmevorrichtungen angefertigt. Dann wurde eine Drehzahl von 2490 min^{-1} angefahren und für 60 s gehalten, damit der Prüfstempel eine Anpresskraft von 100 N auf das Probensystem ausübt. Im Anschluss wurden die Prüfkörper um 180° gedreht in Detektionsmodule eingesetzt und wieder im Rotor platziert. Die Testung erfolgte nun mit einem linearen Lastanstieg von 10 N/s. Das Prinzip der Konditionierung und Testung ist in Abbildung 11 dargestellt.

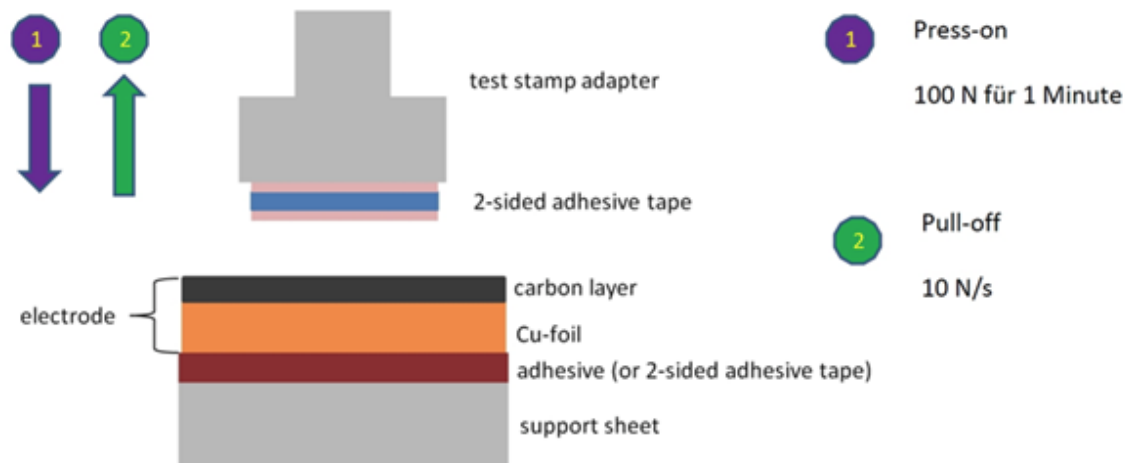


Abbildung 11: Prüfprinzip Festigkeitsermittlung; 1) Anpressen - 100 N / 1 min; 2) Abziehen - 10 N/s.

Die Ergebnisse der Messreihen von Elektroden, die mit den fünf im Projekt verwendeten Rußen im Batch 05/2021 (keine Entmischung, Feststoffanteil 56 %) durch LET hergestellt wurden, sind in Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass KB300 mit 0,42 MPa und KB600 mit 0,25 MPa im Vergleich zu den anderen Rußen geringere Festigkeiten aufweisen. Bei diesen Probengruppen werden jedoch größere Schichtbereiche abgelöst. Die mit XC72R, XC72 und Super C65 hergestellten Elektroden weisen mit Mittelwerten von 0,6 MPa bis 0,69 MPa höhere Festigkeiten auf, hierbei lösen sich nur kleinere Schichtbereiche ab. Die Haftfestigkeiten der Beschichtungen dieser Elektroden wurden auf die Gesamtfläche bezogen. Unter Berücksichtigung der beim Abriss aktuellen Klebefläche würden sich höhere Haftfestigkeiten ergeben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Hypothese der Delamination bei XC72R während der Hochstromtests nicht auf eine zu geringe Haftfestigkeit zurückzuführen ist. Wahrscheinlich kam es zu einer Schädigung der Elektroden während der Zellherstellung oder die Zellen waren fehlerhaft zusammengebaut.

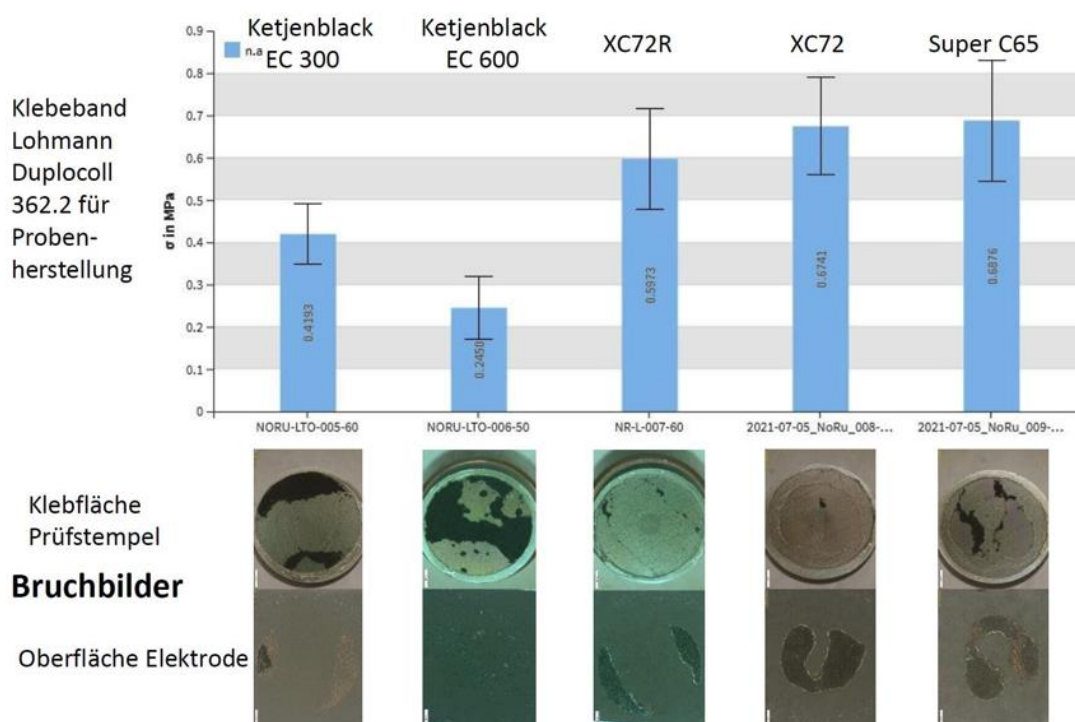


Abbildung 12: Festigkeiten und Bruchbilder der fünf Ruße.

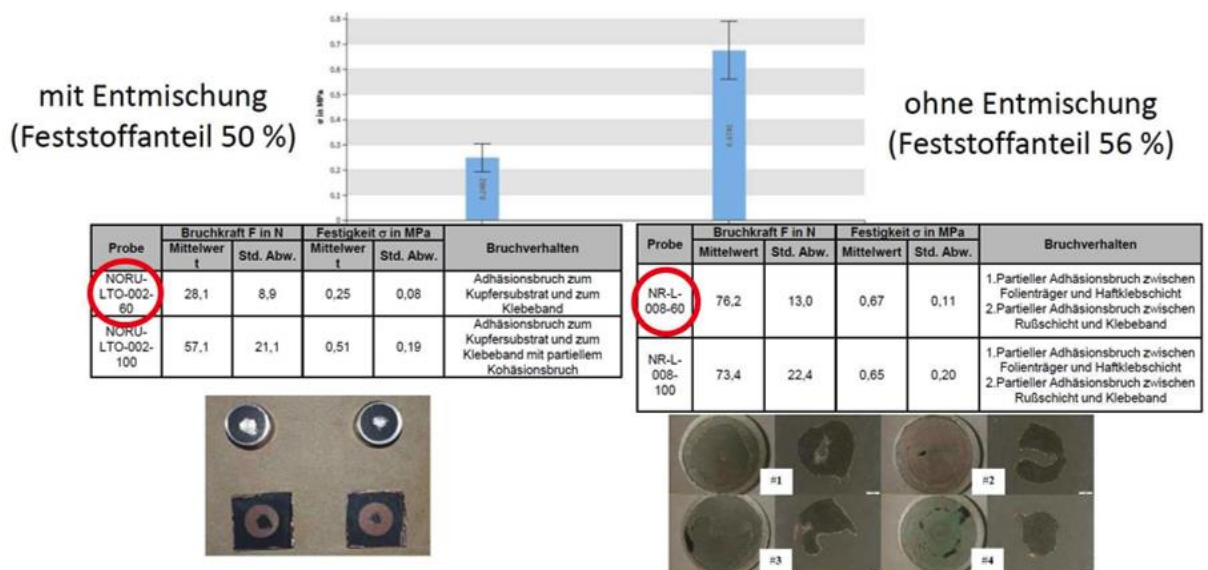


Abbildung 13: Auswirkung unterschiedlicher Prozessparameter bei der Beschichtung auf die Festigkeit.

Die Auswirkung unterschiedlicher Prozessparameter bei der Herstellung der Slurries für die Beschichtung der Cu-Folien auf die Festigkeit und das Bruchverhalten der fertiggestellten Elektroden sind in Abbildung 12 und Abbildung 13 dargestellt. Die mit dem Ruß XC72 hergestellten Elektroden aus dem Batch 03/2021 (mit Entmischung, Feststoffanteil 50 %) zeigen mit einer Festigkeit von 0,25 MPa einen um den Faktor 3 geringeren Wert als die Proben aus dem Batch 05/2021 (ohne Entmischung, Feststoffanteil 56 %). Gleichzeitig weisen die Proben einen großflächigen Adhäsionsbruch der Beschichtung zum Kupfersubstrat auf. Trotz der höheren Festigkeit der Probengruppe 05/2021 bleibt die Schicht zu größten Teilen haften und es lösen sich Teile der Klebschicht des Haftklebebandes ab. Die reale Schichthaftung ist für diese Proben wieder größer als die gemessenen Werte.

Zusätzlich wurden die Elektroden in einer Machbarkeitsuntersuchung mit Röntgenstrahlung im LUMiReader® X-Ray charakterisiert. Hierzu wurden die beschichteten Folien zurechtgeschnitten und in einen Probenträger des Messgerätes eingesetzt (Abbildung 14 links). Im oberen Bereich des Probenträgers (Abbildung 14, mitte) wird der Sichtschlitz (Medium Luft) durchstrahlt, die Transmission liegt bei 100 %. Darunter befindet sich die mit Kohlenstoff beschichtete Kupferfolie, an der unteren Position liegt die Cu-Folie ohne Beschichtung vor. Es ist erkennbar, dass die beschichtete Folie die Strahlung stärker schwächt als die unbeschichtete Cu-Folie.

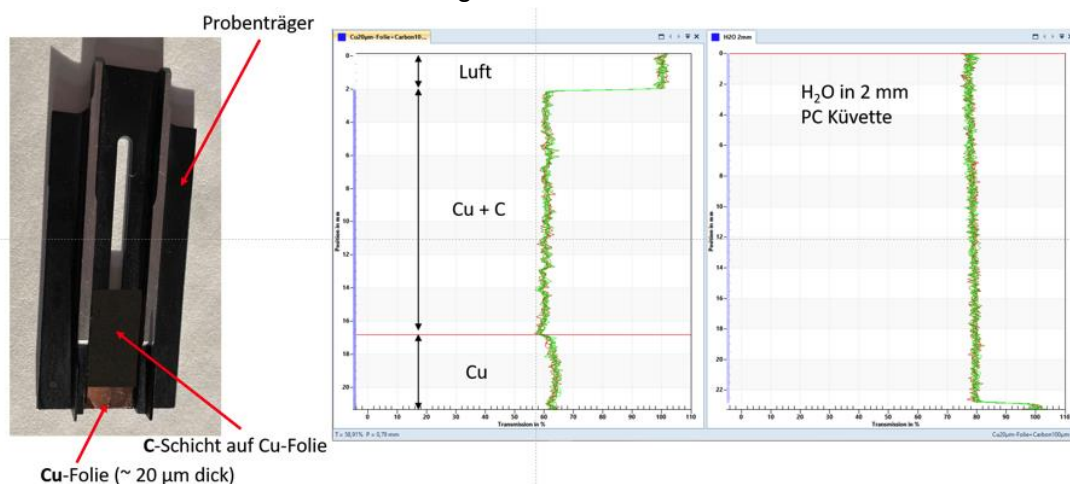


Abbildung 14: Elektrode im Probenträger (links), Transmissionsprofile der Elektrode (Mitte) und einer mit Wasser gefüllten Küvette (rechts).

AP 7: Ruße entlang der Wertschöpfungskette: Festlegung Dispergierprozesse

Für die korrekte Charakterisierung der Pulveroberflächen bezüglich ihrer Fähigkeit mit den Lösemitteln stabile Dispersionen zu bilden, muss eine reproduzierbare Vorgehensweise der Dispergierung entwickelt werden. Die Vorgehensweise bei der Vorbereitung der Dispersionen ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Evaluierung einer reproduzierbaren Probenvorbereitung erfolgte mittels LUMiSizer.

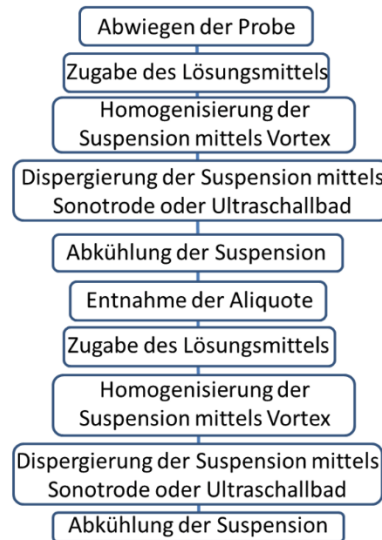


Abbildung 15: Entwickelte Vorgehensweise bei der Vorbereitung der Dispersionen.

Dem Diagramm in Abbildung 16 ist zu entnehmen, dass die Dispergierung der Rußdispersionen mittels Sonotrode oder Ultraschallbad erfolgen kann. Laut [3, 4] sind die Energieeinträge für die beiden Beschallungsarten unterschiedlich. Bei Behandlung mit der Sonotrode liegt ein höherer Eintrag als für das Ultraschallbad vor [3, 4]. Die Beschallung hat im Falle von Sonotrode bei der ersten und der zweiten Verdünnung jeweils 5 min. gedauert. Im Falle des Ultraschallbades haben die Zeiten für die beiden Verdünnungen jeweils 15 min. betragen. Für die Amplitude ist in beiden Fällen der Wert 20 % gewählt worden. Wie erwartet sind bei den dispergierten Rußen unterschiedliche integrale Extinktionen (Abbildung 7), RST-Zeiten und demzufolge unterschiedliche Hansenparameter ermittelt worden. Es wird näher darauf in AP11 eingegangen.

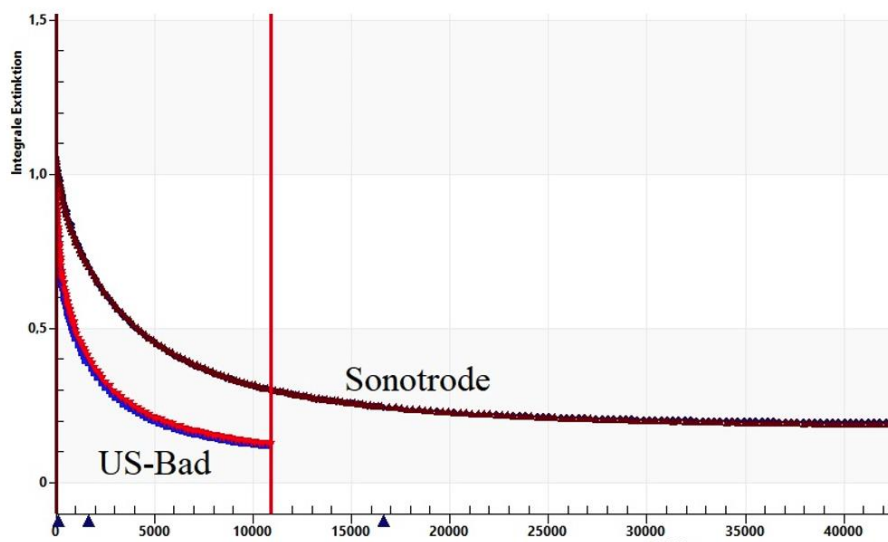


Abbildung 16: Zeitabhängigkeit der integralen Extinktion im System KB00 dispergiert in NMP.

Die Sonotrodenversuche haben gezeigt, dass die Einwirkungsdauer einen Einfluss auf die RST-Zeiten besitzt. Die Versuchsergebnisse sind für die zweite Verdünnung für KB300 präsentiert worden (Abbildung 17). Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass bei Erhöhung der Beschallungszeit von 1 auf 5 Minuten die RST-Zeiten abnehmen. Dies ist vermutlich auf die kinematische Koagulation zurückzuführen [5].

Verdünnung 2: 1 min	Verdünnung 2: 5 min
RSTm [$1/\mu\text{m}^2$]	RSTm [$1/\mu\text{m}^2$]
69638	64797
0	0
5	5
107895	129035
300554	42679
38988	37149
33863	18246
334636	23425
341	565
0	131
18	20
5258	7668
Gel	Gel
0	1529

Green-the highest RST-value
 Yellow-the medium RST-value
 Red-the lowest RST-value
 Blue-formation of a gel

Abbildung 17: Einfluss der Einwirkungsdauer auf die RST-Zeiten für KB300.

Die Temperaturentwicklung der Ruß-Dispersion während der Behandlung mit Ultraschall ist einer der Faktoren, die die Abhängigkeit der integralen Extinktion von der Zeit sowie die RST-Zeit beeinflusst. Die Experimente sind für zwei Kühlungsbedingungen durchgeführt worden: bei intensiver Kühlung mit Eiswasser während der Beschallung und bei extensiver Kühlung mit kaltem Wasserstrahl 30 Sekunden lang nach der Beschallung. In der Abbildung 18 ist die Abhängigkeit der integralen Extinktion von Ruß XC72R, dispergiert in dem Lösemittel 2-Butoxyethylacetat für beide Kühlmöglichkeiten dargestellt. Die zwei oberen Kurven entsprechen der ersten Kühlungsart (intensive Kühlung), die unteren zwei der zweiten Kühlungsart (extensive Kühlung). Der erste Fall entspricht der stabileren Dispersion und demzufolge einer höheren Extinktion als der Zweite. Das kommt z.B. bei dem Lösemittel 2-Butoxyethylacetat vor. Der entgegengesetzte Fall (niedrige Extinktion bei intensiver Kühlung) ist bei den Lösemitteln Acetonitril, Triethylenamin und 1,4-Dioxane festzustellen. Bei den Lösemitteln DMF, NMP und DMSO sind die Extinktionskurven für beide Kühlungsarten deckungsgleich. Es kann festgestellt werden, dass für Qualitätskontrollen und insbesondere Produktvergleiche unbedingt ein identisches Dispergiervfahren einzusetzen ist.

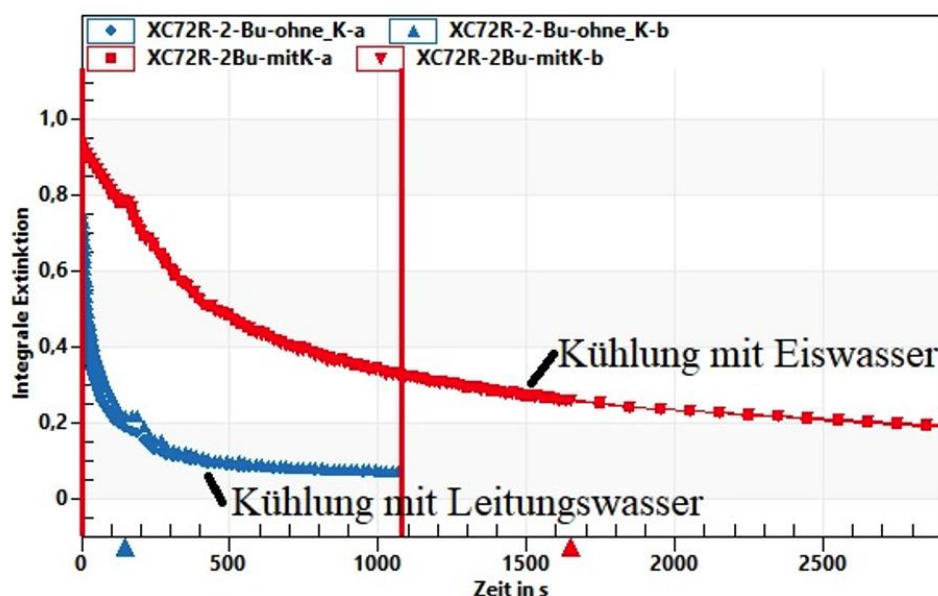


Abbildung 18: Abhängigkeit der integralen Extinktion von der Zeit für zwei Kühlungsarten, Lösungsmittel: 2-Butoxyethylacetat, Ruß: XC72R.

AP 8: Ruße entlang der Wertschöpfungskette: Reproduzierbarkeit

Partikelebene: In AP 8 wurde die Reproduzierbarkeit der Prozessierung der Ruße über verschiedene experimentelle Ansätze und Labore hinweg überprüft und hierbei die gesamte Wertschöpfungskette in Betracht gezogen. Dazu wurde auf der Ebene der Dispersionen an allen Ultraschallstationen ein moderater und ein hoher Energieeintrag gemäß AP 7 eingebracht. Die Vergleichbarkeit der Versuchsaufbauten wurde durch Abgleich der Sedimentationsprofile in verschiedenen Lösungsmitteln und die Bestimmung der Hansen-Parameter gewährleistet. Für diese Versuche wurden die folgenden, in Tabelle 5 gelisteten Sondenlösemittel verwendet.

Tabelle 5 Sondenlösemittel für die in AP 8 ausgewählten Versuche mittels AZ.

Sr. Nr.	Lösemittel	Abkürzung
1	2-Propanol	IPA
2	1,4 Dioxane	Diox
3	2-(Butoxyethyl)-acetate	BAC
4	Triethylamine	TEA

Sowohl am ZBT als auch EMPI-PST wurden jeweils vier Dispergierversuche mit den Lösungsmitteln aus Tabelle 5 durchgeführt. Die dabei verwendeten Feststoffe waren Vulcan XC72R und KB600. Die Präparation der Dispersionen erfolgte bei ZBT und EMPI-PST, die AC-Messungen wurden durch EMPI-PST durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Labore wurden anhand der integralen Extinktion über der Sedimentationszeit aufgetragen und verglichen (siehe Abbildung 19). Anhand des Vergleichs der vier Sondenlösemittel wird deutlich, dass die Ergebnisse an beiden Standorten nahezu identisch sind. Entsprechend führen beide zu denselben Hansenparametern.

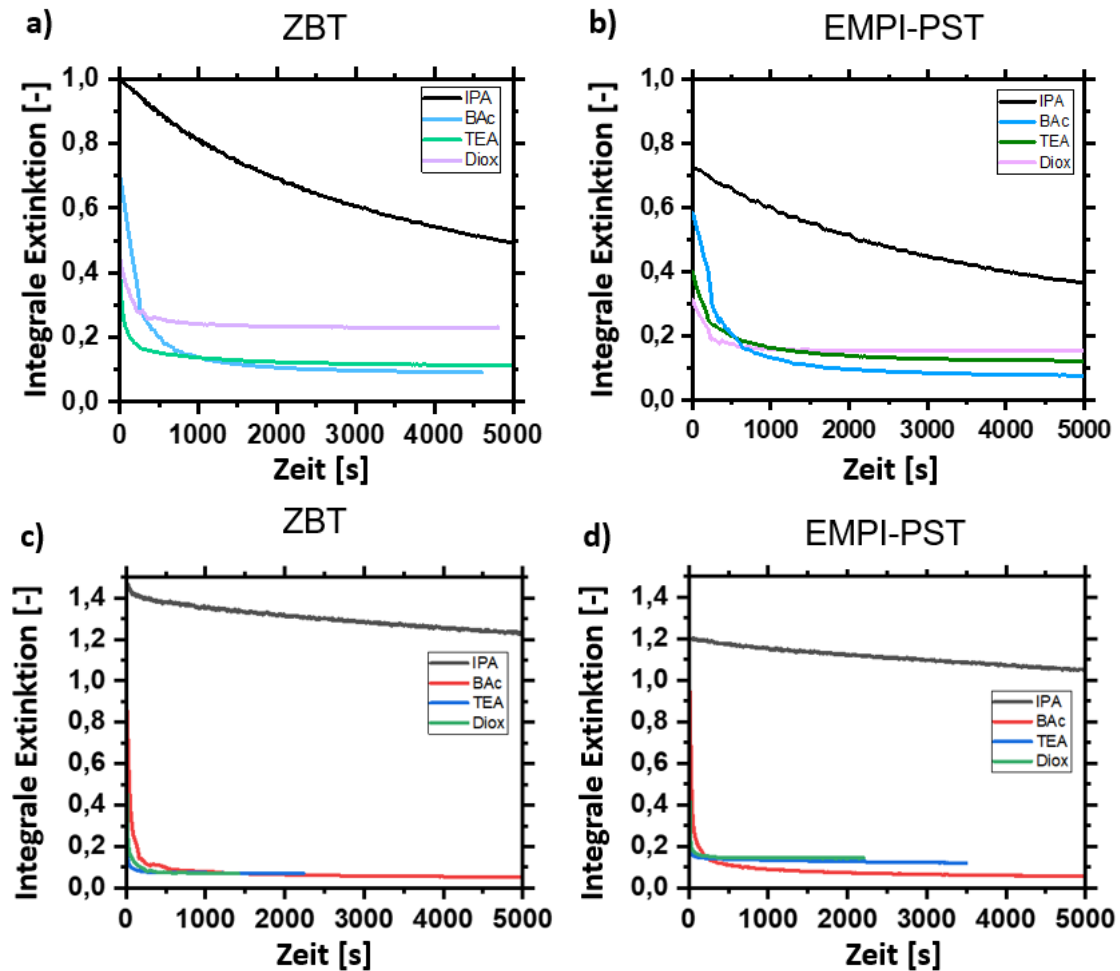


Abbildung 19: Sedimentationsverhalten von Vulcan XC72R (a – b) und KB600 (c -d) ausgewertet mittels integraler Extinktion und Sedimentationszeit.

Zusätzlich wurde die weitere operator- und laborabhängige Reproduzierbarkeit zwischen der LUM und EMPI-PST untersucht. Für die Untersuchungen wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet sowie der Ruß XC72R aus einem identischen Batch benutzt. Die Ergebnisse in Abbildung 20 zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Lediglich in den ersten Sekunden der Messungen deuten sich Unterschiede an, die vermutlich auf Differenzen bei den Füllvolumina in den Messzellen zurückzuführen sind, danach gleichen sich die Verläufe der integralen Extinktionsprofile über die Zeit an. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine Reproduzierbarkeit über verschiedene Labore und Operatoren gegeben ist insofern definierte Dispergierprozeduren vorliegen und umgesetzt werden.

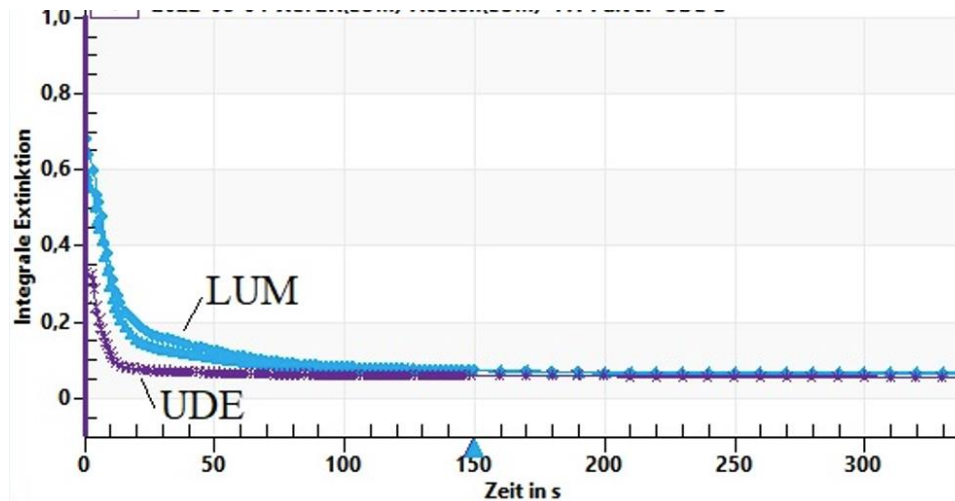


Abbildung 20: Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von dem Handling des Operators (LUM und EMPI-PST).

Elektrodenoberfläche: Für die Untersuchung der Reproduzierbarkeit auf Elektrodenoberfläche wurden in diesem AP sieben baugleiche Elektroden mit denselben Testparametern charakterisiert. Es wurden LTO Anoden mit Super C65 als Leitfähigkeitsadditiv verwendet, wobei das Super C65 mit einer Amplitude von 20 % dispergiert wurde. Es wurde zum einen die Schnellladefähigkeit und zum anderen die Hochstromfähigkeit untersucht (Abbildung 21). In beiden Versuchsreihen zeigen die Ergebnisse eine gewisse Streuung. Bei den Schnellladeversuchen nimmt die Streuung bei höherer C-Rate ab, jedoch weisen die Elektroden bei hohen C-Raten auch eine sehr niedrige Kapazität auf. Bei den Hochstromtests nimmt die Streuung zunächst bis zu einer C-Rate von 8 C ab und anschließend wieder zu. Allerdings liegt die Kapazität bei hohen C-Raten deutlich höher. Beispielhaft dargestellt sind in Abbildung 21 die Ergebnisse der Schnellladeversuche an sieben baugleichen Elektroden mit Super C65 als Leitfähigkeitsadditiv. Es zeigt sich insgesamt eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

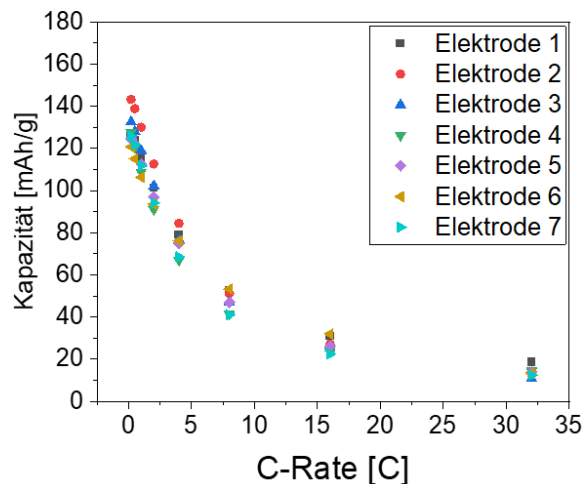


Abbildung 21: Kapazität beim Schnellladen von sieben baugleichen LTO-Anoden mit Super C 65 als Leitfähigkeitsadditiv in Abhängigkeit der C-Rate.

AP9: Charakterisierung der dispergierten Ruße: Konventionelle Verfahren

Einfluss der Ultraschallbehandlung auf Ebene der Brennstoffzellen-Elektrode: Es wurde eine hochintensive Ultraschallbehandlung durchgeführt (Dispergiervorgang gemäß AP 7; Intensität: 70 %) und der Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, den IEP und die Oberflächengruppen der CBs untersucht. Abbildung 22 zeigt den Vergleich zwischen unbehandelten („nativ“)

und "ultraschallbehandelten" CBs. Die elektrische Leitfähigkeit wurde durch die Ultraschallbehandlung nicht signifikant beeinflusst (a). In Bezug auf den IEP führte die Behandlung von XC72R und C65 zu einer Verschiebung des pH_{IEP} von 11 auf 6 bzw. 4, während KB300/600 keine Veränderung zeigten (b). Nach der intensiven Ultraschallbehandlung weisen CBs mit geringer (C65) bzw. mittlerer BET-Oberfläche (XC72R) eine saure Oberfläche auf, während CBs mit großer BET-Oberfläche und ausgeprägtem Porensystem ihre ursprünglich basische Oberfläche beibehielten. Diese pH_{IEP} -Verschiebung bei XC72R und C65 wurde vermutlich durch eine ausgeprägte Oxidation der leicht zugänglichen Partikeloberfläche und die Bildung saurer Sauerstoffgruppen durch freie Radikale während der Ultraschallbehandlung verursacht. Bei KB300 und KB600, die ein ausgeprägtes Porensystem aufweisen, konnten die Radikale aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer im Nanosekundenbereich (ca. 20 ns) diese große innere Oberfläche vermutlich nicht oxidieren. Zur weiteren Untersuchung dieser Hypothese wurde die Quantifizierung der sauren Sauerstoffgruppen mittels BT (Reaktionsbasis: NaHCO_3) durchgeführt (Abbildung 22 c).

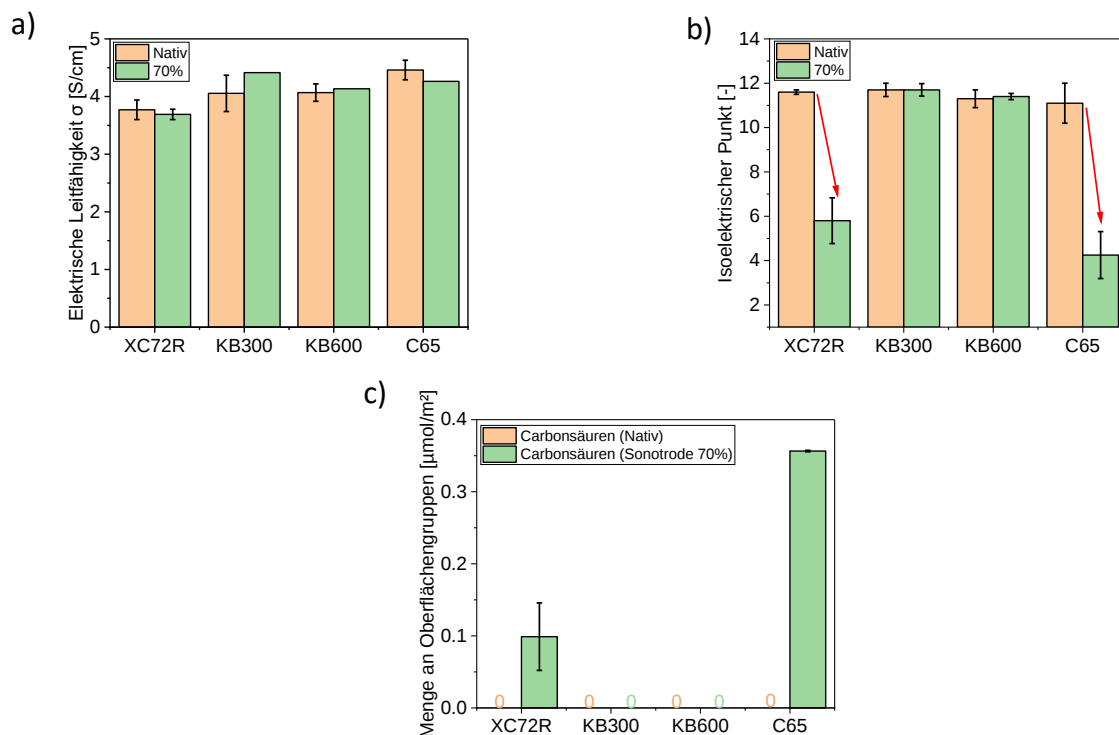


Abbildung 22 Auswirkung der Ultraschallbehandlung auf a) elektrische Leitfähigkeit, b) isoelektrischen Punkt und c) Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche.

Es zeigt sich, dass die hochintensive Ultraschallbehandlung zur Bildung saurer Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche von XC72R und C65 geführt hat, was vermutlich auf die Oberflächenoxidation durch Radikale zurückgeführt werden kann. Für KB300 und KB600 kann keine Oberflächenfunktionalisierung beobachtet werden, was gut mit den Beobachtungen der IEP-Messungen nach der hochintensiven Ultraschallbehandlung übereinstimmt. Um weitere mögliche Effekte der Ultraschallbehandlung zu untersuchen, wurden Raman-Spektroskopie-Messungen auch an ultraschallbehandelten Rußproben durchgeführt. Nach der Ultraschallbehandlung weisen die Raman-Spektren aller vier Ruße tendenziell eine etwas höhere Intensität

bei ca. 1500 cm^{-1} sowie eine Verbreiterung der D_1 -Bande auf, was auf eine leichte Steigerung des Anteils an amorphen Kohlenstoff sowie des ungeordneten Graphitgitters hinweist.

Einfluss der Ultraschallbehandlung auf Ebene der Batterie-Elektrode: Im nächsten Schritt wurde die von den Projektpartnern in AP 7 etablierte Dispergierroutine für die Herstellung von Batterieelektroden eingesetzt. Hierfür sollte zunächst die Dauer des Dispergiervorgangs von 5 Minuten beibehalten werden, aber der Einfluss unterschiedlicher Intensitäten des Energieeintrags auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden untersucht werden. Hierfür wurde die Rezeptur mit Super C 65 als Leitfähigkeitsadditiv ausgewählt, da eine Untersuchung mit allen fünf Rußen die Kapazität der Testgeräte überstiegen hätte. Alle Elektroden wurden mit der gleichen Zusammensetzung hergestellt und nach der Zugabe des Rußes 5 Minuten mit Ultraschall behandelt. Variiert wurde lediglich die Amplitude. Verwendet wurden 30, 40, 50, 60 und 70 % der maximal verfügbaren Amplitude. Untersucht wurden die Schnelllade- und Hochstromfähigkeit. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt. Es wurden jeweils drei Elektroden untersucht und die Standardabweichung ermittelt. Die höchste Kapazität beim Schnellladen haben die Elektroden, bei denen der Ruß mit einer Amplitude von 70 % dispergiert wurde und die niedrigste bei 40 %. Die Ergebnisse zeigen, dass durch einen höheren Energieeintrag bei der Dispergierung der Ruße die Performance der Elektroden verbessert wird. Des Weiteren wird aus den Ergebnissen ersichtlich, dass sich die Kapazität der Elektroden gleicher Bauart beim Laden etwas unterscheidet.

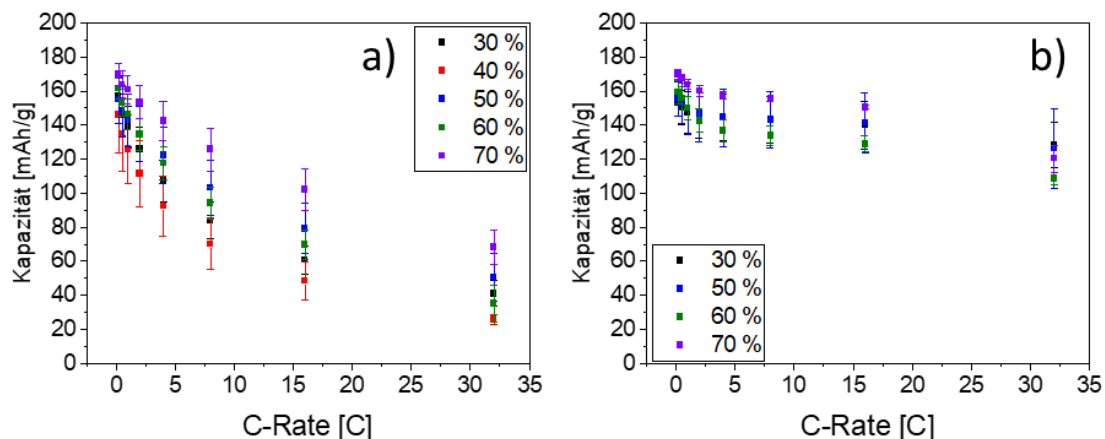


Abbildung 23: a) Schnellladen, b) Hochstromtests: Kapazität der LTO-Anoden bei verschiedenen Amplituden des Energieeintrages während des Dispergierprozess des Rußes Super C 65 in Abhängigkeit der C-Rate.

Im Anschluss an die Schnellladetests wurde die Hochstromfähigkeit der Elektroden untersucht. Die Ergebnisse der Hochstromtests sind in Abbildung 23b dargestellt. Bis zu einer C-Rate von 16 C liegt auch hier die Kapazität der Elektroden, bei denen der Ruß mit einer Amplitude von 70 % dispergiert wurde, am höchsten. Die Abweichungen gleicher Elektroden sind bei den Hochstromtests deutlich geringer. Ebenfalls ist erkennbar, dass mit steigendem Energieeintrag die Reproduzierbarkeit verbessert wird. Die Fehlerbalken werden mit steigendem Energieeintrag immer weiter verringert.

AP 10: Charakterisierung der dispergierten Ruße: Sedimentationsanalyse

Alle Ruße wurden hinsichtlich ihrer Stabilität in unterschiedlichen Lösemitteln analysiert. Hierfür wurden durch EMPI-PST entwickelte Stability Trajectories eingesetzt. Diese sind in der Abbildung 24 exemplarisch für Vulcan XC72R dargestellt.

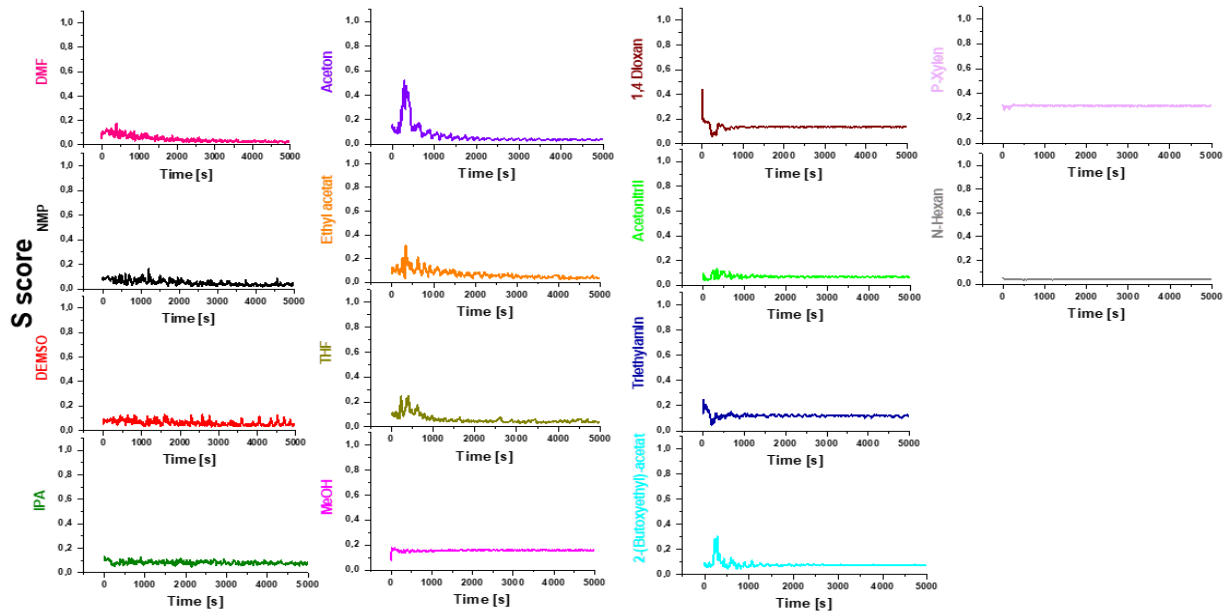


Abbildung 24: Stability Trajectories für Vulcan XC72R.

Die Ruße KB300 und XC72R und Super C65 sind in einer Machbarkeitsstudie mit dem LUMiSpoc® (LUM GmbH) untersucht worden. Das Einzelpartikel-Streulichtphotometer basiert auf der SPLS-Technologie® und ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung der Verteilung von Partikelgrößen und der Partikelanzahlkonzentration von Nano- und Mikropartikeln (Gesamtzahl und Anzahl in bestimmten Größenklassen) in Dispersionen und Emulsionen mit hoher Genauigkeit (www.LUMiSpoc.com). Die Single Particle Light-Scattering-Technologie® (SPLS) detektiert und analysiert das Licht, das von einzelnen Nano- und Mikropartikeln, die einen fokussierten Laserstrahl mit nicht-sphärischem Querschnitt durchlaufen, in verschiedene Richtungen gestreut wird. Die Vereinzelung der Partikel wird durch hydrodynamische Fokussierung in einer optischen Durchflusszelle erreicht.

Im Vergleich zu den Messungen der PGVen mit dem LUMiSizer (siehe AP3) liegen Unterschiede bei der Probenherstellung vor. Das Wasser / Ethanol-Gemisch wurde im Verhältnis 10 / 1 verwendet, der Anteil des Tensids Nonidet P40 war jedoch mit 0,05 % gleich groß. Die Herstellung der Dispersionen ist für die Messungen mit dem LUMiSpoc in drei Verdünnungsstufen erfolgt (finaler Feststoffgehalt 0,00002%). Dabei wurde nach den ersten beiden Verdünnungsstufen auch mit der Sonotrode (Branson SFX, Amplitude 20 %) für jeweils 5 Minuten ultraschallbehandelt, nach der dritten Stufe ist durch Schütteln von Hand gemischt worden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 und Tabelle 6 dargestellt. Der Partikelgrößenbereich <70 nm kann nicht genau analysiert werden, da er am Detektionslimit des Gerätes liegt. Es ist aber offensichtlich, dass ein wesentlicher Anteil der Partikelprobe in diesem Größenbereich liegt. Die Rußproben KB300 und XC72R zeigen darüber hinaus in der PGV Subpopulationen bei 200 nm und 400 nm, wobei die prozentualen Anteile dieser Partikelgrößen an der Gesamtpartikelanzahl bei der Rußprobe XC72R größer sind als bei der Rußprobe KB300 (Tabelle 6). Ketjenblack hingegen besitzt größere prozentuale Anteile an Partikeln von 400 nm bis 600 nm. C65 zeigt nahezu keine wirkliche Ansammlung in diesen Größenbereich.

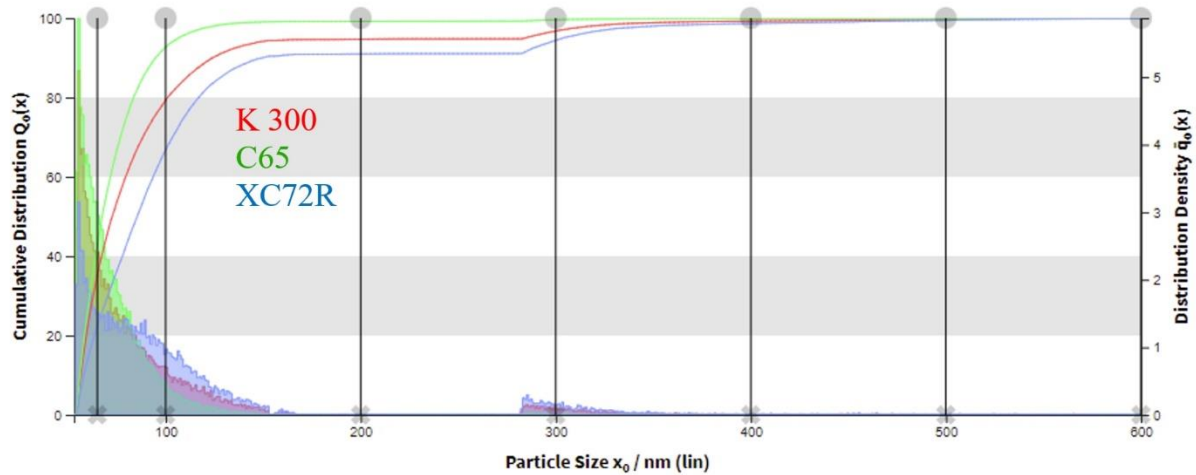


Abbildung 25: Darstellung der Partikelgrößenverteilung und der daraus resultierenden kumulativen Verteilung $Q_0(x)$ der gemessenen Streulichtintensitäten in Seitwärtsrichtung, berechnet nach Mie und $n_{405}=1.84+0,85i$.

Tabelle 6: Partikelkonzentrationen definierter Partikelgrößenbereiche (50-600 nm) der Mess-suspensionen K300, C65 und XC72R (0,00002% Feststoffmasse) (Mittelwerte von $n=3$ Messungen)

Partikelkonzentration / 10^6 ml^{-1}								
Ruß	(50-65) nm	(65-100) nm	(100-200) nm	(200-300) nm	(300-400) nm	(400-500) nm	(500-600) nm	Out of size range
K300	18,60	23,15	8,07	1,17	1,30	2,46	1,31	0,56
C65	29,93	35,67	4,85	0,29	0,21	0,04	0,03	0,74
XC72R	10,18	26,17	13,04	1,70	1,92	0,33	0,16	0,28

AP 11: Bewertung und Vergleich der Ergebnisse der dispergierten Ruße

Ziel von AP 11 war es, die in AP 9 und 10 ermittelten Daten zusammenzuführen und den Einfluss des Dispergierprozesses auf die physikochemischen Rußeigenschaften zu bewerten.

Oberflächenchemie/Funktionelle Gruppen:

- Die initiale Basizität der Ruß-Oberfläche kann signifikant durch erhöhte Ultraschall-Energiezufuhr während der Dispergierung reduziert werden.
 - Vermutung: Dies könnte auf eine Oxidation der Oberfläche und die Bildung von sauren Sauerstoffgruppen zurückzuführen sein, die durch radikalische Sauerstoffspezies oder H_2O_2 während des Dispergierprozesses entstehen.
- Der Effekt der Dispergierung auf die funktionellen Gruppen scheint zusätzlich von der Zugänglichkeit der Ruß-Oberfläche abzuhängen:
 - Ruße mit geringer bzw. mittlerer BET-Oberfläche und keinem oder nur geringfügigem Porensystem (C65 / XC72R): Hier wird ein Großteil der Partikeloberfläche während der (hochintensiven) Dispergierung oxidiert.
 - Ruße mit großer BET-Oberfläche und ausgeprägtem Porensystem (KB 300/600): Das Porensystem (innere Oberfläche) ist aufgrund der geringen Lebenszeit der reaktiven Spezies für diese vermutlich nicht zugänglich, daher hat

die hochintensive Dispergierung keinen signifikanten Einfluss auf die funktionellen Gruppen der Ruß-Oberfläche.

Partikelgrößenverteilung:

- Der Energieeintrag hat keinen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung.
 - Hochintensive Ultraschallbehandlung (70 %) ruft keine Zerkleinerung von Partikelaggregaten in Primärpartikel hervor (basierend auf DLS-Daten, siehe Zwischenbericht Nr. 1)

Schicht-Porosität:

- Hochintensive Ultraschallbehandlung hat keinen Einfluss auf die Schicht-Porosität.
 - Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da auch die Partikelgrößenverteilung durch die Ultraschallbehandlung nicht verändert wird (basierend auf PLMZ-Daten, siehe Zwischenbericht Nr. 1)

Elektrische Leitfähigkeit:

- Hochintensive Ultraschallbehandlung hat keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit.
 - Die während der Sonolyse gebildeten reaktiven Spezies oxidieren zwar die Ruß-Oberfläche (was sich auf den pH_{IEP} auswirkt), beeinflussen jedoch nicht das Bulk-Material, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der Partikel unverändert bleibt.

Batterieelektroden:

- Ein Vergleich zwischen Abbildung 5b und Tabelle 1 zeigt eine Korrelation zwischen der Viskosität der Elektrodenpaste mit der Oberfläche der jeweiligen Carbon Blacks. Bei größerer Oberfläche der CB ist auch die Viskosität der Elektrodenpaste höher.
- Die Ergebnisse zeigen einen direkten Zusammenhang zwischen der elektrochemischen Performance und der Aktivmassenbeladung der Elektroden. Bei höherer Aktivmassenbeladung sinkt die Performance. Dies liegt an den längeren Wegen der Elektroden zum Stromabnehmer und dem längeren Weg der Ionen durch das poröse Netzwerk der Elektrodenstruktur.
- Die Oberfläche der CB hat demzufolge einen direkten Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Elektrodenpaste und diese haben einen Einfluss auf die Beladung der Elektroden, bzw. der Schichtdicke nach der Trocknung.
- Durch eine Erhöhung der Amplitude beim Dispergiervorgang, d.h. einer Erhöhung des Energieeintrages, kann eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit erreicht werden. Bei niedrigen Energieeinträgen (z.B. 20 % Amplitude) ist dies nicht der Fall.

Abschließend listet Tabelle 7 die mittels der final festgelegten Dispergierprozedur mit intensiver Eiswasserkühlung bestimmten Hansenparameter der vier Ruße, zusammen mit den eingesetzten Sondenlösemitteln und Ausreißern. Diese stimmen nicht nur sehr gut mit den Erwartungen in Abgleich mit den konventionellen Messverfahren überein, sondern lassen sich auch mit Verfahren zur Bestimmung von Hansenparametern die auf Partikelgrößenverteilungen basieren reproduzieren [5].

Tabelle 7: Zusammenfassung der HSP-Werte

	Hansen Parameters			
	[MPa ^{1/2}]			
	Disperse Interaktion δ_D	Polare Interaktion δ_P	Wasserstoffbrücken- bindungen δ_H	Radius der Kugel
C65	17.1	9.2	12	6
XC72R	17	10.7	12.3	6.7
KB300	17.9	9.4	11.5	7.3
KB600	17.1	8.4	10.7	5.4

AP 12: Gezielte Modifikation von Rußen durch Dispergierprozesse

Ziel von AP12 war es, basierend auf den Ergebnissen aus AP11, neue Ruße gezielt zu modifizieren. In AP 9 wurde festgestellt, dass eine gezielte Oberflächenmodifikation von Rußen ohne ausgeprägtes Porensystem durch einen hochintensiven Dispergierprozess (in Abhängigkeit von der Partikelmorphologie) grundsätzlich möglich ist, wobei eine signifikante Oxidation der Rußoberfläche und Ausbildung azidischer Oberflächengruppen auftritt. Darüber hinaus konnte mittels Raman-Spektroskopie nach Ultraschallbehandlung bei allen untersuchten Rußen eine Erhöhung des amorphen Anteils beobachtet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung betonen die Möglichkeit, die Oberflächeneigenschaften von Rußmaterialien gezielt zu verändern und anzupassen, indem der Dispergierprozess und die Intensität der Ultraschallbehandlung gesteuert werden. Diese Erkenntnisse könnten sich bspw. bei der Funktionalisierung von CB mit Pt im Rahmen der Adsorption von Pt-Präkursoren als nützlich erweisen (was jedoch nicht Gegenstand der Forschung innerhalb dieses Projektes war).

Darüber hinaus wurden zwei Methoden für die Dispergierung der Ruße eingesetzt: Behandlung im Ultraschallbad und mit der Sonotrode (Abbildung 26).



Abbildung 26: Wirkprinzip der eingesetzten Ultraschallgeräte: Ultraschallbad (links) und Sonotrode (rechts).

Die Geräte haben unterschiedliche Wirkungsprinzipien: das Ultraschallbad erzeugt mehrere aktive Zonen in der Flüssigkeit, wohingegen die Sonotrode nur eine bewirkt. Energieeinträge sind ebenfalls unterschiedlich. Der Energieeintrag der Sonotrode beträgt ca. das Zehnfache von dem Energieeintrag des Ultraschallbades. Dies ist mittels Kalkulation der dissipierten akustischen Energie kalorimetrisch bestimmt worden.

Zwischenfazit zum Energieeintrag: Der Einfluss des Energieeintrags auf die Dispergier- und Rußeigenschaften ist qualitativ aufgeklärt worden. Wie bereits in AP7 beschrieben, bringt das Ultraschallbad geringere akustische Energie in das beschallte System als die Sonotrode [1, 3]ein. Dies ist kalorimetrisch für den für das NoRu-Projekt eingesetzten Versuchsaufbau (Flüssigkeit in der Falcon-Tube) überprüft worden. 5 g Leitungswasser in Falcon-Tube ist mit Ultraschall behandelt worden. Dafür sind Ultraschallbad und Sonotrode jeweils 5 min lang eingesetzt worden (Abbildung 27). Die Kalkulation der dissipierten akustischen Energie bei der Beschallung von 5 g Wasser in der Falcon-Tube hat folgende Werte ergeben: Sonotrode - 435 J/cm³, Ultraschallbad - 52 J/cm³.

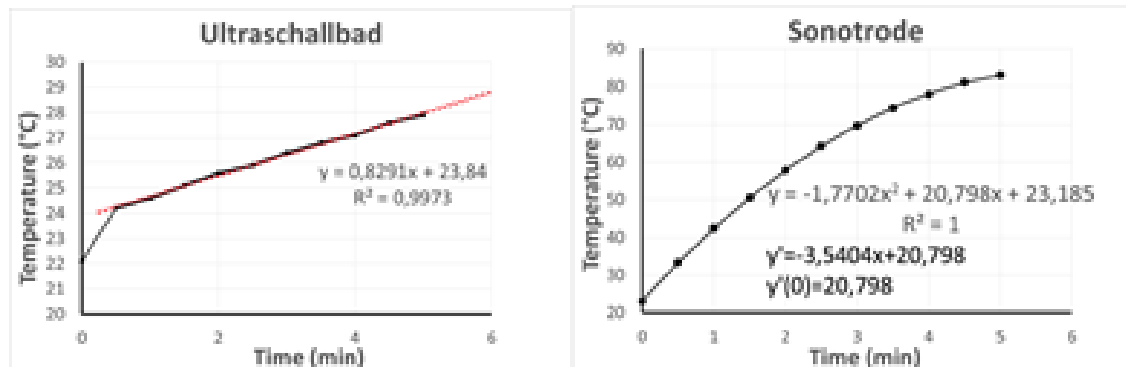


Abbildung 27: Zeitabhängigkeit der Temperatur für 5 g Wasser in Falcon-Tube bei Ultraschallbeschallung mittels Ultraschallbad (links) und Sonotrode (rechts).

Die Behandlung der Rußsuspensionen mit Ultraschallquellen mit zwei unterschiedlichen Energieeinträgen wurde auf mögliche Differenzen der Hansenparameter für jede Rußsorte experimentell untersucht. Die Ergebnisse der beiden Beschallungsverfahren sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Kalkulation der Hansenparameter erfolgte nach der RST-Methode. Die Ultraschallbad- und Sonotrodenwerte für die unterschiedlichen Rußarten stimmen für den D-Parameter weitgehend miteinander überein. P- und H-Werte ergaben jedoch Unterschiede. Der P-Wert von dem Ruß XC72R ist stark von der Dispergierungsmethode abhängig. Nach der Behandlung durch das Ultraschallbad wurde ein doppelt so hoher P-Wert als nach der Behandlung durch die Sonotrode gemessen. Des Weiteren ist der H-Wert für den Ruß Super C65 nach der Behandlung im Ultraschallbad näherungsweise gleich Null und unterscheidet sich stark von dem entsprechenden Wert gemessen nach der Behandlung mit Sonotrode.

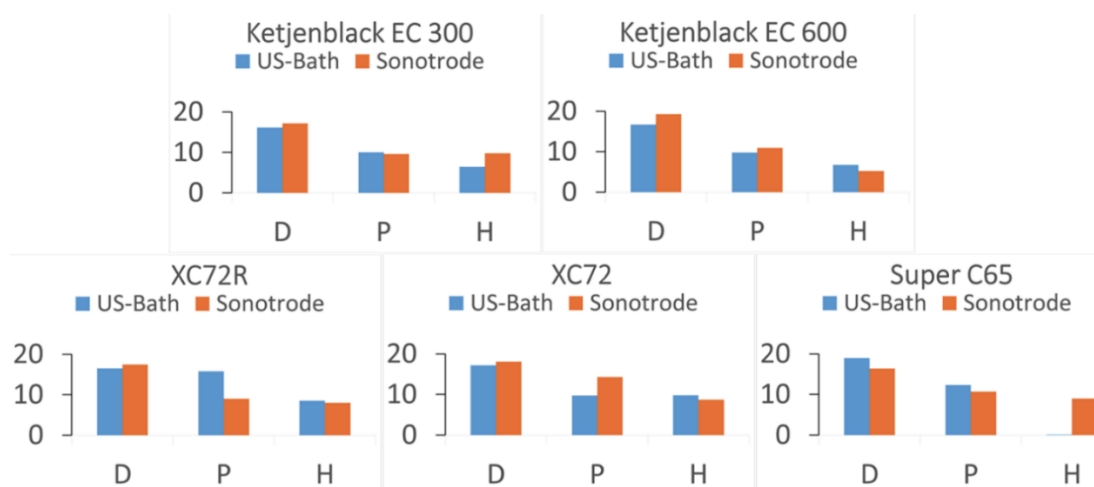


Abbildung 28: Einfluss des Energieeintrages auf die Hansenparameter D, P und H für die untersuchten Ruße.

Wie später in AP 16 beschrieben, wurde jedoch festgestellt, dass die Ultraschall-basierte Oberflächenmodifikation entweder keine Auswirkung (*High Surface C-Träger*) oder eine deutliche Leistungsreduktion hervorruft (*Medium Surface C-Träger*). Aus diesem Grund wurde die in AP 12 vorgesehene, gezielte Oberflächenmodifikation von neuen Rußen assoziierter Partner nicht weiterverfolgt.

Meilenstein MS1

Zwei DispergierROUTINEN, welche die Ultraschallbad- sowie Sonotrodenbehandlung beinhalten, sind in enger Abstimmung aller Partner entwickelt und in Form einer Standardarbeitsanweisung dokumentiert worden. Die Standardarbeitsanweisung zur Dispergierung technischer Ruße (s. angehängte Datei MS1-SOP.pdf, Anlage 3) ist Bestandteil des Normentwurfs „KCC-Carbon Black Materials-Quantification of Hansen Parameters to Characterize Surface Properties“, der im IEC TC113 WG11 als NWI angenommen wurde.

AP 13: Auswahl platinierter Ruße

Für die weiteren Untersuchung wurden vier Referenz-Katalysatoren (Pt/C) ausgewählt, darunter drei kommerziell erhältliche und ein selbsthergestellter Katalysator:

1. Tanaka, medium surface, Pt/C(XC72R), 40 wt%
2. Heraeus, Pt/MSAC (Medium Surface Area Carbon), 40 wt%
3. Heraeus, high surface, Pt/HSAC (High Surface Area Carbon), 40 wt%
4. UDE (AG Reichenberger), medium surface, Pt/XC72R, 40 wt%

Durch Auswahl dieser Katalysatoren wurden sowohl verschiedene rußbasierte Trägersysteme (XC72R/KB 300), als auch verschiedene Hersteller bzw. Herstellungsansätze abgedeckt.

AP 14: Charakterisierung platinierter Ruße: konventionelle Verfahren

Abbildung 29a zeigt die elektrische Leitfähigkeit, den IEP und die funktionellen Oberflächengruppen verschiedener Katalysatoren. Der Tanaka-Katalysator (Pt/XC72R) zeigt im Vergleich zu den Heraeus-Katalysatoren (MSCAC und HSAC) sowie dem selbst hergestellten Katalysator (UDE; Pt/unbehandelter XC72R) eine geringere Leitfähigkeit. Dies könnte auf die oxidative Vorbehandlung des Tanaka-Katalysators zurückzuführen sein, wie in der Literatur beschrieben. Die pH_{IEP} -Untersuchungen zeigen, dass Pt/C-Katalysatoren im Allgemeinen saurere Oberflächen haben, was auf die saure Natur von Pt-Nanopartikeln (Pt-NP UDE) zurückzuführen ist. Pt/MSAC, Pt/HSAC und der selbst hergestellte Pt/XC72R-Katalysator haben ähnliche pH_{IEP} -Werte um etwa 6. Der Tanaka-Katalysator hat eine saurere Oberfläche, was die Hypothese einer oxidativen Vorbehandlung unterstützt. Abbildung 29c zeigt die Quantifizierung der sauren Gruppen mit NaHCO_3 . Der Tanaka-Katalysator zeigt eine erhöhte Menge an sauren Oberflächengruppen, was die Annahme einer oxidativen Vorbehandlung stützt.

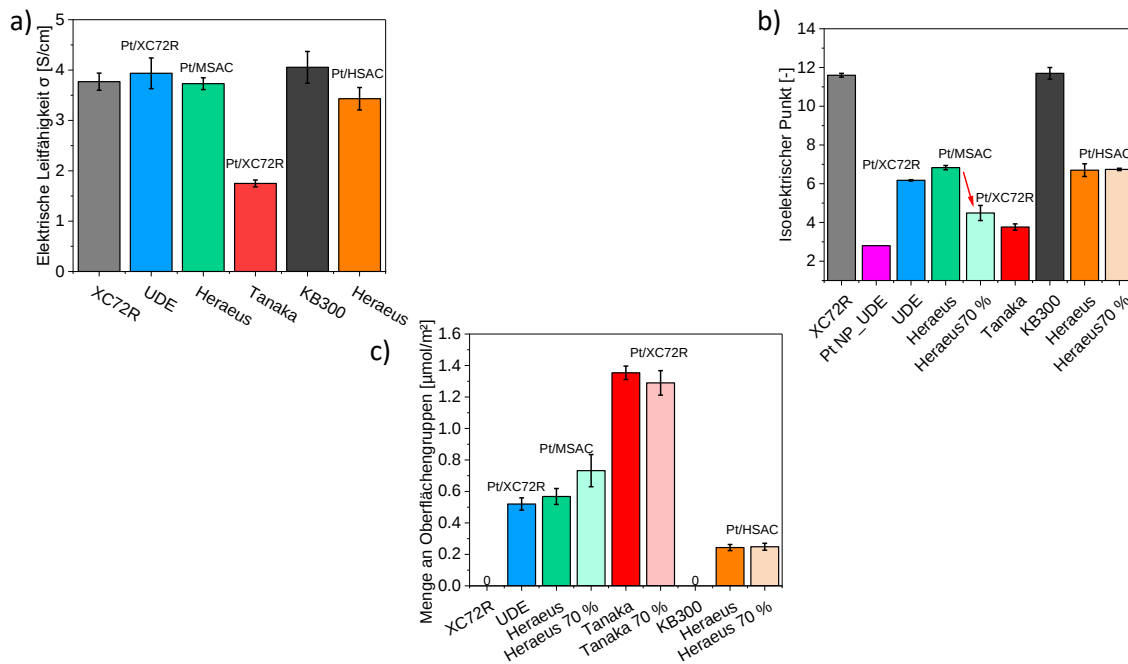


Abbildung 29: Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften der Pt/C-Katalysatoren, vor und nach Ultraschallbehandlung. a) Elektrische Leitfähigkeit, b) isoelektrischer Punkt und c) Quantifizierung der sauren Gruppen auf der Oberfläche

Abbildung 29 verdeutlicht ebenfalls den Einfluss der Hochintensitäts-Ultraschallbehandlung („70 %“) auf die Katalysatoren. Bei Pt/MSAC liegt eine pH_{IEP} -Verschiebung von 6 auf etwa 4 vor, was auf eine saurere Oberfläche nach intensiver Ultraschallbehandlung hinweist (Oberflächenoxidation durch Radikale). Dies deckt sich mit der Zunahme saurer Oberflächengruppen bei Pt/MSAC nach der Hochintensitäts-Ultraschallbehandlung (c). Analog zu Rußen mit geringer bzw. mittlerer Oberfläche (AP 9) wird ebenfalls Pt/MSAC (mit einem *medium surface* C-Träger) durch die Hochintensitäts-Ultraschallbehandlung oxidiert. Eine Oxidation im Rahmen der Ultraschallbehandlung des Tanaka-Katalysators konnte anhand von BT- und pH_{IEP} -Untersuchungen hingegen nicht beobachtet werden, vermutlich da die oxidationsanfälligen Oberflächenbereiche bereits bei der Vorbehandlung komplett oxidiert wurden. Bei dem Pt/C-Katalysator mit einem *high surface* C-Träger (Pt/HSAC) führt die Hochintensitäts-Ultraschallbehandlung zu keiner Verschiebung des pH_{IEP} und keiner Steigerung des Anteils an sauren Oberflächengruppen. Dies deckt sich mit dem Verhalten von KB 300 und KB 600 im Rahmen der Ultraschallbehandlung (siehe AP 9).

Die nachfolgende Schichtcharakterisierung wurde durch die LUM durchgeführt. Die mit Hilfe des LUMiFrac (CAT-Technology) durch LUM untersuchten Schichten bestehen aus einem kommerziellen Katalysator (Fa. Tanaka), dispergiert zusammen mit dem protonischen leitfähigen Polymer in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch. Es wurden drei Dispersionen mit unterschiedlichen Energieeinträgen (Sonotrode) mit einer Amplitude von 10, 40 und 70% hergestellt. Das Verhältnis Polymer zu Kohlenstoff in der Dispersion betrug 0,9. Die Beschichtung des Substrates (Teflon) erfolgte mittels Ultraschallsprühbeschichtung. Die Haftfestigkeiten der oben beschriebenen Proben (Abbildung 30) sind erwartungsgemäß ähnlich, da die Bruchbilder (Abbildung 31) sich kaum unterscheiden. In allen drei Fällen ist der Adhäsionsbruch zwischen Rußschicht und Substrat zu beobachten.

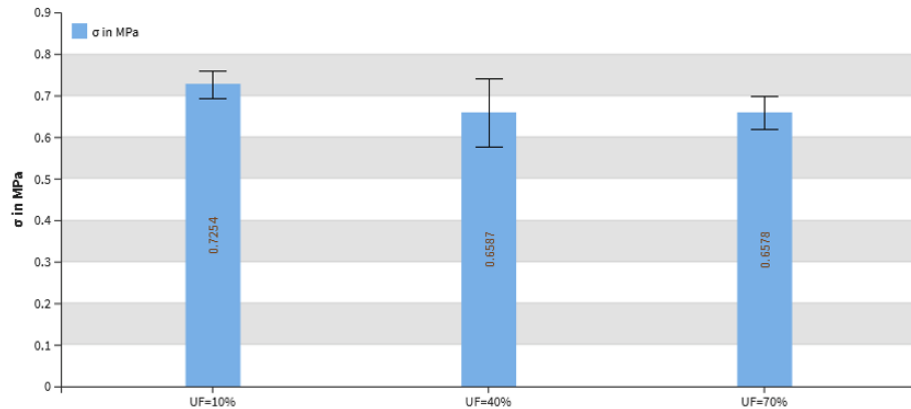


Abbildung 30: Die Haftfestigkeiten der mit unterschiedlichen Amplituden behandelten Proben

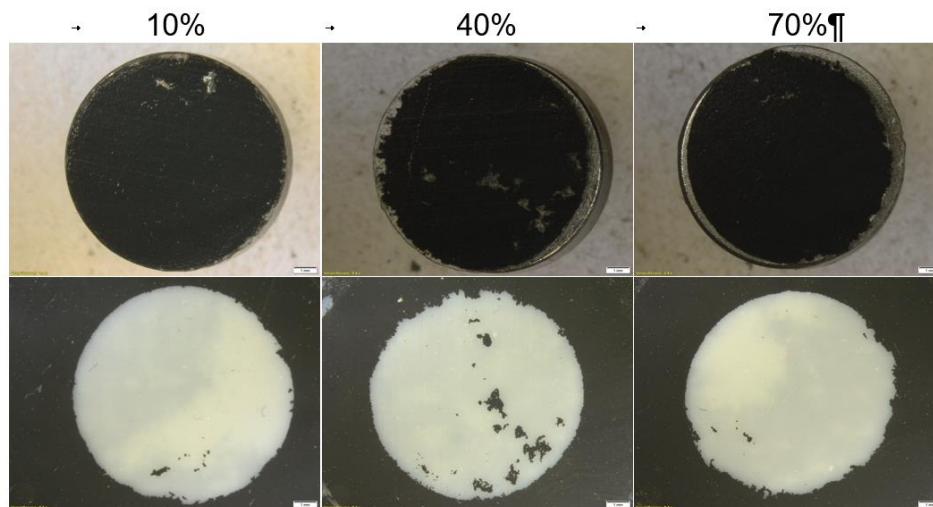


Abbildung 31: Typische Bruchbilder der Schichten präpariert von den Suspensionen, die jeweils bei den Amplituden 10, 40 und 70% behandelt worden sind. Oben Adapter, unten Probe.

AP 15: Charakterisierung platinierter Ruße: Sedimentationsanalyse

Dispergierbarkeit und Stabilität: Die platinieren Ruße (MSAC, HSAC und Pt/XC72R) wurden hinsichtlich ihres Sedimentationsverhaltens in unterschiedlichen Lösemitteln analysiert. Hierbei wurde eine reduzierte Lösemittelliste verwendet, die den kompletten Hansenraum abdeckt. Die Auswertung erfolgt entsprechend der im Projekt entwickelten Vorgehensweise (s.a. Meilenstein 1 und Anlage PWI). Bei den auf Pt/XC72R basierenden platinieren Rußen wurde ein weiterer, von einem Partnerinstitut an der UDE (Technische Chemie, AG Barcikowski) hergestellter Katalysator verwendet. Der Platingehalt betrug hier ebenfalls 40 Gew. %. Die IE-Verläufe der platinieren Ruße wurden anschließend mit den Ergebnissen der Ruße ohne Platin verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 zusammengefasst.

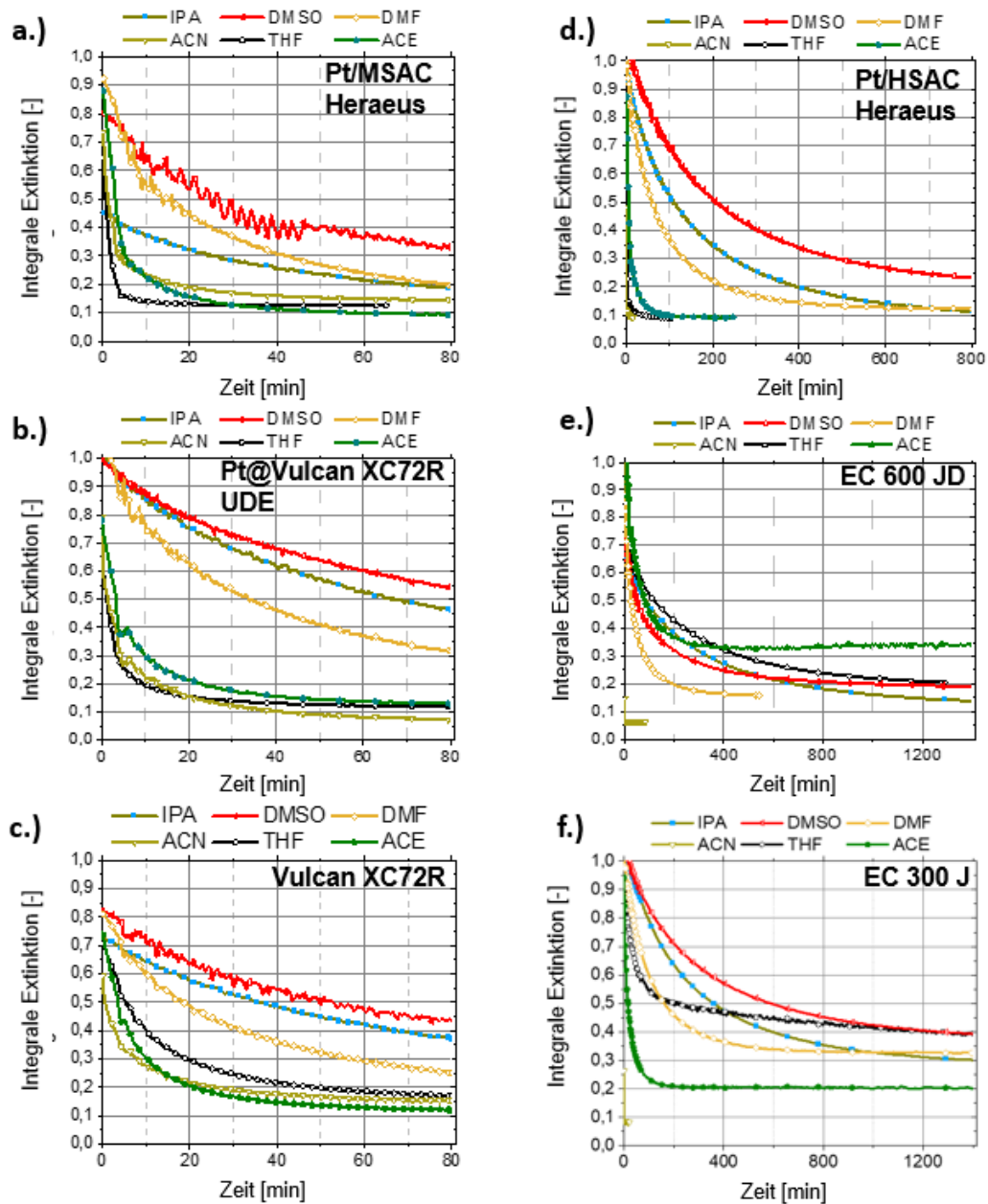


Abbildung 32: IE-Verläufe der platinieren Ruße in unterschiedlichen Lösemitteln. a) Pt/MSAC Heraeus (Kommerzieller medium surface Katalysator); b) Pt/Vulcan XC72R UDE (an der UDE hergestellter medium surface Katalysator); c) Trägermaterial Vulcan XC72R; d) Pt/HSAC Heraeus (Kommerzieller high surface Katalysator); e) Trägermaterial EC 600 JD; f) Trägermaterial EC 300 J.

Abbildung 32 (a-c) zeigt, dass die Sedimentationsverläufe des kommerziellen Pt/MSAC und des Pt/Vulcan XC72R UDE mit denen des ungeträgerten Carbon Blacks Vulcan XC72R korrelieren. Alle drei Systeme zeigen ähnliche Sedimentationsverläufe, zudem sind die beiden Katalysatoren und das Trägermaterial in den Lösemitteln IPA, DMF und DMSO stabil und in THF, ACN und ACE instabil. Bei dem high surface (Pt/HSAC) Katalysator korrelieren die Sedimentationsverläufe am ehesten mit dem des reinen KB 300 (Abbildung 32 d, f). Nur THF zeigt ein stark beschleunigtes Sedimentationsverhalten. Vermutlich lässt sich dies auf eine besondere Wechselwirkung mit Platin zurückführen, welche zusätzlich in deutlich geringerem Ausmaß auch bei dem Sondenlösemittel ACE zu beobachten ist. Insgesamt wirkt sich die gesteigerte Wechselwirkung mit Platin negativ auf das Sedimentationsverhalten und folglich auf die Stabilität der jeweiligen Dispersionen aus.

Partikelgrößenverteilungen: Über die Sedimentationsstabilitäten hinaus wurden auch die PGVen der platinieren Ruße gemäß AP3 bestimmt. Im Falle der platinieren Ruße müssen allerdings einige Systemparameter neu betrachtet werden. Das sind in erster Linie die Dichte und der Brechungsindex des Katalysatormaterials, welche als Berechnungsgrundlage für Partikelgrößen anhand der Wechselwirkung mit Licht im Zuge des Absetzverhaltens in der Zentrifuge dienen. Der Grund dafür besteht darin, dass der Pt-Gehalt der untersuchten Ruße 40 Gew.-% beträgt und sich diese Werte somit deutlich von denen der reinen Carbon Blacks unterscheiden können. Bei der Dichtekalkulation wird von der Dichte des Rußes $1,8 \text{ g/cm}^3$ und der Dichte des Platins $21,5 \text{ g/cm}^3$ ausgegangen. Da der Pt-Gehalt bekannt ist, lassen sich die partiellen Volumina von Carbon Black und Platin pro 1 Gramm Gemisch abschätzen ($0,33$ und $0,02 \text{ cm}^3$). Anhand der kalkulierten Summe der partiellen Volumina in 1 Gramm der Substanz ($0,35 \text{ cm}^3$) ist die Dichte von $2,8 \text{ g/cm}^3$ ermittelt worden. Für die Brechungsindices der platinieren Ruße (medium surface: Pt/MSAC und high surface: Pt/HSAC) wurden als Näherungswerte die Daten der reinen Ruße eingesetzt ($n=1,84+0,85i$). Die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass der generelle Trend kleinerer Partikelgrößen bei den high surface Carbon Blacks ebenfalls bei den platinieren Rußen beibehalten wird. Die Platinierung wirkt sich somit, wie zu erwarten, nicht erheblich auf die Partikelgrößen der nun geträgerten Carbon Blacks aus.

Tabelle 8: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung für die platinieren Ruße Pt/HSAC (high surface) und Pt/MSAC (medium surface) von Heraeus.

Probenname	Median in nm	Harmonischer Mittelwert	StdAbw. in nm	Spannweite (x90-x10)/x50	Mittlere RZB in g	10% ≤ in nm	16% ≤ in nm	50% ≤ in nm	84% ≤ in nm	90% ≤ in nm	M/W Median
C700	71,68	70,42	76,81	0,9452	2.122	50,21	54,5	71,68	102	118	
C700	71,89	68,79	59,02	0,9442	2.118	46,88	50,91	71,89	101,2	114,8	
C700	71,69	70,6	66,27	0,894	2.120	50,5	54,54	71,69	99,56	114,6	
C700	72,08	71,92	70,48	0,9464	2.119	51,96	55,3	72,08	101,6	120,2	72
C240	117,6	103,4	84,52	1,508	2.109	58,95	70,11	117,6	177	236,3	
C240	119,2	103,2	76,13	1,394	2.113	60,53	71,3	119,2	179,4	226,7	
C240	119	102,7	75,36	1,339	2.113	60,47	70,21	119	176,9	219,8	119

Quantitative Haftfestigkeit mittels CAT-Technologie: Eine wesentliche Rolle für die Funktion der Brennstoffzelle spielt die Adhäsion von Katalysatorschichten an Elektrolytmembranen. Als Elektrolytmembranen werden Polymermaterialien eingesetzt (PFSA und PTFE als Trägermaterial einer Produktvorstufe). Die Haftfestigkeiten der Pt/C an beiden Polymeren wurden mittels CAT-Technologie eingehend untersucht. Die Haftfestigkeitsmessungen der Pt/C an PTFE: 6 Probengruppen wurden untersucht (Abbildung 33). Die ermittelte mittlere Haftfestigkeit betrug für alle Proben ca. $0,7 \text{ MPa}$. Es wurde folgendes Bruchverhalten beobachtet: Adhäsionsbruch zwischen PTFE und der Schicht (Prüfkörper TK2-3, Prüfstempel links oben, Probe links unten) sowie kombinierter Adhäsionsbruch zwischen PTFE und Schicht sowie Schichtoberfläche und dem Klebeband, der auf dem Adapter fixiert wurde (Prüfkörper TK8-1, Prüfstempel rechts oben, Probe rechts unten).

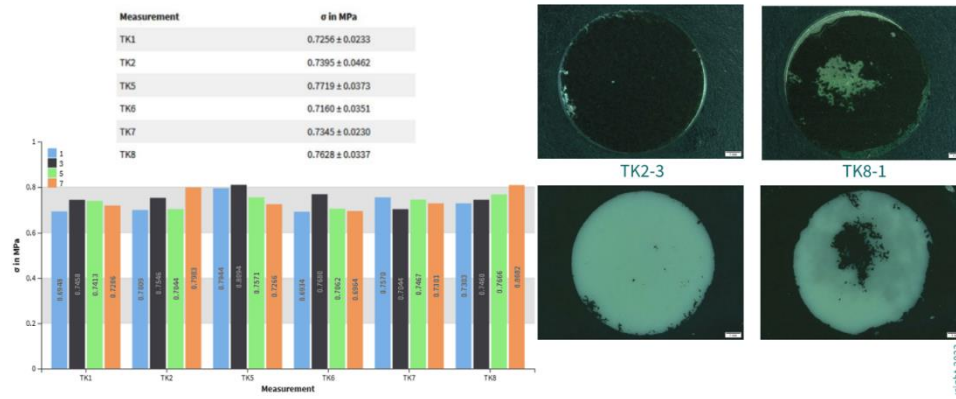


Abbildung 33: Haftfestigkeitsmessungen von Pt/HSAC an PTFE-Substraten.

Identische Probenpräparation und gleiche Messparameter wurden für das System Pt/C an PFSA-Folien eingesetzt. Als Pt/C wurde Pt/HSAC gewählt. Die Ergebnisse bzgl. der Haftfestigkeiten sind in beiden Fällen recht ähnlich: die mittlere Haftfestigkeit betrug ca. 0,7 MPa. Im Unterschied zur Abbildung 33 weisen die Bruchbilder in der Abbildung 34 zum größten Teil Kohäsionsbruch auf. Das heißt, die Festigkeit von ca. 0,7 MPa für PTFE entspricht zum größten Teil dem Adhäsionsbruch, während die Festigkeit von 0,7 MPa für PFSA im Wesentlichen dem Kohäsionsbruch zugeschrieben werden kann.

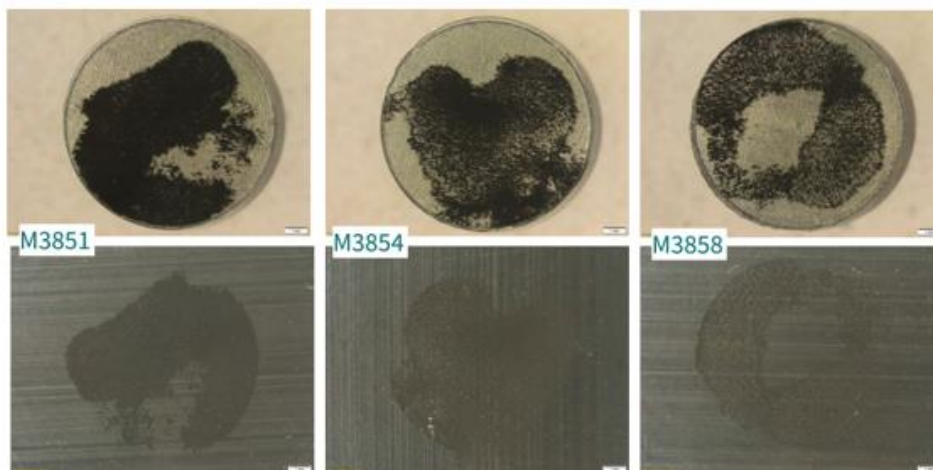


Abbildung 34: Bruchbilder von Pt/HSAC auf PFSA-Folien

AP 16: Platinierte Ruße auf Elektrodenoberfläche

Abbildung 35 zeigt die Polarisationskurven (a) sowie die Stromdichte bei 0,6 V (b) der Katalysatoren, welche mit Ultraschallintensitäten von 10 % bzw. 70 % dispergiert wurden. Es ist zu beobachten, dass Pt/XC72R von Tanaka im Vergleich zu Pt/MSAC und Pt/HSAC durchweg eine schlechtere Leistung zeigt. Mehrere Faktoren könnten zu diesem Unterschied beitragen, darunter die geringere elektrische Leitfähigkeit des Katalysators oder eine verschlechterte Adsorption des Ionomers auf der oxidischeren (hydrophileren) Katalysatoroberfläche. Letzteres kann vermutet werden, da die Ionomeradsorption durch spontane Physisorption erfolgt, bei der das hydrophobe Rückgrat an der hydrophoben Oberfläche des Kohlenstoffs adsorbiert und die hydrophilen Seitenketten mit sulfonischen Säuregruppen an der Oberfläche der Pt-Nanopartikel haften. Dieses Phänomen wird als Ionomer-Vergiftung bezeichnet und könnte eine Rolle bei den beobachteten Leistungsunterschieden spielen. Weiterhin kann die oxidische Oberfläche des Tanaka-Katalysators (siehe AP 14) zu einem verschlechterten H₂O-Management im Bereich hoher Stromdichten führen (verminderter Abtransport von H₂O).

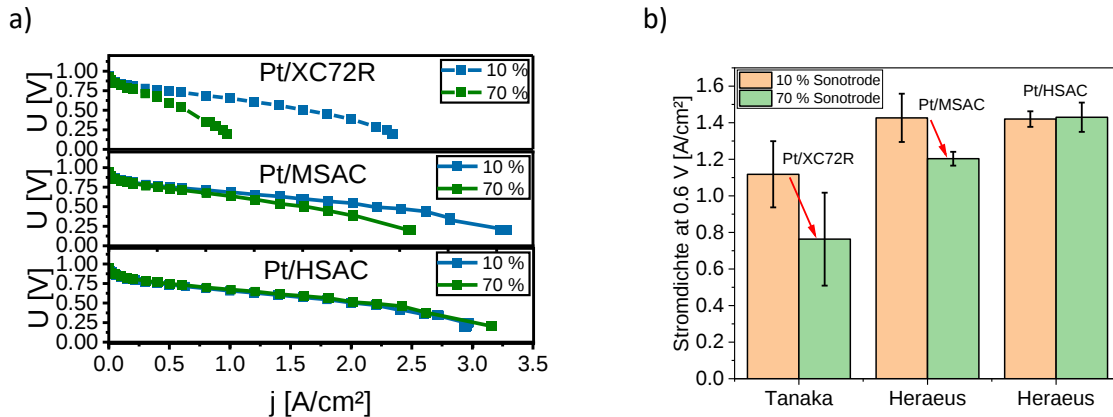


Abbildung 35 a) Polarisationskurven der untersuchten Pt/C-Katalysatoren. b) Stromdichte @ 0,6 V, was dem typischen Betriebspunkt entspricht.

Des Weiteren zeigt sich, dass eine deutliche Steigerung der Ultraschallintensität (von 10 auf 70 %) während des Dispergierprozesses bei den *Medium Surface* Pt/C-Katalysatoren (Heraeus MSAC; Tanaka Pt/XC72R) eine signifikante Verringerung der PEMFC-Leistung hervorruft. Mögliche Gründe hierfür sind die Oxidation der Rußoberfläche, was zu einer reduzierten Wechselwirkung zwischen Ionomer und Ruß, einer erhöhten Hydrophilie der Rußoberfläche innerhalb der Katalysatorschicht (verschlechtertes H_2O -Management) und einer begünstigten Elektrooxidation (Korrosion) führen kann. Darüber hinaus zeigte sich, dass die intensive Ultraschallbehandlung ebenfalls zu einer Ablösung der Pt-Nanopartikel von der Rußoberfläche führt, wobei die Steigerung der Ultraschallintensitäten von 10 % und 70 % eine Reduktion der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) um 18 % hervorruft. Des Weiteren deuten Erkenntnisse aus Raman-Untersuchungen darauf hin, dass die Ultraschallbehandlung amorphen Kohlenstoff erzeugt. Dies könnte sich ebenfalls negativ auf die PEMFC-Leistung auswirken, da amorpher Kohlenstoff anfälliger für Kohlenstoffkorrosion ist [6]. Im Gegensatz dazu hat eine Steigerung der Ultraschallintensität beim *High Surface* Pt/C-Katalysator (Pt/HSAC) keine Auswirkung auf die PEMFC-Leistung, was im Einklang mit den unveränderten Oberflächeneigenschaften des Katalysators (AP 14) und der *High Surface*-Ruße (AP 9) im Rahmen der Ultraschallbehandlung steht.

Somit wurde festgestellt, dass eine hoch-intensive Ultraschallbehandlung entweder keine Auswirkung (*High Surface* Pt/C-Katalysator) oder einen signifikanten Performanceverlust (*Medium Surface* Pt/C-Katalysator) zur Folge hat. Eine gezielte Modifikation von Pt/C-Katalysator mittels hoch-intensiver Ultraschallbehandlung zwecks Leistungsverbesserung erwies sich im Rahmen der Untersuchungen folglich als nicht zielführend.

AP 17: Identifizierung der verantwortlichen Normungsorganisation

Es wurden unterschiedliche Normungsgremien eruiert. Prinzipiell wäre eine Einbringung des Standardisierungsvorhabens in das ISO TC 24 (Partikelcharakterisierung), das ISO TC 256 (Pigmente und Füllstoffe) sowie die Kommission K141 Nanotechnologie der Deutschen Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE möglich. Erste Kontaktaufnahmen und Diskussionen erfolgten. Die Entscheidung fiel auf die DKE/K141, da sich das TC 24 in erster Linie mit Messverfahren an sich und das TC 256 bisher mit Teilchen im Sub- und Mikrometerbereich beschäftigen. Im Gegensatz dazu beschäftigt sich die WG 11 „Nano-enabled energy storage“ (Deutsches Spiegelkomitee K141) des IEC TC113 „Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systems“ insbesondere mit nanoskaligen und submikroskaligen Teilchen (Rußapplikationsgebiet für Batterien/Katalysatoren). Das Projekt wurde im Spiegelkomitee DKE/K141 vorgestellt und positiv aufgenommen.

Im Anschluss erfolgte die Vorstellung des Projekts in der WG 11 des TC 113 und wurde dort ebenfalls diskutiert.

AP 18: Positionspapier und preliminary new working

Von der WG11 des TC 113 wurde ein PWI (Preliminary Working Item) für den Normungsvorschlag unter PWI 62607-x-y: „KCC-Carbon Black Materials-Quantification of Hansen Parameters to Characterize Surface Properties“ eingerichtet. Die Qualität des Endproduktes soll für Rußmaterialien, die bei der Produktion von Energiespeichern eingesetzt werden, durch die Bestimmung der Hansen-Dispersionsparameter HDP beurteilt werden.

AP 19: Committee draft

Es wurde ein CD-Entwurf im Template des IEC erarbeitet und im nationalen Gremium (DKE/K141) zur Kommentierung vorgestellt. Der Titel des Dokuments lautet: PWI 62607-x-y: „KCC-Carbon Black Materials-Quantification of Hansen Parameters to Characterize Surface Properties“.

Der Scope des Entwurfs lautet:

„Dieser Teil der IEC 62607 legt ein quantitatives Verfahren zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften und der Dispergierbarkeit von relevanten Carbon Black (CB)-Materialien fest, dass auf der automatischen Quantifizierung des Sedimentationsverhaltens bei Schwerkraft oder beschleunigter Zentrifugalkraft beruht. Die ermittelte Sedimentationszeit oder -geschwindigkeit des in verschiedenen Flüssigkeiten (Lösemitteln) dispergierten CB-Quellpulvers mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern (HSP) wird bewertet. Auf der Grundlage dieser Daten werden die KCC-Hansen-Dispergierbarkeitsparameter (HDP), die die Partikeloberflächenparameter (physikalisch-chemische Oberflächeneigenschaften) der CB-Partikel charakterisieren, mit Hilfe von Softwaretools, z. B. HSPiP geschätzt. Die Methode kann insbesondere zur Vorhersage und Auswahl von anwendungsabhängigen Flüssigkeiten/Lösungsmitteln und Mischungen für die Verarbeitung von maßgeschneiderten CB-Slurries und für den Zugang zu deren Qualität verwendet werden.“

AP 20: Draft international standard

Bei Antragstellung war noch nicht klar, in welchem Gremium das Einbringen des Normenentwurfes erfolgen soll. Wie in AP 17 ausgeführt, fiel die Wahl auf IEC TC113. Im Folgenden sind die Stufen bis zur Veröffentlichung eines neuen Standards im IEC aufgeführt:

- 1) Preliminary stage (PWI)
- 2) Proposal stage
- 3) Preparatory stage
- 4) Committee stage
- 5) Enquiry stage
- 6) Final approval stage
- 7) Publications tage

Der nächste Schritt bei der Entwicklung eines internationalen Standards zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Rußen ist im IEC die Überführung vom Status PWI (Preliminary Working Item) in die Stufe PNW (New Work Item Proposal). Der Übergang zu diesem neuen Status ist in 11/2023 geplant. Die nächste Sitzung der WG 11 des TC113 wird am

24.10.2023 stattfinden. Nach diesem Meeting werden Updates zum weiteren Vorgehen und zur zeitlichen Planung für das Projekt verfügbar sein.

Die Standardisierung wird auch nach Beendigung des Vorhabens ‚NoRu‘ weiterverfolgt. Durch die Mitgliedschaften von Frau Prof. Segets (UDE) und Herrn Prof. Lerche (LUM GmbH) im DKE/K141 wird sowohl fachlich als auch organisatorisch eine kompetente Bearbeitung der zukünftigen Aufgaben sichergestellt.

Meilenstein MS2

Die Kriterien zum Erreichen des Meilenstein 2 wurden durch das Einreichen des CD-Entwurfs im DKE K/141 erfüllt. Der Entwurf ist als Anlage MS2 beigefügt.

2.2 der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

ZBT, UDE:

Den wesentlichen Kostenfaktor stellte die Beschäftigung der wissenschaftlichen Projekt-Mitarbeiter (0812) dar. Weitere Kosten entfielen auf Gegenstände und andere Investitionen (0850) zur adäquaten Durchführung der experimentellen Arbeiten sowie auf Dienstreisen (0843) zwecks Vorstellung der Projektergebnisse vor Fachpublikum und auf sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben (0843). Eine detaillierte Auflistung über die im Rahmen der gesamten Projektlaufzeit angefallenen Kosten ist dem Verwendungsnachweis zu entnehmen.

LUM:

Der überwiegende Anteil der Kosten der LUM GmbH entfällt auf das im Projekt beschäftigte Personal (0837). Daneben gibt es einen kleineren Posten für sonstige vorhabenbezogene Kosten (0850). Das gesamte Projekt ist innerhalb der Corona-Pandemie durchgeführt worden. Aus diesem Grund erfolgten die Projekttreffen, Normungskomitee-Meetings und Konferenzen vorwiegend virtuell, Reisekosten (0838) wurden deshalb nicht abgerechnet. Die über die gesamte Projektlaufzeit angefallenen Kosten sind dem Verwendungsnachweis zu entnehmen.

2.3 der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit,

Hochleitfähige Ruße gewinnen zunehmend an Bedeutung für Anwendungen im Bereich der Energiespeicherung (z.B. Batterie) und Energiewandlung (z.B. Brennstoffzelle). Zur Optimierung dieser, für eine erfolgreiche Energiewende zwingend erforderlichen, Technologien ist ein grundlegendes Verständnis zu Materialeigenschaften und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Ruße notwendig.

Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen, meist nicht-offenbaren Herstellungsprozessen für Ruße sowie produktionsbedingter Schwankungen in der Produktqualität stellt die zielgerichtete Entwicklung und Optimierung von Hochleistungsrußen für Brennstoffzellen und Batterien eine enorme Herausforderung dar. Um Materialeigenschaften und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Rußen perspektivisch zuverlässig untersuchen und daraus Optimierungsstrategien ableiten zu können, sind standardisierte Verfahren zur Qualitätskontrolle zwingend erforderlich.

Ausgehend von dieser Diskrepanz konnten im Rahmen des Projektes NoRu signifikante Fortschritte bei der Entwicklung von Standards und Normen zur Charakterisierung von Materialien auf Rußbasis für Brennstoffzellen- und Batterieanwendungen erzielt werden. Mithilfe eines

umfangreichen Portfolios an verschiedenen, hinsichtlich der Ruß-Charakterisierung optimierten Messmethoden (bspw. analytischen Zentrifugation, Böhm Titration, Bestimmung des isoelektrischen Punktes) konnte eine umfassende Materialcharakterisierung von technischen (Pt-funktionalisierten) Rußen im Rahmen einer standardisierten Qualitätskontrolle erfolgreich etabliert werden. Mit Blick auf die Normung, wurde bereits der wichtige Status eines Work items erreicht, und damit die im Projekt angestrebten Ziele (Preliminary Work Item) übererfüllt.

2.4 des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans,

Die im Projekt gewonnen Erkenntnisse sind für verschiedenste Nutzergruppen/Industrien, wie z.B. Hersteller von Rußen, Additiven und heterogener Katalysatoren sowie Gerätehersteller zur Analyse von partikulären Systemen von großem Nutzen. Sie ermöglichen u. a. die Evaluation von Prozess-Strukturbeziehungen im Bereich der Elektrodenherstellung, ein grundlegendes Materialscreening verschiedener kohlenstoffbasierter Träger sowie die Identifikation von ausschlaggebenden Oberflächeneigenschaften hinsichtlich der Tintenherstellung mit (platinieren) Rußen. Zudem sind die hier entwickelten Methoden ebenfalls auf andere pulverförmige Partikelsysteme im Nano- und Mikrometerbereich (z.B. TiO₂ oder Polymere) übertragbar.

Zwecks Dissemination der generierten Erkenntnisse zur Partikelprozessierung, Oberflächencharakterisierung und Dispergierbarkeit Ruß-basierter Materialien, wurden die Projektergebnisse innerhalb der Projektlaufzeit bereits auf diversen nationalen sowie internationalen Konferenzen im Rahmen von Posterausstellungen und Vorträgen vor Fachpublikum präsentiert (siehe `Anlage zum Verwertungsplan: Verwertungspflicht der Vorhabenergebnisse´ der einzelnen Projektpartner). Zusätzlich wurden die Projekterkenntnisse auf anwendungsorientierten Veranstaltungen (z.B. Anwenderseminar Brennstoffzellen & Batterien) vor Fachleuten bzw. Endanwender*Innen aus Academia und Industrie vorgestellt und diskutiert, um die Ergebnisse in die Praxis zu spiegeln. Zwecks Etablierung einer Norm zur standardisierten Bewertung der funktionellen Oberflächenchemie bzw. -eigenschaften von Rußpartikeln wurde innerhalb der Projektlaufzeit ein *Preliminary Working Item* für den Normungsvorschlag „Nanomanufacturing - Key control characteristics - Quantification of Hansen parameters to characterize surface properties of Carbon Black materials“ erfolgreich erstellt (PWI 113-139; IEC TC 113/WG11; DKE/K 141).

Des Weiteren werden die Ergebnisse dieses Vorhabens in sechs wissenschaftlichen und anwendungsorientierten Publikationen nach Projektabschluss (voraussichtlich in 2023 und 2024) veröffentlicht. Die Finalisierung der zwei, zum Großteil auf dem Projekt NoRu basierenden Dissertationen ist für Mitte 2024 angestrebt.

2.5 des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen,

Die wissenschaftliche Literatur über das Thema Standardisierung der Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien nimmt kontinuierlich zu. Als Beispiel sei hier auf einen aktuellen Review-Artikel (Herold et al., Chem. Mater. 2022, 34, 19, 8490–8516) hingewiesen, der sich mit diesem Thema befasst. Dieser wissenschaftliche Artikel untersucht die entscheidende Rolle von Kohlenstoffoberflächen in verschiedenen, für die Energiewende relevanten Anwendungen. Die Komplexität der Kohlenstoffoberflächenchemie, die Defekte, Heteroatom-Spezies und verschiedene chemische Umgebungen umfasst, stellt eine Herausforderung für eine grundlegende und einheitliche Charakterisierung dar. Die o.g. Studie betont die Bedeutung

von temperaturgesteuerten Techniken (TPX) als mögliche Lösung. Diese Techniken bieten Einblicke in die Art, Menge und Reaktivität von Oberflächenspezies. Im Gegensatz zu temperaturgesteuerten Techniken (wie z.B. TPD) zeichnen sich die in diesem Vorhaben eingesetzten Verfahren jedoch durch einen deutlich höheren Probendurchsatz, einen geringeren messtechnischen Aufwand und eine direkte Aussage hinsichtlich der für die Elektrodenherstellung relevanten Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität aus.

2.6 der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.6

Publikationen

- Osama Anwar, Amin Said Amin, Adil Amin, Mena-Alexander Kräenbring, Fatih Özcan, , Lerche, Fatih Özcan, Doris Segets, **Determination of Hansen Parameters of Nanoparticles: A Comparison of Two Methods Using Titania, Carbon Black, and Silicon/Carbon Composite Materials**, Particle & Particle Systems Characterization, 08/2023
- Osama Anwar, Shalmali Bapat, Jalil Ahmed, Xiaofeng Xie, Jing Sun, Doris Segets, **Hansen parameter evaluation for the characterization of titania photocatalysts using particle size distributions and combinatorics**, Nanoscale, 08/2022
- Amin Said Amin, Adib Caidi, Thomas Lange, Ivan Radev, Daniel Sandbeck, Wladimir Philippi, Mena-Alexander Kräenbring, Melda Öztürk, Volker Peinecke, Dietmar Lerche, Fatih Özcan, Doris Segets, **Key Control Characteristics of Carbon Black Materials for Fuel Cells and Batteries for a standardized characterization of surface properties**, Carbon, under Revision.
- Amin Said Amin, Dietmar Lerche, Ahammed Suhail Odungat, Sven Uwe Boehm, Thomas Koch, Fatih Özcan, Doris Segets, **A procedure to rationally probe liquids selection for Hansen Parameters**, The European Society Journal for Catalysis (ChemCatChem), Einreichung voraussichtlich Q4/2023.
- Shalmali Bapat, Stefan O. Kilian, Hartmut Wiggers, Doris Segets, **Towards a framework for evaluating and reporting Hansen solubility parameters: applications to particle dispersions**, Nanoscale, 06/2021
- Shalmali Bapat, Christopher Giehl, Sebastian Kohsakowski, Volker Peinecke, Michael Schäffler, Doris Segets, **On the state and stability of fuel cell catalyst inks**, Advanced Powder Technology, 08/2021
- Adib Caidi, Thomas Lange, Ivan Radev, Wladimir Philippi, Volker Peinecke, Fatih Özcan, Doris Segets, **The Impact of Ultrasound Treatment on Highly Conductive Carbon Black Particles and Pt/C Catalysts in the Context of PEMFC Application** (vorläufiger Titel), Journal of Power Sources, Einreichung voraussichtlich 2024.
- Uwe Rietz, Thomas Meyer, **Charakterisierung von Batteriepasten und damit hergestellter Elektroden für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien**, Dispersion Letters, 08/2023

Vorträge

- Adib Caidi, **Functionalization of carbon black via ultrasonic treatment and its effect on the performance of a polymer electrolyte**, NanoCarbon annual Conference 2022, Würzburg, 2022.
- Adib Caidi, **Sonochemical functionalization of highly conductive carbon blacks of turbostratic structure and its effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell**, Nano 22 conference, Sevilla, 2022.

- Adib Caidi, **Sonochemical oxidation of highly conductive carbon blacks (CBs) of turbostratic structure and its effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)**, WCPT9, Madrid, 2022.
- Adib Caidi, **Sonication-induced functionalization of highly conductive carbon blacks of turbostratic structure and its effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell**, PBM, Erlangen, 2022.
- Amin Said Amin, **Systematic Study of the Stability of Vulcan XC72R in Different Organic Solvents Using Analytical Centrifugation and the Hansen Solubility/Dispersibility Parameters**, International Conference for Dispersion Analysis & Materials Testing 2022, virtual, 2022.
- Amin Said Amin, **Reducing the number of probe liquids for Hansen parameter determination of carbon-based materials**, Fachgruppen Grenzflächenbestimmte Systeme und Prozesse, Kristallisation, Mechanische Flüssigkeitsabtrennung und Partikelmess-technik, Frankfurt am Main, 2023
- Thomas Lange, **Herausforderungen und Chancen bei der Entwicklung und Testung von Membran-Elektroden-Einheiten**, Anwenderseminar Brennstoffzellen | Batterien: Charakterisierung entlang der Prozesskette vom Pulver zur funktionalen Schicht, Duisburg, 2023.
- Doris Segets, **The relevance of carbon for energy transition: Ways to assess its surface properties and standardize their characterization**, ECS 244th, Göteborg, 2023.

Poster

- Adib Caidi, **Sonochemical modification of highly conductive carbon blacks of turbostratic structure and its effect on the performance of a PEMFC**, E3C, Oberhausen, 2022.
- Thomas Lange, **Sonochemical modification of highly conductive carbon blacks**, 773. WE-Heraeus-Seminars "Materials and Energy - New Directions for the 'Energiewende'", 2022.
- Fatih Özcan, **Optimization of characterization routines for carbon blacks used in energy related applications**, WHEC2022, Istanbul, 2022.

Duisburg

23.10.2023

Datum

Unterschrift

3 Literaturquellen zu Kapitel 2.1

- [1] Süß S, Sobisch T, Peukert W, Lerche D, Segets D. Determination of Hansen parameters for particles: A standardized routine based on analytical centrifugation. *Advanced Powder Technology* 2018;29(7):1550–61.
- [2] Bapat S, Giehl C, Kohsakowski S, Peinecke V, Schäffler M, Segets D. On the state and stability of fuel cell catalyst inks. *Advanced Powder Technology* 2021;32(10):3845–59.
- [3] Ashish N. Sawarkar, Aniruddha B. Pandit, Shriniwas D. Samant and Jyeshtharaj B. Joshi. Use of Ultrasound in Petroleum Residue Upgradation.
- [4] Vinayak S. Sutkar, Parag R. Gogate, Levente Csoka. Theoretical prediction of cavitation activity distribution in sonochemical reactors.
- [5] Anwar O, Bapat S, Ahmed J, Xie X, Sun J, Segets D. Hansen parameter evaluation for the characterization of titania photocatalysts using particle size distributions and combinatorics. *Nanoscale* 2022;14(37):13593–607.
- [6] Xue P, Gao J, Bao Y, Wang J, Li Q, Wu C. An analysis of microstructural variations in carbon black modified by oxidation or ultrasound. *Carbon* 2011;49(10):3346–55.

4 Anhang zu Kapitel 1.4

Für den wissenschaftlichen und technischen Stand verwendete Fachliteratur:

- A.S. Arico; V. Antonucci; M. Minutoli; N. Giordano (1989): The influence of functional groups on the surface acid-Base characteristics of carbon blacks. In: *Carbon* 27, S. 337–347. DOI: 10.1016/0008-6223(89)90065-1.
- Álvarez, Garbiñe; Alcaide, Francisco; Miguel, Oscar; Cabot, Pere L.; Martínez-Huerta, M. V.; Fierro, J.L.G. (2011): Electrochemical stability of carbon nanofibers in proton exchange membrane fuel cells. In: *Electrochimica Acta* 56 (25), S. 9370–9377. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.022.
- Alves, Zélia; Ferreira, Nuno M.; Figueiredo, Gonçalo; Mendo, Sónia; Nunes, Cláudia; Ferreira, Paula (2022): Electrically Conductive and Antimicrobial Agro-Food Waste Biochar Functionalized with Zinc Oxide Particles. In: *International journal of molecular sciences* 23 (14). DOI: 10.3390/ijms23148022.
- Andersen, Shuang Ma; Borghei, Maryam; Dhiman, Rajnish; Ruiz, Virginia; Kauppinen, Esko; Skou, Eivind (2014): Adsorption Behavior of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer on Highly Graphitized Carbon Nanofibers and Their Thermal Stabilities. In: *J. Phys. Chem. C* 118 (20), S. 10814–10823. DOI: 10.1021/jp501088d.
- Anwar, Osama; Bapat, Shalmali; Ahmed, Jalil; Xie, Xiaofeng; Sun, Jing; Segets, Doris (2022): Hansen parameter evaluation for the characterization of titania photocatalysts using particle size distributions and combinatorics. In: *Nanoscale* 14 (37), S. 13593–13607. DOI: 10.1039/d2nr02711a.
- Berthold, Thomas; Castro, Claudia Ramirez; Winter, Martin; Hoerpel, Gerhard; Kurttepel, Mert; Bals, Sara et al. (2017): Tunable Nitrogen-Doped Carbon Nanoparticles from Tannic Acid and Urea and Their Potential for Sustainable Soots. In: *ChemNanoMat* 3 (5), S. 311–318. DOI: 10.1002/cnma.201700051.
- Bhattacharjee, Sourav (2016): DLS and zeta potential - What they are and what they are not? In: *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* 235, S. 337–351. DOI: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.

- Boehm, H. P. (1966): Chemical Identification of Surface Groups. In: Chemical Identification of Surface Groups, Bd. 16: Elsevier (Advances in Catalysis), S. 179–274.
- Bredol, Michael; Szydło, Aleksandra; Radev, Ivan; Philippi, Wladimir; Bartholomäus, Roland; Peinecke, Volker; Heinzel, Angelika (2018): How the colloid chemistry of precursor electrocatalyst dispersions is related to the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. In: Journal of Power Sources 402, S. 15–23. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.09.005.
- Bui Thi Thao Nguyen, Nguyen Hoang Duong, Pham Thuc Doan, Thai Ngoc Minh Hoang, Hoang Xuan Tung, Nguyen Nhi Tru (2019): PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE BASED ON SULFUR AND MODIFIED KETJENBLACK EC-600JD CARBON. In: HCMUE JOURNAL OF SCIENCE 16 (9), S. 493–500.
- C.A Leon y Leon, J.M Solar, V Calemma, L.R Radovic (1992): Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. In: Carbon, S. 797–811. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90164-R.
- Calvillo, L.; Celorrio, V.; Moliner, R.; Lázaro, M. J. (2011): Influence of the support on the physicochemical properties of Pt electrocatalysts: Comparison of catalysts supported on different carbon materials. In: Materials Chemistry and Physics 127 (1-2), S. 335–341. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.02.014.
- Carmo, Marcelo; Linardi, Marcelo; Poco, João Guilherme Rocha (2009): Characterization of nitric acid functionalized carbon black and its evaluation as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell applications. In: Applied Catalysis A: General 355 (1-2), S. 132–138. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.12.010.
- Cenk Gumeci; Nathaniel Leonard; Yuanchao Liu; Samuel McKinney; Barr Halevi; Scott Calabrese Barton (2015): Effect of pyrolysis pressure on activity of Fe–N–C catalysts for oxygen reduction. In: Journal of Materials Chemistry A 3, S. 21494–21500. DOI: 10.1039/C5TA05995J.
- Charles M. Hansen: The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation.
- Chen, Junwei; Ou, Zuqiao; Chen, Haixin; Song, Shuqin; Wang, Kun; Wang, Yi (2021): Recent developments of nanocarbon based supports for PEMFCs electrocatalysts. In: Chinese Journal of Catalysis 42 (8), S. 1297–1326. DOI: 10.1016/S1872-2067(20)63736-6.
- Chen, Weimin; Xin, Qin; Sun, Gongquan; Wang, Qi; Mao, Qing; Su, Huidong (2008): The effect of carbon support treatment on the stability of Pt/C electrocatalysts. In: Journal of Power Sources 180 (1), S. 199–204. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.005.
- Ciobanu, Marius; Lepadatu, Ana-Maria; Asaftei, Simona (2016): Chemical and Electrochemical Studies of Carbon Black Surface by Treatment with Ozone and Nitrogen Oxide. In: Materials Today: Proceedings 3, S252-S257. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.02.042.
- Coloma, F.; Sepulveda-Escribano, A.; Fierro, J. L. G.; Rodriguez-Reinoso, F. (1994): Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks. In: Langmuir 10 (3), S. 750–755. DOI: 10.1021/la00015a025.
- Dicks, Andrew L. (2006): The role of carbon in fuel cells. In: Journal of Power Sources 156 (2), S. 128–141. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.054.
- Donnet, Jean-Baptiste; Bansal, Roop Chand; Wang, Meng-Jiao (1993): Carbon black. Science and technology. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Dekker.
- Fuente, E.; Menéndez, J. A.; Suárez, D.; Montes-Morán, M. A. (2003): Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View. In: Langmuir 19 (8), S. 3505–3511. DOI: 10.1021/la026778a.

- G. Papanikolaou; D. Chillè; P. Lanzafame; M. T. Caccamo; S. Magazù: Surface modified Carbon Vulcan based electrodes for electrocatalytic reduction of CO₂ to high value products.
- Guedidi, Hanen; Reinert, Laurence; Lévêque, Jean-Marc; Soneda, Yasushi; Bellakhal, Nizar; Duclaux, Laurent (2013): The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. In: Carbon 54, S. 432–443. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.11.059.
- Guerrero-Ruiz, A.; Badenes, P.; Rodríguez-Ramos, I. (1998): Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts. In: Applied Catalysis A: General 173 (2), S. 313–321. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00187-2.
- Guo, Yuqing; Pan, Fengwen; Chen, Wenmiao; Ding, Zhiqiang; Yang, Daijun; Li, Bing et al. (2021): The Controllable Design of Catalyst Inks to Enhance PEMFC Performance: A Review. In: Electrochem. Energ. Rev. 4 (1), S. 67–100. DOI: 10.1007/s41918-020-00083-2.
- Gupta, Ashish; Dhakate, Sanjay R.; Pal, Prabir; Dey, Anamika; Iyer, Parameswar K.; Singh, Dilip K. (2017): Effect of graphitization temperature on structure and electrical conductivity of poly-acrylonitrile based carbon fibers. In: Diamond and Related Materials 78, S. 31–38. DOI: 10.1016/j.diamond.2017.07.006.
- Ham, Hyeong Taek; Choi, Yeong Suk; Chung, In Jae (2005): An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. In: Journal of colloid and interface science 286 (1), S. 216–223. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.002.
- Herold, Felix; Gläsel, Jan; Etzold, Bastian J. M.; Rønning, Magnus (2022): Can Temperature-Programmed Techniques Provide the Gold Standard for Carbon Surface Characterization? In: Chem. Mater. 34 (19), S. 8490–8516. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c02449.
- Holade, Yaovi; Morais, Claudia; Servat, Karine; Napporn, Teko W.; Kokoh, K. Boniface (2014): Enhancing the available specific surface area of carbon supports to boost the electroactivity of nanostructured Pt catalysts. In: Physical chemistry chemical physics : PCCP 16 (46), S. 25609–25620. DOI: 10.1039/c4cp03851g.
- Holdcroft, Steven (2014): Fuel Cell Catalyst Layers: A Polymer Science Perspective. In: Chem. Mater. 26 (1), S. 381–393. DOI: 10.1021/cm401445h.
- Ioroi, Tsutomu; Siroma, Zyun; Yamazaki, Shin-ichi; Yasuda, Kazuaki (2019): Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. In: Adv. Energy Mater. 9 (23), S. 1801284. DOI: 10.1002/aenm.201801284.
- J. Sharman, A. Martinez Bonastre, D. Fongalland, P. Y. Blanchard, S. Cavaliere, A. Parnière, K. Weber, P. A. Loichet, H. A. Gasteiger (2019): CHARACTERISATION METHOD FOR IONOMER-SUPPORT INTERACTION STRENGTH DEVELOPED, S. 1–16. Online verfügbar unter <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5c7523186&appId=PPGMS>.
- Jalalpoor, Daniel; Göhl, Daniel; Paciok, Paul; Heggen, Marc; Knossalla, Johannes; Radev, Ivan et al. (2021): The Impact of Antimony on the Performance of Antimony Doped Tin Oxide Supported Platinum for the Oxygen Reduction Reaction. In: J. Electrochem. Soc. 168 (2), S. 24502. DOI: 10.1149/1945-7111/abd830.
- Jawhari, T.; Roid, A.; Casado, J. (1995): Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. In: Carbon 33 (11), S. 1561–1565. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00117-V.
- Jiang, Tianchan (2017): A Comparative Study of Carbon Anodes Produced by Ball Milling for Lithium-Ion Batteries. In: JOJMS 1 (3). DOI: 10.19080/JOJMS.2017.01.555562.

- Karan, Kunal (2017): PEFC catalyst layer: Recent advances in materials, microstructural characterization, and modeling. In: *Current Opinion in Electrochemistry* 5 (1), S. 27–35. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.08.018.
- Kim, Jae Hyung; Cheon, Jae Yeong; Shin, Tae Joo; Park, Jeong Young; Joo, Sang Hoon (2016): Effect of surface oxygen functionalization of carbon support on the activity and durability of Pt/C catalysts for the oxygen reduction reaction. In: *Carbon* 101, S. 449–457. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.014.
- Kim, Taekeun; Xie, Tianyuan; Jung, Wonsuk; Gadala-Maria, Francis; Ganesan, Prabhu; Popov, Branko N. (2015): Development of catalytically active and highly stable catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 273, S. 761–774. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.142.
- Lau, A. C.; Furlong, D. N.; Healy, T. W.; Grieser, F. (1986): The electrokinetic properties of carbon black and graphitized carbon black aqueous colloids. In: *Colloids and Surfaces* 18 (1), S. 93–104. DOI: 10.1016/0166-6622(86)80196-2.
- Lerche, D.; Sobisch, T. (2014): Evaluation of particle interactions by in situ visualization of separation behaviour. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 440, S. 122–130. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.10.015.
- Lerche, Dietmar (2019): Comprehensive Characterization of Nano- and Microparticles by In-Situ Visualization of Particle Movement Using Advanced Sedimentation Techniques. In: *KONA* 36 (0), S. 156–186. DOI: 10.14356/kona.2019012.
- M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez De Lecea, H. Yamashita, M. Anpo (1994): Metal-support interaction in Pt/C catalysts. Influence of the support surface chemistry and the metal precursor. In: *Carbon*, S. 3–13. DOI: 10.1016/0008-6223(94)00096-I.
- Ma, J.; Habrioux, A.; Guignard, N.; Alonso-Vante, N. (2012): Functionalizing Effect of Increasingly Graphitic Carbon Supports on Carbon-Supported and TiO₂–Carbon Composite-Supported Pt Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem. C* 116 (41), S. 21788–21794. DOI: 10.1021/jp304947y.
- Mark, James E.; Erman, Burak (2005): *Science and technology of rubber*. 3rd ed. Amsterdam, Boston: Elsevier Academic Press.
- Metzger, Michael; Walke, Patrick; Solchenbach, Sophie; Salitra, Gregory; Aurbach, Doron; Gasteiger, Hubert A. (2020): Evaluating the High-Voltage Stability of Conductive Carbon and Ethylene Carbonate with Various Lithium Salts. In: *J. Electrochem. Soc.* 167 (16), S. 160522. DOI: 10.1149/1945-7111/abcabd.
- Miguel A. Montes-Morán, J. Angel Menéndez, Enrique Fuente, and Dimas Suárez (1998): Contribution of the Basal Planes to Carbon Basicity: An Ab Initio Study of the H₃O⁺– π Interaction in Cluster Models. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, S. 5595–5601.
- Montes-Morán, M. A.; Suárez, D.; Menéndez, J. A.; Fuente, E. (2004): On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. In: *Carbon* 42 (7), S. 1219–1225. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.01.023.
- Montes-Morán, M. A.; Suárez, D.; Menéndez, J. A.; Fuente, E. (2012): The Basicity of Carbons. In: *Novel Carbon Adsorbents*, S. 173–203. DOI: 10.1016/B978-0-08-097744-7.00006-5.
- Obradovic, Maja (2010): The electrochemical properties of carbon nanotubes and carbon XC-72R and their application as Pt supports. In: *J Serb Chem Soc* 75 (10), S. 1435–1439. DOI: 10.2298/JSC100520081O.
- Obradović, M. D.; Vuković, G. D.; Stevanović, S. I.; Panić, V. V.; Uskoković, P. S.; Kowal, A.; Gojković, S. Lj. (2009): A comparative study of the electrochemical properties of carbon

- nanotubes and carbon black. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 634 (1), S. 22–30. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.07.001.
- Osama Anwar, Amin Said Amin, Adil Amin, Mena-Alexander Kräenbring, Fatih Özcan, Doris Segets (2023): Determination of Hansen Parameters of nanoparticles: A comparison of two methods using Titania, Carbon black, and Silicon/Carbon composite materials. In: *Particle and Particle Systems Characterization*. DOI: 10.1002/ppsc.202300050.
 - Owejan, Jeanette E.; Bhargava, Sumeet; Litteer, Brian A. (2012): Surface Chemistry of Carbon Black Electrocatalyst Supports as a Result of a Commercial Synthetic Route. In: *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1 (5), M33-M38. DOI: 10.1149/2.004205jss.
 - P. Ehrburger, O.P. Mahajan, P.L. Walker Jr. (1976): Carbon as a support for catalysts: I. Effect of surface heterogeneity of carbon on dispersion of platinum. In: *Journal of Catalysis*, S. 61–67. DOI: 10.1016/0021-9517(76)90293-1.
 - Pantea, Dana; Darmstadt, Hans; Kaliaguine, Serge; Roy, Christian (2003): Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. In: *Applied Surface Science* 217 (1-4), S. 181–193. DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00550-6.
 - Park, Young-Chul; Tokiwa, Haruki; Kakinuma, Katsuyoshi; Watanabe, Masahiro; Uchida, Makoto (2016): Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 315, S. 179–191. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.091.
 - Pérez-Rodríguez, S.; Pastor, E.; Lázaro, M. J. (2018): Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (16), S. 7911–7922. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.040.
 - Pfeifer, Kristina; Arnold, Stefanie; Budak, Öznil; Luo, Xianlin; Presser, Volker; Ehrenberg, Helmut; Dsoke, Sonia (2020): Choosing the right carbon additive is of vital importance for high-performance Sb-based Na-ion batteries. In: *J. Mater. Chem. A* 8 (12), S. 6092–6104. DOI: 10.1039/D0TA00254B.
 - Ren, Hong; Meng, Xiangchao; Lin, Yongli; Shao, Zhigang (2022): Structural stability of catalyst ink and its effects on the catalyst layer microstructure and fuel cell performance. In: *Journal of Power Sources* 517, S. 230698. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230698.
 - Salgado, J.R.C.; Duarte, R. G.; Ilharco, L. M.; Botelho do Rego, A. M.; Ferraria, A. M.; Ferreira, M.G.S. (2011): Effect of functionalized carbon as Pt electrocatalyst support on the methanol oxidation reaction. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 102 (3-4), S. 496–504. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.12.031.
 - Sanders, Ian J.; Peeten, Thomas L. (2011): Carbon black. Production, properties, and uses. Hauppauge N.Y.: Nova Science Publishers (Chemical engineering methods and technology).
 - Schönherr, Jan; Buchheim, Johannes; Scholz, Peter; Adelhelm, Philipp (2018a): Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. In: *C* 4 (2), S. 21. DOI: 10.3390/c4020021.
 - Schönherr, Jan; Buchheim, Johannes R.; Scholz, Peter; Adelhelm, Philipp (2018b): Boehm Titration Revisited (Part II): A Comparison of Boehm Titration with Other Analytical Techniques on the Quantification of Oxygen-Containing Surface Groups for a Variety of Carbon Materials. In: *C* 4 (2), S. 22. DOI: 10.3390/c4020022.
 - Shahgaldi, Samaneh; Hamelin, Jean (2015): Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review. In: *Carbon* 94, S. 705–728. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.07.055.

- Shao, Yuyan; Wang, Jun; Kou, Rong; Engelhard, Mark; Liu, Jun; Wang, Yong; Lin, Yuehe (2009): The corrosion of PEM fuel cell catalyst supports and its implications for developing durable catalysts. In: *Electrochimica Acta* 54 (11), S. 3109–3114. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.12.001.
- Sis, H.; Birinci, M. (2009): Effect of nonionic and ionic surfactants on zeta potential and dispersion properties of carbon black powders. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 341 (1-3), S. 60–67. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.03.039.
- Spahr, Michael E.; Goers, Dietrich; Leone, Antonio; Stallone, Salvatore; Grivei, Eusebiu (2011): Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 196 (7), S. 3404–3413. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.002.
- Steven Abbott; Charles M. Hansen; Yamamoto Hiroshi (2015): Hansen Solubility Parameters in Practice: Hansen-Solubility.com.
- Sun, Yanyan; Sinev, Ilya; Ju, Wen; Bergmann, Arno; Dresch, Sören; Kühl, Stefanie et al. (2018): Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production from Molecular Oxygen on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Catalysts. In: *ACS Catal.* 8 (4), S. 2844–2856. DOI: 10.1021/acscatal.7b03464.
- Süß, Sebastian; Sobisch, Titus; Peukert, Wolfgang; Lerche, Dietmar; Segets, Doris (2018): Determination of Hansen parameters for particles: A standardized routine based on analytical centrifugation. In: *Advanced Powder Technology* 29 (7), S. 1550–1561. DOI: 10.1016/j.appt.2018.03.018.
- Tang, Rui; Taguchi, Kaishi; Nishihara, Hiroto; Ishii, Takafumi; Morallón, Emilia; Cazorla-Amorós, Diego et al. (2019): Insight into the origin of carbon corrosion in positive electrodes of supercapacitors. In: *J. Mater. Chem. A* 7 (13), S. 7480–7488. DOI: 10.1039/C8TA11005K.
- Thoma, Martin; Lin, Wei; Hoffmann, Eva; Sattes, Maria-Melanie; Segets, Doris; Damm, Cornelia; Peukert, Wolfgang (2018): Simple and Reliable Method for Studying the Adsorption Behavior of Aquivion Ionomers on Carbon Black Surfaces. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 34 (41), S. 12324–12334. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02726.
- Tong, Zhen; Wen, Min; Lv, Chao; Zhang, Qiulin; Yin, Yanhong; Liu, Xianbin et al. (2020): Ultrathin and coiled carbon nanosheets as Pt carriers for high and stable electrocatalytic performance. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 269, S. 118764. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.118764.
- Trogadas, Panagiotis; Fuller, Thomas F.; Strasser, Peter (2014): Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. In: *Carbon* 75, S. 5–42. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.005.
- Wang, Guoxiong; Sun, Gongquan; Wang, Qi; Wang, Suli; Guo, Junsong; Gao, Yan; Xin, Qin (2008): Improving the DMFC performance with Ketjen Black EC 300J as the additive in the cathode catalyst layer. In: *Journal of Power Sources* 180 (1), S. 176–180. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.040.
- Wang, Yan-Jie; Fang, Baizeng; Li, Hui; Bi, Xiaotao T.; Wang, Haijiang (2016): Progress in modified carbon support materials for Pt and Pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells. In: *Progress in Materials Science* 82, S. 445–498. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.06.002.
- Wang, Zhen-Bo; Yin, Ge-Ping; Shi, Peng-Fei (2006): Effects of ozone treatment of carbon support on Pt–Ru/C catalysts performance for direct methanol fuel cell. In: *Carbon* 44 (1), S. 133–140. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.06.043.

- Wey, Daniela Karolin (2020): Calciumphosphat-Nanopartikel als genetisch aktive Beschichtung für Cochlea-Implantat-Elektroden. DuEPublico: Duisburg-Essen Publications online, University of Duisburg-Essen, Germany.
- Xiao, Dejian; Ma, Jun; Chen, Changli; Luo, Qiaomei; Ma, Jie; Zheng, Lirong; Zuo, Xia (2018): Oxygen-doped carbonaceous polypyrrole nanotubes-supported Ag nanoparticle as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solution. In: Materials Research Bulletin 105, S. 184–191. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.04.030.
- Xu, Renliang; Wu, Chifei; Xu, Haiyan (2007): Particle size and zeta potential of carbon black in liquid media. In: Carbon 45 (14), S. 2806–2809. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.09.010.
- Y.-B. Yi, C.-W. Wang, A. M. Sastry (2004): Two-Dimensional vs. Three-Dimensional Clustering and Percolation in Fields of Overlapping Ellipsoids. In: Journal of The Electrochemical Society 151 (8). DOI: 10.1149/1.1769272.
- Y.-H. Chen, C.-W. Wang, G. Liu, X.-Y. Song, V. S. Battaglia, A. M. Sastry (2007): Selection of Conductive Additives in Li-Ion Battery Cathodes: A Numerical Study. In: Journal of The Electrochemical Society 154 (10). DOI: 10.1149/1.2767839.
- Yang, Gaixiu; Sun, Yongming; Yuan, Zhenhong; Lü, Pengmei; Kong, Xiaoying; Li, Lianhua et al. (2014): Application of surface-modified carbon powder in microbial fuel cells. In: Chinese Journal of Catalysis 35 (5), S. 770–775. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60023-1.
- ZBT GmbH. Online verfügbar unter <https://www.zbt.de/nc/en/meta-menu/home/>.
- Zenyuk, Iryna V.; Litster, Shawn (2012): Spatially Resolved Modeling of Electric Double Layers and Surface Chemistry for the Hydrogen Oxidation Reaction in Water-Filled Platinum–Carbon Electrodes. In: J. Phys. Chem. C 116 (18), S. 9862–9875. DOI: 10.1021/jp300360m.
- Zhang, Zhongyao; Flaherty, David W. (2020): Modified potentiometric titration method to distinguish and quantify oxygenated functional groups on carbon materials by pKa and chemical reactivity. In: Carbon 166, S. 436–445. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.05.040.
- Zheng, Weibo; Kim, Seung Hyun (2018): The Effects of Catalyst Layer Microstructure and Water Saturation on the Effective Diffusivity in PEMFC. In: J. Electrochem. Soc. 165 (7), F468–F478. DOI: 10.1149/2.0711807jes.
- Zhu, Fengjuan; Luo, Liuxuan; Wu, Aiming; Wang, Chao; Cheng, Xiaojing; Shen, Shuiyun et al. (2020): Improving the High-Current-Density Performance of PEMFC through Much Enhanced Utilization of Platinum Electrocatalysts on Carbon. In: ACS applied materials & interfaces 12 (23), S. 26076–26083. DOI: 10.1021/acsami.0c06981.