(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2018 105 513 B4** 2022.09.08

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 105 513.7**
(22) Anmeldetag: **09.03.2018**
(43) Offenlegungstag: **04.10.2018**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **08.09.2022**

(51) Int Cl.: ***B01J 23/42*** (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
15/477,967 **03.04.2017** **US**

(73) Patentinhaber:
THE UNIVERSITY OF NOTRE DAME, Notre Dame, Ind., US; TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Toyota-shi, Aichi-ken, JP; TOYOTA MOTOR ENGINEERING & MANUFACTURING NORTH AMERICA, INC., Plano, TX, US

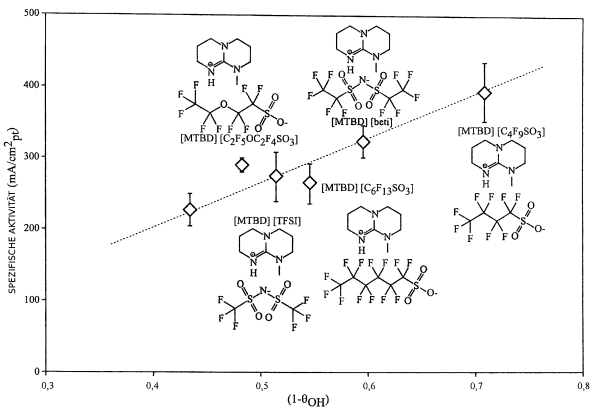
(74) Vertreter:
KUHNEN & WACKER Patent- und Rechtsanwaltsbüro PartG mbB, 85354 Freising, DE

(72) Erfinder:
Huang, Kan, Plano, Tex., US; Morales Collazo, Oscar, Notre Dame, Ind., US; Brennecke, Joan, Notre Dame, Ind., US; Jia, Hongfei, Plano, Tex., US; Kato, Hisao, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US **2014 / 0 113 218** **A1**

(54) Bezeichnung: **IONISCHE FLÜSSIGKEIT ALS PROMOTOR, UM DIE LEISTUNG EINES SAUERSTOFFREDUKTION-KATALYSATORS IN DER BRENNSTOFFZELLENANWENDUNG ZU VERBESSERN**

(57) Hauptanspruch: Katalysator für eine Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR), welcher umfasst:
einen Metallkatalysator; und
ein sekundäres Ionomer, welches mit dem Metallkatalysator in Kontakt ist, wobei das sekundäre Ionomer aus 1-Methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-Nonafluorbutan-1-sulfonat ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]) besteht,
wobei das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 1,25:1 bis 3,85:1 vorliegt.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft allgemein Brennstoffzellen und insbesondere sekundäre Ionomere für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen.

HINTERGRUND

[0002] Die hier bereitgestellte Hintergrundbeschreibung dient zum Zweck der allgemeinen Darstellung des Zusammenhangs der Offenbarung. Die Arbeit der vorliegend genannten Erfinder, im Ausmaße wie sie in diesem Hintergrundabschnitt beschrieben wird, als auch die Aspekte der Beschreibung, welche sich nicht in anderer Weise als Stand der Technik zur Zeit der Einreichung qualifizieren, sind weder ausdrücklich noch stillschweigend als Stand der Technik gegen die vorliegende Technologie anerkannt.

[0003] Brennstoffzellen-Fahrzeuge stellen eine vielversprechende Alternative für die zukünftige Mobilität dar, da sie hohe Energieeffizienz leisten und eine emissionsneutrale Antriebsplattform aufweisen. Alle derzeitigen Brennstoffzellen-Fahrzeuge auf dem Markt verwenden Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen („polymer electrolyte membrane fuel cell“; PEMFC). Während die PEMFC-Technologie seit Jahrzehnten kommerzialisiert ist, steht sie immer noch vor großen Herausforderungen von hohen Materialkosten und erheblichen Leistungslücken.

[0004] Die Sauerstoffreduktionsreaktion („oxygen reduction reaction“, ORR), welche an der Kathode der PEMFC abläuft, weist eine relativ langsame chemische Kinetik auf, was ein Hindernis für die Zellleistung darstellt. Selbst mit einem Platinkatalysator leiden derartige Zellen typischerweise an signifikantem Überspannungsverlust und schlechter Haltbarkeit. Große Mengen an Katalysator werden oftmals verwendet, um Leistungsprobleme zu überwinden, dies erhöht jedoch die Kosten wesentlich.

[0005] Sogenannte sekundäre Ionomere, ionomerische Zusammensetzungen im direkten Kontakt mit dem Katalysator, wurden vorgeschlagen, um die Katalysatorfunktion und/oder die Haltbarkeit mit geringeren Kosten zu verbessern. Verbesserte sekundäre Ionomere wären wünschenswert, um diese Ziele zu erreichen.

[0006] Unter anderem offenbart die Patentanmeldung US 2014/0113218 A einen Katalysator, welcher eine ionische Flüssigkeit enthält.

ZUSAMMENFASSUNG

[0007] Dieser Abschnitt stellt eine allgemeine Zusammenfassung der Offenbarung dar, und ist keine umfassende Offenbarung ihres vollen Umfangs oder von allen ihren Eigenschaften.

[0008] In verschiedenen Aspekten stellen die vorliegenden Lehren einen Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) bereit. Der ORR-Katalysator enthält einen Metallkatalysator und ein sekundäres Ionomer, welches mit dem Metallkatalysator im Kontakt ist. Das sekundäre Ionomer besteht aus 1-Methyl-2, 3, 4, 6, 7, 8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2,2,3, 3, 4, 4, 4-Nonafluorbutan-1-sulfonat ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]). Das [MTBD][C4F9S03] liegt mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 1,25:1 bis 3,85:1 vor.

[0009] In anderen Aspekten stellen die vorliegenden Lehren eine Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) bereit, welche eine Kathode zur Sauerstoffreduktion enthält. Die Kathode enthält einen Metallkatalysator und ein sekundäres Ionomer, welches mit dem Metallkatalysator im Kontakt ist. Das sekundäre Ionomer besteht aus 1-Methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1, 2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutan-1-sulfonat ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]). Das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] liegt mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 1,25:1 bis 3,85:1 vor.

[0010] Weitere Bereiche der Anwendbarkeit und verschiedene Methoden der Verbesserung der vorstehenden Verbindungstechnologie werden durch die hier bereitgestellte Beschreibung klar. Die Beschreibung und spezifischen Beispiele in dieser Zusammenfassung dienen lediglich zum Zweck der Darstellung, und sind nicht beabsichtigt, den Umfang der vorliegenden Offenbarung zu beschränken.

Figurenliste

[0011] Die vorliegenden Lehren werden durch die detaillierte Beschreibung und die beigefügte Zeichnung vollständiger verständlich, wobei:

Fig. 1 chemische Strukturformeln von verschiedenen hier verwendeten Ionen zeigt;

Fig. 2A ein NMR-Spektrum von [MTBD][TFSI] ist;

Fig. 2B ein NMR-Spektrum von [MTBD][Beti] ist;

Fig. 2C ein NMR-Spektrum von [MTBD][$C_4F_9SO_3$] ist;

Fig. 2D ein NMR-Spektrum von [MTBD][$C_2F_3OC_2F_4SO_3$] ist;

Fig. 2E ein NMR-Spektrum von [MTBD][$C_6F_{13}SO_3$] ist;

Fig. 3A ein Diagramm des O_2-Molenbruchs als eine Funktion des Drucks bei Raumtemperatur für [MTBD][TFSI] ist;

Fig. 3B ein Diagramm der zeitabhängigen Absorption von O_2 in [MTBD] [TFSI] ist;

Fig. 4A eine Reihe von Zyklovoltammetriekurven von PEMFC mit verschiedenen sekundären Ionomeren in N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ ist;

Fig. 4B eine Reihe von Polarisationskurven in O_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit 1600 U/Min. ist;

Fig. 4C eine elektrochemisch aktive Oberfläche (ECA) der Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion mit verschiedenen sekundären Ionomeren darstellt;

Fig. 4D eine spezifische Aktivität (SA) und massebezogene Aktivität (MA) der Katalysatoren zur Sauerstoffreduktionsreaktion von **Fig. 4C** darstellt;

Fig. 5 eine spezifische Aktivität als eine Funktion der oxidfreien Pt-Zentren bzw. Pt-Stellen auf den Katalysatoren der **Fig. 4C** und **Fig. 4D** darstellt;

Fig. 6A eine Reihe von Zyklovoltammetriekurven von Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_4$] mit verschiedenen IL/C-Verhältnissen ist;

Fig. 6B die ECA und Ladung der Pt-Oxide innerhalb des Potentialbereichs von 0,6 V bis 1,2 V darstellt;

Fig. 7A eine Reihe von Zyklovoltammetriekurven von Pt/C mit verschiedenen K[$C_4F_9SO_4$]-Konzentrationen in N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ ist;

Fig. 7B eine Reihe von Polarisationskurven von Pt/C mit zunehmenden K[$C_4F_9SO_4$]-Konzentrationen von 0 mM bis 1 mM in O_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 U/Min. ist;

Fig. 8A ein Nyquist-Diagramm der Impedanzspektren ist, welche unter N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ für eine Katalysatorschicht, welche nur mit reinem Nafion™ gemischt ist, welche nur mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$] gemischt ist, und welche mit einer Mischung aus Nafion™ und [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem IL/C-Verhältnis von 2,56 gemischt ist, gemessen wurde;

Fig. 8B eine Reihe von Nyquist-Diagrammen der Impedanzspektren ist, welche unter N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ für eine Katalysatorschicht mit verschiedenen Verhältnissen der ionischen Flüssigkeit zu Kohlenstoff gemessen wurde;

Fig. 9A eine Reihe von Zyklovoltammetriekurve von Pt/C-Katalysator in N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ und 0,5 M H_2SO_4 ist;

Fig. 9B eine Reihe von Zyklovoltammetriekurven von Pt/C mit einem Verhältnis von ionischer Flüssigkeit zum Katalysator (IL/C-Verhältnis) von 2,56 in N2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ und 0,5 M H_2SO_4 ist;

Fig. 9C eine Reihe von Zyklovoltammetriekurven von Pt/C mit verschiedenen IL/C-Verhältnissen in N_2-gesättigter 0,5 M H_2SO_4 ist;

Fig. 9D einen elektrochemisch aktiven Oberflächenbereich von Pt/C-IL-Systemen, gemessen in N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ und 0,5 M H_2SO_4 zeigt;

Fig. 9E eine Reihe von Zyklovoltammetriekurven von Pt/C mit einer K[$C_4F_9SO_4$]-Konzentration von 0 mM bis 1 mM in N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ ist;

Fig. 10A eine Reihe von Polarisationskurven der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) von Pt/C mit verschiedenen IL/C-Verhältnissen in O_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 U/Min. ist;

Fig. 10B eine Reihe von ORR-Tafel-Diagrammen von Pt/C-IL-Systemen ist;

Fig. 10C ein bei 0,9 V berechnetes Diagramm von MA und SA für verschiedene Katalysatoren im Kontakt mit Ionomer ist;

Fig. 10D ein Diagramm des Zusammenhangs zwischen der spezifischen Aktivität und freien Pt-Zentren ($1-\theta_{OH}$) ist; und

Fig. 11A bis **Fig. 11D** ORR-Polarisationskurven vor und nach 5000 Potentialzyklen von einem Pt/C-Katalysator ohne Ionomer, oder mit verschiedenen Mengen an Ionomer sind.

[0012] Es sollte beachtet werden, dass mit den hier angegebenen Figuren beabsichtigt ist, die allgemeinen Eigenschaften der Methoden, Algorithmen, und Vorrichtungen unter denen der vorliegenden Technologie für den Zweck der Beschreibung gewisser Aspekte darzustellen. Diese Figuren können die Eigenschaften eines gegebenen Aspekts nicht genau wiedergeben, und mit ihnen ist nicht zwingend beabsichtigt, spezifische Ausführungsformen innerhalb des Umfangs der Technologie zu definieren oder zu beschränken. Ferner können gewisse Aspekte Eigenschaften aus einer Kombination von Figuren enthalten.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0013] Die vorliegenden Lehren beschreiben eine neue ionische Flüssigkeit, welche sich als ein sekundäres Ionomer in einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) eignet. Die nachstehend beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass ein in Kontakt mit der ionischen Flüssigkeit befindlicher und an der Kathode einer PEMFC integrierter Katalysator für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) eine überlegene Aktivität und Stabilität im Vergleich zu einem Katalysator ohne sekundärem Ionomer oder ohne einem alternativen sekundären Ionomer aufweist.

[0014] ORR-Katalysatoren der vorliegenden Lehren können Partikel mit einem katalytischen Metall wie Platin enthalten. Die Partikel sind im Kontakt mit dem vorstehend genannten sekundären Ionomer einschließlich einer neuartigen, ionischen Flüssigkeit, welche eine überlegene Aktivität und Stabilität bewirkt.

[0015] Dadurch wird eine Katalysatorzusammensetzung zur katalysierten Umsetzung der ORR (bezieht sich alternativ auf einen ORR-Katalysator) in einem PEMFC offenbart. Die Katalysatorzusammensetzung enthält einen Metallkatalysator, welcher typischerweise Partikel, oder eine andere Form hoher Oberfläche eines katalytischen Metalls enthält. In einigen Ausführungen besteht das katalytische Metall aus Platinpartikeln, oder aus einer Platin-enthaltenden Legierung. In einigen Ausführungen enthält der Metallkatalysator Partikel aus einem katalytischen Metall im Gemisch mit Partikeln eines anderen Materials, wie Kohlenstoff.

[0016] In einigen Ausführungen haben die Partikel eines katalytischen Metalls eine spezifische Oberfläche von mindestens 10 m^2/g, oder 20 m^2/g, oder 30 m^2/g, oder 40 m^2/g, oder 50 m^2/g, oder 60 m^2/g, oder 70 m^2/g, oder 80 m^2/g, oder 90 m^2/g, oder 100 m^2/g. In einigen Ausführungen sind die Partikel eines katalytischen Metalls Nanopartikel mit einer mittleren maximalen Dimension von weniger als 100 nm, oder weniger als 90 nm, oder weniger als 80 nm, oder weniger als 70 nm, oder weniger als 60 nm, oder weniger als 50 nm, oder weniger als 40 nm, oder weniger als 30 nm, oder weniger als 20 nm, oder weniger als 10 nm. In einigen spezifischen Ausführungen enthält die Katalysatorzusammensetzung Platin-Nanopartikel mit einer mittleren maximalen Dimension von 2 bis 5 nm. In einigen Ausführungen enthalten die Partikel eines katalytischen Metalls poröse Partikel.

[0017] Katalysatorzusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung enthalten ein sekundäres Ionomer, welches mit den Partikeln eines katalytischen Metalls im Kontakt ist. Das sekundäre Ionomer besteht aus der ionischen Flüssigkeit 1-Methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutan-1-sulfonat ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]). [MTBD][$C_4F_9SO_3$] verbessert die ORR-Effizienz und Katalysatorstabilität, wenn es mit Partikeln eines katalytischen Metalls im Kontakt ist, wie nachstehend diskutiert. Ein Katalysator, welcher Partikel eines katalytischen Metalls enthält, welche im Kontakt mit einer ionischen Flüssigkeit sind, wird fortan als ein Sekundär-Ionomer-Katalysator bezeichnet. In den hier diskutierten bestimmten beispielhaften Ausführungsformen, enthält der Metallkatalysator eine Mischung aus Platin- und Kohlenstoffpartikel. Wenn ein derartig beispielhafter Katalysator mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$] in Kontakt ist, wird er alternativ als Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_3$] bezeichnet. In einigen Ausführungen kann die Katalysatorzu-

sammensetzung auch ein polymerisches Ionomer wie Nafion™ enthalten, welche mit dem Metallkatalysator in Kontakt ist.

[0018] Die Katalysatorzusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung [MTBD][$C_4F_9SO_3$] weisen ein Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 1,25:1 bis 3,85:1 auf. In einigen Ausführungen weisen die Katalysatorzusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 2:1 bis 3:1 auf. In einigen Ausführungen weisen Katalysatorzusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 2,5:1 bis 2,6:1 auf. In einigen Ausführungen sind Partikel aus katalytischem Metall vollständig mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$] beschichtet bzw. bedeckt und in anderen Ausführungen sind die Partikel aus katalytischem Metall teilweise mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$] beschichtet bzw. bedeckt. In einigen Ausführungen sind die Partikel aus katalytischem Metall porös und werden mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$] imprägniert.

[0019] Das [MTBD]-Kation und das [$C_4F_9SO_3$]-Anion, welche die offenbarte ionische Flüssigkeit bilden, sind in **Fig. 1** mit verschiedenen Vergleichsanionen gezeigt. Die **Fig. 2A** bis **Fig. 2E** zeigen NMR-Spektren von ionischen Flüssigkeiten, bestehend aus [MTBD] und jedem der fünf in **Fig. 1** gezeigten Anionen, welche deren Synthese und Reinheit bestätigen.

[0020] **Fig. 3A** zeigt die bei Raumtemperatur und einem Druck von bis zu 45 bar gemessene Löslichkeit von O_2 für [MTBD][TFSI], **Fig. 3B** zeigt einen beispielhaften kinetischen Ablauf der Absorption von O_2. Eine gute Linearisierung wird zwischen dem Druck und dem Molenbruch gefunden, und der O_2-Molenbruch ([02]) bei 1 bar wird aus der Auftragung extrapoliert. Eindimensionale Massendiffusion wird angewendet, um den Diffusionskoeffizienten (D) gemäß Gleichung 1 zu berechnen.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \qquad \text{Gleichung 1}$$

mit einer Anfangsbedingung: C = C_0, wenn t = 0, und 0 < z < L; und einer Grenzbedingung: C = C_s, wenn t > 0, und z = 0, und $\frac{\partial c}{\partial z} = 0$**;** wobei C die Konzentration von O_2 in IL ist; C_0 die homogene Anfangskonzentration von O_2 in IL ist, und dessen Anfangswert ist Null; C_s die Sättigungskonzentration ist; L die Tiefe der ionischen Flüssigkeit im Probengefäß ist; D der Diffusionskoeffizient ist, welcher als konstant angenommen wird. Die analytische Lösung des Raummittels bzw. Raumdurchschnitts der O_2-Konzentration (<C>) wird gemäß Gleichung 2 bestimmt, und die Anpassungsergebnisse zeigen eine zeitabhängige Absorption von O_2 in [MTBD][TFSI], welche in **Fig. 3A** gezeigt sind.

$$< C >= C_s\left[1 - 2\left(1 - \frac{C_o}{C_s}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\exp\left(-\lambda_n^2 Dt\right)}{L^2\lambda n^2}\right] \qquad \text{Gleichung 2}$$

wobei $\lambda_n = \frac{\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi}{L}$**.**

[0021] Die O_2-Diffusionseigenschaften in den verschiedenen ionischen Testflüssigkeiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es sollte beachtet werden, dass [MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$], [MTBD][$C_6F_{13}SO_3$], und [MTBD][$C_4F_9SO_3$] bei Raumtemperatur fest sind, was die unmittelbare Messung der Diffusion von O_2 bei Raumtemperatur unmöglich macht. Weil aber [MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$], [MTBD][$C_6F_{13}SO_3$], und [MTBD][$C_4F_9SO_3$] in [MTBD][TFSI] löslich sind, ist die O_2-Löslichkeit und Diffusion in gemischten ionischen Flüssigkeiten messbar. Die verschiedene O_2-Löslichkeit wird gemäß der Lever-Regel berechnet, wie in Gleichung 3 gezeigt:

$$X_{O2} = X1 * X_{O2,1} + X2 * X_{O2,2} \qquad \text{Gleichung 3}$$

wobei X_{O2} [O_2] in der Mischung der ionischen Flüssigkeiten ist, X1 und X2 Molenbrüche von verschiedenen ILs in der gasfreien Mischung sind, und $X_{O2,1}$ und $X_{O2,2}$ [O_2] in verschiedenen, reinen ILs sind. Angesichts des Diffusionskoeffizienten derjenigen festen ILs war erhöhte Temperatur erforderlich, um eine flüssige Phase zu erhalten, und die Diffusionskoeffizienten sind somit bei 60 °C berichtet.

[0022] Die **Fig. 4A** und **Fig. 4B** zeigen Zyklovoltammetrie- beziehungsweise Polarisationskurven von PEMFC mit einem beispielhaften Katalysator der vorliegenden Offenbarung. Die hier diskutierten verschiedenen Katalysatoren enthalten eine Mischung aus Platin- und Kohlenstoffpartikeln (Pt/C) im Kontakt mit der offenbarten ionischen Flüssigkeit [MTBD] [$C_4F_9SO_3$], oder im Kontakt mit einer vergleichbaren ionischen Flüssigkeit, oder im Kontakt mit keiner ionischen Flüssigkeit. Wie in **Fig. 4C** gezeigt, weisen die ORR-Katalysatoren im Kontakt mit einer ionischen Flüssigkeit eine geringere elektrochemische aktive Oberfläche (ECA) auf als der ORR-Katalysator ohne ein sekundäres Ionomer. Wie jedoch in **Fig. 4D** gezeigt, weisen die Sekundär-Ionomer-Katalysatoren eine überlegene spezifische Aktivität gegenüber dem Katalysator ohne ein sekundäres Ionomer auf; insbesondere der Sekundär-Ionomer-Katalysator der vorliegenden Offenbarung weist die höchste spezifische Aktivität auf. Der in **Fig. 4C** gezeigte ECA-Verlust ist moderat (10 bis 13 %), jedoch ein Verlust von 28 % ist zu erwarten mit dem Sekundär-Ionomer-Katalysator der vorliegenden Offenbarung (der Katalysator im Kontakt mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$]). Die Unterschiede in der ECA resultieren vermutlich aufgrund der Unterschiede in der Adsorption der ionischen Flüssigkeiten auf dem Pt. Es sollte außerdem beachtet werden, dass das Ausgangspotential der Platinoxidation in den Katalysatoren im Kontakt mit ionischen Flüssigkeiten positiv verändert bzw. verschoben ist, wobei [MTBD][$C_4F_9SO_3$] die größte Veränderung bzw. Verschiebung zeigt.

[0023] Es versteht sich, dass Gleichung 4 allgemein die Rate der ORR beschreibt:

$$i = nFK[O_2](1-\theta)exp\left(\frac{\beta FE}{RT}\right)exp\left(\frac{\omega\theta}{RT}\right) \qquad \text{Gleichung 4}$$

wobei n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, K eine chemische Ratenkonstante, (1-θ) die verfügbare Oberfläche, β der Symmetriefaktor, E das angelegte Potential, und ω der Energieparameter für die Temkin-Isotherme ist. Deshalb zeigt Gleichung 4, dass die Stromdichte proportional zur Sauerstoffkonzentration ist.

[0024] Aufgrund der Anwesenheit einer ionischen Flüssigkeit kann, da das sekundäre Ionomer in Kontakt mit den katalytischen Metallpartikel die Sauerstoffkonzentration mit einem Faktor von ~6 verbesserte, davon ausgegangen werden, dass dies einen proportionalen Anstieg der Stromdichte bewirken wird. Die Verbesserung der Massenaktivität (MA), welche vom Kontakt der Katalysatorpartikel mit einer ionischen Flüssigkeit herrührt, ist jedoch beschränkt, wie in den **Fig. 4B** und **Fig. 4D** gezeigt ist. Zum Beispiel ist die höchste Massenaktivität eines Sekundär-Ionomer-Katalysators bei 0,9 V -250 mA/mg Pt; was eine Erhöhung von ~27 % im Vergleich zum Katalysator ohne sekundärem Ionomer darstellt. Es wird darauf hingewiesen, dass die Stromdichte nicht nur von der Konzentration des Reaktanden (C) nahe der Oberfläche bestimmt wird, sondern auch von der Dicke der Diffusionsschicht (δ) und dem Diffusionskoeffizienten (D). Deshalb kann das Produkt aus C und D als ein wichtiger Parameter betrachtet werden, um die Effektivität der Gasdiffusion durch einen Feststoffelektrolyten zu beurteilen. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass aufgrund des viel niedrigeren Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff (D_{O2}), das finale Produkt aus C×D keinen höheren Wert als im wässrigen Elektrolyten (0,1 M $HClO_4$ in dieser Arbeit) zeigte. Deshalb lässt sich spekulieren, ob der vergleichbare Sauerstoff-Molenstrom einer der Faktoren sein könnte, welche den erheblichen Anstieg der ORR-Aktivität, welcher von der Anwesenheit des sekundären Ionomers herrührt, beschränkt.

Tabelle 1. Die Löslichkeit und Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in ILs, welche in dieser Studie verwendet wurden.

Probe	Form	[O_2] bei R.T. (mM)	D_{O2} bei 30 bar ($10^{-6}cm^2/s$)	[O_2]×D_{O2} bei R.T. ($10^{-6}mol\cdot cm^{-1}/s$)
MTBD[beti]	Flüssig	5,9	1,76 @ R.T.	10,21
MTBD[TFSI]	Flüssig	5,5	3,04 @ R.T.	16,72
[MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]	Fest	8,1	-*	-
[MTBD] [$C_6F_{13}SO_3$]	Fest	10,9	22 @ 60 °C	-
[MTBD][$C_4F_9SO_3$]	Fest	8,4	16 @ 60 °C	-
0,1 M $HClO_4$	Flüssig	1,18	19 @ R.T.	22,42

Anmerkung: * Der Schmelzpunkt von [MTBD][$C_2F_5OC_2F_4SO_3$] ist ~59 °C. Eine Temperatur höher als 70 °C ist erforderlich, um es vollständig zu schmelzen.

[0025] Alternativ können verschiedene Katalysatoren (d.h., katalytische Partikel im Kontakt mit der offenbarten ionischen Flüssigkeit, im Kontakt mit einer vergleichbaren ionischen Flüssigkeit, oder ohne jegliches sekundäre Ionomer) durch die spezifische Aktivität (SA, mA cm_{Pt}^{-2}) verglichen werden, welche die Aktivität pro verfügbarem (oxidfreiem) Pt-Zentrum beschreibt, wie es in **Fig. 4E** durch Auftragung der spezifischen Aktivität als eine Funktion der oxidfreien Pt-Zentren ($1-\theta_{OH}$) gezeigt ist. Bemerkenswerterweise weisen die Sekundär-Ionomer-Katalysatoren mit vergleichbaren ionischen Flüssigkeiten eine spezifische Oxidbedeckung (θ_{OH}) in einem Bereich von ungefähr 0,4 bis 0,5 auf. Jedoch weist der beispielhafte Katalysator der vorliegenden Offenbarung mit Platin-Nanopartikeln auf Kohlenstoff-Träger im Kontakt mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$] die niedrigste Oxidbedeckung auf. Zusammen mit den vorstehend diskutierten Ergebnissen weist diese Beobachtung darauf hin, dass der Sekundär-Ionomer-Katalysator der vorliegenden Offenbarung nicht auf der Sauerstofflöslichkeit in der ionischen Flüssigkeit basiert, sondern auf der Unterdrückung der nicht-reaktiven Spezies (d.h., Pt-Oxide). Die Ergebnisse der vorliegenden Offenbarung weisen daraufhin, dass der beherrschende Faktor in der überlegenen Leistung des offenbarten Sekundär-Ionomer-Katalysators der hydrophoben Beschichtung, welche die ionische Flüssigkeit den Katalysatorpartikeln bereitstellt, zugeschrieben werden kann. Anders ausgedrückt, veranlasst die ionische Flüssigkeit eine seitliche Abstoßung der Sauerstoffspezies und schwächt die -OH-Adsorption, was zu einer verbesserten spezifischen Aktivität führt. Eine weitere Hervorhebung dieser Ansicht ist ein scheinbar linearer Zusammenhang zwischen der spezifischen Aktivität und der verfügbaren Platinoberflächen, wie es in **Fig. 5** gezeigt ist.

[0026] **Fig. 6A** zeigt die Zyklovoltammetrie von verschiedenen PEMFC mit den offenbarten Sekundär-Ionomer-Katalysatoren mit verschiedenen Gewichtsverhältnissen der ionischen Flüssigkeit ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]) zu den Katalysatorpartikel (hierbei alternativ bezeichnet als IL/C-Verhältnis). Es kann sofort im Adsorptions-/Desorptionsbereich von Wasserstoff beobachtet werden, dass die ECA rasch mit steigendem IL/C-Verhältnis abnahm, und es wurde ein Verlust von 40 % bei IL/C = 3,84 beobachtet. Währenddessen zeigt **Fig. 6B** ferner, dass das Ausgangspotential der Bildung von Pt-Oxiden positiv verschoben ist und die daraus entstandene Oxidbildung wurde dementsprechend unterdrückt.

[0027] Diese Beobachtung ist mit der Theorie konsistent, dass [MTBD][$C_4F_9SO_3$] als ein sekundäres Ionomer die Leistung des Katalysators durch Bildung einer hydrophoben Schicht, welche die Bildung inaktiver Oxide auf katalytischen Metallpartikeloberflächen unterdrückt, verbessert.

[0028] Um die Möglichkeit zu untersuchen, dass das Wesen bzw. die Natur des Anions hauptsächlich für einen derartigen Effekt verantwortlich ist, wird angenommen, dass der Anion-Vorläufer K[$C_4F_9SO_3$] der offenbarten ionischen Flüssigkeit die Adsorption von [$C_4F_9SO_3$]$^-$ auf Pt/C simuliert. Wie in den **Fig. 7A** und **Fig. 7B** gezeigt, variierten die Konzentrationen von [$C_4F_9SO_3$]$^-$ von 0 nM bis 1 mM in 0,1 M $HClO_4$. Es versteht sich, dass der gesamte molare Gehalt an verfügbarem [$C_4F_9SO_3$]$^-$ im Elektrolyten weit höher ist als der in der Katalysatorschicht, was die ausreichende bzw. angemessene Versorgung mit bzw. Bereitstellung von Anionen für den Adsorptionsprozess sicherstellt. Es wird beobachtet, dass das Verhalten der Zyklovoltammetrie unwesentlich zwischen 0 M and 1 mM [$C_4F_9SO_3$]$^-$ variiert, besonders in den Hupd- und Pt-Redox-Bereichen. Eine kleine Abnahme der ECA (~8 %) und eine kleine negative Verschiebung der linearen Sweep-Voltammetrie wurden bei 1 mM im Vergleich zu 0 M beobachtet. Die kleinen Verhaltensänderungen der CV und ORR bedeuten, dass die Bindung von [$C_4F_9SO_3$]$^-$ auf der Pt-Oberfläche schwach, und das elektrochemische Verhalten von Pt nicht stark betreffen war. Der kleine Verlust an ECA kann von der Belegung mit Schaum auf der Katalysatorschicht herrühren, und die geringe Abnahme der ORR-Leistung im gemischten Bereich der Kinetik und Diffusion kann der Störung des lokalen Gastransports in der Nähe der rotierenden Scheibe zugeschrieben werden. Zusammenfassend weist die in den **Fig. 7A** und **Fig. 7B** gezeigte Untersuchung der Anionen-Adsorption daraufhin, dass der Verlust an ECA und die Abnahme der Bildung der Pt-Oxide nicht aufgrund der Besetzung der Anionen erfolgten.

[0029] In den vorstehend beschriebenen Experimenten durchtränkt die Schicht der Metallkatalysatorpartikel auf der Glaskohlenstoffscheibe einschließlich einem Mischfilm aus Nafion™ und ionischer Flüssigkeit 0,1 M $HClO_4$. Aufgrund der Dünne der Katalysatorschicht und der Fülle des Elektrolyten ist der begleitende protonische Widerstand schwierig zu untersuchen. Bezugnehmend auf die **Fig. 8A** und **Fig. 8B** werden, um die Protonendiffusion innerhalb der Katalysatorschicht offenzulegen, drei Pt/C-Katalysatorschichten auf Glaskohlenstoff gemäß der Herstellung einer rotierenden Scheibenelektrode, welche in den Beispielen beschrieben ist, hergestellt: eine Katalysatorschicht mit Pt/C kombiniert mit Nafion™, eine Katalysatorschicht mit Pt/C kombiniert mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$], und eine Katalysatorschicht mit Pt/C kombiniert mit Nafion™ und [MTBD][$C_4F_9SO_3$]. Die in **Fig. 8A** gezeigten Nyquist-Diagramme enthalten X-Achsenabschnitte, welche den effektiven protonischen Widerstand einer Katalysatorschicht RH+ zeigen. Die berechneten Werte sind jeweils 1,65,

5,14, bzw. 0,17 Ω-cm^2, welche eine grundlegend verbesserte Effizienz des Protonentransports zeigen, wenn im sekundären Ionomer Nafion™ mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$] kombiniert wird.

[0030] Dieses Experiment wird außerdem mit verschiedenen Verhältnissen von ionischer Flüssigkeit zu Katalysator, wie in **Fig. 8B** gezeigt, ausgeführt. Im untersuchten IL/C-Bereich, bewirkt die ionische Flüssigkeit einen vernachlässigbaren protonischen Widerstand innerhalb der Katalysatorschicht. Diese Ergebnisse weisen ebenfalls darauf hin, dass jeglicher Verlust der nicht-oxidierten Oberfläche auf den Katalysatorpartikeln, wenn sie in Kontakt mit der ionischen Flüssigkeit sind, wahrscheinlich nicht eine Folge von ungenügender Protonenversorgung ist, um den Adsorptionsprozess von Wasserstoff zu vervollständigen.

[0031] Es versteht sich, dass in vielen Systemen die PEMFC-Leistung hauptsächlich von der Verteilung des sekundären Ionomers bestimmt wird, da die Dicke des Ionomers den Transport der Sauerstoffspezies und Protonen beeinflusst. Um dies zu beweisen, werden Zyklovoltammetrie-Experimente zur Überwachung des Desorptions-/Adsorptionsverhaltens von bestimmten Bisulfationen/Sulfationen ausgeführt, um qualitativ die Bedeckung der Platin-Katalysatorpartikeln mit der ionischen Flüssigkeit zu bestimmen, wie in den **Fig. 9A** bis **Fig. 9D** gezeigt ist. Wenn keine ionische Flüssigkeit die Katalysatorpartikel kontaktierte (**Fig. 9A**), zeigt Pt/C in H_2SO_4 zwei schärfere Signale bzw. Peaks im Hupd, was auf die charakteristische Wasserstoffadsorption auf Pt(100) bzw. Pt(110) zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu, ist der Pt(110)-Adsorptionspeak weniger scharf und Pt(100) wird breiter, wenn in $HClO_4$ gemessen wird. Dieses unterschiedliche Wasserstoffadsorptionsverhalten kann vernünftig aufgrund der starken Adsorption/Desorption von Bisulfationen/Sulfationen auf Pt nachvollzogen werden. Währenddessen ist das Ausgangspotential der Pt-Oxidation in H_2SO_4 positiv verschoben, verglichen mit dem in $HClO_4$, was auf einen konkurrierenden Mechanismus zwischen der Adsorption der oxygenierten Spezies und Bisulfationen/Sulfationen hinweist. Wie in **Fig. 9B** gezeigt, sind diese Effekte größtenteils nicht mehr vorhanden, wenn die offenbarte ionische Flüssigkeit relativ zum Katalysator mit einem Verhältnis von 2,56 anwesend ist. Dies weist darauf hin, dass die ionische Flüssigkeit einen direkten Kontakt von Pt mit den Bisulfationen/Sulfationen verhindern könnte. **Fig. 9C** zeigt die Ergebnisse der Zyklovoltammetrie in H_2SO_4, wenn die offenbarte ionische Flüssigkeit relativ zum Katalysator in verschiedenen Verhältnissen anwesend ist. Bei einem IL/C-Verhältnis von 1,28, sind die deutlichen Wasserstoffadsorptionspeaks auf Pt(110) und Pt(100) noch immer klar erkennbar, obwohl die ECA einen Verlust bzw. Schwund erlitten hat, was darauf hindeutet, dass Pt noch immer für die Bisulfationen/Sulfationen zugänglich ist. Beim Erhöhen von IL/C auf 2,56 und 3,84 verschwinden die charakteristischen Wasserstoffadsorptionspeaks und zeigen ein ähnliches Verhalten wie in $HClO_4$. Noch wichtiger ist, dass die CV-Diagramme von IL/C = 2,56 und 3,84 beinahe über dem gesamten Potentialbereich überlappten und zeigten einen ähnlichen ECA-Wert und Menge der Bildung der Pt-Oxide. Die ECA von Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_3$] gemessen in 0,1 M $HClO_4$ und 0,5 M H_2SO_4 sind in **Fig. 9D** gezeigt. Keine bedeutenden Veränderungen wurden für die ECA von Pt/C oder vom Elektrolyt beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Bisulfationen/Sulfationen die verfügbaren bzw. zugänglichen Pt-Zentren im Hupd-Bereich nicht betreffen. Jedoch sind zwischen IL/C = 1,28 und 2,56 die in 0,1 M $HClO_4$ erhaltenen ECAs größer bzw. höher als in 0,5 M H_2SO_4.

[0032] Um den zusätzlichen Verlust der ECA von Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_3$] in H_2SO_4 zu erforschen, ist eine Anion-Adsorptionsuntersuchung ähnlich zu der, welche in Bezug auf die **Fig. 7A** und **Fig. 7B** diskutiert wurde, in **Fig. 9E** gezeigt. Mit einer Veränderung der Konzentration von K[$C_4F_9SO_3$] unterscheiden sich die Änderungen in den Zyklovoltammetriekurven in 0,5 M H_2SO_4 von denen, welche in 0,1 M $HClO_4$ beobachtet wurden. Der Verlust an ECA ist ebenfalls viel größer (21 % in H_2SO_4 verglichen mit 8 % in $HClO_4$ bei 1 mM), und die Abnahme des Bereichs der Oxidation von Pt/Reduktion der Pt-Oxide ist bemerkenswerter. Alle diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Anwesenheit von sowohl $[C_4F_9SO_3]^-$ als auch (Bi)Sulfat die Prozesse bzw. Vorgänge der Wasserstoffadsorption auf Pt und die Bildung der Pt-Oxide betreffen.

[0033] Auf dieser Basis lässt sich abschätzen, dass ein Verhältnis von [MTBD] [$C_4F_9SO_3$] zu Katalysator in einem Bereich von 1,28:1 und 2,56:1 Pt ergibt, welches teilweise von der ionischen Flüssigkeit bedeckt ist und immer noch zugänglich für die Bisulfationen/Sulfationen ist. Eine Erhöhung des Verhältnisses von [MTBD][$C_4F_9SO_3$] zu Katalysator auf 3,84:1 bewirkt, dass die ECA identisch in beiden Elektrolyten sind, was darauf hinweist, dass ein Kontakt von Pt mit Bisulfationen/Sulfationen vollständig verhindert wird und Pt ist somit vollständig bedeckt. Bei einem niedrigen IL/C-Verhältnis wird eine teilweise Bedeckung mit ionischer Flüssigkeit erkannt. Weiteres Erhöhen des IL/C-Verhältnisses auf 3,84 oder weiter, würde zu einer vollständigen Bedeckung auf der Pt-Oberfläche führen.

[0034] Die Adsorption des Anions und die Bedeckung der ionischen Flüssigkeit weisen ferner daraufhin, dass die Abnahme der ECA grundlegend aus der selektiven Besetzung der Pt-Facette (hauptsächlich Pt (110) und Pt (100)) durch die ionische Flüssigkeit resultiert. Der Einfluss, den das Ausmaß der Katalysator-

partikelbedeckung durch die ionische Flüssigkeit auf die ORR-Aktivität hat, wird nachstehend weiter behandelt. Die **Fig. 10A** zeigt Polarisierungskurven für Katalysatoren mit [MTBD][$C_4F_9SO_3$], welches mit Pt/C bei verschiedenen IL/C-Verhältnissen in Kontakt ist. Es ist ersichtlich, dass sich das Halbwellenpotential von Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_3$] positiv um ~11 mV für IL/C = 1,28 und um ~20 mV für IL/C = 2,56 verschiebt verglichen mit reinem Pt/C, was auf eine verstärkte ORR-Leistung hindeutet, wenn die Katalysatorpartikel mit der offenbarten ionischen Flüssigkeit in Kontakt sind. Jedoch bewirkt ein übermäßiger Gehalt an ionischer Flüssigkeit eine negative Verschiebung des Halbwellenpotentials. Dementsprechend wird eine vulkanartige Abhängigkeit der ORR-Aktivität auf IL/C, wie in **Fig. 10C** gezeigt, offengelegt. Insbesondere sind MA und SA ursprünglich mit steigendem Gehalt an ionischer Flüssigkeit angestiegen, gefolgt von einer Abnahme bei höheren Mengen an ionischer Flüssigkeit. Wie vorstehend mit Bezug zu **Fig. 4** diskutiert, beeinflusst das (1-θ) die spezifische Aktivität bedeutend; deshalb wird die SA gegen das (1-θ) aufgetragen, wie in **Fig. 10D** dargestellt. Es wird eine vulkanartige Abhängigkeit von SA bezüglich (1-θ) beobachtet, wobei die höchste spezifische Aktivität gefunden wurde, wenn das Verhältnis von [MTBD] [C4F9S03] zu Katalysator ungefähr 1,25 übersteigt und weniger als ungefähr 3,85 beträgt.

[0035] Zwischen IL/C = 0 und IL/C = 2,56 steigt die SA mit einer Abnahme von θ_{OHad}. Die Untersuchung bzw. Studie zur Bedeckung der ionischen Flüssigkeit offenbart, dass das Pt teilweise durch die IL bedeckt ist, und eine dreifache Feststoff/Flüssigkeit/Gas-(Pt/Elektrolyt/02)-Reaktionsphase beibehalten wird. Selbst wenn das Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_3$] eine Abnahme der aktiven Oberfläche erleidet (**Fig. 9D**), führt die Entkopplungswirkung der unreaktiven Spezies durch die ionische Flüssigkeit zu einer Erhöhung der SA. Die Massenaktivität ist ein Produkt der ECA und SA, und die vorteilhafte bzw. nützliche Erhöhung der SA wird durch die Abnahme an ECA ausgeglichen. Folglich ist der Gewinn der Massenaktivität auf ~50 mA mg^{-1} Pt beschränkt. Die Tafel-Diagramme (**Fig. 10B**) zeigen ebenfalls an, dass im kinetischen Bereich von 0,9 V oder darüber die Unterschiede der intrinsischen Aktivität (jk) zwischen IL/C = 0 bis 2,56 klein sind. Wenn die Pt-Oberfläche vollständig von ionischer Flüssigkeit (IL/C = 3,56 oder darüber) bedeckt ist, übersteigt der Diffusionseffekt von O_2 den Unterdrückungseffekt der unreaktiven Spezies, und wird der dominierende Faktor. Gemäß dem Fickschen Gesetz bewirken der geringere O_2-Diffusionskoeffizient innerhalb der ionischen Flüssigkeit und ein längerer Diffusionsweg beschränkt den effizienten O_2-Fluss, was sich in einer deutlichen Abnahme der ORR-Aktivität äußert.

[0036] Die **Fig. 11A** bis **Fig. 11D** zeigen die Polarisationskurven und Zyklovoltammetrie von Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_3$] vor und nach 5000 Potentialzyklen bei verschiedenen Verhältnissen von ionischer Flüssigkeit zu Katalysator. Der Verlust von ECA und der Aktivitätsverlust bei 0,9 V sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Hervortretende bzw. auffällige Verhaltensänderungen von CV und ORR werden für Pt/C beobachtet, begleitet von 17,4 % Verlust der ECA, 30,3 % Verlust der spezifischer Aktivität, und 42,4 % Verlust der Massenaktivität. Im Gegensatz dazu werden weniger bemerkenswerte Verschlechterungen für Pt/C-[MTBD][$C_4F_9SO_3$] gefunden und die Verluste sind abgeschwächt, was die schützende Wirkung der offenbarten ionischen Flüssigkeit zeigt. Es versteht sich, dass während einem anodischen Abtasten, die Pt-Oxide durch die Reaktionen 1 und 2 gebildet werden:

$Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2\,H^+ + 2\,e^-$ Reaktion 1

$Pt + 2\,H_2O \rightarrow PtO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$ Reaktion 2

[0037] Es versteht sich, dass die Anwesenheit von Wasser einer der Haupt- bzw. Schlüsselfaktoren ist, um die Pt-Oxide zu bilden und die Auflösung zu beginnen. Im Gegensatz zu einem polymerischen Ionomer wie Nafion™, welches einen hydrophilen Bereich aufweist, ist die ionische Flüssigkeit der vorliegenden Offenbarung höchst hydrophob mit sehr geringer Wasserlöslichkeit und kann eine seitliche bzw. laterale Abstoßungskraft für Wasser bereitstellen. Deshalb wird eine Verringerung der auf Pt adsorbierten Menge an Wasser erwartet. Die Bedeckung der ionischen Flüssigkeit kann somit das Ausmaß der Auflösung von Pt bestimmen. Für eine teilweise bedeckte Pt-Oberfläche, verbleibt eine dreifache Phase und Wasser kann nach wie vor an Pt binden. Für eine vollständig bedeckte Pt-Oberfläche ist Wasser jedoch grundsätzlich von der Oberfläche des katalytischen Materials ausgeschlossen. Deshalb schreiben wir die Abschwächung der Auflösung von Pt hauptsächlich der Oberflächenbedeckung von IL zu. Somit wird eine Kathodenstabilität maximiert, wenn das katalytische Metall vollständig mit der offenbarten ionischen Flüssigkeit bedeckt wird.

Tabelle 2. Zusammenfassung des Verlusts von ECA, von spezifischer Aktivität und von Massenaktivität nach 5000 Potentialzyklen.

	IL/C = 0	IL/C = 1,28	IL/C = 2,56	IL/C = 3,84
Verlust von ECA, %	17,4	6,7	7,7	2,8
Verlust von spezifischer Aktivität, %	30,3	23,3	8,2	3,2
Verlust von Massenaktivität, %	42,4	28,5	15,3	5,9

[0038] Die vorliegende Erfindung wird ferner mit Bezug zu den folgenden Beispielen dargestellt. Es versteht sich, dass diese Beispiele bereitgestellt sind, um spezifische Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darzustellen und sollen nicht als Beschränkung des Umfangs der vorliegenden Erfindung ausgelegt werden.

Beispiel 1. Synthese von 1-Methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2,2,3,3,4,4,4-Nonafluorbutan-1-sulfonat ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]).

[0039] Eine Lösung von MTBD (3,00 g, 0,0196 mol) in Wasser (100 mL) wird auf 0 °C abgekühlt, und Salpetersäure (1,76 g, 0,0196 mol) wird zu der Lösung tropfenweise hinzugefügt. Anschließend wird Natrium-Nonafluorbutansulfonat (8,58 g, 0,0196 mol) hinzugegeben unter Rühren für 1 Stunde. Die entstandene ionische Flüssigkeit wird als eine viskose Flüssigphase unterhalb der Wasserphase abgetrennt. Sie wird 4-mal mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die entstandene ionische Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck bei 50 °C für 18 Stunden getrocknet, um ein weißes Material mit einer Schmelztemperatur von ungefähr 45 °C zu erhalten.

Beispiel 2. Synthese von 1-Methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium Bis ((perfluorethyl)sulfonyl)amid ([MTBD][Beti]).

[0040] Eine Lösung von MTBD (2,51 g, 0,0164 mol) in Wasser (100 mL) wird auf 0 °C abgekühlt und Salpetersäure (1,47 g, 0,0164 mol) wird zu der Lösung tropfenweise hinzugefügt. Anschließend wird Lithium Beti (6,34 g, 0,0164 mol) hinzugegeben und für 1 Stunde gerührt. Die ionische Flüssigkeit wird als eine viskose Flüssigphase unterhalb der Wasserphase abgetrennt. Sie wird 4-mal mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die entstandene ionische Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck bei 50 °C für 18 Stunden getrocknet, um eine farblose Flüssigkeit zu erhalten.

Beispiel 3. Synthese von 1-Methyl-2,3,4,6, 7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium Bis ((trifluormethyl)sulfonyl)amid ([MTBD][TFSI]).

[0041] Eine Lösung von MTBD (2,25 g, 0,0146 mol) in Wasser (100 mL) wird auf 0 °C abgekühlt und Salpetersäure (1,32 g, 0,0146 mol) wird zu der Lösung tropfenweise hinzugefügt. Anschließend wird Lithium TFSI (4,22 g, 0,0146 mol) hinzugegeben und für 1 Stunde gerührt. Die ionische Flüssigkeit wird als eine viskose Flüssigphase unterhalb der Wasserphase getrennt. Sie wird 4-mal mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die entstandene ionische Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck bei 50 °C für 18 Stunden getrocknet, um eine farblose Flüssigkeit zu erhalten.

Beispiel 4. Synthese von 1-Methyl-2,3,4,6, 7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Tridecafluorhexan-1-sulfonat ([MTBD][$C_6F_{13}SO_3$]).

[0042] Eine Lösung von MTBD (2,51 g, 0,0164 mol) in Wasser (100 mL) wird auf 0 °C abgekühlt und Salpetersäure (1,47 g, 0,0164 mol) wird zu der Lösung tropfenweise hinzugefügt. Anschließend wird Lithium Beti (6,34 g, 0,0164 mol) hinzugegeben und für 1 Stunde gerührt. Die ionische Flüssigkeit wird als eine viskose Flüssigphase unterhalb der Wasserphase abgetrennt. Sie wird 4-mal mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die entstandene ionische Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck bei 50 °C für 18 Stunden getrocknet, um einen weißen Feststoff zu erhalten.

Beispiel 5. Synthese von 1-Methyl-2, 3, 4, 6, 7, 8-hexahydro-1H-pyrimido[1, 2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2,2-Tetrafluor-2-(perfluorpropoxy)ethansulfonat ([MTBDH$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]).

[0043] Eine Lösung von MTBD (2,00 g, 0,0131 mol) in Wasser (100 mL) wird auf 0 °C abgekühlt und Salpetersäure (1,17 g, 0,0131 mol) wird zu der Lösung tropfenweise hinzugefügt. Anschließend wird Lithium Beti

(4,62 g, 0,0131 mol) hinzugegeben und für 1 Stunde gerührt. Die ionische Flüssigkeit wird als eine viskose Flüssigphase unterhalb der Wasserphase abgetrennt. Sie wird 4-mal mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die entstandene ionische Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck bei 50 °C für 18 Stunden getrocknet, um einen weißen Feststoff zu erhalten.

Beispiel 6. Herstellung eines Pt/C-Katalysators in ionischer Flüssigkeit.

[0044] Es wird ein abgeänderter Verfahrensweg der Imprägnierung angewendet. Typischerweise werden Stammlösungen einer ionischen Flüssigkeit mit einer Konzentration von 5 mg ionischer Flüssigkeit in 1 mL Isopropanol hergestellt. 9,5 mg Pt/C-Katalysator wird in ein Glas gegeben und zunächst mit 0,5 mL DI-Wasser befeuchtet, anschließend wird die gewünschte Stammlösung der ionischen Flüssigkeit mit verschiedenen IL/C-Gewichtsverhältnissen von 0, 1,28, 2,56, und 3,84 hinzugefügt. Die Mischung wird im Ultraschallbad für 20 Minuten behandelt, und das Lösungsmittel wird langsam bei 45 °C und Umgebungsatmosphäre entfernt. Schließlich wird das erhaltene Pulver weiter unter Hochvakuum (-1 bar, Raumtemperatur) über Nacht getrocknet.

Beispiel 7. Messungen der O_2-Löslichkeit und des Diffusionskoeffizienten.

[0045] Ein gravimetrisches Verfahren wird verwendet, um die Löslichkeit von O_2 in den IL zu bestimmen. Die Gewichtsänderung der Probe wird bei einer festen Temperatur und Druck überwacht, während O_2 absorbiert und desorbiert wurde. Insbesondere wird eine Magnetschwebewaage („magnetic suspension balance“, MSB) (Rubotherm GmbH) verwendet. Anfangs wird ungefähr 1 g der ionischen Flüssigkeitsprobe auf den Probenteller gegeben und danach bei ca. 10^{-5} bar entgast. Nach dem Verdampfen des Wassers und anderer verdampfbarer Verunreinigungen, wird die Kammer mit O_2 auf einem bestimmten Druck gesetzt. Das Wasser-Dampf-Gleichgewicht zwischen O_2 und der ionischen Flüssigkeitsprobe wird durch konstantes Abwiegen für mindestens 20 Minuten erreicht und bestätigt. Nach dem Erhalt der Absorptionsisotherme wird der Druck in der Probenkammer schrittweise abgesenkt, um die Desorptionsisotherme zu erhalten. Die Absorptions- und Desorptionsisothermen bilden eine vollständige Isotherme. Die Werte werden durch einen Auftriebseffekt korrigiert. Der Diffusionskoeffizient von O_2 wird aus dem zeitabhängigen Absorptionsprofil erhalten, und die Absorption von O_2 wird mathematisch durch einen vereinfachten Massendiffusionsprozess modelliert.

Beispiel 8. Elektrochemische Messungen.

[0046] Alle elektrochemischen Messungen werden mit einem EC-LAB SP-300 (BioLogic) ausgeführt, und die Elektrolyte werden mit Millipore-(Milli-Q Synthesis)-Wasser mit einem Widerstand größer als 18,2 MΩ · cm hergestellt. Ein Pt-Draht (Pine) und eine Wasserstoff-Referenzelektrode (Hydroflex, eDAQ) werden jeweils als Gegenelektroden beziehungsweise als Referenzelektroden verwendet. Alle Potentiale in dieser Arbeit werden, soweit nicht anders angegeben, gegen die reversible Wasserstoff-Elektrode (RHE) angegeben. Es werden 8 mL DI-Wasser, 4,5 mL Isopropanol und 50 ul 5% Nafion-Dispersion (D520, Ion Power) in das Glas, welches das vorbereitete Pt/C-IL enthält, zugegeben. Die Katalysatortinte wird einer Behandlung von 15 Minuten in einem Ultraschall-Eisbad unterzogen. Ein Aliquot von 10 µl wird in die Glaskohlenstoff(GC)-Scheibe (5 mm Durchmesser, Pine) pipettiert und an Luft rotationsgetrocknet, um eine einheitliche Katalysatorschicht auszubilden. Für die Kontrollprobe werden Pt/C-Katalysatorschichten genauso hergestellt wie Pt/C-IL, bis auf das Fehlen der IL. Die berechnete, endgültige Pt-Beladung auf der Scheibe beträgt 18 µg/cm² disk.

[0047] Die mit Katalysator beschichtete GC wird in N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ vorbehandelt. Typischerweise wird die Arbeitsscheibe von 0,05 V bis 1,2 V mit einer Abtastgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} abgetastet, bis die Zyklovoltammetrie-(CV)-Kurve sich nicht mehr änderte. Danach wird ein stabiles CV von 0,05 bis 1,2 V bei 50 mV s^{-1} aufgenommen. Die ECA wird durch Integrieren der Ladung im bzw. unter dem Wasserstoffadsorptionsbereich (Hupd) unter der Annahme von 210 µC $cmPt^{-2}$ erhalten. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wird bei 0,45 V in N_2-gesättigter $HClO_4$ ausgeführt, um den ohmschen Widerstand und Protonenwiderstand zu messen. Die Bedeckung von OH_{ad} auf der Pt-Oberfläche (θ_{OHad}) bei 0,9 V wird berechnet unter Verwendung einer von Zhang et al. vorgeschlagenen Gleichung. Die ORR-Messungen werden in O_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ ausgeführt. Mehrere Rotationsgeschwindigkeiten werden ausgewählt und die Koutecky-Levich-Gleichung wird verwendet, um den kinetischen Strom (ik) zu bestimmen. Alle Berechnungen sind IR kompensiert und mit dem N_2-Hintergrund korrigiert, um vollständig den ik zu offenbaren. Mindestens 4 unabhängige Datensätze werden aufgezeichnet, um die Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Schließlich werden die Pt/C-IL für 5000 Mal in N_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ bei einem Potentialbereich von 0,6 V bis 1,0 V mit einer Abtastgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1}, gemäß einer vom U.S. Department of Energy vorgeschlagenen

Anleitung, durchlaufen, um die Auflösungsleistung von Pt zu bewerten. Die Leistungsfähigkeit anfangs und nach den Zyklen wird durch Wiederholen der vorstehend beschriebenen CV- und ORR-Prozesse bewertet.

[0048] Die Pt/C-IL werden ebenfalls in 0,5 M H_2SO_4 untersucht, um die Bedeckung der ionische Flüssigkeit auf der Pt-Oberfläche zu untersuchen. Der charakteristische Wasserstoff-Adsorptionspeak auf Pt(110) und Pt(100) in der Anwesenheit von Bisulfationen/Sulfationen wird als direkter Indikator verwendet, um qualitativ die Bedeckung der ionischen Flüssigkeit zu bestimmen. Um den Effekt bzw. die Wirkung der Anionen-Adsorption von [MTBD][$C_4F_9SO_3$] zu untersuchen, wird $KC_4F_9SO_3$-Salz verwendet, um das freie Anion [$C_4F_9SO_3$]$^-$ zu simulieren. Es werden jeweils 0 mM, 0,001 mM, 0,01 mM, 0,1 mM und 1 mM $KC_4F_9SO_3$ in 0,1 M $HClO_4$ und 0,5 M H_2SO_4 hergestellt. CV und ORR werden bei jeder Konzentration von $KC_4F_9SO_3$ untersucht.

[0049] Die vorstehende Beschreibung ist eher darstellerischer Natur und soll in keiner Weise die Offenbarung, seine Anmeldung oder Verwendungen beschränken. Wie hier verwendet, soll der Ausdruck „mindestens eines von A, B, und C“ mit einer logischen Bedeutung (A oder B oder C) unter Verwendung eines nicht-ausschließlichen logischem „oder“ ausgelegt werden. Es versteht sich, dass die verschiedenen Schritte innerhalb eines Verfahrens in unterschiedlicher Reihenfolge ausgeführt werden können, ohne von den Prinzipien der vorliegenden Offenbarung abzuweichen. Die Offenbarung von Bereichen umfasst eine Offenbarung von allen Bereichen und Unterbereichen innerhalb des gesamten Bereichs.

[0050] Die hier verwendeten Überschriften (wie „Hintergrund“ und „Zusammenfassung“) und Unterüberschriften sind lediglich beabsichtigt zur allgemeinen Organisation der Themen innerhalb der vorliegenden Offenbarung, und sollen nicht die Offenbarung der Technologie oder jeglichen Aspekt davon beschränken. Das Vortragen von verschiedenen Ausführungsformen mit den genannten Merkmalen bzw. Eigenschaften soll nicht andere Ausführungsformen mit zusätzlichen Merkmalen, oder andere Ausführungsformen, welche verschiedenen Kombinationen der genannten Merkmale vereinigen, ausschließen.

[0051] Die wie hier verwendeten Ausdrücke „enthalten“ und „umfassen“ und ihre Varianten sollen nicht beschränkend sein, sodass die Rezitation der Begriffe in Reihenfolge oder einer Liste nicht zum Ausschluss anderer ähnlicher Begriffe dient, welche ebenso hilfreich in Vorrichtungen und Verfahren dieser Technologie sein können. Ähnlich sollen die Begriffe „können“ und „dürfen“ und ihre Varianten nicht beschränkend sein, sodass die Rezitation, dass eine Ausführungsform gewisse Elemente oder Merkmale enthalten darf oder kann, nicht andere Ausführungsformen der vorliegenden Technologie ausschließt, welche diese Elemente oder Merkmale nicht aufweisen.

[0052] Die allgemeinen Lehren der vorliegenden Offenbarung können in verschiedenen Formen ausgeführt werden. Deshalb soll, da diese Offenbarung besondere Beispiele umfasst, der wahre Kern der Erfindung nicht beschränkt werden, da andere Modifizierungen dem Fachmann anhand einer Untersuchung der Beschreibung und der folgenden Ansprüche ersichtlich werden. Der Bezug hierbei auf einen Aspekt, oder verschiedene Aspekte bedeutet, dass ein besonderes Merkmal, Struktur, oder Eigenschaft in Verbindung mit einer Ausführungsform oder bestimmtem System beschrieben wird, in mindestens einer Ausführungsform oder einem Aspekt enthalten ist. Das Verwenden des Ausdrucks „in einem Aspekt“ (oder Variationen davon) bezieht sich nicht notwendigerweise auf denselben Aspekt oder dieselbe Ausführungsform. Außerdem versteht es sich, dass die hier diskutierten verschiedenen Verfahrensschritte nicht in derselben Reihenfolge wie abgebildet ausgeführt werden müssen, und nicht jeder Verfahrensschritt ist in jedem Aspekt oder in jeder Ausführungsform erforderlich.

[0053] Die vorstehende Beschreibung der Ausführungsformen wurde für Zwecke der Darstellung und Beschreibung bereitgestellt. Es ist nicht beabsichtigt, erschöpfend zu sein, oder die Offenbarung zu beschränken. Einzelne Elemente oder Eigenschaften einer speziellen Ausführungsform sind allgemein nicht auf diese bestimmte Ausführungsform beschränkt, aber gegebenenfalls austauschbar und können in einer ausgewählten Ausführungsform verwendet werden, selbst wenn dies nicht speziell gezeigt oder beschrieben ist.

Patentansprüche

1. Katalysator für eine Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR), welcher umfasst:
einen Metallkatalysator; und
ein sekundäres Ionomer, welches mit dem Metallkatalysator in Kontakt ist, wobei das sekundäre Ionomer aus 1-Methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium 1,1,2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-Nonafluorbu-

tan-1-sulfonat ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]) besteht,
wobei das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 1,25:1 bis 3,85:1 vorliegt.

2. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, wobei der Metallkatalysator Platin-Nanopartikel enthält.

3. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, wobei der Metallkatalysator Partikel aus Platin auf Kohlenstoff oder eine Mischung aus Platin- und Kohlenstoffpartikel enthält.

4. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, wobei das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 2:1 bis 3:1 vorliegt.

5. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, wobei das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 2,5:1 bis 2,6:1 vorliegt.

6. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, enthaltend ein polymerisches Ionomer, das mit dem Metallkatalysator in Berührung ist.

7. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, wobei das sekundäre Ionomer den Metallkatalysator vollständig bedeckt.

8. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, wobei das sekundäre Ionomer den Metallkatalysator teilweise bedeckt.

9. ORR-Katalysator nach Anspruch 1, wobei das sekundäre Ionomer poröse Partikel enthält und das sekundäre Ionomer zumindest teilweise in den porösen Partikeln imprägniert ist.

10. Eine Kathode zur Sauerstoffreduktion, wobei die Kathode umfasst:
einen Kathodenstromabnehmer;
einen Metallkatalysator; und
ein sekundäres Ionomer, welches mit dem Metallkatalysator in Kontakt ist, wobei das sekundäre Ionomer aus 1-Methyl-2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-9-ium 1,1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-Nonafluorbutan-1-sulfonat ([MTBD][$C_4F_9SO_3$]) besteht,
wobei das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 1,25:1 bis 3,85:1 vorliegt.

11. Kathode nach Anspruch 10, wobei der Metallkatalysator Platin-Nanopartikel enthält.

12. Kathode nach Anspruch 10, wobei der Metallkatalysator Partikel aus Platin auf Kohlenstoff oder eine Mischung aus Platin- und Kohlenstoffpartikel enthält.

13. Kathode nach Anspruch 10, wobei das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 2:1 bis 3:1 vorliegt.

14. Kathode nach Anspruch 10, wobei das [MTBD][$C_4F_9SO_3$] mit einem Gewichtsverhältnis relativ zum Metallkatalysator innerhalb eines Bereiches von 2,5:1 bis 2,6:1 vorliegt.

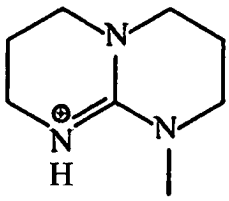
15. Kathode nach Anspruch 10, welche ein polymerisches Ionomer enthält, das mit dem Metallkatalysator in Berührung ist.

16. Eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, welche die Kathode nach Anspruch 10 enthält.

Es folgen 18 Seiten Zeichnungen

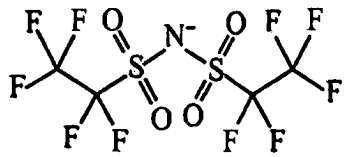
Anhängende Zeichnungen

KATION

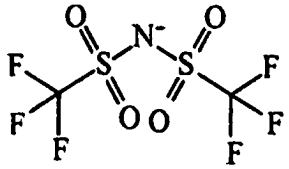


[MTBD]

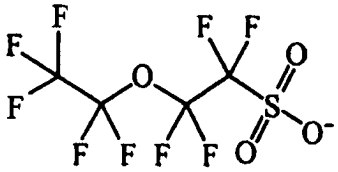
ANIONEN



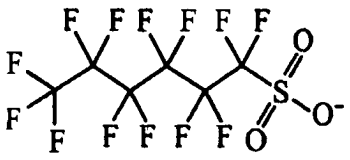
[beti]



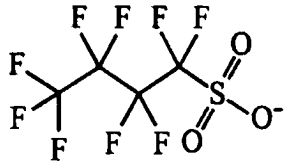
[TFSI]



$[C_2F_5OC_2F_4SO_3]$



$[C_6F_{13}SO_3]$



$[C_4F_9SO_3]$

FIG. 1

FIG. 2A

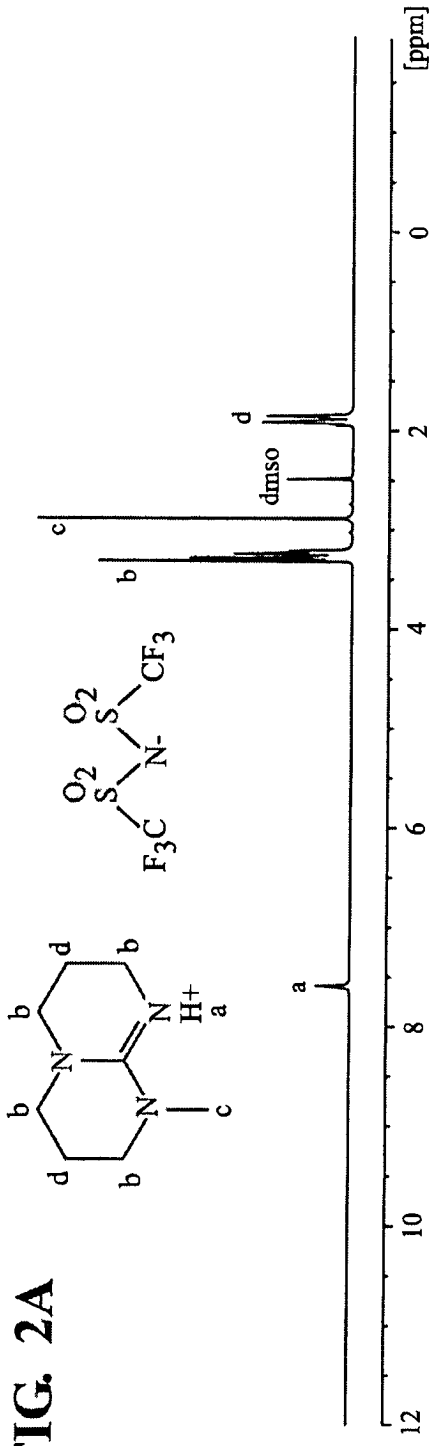


FIG. 2B

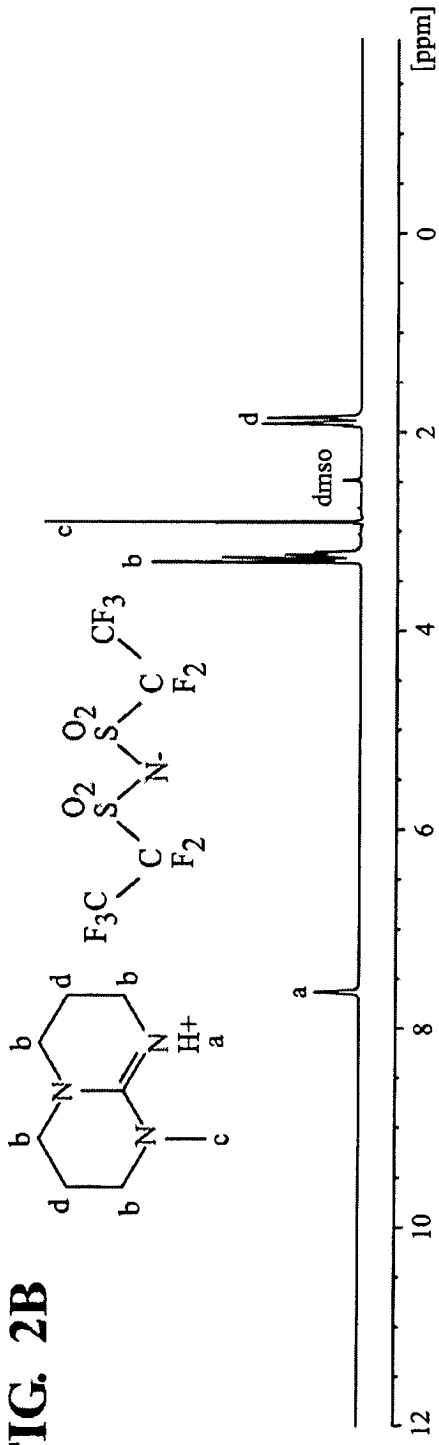


FIG. 2C

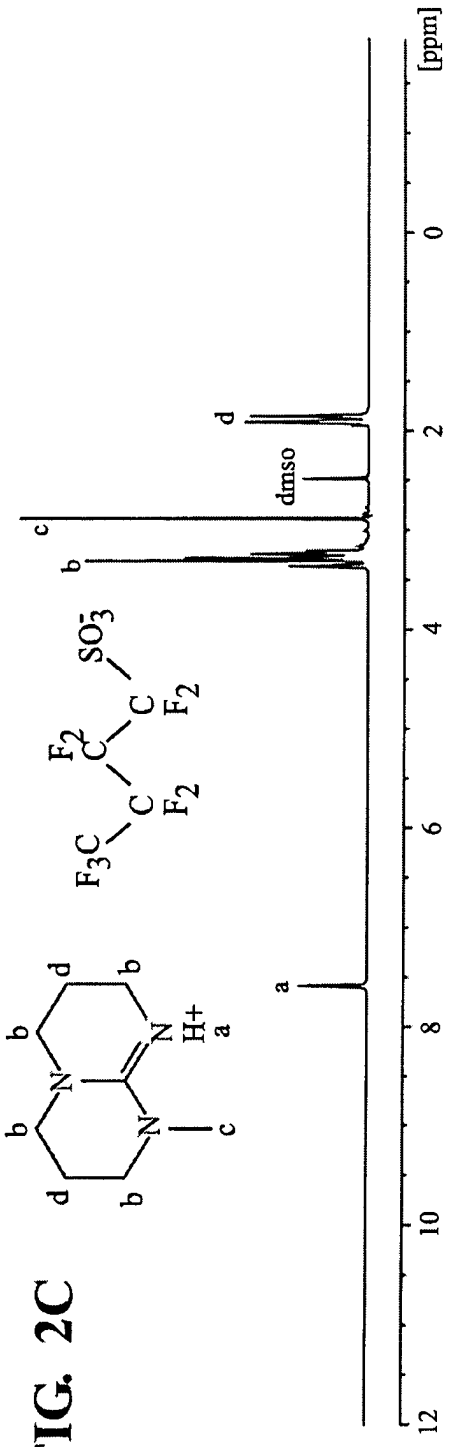


FIG. 2D

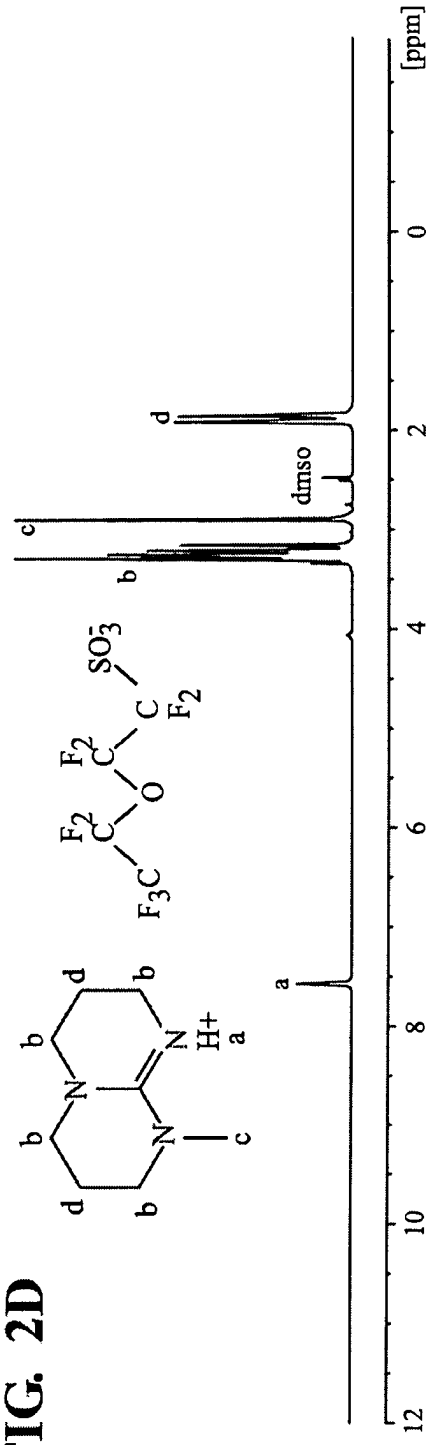
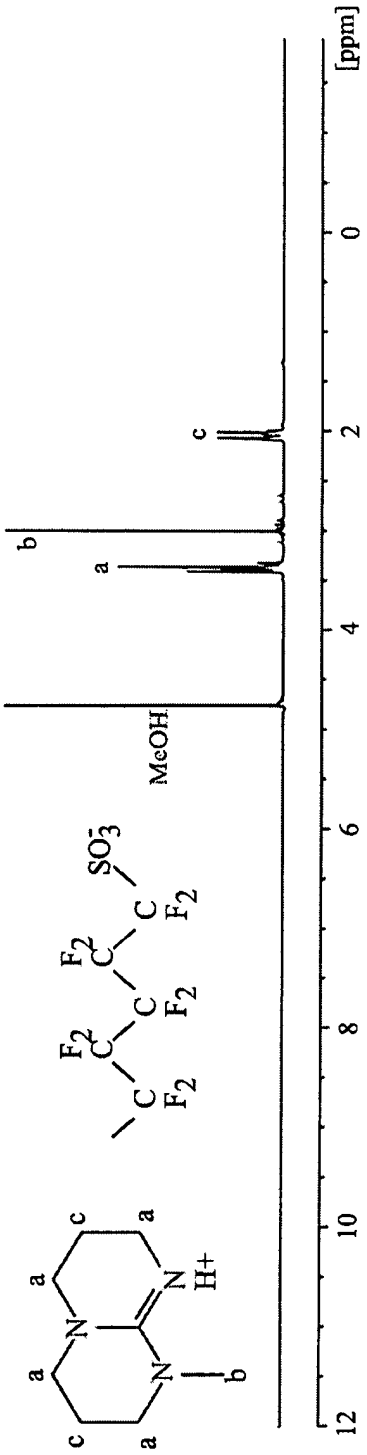


FIG. 2E



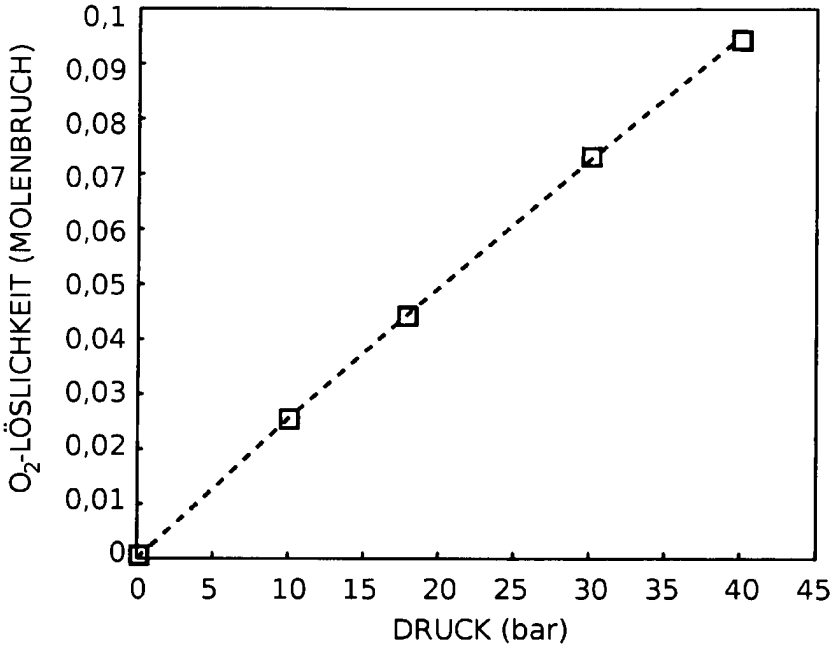

0,1
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
O_2-LÖSLICHKEIT (MOLENBRUCH)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
DRUCK (bar)

FIG. 3A

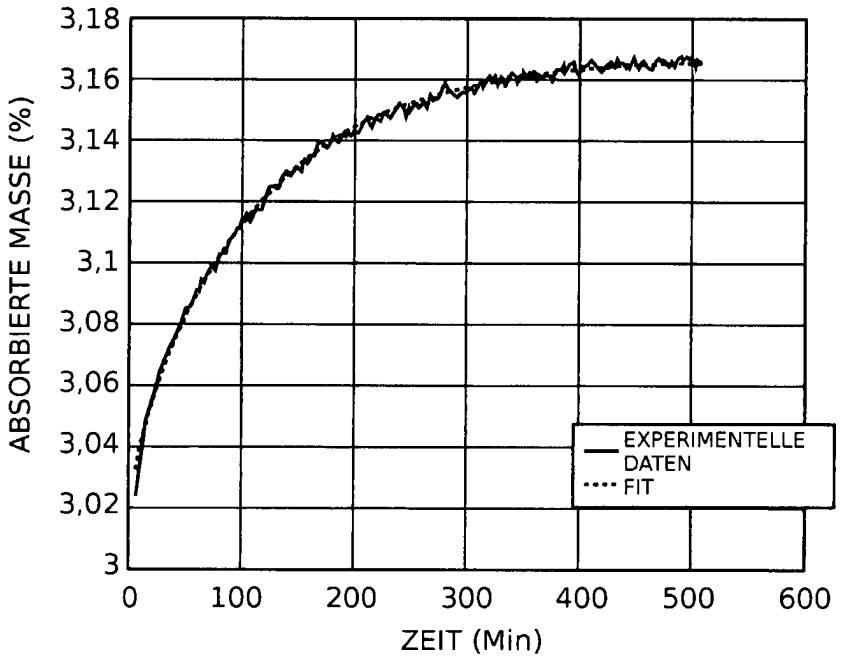

3,18
3,16
3,14
3,12
3,1
3,08
3,06
3,04
3,02
3
ABSORBIERTE MASSE (%)
0
100
200
300
400
500
600
ZEIT (Min)
EXPERIMENTELLE DATEN
FIT

FIG. 3B

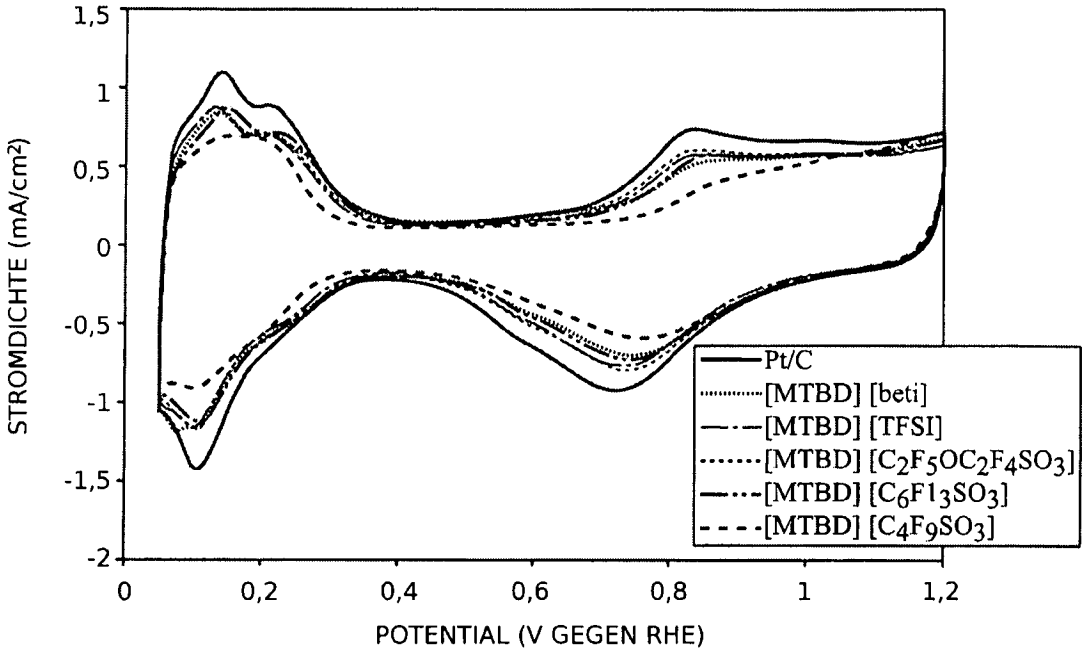

1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
-1,5
-2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
STROMDICHTE (mA/cm²)
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
Pt/C
[MTBD] [beti]
[MTBD] [TFSI]
[MTBD] [C2F5OC2F4SO3]
[MTBD] [C6F13SO3]
[MTBD] [C4F9SO3]

FIG. 4A

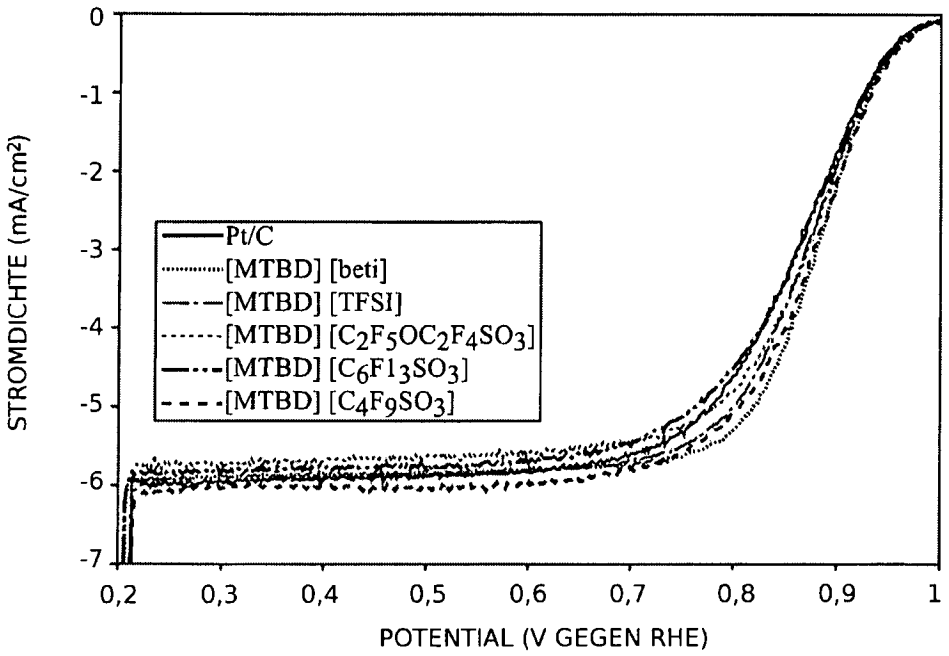

0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
STROMDICHTE (mA/cm²)
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
Pt/C
[MTBD] [beti]
[MTBD] [TFSI]
[MTBD] [C2F5OC2F4SO3]
[MTBD] [C6F13SO3]
[MTBD] [C4F9SO3]

FIG. 4B

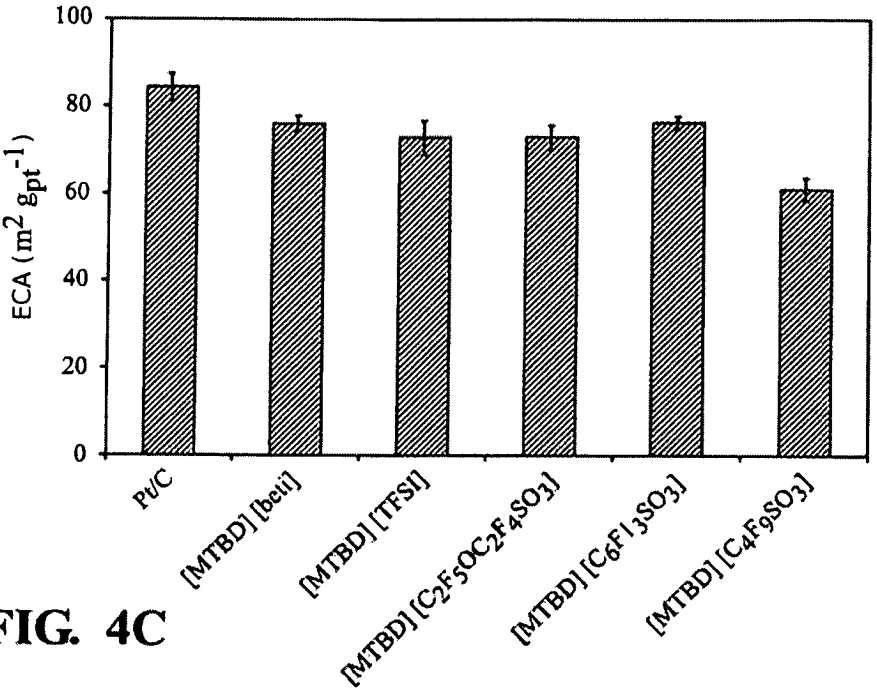

100
80
60
40
20
0
ECA ($m^2 g_{pt}^{-1}$)
Pt/C
[MTBD] [beti]
[MTBD] [TFSI]
[MTBD] [$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]
[MTBD] [$C_6F_{13}SO_3$]
[MTBD] [$C_4F_9SO_3$]

FIG. 4C

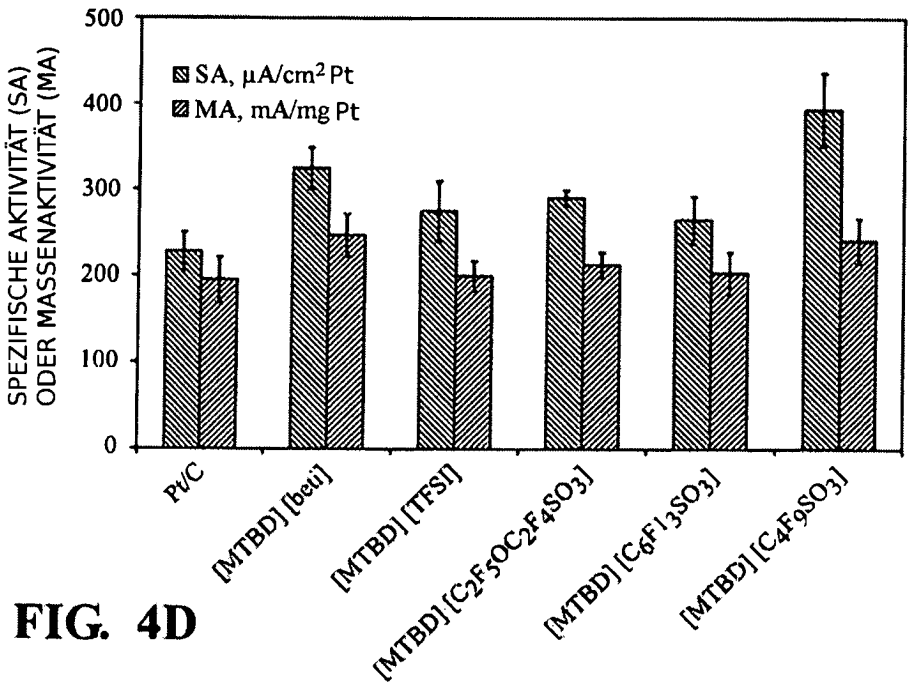

500
400
300
200
100
0
SPEZIFISCHE AKTIVITÄT (SA)
ODER MASSENAKTIVITÄT (MA)
SA, µA/cm² Pt
MA, mA/mg Pt
Pt/C
[MTBD] [beti]
[MTBD] [TFSI]
[MTBD] [$C_2F_5OC_2F_4SO_3$]
[MTBD] [$C_6F_{13}SO_3$]
[MTBD] [$C_4F_9SO_3$]

FIG. 4D

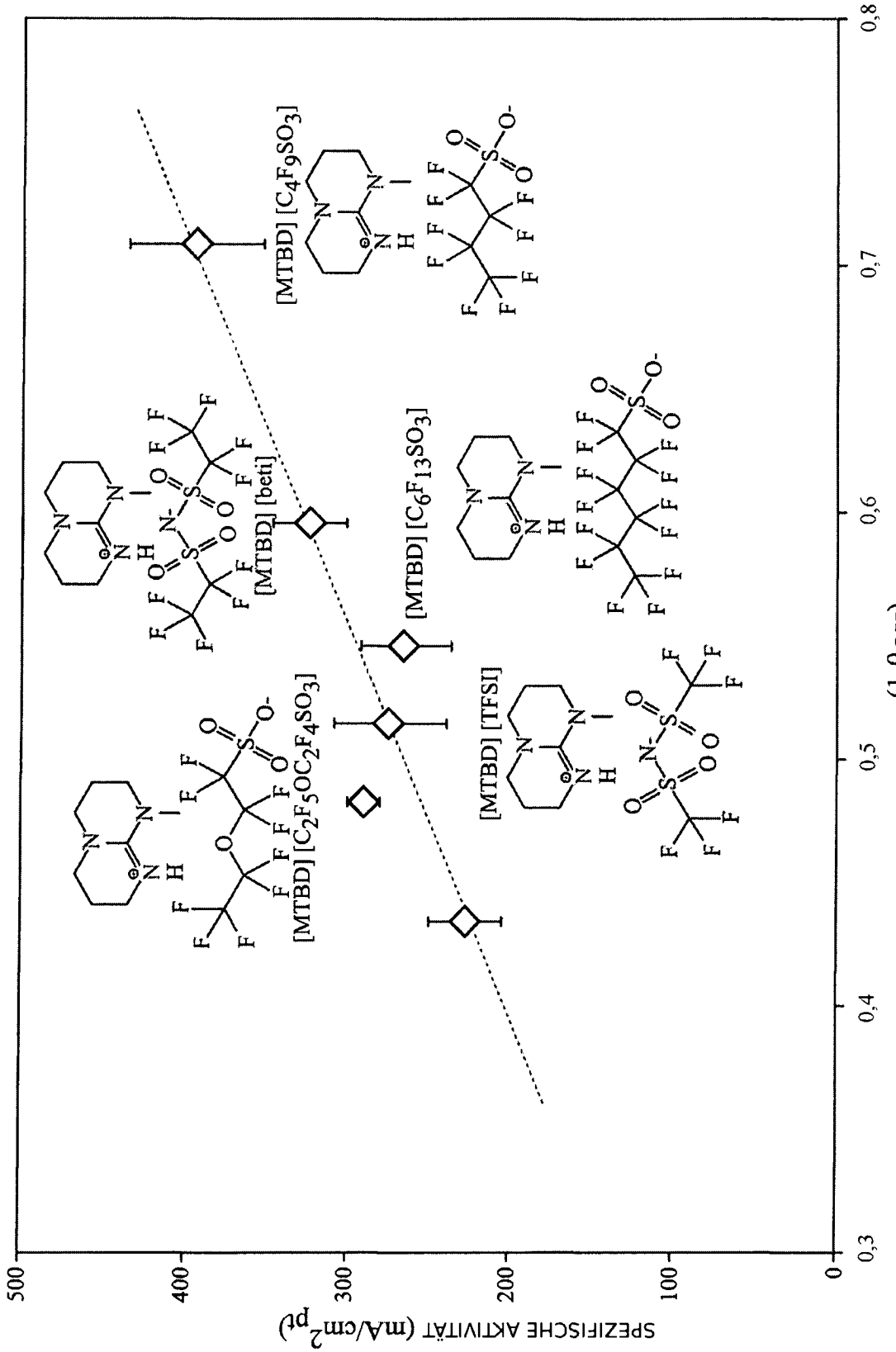

SPEZIFISCHE AKTIVITÄT (mA/cm²pt)
500
400
300
200
100
0
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
(1-θOH)
[MTBD] [C2F5OC2F4SO3]
[MTBD] [beti]
[MTBD] [C6F13SO3]
[MTBD] [C4F9SO3]
[MTBD] [TFSI]

FIG. 5

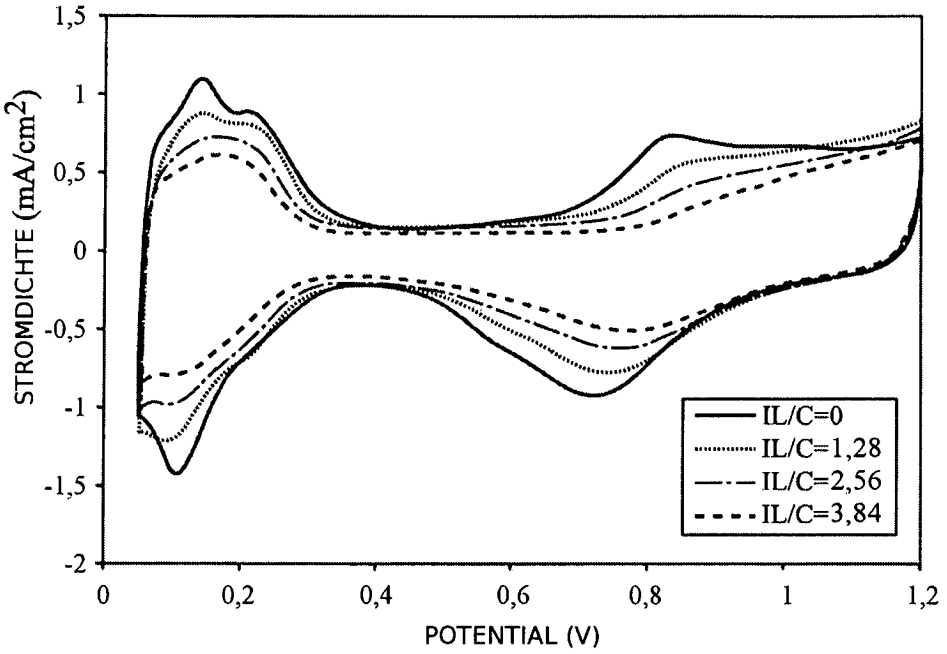

STROMDICHTE (mA/cm²)
POTENTIAL (V)
IL/C=0
IL/C=1,28
IL/C=2,56
IL/C=3,84

FIG. 6A

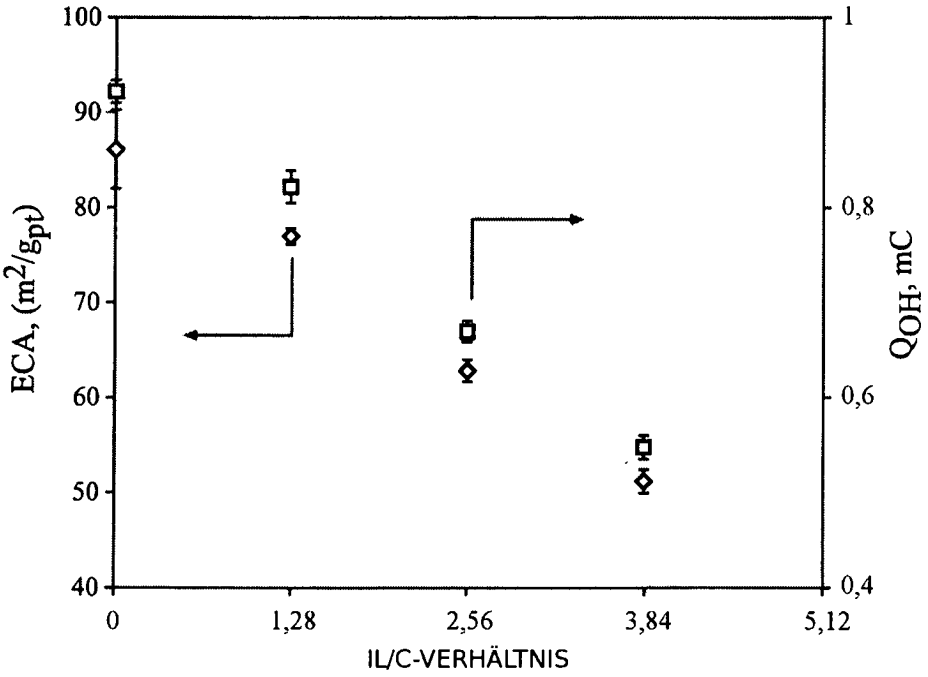

ECA, (m²/gpt)
QOH, mC
IL/C-VERHÄLTNIS

FIG. 6B

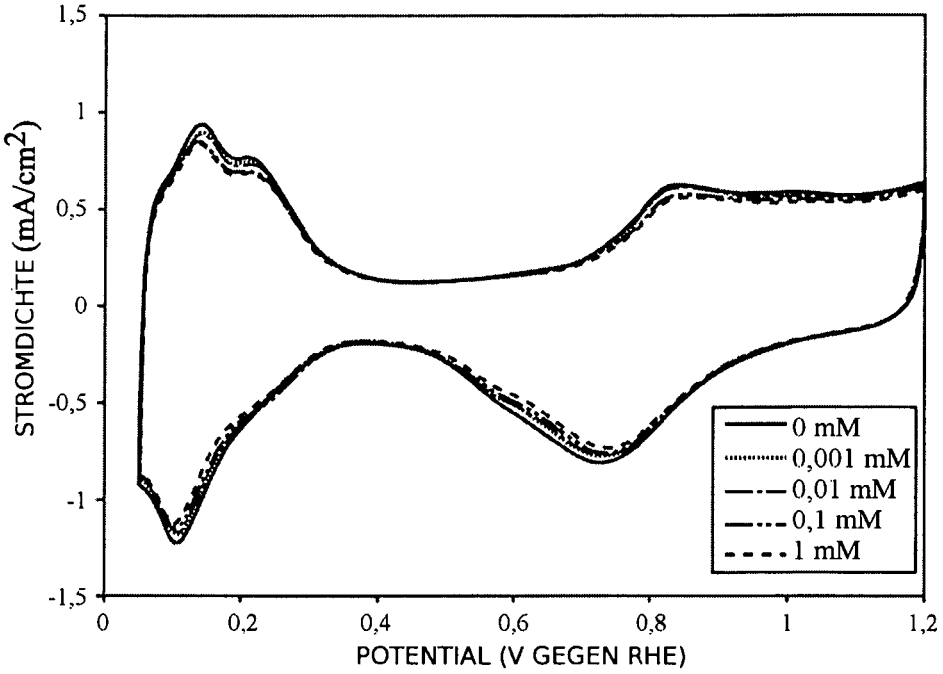

1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
-1,5
STROMDICHTE (mA/cm²)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
0 mM
0,001 mM
0,01 mM
0,1 mM
1 mM

FIG. 7A

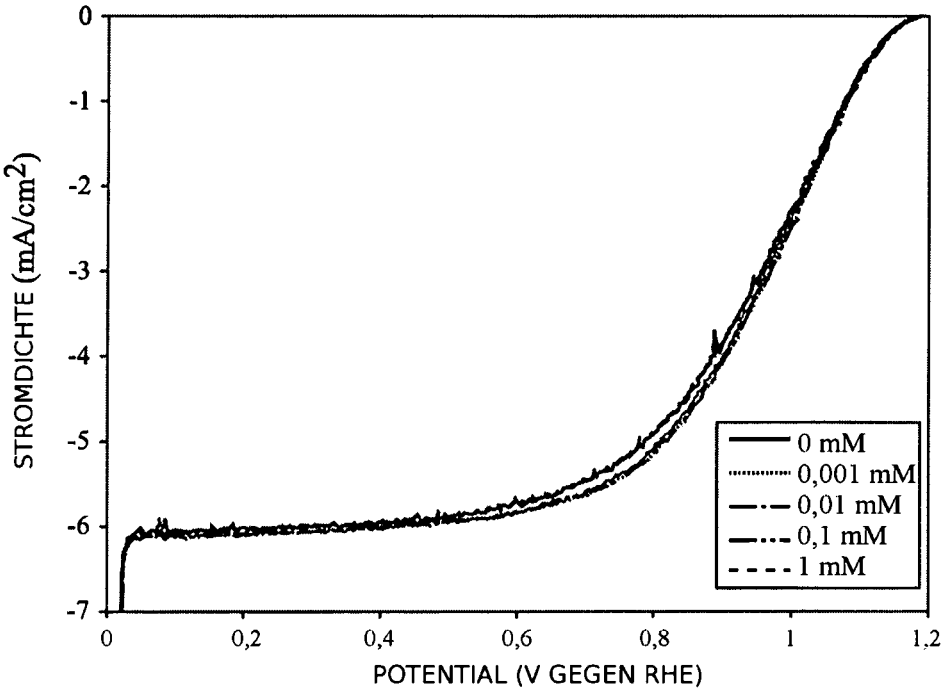

0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
STROMDICHTE (mA/cm²)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
0 mM
0,001 mM
0,01 mM
0,1 mM
1 mM

FIG. 7B

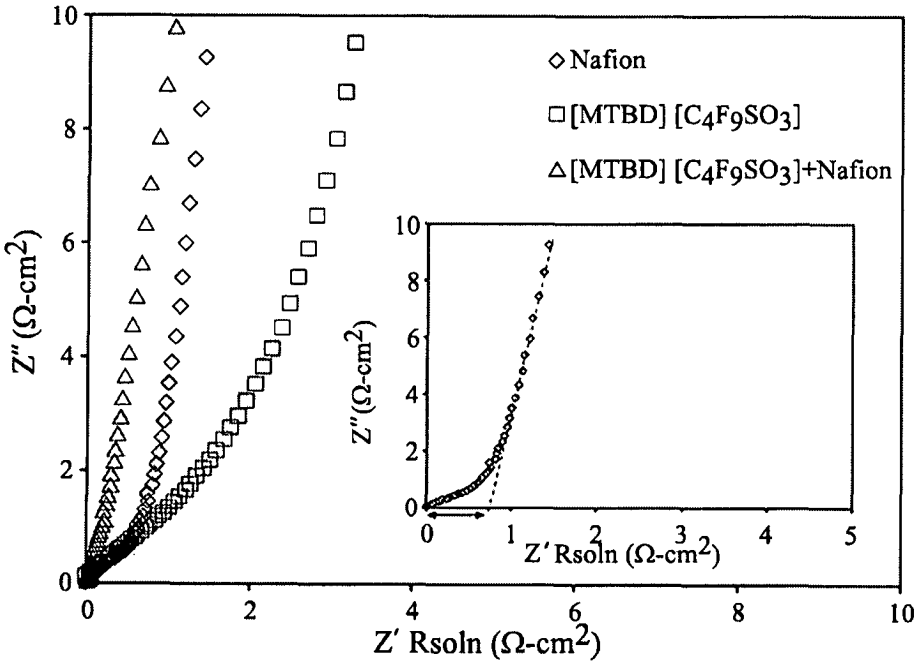

◇Nafion
□[MTBD] [C4F9SO3]
△[MTBD] [C4F9SO3]+Nafion
Z'' (Ω-cm2)
Z' Rsoln (Ω-cm2)
Z'' (Ω-cm2)
Z' Rsoln (Ω-cm2)

FIG. 8A

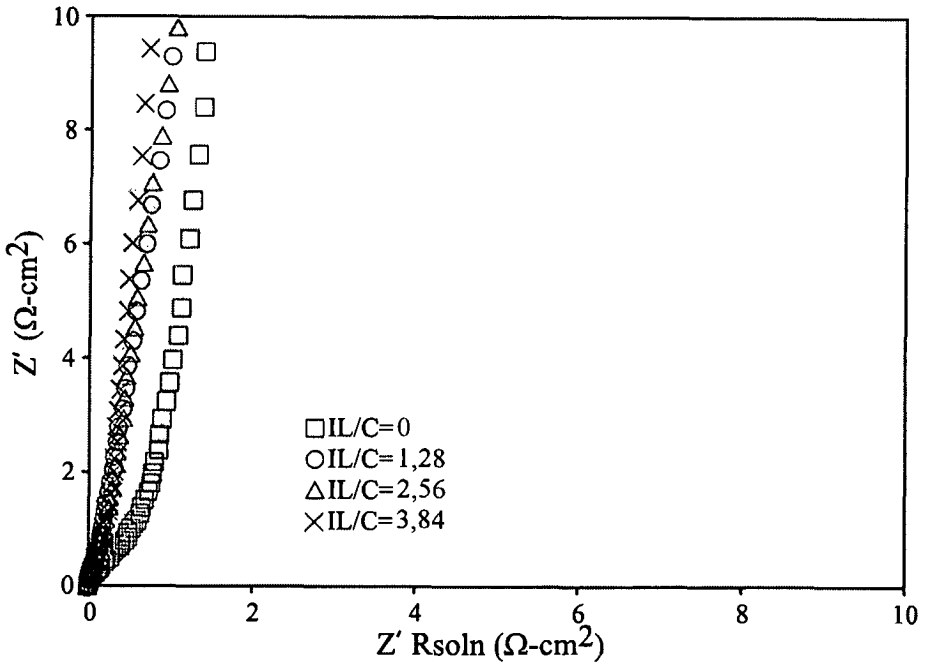

□IL/C=0
○IL/C=1,28
△IL/C=2,56
×IL/C=3,84
Z' (Ω-cm2)
Z' Rsoln (Ω-cm2)

FIG. 8B

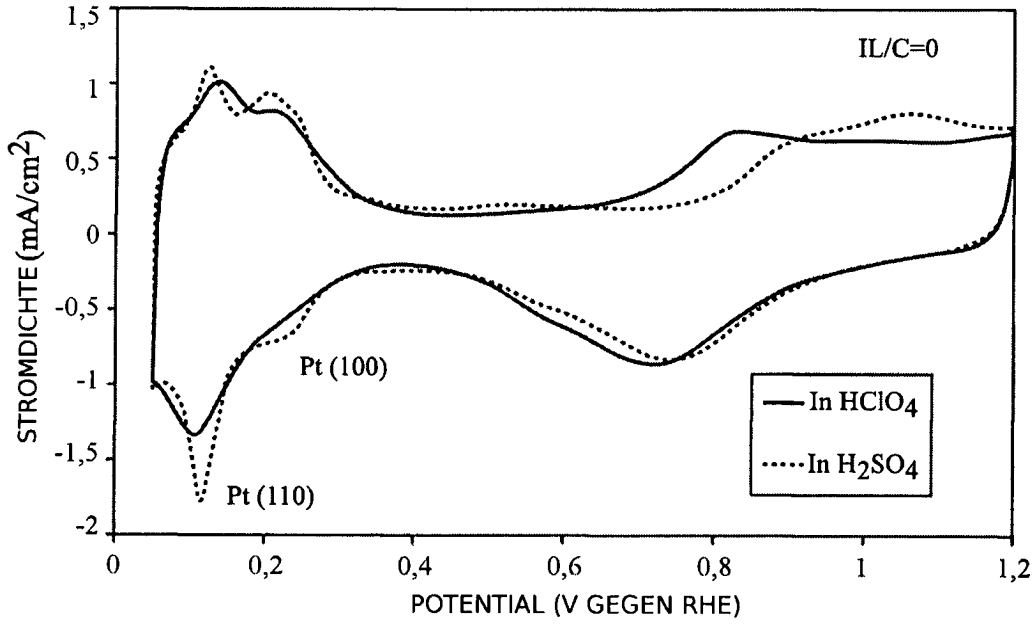

IL/C=0
STROMDICHTE (mA/cm²)
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
Pt (100)
Pt (110)
In HClO4
In H2SO4
1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
-1,5
-2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2

FIG. 9A

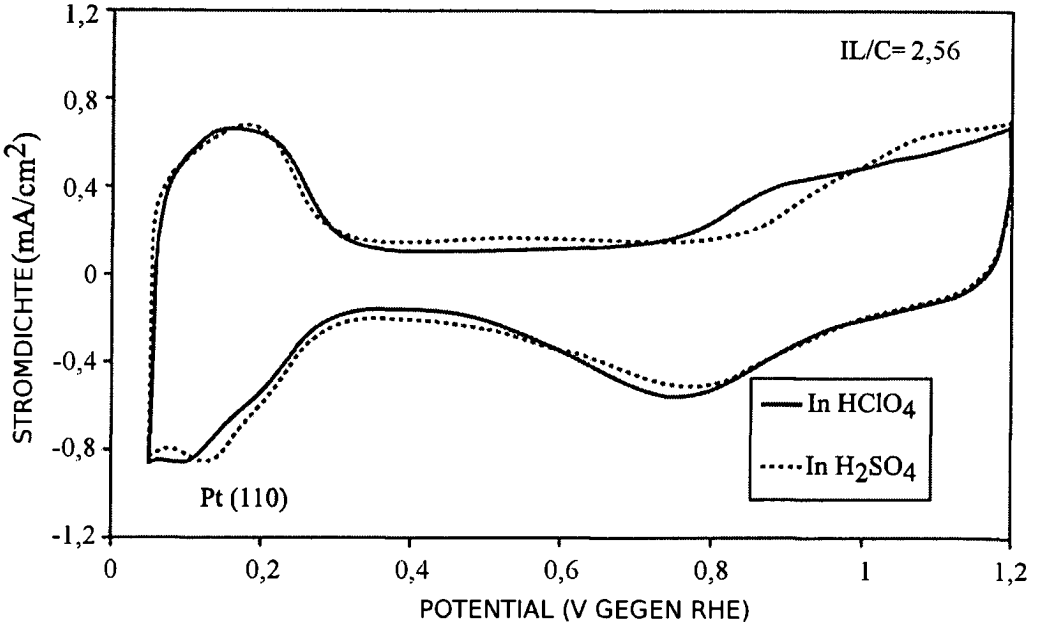

IL/C= 2,56
STROMDICHTE (mA/cm²)
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
Pt (110)
In HClO4
In H2SO4
1,2
0,8
0,4
0
-0,4
-0,8
-1,2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2

FIG. 9B

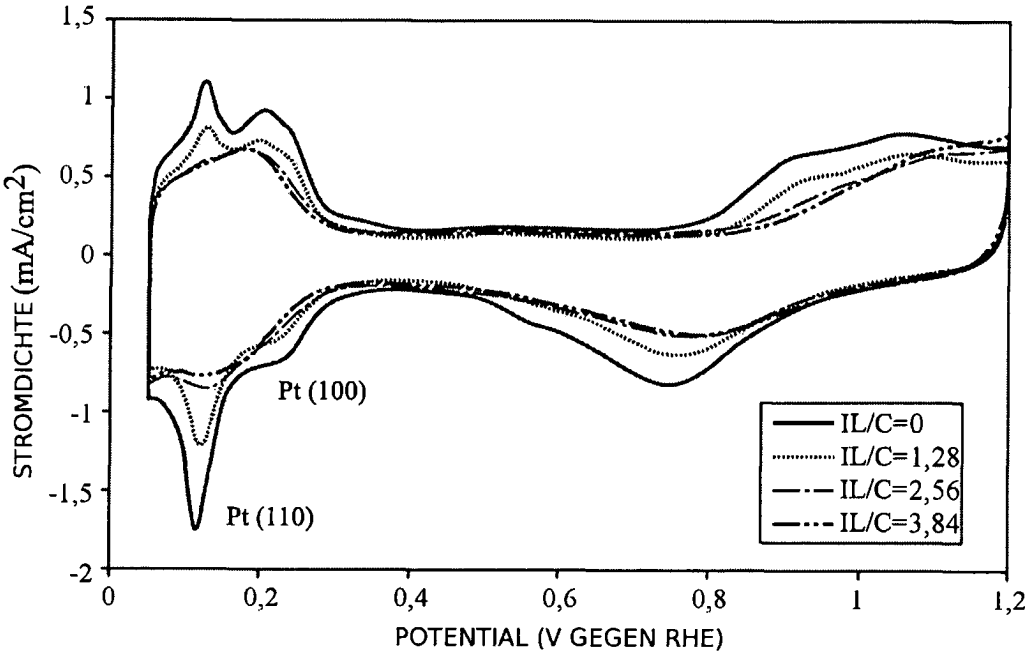

1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
-1,5
-2
STROMDICHTE (mA/cm2)
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
Pt (100)
Pt (110)
IL/C=0
IL/C=1,28
IL/C=2,56
IL/C=3,84

FIG. 9C

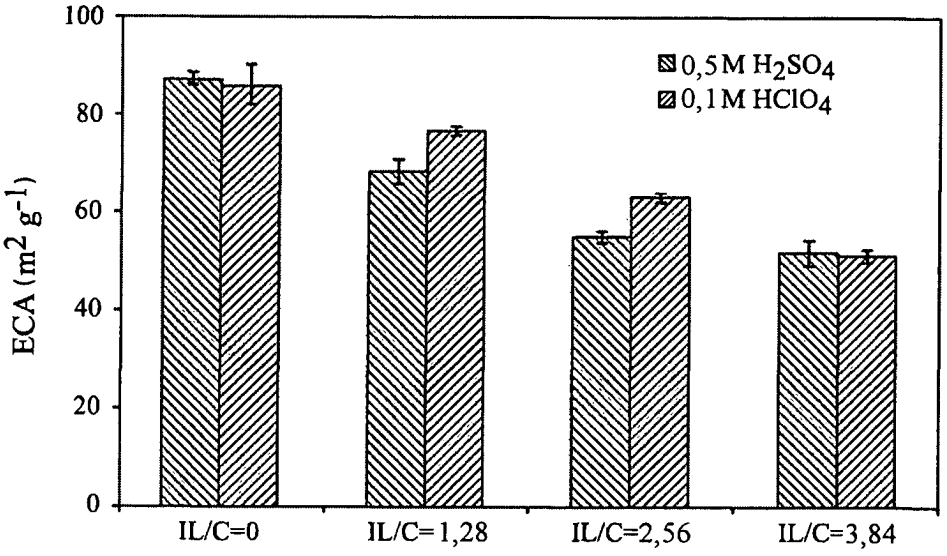

100
80
60
40
20
0
ECA (m2 g-1)
0,5M H2SO4
0,1M HClO4
IL/C=0
IL/C=1,28
IL/C=2,56
IL/C=3,84

FIG. 9D

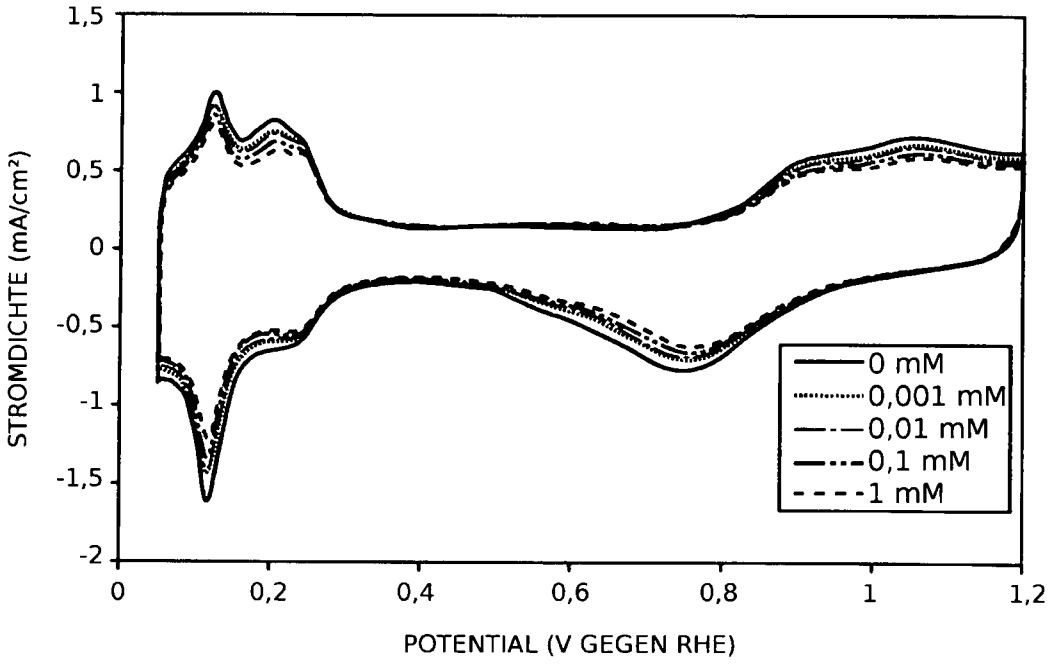

1,5
1
0,5
0
-0,5
-1
-1,5
-2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
STROMDICHTE (mA/cm²)
POTENTIAL (V GEGEN RHE)
0 mM
0,001 mM
0,01 mM
0,1 mM
1 mM

FIG. 9E

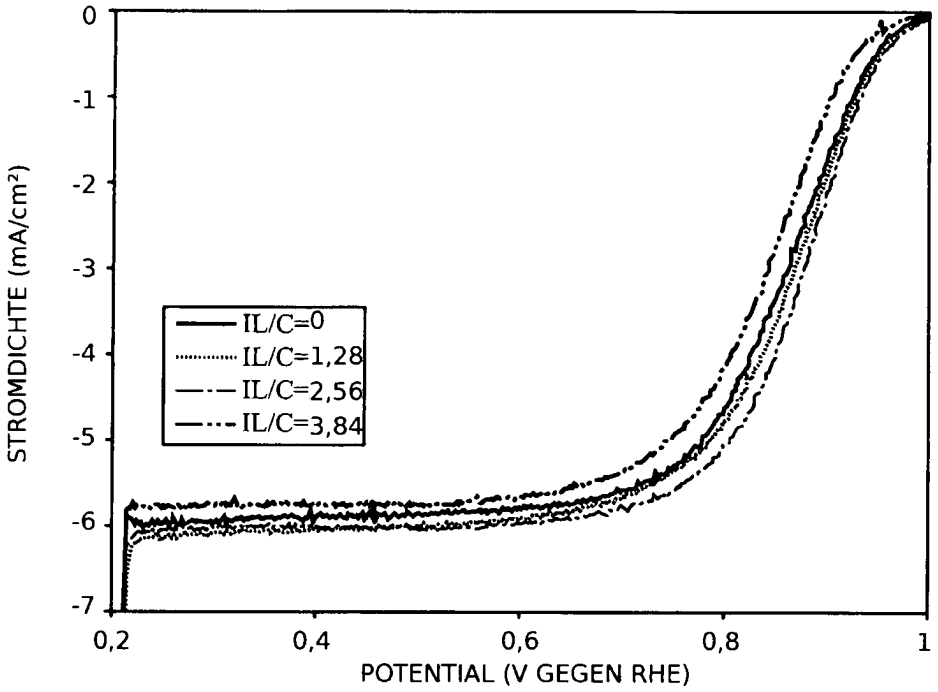


FIG. 10A

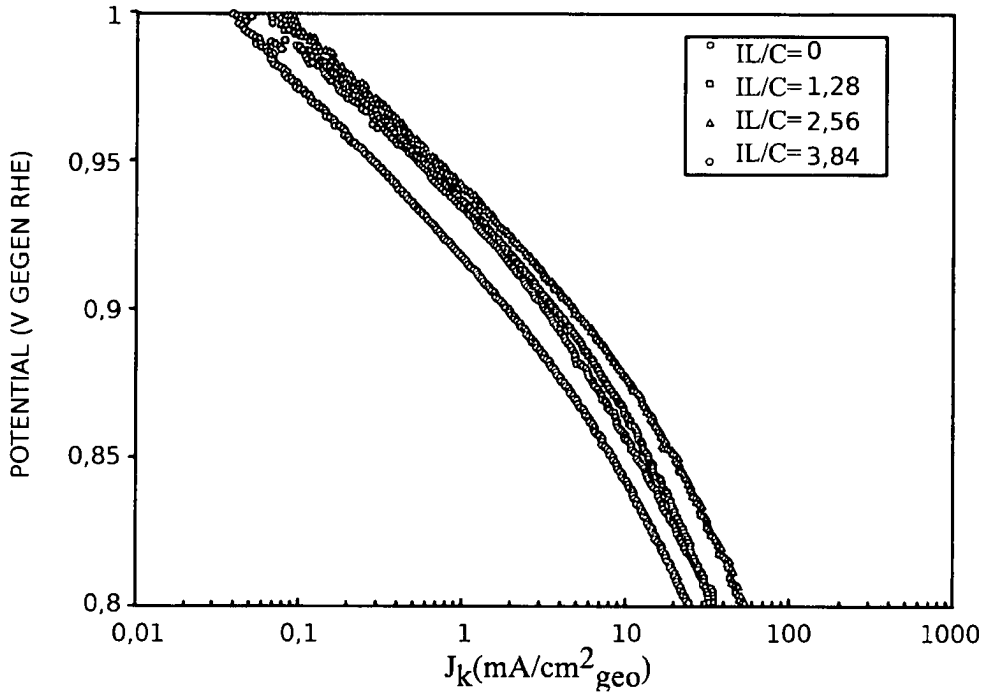


FIG. 10B

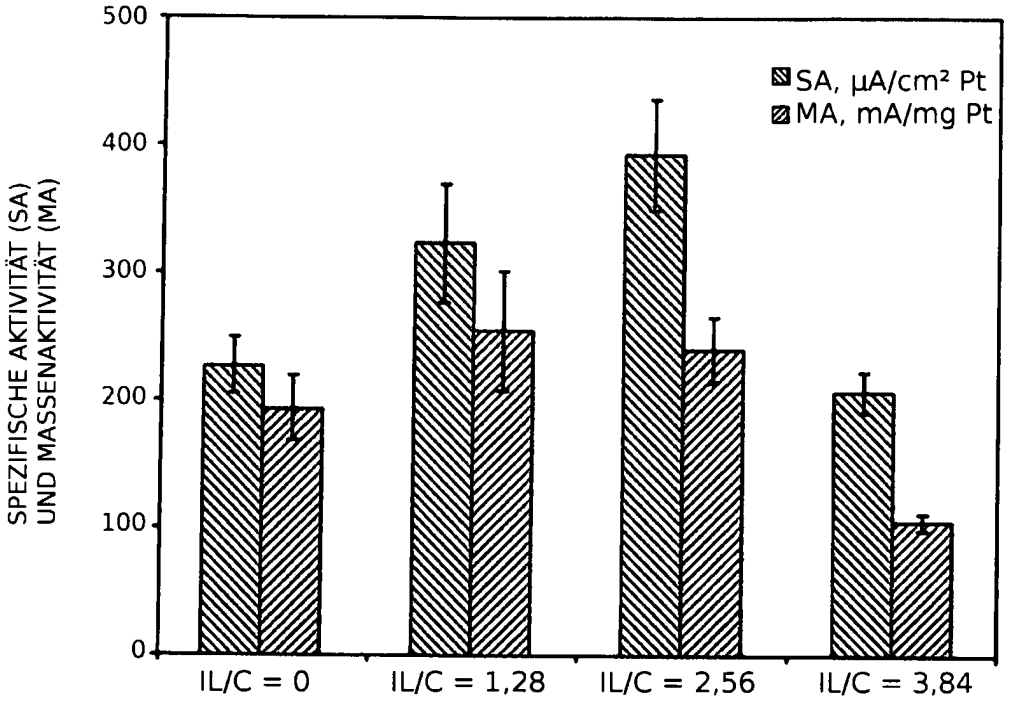


FIG. 10C

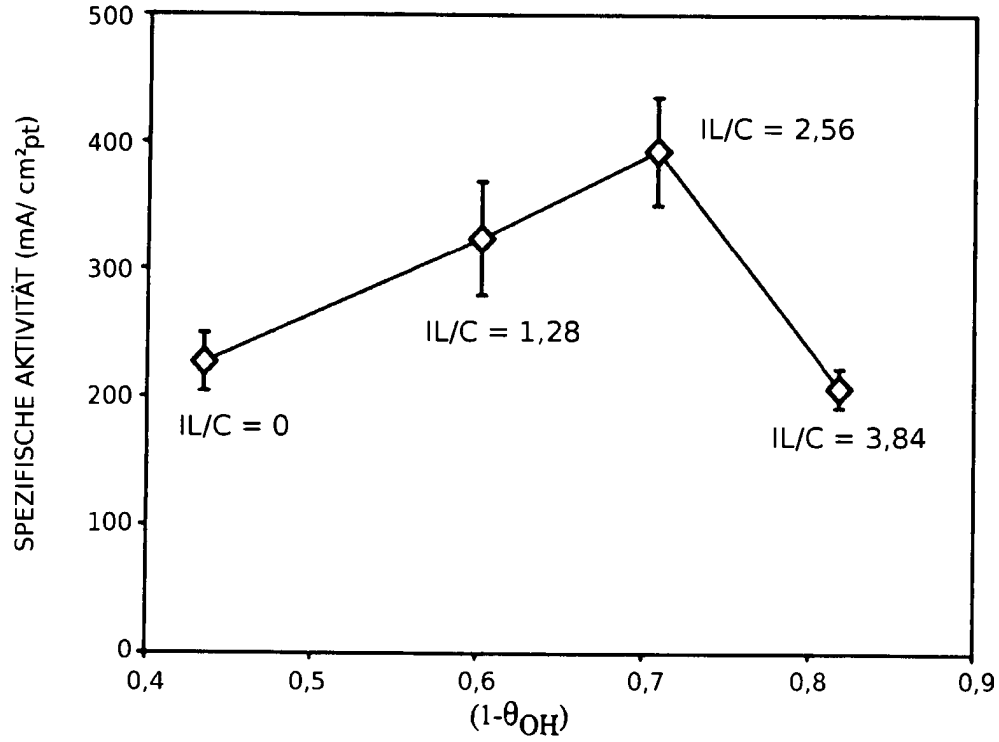


FIG. 10D

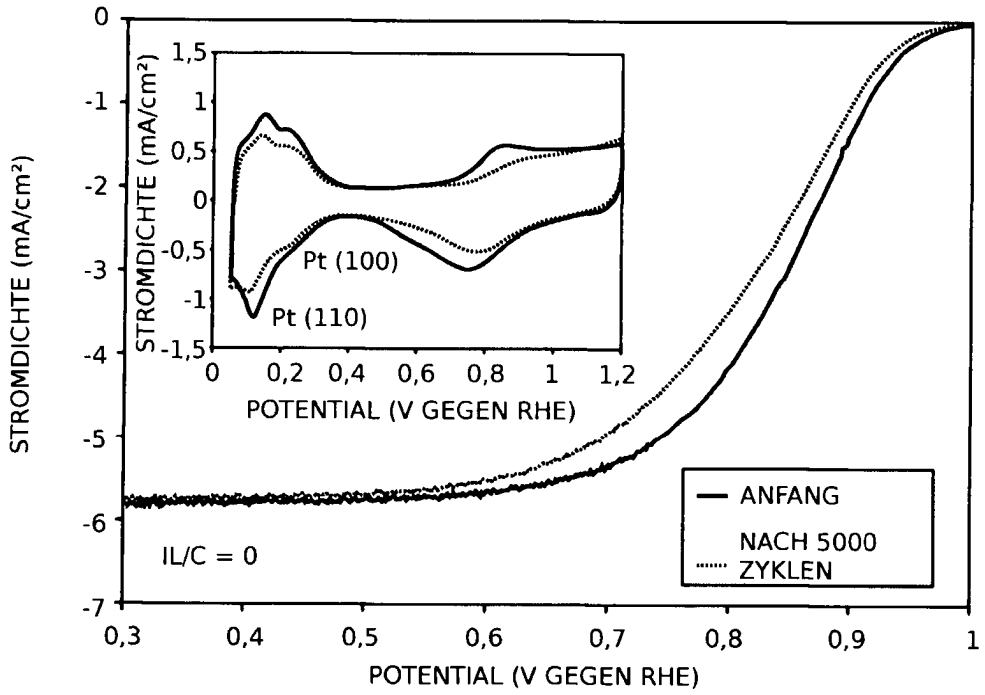


FIG. 11A

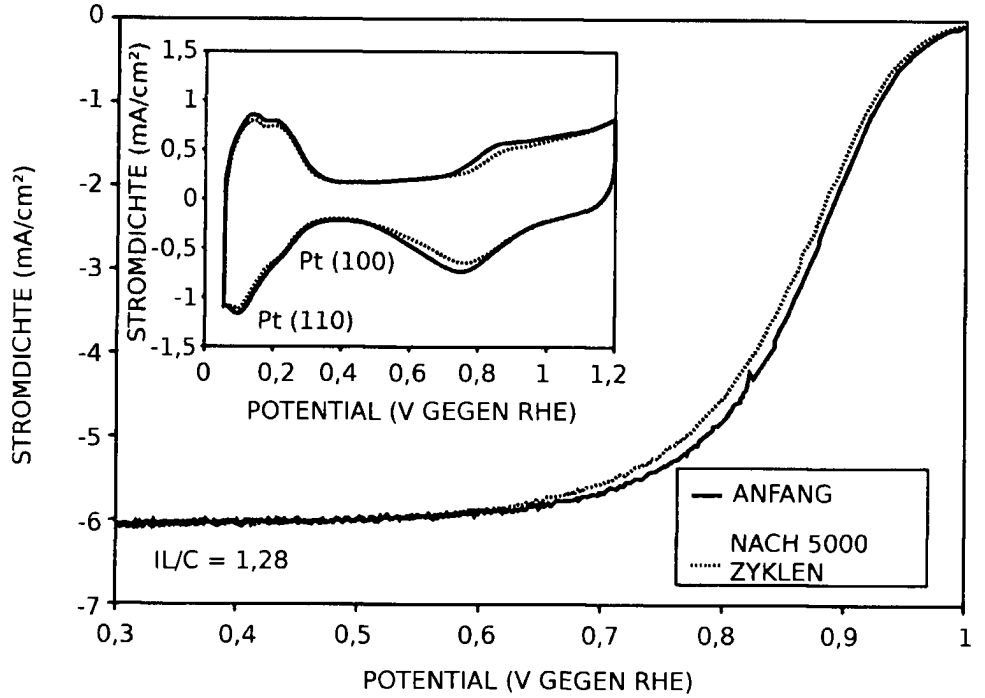


FIG. 11B

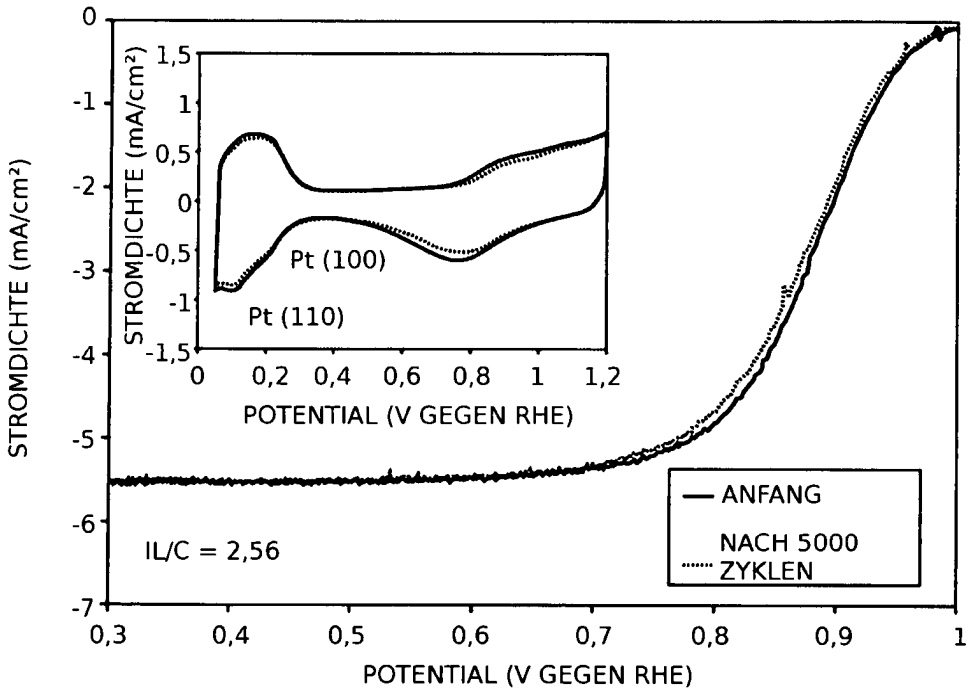


FIG. 11C

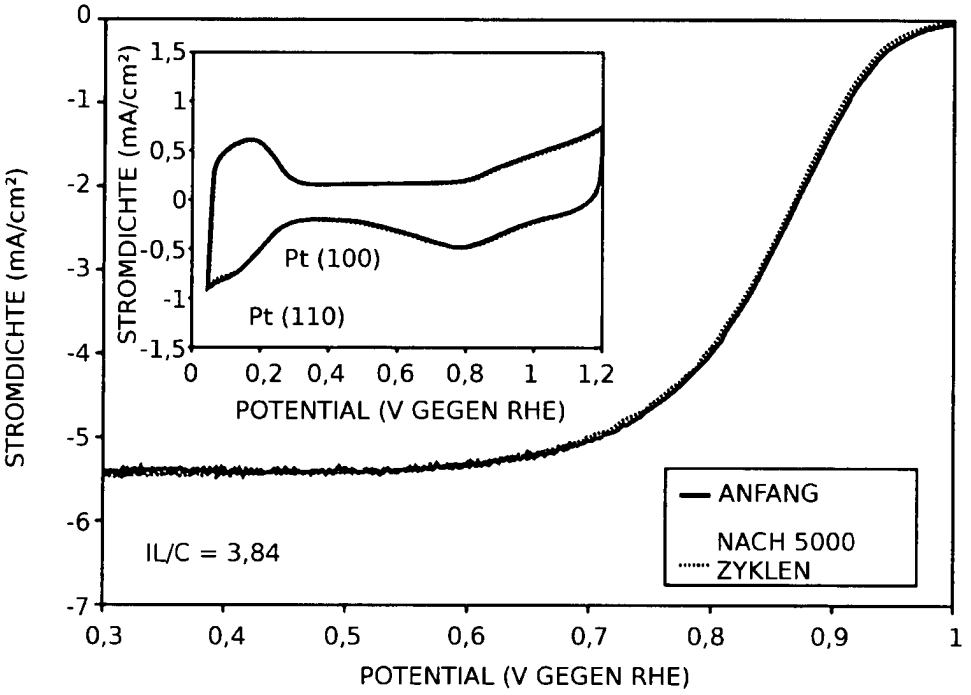


FIG. 11D

 Das Dokument wurde durch die Firma Luminess hergestellt.