

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

30/03/2024

Projekttitel:

Materialien für die effiziente Wasserstoffproduktion durch Kopplung von Elektrokatalyse und Plasmonik

Projektnummer: 896701

Energieforschungsprogramm - 8. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	8. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/10/2022
Projektende	31/12/2023
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	15 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Montanuniversität Leoben, Department Werkstoffwissenschaft, Lehrstuhl für Materialphysik
AnsprechpartnerIn	Dr. Lidija Rafailović
Postadresse	Jahnstrasse 12/I
Telefon	+ 43 3842 804 208
Fax	
E-mail	lidija.rafailovic@unileoben.ac.at
Website	https://www.oeaw.ac.at/esi/erich-schmid-institute

Mat4Wasserstoff

Materialien für die effiziente Wasserstoffproduktion durch Kopplung von Elektrokatalyse und Plasmonik

AutorInnen:

Lidija D. Rafailović

Barbora Pijakova

Christoph Gammer

Sandra Schlögl

Adam Elbataioui

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung	9
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	10
4.1	Herstellung von 3D-Hybridmatten durch Elektrospinnen.....	10
4.2	Karbonisierung und Oberflächenfunktionalisierung.....	11
4.3	Plasma modifikation von PAN basierten Materialien.....	13
4.4	Elektrochemische Eigenschaften.....	20
4.5	Erweiterte Charakterisierung von einzelnen Nanofasern mittels TEM und in-situ TEM.....	21
5	Literaturverzeichnis.....	29
6	Ausblick und Empfehlungen.....	30
7	Anhang	30
8	Kontaktdaten.....	30

2 Einleitung

Eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist es, die Infrastruktur auf saubere Energieträger umzustellen. Es gibt jedoch noch viel zu tun um von einer Gesellschaft, die von fossilen Brennstoffen und zentralen Kraftwerken abhängig ist, hin zu nachhaltigen Energiequellen zu kommen. Daher ist die Erforschung effizienter Alternativen für saubere Energie eines der großen Ziele unserer Gesellschaft, das auch von der EU-Forschungsstrategie anerkannt wird. In dieser Hinsicht scheint Wasserstoff als einer der vielversprechendsten Energieträger, um fossile Energieträger wie Öl, Kohle und Erdgas zu ersetzen. Eine Wasserstoffwirtschaft könnte auch die grüne Mobilität ermöglichen und damit die CO₂ Emissionen reduzieren, welche als Hauptursache des anthropogenen Klimawandels gelten.

Wasserstoff (H₂) soll auch in zukünftigen europäischen Energiesystemen eine zentrale Rolle spielen [1, 2]. Die europäische strategische Forschungsagenda (Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologieplattform aus dem Jahr 2005) erwartet, dass Wasserstoff in den Industrienationen in großem Umfang und zu wettbewerbsfähigen Kosten verfügbar sein wird und auch als wichtiger Kraftstoff für Fahrzeuge mit einem Anteil von bis zu 50% bis 2050 dienen wird. Die emissionsfreie Energieerzeugung (saubere Wasserstoffproduktion) ist ein zentraler Punkt auf der europäischen Green-Deal-Agenda ([European Green Deal | European Commission \(europa.eu\)](#)). Investitionen in Wasserstofftechnologien, haben die hohe Priorität hervorgehoben, da sie Wirtschaftswachstum ermöglichen, die nachhaltige Stabilität der Wirtschaft fördern, Arbeitsplätze vor Ort schaffen und die globale Führungsposition der EU festigen. Die strategischen Vorteile von Wasserstoff (Wasserstoffstrategieplan 2020-2025) und seine Rolle als hochflexibler Energieträger der auch schon während des Übergangs zur sauberen Energie in das künftige Sektor-übergreifende Energiesystem integriert werden kann, wurden im Januar 2020 in Wien von der Internationalen Energieagentur (WKO AFCE) vorgestellt [3].

Obwohl es sich bei der Wasserstoffproduktion um einen großen und wachsenden Industriezweig handelt, wird der Großteil des Wasserstoffs (~ 96%) durch Dampfreformierung aus fossilen Brennstoffen wie Erdgas, Kohle und Öl hergestellt, mit dem damit verbundenen CO₂-Fußabdruck, d.h. CO₂ entsteht als Nebenprodukt. Nur der verbleibende Prozentsatz bezieht sich auf Wasserstoff, der durch Elektrolyse unter Verwendung von Wasser als umweltfreundliche Rohstoffquelle gewonnen wird. Eine graphische Darstellung der heute gebräuchlichen Verfahren zur Wasserstoffherzeugung ist in Abb.1 dargestellt.

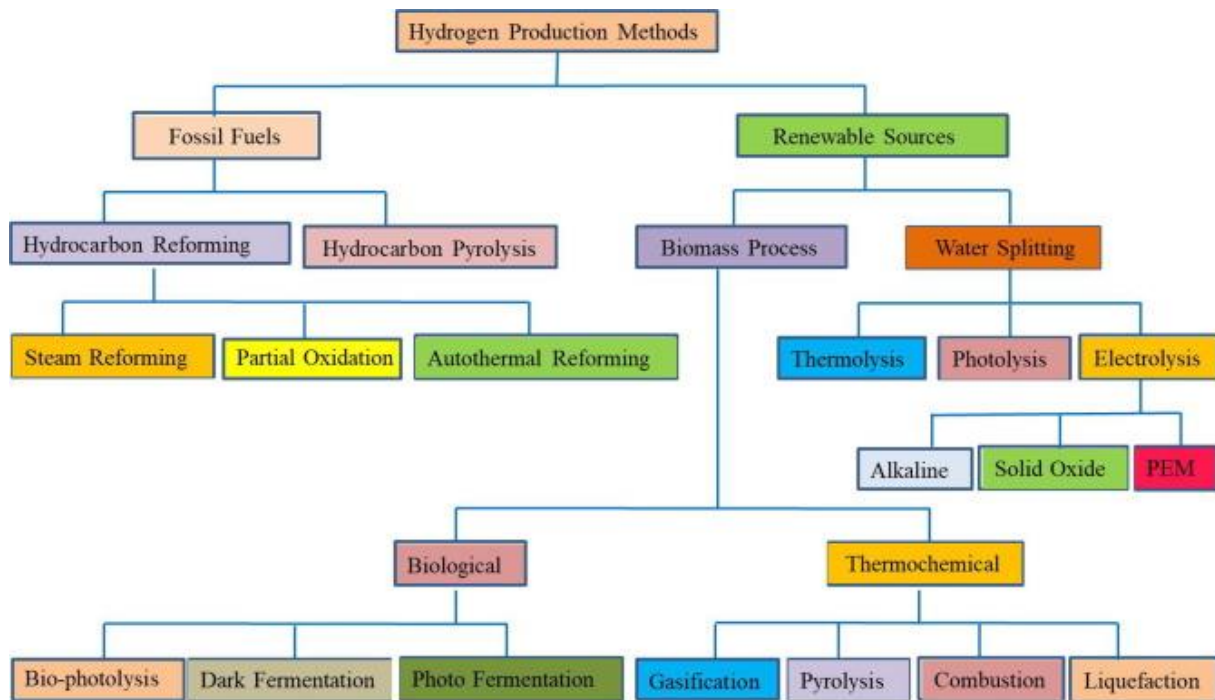


Abbildung 1. Verschiedene Methoden der Wasserstoffherzeugung [4].

Unter diesen Methoden ist ein alternativer Weg für eine nachhaltige, skalierbare Wasserstoffproduktion die Wasserspaltung durch photoelektrochemische Katalyse (PEC), bei der Sonnenenergie direkt in chemische Energie umgewandelt wird. Durch Wasserspaltung ohne oder mit nur wenig externer elektrischer Energie werden Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen. Um die Wasserspaltung durch Sonnenenergie zu erreichen, wird in modernen Photokatalysatoren ein Halbleitermaterial wie TiO_2 verwendet, um Sonnenlicht zu absorbieren und die Wasserelektrolyse anzutreiben. Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der PEC-Wasserspaltung ist die mangelnde Effizienz der vorhandenen Photokatalysatoren ein großes Hindernis für eine breitere Kommerzialisierung dieser Technologie. Gleichzeitig müssen die verwendeten Materialien in großer Menge vorhanden sein und eine Reihe von Eigenschaften erfüllt sein wie effiziente Absorption von Sonnenlicht, die Trennung und Sammlung photogener Träger, Katalyse von Wasserspaltungsreaktionen und nicht zuletzt die chemische Stabilität und Stabilität über lange Zeit [1].

Daher ist das ultimative Ziel effiziente, stabile, reichlich vorhandene und ungiftige Photokatalysatoren zu identifizieren, die in ein skalierbares Reaktorkonzept integriert werden können. Obwohl diese Technologie seit einigen Jahrzehnten bekannt ist, bleibt dies eine schwierige Aufgabe.

Das Klima neutral 2040 zielt darauf ab, durch intensive Nutzung aller zukunftsweisenden Technologien, den CO_2 -Ausstoß zu reduzieren und die globalen Klimaziele zu erreichen. Für dieses Ziel, wird ein multidisziplinäres Team aus erfahrenen Forschern mit internationaler Sichtbarkeit und einer ausgewiesenen Expertise gebildet. Das Konsortium besteht aus Partnern aus unterschiedlichen komplementären Forschungsbereichen, ohne dass es zu Überschneidungen der Aktivitäten kommt. Die MUL und das ESI Leoben sind die führenden österreichischen Institutionen auf dem Gebiet der Materialwissenschaften. Der tschechische Partner (Masaryk Universität) bringt sein fundiertes Fachwissen auf dem Gebiet der Plasmaerzeugung und deren Anwendung für

Materialoberflächenmodifikationen ein, während das PCCL auf dem Gebiet der funktionellen Polymermaterialien internationale Anerkennung erlangt hat.

Mat4Wasserstoff zielt darauf ab, die anspruchsvolle Aufgabe stabiler und effizienter PEC-Materialien zu bewältigen, indem eine neue Plattform zur Synthese nachhaltiger Photokatalysatoren entwickelt wird, die unter simulierter Bestrahlung durch die Kopplung von Oberflächenplasmonenresonanz und Elektrokatalyse effizient Wasser spalten. Zur Herstellung von Nanofaserpolymeren wird das Verfahren des Elektrosplenn verwendet, das gegenüber anderen Synthesemethoden einen erheblichen Vorteil bieten, darunter Kosteneffizienz, Skalierbarkeit und technische Vielseitigkeit.

Der Prozess der photoelektrochemischen Wasserspaltung, in dem Wasser als Rohstoff zur Erzeugung von Wasserstoff aus Sonnenenergie verwendet wird, hat das Potential einen großen Beitrag zur österreichischen Wasserstoff-Initiative zu liefern. Um die Wasserstoffherzeugung im großen Rahmen durchführen zu können, werden jedoch effizientere Photokatalysatormaterialien benötigt. Ziel des Mat4Wasserstoff-Projekts ist es daher maßgeschneiderte Nanokohlenstoff-3D-Hybridmaterialien zur photoelektrochemischen Wasserspaltung zu entwickeln. Neuerung des Projekts ist einerseits die Verwendung innovativer Syntheseansätze (plasmaunterstütztes Elektrosplenn) und andererseits die schnellere Strukturoptimierung durch direkte Korrelation der gemessenen Effizienz mit der atomaren Struktur (untersucht mit modernsten TEM Charakterisierungsmethoden). Ziel ist es Materialvorlagen mittels Elektrosplenn herzustellen und diese zu karbonisieren und/oder kalzinieren. Die Oberfläche der Nanofasermatten soll anschließend mit Ag-, Au- und CuO mit und ohne TiO₂ funktionalisiert werden, um die Wasserstoffproduktion durch photochemische Wasserspaltung zusätzlich zu verbessern. Besonderes Augenmerk wird daraufgelegt, eine starke Haftung von den Katalysator-Nanopartikeln in der Nanofasermatrix zu erreichen, damit sie sich während des operativen Einsatzes nicht ablösen. Ziel ist es einen wirtschaftlichen Syntheseprozess zu entwickeln, um Materialien mit herausragender photoelektrochemischer Leistung und langjährigen Stabilität zu liefern. Laut eines Berichts des US-Energieministerium sind zumindest 2 Jahre Lebensdauer für die Wasserstoffproduktion durch photoelektrochemische Wasserspaltung notwendig. Zusammengefasst umfasst das Mat4Wasserstoff-Projekt eine Reihe von innovativen Aspekten: (i) Synthese von einzigartigen Nanofasermatten mittels plasmagestützten Elektrosplenn (ii) kontrollierte Oberflächenfunktionalisierung der Kohlenstoffmatrix zur Herstellung stabiler Photokatalysatoren mit großer Oberfläche (iii) detaillierte photoelektrochemische Charakterisierung kombiniert mit modernsten in-situ TEM Untersuchungen von Einzelfasern.

Die Suche nach nachhaltigen Energielösungen führt zu bedeutenden Forschungstätigkeiten auf den Gebieten der CO₂-Reduktionsreaktion (CO₂RR) und der Wasserspaltung. Diese Prozesse sind entscheidend für die Bewältigung des Klimawandels und für die Förderung sauberer Energietechnologien. Innerhalb des Bereichs der Wasserspaltung, welche aus der Wasserstoffentwicklung (HER) und der Sauerstoffentwicklung (OER) besteht kommt der OER eine besondere Bedeutung zu, da sie einen kritischen Schritt in der Elektrolyse darstellt. Dieser Schritt erfordert durch die Blasenbildung ein hohes Maß an Überpotenzial welches Energiekostbar ist und aktuelle Bemühungen der Forschung ist es diese Reaktion effektiver und somit ökonomischer zu gestalten. Im Folgenden wird ein Überblick über die CO₂RR und die Wasserspaltung dargestellt welche einige Ergebnisse der Forschung im Rahmen dieses Projektes hervorheben.

Die Wasserspaltung, auch Elektrolyse von Wasser genannt, ist der Prozess, bei dem Wassermoleküle (H_2O) in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) umgewandelt werden. Dieser Prozess ist entscheidend für die Herstellung von grünem Wasserstoff als Brennstoff, der in Brennstoffzellen oder anderen auf Wasserstoff basierenden Technologien für verschiedene Anwendungen wie Transport und Energiespeicherung eingesetzt werden kann. Die Wasserspaltung kann durch elektrochemische oder photoelektrochemische Methoden erreicht werden. Es wird eine Spannung angelegt welche mithilfe eines Katalysators die elektrochemische Aufspaltung des Wassermoleküls ermöglicht. Kathodisch wird Wasserstoff produziert, wobei die Herausforderungen eine gute Stabilität und ein geeignetes Material sind; großtechnisch stehen Platin [5] zur Verfügung welches einen hohen Kostenpunkt hat und Eisenbasierte Materialien [6], welches eine geringere Aktivität besitzt. Auf der Anode findet die Sauerstoffentwicklung statt welcher anderen Anforderungen an das Material stellen. Die photoelektrochemische Wasserspaltung verwendet Halbleiter oder lichtabsorbierende Materialien, um Sonnenenergie direkt in chemische Energie umzuwandeln und die Wasserspaltung anzutreiben. Dies ermöglicht eine Synergie und setzt somit die benötigte Strommenge herab.

Die OER ist die entscheidende Halbreaktion der Wasserspaltung und umfasst die Oxidation von Wasser zur Produktion von Sauerstoffgas, Protonen und Elektronen. Sie erfolgt an der Anode während der Elektrolyse von Wasser. Trotz ihrer Bedeutung stellt die OER oft einen Engpass in der Gesamteffizienz von Wasserspaltungsprozessen dar. Daher werden umfangreiche Forschungsbemühungen darauf gerichtet, effiziente Katalysatoren für die OER zu entwickeln. Üblicherweise werden Übergangsmetalloxide wie Iridiumoxid (IrO_2) [7], Rutheniumoxid (RuO_2) und Nickel-Eisenoxide (NiFeO_x) [8] als Katalysatoren eingesetzt, da sie eine hohe Aktivität und Stabilität bei der Förderung der Sauerstoffentwicklung aufweisen.

Die CO₂RR beinhaltet die Umwandlung von Kohlendioxid (CO_2) in wertvolle Chemikalien oder Brennstoffe unter Verwendung erneuerbarer Energiequellen wie Sonnen- oder Windenergie. Dieser Prozess birgt ein enormes Potenzial zur Reduzierung von Treibhausgasemissionen und zur Schaffung nachhaltiger Kraftstoffalternativen. Elektrochemische und photochemische Methoden werden häufig eingesetzt, um CO₂ reduktions Reaktionen anzutreiben. Durch diese Ansätze kann CO₂ selektiv in verschiedene Produkte wie Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH_4), Ethylen (C_2H_4) oder sogar Flüssigbrennstoffe wie Methanol (CH_3OH) umgewandelt werden. Effiziente Katalysatoren und optimierte Reaktionsbedingungen sind jedoch entscheidend, um die Selektivität, Effizienz und Skalierbarkeit von CO₂RR-Prozessen zu verbessern.

Zusammenfassend sind die CO₂RR und die Wasserspaltung, entscheidende Prozesse für die Weiterentwicklung nachhaltiger Energietechnologien. Diese Prozesse bieten vielversprechende Wege zur Reduzierung von CO₂-Emissionen und zur Herstellung grüner Brennstoffe unter Verwendung erneuerbarer Energiequellen. Kontinuierliche Forschung und Innovation in der Katalysatorentwicklung und Reaktionsoptimierung sind entscheidend, um das volle Potenzial der CO₂RR- und Wasserspaltungstechnologien bei der Umstellung auf eine grünere und nachhaltigere Energielandschaft zu realisieren.

3 Inhaltliche Darstellung

In dem Bericht werden einige der vielversprechendsten Richtungen und Erfolge skizziert. Es sei darauf hingewiesen, dass derzeit noch weitere Verbreitungsmaßnahmen laufen, so dass dieser Bericht nur begrenzte Informationen darüber enthält. Der Inhalt gliedert sich in mehrere Schlüsselschritte, wie folgt:

- **Herstellung von 3D-Hybridmatten durch Elektrospinnen**
- **Karbonisierung und Oberflächenfunktionalisierung**
- **Plasmamethoden zur Behandlung von Lösungen und Hybridkomposten**
- **Elektrochemische Eigenschaften**
- **Erweiterte Charakterisierung von einzelnen Nanofasern mittels TEM und in-situ TEM**

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Herstellung von 3D-Hybridmatten durch Elektrospinnen

Elektrospinnen ist eine Herstellungsmethode, bei der die Polymerlösung ein elektrisches Feld durchläuft, das zwischen der Düse und dem Kollektor aufgebaut wird, um Nanofasern zu bilden. PAN wurde aufgrund seines hohen Molekulargewichts, seiner guten mechanischen Eigenschaften und seiner hohen thermischen Stabilität als Referenzmaterial für das Elektrospinnen in dieser Studie ausgewählt. Polyacrylnitril findet breite Anwendung im Bereich der Herstellung von Textilien und Fasermaterialien [9], Polymerelektrolytvorstufen für Lithiumbatterien [10], Ultrafiltrationsmembranen [11] oder Luftfilter [12]. Variable Ansätze für das Elektrospinnen und die Nachbearbeitung der gesponnenen Fasern ermöglichen PAN als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kohlenstofffasern mit verbesserten physikalischen Eigenschaften [12,13].

Die Hauptmotivation für die Auswahl dieses Polymers ist die Tatsache, dass PAN industriell als Hauptvorprodukt für die Herstellung von Kohlenstofffasern (90 %) verwendet wird und dass die Anwendbarkeit von karbonisiertem Material in der Elektrochemie neue Perspektiven eröffnet. Die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften von Kohlenstofffasern sind von großem Interesse für elektrochemische Energieanwendungen. Derzeit werden die modernsten Elektroden in PEM-Brennstoffzellen aus einer Mischung von karbonisierten Strukturen und Katalysatoren wie z.B. Pt hergestellt, weshalb die Projektergebnisse für verschiedene Industriesektoren von Interesse sein können. Die Darstellung repräsentativer Ergebnisse der FTIR-Charakterisierung von PAN-Elektrospinnpolymeren auf Aluminiumfolie und nach dem Abziehen von der Folie finden Sie in Abbildung 2. Die FTIR-Spektren zeigen vergleichbare Ergebnisse zwischen den PAN-Elektrospinnmatten auf der Al-Folie und den von der Al-Folie abgezogenen Matten, was darauf hinweist, dass keine Verunreinigungen vorhanden sind. Die auffälligste Bande bei 2243 cm^{-1} wird der Nitril Gruppe zugeschrieben [15]. Somit bestätigt die FTIR-Analyse, dass die PAN-Nanofasermatte tatsächlich hergestellt wurde.

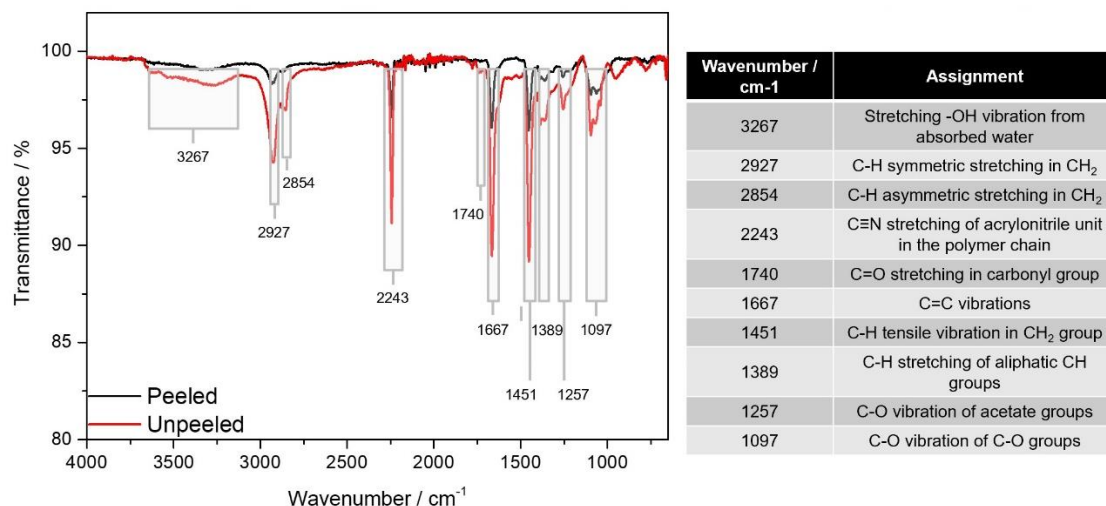


Abb. 2. FTIR von elektrogesponnenen PAN auf Al Folie.

4.2 Karbonisierung und Oberflächenfunktionalisierung

Es wurde eine detaillierte thermische Analyse durchgeführt, um das Zersetzungsverhalten zu untersuchen und die Stabilitätsbedingungen herauszufinden, die für die Einleitung der exothermen Zyklisierungsreaktion erforderlich sind - die so genannte "Stabilisierung", um die Fasern so zusammenzuhalten, dass eine umfangreiche Relaxation und Kettenspaltung während des abschließenden Karbonisierungsschritts vermieden wird [14].

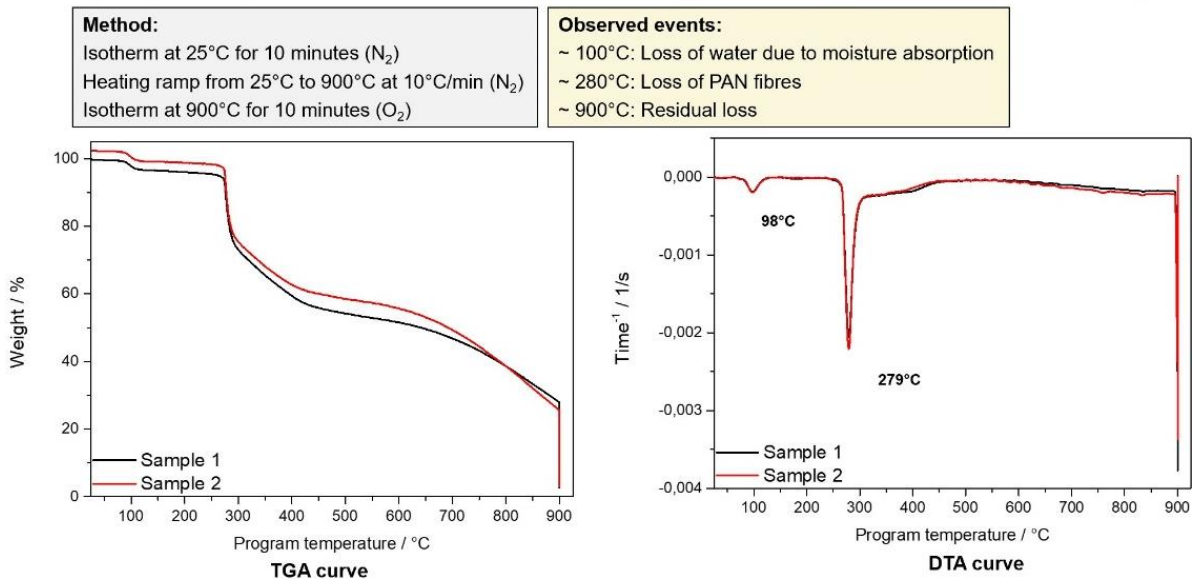


Abb. 3. DSC-TGA kurven von den PAN fasermatten dargestellt in Abbildung 2 zeigt charakteristischen Veränderung unter 300°C begleitet von der Zyklisierungsreaktion.

Die Zyklisierung ist eine exotherme Reaktion, bei der die anhängenden Nitrilgruppen miteinander reagieren und das PAN-Grundgerüst in eine schwer zugängliche Gitterstruktur umwandeln. Die Stabilisierung erfolgt in der Regel an der Luft bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C, gefolgt von einer thermischen Behandlung in inerter Atmosphäre bei bis zu 1000 °C [14]. Unser Hauptziel und die damit verbundene Herausforderung bestand darin, ein **mechanisch stabiles** und **elektrisch leitfähiges** Material herzustellen, sodass es als Elektrode in elektrochemischen Versuchen verwendet werden kann. Gemäß dem vorgeschlagenen Plan wurden die Aufgaben der Herstellung von PAN-, PAN/PANI- und PAN/PPy-Nanofasermatten als Voraussetzung für eine erfolgreiche Karbonisierung erfüllt. Die daraus resultierende Morphologie ist in den Transmissionselektronenmikroskopie- TEM-Bildern (Abb. 4) und Rasterelektronenmikroskopie - REM Bildern (Abb. 5) zu sehen, die Nanofasern mit einer Größe von 100 bis 600 nm zeigen.

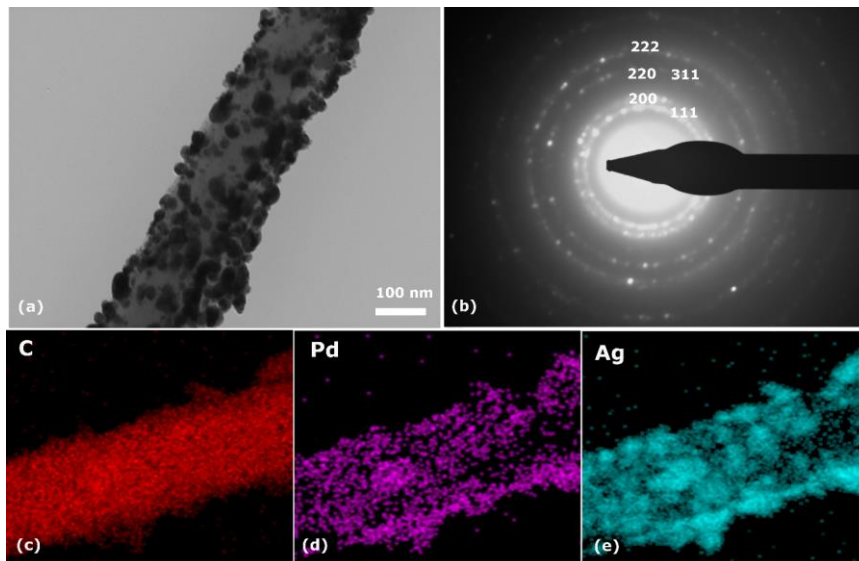


Abb. 4. TEM-Bild und Beugungsmuster von oberflächenfunktionalisierten Ag-Pd/PAN-Nanokompositen.

In Abbildung 4 ist als Beispiel eine detaillierte TEM-Analyse einer einzelnen PAN-Nanofaser dargestellt. Metallische Ag Teilchen und Struktur der Nanofaser können in diesem Abbildungsmodus gleichzeitig untersucht werden.

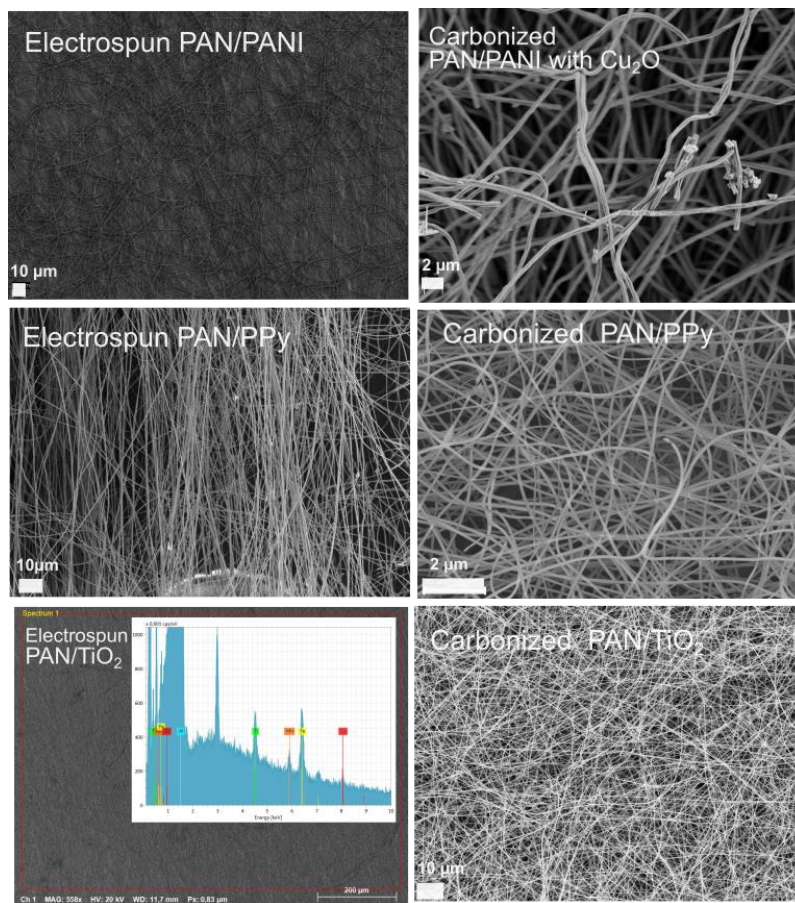


Abb. 5. Repräsentative REM-Bilder von elektrogesponnenen und karbonisierten 3D-Faser Hybridmatten-Verbundwerkstoffen (Cu_2O und TiO_2).

4.3 Plasma modifikation von PAN basierten Materialien

RF-Plasmastrahl

Die Konstruktion des Plasmastrahls basiert auf einer konzentrisch im Elektrodenmaterial angeordneten Quarzkapillare. Das Gerät kann mit Hochfrequenz-Elektrode und geerdeter Elektrode betrieben werden, aber auch der Betrieb ohne geerdete Elektrode ist möglich. Die geerdete Elektrode sorgt für eine Verlängerung des Nachleuchtbereichs des ionisierten Gases, was bei der Verwendung kleiner Gasmengen und Beimischungen notwendig ist. Dies ist vorteilhaft für unebene Oberflächen, poröse Materialien oder flüssige Umgebungen. Im Inneren der Kapillare strömt das gasförmige Medium. Das gasförmige Medium kann aus dem reinen Trägergas Argon oder aus einer Mischung von Argon mit anderen Gasen (in der Regel Stickstoff; Sauerstoff) bestehen. Das gesamte System arbeitet bei atmosphärischem Druck. Die verwendete Frequenz ist 13,56 MHz und die angewandte Leistung kann von 50 W bis 200 W variieren. Der RF-Plasmastrahl kann auf zwei Arten verwendet werden: zur Modifizierung von Pulver (Proben des Typs "POW") oder zur Modifizierung von vorbereiteten Lösungen (Proben des Typs "SOL"). Abb. 6 zeigt die RF-Apparatur. Bei den Experimenten ist das Nachleuchtplasma in Kontakt mit der Lösung/dem Pulver. Um die Effektivität der Modifikation besser vergleichen zu können, wurden für beide Typen die gleichen Arbeitsbedingungen festgelegt. Die Pulver befanden sich in einem PE-Behälter mit einem Schlitz für das Quarzrohr und wurden dann in ein Glasfläschchen gefüllt, die Lösungen wurden wie vorbereitet modifiziert. Es wurden Variationen der angewandten Leistung, der Modifizierungsdauer und der Zusammensetzung des Gasmischs getestet.

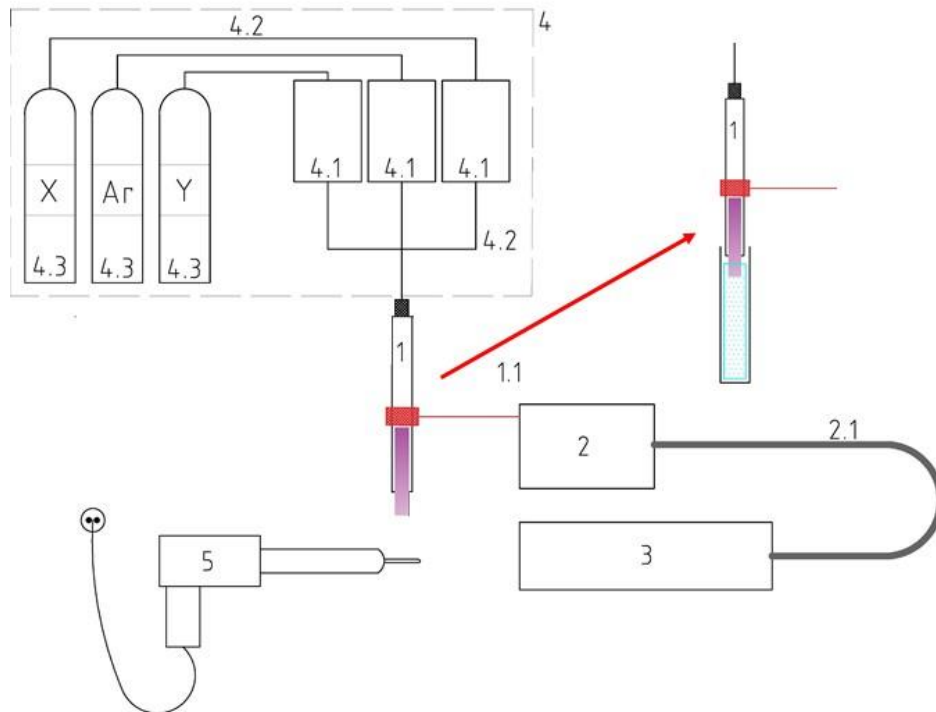


Abb. 6: Schema eines HF-Plasmastrahlgeräts (1 - Plasmagerät; 1.1 - Elektrode; 2 - LC-Anpassungseinheit; 2.1 - Koaxialkabel; 3 - HF-Versorgung (13,56 MHz); 4 - Gasverteilung; 4.1 - Durchflussmesser; 4.2 - Röhrenanschlüsse; 4.3 - Gasspeicher; 5 - Tesla-Transformator); der rote Pfeil zeigt ein Detail des Lösungsaufbaus.

Dielektrische koplanare Oberflächenbarrierenentladung - DCSBD

Die DCSBD-Technologie bietet ein robustes System zur Plasmaerzeugung. Das Plasma wird auf der Oberseite der Keramikoberfläche im gasförmigen Medium erzeugt. Makroskopisch ist das Plasma homogen, mikroskopisch besteht es aus zahlreichen Mikrofilamenten. Unter der Keramik befinden sich Elektroden in koplanarer Geometrie im Öl, um die Kühlung zu gewährleisten. Die Anlage arbeitet bei Atmosphärendruck mit Umgebungsluft. Zusätzlich sind Gasbeimischungen eine weitere Möglichkeit. Die Betriebsfrequenz beträgt 15 kHz. Die angewandte Leistung liegt im Bereich von 100-400 W. Für die Pulvermodifikation wurde ein DCSBD-Gerät verwendet. Das Pulver wurde auf der Oberseite mit einer Polycarbonatplatte abgedeckt, um Materialverluste zu vermeiden. Das spezifische DCSBD ist in Abb. 7 dargestellt.

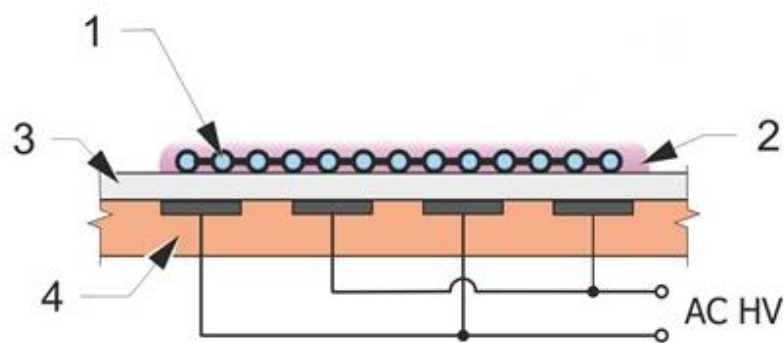


Abb. 7. DCSBD-Gerätedetail - (1 - Plasmafaden; 2 - Luft; 3 - keramisches Material; 4 - Öl).

Plasmodifikation von PAN-Pulvern und PAN/DMF-Lösungen

In diesem Kapitel wurden RF-Plasmastrahlen und DCSBD-Geräte getestet, um PAN-Pulver oder PAN-Lösungen zu modifizieren. Abb. 3 beschreibt das System der Modifikation. Wie Abb. 8 zeigt, führte die Gesamtprüfung der Plasmodifikation dazu, dass die Verwendung des RF-Systems aufgrund der geringen Effektivität ausgeschlossen werden konnte. Für den Vergleich werden im Folgenden die DCSBD- und RF-Pulver- und Lösungsmodifikation beschrieben, gefolgt von der Spezifikation der DCSBD-Modifikation für komplexe PAN-Lösungen unter Verwendung von Oxidadditiven.

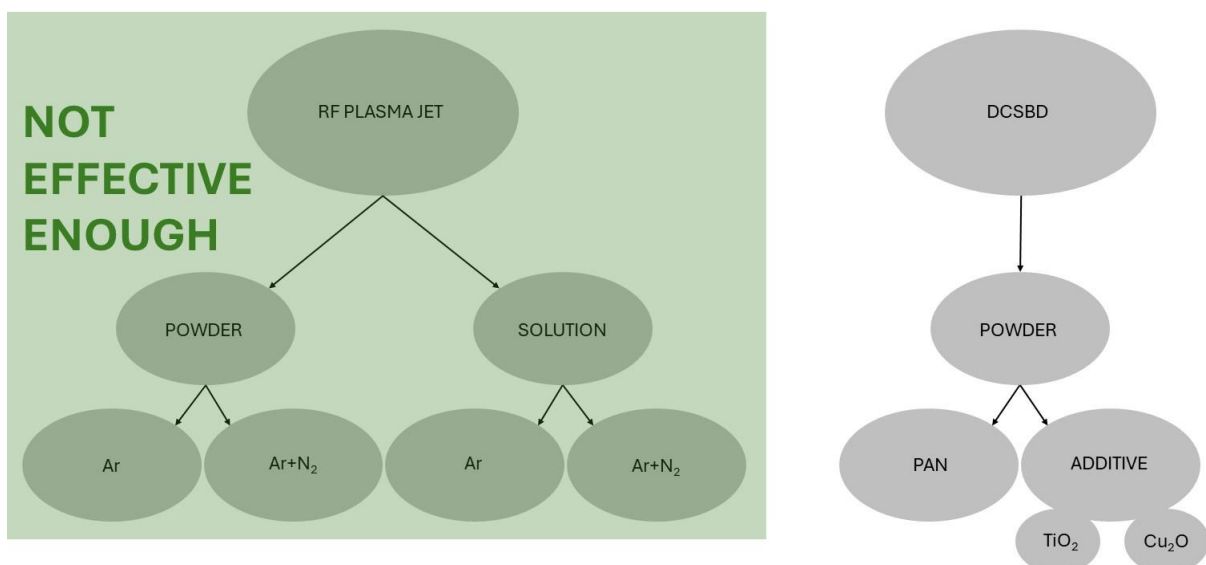


Abb. 8 Plasma modifikations möglichkeiten.

Bei allen Arten der Plasmamodifikation wurde ein Anstieg der Leitfähigkeit der frisch hergestellten Lösungen beobachtet (siehe Abb. 9). Die Leitfähigkeit nahm mit der Zeit nach der Behandlung allmählich zu. Die ausgeprägteste Wirkung zeigte DCSBD. Die Behandlung mit 325 W führte zu einem unmittelbaren Anstieg der Leitfähigkeit um 27 %, 41 % bzw. 45 % für 10 s, 30 s und 60 s. Das Vorhandensein eines Leitfähigkeitsanstiegs deutet auf die Existenz laufender sekundärer chemischer Reaktionen hin. Die Viskosität der Lösungen war bei den plasmamodifizierten Proben höher. DCSBD zeigte einen Trend zum Anstieg der Viskosität mit der Modifikationszeit. Der RF-Jet lieferte keine Korrelation zwischen der Viskosität und der angewandten Leistung oder der Modifizierungszeit. Die höchste Viskosität wurde für den RF-Jet gemessen. Die Referenzprobe wies Werte unter 120 mPa.s auf, und die Proben mit modifizierten Pulvern schwankten in einem Intervall von 120-150 mPa.s. Die mit dem RF-Jet modifizierte Lösung mit 150 W (60s) hatte die höchste Viskosität ≈ 170 mPa.s. Dies kann auf den Anstieg der Lösungstemperatur während der Behandlung zurückzuführen sein, der zur Verdampfung eines Teils des DMF (die Temperatur variierte von 33 bis 64 °C) oder zu Konformationsänderungen führte.

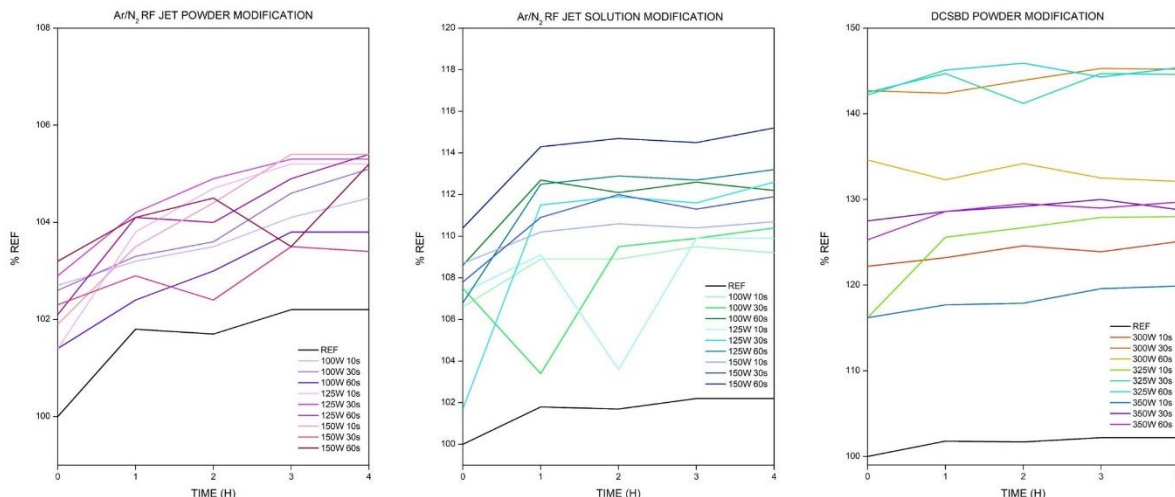


Abb. 9 Entwicklung von der PAN/DMF relativen Leitfähigkeit mit der Zeit mit der Modifikation für alle drei Plasma Behandlungsmethoden. Die Anfängliche Referenz wird auf 100% gesetzt.

Die Stabilität der Lösungen und die Ladung der Partikel wurden durch Messung des Zetapotenzials bewertet. Das Zetapotenzial der plasmamodifizierten Proben war zu einem positiveren Wert verschoben. Der Referenzwert von -9,3 mV stieg nach der RF-Jet-Pulvermodifikation leicht auf -9,0 mV und -8,0 mV für 100 W (60 s) bzw. 150 W (60 s). Die RF-Jet-Modifikation der PAN/DMF-Lösung führte zu einer erheblichen Änderung des Zetapotenzials auf -1 mV. DCSBD veränderte das Zetapotenzial auf -2,2 mV und -0,8 mV für 325 W (30 s) und 325 W (60 s), beziehungsweise. Die Änderung des Zetapotenzials (und damit der Partikelmobilität) hängt mit dem Vorhandensein polarer Gruppen auf den PAN-Partikeln zusammen. Die Werte zwischen ± 10 mV werden häufig mit Phänomenen wie geringer Stabilität, Koagulation und Sedimentation in Verbindung gebracht; diese wurden jedoch nicht beobachtet. Das Fehlen eines solchen Verhaltens kann auf das Vorhandensein von Van-der-Waals-Bindungen auf dem PAN-Material zurückgeführt werden. Wie weiter unten dargelegt, ist der erhöhte Anteil der polaren Komponente der OFE bei der DCSBD-Modifikation ausgeprägter, jedoch wies keine Probe einen höheren Wert dieser Komponente im Vergleich zur van-der-Waals-Komponente auf. Im Vergleich zur

Referenz mit einem Sauerstoffgehalt von 2,1 at hat die Strahlmodifikation mit 150 W für 60 s 3,6 at%. Die mit DCSBD modifizierten Proben zeigten einen Anstieg mit zunehmender Dauer der Aussetzung sowie mit der Erhöhung der angewandten Leistung. Nämlich von 4,2 at% auf 6,1 at% bei 325 W (jeweils variiert von 10 s bis 60 s) und von 5,7 at% auf 7,4 at% bei 60 s (jeweils variiert von 300 W bis 350 W). Dies kann mit den Veränderungen des Bulkmaterials und der Oxidation in Verbindung gebracht werden. Dieser Effekt ist für RF Jet nicht so stark wie für DCSBD. Die weniger signifikante Veränderung der polaren Komponente der freien Oberflächenenergie kann mit den niedrigeren Werten des Sauerstoffgehalts auf der Partikeloberfläche zusammenhängen, der weiter unten als Grund für das Vorhandensein neuer polarer Gruppen auf dem PAN-Material diskutiert wird. Die SFE für die Referenz beträgt 49 mJ/m². Bei der RF-Modifikation lag sie in einem Intervall von 51-61 mJ/m² und bei DCSBD (mit Ausnahme der 60-s-Modifikation, bei der sie 45-50 mJ/m² betrug) schwankte sie zwischen 60 und 64 mJ/m². Schließlich wurden die Auswirkungen der Lösungsmodifikation auf den Elektrospinnprozess untersucht. Die erforderlichen Spannungen für das homogene Elektrospinnen von Filamenten waren: 9 kV für die Referenzlösung, 8,7 kV für DCSBD 325 W (60 s), 8,3 kV für die Ar/N₂-RF-Jet-Modifikation des Trockenpulvers bei 150 W (60 s) und 8,0 kV für die Ar/N₂-RF-Jet-Modifikation der Lösung bei 150 W (60 s). Die Nanofasern aus modifizierten PAN %, RF Materialien hatten größere Durchmesser, nämlich 299, 362 und 295 nm für DCSBD-, RF-Pulver- bzw. RF-Lösungsmodifikation. Im Vergleich dazu hatten die Referenzfasern einen durchschnittlichen Durchmesser von 245 nm. Die EDS zeigte, dass der N-Gehalt bei allen gesponnenen Matten konstant ≈21-22 at% betrug. Der Gehalt an O war unterschiedlich, die Referenzprobe hatte 1,8 at%. Im Vergleich zur Referenzprobe enthalten die DCSBD-, RF-Pulver- und RF-Lösungs-modifizierten Proben 2,7 at%, 2,9 at% bzw. 3,2 at%. Dies zeigt, dass ein Teil der Sauerstoffatome im Material während des Elektrospinnprozesses verloren gegangen ist. Die deutlichste Veränderung ist bei der DCSBD-Probe von 6,1 at% auf 2,7 at% zu verzeichnen.

Plasmabehandlung von elektrogesponnenen und karbonisierten Matten

Die MUL stellte die PAN-Matten und die karbonisierten PAN/PANI-Matten für die Versuche zur Plasmamodifikation zur Verfügung. Es wurde das DCSBD-Gerät gewählt. Nach den Vorversuchen wurde die Textilbahn zwischen die Keramik und die Matte gelegt, um ein Anhaften des Materials an der Keramik und ein Schmelzen zu verhindern. Daher wurden für alle unten aufgeführten Proben 200 W für 30 s verwendet. Das Textil hat die Oberfläche während der gesamten 30 s abgetastet. Dieses Verfahren verhindert die Bildung von makroskopischen Schmelzporen in der Matte. Um die Leitfähigkeit der modifizierten Matten zu verbessern, wurden Pd- und Ag-Partikel aufgebracht. Die Veränderung der Oberflächenbenetzbarkeit nach der Modifizierung könnte sich positiv auf die Lösungsbenetzung und auch auf die Reaktionsplatzierung auswirken, was zu einer besseren Abdeckung führt.

Tab. 1 Elementallanalyse mittels EDS und XPS für PAN Fasermatten in at%.

EDS						
	PAN	PAN DCSBD	PAN Pd	PAN DCSBD Pd	PAN Pd Ag	PAN DCSBD Pd Ag
C	61,5	59,2	61,2	56,8	56 (46)	45,3 (34)
N	38,5	39,4	38,1	39,9	39,9 (40,1)	37,8 (29,1)
O		1,4		0,9	2,7 (8,6)	13 (24,3)
Pd			0,7	2,4		2,9 (4,5)
Ag					1,4 (5,3)	1 (8,1)

XPS						
	PAN	PAN DCSBD	PAN Pd	PAN DCSBD Pd	PAN Pd Ag	PAN DCSBD Pd Ag
N1s	22,43	19,79	19,02	15,46	4,55	3,84
C1s	75,67	61,77	71,43	63,96	47,55	43,56
O1s	1,9	18,45	7,85	17,71	21,42	26,05
Pd3d			1,7	2,67	0,33	0,47
Ag 3d					16,4	22,05
Si2p					8,63	
Cl2p					1,13	
Na1s				0,2		4,03

PAN-Matten in Verbindung mit der Abscheidung von Pd und Ag

Die Abscheidung von Pd und Ag wurde wie in der Mitteilung beschrieben durchgeführt. Das Verfahren war - Eintauchen in die Lösung für 30 s und Waschen in deionisiertem Wasser. Nach dem letzten Waschvorgang wurden die Proben zum Trocknen an der Umgebungsluft auf ein Labortuch gelegt. Für die Charakterisierung der chemischen Veränderungen und die Beobachtung der Bindungen wurden EDS und XPS durchgeführt. Das EDS-Signal wird aus der Karte berechnet. Im Falle der mit Pd+Ag abgeschiedenen Proben ist die Lage ohne die großen Aggregate aus der Ag-Abscheidung - im Falle von Aggregaten ändert sich die Elementzusammensetzung zu den Werten in den Klammern. Die XPS-Analyse zeigt, dass Ag in keinem oxidierten Zustand vorliegen. Das Pd-Signal ist sehr gering, so dass es nicht im Detail analysiert werden konnte. Die Plasmamodifikation sorgt auch für mehr Pd im Hauptmaterial. Dies kann mit der erhöhten Benetzbarkeit für die Pd-Lösungen zusammenhängen. Nach der Pd-Abscheidung wird dieser Effekt bei der anschließenden Ag-Abscheidung nicht beobachtet. Die REM-Aufnahmen zeigen die Struktur der Matten vor und nach der Abscheidung und mit/ohne DCSB-Modifikation in Abb. 10. Die 200-fache Vergrößerung zeigt die Wirkung der Plasmamikrofilamente auf die Mattenstruktur, die die Porenbildung verursacht. Nach der Ag-Beschichtung ist das Vorhandensein von Partikeln sowohl bei der REF- als auch bei der plasmamodifizierten Probe zu beobachten, wobei die Gleichmäßigkeit bei der DCSBD-Probe stärker ausgeprägt ist. Die FTIR-Messung der Matten wurde mit einem ATR-System durchgeführt. Abb. 11 stellt die repräsentativen Spektren für alle Arten von Matten dar. Die Probe musste mehrmals gefaltet werden, um ein messbares Signal zu erzeugen (das Signal war dennoch sehr gering). Alle Spektren zeigen das Vorhandensein von PAN.

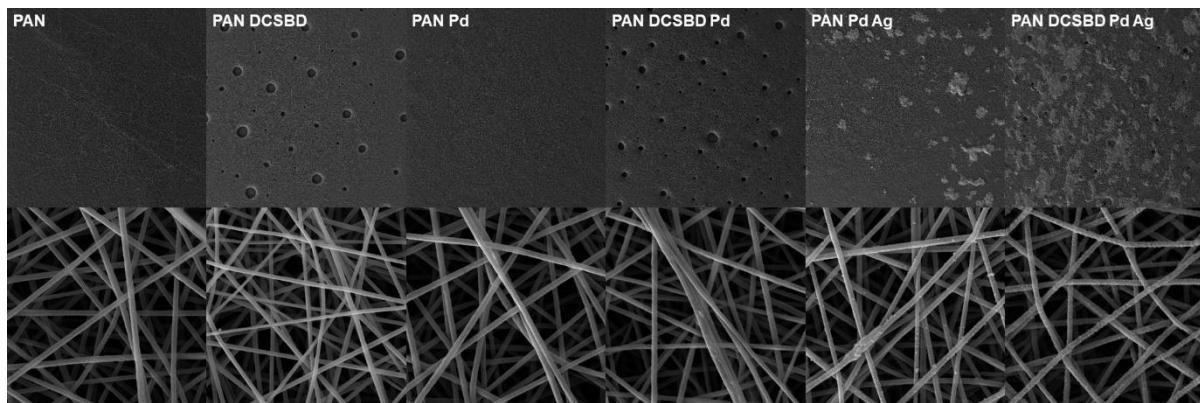


Abb. 10 REM Bilder von PAN Fasermatten mit Plasma Modifikation und anschließender Pd/Ag Abscheidung, oben: 200-fache Vergrößerung; unten: 20 000-fache Vergrößerung.

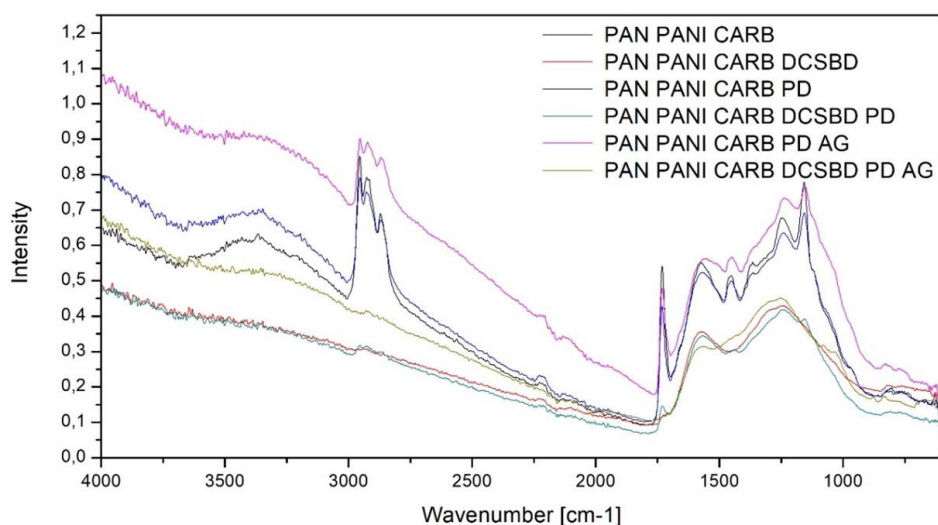


Abb. 11. ATR FTIR Spektrum von PAN Fasermatten mit Plasma Modifikation und anschließender Pd/Ag Abscheidung

Karbonisierte PAN-PANI-Matten mit anschließender Pd- und Ag-Abscheidung

Karbonisierte PAN-PANI-Matten wurden aufgrund der begrenzten Probenmenge auf Cu-Band aufgelegt. Die Plasmamodifikation wurde wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben durchgeführt. Die Pd- und Ag-Abscheidungen erfolgten wie in der Mitteilung beschrieben. Das Verfahren war - Eintauchen in die Lösung für 30 s und Waschen in deionisiertem Wasser. Nach dem letzten Waschvorgang wurden die Proben zum Trocknen an der Umgebungsluft auf ein Labortuch gelegt. Die Elementzusammensetzung wurde mittels EDS-Analyse ermittelt. Die Tab. 2 beschreibt die gemessenen Daten. Analog zu den PAN-Matten erhöht sich durch die Plasmamodifikation der Sauerstoffgehalt in der Masse. Das EDS-Signal wird aus der Karte bei 500-facher Vergrößerung berechnet. Wenn die Pd-Abscheidung stattfand, Der Pd-Gehalt war bei der plasmabehandelten Probe höher als bei der Referenz. Dies war nicht der Fall, wenn die Ag-Abscheidung nach der Pd-Abscheidung erfolgte.

Tabelle 2: Elementzusammensetzung der karbonisierten PAN/PANI-Matten in at%

EDS						
	PAN-PANI	PAN-PANI DCSBD	PAN-PANI Pd	PAN-PANI DCSBD Pd	PAN-PANI Pd Ag	PAN-PANI DCSBD Pd Ag
C	60,9	53,8	55,9	50	39,5	36,4
N	32,6	35	32,2	32,7	27,3	24,1
O	6	10,7	6,6	10,3	20,2	24
Pd			4,2	5,1	3,8	1,9
Ag					4,3	6,6
Na	0,5	0,5	1,1	1,9	4,9	6,8

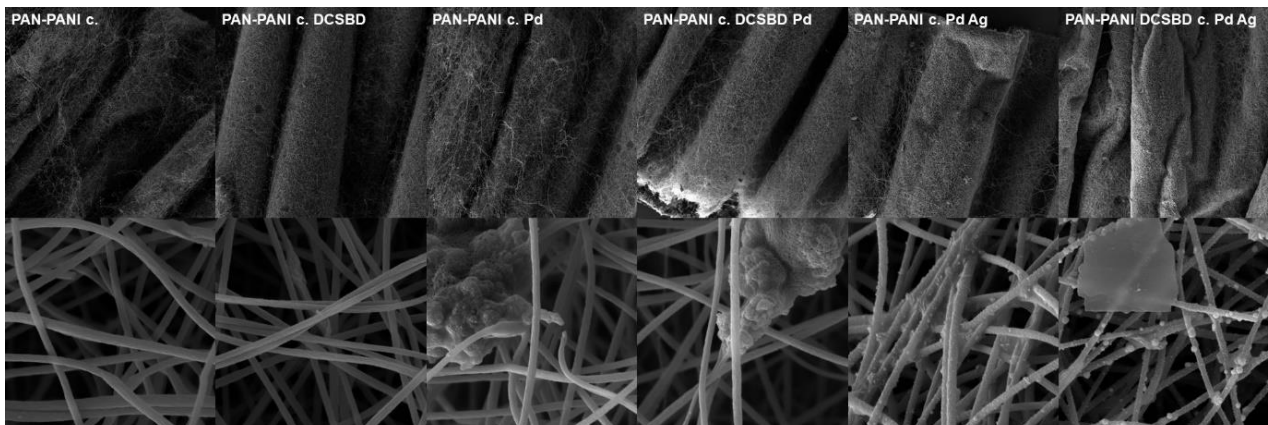


Abb. 12. REM-Aufnahmen von PAN/PANI-Karbonisierungsmatten mit Plasmamodifikation und anschließender Pd- und Ag-Abscheidung; oben: 200-fache Vergrößerung; unten: 20 000-fache Vergrößerung.

Der unterschiedliche Trend kann durch die Bedeckung der Oberfläche mit Ag und die Begrenzung des Pd-Signals verursacht werden. Der Silbergehalt war bei der plasmabehandelten Probe ebenfalls höher. Das Vorhandensein von Ag-Aggregaten wie bei den reinen PAN-Matten wurde nicht beobachtet. Die REM-Aufnahmen in Abb. 12 zeigen die Struktur der Proben. Bei der einfachen Matte ohne die Partikelabscheidung ist keine Veränderung der Fasern zu erkennen. Nach der Pd-Modifikation wurden sichtbare Aggregate beobachtet. Da die gemessenen Werte für das Elementvolumen höher sind als bei der PAN-Matte, weist die PAN/PANI-Matte mit Karbonisierung eine bessere Pd-Bedeckung auf, die durch die Plasmamodifikation noch verstärkt wird. Die Ablagerung von Ag sorgt in beiden Fällen für die sichtbare Partikelabdeckung auf der Matte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass PAN und PAN/PANI karbonisierte Matten durch ein DCSBD-Plasmagerät und anschließend durch Palladium- und Silberabscheidung modifiziert wurden. Nach der Plasmamodifikation wird der Sauerstoffgehalt erhöht. Die XPS-Untersuchung der PAN-Matten zeigt eine ausgeprägte Sauerstoffmenge auf der Oberfläche. Bei der PAN-Matte verursacht das Plasma eine Porenbildung, die dem Effekt der Mikrofilamente von DCSBD entspricht, während die PAN/PANI-Karbonmatte unverändert bleibt. Nach der Plasmamodifikation wurde der Pd-Gehalt erhöht. Bei der weiteren Abscheidung von Silber zeigt die plasmamodifizierte PAN/PANI-Probe die Unterdrückung des Pd-Signals. In beiden Fällen stieg der Silbergehalt nach der Plasmamodifikation an. Die Erhöhung des Pd- und Ag-Gehalts kann mit dem positiven Effekt der veränderten Oberflächenbenetzbarkeit der Abscheidungslösungen in Verbindung gebracht werden.

4.4 Elektrochemische Eigenschaften

Obwohl karbonisiertes TiO_2/PAN recht spröde ist, wurde nach der Integration von Nafion in die Elektrode nur für dieses System eine Wasserstoffentwicklung von $0,56179 \mu\text{l/h}$ bei Beleuchtung gemessen. Im Gegensatz dazu waren karbonisierte Verbundwerkstoffe auf Ag- und Cu_2O -Basis nicht aktiv (Abb. 13).

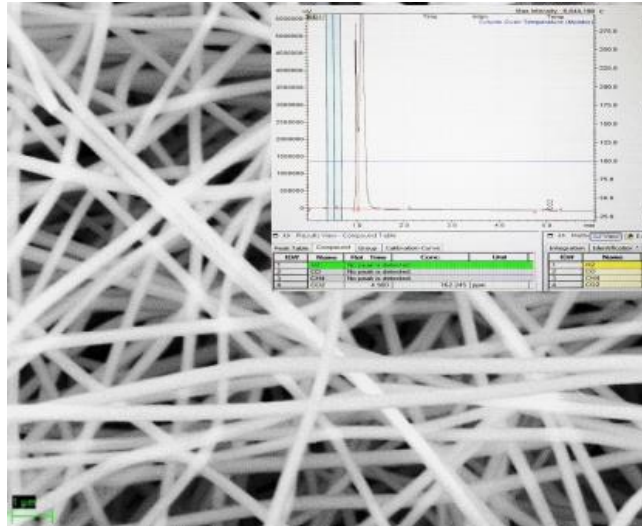


Abb. 13. REM von karbonisiertem PAN/TiO_2 mit Gaschromatographie-Ergebnissen, die während der Photoelektrolyse in $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung in einem photoelektrochemischen Versuchsaufbau durchgeführt wurden.

Die Gaschromatographie-Ergebnisse deuten auch auf eine mögliche CO_2 -Gasentwicklung hin, die im Falle von Cu-funktionalisierten Elektroden zu erwarten ist. Daher haben wir am Nationalen Institut für Chemie in Ljubljana spezielle Studien durchgeführt, um die Effizienz unserer freistehenden PAN/PANI -Matten für CO_2RR zu überprüfen. Dabei wurden spezielle Gasdiffusionselektroden mit einem Gaschromatographen zur Online-Analyse und Berechnung der Faradaischen-Effizienz (FE) eingesetzt. Abb. 14 zeigt ein REM-Bild unserer Cu_2O -Partikel im elektrogenesponnenen PAN/PANI -Nanofaserverbund mit den entsprechenden Ergebnissen der Gaschromatographie.

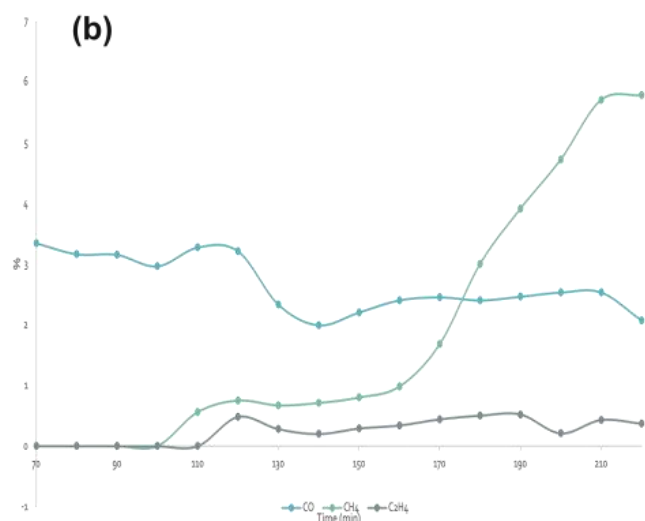
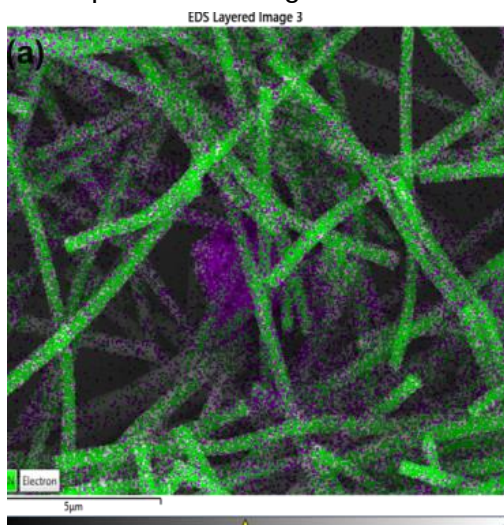


Abb. 14. REM-Aufnahme, von Cu_2O -Partikel die im elektrogenesponnenen PAN/PANI -Nanofaserverbund intergriert sind, das mit Nafion als Elektrode für CO_2RR hergestellt wurde, (b) FE der nachgewiesenen Produkte mit Gaschromatographie.

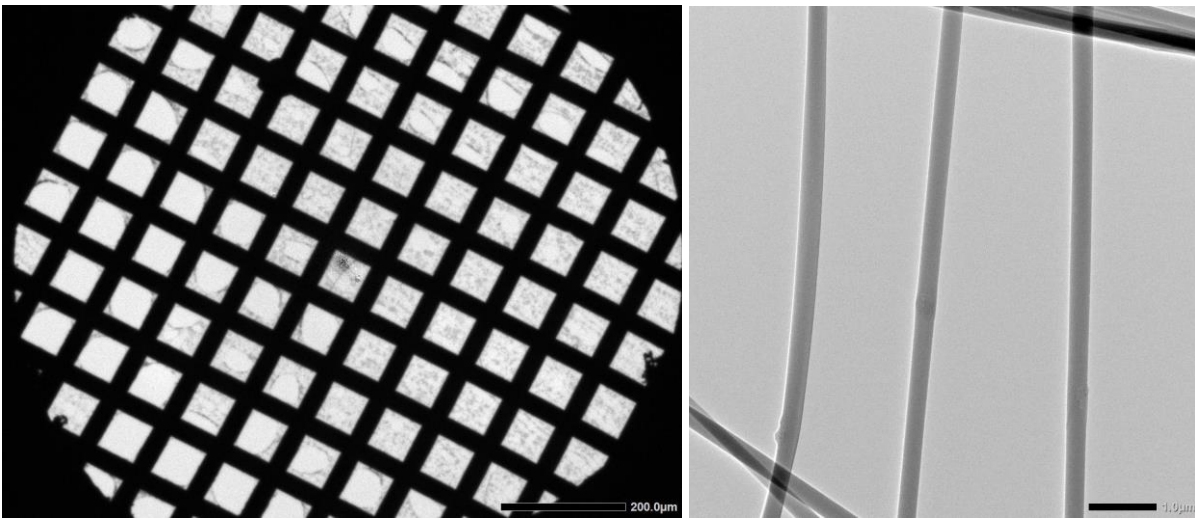
4.5 Erweiterte Charakterisierung von einzelnen Nanofasern mittels TEM und in-situ TEM

Motivation für die hochaufgelöste strukturelle Charakterisierung; Notwendigkeit für die Entwicklung von TEM Methoden zur Untersuchung von Nanofasern

Ein wichtiger Aspekt dieses Projekts war die fortgeschrittene strukturelle Charakterisierung mittels TEM. Die Abbildung der elektrogesponnenen elektrogesponnenen Nanofaser-Kompositen mittels TEM ist zentral für das Verständnis der grundlegenden Mechanismen. Die einzelnen Nanofasern können unterschiedliche Größenverteilungen (Durchmesser, Länge) aufweisen, sich in ihrer Morphologie unterscheiden, verschiedene Strukturtypen und chemische Zusammensetzungen aufweisen sowie chemische/strukturelle Heterogenitäten aufweisen. Außerdem ist es möglich, dass die Nanofasern mehrere Phasen beinhalten und zu allerletzt ist die Oberflächenbeschaffenheit relevant. All diese Parameter müssen auf der Nanoskala verstanden werden und benötigen daher TEM. Noch bedeutender wird die hochaufgelöste Charakterisierung bei den Kompositen wo neben den Nanofasern auch Metallpartikel in der Faser integriert ist. Hier müssen nicht nur die Nanopartikel zusätzlich charakterisiert werden, sondern auch deren Verteilung und die genaue Beschaffenheit der Grenzflächen.

Während es für die Untersuchung von Metallen und Keramiken bereits genaue Protokolle gibt wie Proben für TEM präpariert werden können und untersucht werden können, gibt es im Bereich der Polymere noch großen Nachholbedarf. Im TEM wird eine Probe in Vakuum mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Daher muss die Probe dünn und kontaminationsfrei sein, was eine große Herausforderung an die Probenpräparation stellt. Im Bereich der Keramiken und Metalle können mittels aufwendiger Verfahren beschädigungsfreie Proben hergestellt werden die nur 10 nm dick sind und erlauben einzelne Atomsäulen aufzunehmen. Ein wichtiger Aspekt ist auch dass die Proben dem hochenergetischen Elektronenstrahl standhalten (typischerweise 200-300 kV Beschleunigungsspannung). Hier unterscheidet man zwischen verschiedenen Schädigungsmechanismen, die andere Mitigationsstrategien erfordern (entweder die Reduktion des Strahlstroms oder die Reduktion der Hochspannung). Bei Polymeren müssen daher zuerst Protokolle gefunden werden (speziell maximal zulässige Hochspannung, maximal zulässiger Probenstrom).

Diese Probleme konnten erfolgreich angegangen werden. Es wurde festgestellt, dass zusätzliche Dünnung der Proben über Ionenmühlen die Nanofasermatten zu stark beschädigt, daher wurde eine Strategie entwickelt, dass dünne Nanofasermatten gesponnen werden wo in Projektion nur eine Nanofaser zu sehen ist – das erlaubt direkte TEM Untersuchung. Zusätzlich wurden Reinigungsprotokolle erstellt damit die Proben ohne zu viel Kontamination in das Vakuum des Mikroskops eingeschleust werden konnten. Der nächste Schritt betraf die Evaluierung der Strahlenschädigung. Die Beschleunigungsspannung wurde langsam erhöht (von 120 kV auf im Endeffekt 200 kV). Es konnte gezeigt werden, dass die verwendeten PAN und PAN/PANI Fasern dieser Hochspannung ohne Beschädigung standhalten. Um das zu evaluieren wurden Bilder in regelmäßigen Abständen gemacht und die Struktur verglichen.



*Abb. 15. Links: TEM grid auf dem ein Nanofaser abgelegt wurden. Der Grid besteht aus einem Gitter mit Löchern und ist überspannt mit einem 5 nm dicken- amorphen Kohlenstoffnetz
Rechst: TEM Bild bei höherer Vergrößerung zeigt dass einzelne Fasern zu sehen sind.*

Die letzte wichtige Grundvoraussetzung für das Projekt ist die gleichzeitige Abbildung von leichten und schweren Elementen in den Nanofaserkompositen. Das stellt typischerweise eine große Schwierigkeit dar, da Metalle einen viel Höheren Kontrast liefern als der leichte Kohlenstoff. Daher wurden an einem Komposit verschiedene Aufnahmeverfahren getestet und es hat sich herausgestellt, dass Hellfeld-Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) und 4D Rastertransmissionselektronenmikroskopie geeignete Methoden darstellen.

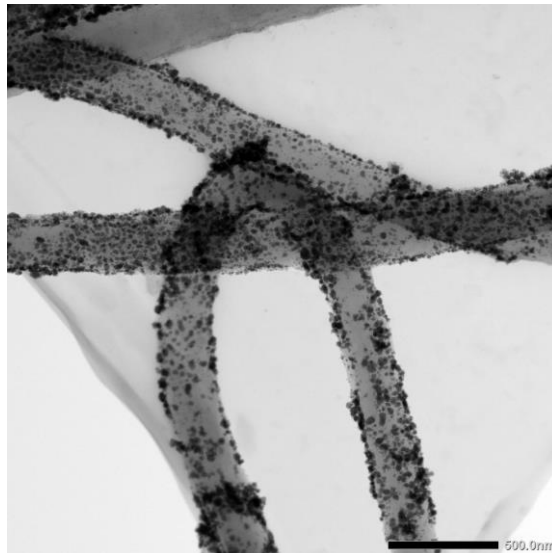


Abb. 16. Das Hellfeld- Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Bild erlaubt es sowohl die Fasern als auch die metallischen Nanoteilchen abzubilden.

Hochauflöste strukturelle Abbildung den Nanofasern

Mittels genauer TEM Untersuchungen konnte die Struktur der Fasern abgebildet werden, das wurde benutzt um die Prozesse zu optimieren. Zusätzlich konnten Veränderungen in der Struktur aufgrund des Karbonisierens abgebildet werden. Und zu aller Letzt war die Untersuchung der Struktur und chemischen Verteilung der Nanofaserkomposite von großer Bedeutung (siehe auch Kapitel 4.2 *Karbonisierung und Oberflächenfunktionalisierung*).

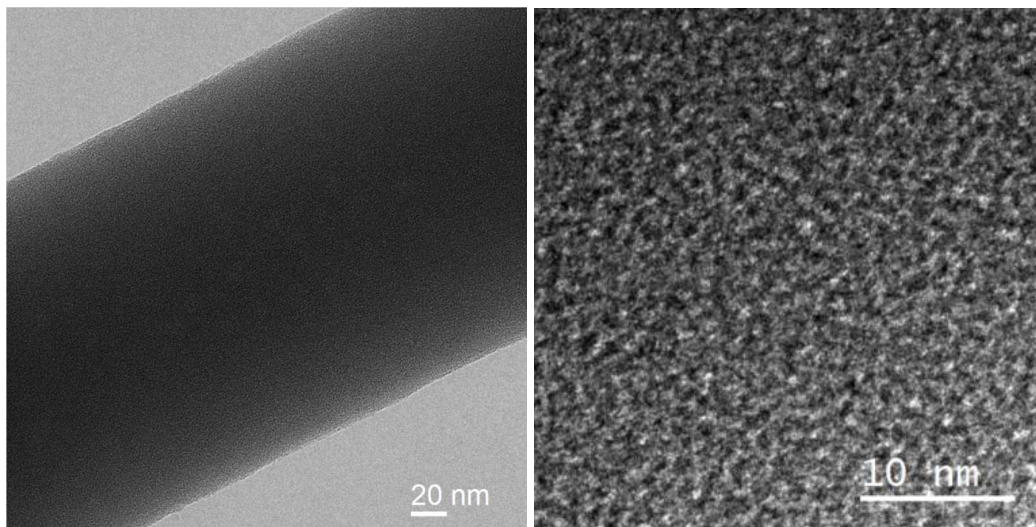


Abb. 17. Hochauflösende Aufnahme der Struktur von PAN/PANI Nanofasern. Die atomar aufgelöste Abbildung (rechts) zeigt eine amorphe Struktur.

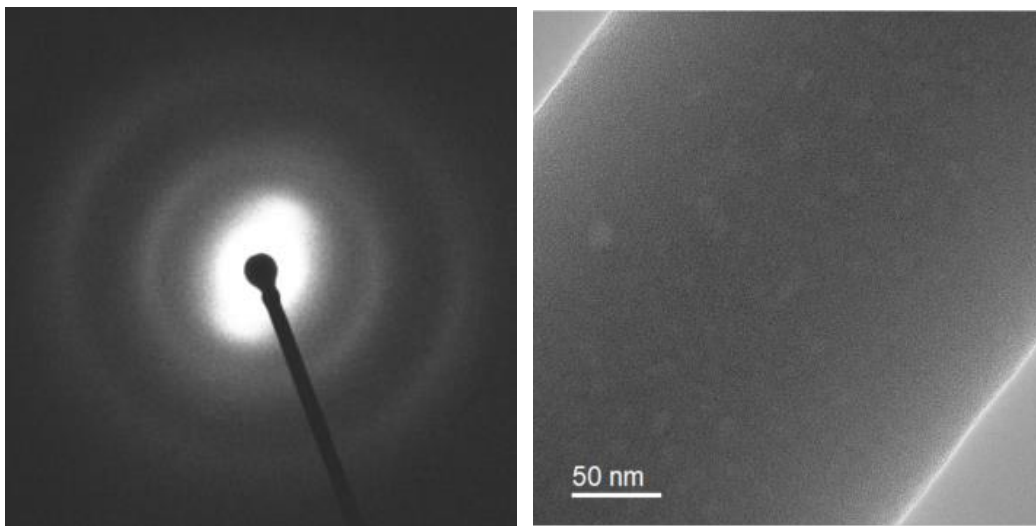


Abb. 18. Links: Die amorphe Struktur von PAN/PANI lässt sich auf mittels Feinbereichsbeugung nachweisen. Rechts: Interessanterweise konnten bei gewissen PAN/PANI Nanofasern Heterogenitäten gefunden werden. Diese lassen sich am besten mit einem leichten Defokus abbilden und kommen von lokalen Dichteveränderungen.

Motivation für die in situ Untersuchungen, Entwicklung der Methodik

In situ TEM-Methoden ermöglichen die in-situ Charakterisierung während des Glühens. Diese Methodik wird häufig verwendet um die Wärmebehandlung von metallischen Strukturwerkstoffen zu verstehen, es gibt aber kaum Resultate im Bereich der Karbonisierung. Aufgrund der großen Breite an Materialien und der Komplexität der Strukturen ist die Demonstration eines Setups für das Glühen von Nanofasern in TEM ist nicht nur für das derzeitige Projekt von großer Bedeutung, sondern auch für weiter Arbeiten darüber hinaus. Für die in situ Heizversuche gibt es zwei Typen von Haltern. IN konventionellen Heizhaltern wird eine Standard TEM Probe geheizt. Das ermöglicht große Flexibilität aber erschwert die genaue Temperaturkontrolle. Alternativ dazu gibt es MEMS-basierte Heizhalter. Hier ist der Heizer auf einem MEMS-chip aufgebracht. Es handelt sich um eine Mikro-Heizspule. Eine Mikrometer-große Probe wird auf dieser Heizspule aufgebracht. Die Heizspule hat 4 Kontakte und ermöglicht daher die gleichzeitige Messung der Temperatur (aufgrund des Widerstands). Daher erlaubt dieses Setup genaue und schnelle Heizprogramme. Zusätzlich ist die thermische Ausdehnung des Halters aufgrund der kleinen Heizspule zu vernachlässigen, was hochaufgelöste Versuche ohne Probendrift ermöglicht. Aufgrund dieser Vorteile haben wir uns für die MEMS-basierte Variante entschieden und dafür einen DENSsolution Halter verwendet.

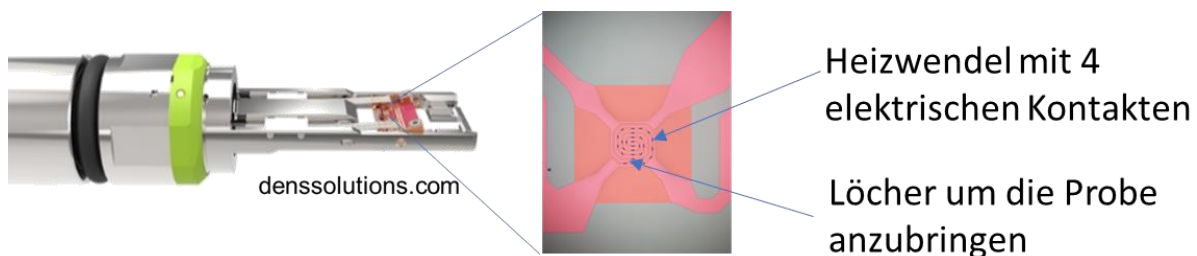


Abb. 19. Darstellung des MEMS Heizhalters. Die Spitze des Halters die ins TEM eingeschleust wird nimmt MEMS Chips auf. Der hier dargestellte MEMS-Chip besteht aus einer metallischen Heizwendel. Dazwischen sind Löcher über die eine Probe gelegt werden kann.

Zusätzlich ermöglichen modernste TEM Methoden die direkte Messung elektrischer Eigenschaften im Transmissionselektronenmikroskop. Diese Methoden sind weniger verbreitet als die in situ Heizversuche da sie ein großes experimentelles Fachwissen, dedizierte Halter benötigen, sowie einen großen Zeitaufwand bedeuten. Dennoch ist die Möglichkeit der Messung einzelner Fasern von großer Bedeutung aufgrund folgender Tatsachen: i) Die alleinige Messung von elektrischen Eigenschaften einer gesamten Nanofasermatte ermöglicht keinen Rückschluss auf die Leitfähigkeit einzelner Fasern, sondern beinhaltet eine Vielzahl von Effekten und Grenzflächen. ii) Nur bei gleichzeitiger Abbildung der Nanofasern mit hoher Auflösung können spezifische Leitwerte bestimmt werden. iii) Durch das direkte Abbilden kann die Mikrostruktur mit der Leitfähigkeit korreliert werden, was speziell im Fall von heterogenen Strukturen eine Rolle spielt.

Wiederum gibt es zwei mögliche Systeme. Einen Nanoprobe-Halter der eine feine Spitze hat die mit der Probe kontaktiert werden kann sowie einen MEMS-Chiphalter mit elektrischen Kontakten. Der Nachteil des Nanoprobe-Halters ist, dass ein guter elektrischer Kontakt schwierig herzustellen ist und daher die

Messungen oft ungenau sind – daher wurde der MEMS-Chip verwendet. Dafür wird ein anderer Chip in den DENSsolution Halter eingeschleust. Das Chipdesign ist unten dargestellt

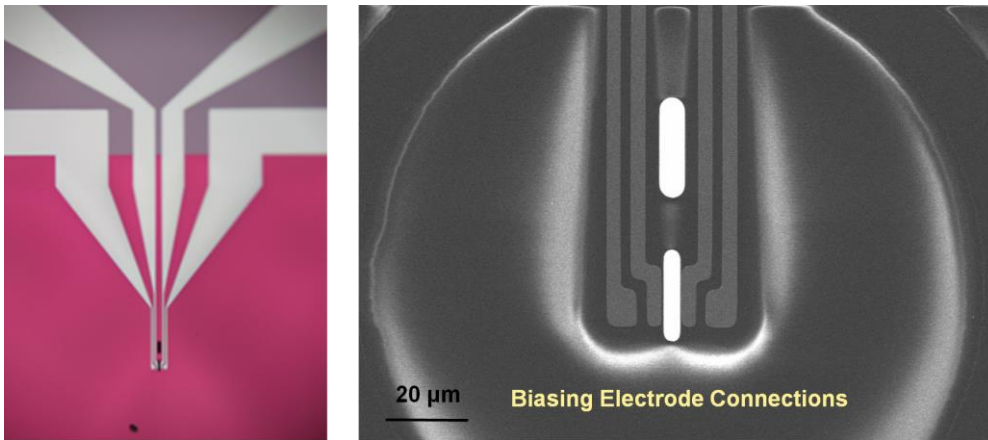


Abb. 20. Darstellung des MEMS Chip für die Messung der elektrischen Eigenschaften. Links: Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt 4 Kontakte. Rechts: Im Rasterelektronenmikroskop sieht man wie fein diese elektrischen Kontakte sind (wenige Mikrometer). Wiederum sind Löcher im Chip um die Probe drüberzulegen.

Ein großer Erfolg, der nicht antizipiert wurde, war die Möglichkeit die Probe gleichzeitig zu Heizen und dabei die elektrischen Eigenschaften zu messen, und das alles in situ im TEM. Damit kann Struktur und Leitfähigkeit einer Faser in situ während Temperaturbehandlung evaluiert und korreliert werden. Wiederum wurde der DENSsolution Halter verwendet, diesmal mit einem Chip der 8 elektrische Kontakte beinhaltet (4 zum Heizen der metallischen Heizspule, und 4 zum Messen der elektrischen Eigenschaften).



Abb. 21. Lichtmikroskopische Aufnahme des MEMS Chip für die Messung der elektrischen Eigenschaften während gleichzeitigem Heizen. Die 4 Kontakte für die Messung der elektrischen Eigenschaften sind weiß und die Heizspule ist Gold. Die Probe wird über die elektrischen Kontakte in der Mitte der Heizspule gelegt.

Eine große Herausforderung war der Transfer der Nanofasern auf den Chip. Ein kleines Stück einer geraden Faser muss daher mit sub-Mikrometer Genauigkeit platziert werden. Elektrostatische Aufladungen sind hierbei ein großes Problem. Das ist nur in einem Rasterelektronenmikroskop mit einem Mikromanipulator zu bewerkstelligen. Außerdem wird eine fokussierte Ionenstrahlanlage (FIB) benötigt um die Fasern zu schneiden und ein Gasinjektionssystem damit die Fasern befestigt werden können. Hierfür wurde ein SEM-FIB (Zeiss Auriga) verwendet. Die große Schwierigkeit zeigt sich anhand des Bilds unten.

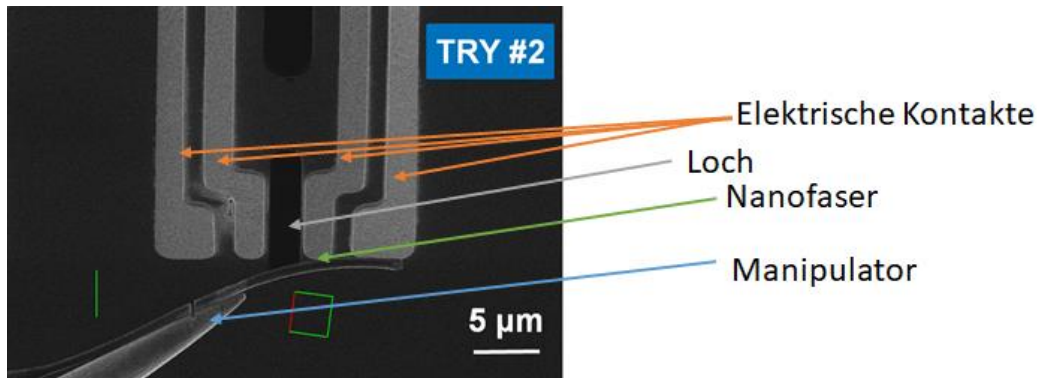


Abb. 22. Eine Nanofaser wurde an einen Nanomanipulator mit Platin angeschweißt und es wird versucht sie auf den elektrischen Kontakten zu platzieren. Die elektrostatische Abstoßung erschwert das.

Im Endeffekt konnte eine Strategie entwickelt werden bei der eine sehr lange Nanofaser aufgehoben wurde was die Befestigung erleichtert hat. Hierfür wurde der Nanomanipulator gezielt zu einem Haken geformt.

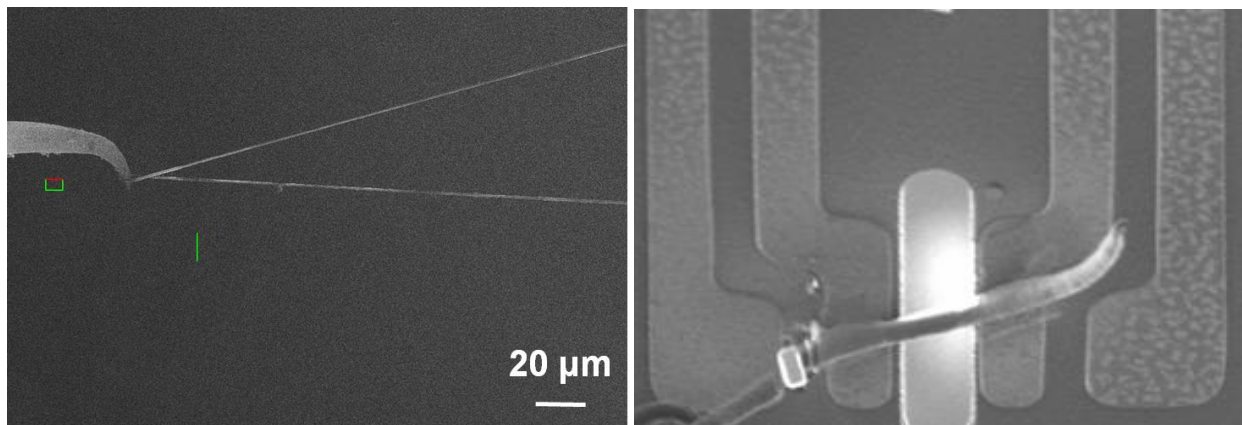


Abb. 23. Links: Eine lange Nanofaser wird mit einem hakenförmigen Nanomanipulator aufgehoben. Rechts: Eine Nanofaser wurde erfolgreich mit den zwei inneren Kontakten verbunden.

Resultate der in situ Heizversuche mit gleichzeitiger Messung der elektrischen Eigenschaften

Nachdem die PAN/PANI Nanofaser erfolgreich auf den MEMS Chip transferiert wurde, wurde ein Temperaturprogramm entwickelt. Es wurde in Schritten von Raumtemperatur bis 1000°C geheizt wobei 40 TEM Bilder und 21 I-V (Strom-Spannungs) Kurven aufgenommen wurden.

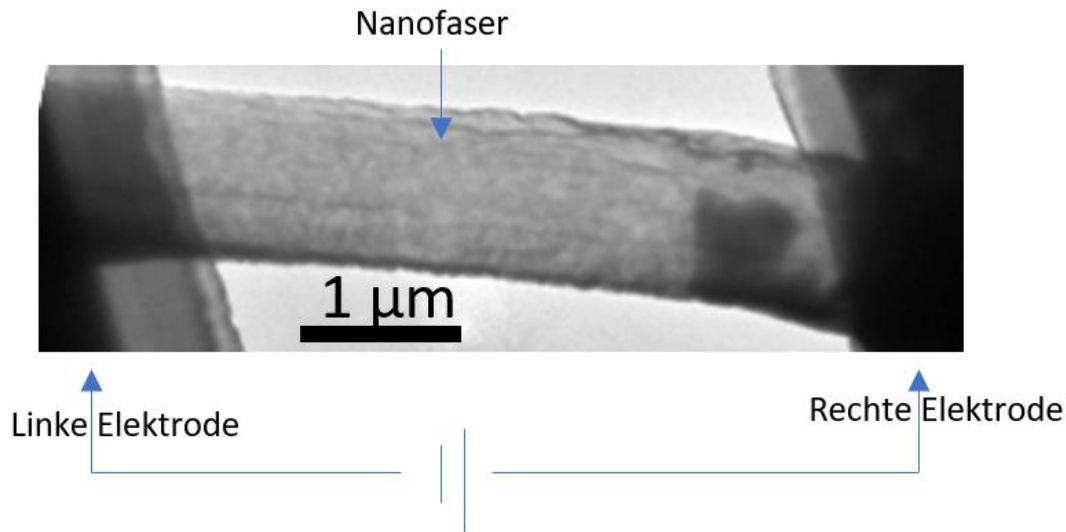


Abb. 24. Hellfeld TEM Aufnahme der PAN/PANI Nanofaser. Die Nanofaser liegt über dem Loch und ist auf den Seiten mit den Elektroden berührt, mithilfe dieser kann eine I-V Kurve gemessen werden.

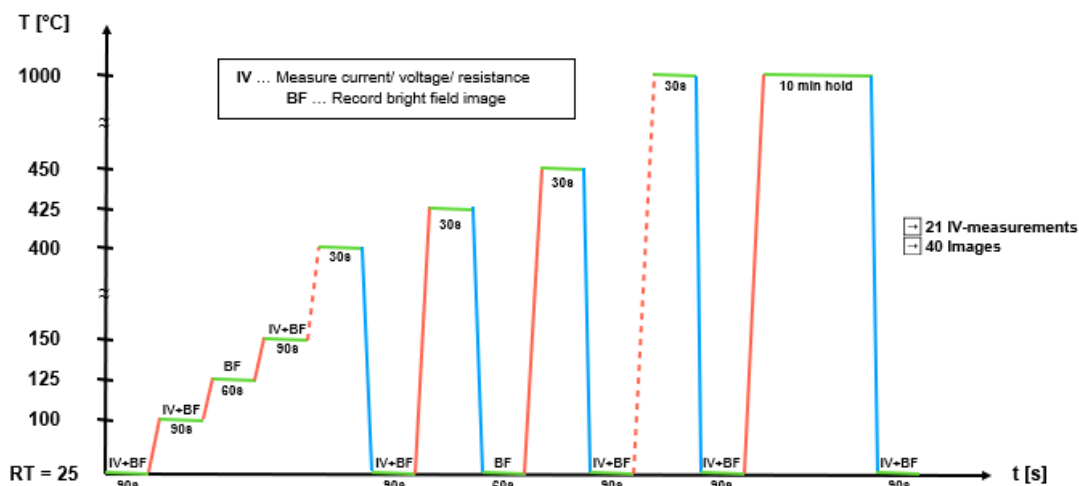


Abb. 25. Temperatur-Zeitdiagramm das für die Heizversuche verwendet wurde. Es ist eingezeichnet wann I-V Messungen gemacht wurden und wann Bilder aufgenommen wurden.

Aus den I-V Kurven lässt sich der Widerstand der PAN/PANI Nanofaser bestimmen. Eine große Änderung tritt nach 400°C auf hier sinkt der Widerstand bis 1000°C stark.

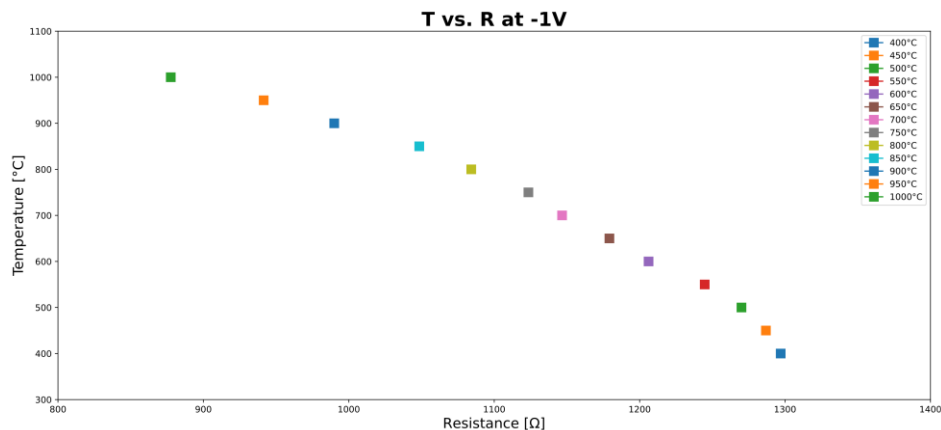


Abb. 26. Widerstand als Funktion der Temperatur. Der Widerstand der PAN/PANI Nanofaser sinkt mit zunehmender Temperatur.

Zusätzlich lassen sich die aufgenommenen Bilder benutzen um etwas über die Veränderung während dem Heizvorgangs zu lernen. Speziell die Schrumpfung lässt sich auswerten und es fällt auf dass diese abrupt bei 800°C zunimmt.

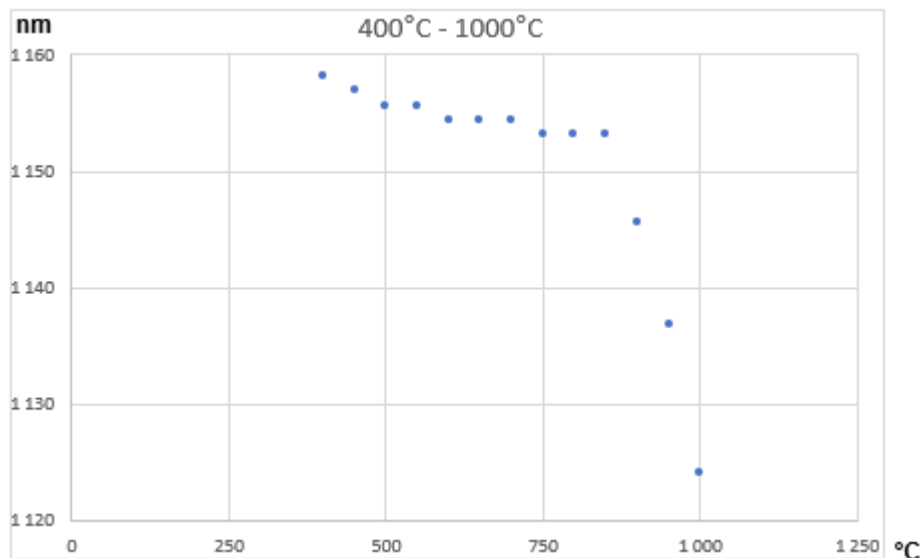


Abb. 27. Durchmesser der PAN/PANI Nanofaser (in Nanometer) als Funktion der Temperatur. Der Durchmesser sinkt deutlich ab 800°C.

Die hier entwickelten Experimente erlauben die Messung von elektrischen Eigenschaften einzelner Nanofasern während der in situ Wärmebehandlung im Transmissionselektronenmikroskop. Die hier dargestellten ersten Experimente verdeutlichen bereits die Möglichkeiten dieser Methodik: (i) ein einzelner Faser mit einer definierten Geometrie wird untersucht (ii) ein definiertes Wärmeprogramm kann verwendet werden (iii) strukturelle Veränderungen können mit den elektrischen Eigenschaften direkt korreliert werden. Es ist geplant diesen Versuchsaufbau auch für komplexere Systeme, wie die Nanopartikel-Nanofaser Komposite zu verwenden. Das deckt sich auch gut mit dem derzeitigen Forschungsschwerpunkt an der Montanuniversität und dem Erich Schmid Institut der ÖAW, funktionelle Eigenschaften von Nanostrukturen zu untersuchen.

5 Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Khan, I. Al-Shankiti, A. Ziani, N. Wehbe, H. Idriss, A Stable Integrated Photoelectrochemical Reactor for H₂ Production from Water Attains a Solar-to-Hydrogen Efficiency of 18 % at 15 Suns and 13 % at 207 Suns, *Angewandte Chemie*, 59, 35 (2020) 14802-14808.
- [2] Hydrogen council - A path to hydrogen competitiveness, A cost perspective, 2020.
- [3] https://news.wko.at/news/oesterreich/1_H2B_IEA_deValladares.pdf.
- [4] S. Shiva Kumar, V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (2019) 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>.
- [5] J. Novak Hansen, H. Prats, K. Krøjer Toudahl, N. Mørch Secher, K. Chan, J. Kibsgaard, I. Chorkendorff *ACS Energy Letters*, 6 (4), (2021)1175-1180
DOI: 10.1021/acsenenergylett.1c00246
- [6] S. Xu, H. Zhao, T. Li, J. Liang, S. Lu, G. Chen, S. Gao, A. M. Asiri, Q. Wu, X. Sun, *J. Mater. Chem. A*, (2020)8, 19729-19745 <https://doi.org/10.1039/D0TA05628F>
- [7] L. C. Seitz, C. F. Dickens, K. Nishio, Y. Hikita, J. Montoya, A. Doyle, C. Kirk, A. Vojvodic, H. Y. Hwang, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, A highly active and stable IrO_x/SrIrO₃ catalyst for the Oxygen evolution reaction. *Science*, 353 (2016), 1011-1014, <https://doi.org/10.1126/science.aaf5050>
- [8] W. Zhang, X. Jiang, Z. Dong, J. Wang, N. Zhang, J. Liu, G.-Rui Xu, L. Wang, Porous Pd/NiFeOx Nanosheets Enhance the pH-Universal Overall Water Splitting *Adv. Funct. Mater.* (2021) 31, 2107181. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107181>
- [9] S. Chand, "Carbon fibers for composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 6, pp. 1303–1313, 2000.
- [10] J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, "- Open Access LibrarySong, J.Y.; Wang, Y.Y.; Wan, C.C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* (1999) 77, 183–197, doi:10.1016/S0378-7753(98)00193-1.
- [11] T. D. Tran, S. Mori, and M. Suzuki, "Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane," *Thin Solid Films*, 515, 9 (2007)4148–4152. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.02.045>.
- [12] Liu, C., Hsu, P.C., Lee, H.W. *et al.* Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture. *Nat Commun* 6, 6205 (2015). <https://doi.org/10.1038/ncomms7205>
- [13] J. Liu, L. He, S. Ma, J. Liang, Y. Zhao, H. Fong, "Effects of chemical composition and post-spinning stretching process on the morphological, structural, and thermo-chemical properties of electrospun polyacrylonitrile copolymer precursor nanofibers," *Polymer*, 61, (2015)20–28. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.063>.
- [14] Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition), Editor(s): Shigeyuki Somiya, Academic Press, 2013, Page iv, ISBN 9780123854698.
- [15] H. Shuker Mahmood, M. Kadhim Jawad, Antibacterial activity of chitosan/PAN blend prepared at different ratios *AIP Conf. Proc.* 2190, 020078 (2019) <https://doi.org/10.1063/1.5138564>

6 Ausblick und Empfehlungen

Wir werden im weiteren Verlauf der der Forschungsarbeit das erarbeitete Wissen benutzen, um neue katalytische Systeme zu integrieren und so selektiv für die CO₂RR spezifische Produkte zu erhalten. Dies fördert das tiefere Verständnis für die verschiedenen Mechanismen und in Mitarbeit mit den Partnern führen diese Erkenntnisse zu finalisierten Verbreitungen welche das Feld der Elektrokatalyse bereichern.

Im Feld der ORR werden wir neue Arten der Synergien erarbeiten und auf eine breite Palette auf sowohl bekannten als auch neuen Systemen anwenden welche innovativ das ganze Feld erreichen. Neue elektrochemische Zellen können dadurch entstehen und ermöglichen die industrielle Anwendung. Dies führt zu neuen Partnern welche Österreich als innovativen Standort festigt und Kontakte International aufbaut.

Im Bereich der Wasserspaltung wird die MUL ihre Kernkompetenz zur Beförderung von Wasserstoff als Energieträger der Zukunft vertiefen und mit den Technologien kombiniert, welche eine enge Zusammenarbeit ermöglicht und so ein gesamtheitliches Konzept darstellt.

Weiters wurde durch das Projekt eine Grundlage geschaffen mit neuen Partnern den Wissensaustausch zu fördern und so eine Basis für die weitere Kollaboration für weitere Projekte in Aussicht steht, welche einen fortgeschrittenen Technologiestand ermöglicht.

7 Anhang

N/A

8 Kontaktdaten

ProjektleiterIn/ Dr. Lidija Rafailović

Institut/Unternehmen / *Montanuniversität Leoben, Department Werkstoffwissenschaft, Lehrstuhl für Materialphysik*

Kontaktadresse/

Jahnstraße 12/I, 8700 Leoben, Österreich

Tel: +43 3842 804 208

e-mail: lidija.rafailovic@unileoben.ac.at

<https://www.oeaw.ac.at/esi/erich-schmid-institute>

Auflistung der weiteren Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen Name / Institut oder Unternehmen/
Erich-Schmid-Institut für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften
Masaryk University, Faculty of Science, Department of Physical Electronics
Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL)