

# Schockgefrierbasierte Herstellung und Charakterisierung von aus Nanopartikeln bestehenden Gelmaterialien mit variabler Netzwerkstruktur

VON DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER  
GOTTFRIED WILHELM LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER

ZUR ERLANGUNG DES GRADES

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

**Dennis Müller, M. Sc.**

**2021**

Referent: apl. Prof. Dr. rer. nat. Dirk Dorfs

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 09.06.2021

**ZITAT**

*“Once you eliminate the impossible, whatever remains, no matter how improbable, must be the truth”*

**Arthur Conan Doyle**

## DANKSAGUNG

Viele Menschen waren Teil dieser Reise und haben durch ihre liebevolle Unterstützung und ihr Vertrauen in mich dafür gesorgt, dass diese Arbeit erstellt werden konnte.

Zunächst möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Nadja Bigall und apl. Prof. Dr. Dirk Dorfs bedanken, die es überhaupt erst ermöglicht haben, diese Doktorarbeit in ihren Arbeitskreisen anfertigen zu können. Ich danke euch von Herzen für dieses spannende Forschungsthema, all die gemeinsamen Diskussionen und eure zahlreichen, wegweisenden Ideen.

Darüber hinaus danke ich all meinen Kollegen aus den Arbeitskreisen Bigall, Dorfs & Lauth, mit denen ich im Laufe der Zeit zusammengearbeitet habe. Es war eine unvergessliche Zeit mit euch, in der wir gemeinsam experimentieren, lachen, feiern und uns auch Mut zusprechen konnten, wenn mal etwas nicht so geklappt hat wie man wollte. Besonders möchte ich an dieser Stelle Anja Schlosser, Dániel Zábó und Lars F. Klepzig für ihre einschlägigen Beiträge danken, aufgrund derer große Teile dieser Arbeit auch für die Publikation eingereicht werden konnten.

Genauso haben meine beiden Bacheloranden Raoul Middendorf und Leon Biesterfeld zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen, indem sie an grundlegenden Fragestellungen mitgearbeitet und somit wichtige Meilensteine für dieses Projekt gelegt haben.

Ich möchte außerdem all meinen Kooperationspartnern danken, mit denen wir viel ausprobiert und erreicht haben. Namentlich möchte ich dabei insbesondere Prof. Dr. Dan Wen und Prof. Dr. Alexander Eychmüller, Prof. Dr. Roland Marschall und Dr. Kristin Kirchberg, Prof. Dr.-Ing. Richard Hanke-Rauschenbach und Agate Martin, Prof. Dr.-Ing. Stefan Zimmermann und Adrian Gehl, Dr.-Ing. Marc Christopher Wurz, Dr. Hendrik A. Schulze und Arne Schierz danken.

Auch bedanke ich mich bei Kerstin Janze, Kirsten Eiben, Yvonne Gabbey-Uebe, Frank Steinbach und apl. Prof. Dr. Armin Feldhoff.

Besonderen Dank möchte ich auch an die „Hannover School for Nanotechnology“ sowie speziell an Dr. Fritz Schulze-Wischeler richten. Die Erfahrungen, die ich durch das Promotionsprogramm sammeln konnte, haben nicht nur diese Doktorarbeit vorangebracht, sondern werden mir auch für meinen weiteren Lebensweg enorm weiterhelfen.

---

Ein Großteil des Dankes gilt meinen Freunden, die mich während der Promotion auch im Privatleben begleitet haben. Besonders hervorheben möchte ich dabei Alexander Scholz, Daniel & Maike Landsberg, Dr. Hendrik A. Schulze, Dr. Alexander Knebel, Alina Kürschner, René & Ramona Stölk, Dr. Tim-Joshua Strauß und André R. Scholz.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern, meiner Schwester Eileen und dem Rest meiner Familie ausdrücklich danken. Ihr seid immer eine große Unterstützung für mich und greift mir stets unter die Arme, wenn ich auf euch angewiesen bin.

## KURZFASSUNG

In dieser Doktorarbeit wurden Aerogelmaterialien aus verschiedenen Edelmetallnanopartikeln unter Verwendung der Cryoaerogelietechnik hergestellt. Zu diesem Zweck wurden hochkonzentrierte Nanopartikeldispersionen blitzartig eingefroren und gefriergetrocknet, wodurch schließlich hochporöse Gelnetzwerke mit riesiger, innerer Oberfläche gebildet wurden. Im Vergleich zu herkömmlichen Geliermethoden bietet die Cryoaerogelierung dabei den einschlägigen Vorteil, einen Einfluss auf die Form des resultierenden Materials zu nehmen. Unter dieser Voraussetzung wurden gezielt dünne Beschichtungen aus Aerogelen hergestellt, ohne dazu – wie weitestgehend üblich – Bindemittel zu verwenden oder das monolithische Gel zu zerstören.

Zum ersten Mal wurden hier die Parameter während des Gefrierprozesses variiert, wodurch ein signifikanter Einfluss auf die Eigenschaften des resultierenden Gelmaterials genommen werden konnte. Durch gezielte Kontrolle der Gefrierdauer, Gefriertemperatur und des Gefriermediums konnten so vielfältige Mikrostrukturen für Cryoaerogele erhalten und in ihrer Stabilität verbessert werden.

Die Edelmetallnanoaerogele wurden des Weiteren erstmalig in der Elektrokatalyse angewendet und auf ihre Eignung als Katalysator für die Ethanoloxidation getestet. Aufgrund ihrer deutlich vergrößerten Oberfläche zeichneten sich alle Cryoaerogele dabei mit einer stark verbesserten, katalytischen Leistung im Vergleich zu herkömmlichen, luftgetrockneten Beschichtungen aus dichtgepackten Nanopartikeln aus. Darüber hinaus konnten durch das Einfrieren mit höheren Geschwindigkeiten Cryoaerogelstrukturen erhalten werden, die eine noch größere Oberfläche bzw. katalytische Aktivität aufwiesen als die nach den etablierten Standardbedingungen fabrizierten Cryoaerogele.

Mit Blick auf die Anwendung in nasschemischen Bereichen wurden zuletzt außerdem Gelmaterialien hergestellt, die analog zur Cryoaerogelierung eingefroren, im Gegensatz dazu jedoch anschließend aufgetaut wurden. Diese „Cryohydrogele“ zeigten vergleichbar hervorragende strukturelle und katalytische Eigenschaften, konnten für eine Anwendung in nasschemischen Bereichen aber leichter und schneller als Cryoaerogele hergestellt bzw. verwendet werden.

*Schlagerworte:* Edelmetallcryoaerogele, Aerogelbeschichtungen, Mikrostrukturen, Elektrokatalyse, Cryohydrogele

## ABSTRACT

In this thesis, aerogel materials were made from various noble metals using the cryoaerogelation technique. For this purpose, highly concentrated nanoparticle solutions were flash-frozen and freeze-dried, which ultimately resulted in the formation of highly porous gel networks with a huge inner surface area. Compared to conventional gelation methods, cryoaerogelation has the significant advantage of influencing the materials shape. With this, thin coatings were produced from aerogels without using binders or destroying the monolithic gel, as is usually the case.

For the first time, parameters were varied during the freezing process, whereby a significant influence on the properties of the resulting gel material could be made. Through targeted control of the freezing time, temperature and medium, it was possible to create cryoaerogels with diverse microstructures and to improve their stability.

The noble metal cryoaerogels were also used in electrocatalysis for the first time and were tested for their suitability as a catalyst for ethanol oxidation reaction. Due to their larger surface area, all cryoaerogels showed a greatly improved, catalytic performance compared to conventional, air-dried coatings made of densely packed nanoparticles. Furthermore, by freezing at higher speeds, cryoaerogel structures could be obtained which have an even larger surface area and catalytic activity than cryoaerogels fabricated by the standard conditions.

With a view to the application in wet-chemical areas, materials were also produced by freezing nanoparticles in the same way as for the cryoaerogelation, but were subsequently thawed instead of freeze-dried. These materials, named as cryohydrogels, showed the same excellent structural and catalytic properties, but could be produced more easily and quickly for use in wet chemical areas than the known cryoaerogels.

*Keywords:* Noble Metal Cryoaerogels, Aerogel Coatings, Microstructures, Electrocatalysis, Cryohydrogels

**INHALTSVERZEICHNIS**

ZITAT .....	I
DANKSAGUNG .....	II
KURZFASSUNG .....	IV
ABSTRACT.....	V
INHALTSVERZEICHNIS .....	VI
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	VIII
1 Einleitung .....	1
2 Allgemeine Grundlagen .....	5
2.1 Heterogene Katalyse .....	5
2.2 Brennstoffzellen .....	7
2.2.1 Geschichte und Funktionsweise .....	7
2.2.2 Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen .....	11
2.3 Die elektrokatalytische Oxidation von Ethanol.....	12
2.4 Moderne Katalysatormaterialien für die Ethanoloxidation .....	15
2.4.1 Optimierung der Katalysatorzusammensetzung .....	15
2.4.2 Einfluss der Katalysatormorphologie.....	18
2.5 Aerogele – Hochporöse Netzwerke mit riesiger Oberfläche.....	21
2.5.1 Optionen für die Synthese von Edelmetallaerogelen .....	23
2.5.2 Cryoaerogele .....	27
3 Analytische Methoden .....	32
3.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie.....	32
3.2 Dynamische Lichtstreuung .....	33
3.3 Elektronenmikroskopie.....	34
3.4 Atomemissionsspektrometrie .....	35
3.5 Physisorptionsmessung.....	36
3.6 Cyclovoltammetrie .....	38
3.7 Kontaktwinkelmessung .....	40
4 Experimenteller Teil .....	42
4.1 Synthesen von kolloidalen Edelmetallnanopartikeln .....	42
4.2 Techniken zum Konzentrieren von kolloidalen Suspensionen .....	43
4.2.1 Ultrafiltration.....	43
4.2.2 Zentrifugation mit Filtrationseinsatz.....	44

4.3	Substratvorbereitung und Auftragen von Nanopartikeln .....	45
4.4	Einfrieren von hochkonzentrierten Nanopartikeldispersionen .....	46
4.5	Trocknungsmethoden .....	48
4.5.1	Gefriertrocknen .....	48
4.5.2	Lufttrocknen .....	49
4.5.3	Auftauen .....	49
4.5.4	Überkritisches Trocknen .....	49
4.6	Test zur Stabilität in nasschemischer Atmosphäre .....	50
5	Auswertung und Diskussion .....	52
5.1	Charakterisierung der synthetisierten Edelmetallnanopartikel .....	52
5.2	Herstellung von Cryoaerogelen .....	56
5.2.1	Freistehende Cryoaerogele .....	56
5.2.2	Beschichtungen aus Cryoaerogelen .....	57
5.3	Strukturelle Vielfalt bei der Fertigung von Cryoaerogelen .....	61
5.3.1	Auswirkung durch längeres Gefrieren .....	61
5.3.2	Effekte von unterschiedlichen Gefriermedien .....	68
5.3.3	Einfluss der Gefriertemperatur .....	74
5.4	Elektrochemische Charakterisierung von Cryoaerogelen .....	79
5.4.1	Spezifische und elektrochemisch aktive Oberfläche .....	79
5.4.2	Elektrokatalytische Aktivität .....	85
5.5	Cryohydrogele .....	92
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	100
7	Literaturverzeichnis .....	105
8	Anhang .....	114
8.1	Chemikalienverzeichnis .....	114
8.2	Ergänzungen zur Untersuchung längerer Gefrierzeiten .....	115
8.3	Ergänzungen zur Physisorptionsmessung .....	116
8.4	Ergänzungen zur elektrochemischen Charakterisierung .....	117
8.5	Ergänzungen zu Cryohydrogelen .....	121
8.6	Lebenslauf & Publikationsliste .....	123

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

APTMS	(3-Aminopropyl)-trimethoxysilan
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNT	<i>Carbon Nanotube</i> dt.: Kohlenstoffnanoröhre
DAFC	<i>Direct Alcohol Fuel Cell</i> dt.: Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle
DEFC	<i>Direct Ethanol Fuel Cell</i> dt.: Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle
DFT	<i>Density Functional Theory</i> dt.: Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i> dt.: Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
dt.	deutsch
ECSA	<i>Electrochemical Active Surface Area</i> dt.: elektrochemisch aktive Oberfläche
engl.	englisch
EOR	<i>Ethanol Oxidation Reaction</i> dt.: Ethanol Oxidationsreaktion
fl.	flüssig
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i> dt.: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> dt.: Indiumzinnoxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NP	Nanopartikel
rcf	<i>Relative Centrifugal Force</i> dt.: Relative Zentrifugalbeschleunigung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
überkrit.	überkritisch
UV/Vis	<i>Ultraviolet / Visible Light</i> dt.: Ultraviolettes / sichtbares Licht

## 1 Einleitung

Die Katalyse leistet als Schlüsseltechnologie einen unverzichtbaren Beitrag für die Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit von chemischen Prozessen. Mit ihrer Hilfe können neue Wege erschlossen werden, um chemische Reaktionen so zu steuern, dass sie ressourcenschonend ablaufen, gleichzeitig die Bildung von Nebenprodukten vermeiden und letztlich die Ausbeute erhöhen. Insbesondere rohstoffarme Länder wie Deutschland gewinnen enorm vom Potential der Katalyse, die ökonomische und ökologische Effizienz von Stoffumwandlungen zu steigern. Aus diesen Gründen beruhen mittlerweile mehr als 80% der Wertschöpfungskette innerhalb der chemischen Industrie auf katalytischen Verfahren.<sup>[1]</sup> Wichtige Vertreter für solche Prozesse sind beispielsweise das Haber-Bosch-Verfahren (Ammoniak-Synthese),<sup>[2]</sup> die Methanolherstellung,<sup>[3]</sup> das Kontaktverfahren (Herstellung von Schwefelsäure)<sup>[4]</sup> und das Ostwaldverfahren (Synthese von Salpetersäure).<sup>[5]</sup> Die Katalyse und die Optimierung der spezifisch anzupassenden Katalysatoren stellt dementsprechend einen enorm wichtigen Forschungszweig für die gesamte Industrie dar.

Innerhalb einer chemischen Reaktion beschleunigt ein Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit, indem er die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion herabsenkt. Dies geschieht grundsätzlich, indem die Edukte an die Oberfläche des Katalysators binden, auf diese Weise Zwischenverbindungen eingehen und den Mechanismus der Reaktion somit verändern.<sup>[6]</sup> Neben der Wahl des richtigen Katalysatormaterials hängt seine spezifische Aktivität deshalb unter anderem stark von der Größe seiner Oberfläche ab. Infolgedessen hat sich die Strukturgestaltung des eingesetzten Katalysators als einer der Schlüssel für die Steigerung seiner Effizienz herausgestellt. Durch gezieltes Strukturieren und Facettieren können auf diese Weise deutlich höhere spezifische Oberflächen und eine größere Anzahl an zugänglichen, aktiven Zentren erreicht werden, wodurch die Leistung des Katalysators vervielfacht und die eingesetzte Masse des Katalysatormaterials reduziert werden kann.<sup>[7-8]</sup>

Aufgrund ihres hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses spielen in diesem Kontext insbesondere Nanomaterialien eine entscheidende Rolle. In der Regel werden diese Stoffe durch ein kohlenstoffbasiertes Trägermaterial für den Einsatz in der Katalyse immobilisiert. Da das Trägermaterial jedoch leicht für Korrosion anfällig ist, wird allerdings verschärft nach selbsttragenden Nanomaterialien geforscht, welche eine bessere Langzeitstabilität vorweisen.<sup>[9]</sup>

Speziell bieten sich die sogenannten Aerogele an, welche hochporöse Festkörper mit riesigen spezifischen Oberflächen sind und durch gezielte Gelierung und Trocknung aus Nanokristallsuspensionen hergestellt werden können. Jedoch lässt sich die resultierende Form des herzustellenden Aerogels in der herkömmlichen Synthesestrategie nur schwer kontrollieren.<sup>[10]</sup> Für viele katalytische Anwendungen ist es allerdings wünschenswert, den Katalysator in Form einer dünnen Beschichtung herzustellen. Die Aerogele müssen aus diesem Grund zunächst mit Hilfe von verschiedenen (organischen) Bindemitteln präpariert und fixiert werden, was zum einen die teilweise Zerstörung des Aerogelnetzwerks erfordert und zum anderen die Zugänglichkeit der aktiven Oberfläche des Materials erschweren kann.<sup>[11]</sup>

Im Jahr 2016 wurde hingegen eine neue Methode zur Herstellung von Aerogelmaterialien vorgestellt, die auf einem kombinierten Gefrier- und Gefriertrocknungsmechanismus basiert und erhebliche Vorteile bietet. Zum einen können die kolloidalen Suspensionen zuvor in gezielte Formen gebracht werden (z. B. durch den Einsatz einer Schablone), welche dadurch auch dem späteren Aerogel ihre Form verleihen. Auf diese Weise können Aerogele direkt und ohne den Einsatz von additiven Bindemitteln als dünne Filme erzeugt werden. Zum anderen gibt es dank des physikalischen Mechanismus dieser sogenannten Cryoaerogelierung keine chemische Selektivität, sodass Aerogele leicht aus allen denkbaren Nanobausteinen erhalten werden können, solange sie in wässrigem Medium vorliegen und eine Mindestkonzentration von 0,1 Vol.-% aufweisen.<sup>[12]</sup>

Die Cryoaerogele stellen angesichts ihrer porösen Struktur und großen spezifischen Oberfläche eine entsprechend attraktive Materialklasse für den Einsatz als Katalysator dar. Aufgrund der Tatsache, dass Cryoaerogelmaterialien aus allen denkbaren Nanobausteinen gebildet werden können, wird außerdem die Möglichkeit geschaffen, diese einzigartigen Strukturen auf alle etablierten, oberflächenaktiven Katalysatoren zu übertragen und sie somit aus struktureller Sicht zu optimieren. Hinsichtlich dessen soll im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, ob die Eigenschaften der resultierenden Cryoaerogele während der Synthese gezielt beeinflusst und für ihre Anwendung abgestimmt werden können. Als beispielhafter Vertreter für katalytische Verfahren wird hierzu die elektrokatalytische Ethanoloxidation betrachtet, welche die chemische Reaktion innerhalb einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle darstellt und in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen hat.

Es wird prognostiziert, dass dieser Brennstoffzelltyp einen wichtigen Beitrag zur zukünftigen Stromversorgung mit grüner Energie leisten kann. Er ist sowohl bei der Versorgung von Kraftfahrzeugen als auch anderen portablen und stationären Anwendungen einsetzbar und bietet vor allem im Vergleich zu konventionellen Verbrennungsmotoren eine umweltfreundliche und geräuschlose Alternative, die sich ausschließlich auf erneuerbare Energien stützt. Bereits in den 1960er Jahren wurde die Entwicklung einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle durch die Firmen Esso und Shell vorangetrieben.<sup>[13]</sup> Heutzutage bietet der Einsatz von Ethanol jedoch nicht zu unterschätzende Vorteile im Vergleich zu Methanol: Neben der höheren Energiedichte und des niedrigeren Dampfdrucks wird Ethanol insbesondere als nicht giftig eingestuft und kann leicht und in größeren Mengen aus nachwachsenden Rohstoffen als sogenanntes Bioethanol gewonnen werden.<sup>[14]</sup> Ethanol ist deshalb mittlerweile der weltweit am häufigsten verwendete Biokraftstoff, dessen Infrastruktur bereits Produktions- und Lieferketten in vielen Teilen der Welt umspannt.<sup>[15]</sup>

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird die angesprochene Cryoaerogelietechnik verwendet, um neuartige Aerogelmaterialien zu schaffen, welche in der (Elektro-)Katalyse eingesetzt werden können. Dabei werden zunächst hochkonzentrierte Nanopartikeldispersionen von verschiedenen Edelmetallen synthetisiert. Aus diesen Partikeln werden Cryoaerogele durch blitzartiges Einfrieren und anschließendes Gefriertrocknen hergestellt. Hinsichtlich der angedachten Anwendung liegt der Fokus hier speziell bei der Herstellung von dünnen Cryoaerogelfilmen, die als Elektrodenbeschichtung fungieren können. Während des Herstellungsprozesses soll dabei erstmals der Einfluss von verschiedenen Gefrierparametern auf das resultierende Cryoaerogel untersucht werden. Insbesondere die Gefrierdauer, Gefriertemperatur und das Gefriermedium sollen dabei betrachtet werden, durch welche voraussichtlich der Kristallisationsprozess des Eistemplates und somit auch die Struktur des Gelnetzwerks verändert werden können. Um ihre Eignung als Katalysator zu testen, sollen die fabrizierten Materialien schließlich beispielhaft bei der elektrokatalytischen Ethanoloxidation angewendet werden. In einem direkten Vergleich zu herkömmlichen Beschichtungen aus dichtgepackten Nanopartikeln soll dabei neben der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Cryoaerogele speziell ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Da die Cryoaerogele für eine solche Anwendung in einen nasschemischen Zustand überführt werden müssen, soll darüber hinaus untersucht werden, ob die Netzwerkstruktur dieser Gelmaterialien bereits nach

---

dem Einfrieren vorhanden ist. Durch kontrolliertes Auftauen anstelle der Gefriertrocknung soll in diesem Zusammenhang überprüft werden, ob vergleichbare Gele auch auf direkte Weise innerhalb einer nasschemischen Umgebung als sogenanntes Hydrogel erzeugt werden können.

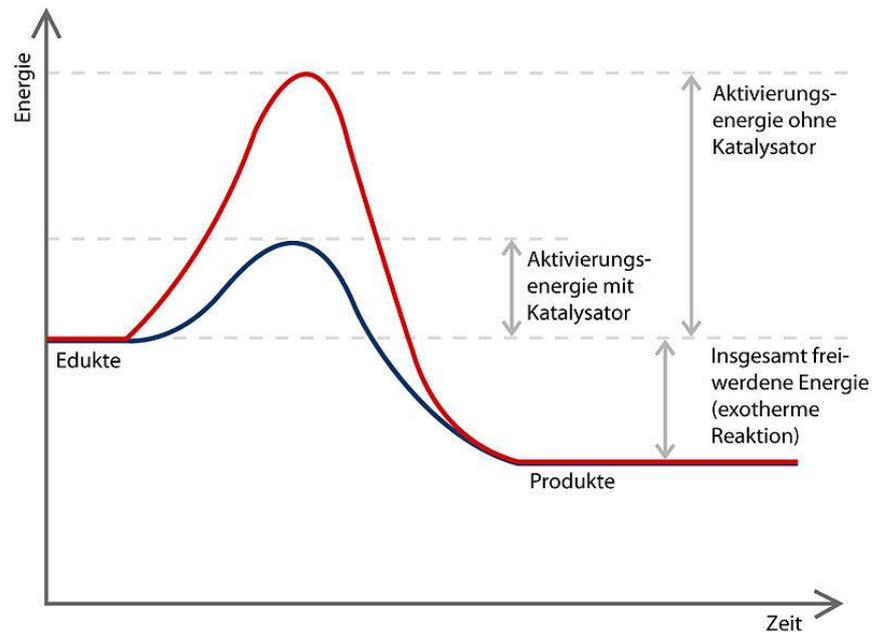
## 2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel wird das allgemeine Prinzip der heterogenen Katalyse erläutert. Insbesondere wird auf die elektrokatalytische Oxidation von Ethanol eingegangen, welche für die Entwicklung von alkoholbetriebenen Brennstoffzellen von entscheidender Bedeutung ist. Der Blick wird dabei insbesondere auf den potentiellen Gebrauch von modernen Nanomaterialien als Elektrokatalysator geworfen. In diesem Zusammenhang werden Einblicke in edelmetallbasierte Nanopartikelsysteme und Aerogele gegeben. Zuletzt wird die Cryoaerogelierung als Schlüsselmethode vorgestellt, um Katalysatoren auf einfache Weise für die unmittelbare Anwendung herzustellen.

### 2.1 Heterogene Katalyse

Der Begriff des Katalysators wurde erstmals im Jahr 1835 vom schwedischen Mediziner und Chemiker Jöns Jakob Berzelius eingeführt und im Jahr 1894 vom deutschen Chemiker Wilhelm Ostwald konkret definiert. Demnach werden Stoffe als Katalysatoren bezeichnet, wenn sie eine chemische Reaktion beschleunigen ohne dabei selbst verbraucht zu werden und ohne dabei die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion zu verändern.<sup>[6]</sup>

Die Katalyse ermöglicht letztlich eine (thermodynamisch erlaubte) Reaktion, die durch das nötige Überwinden einer sogenannten Aktivierungsenergie kinetisch gehemmt ist. Die Aktivierungsenergie ergibt sich dabei aus dem Energiebetrag, der aufgebracht werden muss, um einen oder mehrere Reaktanden in einen für die Reaktion benötigten, energetisch ungünstigeren Übergangszustand zu überführen. Der eingesetzte Katalysator kann jedoch diese kinetische Blockade aufheben bzw. verändern, indem er mit einem oder mehreren Reaktanden eine Zwischenverbindung eingeht. Daraus ergeben sich Reaktionswege, die eine geringere Aktivierungsenergie benötigen, wodurch die chemische Reaktion bzw. das Erreichen des Gleichgewichtszustandes schließlich beschleunigt wird.<sup>[16]</sup> Dieses grundlegende Prinzip wird in dem in Abbildung 1 gezeigten Energieschema verdeutlicht.



**Abbildung 1:** Energieschema für das Senken der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion mit Hilfe eines Katalysators.<sup>[17]</sup>

In Abhängigkeit davon, ob der Katalysator in der gleichen Phase vorliegt wie die reagierenden Stoffe oder in einer anderen, wird an dieser Stelle zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden. Daneben werden auch weitere Spezialformen der Katalyse unterschieden wie z. B. die enzymatisch gesteuerte Biokatalyse, die Photokatalyse oder formselektive Katalyse. Insgesamt finden allerdings über 80% der weltweit angewendeten Katalyseverfahren in der Industrie mit heterogenen Katalysatoren statt.<sup>[18]</sup> Die Wirksamkeit dieser Katalysatoren hängt dabei insbesondere von der Anzahl seiner zugänglichen, aktiven Zentren und somit stark von der Größe seiner Oberfläche ab. Generell kann der katalytische Prozess in verschiedene Schritte unterteilt werden. Zunächst diffundieren die Reaktanden zum Katalysator und mittels Porendiffusion an die Katalysatoroberfläche. Dort findet an den aktiven Zentren die Adsorption der Reaktanden statt. Im Anschluss an die chemische Reaktion desorbieren die Produkte schließlich wieder von der Katalysatoroberfläche und entfernen sich erneut durch Porendiffusion bzw. Diffusion. Für die ablaufende Reaktion unterscheidet man bei der heterogenen Katalyse jedoch unterschiedliche Reaktionsmechanismen. Im Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus werden beide Edukte zunächst auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, diffundieren dort zueinander und reagieren zum Produkt, welches nun von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Dieser Mechanismus konnte beispielsweise bereits im Zuge der Methanol-Synthese nachgewiesen werden. Beim Eley-Rideal-Mechanismus adsorbiert hingegen nur eines der Edukte an der

Katalysatoroberfläche und reagiert direkt mit einem weiteren, nicht adsorbierten Edukt aus der umliegenden Phase. Das daraus gebildete Produkt desorbiert im letzten Schritt erneut von der Katalysatoroberfläche. Unter anderem konnte dieser Mechanismus schon für die Oxidation von Ammoniak an Platin-Katalysatoren verfolgt werden.<sup>[19]</sup>

Der weltweit häufigste katalytische Chemiereaktor wird durch den Drei-Wege-Katalysator präsentiert, der in Ottomotoren eingesetzt wird und für die Abluftreinigung zuständig ist. Dabei reduziert er Stickoxide und oxidiert Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenstoffmonoxid. Im Zuge des Energiewandels wird jedoch verstärkt nach umweltfreundlichen Alternativen zu den Verbrennungsmotoren mit geringerer CO<sub>2</sub>-Emission gestrebt. Es wird prognostiziert, dass in diesem Kontext Brennstoffzellen eine entscheidende Rolle spielen können, welche im Vergleich zu Verbrennungsmotoren umweltfreundlicher und geräuschlos betrieben und darüber hinaus mit grüner Energie versorgt werden können.<sup>[20]</sup>

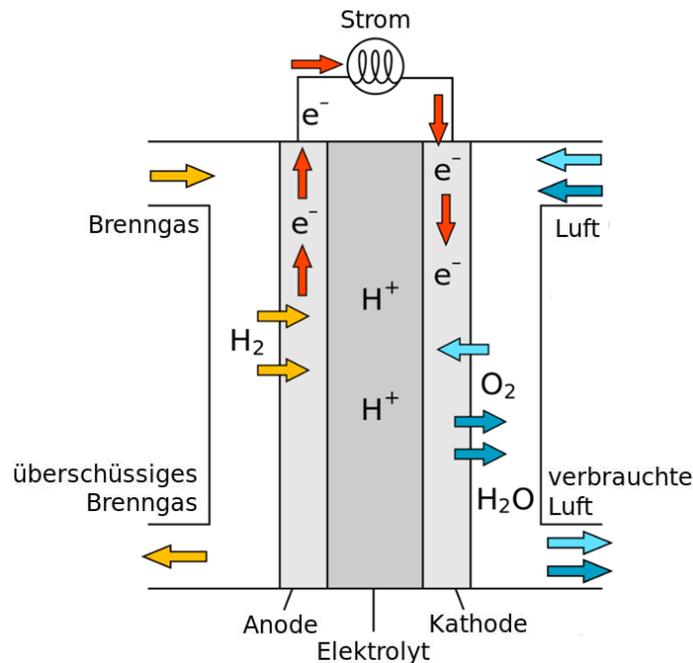
## 2.2 Brennstoffzellen

### 2.2.1 Geschichte und Funktionsweise

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde erstmals im Jahr 1838 vom deutsch-schweizerischen Chemiker und Physiker Christian Friedrich Schönbein beschrieben, nachdem er eine Spannung zwischen zwei Elektroden in wässriger Lösung festgestellt hatte, die mit Wasserstoff und Sauerstoff benetzt worden waren.<sup>[21]</sup> Zur gleichen Zeit beschäftigte sich der britische Physikochemiker Sir William Robert Grove mit der Optimierung von Batteriesystemen. Nach der Veröffentlichung von Schönbeins Ergebnissen konnte er erfolgreich Wasserstoff und Sauerstoff an Platindrahtelektroden umsetzen und so schließlich eine elektrische Spannung durch Umkehr der bekannten Wasserelektrolyse erhalten.<sup>[22]</sup> Diese Entwicklung wurde als „galvanische Gasbatterie“ bezeichnet und bildete den Vorläufer der heute als Brennstoffzellen bekannten Energiewandler.<sup>[23]</sup>

Der elektrische Generator (damals noch als Dynamomaschine bezeichnet), der etwa zur gleichen Zeit erfunden wurde, konnte in Verbindung mit der Dampfmaschine jedoch unkomplizierter und einfacher betrieben werden als die vergleichsweise komplexe Brennstoffzelle und wurde ihr deshalb vorgezogen. Doch bereits Wilhelm Ostwald sah

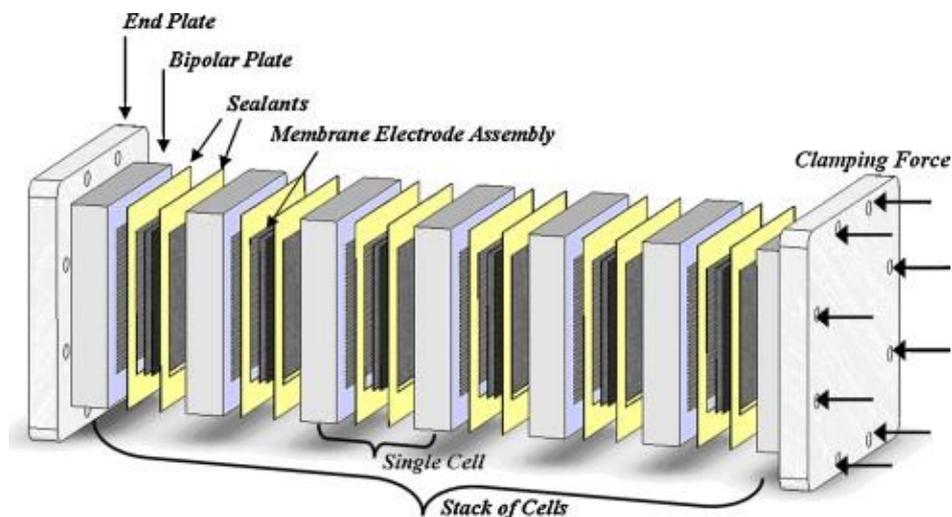
1894 die Brennstoffzellen im Gegensatz zu den Verbrennungsmotoren als effizienteren Weg der Energieumwandlung.<sup>[24]</sup> Die ersten praktisch verwendbaren Systeme wurden in den 1940er Jahren von dem englischen Ingenieur Francis Bacon entwickelt und ab 1963 auch in Militär und Raumfahrt (beispielsweise innerhalb des Apollo-Programms) eingesetzt.<sup>[25]</sup> Das generelle Funktionsprinzip einer modernen, mit Wasserstoff (und Sauerstoff) betriebenen Brennstoffzelle ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle.

Die Brennstoffzelle besteht aus Elektrodenplatten (Anode & Kathode), die durch einen Ionenleiter, den sogenannten Elektrolyten, voneinander getrennt sind. Die Elektroden bestehen in der Regel aus einem Metall oder Kohlenstoff und sind mit einem Katalysator beschichtet, der die Geschwindigkeit der Brennstoffzellreaktion erhöht. Als Elektrolyt können sowohl flüssige Komponenten wie Säuren, Laugen oder Schmelzen als auch feste Keramiken sowie semipermeable Membranen verwendet werden. Als Brennstoff sind sowohl reiner Wasserstoff (wie im vorliegenden Beispiel) als auch diverse Kohlenwasserstoffe möglich, die der Zelle zugeführt werden. Dieser wird an der negativen Elektrode, der Anode, mit Hilfe des Katalysators bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen oxidiert und gibt dort Elektronen ab, die über den Verbraucher schließlich zur positiven Elektrode, der Kathode, gelangen. Dort nimmt ein eingespeistes Oxidationssmittel die Elektronen auf. Das leicht verfügbare und deshalb

am häufigsten verwendete Oxidationsmittel ist die Umgebungsluft mit dem darin enthaltenen Sauerstoff. Nach Abgabe bzw. Aufnahme der Elektronen werden die aus Brennstoff und Oxidationsmittel gebildeten Ionen schließlich über den Elektrolyten zueinander geführt und reagieren unter Abgabe von Wärme an dessen Oberfläche zu den Verbrennungsprodukten. Im einfachsten Fall einer wasserstoffbetriebenen Brennstoffzelle entsteht dabei Wasser(dampf), welcher gemeinsam mit der verbrauchten Luft abgeführt wird. Der Großteil der frei werdenden Energie kann hier direkt in elektrischer Form von einem Verbraucher entnommen werden. Die dabei erreichte Leistung ist jedoch von diversen Faktoren wie dem Zelltyp, ihrer Größe, der Betriebstemperatur oder dem Druck der eingespeisten Gase abhängig. Eine einzelne Brennstoffzelle erzielt in der Regel eine Spannung 0,5 – 1,0 V und reicht somit selbst für kleine Anwendungen nicht aus.<sup>[26]</sup> Aus diesem Grund werden mehrere, meist hunderte Zellen zu einem sogenannten „Stack“ (dt.: Stapel) in Reihe geschaltet, um die generierte Menge an elektrischer Energie zu erhöhen. Dieses Prinzip wird in Abbildung 3 gezeigt.



**Abbildung 3:** Skizze zur Reihenschaltung von mehreren Brennstoffzellen innerhalb eines Stacks. Mit Erlaubnis von <sup>[27]</sup>.

Das erste Auto, das mit Brennstoffzellen betrieben wurde, der Electrovan, wurde bereits 1966 von General Motors vorgestellt und bot eine effiziente, abgasfreie und leise Alternative zu den Verbrennungsmotoren. Aufgrund des hohen Preises und Gewichts sowie der langen Ladezeit und kürzeren Reichweite sind die Brennstoffzellenautos jedoch weiterhin im Vergleich zu Verbrennerfahrzeugen im Nachteil. In den 1990er Jahren keimte jedoch der Umweltschutz auf und speziell die kalifornische

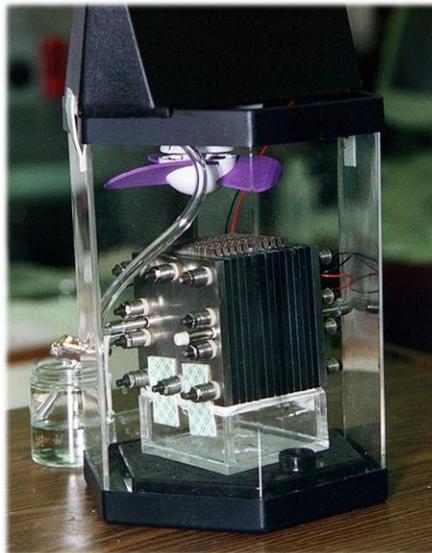
Gesetzgebung setzte mit ihren ökologischen Aspekten neue Impulse, durch die nun Fahrzeuge mit niedrigen Emissionswerten verlangt wurden. Pionierarbeit leistete dabei vor allem das Unternehmen Ballard Power Systems, das bereits seit 1983 an Brennstoffzellen forschte und sich mit Daimler-Benz für die Entwicklung von Straßenfahrzeugen zusammenschloss. Bereits im Jahr 1994 wurde der „NECAR“ (New Electric Car) vorgestellt, der auf dem Mercedes-Benz MB 100 basierte. Es folgte eine Reihe an weiteren Modellen und der NECAR 4 konnte im Jahr 1999 bereits eine Reichweite von 450 km aufweisen. Bis heute haben schon mehrere Fahrzeughersteller verschiedene Brennstoffzellenautos produziert. So sind beispielsweise der Hyundai ix35 FCEV oder der Toyota Mirai zu nennen. Seit 2008 wird in Europa der Honda FCX Clarity verkauft, der mit 589 km sogar die höchste Reichweite aller rein elektrisch betriebenen Fahrzeuge vorweisen kann.<sup>[28]</sup>

In den 2000er Jahren gingen weitere Entwicklungsarbeiten in Richtung kompakter Brennstoffzellen für die Anwendung in mobilen Kleingeräten wie Mobiltelefonen. Unternehmen wie Sony, Motorola, Toshiba und Fujitsu entwickelten dabei mit Methanol betriebene Varianten der Brennstoffzelle, teilweise sogar in Kombination mit Methanolreformer. Letztlich konnte jedoch keines der Geräte für den Endverbraucher bedarfsgerecht bereitgestellt werden, da die zu der Zeit parallel aufgekommenen Lithiumionenbatterien mit besseren Leistungswerten und niedrigeren Preisen die Brennstoffzellen in den Hintergrund rücken ließen.<sup>[29]</sup> Heutzutage werden jedoch vielschichtige Probleme diskutiert, welche die Herstellung und Verwendung von Lithiumionenbatterien nach sich ziehen. Die CO<sub>2</sub>-Bilanz während der Produktion als auch die ökologischen und sozio-ökonomischen Herausforderungen bei der Gewinnung der benötigten Rohstoffe seien nur einige Beispiele dafür. Ebenso ist ein nachhaltiger Effekt für den Betrieb nur dann gegeben, wenn der benötigte Strom aus erneuerbaren Energien gewonnen wird.<sup>[30]</sup>

Infolgedessen sehen Experten Brennstoffzellenfahrzeuge hinsichtlich ihrer CO<sub>2</sub>-Gesamtbilanz gegenüber ihren batteriebetriebenen Pendanten insbesondere bei langfristigem Betrieb klar im Vorteil, sodass diese nun wieder weiter in den Fokus der aktuellen Forschung rücken. Im Folgenden soll deshalb der Blick auf die besonders umweltfreundlichen Varianten gerichtet werden, welche mit Alkohol aus nachwachsenden Rohstoffen betrieben werden können.

### 2.2.2 Direkt-Ethanol-Brennstoffzellen

Die meisten Brennstoffzellen werden mit Wasserstoff betrieben, der jedoch unter vielen Bedingungen leicht brennbar ist und Speicherungsprobleme hervorrufen kann. Außerdem ist die umweltschonende Erzeugung von Wasserstoff noch nicht ausgereift und die notwendige Infrastruktur für seine Nutzung noch nicht ausreichend vorhanden. Eine vielversprechende Alternative bieten diesbezüglich kohlenwasserstoffbasierte Brennstoffzellen und speziell die mit Alkohol betriebenen Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen (DAFCs, *engl.*: direct alcohol fuel cells). Dieser Energieträger verfügt über eine wesentlich höhere Energiedichte und erleichtert die Speicherung im Vergleich zu Wasserstoff erheblich. Alkohole sind mit der derzeitigen Infrastruktur auch deutlich einfacher zu transportieren, da sie wie Benzin flüssig sind. Eine bereits verbreitete Variante ist die mit Methanol betriebene DMFC (*engl.*: direct methanol fuel cell), welche kleine, tragbare Anwendungen wie Mobiltelefone, Laptops und Campingbedarf mit Strom versorgen kann und beispielhaft in Abbildung 4 zu sehen ist.



**Abbildung 4:** Direkt-Methanol-Brennstoffzelle. Adaptiert von <sup>[31]</sup>.

Ein großes Problem dieser Zellen besteht jedoch im sogenannten „Methanol-Crossover“, bei der Alkohol von der Anode durch die Membran zur Kathode wandert. Das bewirkt einerseits einen Brennstoffverlust und senkt andererseits den Wirkungsgrad der Zelle, wenn die unerwünschte Methanoxidation an der Kathode eintritt und so das elektrische Potential verringert. Dieser Verlust lässt sich vor allem durch die Verwendung von Elektrolyten verringern, die eine geringere Permeabilität für den

Alkohol besitzen. Auch der Einsatz des längerkettigen Ethanol kann diese Probleme verringern. Ethanol besitzt darüber hinaus eine nochmals höhere Energiedichte als Methanol (7,5 kWh/kg vs. 5,6 kWh/kg) und ist darüber hinaus im Vergleich zu Methanol nicht giftig.<sup>[32]</sup> Außerdem besitzt Ethanol bereits weitreichende Lieferketten und ist im industriellen Maßstab aus einer Vielzahl von Quellen erhältlich. Ethanol kann dabei auch in großen Menge aus nachwachsenden Rohstoffen durch einen Fermentationsprozess von Biomasse wie Zuckerrohr, Weizen, Mais oder sogar Stroh gewonnen werden. Darüber hinaus kann der Anbau von Pflanzen für Bioethanol einen großen Anteil des Kohlenstoffdioxids binden, das bei der Verbrennung des Kraftstoffs in die Atmosphäre abgegeben wird. Gerade aus diesem Grund befindet sich die DEFC-Technologie (*engl.*: direct ethanol fuel cell) derzeit in einer rasanten Entwicklungsphase, um eine attraktive Umkehr von den scharf kritisierten, fossilen Brennstoffe zu schaffen. Die Forschung verspricht dabei Wirkungsgrade von etwa 80 % und eine mögliche Verringerung des Energiepreises auf 0,04 \$/kWh.<sup>[33]</sup> Da es sich allerdings um eine relativ neue Technologie handelt, werden noch einige Fragestellungen vor allem in Hinblick auf Materialoptimierungen untersucht, um die technische Umsetzung und effiziente Nutzung der DEFCs zu ermöglichen. Im Zentrum der Forschung steht zumeist der benötigte Katalysator, der für die Oxidation des Brennstoffs benötigt wird. Um ausreichend hohe Stromstärken für kommerziell rentable Zellen zu erzielen, werden edelmetallbasierte Katalysatoren eingesetzt. Besonders Platin- oder Palladiummaterialien haben sich für die Oxidation von kleinen, organischen Molekülen als wirkungsvoll erwiesen. Die Weltmarktpreise dieser Stoffe sind jedoch ausgesprochen hoch, weshalb nach effizienten Alternativen gesucht wird, um ihren Bedarf zu verringern.<sup>[34]</sup>

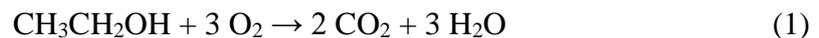
Im Folgenden wird diesbezüglich zunächst die zugrundeliegende Oxidationsreaktion erläutert, mit der Ethanol innerhalb der DEFC durch den (Elektro-)Katalysator umgesetzt wird. Anschließend werden die jüngsten Entwicklungen bei der Erforschung von dazu geeigneten Elektrokatalysatoren aufgezeigt.

### **2.3 Die elektrokatalytische Oxidation von Ethanol**

Im Gegensatz zu Methanol, welches der chemisch einfachste Alkohol ist und vergleichsweise einfach zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden kann, stellt Ethanol einen C<sub>2</sub>-Alkohol dar, der erst nach Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zum

Kohlenstoffdioxid oxidiert werden kann. In Abhängigkeit vom gewählten Katalysator kann es hierbei jedoch zu einem nicht unerheblichen Anteil an unerwünschten Nebenprodukten kommen. Aus diesem Grund ist die Aufklärung und Kenntnis über die Reaktionswege von Ethanol an der Katalysatoroberfläche von grundlegender Bedeutung für eine gezielte Wahl und Entwicklung des Elektrokatalysators.

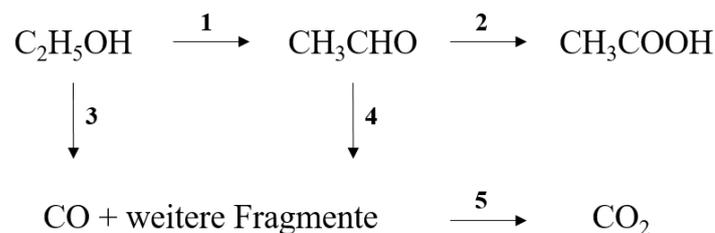
Die Gesamtreaktion der vollständigen Ethanoloxidation (EOR, *engl.*: ethanol oxidation reaction), die innerhalb einer Zelle abläuft, wird durch Gleichung (1) beschrieben:



Jedoch unterscheidet sich der mehrstufige Reaktionsmechanismus abhängig davon, ob die Oxidation in saurem oder alkalischem Medium durchgeführt wird. Auf diese Weise können unerwünschte Nebenprodukte auftreten, die nicht weiter oxidiert werden können und so die Effizienz verringern. Die jeweils auftretenden Unterschiede sowie deren Vor- und Nachteile sollen hier kurz erläutert werden.<sup>[35]</sup>

#### *Ethanoloxidation in saurem Medium*

Ethanol kann im sauren Medium über verschiedene Wege oxidiert werden. Das Schema in Abbildung 5 gibt hierzu einen entsprechenden Überblick über die wichtigsten Schritte und (Zwischen-)Produkte.



**Abbildung 5:** Schema der verschiedenen Oxidationswege von Ethanol.

Für die katalytische Oxidation adsorbiert Ethanol zunächst an der Katalysatoroberfläche. Bei der ersten Reaktionsmöglichkeit wird Ethanol zu Acetaldehyd oxidiert, wobei zwei Elektronen abgegeben werden (1). Dieses kann anschließend weiter zu Essigsäure oxidiert werden, wobei zwei zusätzliche Elektronen abgegeben werden (2). Dieser Weg zeichnet sich dadurch aus, dass kein Bruch der C-C-Bindung stattfindet und somit maximal vier Elektronen übertragen werden. Die gebildete Essigsäure ist bei den gegebenen Bedingungen relativ stabil und kann deshalb

nicht weiterreagieren. Das Ergebnis ist eine deutliche Verringerung der Energieschöpfung im Vergleich zur vollständigen Oxidation. Diese wird andererseits über die Reaktionen (3-4) erreicht, bei denen die C-C-Bindungen aufgebrochen und sowohl CO als auch weitere Kohlenwasserstoff-Fragmente adsorbiert werden. Solche Fragmente wie bspw.  $-\text{CH}_3$  oder  $-\text{COCH}_3$  sind nur schwer zu identifizieren und werden vermutlich zu weiteren adsorbierten CO-Molekülen oxidiert. In einem letzten Schritt wird das adsorbierte CO schließlich zu  $\text{CO}_2$  oxidiert (5). Auf diesem Weg werden keine unerwünschten Nebenprodukte generiert und ausgehend von Ethanol können insgesamt zwölf Elektronen übertragen werden.<sup>[36]</sup>

Die verschiedenen Adsorbatfragmente benötigen für ihre weitere Oxidation jedoch eine hohe Überspannung und vergiften den Katalysator somit über die Zeit. Deshalb verläuft die Ethanoloxidation zumeist über den erstgenannten Weg unter Bildung eines erheblichen Anteils an Nebenprodukten, was letztlich die Effizienz der Brennstoffzelle vermindert. Das Produktverhältnis ist somit abhängig vom angelegten Potential, wird aber auch durch weitere vielfältige Faktoren beeinflusst. So können das Katalysatormaterial und seine Oberflächenstruktur einen großen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus haben und die resultierende Produktzusammensetzung und Stromdichte bestimmen.<sup>[37]</sup> Auch die Ethanolkonzentration kann eine Verschiebung des Produktgleichgewichts bewirken.<sup>[38]</sup> Zusätzlich konnten gesteigerte Aktivitäten für die EOR und höhere Stromausbeuten bei einer Erhöhung der Betriebstemperatur festgestellt werden.<sup>[39]</sup> Es konnte außerdem gezeigt werden, dass bei einer Erhöhung des pH-Werts ins Alkalische die Gesamtaktivität um den Faktor fünf bis sechs gesteigert werden kann.<sup>[40]</sup>

#### *Ethanoloxidation in alkalischem Medium*

Für lange Zeit war das Interesse an alkalischen DEFCs sehr gering, da Schwierigkeiten durch die Präzipitation des gebildeten Kohlenstoffdioxids in Form von Carbonaten entstanden und die Langzeitstabilität der anionenleitenden Polymerelektrolytmembran dadurch verringert wurde. In den letzten zwei Jahrzehnten ist dieses Interesse jedoch wieder deutlich gestiegen. Zum einen konnten mittlerweile erheblich leistungsfähigere Membranen entwickelt werden.<sup>[41]</sup> Zum anderen konnte in diversen Studien gezeigt werden, dass die Verwendung von alkalischen Brennstoffzellen zu einer deutlich höheren Effizienz und niedrigeren Betriebskosten führt. So wurde gezeigt, dass es im

alkalischen Medium zu wesentlich geringeren Vergiftungserscheinungen am Katalysator kommt. Während adsorbierte Kohlenwasserstofffragmente wie  $-\text{CH}_3$  im sauren Medium relativ stabil sind, werden diese im alkalischen Milieu schnell zu adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid ( $-\text{CO}$ ) oxidiert. Dies führt zu einer Verschiebung des Produktverhältnisses auf die Seite von Kohlenstoffdioxid und somit zu einer höheren Stromausbeute.<sup>[42]</sup> Außerdem konnte im Vergleich zum sauren Medium gezeigt werden, dass die Ethanoloxidation im Alkalischen bereits bei niedrigeren Potentialen einsetzt.<sup>[43]</sup> Unter anderem ist dies auf die beschleunigte Reaktionskinetik der EOR durch vermehrte Adsorption der Hydroxyspezies ( $-\text{OH}$ ) zurückzuführen, welche die Bildung von Kohlenstoffdioxid erhöht.<sup>[44]</sup> Aus diesen Gründen wurden die Untersuchungen zur elektrokatalytischen Ethanoloxidation auch im Rahmen dieser Doktorarbeit im alkalischen Medium durchgeführt.

In diesem Kontext wurde bereits mehrfach gezeigt, dass, neben der Temperatur, auch besonders das Material und speziell die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Ethanoloxidation und die Bildung der (Zwischen-)Produkte hat.<sup>[45-47]</sup> Daher soll im folgenden Abschnitt auf den derzeitigen Entwicklungsstand von qualifizierten Elektrokatalysatoren für die EOR eingegangen werden.

## **2.4 Moderne Katalysatormaterialien für die Ethanoloxidation**

Das Ziel der Katalysatorentwicklung für die Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle ist es, einen Katalysator zu finden, der zunächst eine hohe Aktivität für die Ethanoloxidation besitzt. Das bedeutet, dass ein hoher Spannungswirkungsgrad bei gleichzeitig niedriger Überspannung für die Oxidationsreaktion herrschen soll. Darüber hinaus soll der Katalysator eine hohe Selektivität für die vollständige Oxidation von Ethanol zu Kohlenstoffdioxid aufweisen, um eine Effizienzminderung durch Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zu verhindern. Eine große Rolle spielen dabei insbesondere die Zusammensetzung und die Struktur bzw. Morphologie des Katalysators.

### **2.4.1 Optimierung der Katalysatorzusammensetzung**

Infolge ihrer Fähigkeit anderen Stoffen leicht Elektronen zu entziehen und diese somit zu oxidieren, ohne dabei selbst verbraucht zu werden, haben sich besonders Edelmetalle

wie Gold, Platin und Palladium als Katalysatormaterial für die EOR herausgestellt. Neben dem sehr guten Elektronentransfer bieten diese Stoffe noch weitere herausragende Eigenschaften wie ihre gute chemische Beständigkeit. Korrosion und hohe Temperaturen bergen deshalb für diese Materialien kaum Probleme.<sup>[48]</sup>

Da der katalytische Prozess allerdings nur an der obersten Schicht des Katalysatormaterials stattfindet, korreliert seine Effizienz entsprechend mit der zur Verfügung stehenden Oberfläche, sodass es wichtig ist, diese möglichst zu maximieren. Aus diesem Grund wird inzwischen vorzugsweise mit Katalysatoren gearbeitet, die aus Edelmetallpartikeln im Nanometermaßstab bestehen und somit eine möglichst große Oberfläche im Vergleich zum eingesetzten Material und Volumen bieten.<sup>[49]</sup>

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden deshalb potentielle Katalysatormaterialien ausgehend von Edelmetallnanopartikeln aus Gold, Platin oder Palladium untersucht, welche sehr leicht und kontrolliert hergestellt werden können. Mit Blick auf die potentielle Übertragbarkeit auf alle oberflächenaktiven (Elektro-)Katalysatoren wurde das untersuchte System möglichst einfach bzw. unspezifisch gehalten. Im Fall der hier beispielhaft untersuchten Ethanoloxidation ist jedoch zu beachten, dass die Adsorbatfragmente dazu neigen, den Katalysator zu vergiften (wie bereits in Abschnitt 2.3 geschildert wurde). Dieses Phänomen tritt umso stärker bei rein monometallischen Katalysatoren ein und verschlechtert damit ihre Langzeitstabilität. In diesem Bewusstsein wurden in der Literatur bereits verschiedene Bestrebungen unternommen, um stattdessen Legierungen mit einem oder mehreren weiteren Komponenten herzustellen, welche durch ihre synergetischen Effekte den Elektronentransfer erleichtern. Durch die Veränderung der Gitterparameter innerhalb des Metalls können zusätzliche aktive Zentren geschaffen werden und durch die beschleunigte Reaktionskinetik können Adsorbate einfacher oxidiert und desorbiert werden, sodass die aktiven Zentren auch schneller wieder exponiert werden. In binären Verbindungen haben sich hier besonders Ruthenium,<sup>[50]</sup> Gold<sup>[51]</sup> und Palladium<sup>[52]</sup> als Legierungspartner angeboten, welche die Vergiftungserscheinungen durch Kohlenstoffmonoxid unterdrücken können. Durch eine Legierung mit anderen Übergangsmetallen kann, zusätzlich zur erhöhten EOR-Aktivität, gleichzeitig die eingesetzte Edelmetallmenge und somit der Preis des Katalysators verringert werden. Diesbezüglich wurde bereits eine Vielzahl anderer Übergangsmetalle untersucht.

Hervorragende Leistungen zeigten hierbei insbesondere binäre Legierungen von Platin mit Nickel, Kupfer oder Cobalt.<sup>[53-55]</sup>

In einem stark sauren oder alkalischen Umfeld können die zugefügten unedlen Metalle jedoch leicht aufgelöst werden, was zu einer erneuten Verschlechterung der Effizienz von binären Katalysatoren führt. Infolgedessen konnte gezeigt werden, dass durch das Zufügen einer weiteren Komponente sowohl die Stabilität als auch die Aktivität des Katalysators gesteigert werden kann. Beispiele für solche ternäre Verbindungen sind Pt-Pd-Cu, Pt-Au-Si, Pd@Au-Cu oder Pt-Rh-SnO<sub>2</sub> und konnten eine abermals höhere Aktivität z. B. bei der Spaltung der C-C-Bindung von Ethanol zeigen.<sup>[56-59]</sup>

Um in der Anwendung schließlich möglichst hohe Stromdichten zu generieren, werden entsprechend auch möglichst große Menge des Katalysators auf den Elektroden aufgetragen. Jedoch führt eine erhöhte Konzentration der Metallpartikel zu einer vermehrten Agglomeration, was in einer Verringerung der Oberfläche und somit auch der katalytischen Leistung resultiert. Aus diesem Grund werden in der Praxis oftmals Trägermaterialien (Supports), eingesetzt, welche für eine gute Dispersion der Katalysatorpartikel sorgen. Das bis dato am häufigsten verwendete Trägermaterial ist *Carbon Black* (z.B. Vulcan XC-72R), ein feiner Kohlenstoffpuder, der sich besonders durch seine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, seine hohe Oberfläche, und den geringen Preis auszeichnet. Generell bieten sich Kohlenstoffe als Trägerstoff für Metallkatalysatoren an, da sie eine relativ starke Affinität zu diesen besitzen und sie entsprechend gut binden können.<sup>[60]</sup> In den letzten Jahren erregten diesbezüglich verschiedene Materialien das Interesse der Forschung. So zeigen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, *engl.*: carbon nanotubes) oft eine chemisch inerte Natur und deshalb eine bessere Beständigkeit als Carbon Black. Außerdem ist es durch chemische Behandlung möglich, ihre Oberfläche weiter zu vergrößern und darüber hinaus die Affinität zum Edelmetallkatalysator durch das Zufügen von funktionellen Gruppen zu verstärken.<sup>[61]</sup> Neben den CNTs haben sich besonders zweidimensionale Allotrope von Kohlenstoff wie Graphen oder reduziertes Graphenoxid als wichtiges Trägermaterial herausgestellt. Aufgrund ihrer Struktur in Form einer dünnen Schicht bieten diese Stoffe eine riesige spezifische Oberfläche sowie gute elektrische Leitfähigkeit und mechanische Flexibilität. Im Vergleich zu anderen sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffmaterialien zeigen sie außerdem eine verbesserte chemische Stabilität.<sup>[62]</sup> Das Dotieren der kohlenstoffbasierten Supports mit Elementen wie Bor, Stickstoff,

Schwefel oder Phosphor kann darüber hinaus den Elektronentransfer zwischen Katalysator, Träger und Elektrode noch weiter unterstützen.<sup>[63-64]</sup>

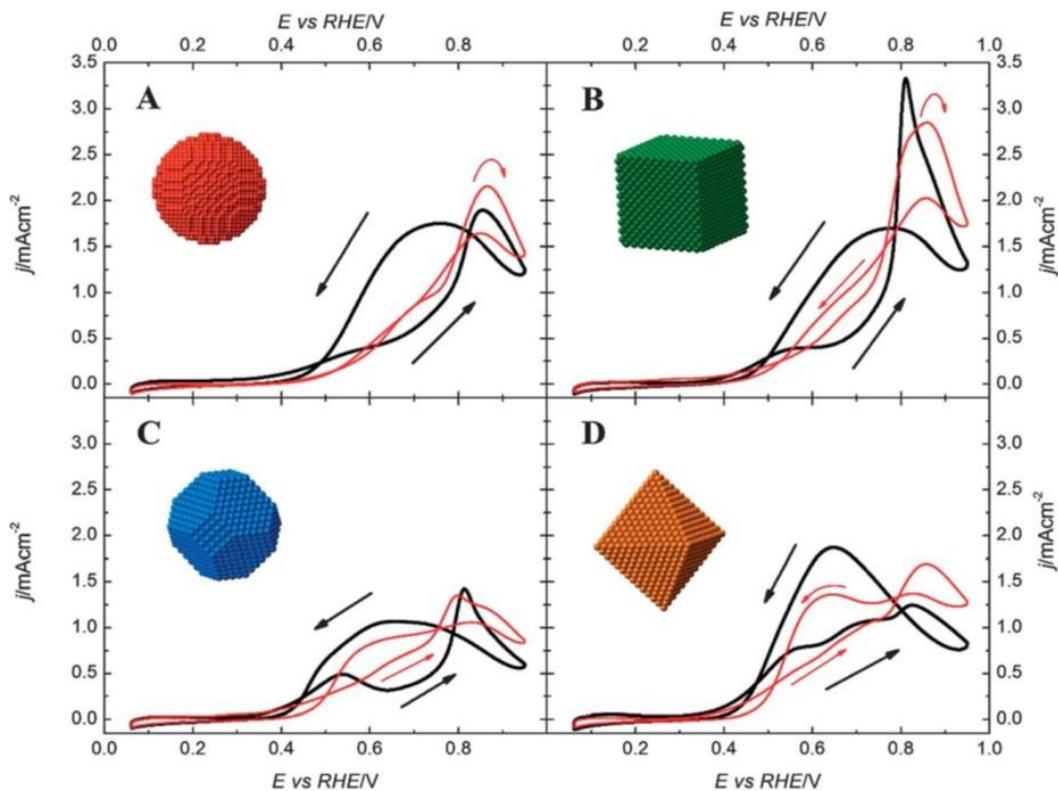
Allerdings neigen die meisten Trägerstoffe unter den Bedingungen im Inneren einer Brennstoffzelle dazu, zu korrodieren, was eine erhebliche Reduzierung der katalytischen Stabilität bedeutet.<sup>[65]</sup> Deshalb wurden in den letzten Jahren auch viele Trägermaterialien ohne Kohlenstoffbasis untersucht, welche unter diesen Bedingungen wesentlich beständiger sind. Dazu gehören vor allem Metalloxide wie Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) oder Metallcarbide wie Wolframcarbid ( $\text{W}_2\text{C}$ ).<sup>[66-68]</sup>

Neben der Wahl des richtigen Trägermaterials kann gleichzeitig aber auch die Nanostruktur und Morphologie des Katalysators, welche im Folgenden beleuchtet werden soll, seine Stabilität und die Anzahl seiner zugänglichen, aktiven Zentren erhöhen.

#### **2.4.2 Einfluss der Katalysatormorphologie**

Neben der Zusammensetzung des Katalysators spielt auch seine Struktur bzw. Morphologie eine entscheidende Rolle bezüglich seiner Aktivität, weshalb es von größtem Interesse ist, diese Parameter zu kontrollieren, um die entstehenden, vorteilhaften Effekte dadurch optimal auszunutzen. Die Morphologie der Katalysatorpartikel gibt im Wesentlichen die Koordination ihrer Oberflächen vor. So konnte bereits mehrfach gezeigt werden, dass die Geometrie der Facetten einen direkten Einfluss auf die Mechanismen und Aktivitäten bei der Ethanoloxidation haben. Oktaedrische Nanopartikel präsentieren beispielsweise die (1 1 1)-Facetten, was bei der Ethanoloxidation fast ausschließlich in der Bildung von Essigsäure resultiert. Auf der einen Seite wird dadurch zwar die Vergiftung des Katalysators verringert, auf der anderen Seite aber auch die allgemeine Effizienz durch die unvollständige Oxidation herabgesetzt. Dementgegen besitzen kubische Nanopartikel einzig aus (1 0 0)-Facetten, welche die Facette mit der höchsten Aktivität für die Spaltung der C-C-Bindung sind und somit eher zu einer vollständigen Ethanoloxidation führt. Sphärische Partikel, welche auch in dieser Doktorarbeit genutzt wurden, zeigen letztlich keine bevorzugte Facettierung, sondern besitzen eine hohe Anzahl an wenig koordinierten Atomen an ihrer Oberfläche, welche bei der C-C-Spaltung ebenfalls sehr effektiv sind. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl an weiteren Polyedern, welche auch mehr als eine Art von Facetten in unterschiedlichen Verhältnissen aufweisen können. Auch hierbei ergeben

sich jeweils unterschiedliche katalytische Aktivitäten.<sup>[69]</sup> Der Vergleich der Performance von den angesprochenen Partikelformen bzw. -facettierungen bei der Ethanoloxidation ist in Abbildung 6 dargestellt. Es ist dabei jedoch wichtig zu erwähnen, dass sich diese Untersuchungen auf ideale Polyeder-Kristalle mit perfekten Oberflächen beziehen. In der Realität besitzen die Partikeloberflächen eine Vielzahl an Defekten. Diese komplexen Gegebenheiten wirken sich entsprechend auf die elektrokatalytischen Eigenschaften aus und führen zu Abweichungen von den theoretischen Modellen.<sup>[49]</sup>



**Abbildung 6:** Einfluss der Form und Facettierung auf die katalytische Aktivität von Platinpartikeln bei der Ethanoloxidation. Die Cyclovoltammogramme wurden bei einer Scanrate von 50 mV/s aufgenommen. *Schwarze Linie:* in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 M) + Ethanol (0,2 M); *Rote Linie:* in  $\text{HClO}_4$  (0,1 M) + Ethanol (0,2 M). A) (poly)Pt-Sphären; B) (1 0 0)-Pt-Würfel; C) (1 0 0 -1 1 1)-Pt-Polyeder; D) (1 1 1)Pt-Oktaeder. Mit Erlaubnis von <sup>[69]</sup>.

Neben der Exposition definierter Facetten durch die Verwendung von Nanopolyedern gibt es aber noch weitere Vorteile, die durch die Kontrolle über die Partikelform erzielt werden können. Drahtförmige Nanopartikel (*engl.:* nanowires) besitzen wie die sphärischen Vertreter ebenfalls eine hohe Anzahl an wenig koordinierten Oberflächenatomen, zeichnen sich aber durch das gerichtete Kristallwachstum durch hohe Aspektverhältnisse mit nur wenigen Korngrenzen aus.<sup>[70]</sup> Eine Weiterentwicklung

dessen stellen die dendritischen Partikel dar, welche in mehrere drahtartige Äste verzweigt sind und dadurch eine noch höhere spezifische Oberfläche bieten.<sup>[71]</sup> Neben der Vergrößerung der Oberfläche können definierte Partikelmorphologien aber auch für eine Verringerung der eingesetzten Edelmetallmenge sorgen. So wurden bereits hohle Partikel gezeigt, die bei gleichbleibender Oberfläche eine geringe Partikeldichte und somit auch Materialmenge aufweisen. Aufgrund ihrer fragilen Struktur wird in der derzeitigen Forschung aber noch angestrebt, die Stabilität dieser Katalysatoren zu verbessern.<sup>[72]</sup> Eine Möglichkeit zur Einsparung der Edelmetallmenge bei verbesserter Stabilität ist die Synthese von Kern-Schale-Strukturen. Hierfür werden zunächst monometallische Partikel oder Legierungen hergestellt und diese anschließend mit einer wenige Atomlagen dicken Schale des Edelmetalls überzogen. Dabei haben vor allem Monolagen die besten Langzeitstabilitäten gezeigt. Als günstige Variante für das Kernmaterial hat sich bisweilen Nickel herausgestellt.<sup>[73]</sup>

Wie bereits erwähnt, werden diese formkontrollierten Katalysatorpartikel in der Vielzahl der Fälle durch ein Trägermaterial unterstützt, um räumlich voneinander getrennt zu werden und ihre Agglomeration zu verhindern. Da die Korrosion dieses Trägermaterials allerdings ein weit bekanntes Problem darstellt, werden aktuell große Bestrebungen unternommen, um supportfreie Katalysatoren zu synthetisieren, die aufgrund ihrer einzigartigen Morphologie eine Agglomeration der Partikel erschweren. In diesem Zusammenhang rücken insbesondere selbsttragende, multidimensionale Materialien mit einer porösen (Nano-)Struktur in den Fokus der Wissenschaft. Abgesehen von einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche kann mit diesen Materialien auch der auf Diffusion basierte Massentransport der zu oxidierenden Spezies an die Elektrode beschleunigt werden.<sup>[74]</sup> Eine weit verbreitete Möglichkeit zur Erzeugung solcher Werkstücke ist die templatgesteuerte Synthese. Dabei wird zunächst ein Templat vorgelegt, welches eine definierte Struktur aufweist. Danach kann der Katalysator darauf abgeschieden und anschließend das Templat entfernt werden. Die Porenstruktur des so erhaltenen Materials entspricht letztlich der zuvor definierten Templatstruktur.<sup>[75]</sup> Weitere Methoden zur Herstellung von definierten Porenstrukturen sind auf der einen Seite das chemische „Entlegieren“ (*engl.*: dealloying), bei dem ein legiertes Metall abgeschieden wird und das weniger edle Metalle anschließend herausgeätzt wird,<sup>[76]</sup> sowie auf der anderen Seite das elektrochemische Abscheiden unter Zuhilfenahme von strukturdirigierenden Agenzien.<sup>[77]</sup> Auch die Materialklasse der Metall-organischen Gerüstverbindungen (MOF, *engl.*: metal-organic framework)

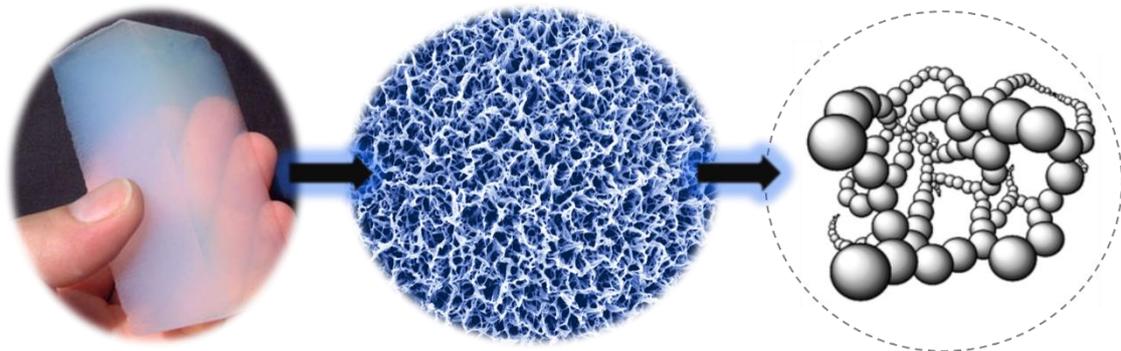
hat sich für die Brennstoffzellforschung als überaus interessant erwiesen. Dabei bestechen sie insbesondere durch ihre breite, strukturelle Vielfalt und ihr geringes Gewicht bei gleichzeitig großen spezifischen Oberflächen und einstellbaren Porengrößen.<sup>[78]</sup>

Zuletzt soll ausdrücklich die Klasse der Aerogelmaterialien betont werden, welche durch einen kontrollierten Sol-Gel-Prozess aus einzelnen Nanopartikeln synthetisiert werden können. Auf diese Weise kombinieren sie die Vorteile von dreidimensionalen, porösen Netzwerken mit den herausragenden Eigenschaften der zuvor besprochenen Nanopartikel. Aus diesem Grund soll diese Materialklasse, welche auch als Grundlage für diese Doktorarbeit dient, im folgenden Abschnitt näher beleuchtet werden.

## **2.5 Aerogele – Hochporöse Netzwerke mit riesiger Oberfläche**

Gele sind Festkörper, die aus vielfach verästelten Partikelketten bestehen und zu einem dreidimensionalen, stabilen, schwammartigen Netzwerk verbunden sind. Die unzähligen Hohlräume zwischen diesen Ketten bilden ein offenporiges System mit Porengrößen im Nanometerbereich aus. Das Volumen dieser Festkörper besteht dadurch zu über 90 % aus Poren und infolgedessen können sich sehr große spezifische Oberflächen ergeben. Bei leichten Materialien wie  $\text{SiO}_2$  werden beispielsweise bis zu  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  erreicht. Die bekanntesten Gele befinden sich in einem nassen Zustand und zeichnen sich dadurch aus, dass ihr Porensystem mit einer flüssigen Komponente wie Wasser (sogenannte Hydrogele) oder einem Lösemittel (Solvocele) gefüllt sind. Trocknet man diese unter konventionellen Bedingungen durch Verdunsten der Porenflüssigkeit, so führen die bei der Trocknung wirkenden Kapillarkräfte dazu, dass das feste Gelnetzwerk teilweise kollabiert und somit an spezifischer Oberfläche verliert. Die so erhaltenen Materialien bezeichnet man als Xerogele. Im Jahr 1932 präsentierte der amerikanische Wissenschaftler Samuel S. Kistler zum ersten Mal eine damals neue Art von Gelen, bei denen er die Porenflüssigkeit durch ein Gas ausgetauscht hatte, ohne dass das Gelnetzwerk kollabierte. Dazu verwendete er die neue Technik des überkritischen Trocknens, bei der die Porenflüssigkeit zunächst in den überkritischen Zustand überführt und anschließend durch ein Gas wie Luft ausgetauscht wird. Hierdurch wird das Auftreten der Kapillarkräfte unterbunden und die feine Netzwerkstruktur kann somit auch vollständig in den trockenen Zustand überführt werden. Diese neuen Materialien taufte Kistler schließlich auf den Namen „Aerogele“.<sup>[79]</sup>

Ein Beispiel für ein solches Aerogel sowie das schematische Prinzip seiner Netzwerkstruktur werden in Abbildung 7 gezeigt.



**Abbildung 7:** Lichtbild eines typischen (Silicat-)Aerogels sowie die vergrößerte Aufnahme und schematische Darstellung seiner verzweigten Netzwerkstruktur. Adaptiert von <sup>[79-81]</sup>.

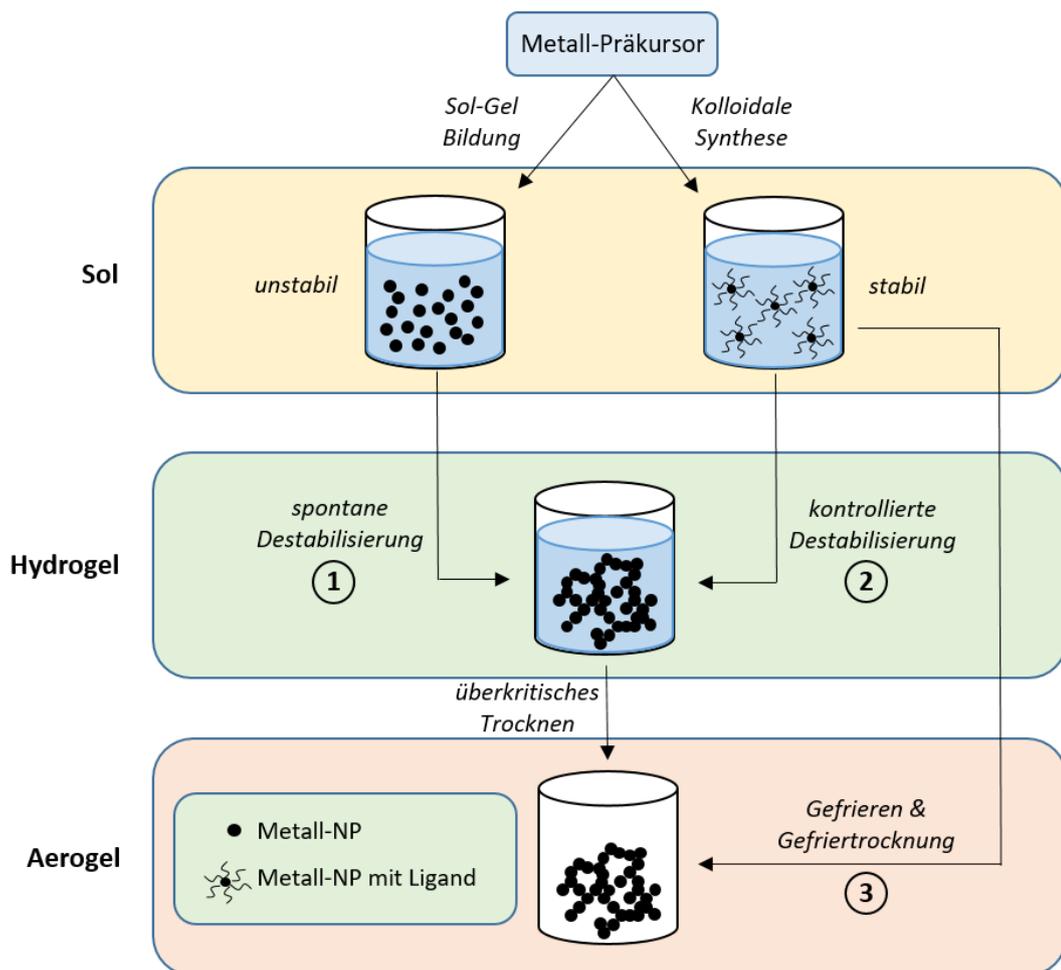
Neben den originalen Silicatsystemen, die Kistler vorstellte, konnten bis heute Aerogele aus einer Vielzahl an unterschiedlichen Stoffen erfolgreich hergestellt werden. Dazu gehören anorganische Stoffe wie Metalloxide und Halbleiter,<sup>[82-83]</sup> organische Verbindungen wie Polymere oder Kohlenstoffe,<sup>[84-85]</sup> aber auch exotische Vertreter auf der Basis von Chalkogeniden, Phosphiden oder dotierten Quantenpunkten.<sup>[86-87]</sup> Dabei zeichnen sie sich durch herausragende Eigenschaften aus, welche sie für unterschiedlichste Anwendungen befähigen. Aufgrund ihrer guten Wärmeisolationseigenschaften können sie beispielsweise als Dämmmaterial genutzt werden.<sup>[88]</sup> Ihr großvolumiges Porensystem eignet sich darüber hinaus für die Speicherung verschiedener Stoffe wie z. B. für die Einlagerung und Freisetzung von pharmazeutischen Stoffen in medizinischen Anwendungen.<sup>[89]</sup> Ihre enorme spezifische Oberfläche weckt außerdem ein großes Interesse für Prozesse in der Sensorik oder Katalyse, die auf oberflächenbasierten Mechanismen beruhen.<sup>[90]</sup>

Wie bereits in Abschnitt 2.4 erläutert wurde, bieten sich für elektrokatalytische Anwendungen wie z. B. innerhalb einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle insbesondere Materialien aus Edelmetallpartikeln an. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden deshalb Aerogele aus Edelmetallen wie Gold, Platin oder Palladium hergestellt und ihre elektrokatalytischen Eigenschaften bei der Ethanoloxidation getestet. Demgemäß soll an dieser Stelle nun der Fokus auf die edelmetallbasierten Aerogele gelegt und die Möglichkeiten für ihre Herstellung erläutert werden.

### 2.5.1 Optionen für die Synthese von Edelmetallaerogelen

Ein wichtiger Schritt für die Herstellung von rein metallischen Aerogelen war das sogenannte „Nanoschmelzen“ (*engl.*: nanosmelting), bei dem zunächst Aerogelhybride aus Polymeren und Metalloxiden hergestellt werden. Eine anschließende Pyrolyse bewirkt die Umwandlung in metallische Aerogele. Jedoch kann diese Methode nicht universell angewendet werden, da manche Metalle stattdessen Carbide ausbilden. Andere Metalle wie die seltenen Erden zeigen wiederum gar keine Reaktion während der Pyrolyse. Und manche Elemente (wie zum Beispiel Gold) bilden keine stabilen Oxidverbindungen, die für die Reaktion benötigt werden.<sup>[91]</sup>

Eine weitaus vielseitigere Lösung konnte schließlich durch das Gelieren von kolloidalen Metallnanopartikeln erreicht werden. Die verschiedenen Strategien, die in diesem Zusammenhang bereits vorgestellt wurden, sind in Abbildung 8 zusammengefasst und werden in den folgenden Absätzen näher beschrieben.



**Abbildung 8:** Übersicht der verschiedenen Strategien zur Herstellung von metallischen Aerogelen durch Gelierung von kolloidalen Metallnanopartikeln.

*Spontane, einstufige Gelierung von Metallpräkursoren*

Bei der ersten Strategie **(1)** findet eine spontane, einstufige Gelierung von Edelmetallpräkursoren nach Zugabe eines Reduktionsmittels wie Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) statt. In diesem Prozess kommt es zunächst zur vorübergehenden Bildung von einzelnen Nanopartikeln (NPs), die sofort zu kurzen Drähten weiterwachsen. Diese Nanodrähte führen anschließend eine Selbstorganisation zu dreidimensionalen Netzwerken durch, woraus sich letztlich das vollständige Hydrogel entwickelt. Es wird angenommen, dass die bei dieser Synthese entstehenden Salze einen entscheidenden Einfluss auf den Gelierungsprozess haben. So können sie eine Abnahme der elektrostatischen Abstoßung zwischen den primären Nanopartikeln bewirken und so zu einer schnellen, anisotropen Agglomeration bzw. einem Zusammenschluss der nicht länger stabilisierten Nanopartikel führen.<sup>[92]</sup>

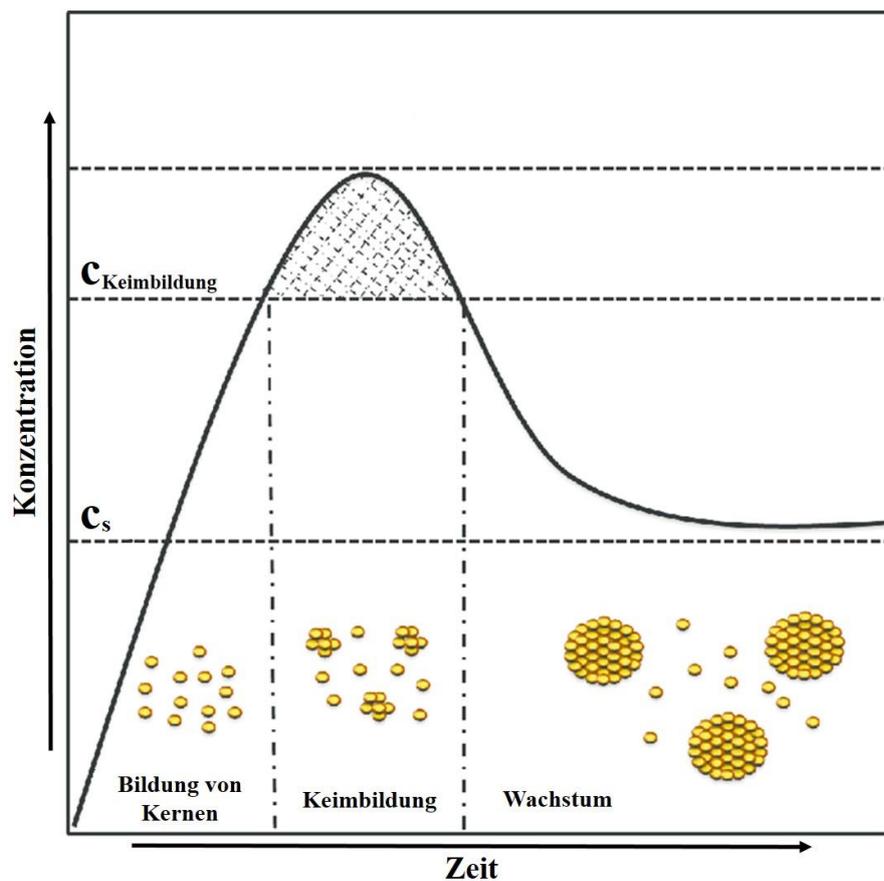
Im Gegensatz zur kontrollierten Destabilisierung von vorgelegten Nanopartikeln, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird, wird bei dieser Strategie **(1)** die Bildung von ausreichend stabilisierten Nanopartikeldispersionen übersprungen. Bisher wurden mit dieser Technik sowohl monometallische Gele aus Platin oder Palladium als auch bimetallische Legierungen mit steuerbarem Pt-zu-Pd-Verhältnis vorgestellt.<sup>[14]</sup>

*Gelierung durch kontrolliertes Destabilisieren von kolloidalen Nanopartikeln*

Im Gegensatz zur ersten Methode, stellt die zweite Strategie **(2)** einen zweistufigen Gelierungsprozess dar, der eine vorangehende Bildung von Metallnanopartikeln erfordert. Bisher wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, um Nanopartikel herzustellen. Diese Vielfalt reicht von einfachen Festkörpertechniken (Mahlen oder Lithographie) über Gasphasenverfahren (Laserablation, Elektrospraying, Ofenströmungsreaktoren) bis hin zu nasschemischen Zubereitungen. Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit oder die geplanten Anwendungen müssen die Reaktionsbedingungen jedoch sorgfältig ausgewählt werden. Mit der Kontrolle über die jeweilige Synthesetechnik bietet sich jedoch die Möglichkeit, die Eigenschaften der resultierenden Partikel einzustellen. Dies ist einer der größten Vorteile gegenüber der spontanen Gelierung von Metallpräkursoren aus der ersten Strategie **(1)**.<sup>[93]</sup>

Um für die spätere Gelierung einheitliche Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung zu produzieren, werden hauptsächlich nasschemische

Kolloidsynthesen verwendet. Der erste Bericht über metallische Nanopartikel erfolgte im Jahr 1857 durch den Experimentalphysiker Michael Faraday.<sup>[94]</sup> Die von ihm beschriebene Reduktion von Metallpräkursoren ist heutzutage als Standardverfahren etabliert. Hierzu werden das Metallsalz und das Reduktionsmittel gemeinsam mit einem Stabilisator wie Natriumcitrat in Lösung gebracht, wonach eine Keimbildung induziert und das Partikelwachstum angeregt wird. Der Stabilisator, auch als Ligand bezeichnet, lagert sich an die sich bildenden Nanopartikel an, sorgt für elektrische sowie sterische Abstoßungskräfte und verhindert somit ein Ausfällen der Teilchen durch Agglomeration.<sup>[95]</sup> Die Liganden können dabei unterschiedliche Bindungsaffinitäten zu den einzelnen Kristallfacetten aufweisen und somit als strukturdirigierendes Mittel beim Kristallwachstum wirken. Auf diese Weise können mit der Kontrolle über Art und Konzentration des Stabilisierungsmittels sowohl die Partikelgröße als auch Partikelform gezielt eingestellt werden.<sup>[96]</sup> Allgemein kann der Bildungsmechanismus von kolloidalen Partikeln durch das LaMer-Modell erklärt werden. Dieses ist schematisch in Abbildung 9 skizziert.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung des LaMer-Modells zu Bildung und Wachstum von Nanopartikeln. Adaptiert von <sup>[97]</sup>.

In der ersten Stufe dieses Modells werden „nullwertige“ Metallzentren aus den Präkursoren durch Zersetzung oder Reduktion erzeugt und eventuell durch Liganden stabilisiert. Die Anzahl der Atome nimmt hier stetig zu bis ihre Konzentration einen Sättigungswert ( $c_s$ ) erreicht. Da zu diesem Zeitpunkt jedoch noch keine Keime für eine Kernbildung vorhanden sind, tritt zunächst eine Übersättigung der Lösung ein bis eine kritische Konzentration an Atomen ( $c_{\text{Keimbildung}}$ ) überschritten wird. Ab dieser Zeit wird eine Keimbildung induziert, sodass sich spontan Cluster ausbilden. Als Folge davon nimmt die Atomkonzentration ab und sinkt schließlich wieder bis unter die kritische Keimbildungskonzentration. Hier stoppt die Bildung neuer Nukleationskerne wiederum und die verbleibenden Atome in der Lösung prägen letztlich das fortschreitende Wachstum der bis dahin gebildeten Kerne. Da das Partikelwachstum bereits während der Keimbildungsphase eintritt, sind für eine schmale Größenverteilung der resultierenden Partikel somit ein langsames Wachstum und eine kurze Keimbildungsperiode erforderlich. Um dies zu erreichen, kann die Keimbildungsrate z. B. durch die Temperatur oder die Reaktionszeit eingestellt werden. Die Partikelgröße und -form können außerdem kontrolliert werden, indem vorgefertigte Nukleationskeime in die Lösung injiziert werden oder indem zu den wachsenden Kernen weitere Präkursoren hinzugefügt werden. Edelmetallnanopartikel, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden, besitzen üblicherweise einen Durchmesser von 1 bis 10 nm und können jahrelang stabil sein.<sup>[96]</sup> Neben der detailliert geschilderten, chemischen Reduktion gibt es noch viele weitere Möglichkeiten, um Metallnanopartikel zu erzeugen. Dazu zählen beispielsweise elektrochemische Techniken als auch Fällungsmethoden.<sup>[98-99]</sup>

Unabhängig von der Präparationsart werden die kolloidalen Lösungen der vorgeformten Metallpartikel für die gewünschte Gelierung schließlich gezielt destabilisiert. Zu diesem Zweck wird die Dispersion in der Regel zunächst konzentriert. Dies kann unter Verwendung eines Rotationsverdampfers geschehen, aber im Fall von wässrigen Lösungen auch mit Hilfe eines Polystyrolzentrifugenfilters. Ein Vorteil dieser Ultrafiltration ist die Möglichkeit, zusätzliche Wasserwaschschritte einzuführen, mit denen Verunreinigungen herausgewaschen und somit minimiert werden können. Da die Koordinationswechselwirkung zwischen den Liganden und der Metallnanopartikeloberfläche relativ schwach ausfallen kann, so wird in einigen Fällen möglicherweise eine spontane Selbstorganisation bereits nach dem Konzentrieren ausgelöst. Darüber hinaus kann eine kontrollierte Destabilisierung für die Gelierung aber auch durch

verschiedene Faktoren herbeigeführt werden. So können beispielsweise das Erhitzen oder auch das Bestrahlen der Dispersion mit UV-Licht eine Gelierung induzieren.<sup>[14, 100]</sup> Häufig wird allerdings die Zugabe eines Destabilisierungsmittels wie Wasserstoffperoxid, Tetranitromethan oder Ethanol bevorzugt angewendet.<sup>[101-102]</sup>

Mit dieser Strategie **(2)** können sowohl monometallische Hydrogele (z. B. Au, Ag, Pt, Pd) als auch multimetallische Hydrogele erzeugt werden (z. B. Au-Ag, Au-Pd, Pt-Pd, Au-Pt-Pd oder Au-Ag-Pt-Pd).<sup>[101, 103]</sup> Auch hierarchisch aufgebaute Gele konnten z.B. aus hohlen PdNi-Partikeln, dendritischen PtNi-Partikeln oder nanotubulären PtAg-Partikeln hergestellt werden.<sup>[104-106]</sup>

### *Überkritisches Trocknen*

Unabhängig von der angewendeten Strategie für die Bildung des nassen (Hydro-)Gels führt das konventionelle bzw. direkte Verdampfen der Porenflüssigkeit aufgrund des Kapillardrucks während des Trocknungsprozesses zum Zusammenbruch des fragilen Porensystems. Die überkritische Trocknung stellt dagegen eine geeignete Methode dar, mit der die innere Struktur eines Hydrogels während seiner Umwandlung in ein Aerogel erhalten werden kann. Hierzu wird zunächst die Flüssigkeit innerhalb der Poren des Gels mit Aceton und danach mit flüssigem Kohlenstoffdioxid ausgetauscht. Das CO<sub>2</sub> wird anschließend in seinen überkritischen Zustand (über 30,98 °C und 73,75 bar) überführt und kann wie ein Gas abgelassen werden, sodass sich die Poren mit Umgebungsluft füllen. Ein direkter Phasenübergang der Porenflüssigkeit von der flüssigen Phase in die Gasphase wird dadurch umgangen, sodass auch das Auftreten von Kapillarkräften während der Trocknung verhindert wird, welche zum Zusammenbruch der Netzwerkstruktur und zur Bildung von Xerogelen führen würden. Im Vergleich dazu bieten die hiermit erzeugten Aerogele deutlich größere Oberflächen und Porenvolumina.<sup>[107]</sup>

### **2.5.2 Cryoaerogele**

Die zuvor beschriebenen Gelierungsverfahren für metallische Aerogele stellen ein mehrstufiges Verfahren dar, können sehr zeitaufwändig, komplex und teuer sein und müssen für jedes System genau angepasst werden. Sowohl das Lösemittel, die Liganden, das Zeta-Potential und besonders auch die Art des Destabilisierungsmittels

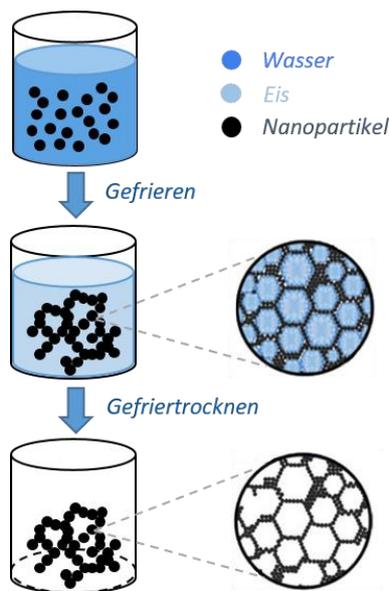
erweisen sich hier als kritische Parameter, welche sich auch auf die spätere Morphologie des zu bildenden Gels auswirken können.<sup>[108-109]</sup>

Um diese Probleme zu umgehen, basieren andere Ansätze zur Bildung von dreidimensionalen, monolithischen und hochporösen Materialien auf Gefrierprozessen. Diesbezüglich wurde erstmals im Jahr 1954 die Eistemplatmethode (*engl.*: freeze-casting) vorgestellt, für welche ein aufgeschlämmtes Gemisch aus Keramikpartikeln, einem Bindemittel (z. B. ein Polymer) und einem Dispersionsmedium verwendet und gerichtet, das heißt in Richtung eines Temperaturgradienten gefroren wird. Die sich bildenden Eiskristalle wachsen dabei entlang des Temperaturgradienten und die keramischen Partikel sammeln sich im Raum zwischen diesen Kristallen. Nach dem vollständigen Einfrieren erfolgt ein Gefriertrocknungsschritt, bei dem das Eistemplat sublimiert wird und lediglich das poröse Netzwerk aus Keramikpartikeln verbleibt. Diese Keramikstruktur wird in einem letzten Schritt gesintert, um die Partikelwände zu festigen und dem Material eine bessere Stabilität zu verleihen.<sup>[110-111]</sup>

In den 1970er Jahren wurde eine ähnliche Methode für polymere Materialien entwickelt. Bei diesem als Cryogelierung (*engl.*: cryogelation) bekanntem Prozess wird eine Lösung der zu vernetzenden Monomere ebenfalls unter ihren Gefrierpunkt gesenkt, wobei das Lösungsmittel kristallisiert und die Monomere in der Phase zwischen den gebildeten Kristallen konzentriert wird. Als Folge davon tritt mit fortlaufender Zeit eine Gelierung dieser Monomere zu einem quervernetzten Polymernetzwerk ein. Durch anschließendes Auftauen des Eistemplates verbleibt ein schwammartiges, makroporöses Polymerhydrogel, welches üblicherweise als Cryogel bezeichnet wird. Solche Materialien werden besonders im Bereich des Tissue Engineering (*dt.*: Gewebezüchtung) für verschiedene biomedizinische Anwendungen untersucht.<sup>[112-114]</sup>

Das Eistemplat- und Cryogelieverfahren sind nur auf keramische bzw. polymere Materialien anwendbar. Im Jahr 2016 wurde jedoch eine erweiterte Technik vorgestellt, die auf einem kombinierten Gefrier- und Gefriertrocknungsmechanismus basiert und vergleichbare Strukturen aus verschiedensten nanopartikelbasierten Materialien erzeugen kann. Diese Methode wird als Cryoaerogelierung bezeichnet und kreiert Aerogelmaterialien auf direkte Weise ausgehend von einer kolloidalen Nanopartikelsuspension (Strategie **(3)** in Abbildung 8). Das Kolloid wird hierzu üblicherweise in ein Gefriermedium wie flüssigen Stickstoff injiziert oder eingetaucht, sodass ein blitzartiger und ungerichteter Gefriervorgang hervorgerufen wird.

Infolgedessen wird eine plötzliche und nahezu gleichmäßige Kristallisation des Lösungsmittels ausgelöst, wodurch viele winzige Eiskristallite zur gleichen Zeit entstehen. Während ihres Wachstums werden die Nanopartikel von der Eisfront ausgeschlossen und in den Raum zwischen den Eiskristallen gedrückt. Somit wird ein quasikontinuierliches Netzwerk aus miteinander verbundenen Nanopartikeln in den Zwischenräumen des gebildeten Eistemplates geformt. Nach dem vollständigen Erstarren wird das Eis durch Gefriertrocknung sublimiert und somit schonend und ohne das Auftreten von Kapillarkräften entfernt. Hervorzuheben ist, dass die vorherige Bildung eines Hydrogels durch fein abgestimmte Destabilisierung im Gegensatz zu den anderen, zuvor genannten Geliervverfahren im Fall der Cryoaerogelierung vermieden wird. <sup>[115]</sup> Eine schematische Darstellung von diesem Mechanismus folgt in Abbildung 10.



**Abbildung 10:** Schematischer Mechanismus der Cryoaerogelierung zur Herstellung von Aerogelen unmittelbar aus kolloidalen Suspensionen.

Da die Cryoaerogelierung allein einem physikalischen Mechanismus unterliegt, besitzt diese Methode keine chemische Selektivität, sodass sie für unterschiedlichste Nanopartikelsysteme eingesetzt werden kann. Die verwendeten Nanobausteine, ihre Form und ihre Oberflächenchemie sind dabei frei variabel. Durch gezieltes Mischen der zugrundeliegenden Partikel können selbst Gele aus mehreren Komponenten erzeugt und ihr Zusammensetzungsverhältnis darüber hinaus genauestens abgestimmt werden. Aufgrund dieser Vielseitigkeit konnten bereits Cryoaerogele aus Stoffen wie Edelmetall-, Metalloxid- oder auch Halbleiternanopartikeln hergestellt werden. Auch

metallische Partikel mit einer Silicaschale wurden bereits eingesetzt, wodurch die plasmonischen Eigenschaften der Metallpartikel erfolgreich in das Aerogel überführt werden konnten.<sup>[116]</sup> Als Anforderung für die kolloidalen Partikeln gilt lediglich, dass sie in wässriger Lösung vorliegen müssen. Um darüber hinaus eine ausreichende, mechanische Stabilität für das resultierende Aerogel zu gewährleisten, sollte ihre Konzentration einen Mindestwert von etwa 0,1 Vol.-% aufweisen.<sup>[15]</sup> Geringere Konzentrationen führen dazu, dass das gebildete Netzwerk aus Nanopartikeln innerhalb des Eistemplates nicht vollständig ausgefüllt wird und die Struktur nach Entfernen des Templates teilweise zusammenbricht. Dementgegen führen höhere Konzentration zu dickeren, mehrlagigen Wänden innerhalb des Netzwerks und somit zu erhöhter Stabilität. Solange jedoch die Mindestkonzentration überschritten wurde, so entspricht die Form des resultierenden Cryoaerogels der Form des zuvor gefrorenen Kolloids. Im Gegensatz zu den konventionellen Geliermethoden (Strategie **1 & 2**) ermöglicht es diese Tatsache, einen direkten Einfluss auf die Gestaltung der Form des Aerogels zu nehmen. Durch das Einfüllen der Partikelsuspension in Formen vor dem Einfrieren können somit makroskopische Werkstücke mit definierten Ausmaßen geschaffen werden. Ebenso können dünne Filme des Aerogels direkt auf einem Substrat erzeugt werden, indem das Kolloid vor dem Gefrieren z. B. mit der Rakeltechnik darauf verteilt wurde. Auch hier können festgelegte Konturen kreiert werden, indem der zu beschichtende Bereich zuvor mit einer Maske wie beispielsweise Klebeband präpariert wird.<sup>[115-117]</sup> Speziell für die industrielle Anwendung ist diese Möglichkeit der gezielten Formgebung enorm wünschenswert. Bisher konnten Cryoaerogele beispielsweise erfolgreich im Bereich der heterogenen Katalyse und der photoelektrochemischen Sensorik Anwendung finden.<sup>[117-118]</sup>

Besonders hervorzuheben ist, dass Beschichtungen aus Aerogelen mit diesem Verfahren ohne zusätzliche Bindungsmittel und als monolithisches, durchgängiges Netzwerk direkt auf dem Substrat hergestellt werden können. Im Vergleich dazu wird das Aerogel in herkömmlichen Methoden mit einem Bindemittel innerhalb eines Dispergiermediums aufgeschlämmt, anschließend auf dem Substrat verteilt und eingetrocknet. Die monolithische Struktur wird während des Mischvorgangs jedoch (teilweise) zerstört, sodass die resultierende Beschichtung dort aus kleineren Fragmenten des Aerogels besteht, welche durch das Bindemittel vernetzt, aber gleichzeitig auch bedeckt sind. Daraus resultiert ein deutlicher Verlust der zugänglichen Oberfläche und des hierarchischen Porensystems im Vergleich zum ursprünglichen Gel.<sup>[119-120]</sup>

Cryoaerogele können demgegenüber die zugängliche Oberfläche aufgrund der Möglichkeit zur direkten Präparation als Beschichtung und der dabei additivfreien Herstellungsweise maximieren.

Gerade oberflächenbasierte Anwendungen wie zum Beispiel die Katalyse können von diesen Vorteilen potentiell profitieren. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit Beschichtungen aus Edelmetallnanoaerogelen hergestellt und unter anderem erstmals ihre elektrochemischen und -katalytischen Eigenschaften untersucht. Gleichzeitig wurden verschiedene Syntheseparameter variiert, mit denen die resultierende Morphologie der Cryoaerogele beeinflusst und letztlich auch gezielt eingestellt werden kann. Auch darüber lässt sich eine Vergrößerung der zugänglichen Oberfläche und damit eine Verbesserung der katalytischen Leistung erzielen, wie hier noch gezeigt werden soll.

### 3 Analytische Methoden

Dieses Kapitel stellt die verschiedenen analytischen Methoden vor, welche im Rahmen der Doktorarbeit verwendet wurden. Mit Hilfe der Messtechniken wurden in diesem Fall die hergestellten Partikel, Gele oder Beschichtungen untersucht und charakterisiert. Für ein besseres Verständnis der durchgeführten Analysen werden das jeweilige Messprinzip hier kurz erläutert und die dazu verwendeten Parameter aufgeführt.

#### 3.1 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie basiert auf der Fähigkeit vieler Stoffe, elektromagnetische Strahlung spezifischer Wellenlängen absorbieren zu können. Die Absorption wird dabei durch die Anregung der Probe bzw. ihrer (Valenz-)Elektronen in einen energetisch angehobenen Zustand bewirkt. Die Energiedifferenz zwischen diesen Niveaus entspricht dabei der Energie des absorbierten Lichts. Die korrespondierende Wellenlänge verhält sich dazu antiproportional, was über die Einstein-Bohr-Gleichung (2) beschrieben wird.<sup>[121]</sup>

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2)$$

Dabei ist  $\Delta E$  die Energiedifferenz,  $h$  das plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\lambda$  die Wellenlänge. Für eine Messung der Absorptionseigenschaften wird Licht aus dem UV/Vis-Bereich durch die zu untersuchende Probe gestrahlt und die daraus resultierende Abschwächung der Intensität, die sogenannte Extinktion gemessen. Diese ist durch das Lambert-Beersche-Gesetz (3) definiert.<sup>[122]</sup>

$$E_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3)$$

Dort bezeichnet  $E_{\lambda}$  die Extinktion bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $I_0$  die Intensität des einfallenden Lichtes und  $I$  die Intensität des Lichtes nach dem Durchgang durch die Probe. Die gemessenen Extinktionen können schließlich gegen die Wellenlängen des jeweils eingestrahlteten Lichtes aufgetragen werden und ergeben so das Extinktionsspektrum.

*Probenpräparation und Messdetails*

Für die Aufnahme der Spektren wurde in dieser Arbeit ein Dual-FL Spektrofluorometer der Firma Horiba Jobin Yvon Inc. verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 800 nm durchgeführt. Die (verdünnten) Probenlösungen wurden hierzu in Quarzglasküvetten mit einem Fassungsvermögen von 3 mL und einem Lichtweg von 1 cm vermessen. Vor jeder Messreihe wurde zunächst eine Basislinienbestimmung mit dem reinen, bei den darauffolgenden Messungen verwendeten Lösemittel (Wasser) durchgeführt. Für die Auswertung und grafische Darstellung wurde das Programm Origin verwendet.

### 3.2 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) handelt es sich um eine Methode, mit der insbesondere Partikelgrößen bestimmt werden können. Das Messprinzip beruht auf dem Aspekt, dass kleine Partikel Licht in alle Richtungen streuen, sobald dieses auf sie trifft (Rayleigh-Streuung). Das Streulicht eines Streuzentrums interferiert wiederum mit dem Licht der anderen Streuzentren. Unter Verwendung von monochromatischem Licht führt diese Interferenz zu kleinen Fluktuationen in der Streuintensität, da sich die Abstände der Streuzentren aufgrund der Brownschen Molekularbewegung ständig verändern. Werden die Fluktuationen in Bezug auf die Zeit analysiert, so können schließlich Informationen über die Geschwindigkeit der Partikel erhalten werden. Aus der Geschwindigkeit lässt sich nun der Diffusionskoeffizient ermitteln und aus diesem nun gemäß der Stokes-Einstein-Beziehung (4) der hydrodynamische Radius der Partikel.<sup>[123]</sup>

$$R_H = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (4)$$

Hier ist  $R_H$  der hydrodynamische Radius,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $\eta$  die hydrodynamische Viskosität und  $D$  der Diffusionskoeffizient.

*Probenpräparation und Messdetails*

Die Partikelgrößen wurden in dieser Arbeit bei Raumtemperatur mit einem Zetasizer Nano ZSP von der Firma Malvern Panalytical bestimmt. Die (verdünnten) Probenlösungen wurden hierzu in Quarzglasküvetten mit einem Fassungsvermögen von

3 mL überführt. Für die Auswertung und grafische Darstellung wurde das Programm Origin verwendet.

### 3.3 Elektronenmikroskopie

Die Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) wird verwendet, um stark vergrößerte Aufnahmen von Materialien anzufertigen und beispielsweise ihre Morphologie zu bestimmen. Beide Mikroskope arbeiten dazu mit einem fokussierten Elektronenstrahl, der auf die Probe gelenkt wird und dort mit ihr interagiert. Die dort wechselwirkenden, entstehenden oder transmittierten Elektronen werden durch einen Detektor erfasst und können in ein Bild der Probe umgewandelt werden. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lichtmikroskopen besitzt der Elektronenstrahl eine etwa  $10^5$ -fach kleinere Wellenlänge als die des sichtbaren Lichtes, sodass weitaus höhere Vergrößerungen mit einem besseren Auflösungsvermögen erzielt werden können. Der Hauptunterschied beider Methoden besteht darin, dass die Elektronen bei der TEM die Probe durchstrahlen. Dabei werden sie abgeschwächt, anschließend durch den Detektor erfasst und in ein Bildsignal umgewandelt. Hierzu müssen die untersuchten Objekte entsprechend dünn sein; zusätzlich können dadurch auch vorhandene Kristallstrukturen bestimmt und eine bessere Auflösung (ca. 0,1 nm) erreicht werden. Bei der REM passiert der Elektronenstrahl die Probe nicht, sondern rastert sie stattdessen ab. Durch Wechselwirkung des Strahls mit der Probe werden unter anderem Primärelektronen rückgestreut und Sekundärelektronen gebildet, welche ebenfalls durch einen Detektor registriert und in ein topographisches Bild der Probenoberfläche umgerechnet werden. Die Auflösung liegt in diesem Fall bei etwa 3 nm.<sup>[124-125]</sup>

#### *Probenpräparation und Messdetails*

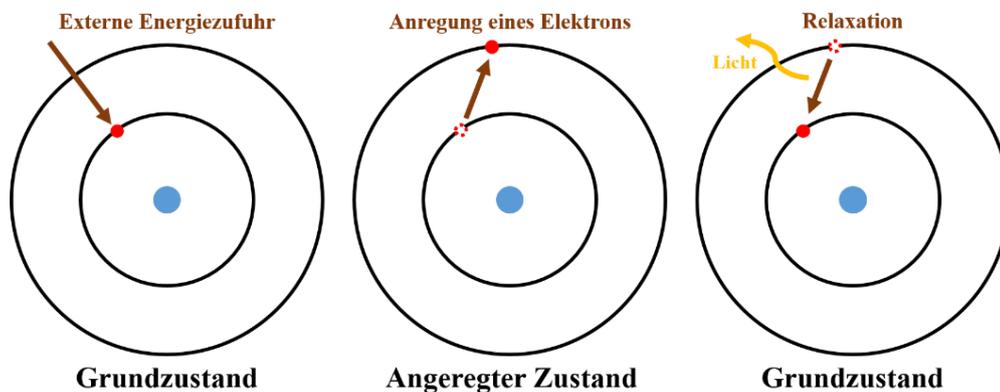
Die REM-Aufnahmen wurden mit einem JSM-6700F Elektronenmikroskop der Firma Jeol bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV angefertigt. Substratfreie Cryoaerogele wurden hierfür mit Hilfe von leitfähigen Kohlenstoffpolymerklebepads auf dem Probenträger fixiert. Bei den beschichteten Substraten wurden die Ränder zusätzlich mit Silberleitlack bestrichen, um das Ableiten der Elektronen zu ermöglichen.

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem Tecnai G2 F20 Elektronenmikroskop der Firma FEI bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV angefertigt. Cryoaerogele wurde hierzu vorsichtig mit einem Probenträger (Kupfernetz mit einem

Kohlenstofffilm; Firma Quantifoil) berührt oder abgestrichen. Für die Analyse der Nanopartikel wurde ihre Dispersionen jeweils auf den Probenträger getropft und anschließend getrocknet. Die Bearbeitung der Aufnahmen beider Techniken erfolgte mit der Software ImageJ.

### 3.4 Atomemissionsspektrometrie

Die Atomemissionsspektrometrie basiert auf der optischen Untersuchung von emittierter Strahlung aus einer angeregten Probe. Bei der hier angewendeten optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, *engl.*: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) geschieht diese Anregung mit Hilfe eines ionisierten Gases, dem sogenannten Plasma. Ein anliegendes Hochfrequenzfeld beschleunigt freiliegende Elektronen, sodass sie mit Atomrümpfen kollidieren und das Plasma somit auf Temperaturen zwischen 6.000 K und 12.000 K aufheizen. Die zu analysierende Probe wird durch die Mitte des Plasmastromes geleitet und ionisiert. Dabei werden Elektronen der Probenelemente kurzzeitig in höhere Energieniveaus angeregt oder auch komplett aus dem Atom entfernt. Dieser angeregte Zustand ist jedoch nicht langfristig stabil, sodass die Elektronen anschließend in ein energetisch niedrigeres Niveau zurückspringen. Die Energiedifferenz beider Zustände wird dabei in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Das emittierte Licht kann mit Hilfe eines Detektors erfasst werden und enthält für das jeweilige Element charakteristische Spektrallinien. Die Konzentration des jeweiligen Elements korreliert dabei mit der Intensität der Linien und kann schließlich durch eine geeignete Reihe von Kalibrationsstandards quantifiziert werden.<sup>[126]</sup> Das Anregungsprinzip im Plasma ist hierzu schematisch in Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11:** Schema der Probenanregung und anschließenden Emission bei der ICP-OES.

*Probenpräparation und Messdetails*

Die Messungen von Gold-, Platin- und Palladiumkonzentrationen wurden an einem 5110 ICP-OES der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Die dazu verwendeten Emissionswellenlängen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

**Tabelle 1:** Liste der verwendeten Emissionswellenlängen für die Analyse mittels ICP-OES.

<b>Gold</b>	<b>Platin</b>	<b>Palladium</b>
197,7 nm	177,6 nm	229,7 nm
208,2 nm	203,6 nm	340,5 nm
242,8 nm	214,4 nm	342,1 nm
267,6 nm	217,5 nm	360,9 nm

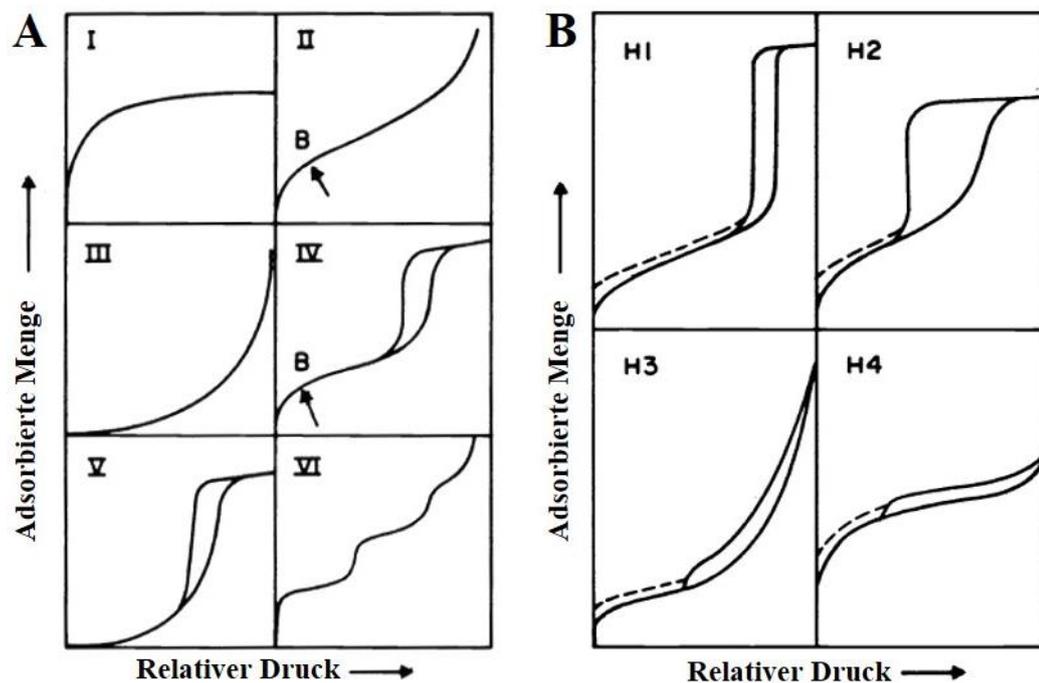
Für die Analyse der jeweils enthaltenen Edelmetallmenge wurde jede Probe in 2 mL Königswasser gelöst. Nach einem Tag wurden diese Lösungen mit Salpetersäure (4 %) auf ein Volumen von 25 mL verdünnt und anschließend mit der ICP-OES analysiert. Für die Kalibration wurde eine Reihe aus sechs Kalibrationsstandards mit definierten Konzentrationen (0 mg/L, 0,5 mg/L, 1,25 mg/L, 2,5 mg/L, 5 mg/L und 10 mg/L) unter Verwendung einer Stammlösung mit einer Konzentration von 1.000 mg/L hergestellt. Die Auswertung und grafische Darstellung der Messwerte erfolgte mit Microsoft Excel sowie Origin.

### 3.5 Physisorptionsmessung

Die Physisorptionsmessung ist eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern sowie des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung von porösen Materialien. Zu diesem Zweck wird die Probe zunächst im Vakuum ausgeheizt. Danach wird das als Adsorptiv bezeichnete Gas (z. B. Argon, Krypton, Stickstoff) an der Probe adsorbiert und anschließend wieder desorbiert. Bei unterschiedlichen Partialdrücken wird dabei nach Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtszustandes der Druck in der Probenkammer gemessen, woraus schließlich die Adsorptions- und die Desorptionsisotherme erhalten werden können. Die Oberfläche der Probe lässt sich nun über das Mehrschichtadsorptionsmodell nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Modell) berechnen. Mit Hilfe der

Dichtefunktionaltheoriemethode (DFT, *engl.*: density functional theory) werden das Porenvolumen und die Porenweitenverteilung bestimmt.<sup>[127]</sup>

Die Sorptionskurve von mesoporösen Materialien zeigt häufig eine Hysterese. Dieses Verhalten beruht darauf, dass Monolagen, Mehrschichtadsorption sowie Kapillarkondensation in den Poren auftreten können. In Abbildung 12 sind die nach IUPAC klassifizierten Sorptionskurven und Hysteresen dargestellt, aus deren charakteristischen Verläufen auf die Materialbeschaffenheit geschlossen werden kann.



**Abbildung 12:** Typische Sorptionsisothermen (A) und Hysteresen (B). Adaptiert von <sup>[128]</sup>.

### *Probenpräparation und Messdetails*

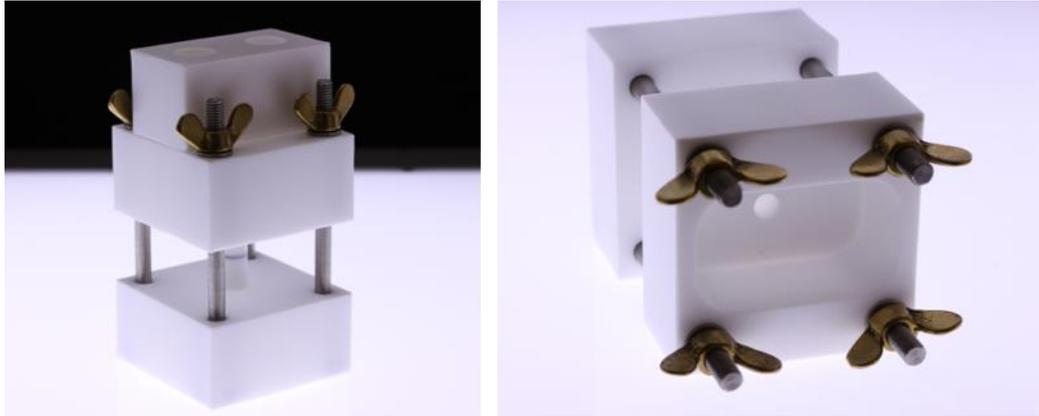
Die Physisorptionsmessungen erfolgten mit jeweils etwa 30 mg der Probe unter Verwendung von Stickstoff als Adsorptiv. Dazu wurde ein Nova 3200e Surface Area & Pore Size Analyzer der Firma Quantachrome Instruments verwendet. Die Ausheizzeit betrug jeweils 30 Minuten bei einer Temperatur von 20 °C. Die Auswertung erfolgte mit den Programmen NovaWin und Origin.

### 3.6 Cyclovoltammetrie

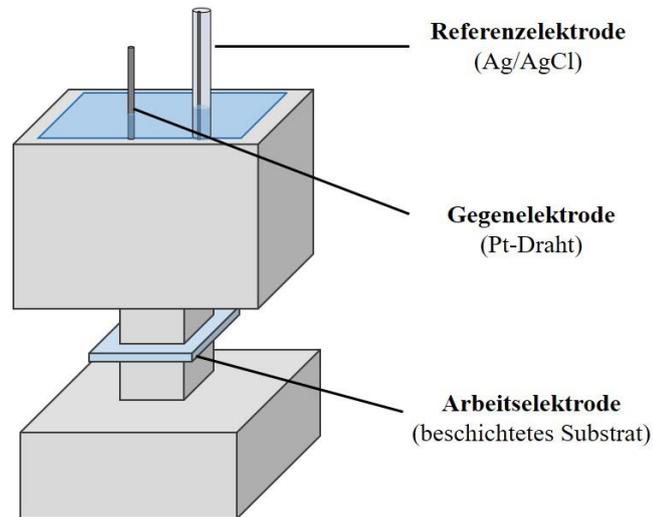
Die Cyclovoltammetrie dient zur elektrochemischen Charakterisierung eines Präparats, wodurch ein Überblick über verschiedene Elektrodenprozesse gewonnen werden kann. Zu diesem Zweck wird ein linear ansteigendes Potential mit definierter Geschwindigkeit (Scanrate) an die Arbeitselektrode angelegt, sodass ein definierter Potentialbereich bis zu einem festgelegten Endwert durchfahren wird. Nach dem Erreichen dieses Endpunktes wird das angelegte Potential wieder verringert und bis zum Ausgangspunkt zurückgefahren. Dieser dreieckförmige Spannungsverlauf verleiht der Cyclovoltammetrie auch den Namen der Dreieckspannungsmethode. Innerhalb eines solchen Zyklus werden elektroaktive Stoffe im System bei einem stoffspezifischen Potential oxidiert bzw. reduziert. Dabei wird die jeweils benötigte Stromstärke  $I$  gemessen, mit welcher die vorgegebene Spannung  $U$  aufrechterhalten wird. Durch das Auftragen der gemessenen Stromstärke gegen die angelegte Spannung wird schließlich das charakteristische Cyclovoltogramm erhalten, wodurch auftretende Stromspitzen sichtbar gemacht werden und die Charakterisierung der zugehörigen Elektrodenprozesse ermöglicht wird. Dazu gehört die Art der ablaufenden Reaktion, die Konzentration der Reaktanden oder unter Umständen die Art der elektroaktiven Spezies selbst. Die Datenaufnahme erfolgt über einen computergesteuerten Potentiostaten, der mit einer Messzelle verbunden ist, in der sich die zu untersuchende Probe und die Elektroden befinden. Prinzipiell sind Messanordnungen von zwei bis vier Elektroden möglich; in dieser Arbeit wird ausschließlich der Drei-Elektroden-Aufbau verwendet. Bei dieser Anordnung fließt der Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode und das dort gemessene, relative Potential wird anschließend in Bezug zu einer Referenzelektrode mit konstantem Gleichgewichtspotential gesetzt.<sup>[129]</sup>

#### *Probenpräparation und Messdetails*

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in dieser Arbeit mit dem Potentiostaten Autolab PGSTAT204 von der Firma Metrohm durchgeführt. Als Messraum wurde eine Zelle aus Teflon gefertigt, welche in Abbildung 13 gezeigt wird. Abbildung 14 zeigt außerdem den schematischen Versuchsaufbau.



**Abbildung 13:** Messzelle aus Teflon für einen Drei-Elektroden-Aufbau.



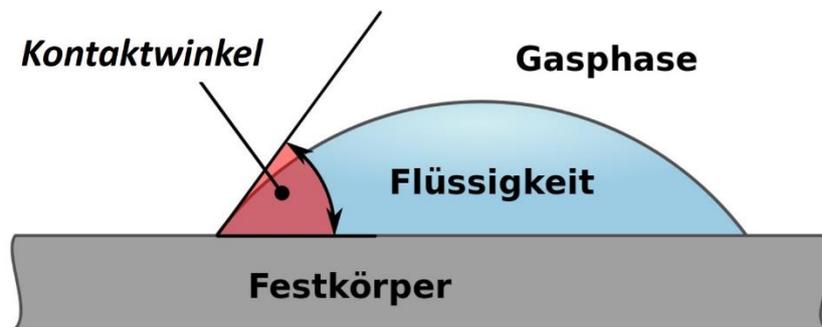
**Abbildung 14:** Schematischer Versuchsaufbau der Messzelle für die Cyclovoltammetrie.

Das zu untersuchende, beschichtete Substrat wurde am Boden der Zelle eingespannt, mittels eines O-Rings abgedichtet und diente gleichzeitig als Arbeitslektrode. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) als Referenzelektrode verwendet. Wie in Abschnitt 2.3 dargelegt wurde, führt die Verwendung von alkalischen Medien in Brennstoffzellen zu einer tendenziell höheren Effizienz. Deshalb wurde für den Elektrolyten in dieser Arbeit eine stickstoffgesättigte Kaliumhydroxidlösung (KOH, 1 M) genutzt. Damit alle Elektroden bei jeder Messung den gleichen Abstand zueinander einnehmen, wurden die Gegen- und Referenzelektrode in einem speziellen Deckel auf der Messzelle befestigt, sodass eine Anordnung in Form eines gleichseitigen Dreiecks gestaltet wurde. Zu Beginn jeder Messung wurde zunächst das sogenannte Leerlaufpotential (Open Circuit Potential) ermittelt, um zu gewährleisten, dass sich in der Messzelle ein Gleichgewicht eingestellt

hat. Dieses Potential sollte über einen Zeitraum von 60 Sekunden einen konstanten Wert annehmen. Im Anschluss erfolgte die eigentliche cyclovoltammetrische Messung, für die ein Potentialbereich zwischen -0,8 V und 1,5 V für Gold bzw. 2,5 V für Platin oder 3,0 V für Palladium mit einer Scanrate von 50 mV/s abgefahren wurde. Für die Untersuchung der katalytischen Aktivität bei der Ethanoloxidation (EOR) wurde die Cyclovoltammetrie unter den gleichen, oben angegebenen Bedingungen innerhalb eines wässrigen Elektrolyten aus KOH (1 M) durchgeführt der in diesem Fall zusätzlich mit Ethanol (1 M) gemischt wurde.

### 3.7 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel oder auch Randwinkel charakterisiert die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit. Je kleiner dieser Winkel ist, umso besser ist die Benetzung. Für die Flüssigkeit Wasser spricht man bei kleinen Kontaktwinkeln ( $\leq 20^\circ$ ) von hydrophilen Oberflächen, während Oberflächen bei Winkeln um  $90^\circ$  als hydrophob und bei noch größeren Winkeln ( $\geq 120^\circ$ ) als superhydrophob bezeichnet werden. Abbildung 15 zeigt die schematische Darstellung eines solchen Flüssigkeitstropfens auf einem festen Substrat.



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung des Kontaktwinkels eines Flüssigkeitstropfens auf einem Substrat. Adaptiert von <sup>[130]</sup>.

Der Gleichgewichtszustand, der sich auf der Oberfläche ausbildet, ist abhängig von den Oberflächenspannungen  $\gamma$  zwischen den beteiligten Phasen und dem Kontaktwinkel  $\theta$ . Dieser wird durch die Young-Gleichung (5) beschrieben:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{gl}} \quad (5)$$

$\theta$     Kontaktwinkel

$\gamma_{sg}$     Oberflächenspannung (fest - gasförmig)

$\gamma_{sl}$     Oberflächenspannung (fest - flüssig)

$\gamma_{gl}$     Oberflächenspannung (gasförmig - flüssig)

Da die Oberflächenspannung von Festkörpern in den meisten Fällen jedoch unbekannt ist, ist eine Anwendung dieser Gleichung somit nicht möglich. Um den Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat dennoch bestimmen zu können, wird eine Schattenprojektion des Tropfens erzeugt, die anschließend visuell ausgewertet wird.<sup>[131]</sup>

#### *Probenpräparation und Messdetails*

Die Fotos der Tropfenprojektion und ihre Kontaktwinkel wurden im Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover mit dem Gerät SurfTens Universal von der Firma OEG aufgenommen.

## 4 Experimenteller Teil

Dieser Teil der Arbeit geht auf die experimentellen Methoden ein, mit denen die verschiedenen Edelmetallnanopartikel zunächst synthetisiert und später konzentriert wurden. Außerdem wird die Präparation und Modifikation der Substrate beschrieben, welche für die Beschichtung mit Nanopartikeln und Gelen genutzt wurden. Im weiteren Verlauf wird auf die Cryoaerogelierung eingegangen. Dabei werden sowohl der Einfrierprozess (Gefriermittel, -zeit, -temperatur und -dauer) als auch die anknüpfende Trocknungsmethode (Gefriertrocknung, überkritisches Trocknen, Auftauen) variiert. Später wird die grundlegende Methode vorgestellt, mit der die hergestellten Beschichtungen auf ihre Beständigkeit bzw. Stabilität im wässrigen Medium getestet wurde. Und schließlich werden die elektrochemischen und -katalytischen Tests erläutert, mit denen die Beschichtungen charakterisiert wurden.

### 4.1 Synthesen von kolloidalen Edelmetallnanopartikeln

Alle kolloidalen Suspensionen von Edelmetallnanopartikeln wurden in Anlehnung an die zuvor berichtete Methode synthetisiert.<sup>[15]</sup>

#### *Goldnanopartikel*

Zur Synthese von Goldnanopartikeln wurde zunächst eine Tetrachlorgoldsäurelösung mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% hergestellt. Hiervon wurden 29 mL mit destilliertem Wasser ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) auf ein Gesamtvolumen von 500 mL aufgefüllt. Unter kontinuierlichem Rühren wurden nun 11,6 mL einer Trinatriumcitratlösung (1 Gew.-%) hinzugegeben. 30 Sekunden später wurden schließlich 5,8 mL einer eisgekühlten Natriumborhydridlösung (0,17 Gew.-%) injiziert, woraufhin die Farbe der Lösung schlagartig von gelb zu weinrot wechselte. Das resultierende Kolloid konnte lichtgeschützt unter Raumbedingungen gelagert werden.

#### *Platinnanopartikel*

Zur Synthese von Platinnanopartikeln wurde zunächst eine Hexachloroplatinsäurelösung mit einer Konzentration von 0,2 Gew.-% hergestellt. Hiervon wurden 36,2 mL mit destilliertem Wasser ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) auf ein Gesamtvolumen von 500 mL aufgefüllt. Unter kontinuierlichem Rühren wurde diese Lösung auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Anschließend wurden 11,6 mL einer

Trinatriumcitratlösung (1 Gew.-%) hinzugegeben. 30 Sekunden später wurden schließlich 5,5 mL einer eisgekühlten Natriumborhydridlösung (0,076 Gew.-%) injiziert, woraufhin die Farbe der Lösung schlagartig von gelb zu dunkelbraun wechselte. Das resultierende Kolloid konnte lichtgeschützt unter Raumbedingungen gelagert werden.

#### *Palladiumnanopartikel*

Zur Synthese von Palladiumnanopartikeln wurde zunächst Palladium(II)-chlorid (51,3 mg) mit Hilfe von 47,9  $\mu\text{L}$  konzentrierter Salzsäure (37 Gew.-%) aufgelöst und mit destilliertem Wasser (18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) auf ein Gesamtvolumen von 500 mL aufgefüllt. Unter kontinuierlichem Rühren wurde diese Lösung auf eine Temperatur von 80 °C erhitzt. Anschließend wurden 11,6 mL einer Trinatriumcitratlösung (1 Gew.-%) hinzugegeben. 30 Sekunden später wurden schließlich 5,5 mL einer eisgekühlten Natriumborhydridlösung (0,076 Gew.-%) injiziert, woraufhin die Farbe der Lösung schlagartig von gelb zu dunkelbraun wechselte. Das resultierende Kolloid konnte lichtgeschützt unter Raumbedingungen gelagert werden.

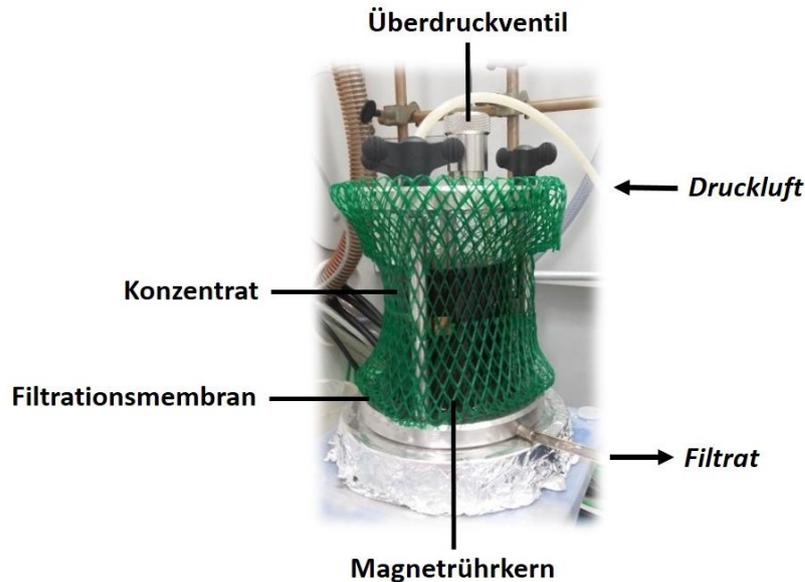
## **4.2 Techniken zum Konzentrieren von kolloidalen Suspensionen**

Da die Konzentration der Edelmetallnanopartikel nach ihrer Synthese für die Cryoaerogelierung nicht ausreichend hoch ist, müssen sie zunächst konzentriert werden. In einem ersten Schritt wird das Kolloid mittels Ultrafiltration und in einem zweiten Schritt mit Hilfe von Zentrifugenfiltern weiter konzentriert.

### **4.2.1 Ultrafiltration**

Bei dieser Technik wird die Nanopartikeldispersion in eine abgedichtete und lösungsmittelbeständige Ultrafiltrationszelle (UFZ; Firma Merck Millipore) gefüllt, an deren Boden eine Polyethersulfonmembran (10 kDa; Firma Sartorius Stedim) eingebaut ist. Eine Fotografie dieser Anlage wird in Abbildung 16 gezeigt. Unter kontinuierlichem Rühren wird während des Betriebs ein konstanter Druck von etwa 5 bar an die Zelle angelegt. Dabei wird das Wasser inklusive der gelösten Verunreinigungen (z.B. nicht reagierte Edukte aus der Synthese) durch die Membran gepresst. Die Nanopartikel verbleiben dabei in der Zelle, werden mit fortschreitender Betriebszeit konzentriert und können nach Erreichen des Zielvolumens geborgen werden. Das Volumen der

Nanopartikeldispersion kann auf diese Weise von den ursprünglichen 500 mL auf etwa 35-50 mL verringert werden.



**Abbildung 16:** Ultrafiltrationszelle.

#### 4.2.2 Zentrifugation mit Filtrationseinsatz

Im Anschluss an die Ultrafiltration wurde die resultierende Nanopartikeldispersion durch Zentrifugation noch weiter konzentriert. Dazu wird die Dispersion in spezielle Zentrifugenröhrchen mit eingebautem Filtereinsatz (Amicon Ultra-15; 10 kDa; Firma Merck Millipore) gefüllt. Diese werden in Abbildung 17 präsentiert.



**Abbildung 17:** Zentrifugenröhrchen mit Filtrationseinsatz.

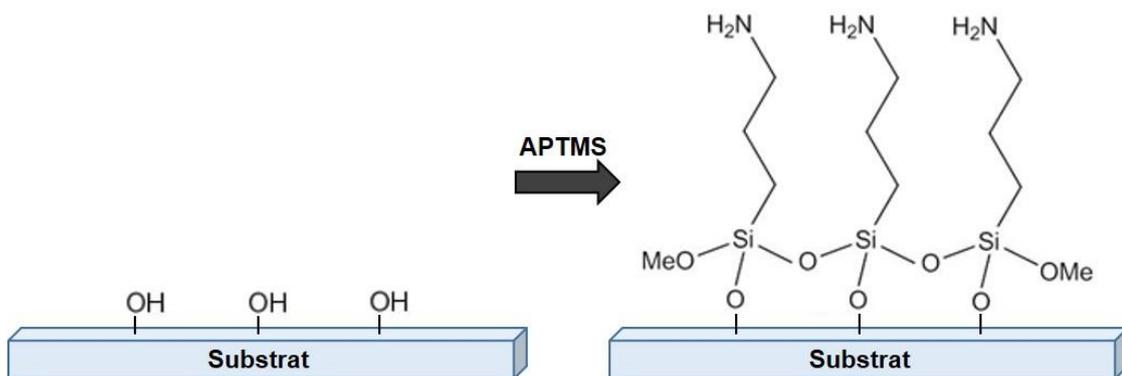
Durch Zentrifugation der Dispersionen bei 4000 rcf für jeweils fünf bis acht Minuten wurden diese schrittweise auf ein Endvolumen von ca. 0,25 mL reduziert. Im Anschluss daran wurden die Dispersionen dreifach gewaschen, um enthaltene Verunreinigungen zu entfernen. Zu diesem Zweck wurden die Suspensionen jedes Mal in 5 mL destilliertem Wasser aufgenommen und unter Verwendung des Zentrifugenfilters wieder auf ca. 0,25 mL eingengt. Die gewaschenen, stark konzentrierten Kolloide sind für etwa einen Tag stabil.

### 4.3 Substratvorbereitung und Auftragen von Nanopartikeln

Für die Substrate wurde elektrisch leitfähiges, mit Indiumzinnoxid (ITO, *engl.*: indium tin oxide) beschichtetes Glas gewählt und in Stücke mit einer Kantenlänge von  $1,5\text{ cm} \cdot 1,0\text{ cm}$  geschnitten. Neben diesen unbehandelten Substraten wurden darüber hinaus Substrate mit einer modifizierten Oberfläche verwendet, welche später für eine qualitativ bessere Beschichtung sorgen sollen.

Hierzu wurde die Oberfläche der Glassubstrate in einem ersten Schritt aktiviert und in eine Mischung aus 40 mL destilliertem Wasser, 8 mL Wasserstoffperoxid (30 %) und 8 mL Ammoniumhydroxidlösung (25 Gew.-%) getaucht. Die Lösung wurde dabei unter ständigem Rühren für 30 Minuten auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurden die aktivierten Substrate zunächst mit destilliertem Wasser und danach mit Isopropanol gespült und schließlich mit Druckluft getrocknet.

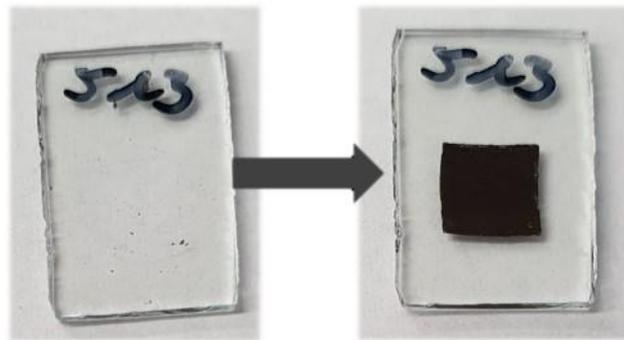
In einem zweiten Schritt wurden die aktivierten Substrate mit (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan (APTMS) modifiziert. Dafür wurden sie in eine Lösung aus 0,15 mL APTMS in 60 mL Toluol getaucht und unter kontinuierlichem Rühren für zwei Stunden auf  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die modifizierten Substrate wurden danach mit frischem Toluol gespült und mit Druckluft getrocknet. Ein Schema der modifizierten Oberfläche ist in Abbildung 18 dargestellt.



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung zur Modifizierung der Substratoberfläche mit APTMS. Links: unmodifiziert. Rechts: mit APTMS funktionalisiert.

Unabhängig von der Oberflächenmodifizierung wurden alle verwendeten Substrate mit Hilfe von Klebeband präpariert, um eine konkrete Fläche zu definieren, welche später beschichtet werden soll. Dazu wurden die Substrate so abgeklebt, dass in ihrer Mitte eine quadratische Fläche mit einer Kantenlänge von  $0,5\text{ cm}$  frei blieb. Für ihre anschließende Beschichtung wurde die zuvor präparierte Nanopartikeldispersion nun

auf diese Fläche aufgetragen und gleichmäßig verteilt. Das aufgetragene Volumen wurde dabei im Bereich zwischen 250  $\mu\text{L}$  und 1  $\mu\text{L}$  variiert. Je nach Art der gewünschten Beschichtung wurde die aufgetragene Partikeldispersion danach eingefroren und/oder getrocknet (siehe Abschnitt 4.4 & Abschnitt 4.5). Nach Fertigstellung konnte die Klebebandmaske durch einfaches Abziehen entfernt werden, sodass lediglich die Edelmetallbeschichtung auf dem Substrat zurückblieb. Ein Beispiel hierfür wird in Abbildung 19 vorgestellt.



**Abbildung 19:** Beispiel für die Beschichtung eines mit APTMS modifizierten Glassubstrats.

#### 4.4 Einfrieren von hochkonzentrierten Nanopartikeldispersionen

Für die Herstellung von Gelnetzwerken aus Edelmetallnanopartikeln wurde in dieser Arbeit die Cryoaerogelierung als grundlegende Technik verwendet. In der Standardversion dieser Methode wird die hochkonzentrierte Nanopartikeldispersion im ersten Schritt durch Eintauchen oder Injizieren in ein tiefkaltes Gefriermedium (flüssiger Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) schockgefroren. Die darauffolgende Trocknung (zweiter Schritt) wird in Abschnitt 4.5 dargelegt.

Im Laufe des Projekts wurden zum einen mit Nanopartikeldispersionen beschichtete Glassubstrate (siehe Abschnitt 4.3) durch Eintauchen in das Gefriermedium eingefroren, um somit quasizweidimensionale, dünne Filme herzustellen. Zum anderen wurden substratfreie, selbsttragende Monolithen mit einer dreidimensionalen Gestalt hergestellt, indem jeweils 50  $\mu\text{L}$  der hochkonzentrierten Nanopartikeldispersion mit einer Eppendorfpipette stoßartig in ein Schnappdeckelgläschen injiziert wurden, welches mit dem Gefriermedium gefüllt und von außen gekühlt wurde. Die Dauer der Kühlung betrug jeweils 10 Minuten auf welche im direkten Anschluss der Trocknungsschritt erfolgte.

Neben dieser typischen Variante wurden darüber hinaus verschiedene Parameter während des Gefrierprozesses verändert, um die Struktur des sich bildenden Eistemplats zu steuern und somit Einfluss auf die Struktur und Stabilität der resultierenden Gele zu nehmen.

Zunächst wurde die Dauer der Tiefkühlung variiert. Hierzu wurden Proben für verschiedene Zeiträume zwischen 10 Minuten und 72 Stunden innerhalb des Gefriermediums bei der Temperatur gelagert, mit der sie eingefroren wurden. Darüber hinaus wurden vergleichbare Proben für dieselben Zeiten auch bei einer anderen, höheren Temperatur gefroren gehalten. Dazu wurden die Proben aus dem Gefriermedium genommen und innerhalb eines Gefrierschranks bei  $-20\text{ °C}$  luftgekühlt.

Außer der Gefrierdauer wurde auch der Einfluss durch das Gefriermedium untersucht. Um die Gefriergeschwindigkeit weiter zu erhöhen, wurden dazu verschiedene organische Lösemittel als Gefriermedium getestet. Diese wurden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff bis zu dem Punkt heruntergekühlt, an dem Teile des Lösemittels erstarrten und nicht sofort wieder schmolzen. Dies entsprach einer Mischung aus erstarrtem und flüssigen Lösemittel bei einer Temperatur, die dem Gefrierpunkt des Lösemittels entspricht. Im Details wurden neben dem herkömmlichen Flüssigstickstoff (bei  $-196\text{ °C}$ ) auch *n*-Hexan (bei  $-94\text{ °C}$ ), Toluol (bei  $-95\text{ °C}$ ), *n*-Pentan (bei  $-131\text{ °C}$ ) sowie Isopentan (bei  $-160\text{ °C}$ ) verwendet. Außerdem wurden vergleichbare Proben auch innerhalb eines Gefrierschranks (bei  $-20\text{ °C}$ ) an Luft eingefroren, um somit den Einfluss einer erheblich langsameren Kühlung zu untersuchen.

Zusätzlich zum Gefriermedium wurde auch durch eine veränderte Gefriertemperatur (bei gleichbleibendem Medium) ein Einfluss auf die Gefriergeschwindigkeit genommen. So wurde in diesem Zusammenhang Isopentan als Gefriermedium gewählt und dieses jeweils auf eine Temperatur von  $-160\text{ °C}$ ,  $-100\text{ °C}$ ,  $-50\text{ °C}$  und  $-10\text{ °C}$  gekühlt, bevor die hochkonzentrierten Nanopartikeldispersion innerhalb dessen schockgefroren wurden.

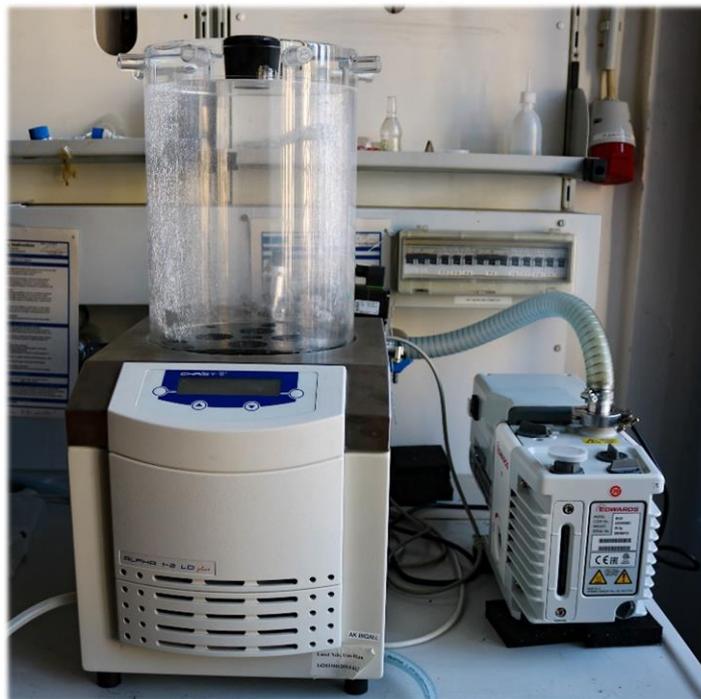
Um den Vergleich zu nicht cryoaerogelierten Beschichtungen aufzuzeigen, wurden darüber hinaus Filme aus Edelmetallnanopartikeln auf Substraten hergestellt, die vor dem Trocknen nicht eingefroren wurden.

## 4.5 Trocknungsmethoden

In der vorliegenden Doktorarbeit wurden verschiedene Trocknungsmethoden angewendet, mit denen die gefrorenen und nichtgefrorenen Kolloide behandelt wurden.

### 4.5.1 Gefriertrocknen

Zur Herstellung von Aerogelmaterialien wird das eingefrorene Kolloid in der Standardversion der Cryoaerogelierung gefriergetrocknet. Die tiefgekühlten Proben wurden hierzu aus dem Gefriermedium genommen und in eine Gefriertrocknungsanlage mit vorgekühltem Eiskondensator (-55 °C) überführt, an welche sofort ein stark verminderter Druck von 0,04 mbar angelegt wurde. Um sicherzustellen, dass das Eistemplatt vollständig sublimiert war, wurde dieser Prozess über einen Zeitraum von etwa 18 Stunden durchgeführt. Hierzu wurde in der Arbeit eine Alpha 1-2 LD<sub>plus</sub> Gefriertrocknungsanlage der Firma Christ verwendet, der in Abbildung 20 gezeigt ist.



**Abbildung 20:** Alpha 1-2 LD<sub>plus</sub> Gefriertrocknungsanlage.

Nach Abschluss der Gefriertrocknung konnte das Gerät vorsichtig belüftet werden, um die getrockneten Proben zu entnehmen. Diese konnten unter atmosphärischen Standardbedingungen gelagert werden.

### 4.5.2 Lufttrocknen

Neben der Gefriertrocknung wurden Proben auch unter atmosphärischen Standardbedingungen bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Durch das vollständige Schmelzen und Verdunsten des Eises aus dem gefrorenen Kolloid sollten auf diese Weise Xerogelmaterialien geschaffen werden. Auf der anderen Seite wurden Kolloide getrocknet, die zuvor nicht eingefroren wurden, um somit dichtgepackte Nanopartikel ohne Überstruktur zu kreieren. Die eingefrorenen Kolloide wurde hierfür aus dem Gefriermedium genommen und genauso wie die nichteingefrorenen Proben für 24 Stunden an Luft getrocknet.

### 4.5.3 Auftauen

Anstatt schockgefrorene Nanopartikelsuspensionen vollständig zu trocknen, wurden diese auch aufgetaut, um das Eistemplat wieder in den flüssigen Zustand zu überführen. Damit sollte geprüft werden, ob auf diese Weise Hydrogelmaterialien geschaffen werden können, die vergleichbare Strukturen aufweisen wie die gefriergetrockneten Aerogele. Gefrorene Kolloide wurden hierzu aus dem Gefriermedium genommen und in ein mit kaltem Wasser (5 °C) gefülltes Schnappdeckelgläschen überführt und verschlossen. Für ein möglichst vorsichtiges Auftauen wurden die Proben zunächst über Nacht im Kühlschrank (bei 5 °C) gelagert. Anschließend wurden die Proben aus dem Kühlschrank genommen und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

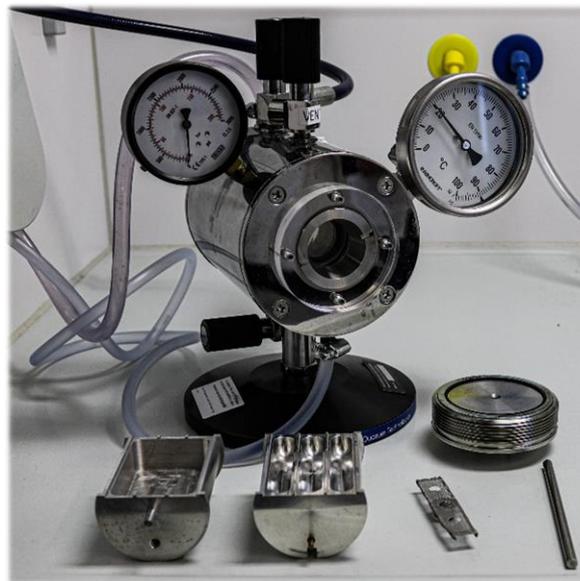
### 4.5.4 Überkritisches Trocknen

Um die resultierende Struktur der möglichen Hydrogelnetze nach dem Auftauen mittels Rasterelektronenmikroskopie untersuchen zu können, wurden diese außerdem überkritisch getrocknet. Durch diese Methode wird die Porenflüssigkeit auf schonende Weise und ohne das Auftreten von destruktiven Kapillarkräften entfernt, sodass das Netzwerk im Idealfall unberührt in den trockenen Zustand überführt wird.

Vor dem überkritischen Trocknen musste jedoch zunächst die Porenflüssigkeit (Wasser) ausgetauscht werden. Die zu trocknenden Proben wurden zu diesem Zweck nach dem Einfrieren direkt in -20 °C kaltes Aceton platziert. Analog zum Auftauprozess aus Abschnitt 4.5.3 wurden diese Proben nun verschlossen über Nacht im Kühlschrank bei 5 °C gelagert und am nächsten Tag herausgenommen. Anschließend wurden sie für drei

Tage bei Raumtemperatur gelagert, wobei das Aceton täglich vorsichtig durch frisches, wasserfreies Aceton ausgetauscht wurde.

Die aufgetauten und gewaschenen Proben wurden schließlich überkritisch getrocknet. Dazu wurde in dieser Arbeit ein E3100 Critical Point Dryer von der Firma Quorum Technologies verwendet, der in Abbildung 21 abgebildet ist.



**Abbildung 21:** E3100 Critical Point Dryer.

Innerhalb der Trocknerkammer wurde das Aceton durch Spülen mit flüssigem Kohlenstoffdioxid vollständig ausgewaschen und die Proben wurden über Nacht darin gelagert. Am nächsten Tag wurde das Gerät mit frischem, flüssigen CO<sub>2</sub> gespült, welches durch Aufheizen mit einem Wasserbadzirkulator später in den überkritischen Zustand (über 31,1 °C sowie 73,9 bar) gebracht wurde. Nach einer Zeit von fünf Minuten wurde die Vorrichtung behutsam entlüftet, sodass die Probenkammer mit Luft ausgetauscht wurde. Nach Erreichen des Umgebungsdrucks wurde die Temperatur wieder auf Raumtemperatur gesenkt. Die getrockneten Proben konnten nun geborgen und unter atmosphärischen Standardbedingungen gelagert werden.

#### **4.6 Test zur Stabilität in nasschemischer Atmosphäre**

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Anwendung von Beschichtungen aus Edelmetallnanopartikeln und -Gelen im Bereich der Elektrokatalyse. Da diese Untersuchungen in wässrigen Elektrolytlösungen durchgeführt wurden, sollte zunächst die grundlegende (Haftungs-)Stabilität der hergestellten Beschichtungen in

nasschemischer Umgebung getestet werden. Ausgewählte Beschichtungen wurden hierfür vorsichtig in destilliertes Wasser eingetaucht und dort für 30 Minuten bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden die Proben herausgenommen und unter atmosphärischen Standardbedingungen über Nacht getrocknet. Die verbliebene, anhaftende Edelmetallmenge wurde nun mit Hilfe von Königswasser aufgelöst und via ICP-OES quantifiziert (siehe Abschnitt 3.4).

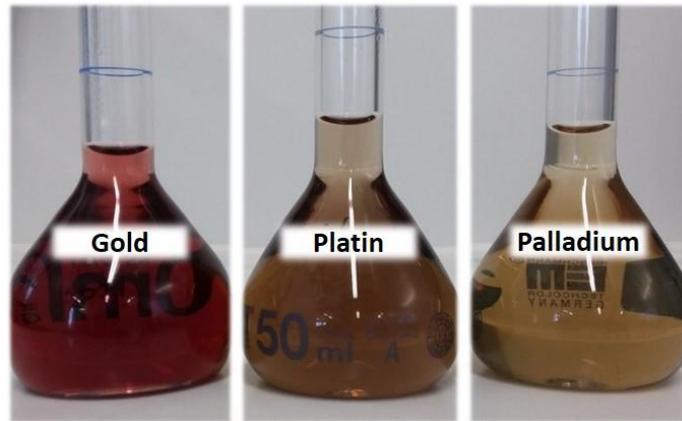
## 5 Auswertung und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und ausführlich erläutert. Zunächst werden die synthetisierten Edelmetallnanopartikel charakterisiert, welche als Grundlage für alle hergestellten Gele und Beschichtungen dienen. Bezüglich der Beschichtungsqualität wird anschließend auf die erreichten Ergebnisse durch die Modifikation der Substrate und die Kontrolle über die aufgetragene Nanopartikelmenge eingegangen. Ein Großteil dieses Kapitels befasst sich außerdem mit der Kontrolle über verschiedene Gefrierparameter und die dadurch gewonnene Möglichkeit, Cryoaerogelnetzwerke mit gezielt einstellbarer, struktureller Vielfalt und verbesserter Stabilität herzustellen. Dabei stehen insbesondere die Gefrierdauer, das Gefriermedium und die Gefriertemperatur im Fokus. Im Weiteren werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Edelmetallbeschichtungen präsentiert und ihre Aktivität bei der elektrokatalytischen Oxidation von Ethanol diskutiert. Zuletzt werden darüber hinaus die sogenannten Cryohydrogele als neue Materialklasse eingeführt, die hier erstmals durch einfaches Auftauen der gefrorenen Kolloide erhalten werden und später mit den analogen, durch Gefriertrocknung gewonnenen Cryoaerogelen verglichen werden.

### 5.1 Charakterisierung der synthetisierten Edelmetallnanopartikel

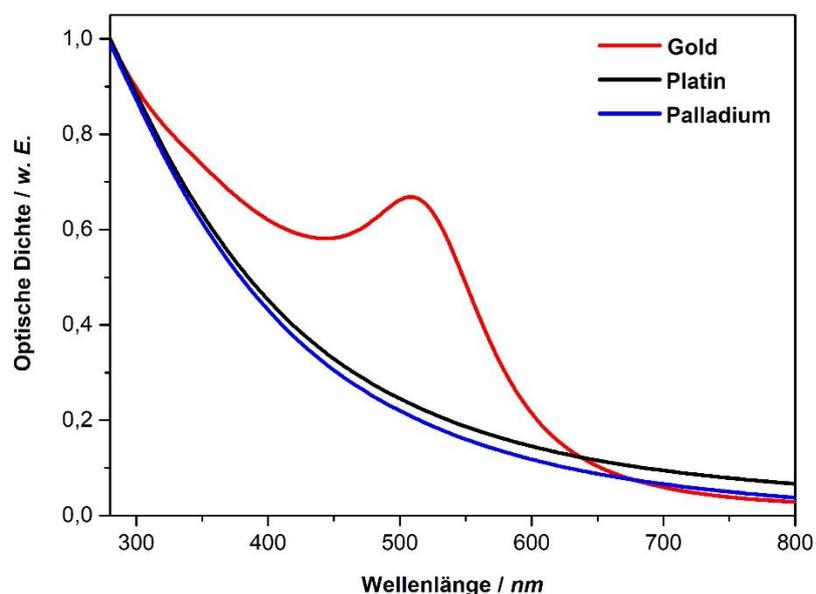
Als grundlegende Bausteine, die später für die Herstellung der porösen Gelnetzwerke genutzt wurden, dienten verschiedene Edelmetallnanopartikel. Im Rahmen der hier angefertigten Fundamentalstudie mit Blick auf eine potentiell breite Übertragbarkeit auf alle oberflächenaktiven (Elektro-)Katalysatoren wurden möglichst unspezifische, monometallische Partikelsysteme aus Gold, Platin und Palladium gewählt. Diese Elemente besitzen gute elektrochemische und –katalytische Eigenschaften und die entsprechenden Nanopartikelsysteme sind einfach und kontrolliert herzustellen.

Die Partikel wurden dabei jeweils (wie in Abschnitt 4.1 beschrieben) durch schlagartige Reduktion des entsprechenden Metallsalzes in wässriger Lösung synthetisiert, um somit möglichst kleine Nanopartikel mit einer schmalen Größenverteilung zu erhalten. Fotografien der so erhaltenen und mit Citratliganden stabilisierten Partikeldispersionen befinden sich in Abbildung 22.



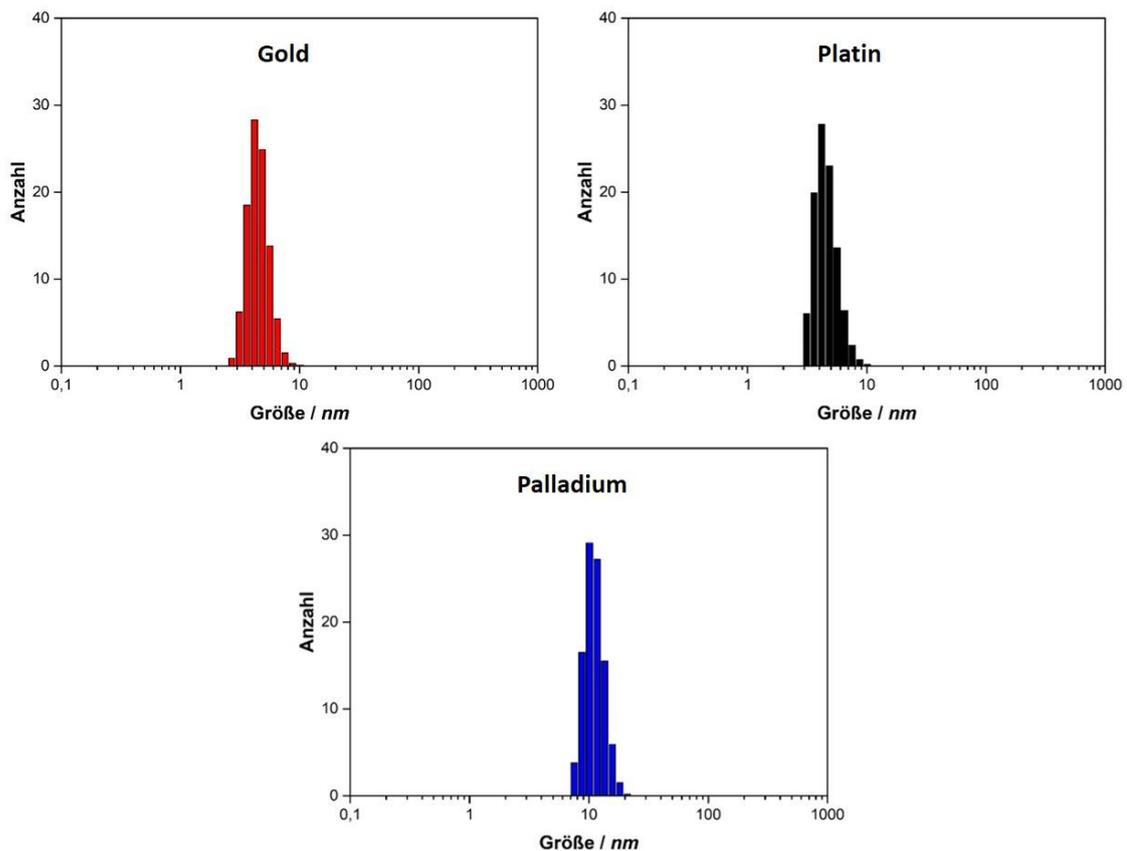
**Abbildung 22:** Dispersionen der synthetisierten Edelmetallnanopartikel.

Im Anschluss an die Synthese wurde eine grundlegende Charakterisierung der Partikel durchgeführt. Dabei wurden mit Hilfe der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie zunächst Extinktionsspektren aufgenommen, welche in Abbildung 23 gezeigt sind. Die untersuchten Goldnanopartikel weisen dabei ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 510 nm auf, welche auf die Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen zurückzuführen ist und die rote Farbe des Kolloides bewirkt. Im Gegensatz dazu besitzen die kolloidalen Lösungen von Platin und Palladium keine lokalisierten Oberflächenplasmonen im sichtbaren Bereich des Lichts. Stattdessen zeigen sie eine starke Absorption im ultravioletten Bereich des Lichts, die mit steigender Wellenlänge fortschreitend abnimmt und so zu einer bräunlichen Färbung der Lösung führt.



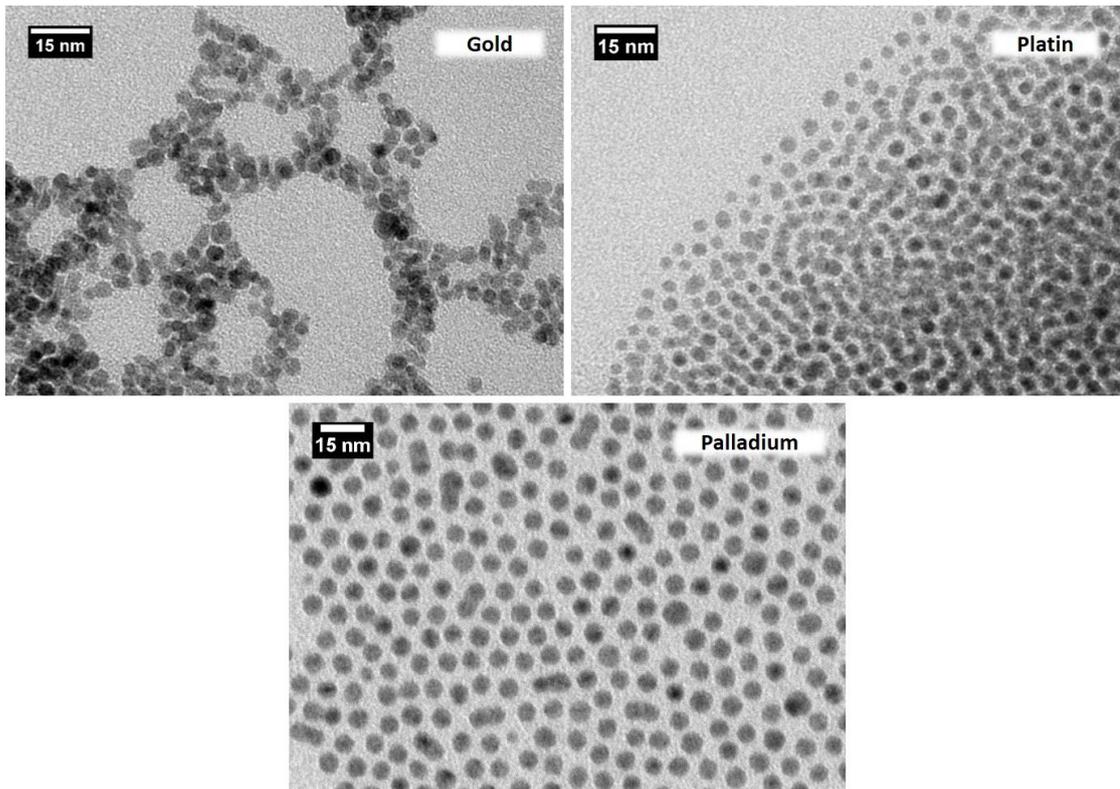
**Abbildung 23:** Extinktionsspektren der synthetisierten Edelmetallnanopartikel.

Neben dieser optischen Charakterisierung der Nanopartikel wurden außerdem ihre Teilchengrößen mittels DLS bestimmt. Die resultierenden Größenverteilungen sind in Abbildung 24 dargestellt. Dabei ergab sich für Gold ein mittlerer hydrodynamischer Partikeldurchmesser von  $4,6 \pm 1,2$  nm, für Platin ein Durchmesser von  $4,6 \pm 0,4$  nm sowie für Palladium ein Teilchendurchmesser von  $11,2 \pm 1,2$  nm.



**Abbildung 24:** Mit DLS ermittelte Größenverteilungen der synthetisierten Edelmetallnanopartikel.

Mit Hilfe der DLS wird allerdings lediglich der hydrodynamische Durchmesser der Partikel ermittelt, welche in der Lösung von einer Hydrathülle umgeben sind. Die Partikelgrößen werden mit dieser Methode also tendenziell zu groß angegeben. Aus diesem Grund wurden ergänzend hierzu elektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel angefertigt, um die Partikelgrößen auch über diese Bilder auszumessen. Beispielhafte Übersichtsaufnahmen, die mittels TEM generiert wurden, sind in Abbildung 25 präsentiert.



**Abbildung 25:** TEM-Aufnahmen der synthetisierten Edelmetallnanopartikel.

Auch in diesen Aufnahmen zeigt sich, dass die Nanopartikel eine vergleichsweise schmale Größenverteilung besitzen. Die Partikeldurchmesser, die mit diesen Bildern ermittelt wurden, betragen  $4,5 \pm 1,4$  nm für Gold,  $4,4 \pm 0,8$  nm für Platin und  $9,3 \pm 1,1$  nm für Palladium. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass alle hergestellten Partikel eine quasisphärische Form aufweisen.

Die charakterisierten Edelmetallpartikel wurden im Anschluss für die Herstellung von Gelnetzwerken verwendet. Wie bereits in Abschnitt 2.5.2 erwähnt wurde, muss die Konzentration der Partikel einen Mindestwert von 0,1 Vol.-% überschreiten, um für eine ausreichende, mechanische Stabilität des resultierenden Gels zu sorgen. Da die Stabilität durch höhere Konzentration weiter gesteigert wird, wurden die synthetisierten Kolloide deshalb so hoch konzentriert wie es die Filtrationsmethoden ermöglichten. Mittels Ultrafiltration und anschließender Zentrifugationsfilterung (siehe Abschnitt 4.2) wurden somit kolloidale Suspension mit einer Konzentration von ca. 41 g/L für Gold, ca. 67 g/L für Platin sowie ca. 69 g/L für Palladium erhalten (Abbildung 26). Die Quantifizierung der Konzentration erfolgte mittels ICP-OES.



**Abbildung 26:** Hochkonzentrierte Edelmetallkolloide.

## 5.2 Herstellung von Cryoaerogelen

### 5.2.1 Freistehende Cryoaerogele

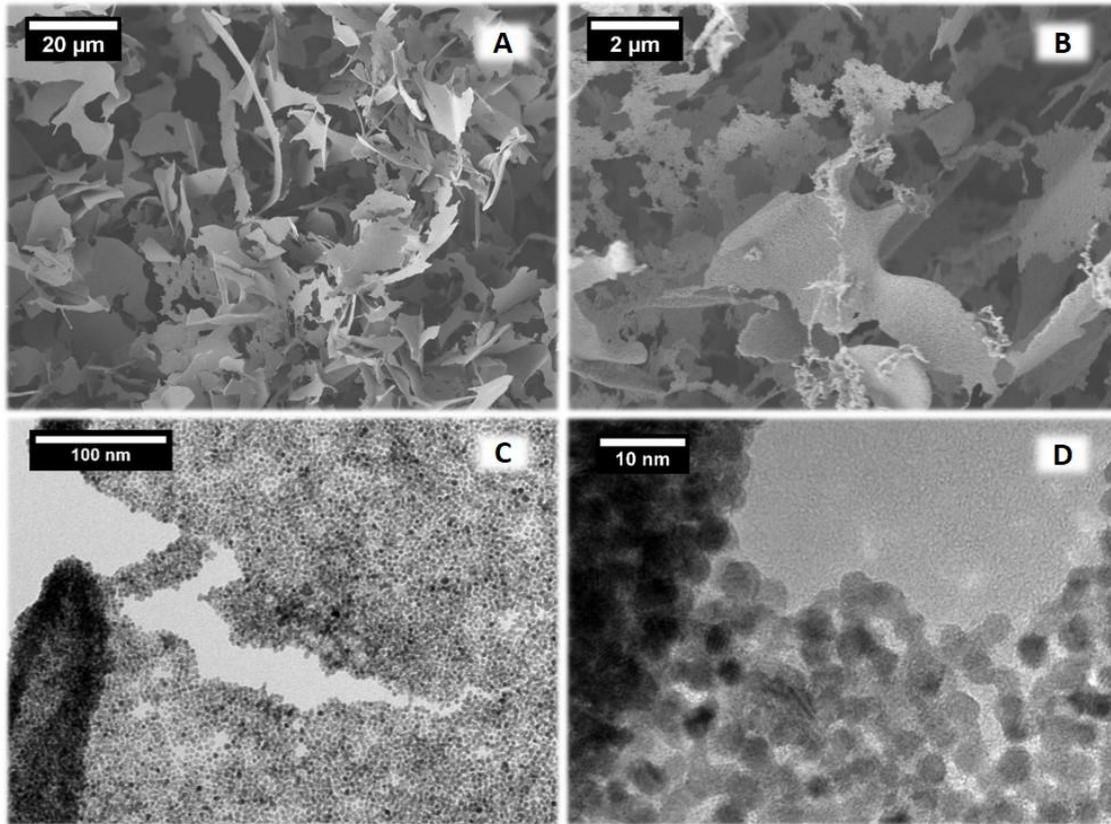
Aus den hochkonzentrierten, kolloidalen Suspensionen wurden schließlich Cryoaerogelmaterialien hergestellt. Zunächst wurden selbsttragende, dreidimensionale Monolithen nach dem bekannten Standardverfahren<sup>[15]</sup> der Cryoaerogelierung (siehe Abschnitt 4.4 und 4.5) durch Einfrieren der Kolloide mit flüssigem Stickstoff und anschließender Gefriertrocknung erhalten. Fotos dieser Materialien sind in Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 27:** Selbsttragende, monolithische Edelmetallnanoaerogele.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie konnten die mikro- und nanoskopische Strukturen dieser Materialien betrachtet werden. Entsprechende Übersichtsaufnahmen für ein beispielhaftes Cryoaerogel aus Platin sind in Abbildung 28 gezeigt. Aus den REM-Aufnahmen lässt sich ein blattartiges Netzwerk erkennen, welches eine hohe Oberfläche sowie ein offenporiges System aus Makro- bzw. Mesoporen besitzt. Wird das Gelnetzwerk darüber hinaus mittels TEM auf nanoskopischer Ebene betrachtet, so ist deutlich zu erkennen, dass das makroskopische Netzwerk aus dünnen „Blättern“ gebildet wird, welche wiederum aus vielen kleinen Nanoteilchen bestehen, die sich

miteinander zu einer dünnen, schichtartigen Struktur verknüpft haben. Der entsprechende Mechanismus, der zur Ausbildung solcher Cryoaerogelnetzwerke führt, wurde bereits in Abschnitt 2.5.2 erläutert.



**Abbildung 28:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines freistehenden Cryoaerogels aus Platin. A-B) REM-Aufnahmen, C-D) TEM-Aufnahmen.

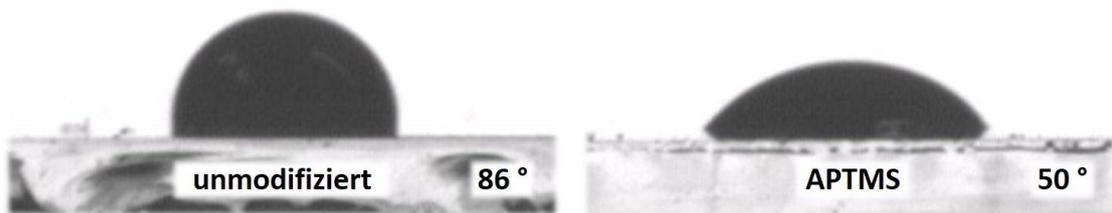
### 5.2.2 Beschichtungen aus Cryoaerogelen

Da ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit auf der Untersuchung der elektrokatalytischen Anwendung von Edelmetallnanoaerogelen lag, bestand zunächst ein wesentliches Ziel in der Herstellung dafür geeigneter Elektrodenbeschichtungen aus diesen Stoffen. Als Substrate wurde hierzu Glasträger gewählt, die mit einer elektrisch leitfähigen Schicht aus ITO versehen waren.

Während der ersten Präparationsversuche zeigte sich jedoch, dass die Tropfen der konzentrierten Kolloide eine hohe Oberflächenspannung auf den ITO-Glassubstraten zeigen, welche möglicherweise auf die hohe Rauigkeit der Oberfläche zurückzuführen ist. Dies führte dazu, dass sich der Tropfen nur sehr schwer und nicht gleichmäßig auf der zu beschichtenden Fläche verteilen ließ. Oftmals zog sich der Tropfen sogar wieder

in der Mitte zusammen. Die daraus hervorgehenden Beschichtungen platzten größtenteils nach oder bereits während der Gefriertrocknung vom Substrat ab und zerfielen teilweise. Aus diesem Grund wurde im Folgenden versucht, die Benetzbarkeit des Substrates zu optimieren und die Auftragung sowie Anhaftung des Kolloids zu verbessern.

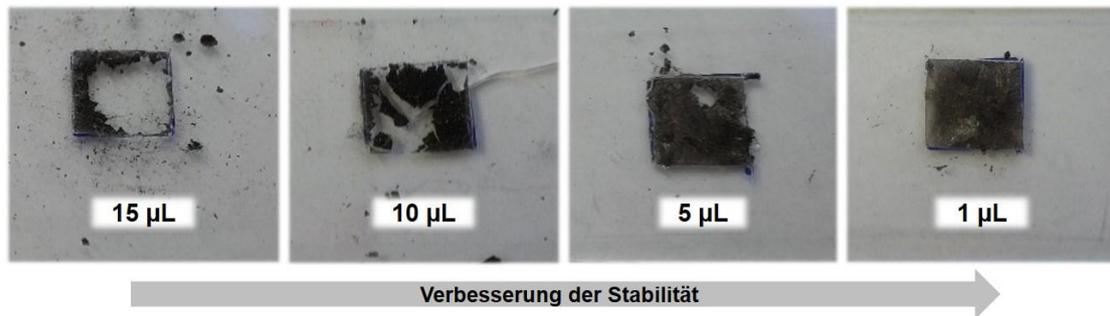
Hierzu wurde die ITO-Glasoberfläche durch eine Silanisierungsreaktion mit einer monomolekularen Schicht aus APTMS-Molekülen modifiziert (siehe Abschnitt 4.3). Durch die Veränderung der Oberflächenchemie des Substrates und das Einführen der Aminogruppen sollte auf diese Weise zum einen der Kontaktwinkel der aufgetragenen Flüssigkeit gesenkt und zum anderen die Anbindung der citratgeschützten Edelmetallpartikel gestärkt werden. Um die daraus resultierende Benetzbarkeit zu überprüfen, wurden vor und nach der Präparation mit APTMS Kontaktwinkelmessungen des Platinkolloids auf dem Substrat durchgeführt. Die in Abbildung 29 präsentierten Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigen schließlich, dass der Kolloidtropfen auf einer APTMS-modifizierten Oberfläche einen wesentlich kleineren Kontaktwinkel ausbildet und die Benetzbarkeit des Substrates somit verbessert wird.



**Abbildung 29:** Schattenprojektion und Kontaktwinkel von Tropfen eines hochkonzentrierten Platinkolloids auf unmodifizierten (links) und mit APTMS modifizierten ITO-Glasoberflächen (rechts).

Infolgedessen wurde auch die Auftragung bzw. Verteilung der Partikeldispersion auf dem Substrat deutlich vereinfacht, wodurch letztlich dünne Filme der Partikel generiert werden konnten. Durch die bessere Benetzbarkeit wurde außerdem die Möglichkeit geboten, geringere Volumina der Kolloide aufzutragen. Da bei ausreichend großer Konzentration des Kolloids die äußere Form des resultierenden Aerogels die des eingefrorenen Kolloids widerspiegelt, werden somit auch vermutlich dünnere Beschichtungen der Aerogele erhalten. In diesem Zusammenhang zeigt Abbildung 30

eine Auswahl von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die mit unterschiedlichen Volumina der Partikeldispersion auf einer gleich großen Oberfläche hergestellt wurden.

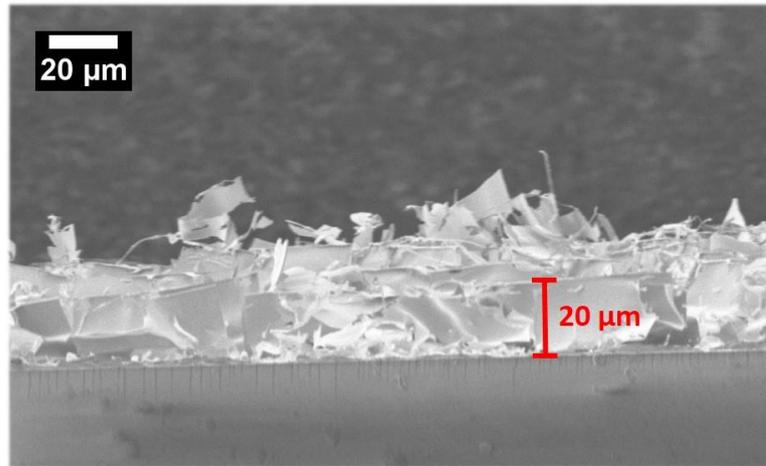


**Abbildung 30:** Abhängigkeit der Stabilität resultierender Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin vom eingesetzten Volumen der Nanopartikeldispersion.

Hier zeigte sich, dass sich die Stabilitäten der resultierenden Cryoaerogelbeschichtungen mit sinkendem eingesetzten Partikelvolumen kontinuierlich verbesserten. Bei höheren Volumina löste sich die Beschichtung vermehrt vom Substrat ab. Diese Zerstörung wird letztlich auf die ansteigende Schichtdicke zurückgeführt. So ist bei einem aufgetragenen Volumen von 15 µL beispielsweise deutlich zu erkennen, dass sich die Beschichtung vorwiegend in der Mitte ablöste, wo sich in Folge der Wölbung des Tropfens auch die dickste Stelle der Beschichtung befand.

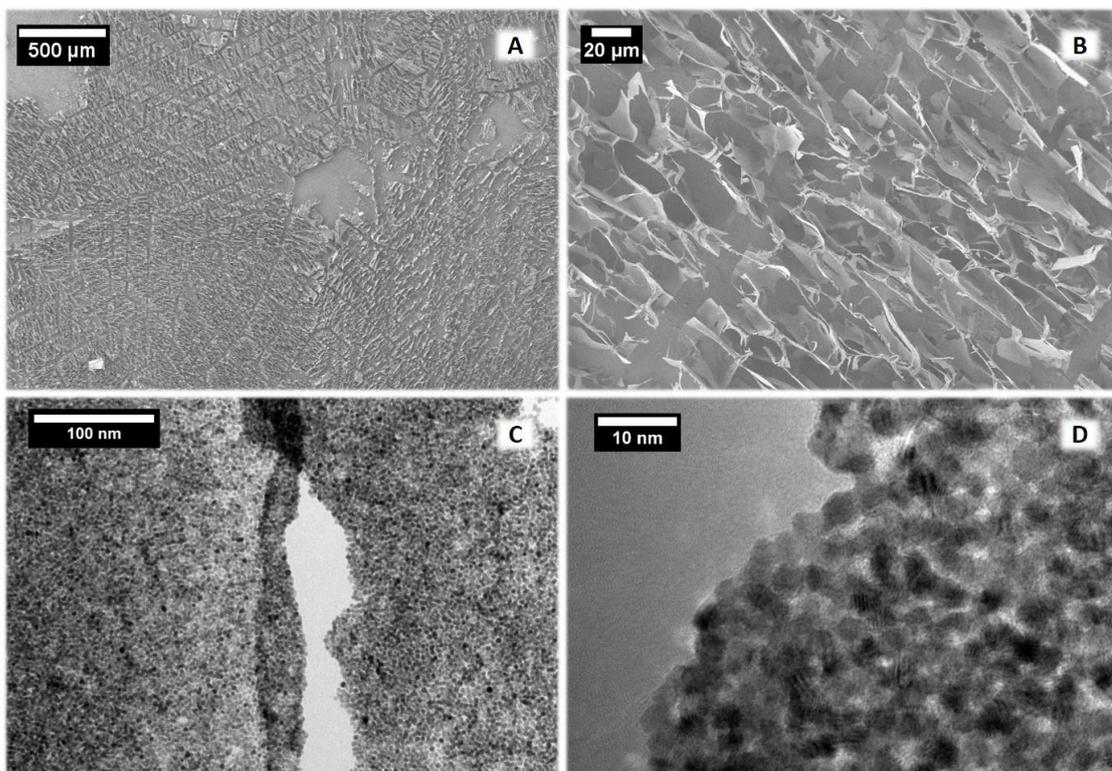
Im Gegensatz dazu konnte die beste Beschichtungsqualität innerhalb der präparierten Reihe bei einem eingesetzten Volumen von 1 µL (auf einer Fläche von 0,25 cm<sup>2</sup>) ermittelt werden. Die Beschichtung konnte hierbei während und nach der Gefriertrocknung vollständig erhalten werden. Eine weitere Reduktion des eingesetzten Volumens führte darüber hinaus zu keiner weiteren Verbesserung, da das Volumen ab diesem Punkt nicht mehr ausreichte, um die gewünschte Fläche vollständig zu bedecken.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Substratoberfläche bei allen später hergestellten Beschichtungen mittels APTMS modifiziert und ein Kolloidvolumen von 1 µL verwendet. Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde der Querschnitt solcher Beschichtungen untersucht. Dabei konnten resultierende Schichtdicken im Schnitt von  $20 \pm 5$  µm festgestellt werden. Abbildung 31 zeigt entsprechend eine beispielhafte Querschnittsaufnahme.



**Abbildung 31:** REM-Querschnittsaufnahme einer beispielhaften Cryoaerogelbeschichtung aus Platin. Präpariert mit 1 µL des Kolloid auf einer mit APTMS modifizierten Substratoberfläche von 0,25 cm<sup>2</sup>.

Neben der Betrachtung des Querschnitts wurden außerdem REM-Aufnahmen in Aufsicht sowie TEM-Aufnahmen angefertigt. Diese befinden sich in Abbildung 32. Dabei bleibt zu beachten, dass aufgrund der Präparationstechnik möglicherweise nur einzelne Fragmente oder Bruchstücke innerhalb der TEM-Aufnahmen abgebildet werden.



**Abbildung 32:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Cryoaerogelbeschichtung aus Platin. A-B) REM-Aufnahmen, C-D) TEM-Aufnahmen.

In den abgebildeten Aufnahmen ist zu erkennen, dass das Cryoaerogel auch in Form einer Beschichtung aus einem blattartigen Netzwerk gebildet wird, wobei die einzelnen Blattsegmente jeweils aus den schichtartig miteinander verbundenen Nanoteilchen bestehen. Im Gegensatz zu den dreidimensionalen, freistehenden Cryoaerogelen fällt jedoch auf, dass die Blattstruktur im Fall der Beschichtung eine gerichtete Ordnung einnimmt, wobei die einzelnen Segmente senkrecht auf dem Substrat ausgerichtet sind und somit ein lamellares Netzwerk ergeben.

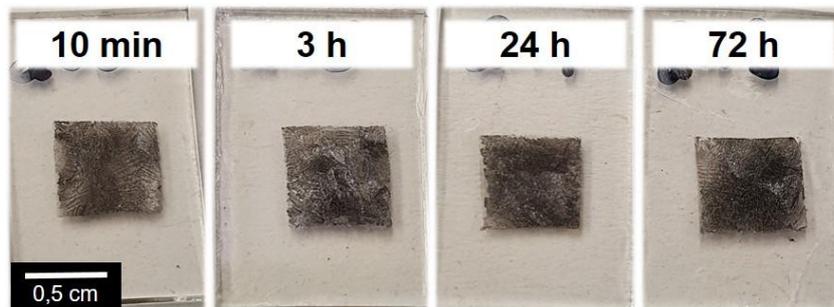
Diese Struktur ist letztlich auf den Einfrierprozess zurückzuführen. Ein freistehendes Gel wird durch Injektion des Kolloids in das Gefriermedium kreiert, wobei ein uniformer Temperaturgradient von allen Seiten auf das Kolloid einwirkt. Währenddessen wird das präparierte Substrat bei der Herstellung von Gelbeschichtungen horizontal in das Gefriermedium eingetaucht. Infolgedessen gerät die Unterseite des Substrates zuerst in Kontakt mit dem Gefriermedium, bevor das Präparat vollständig eingetaucht werden kann. In der möglichst kurz gehaltenen Eintauchzeit tritt aus diesem Grund jedoch bereits ein gerichteter Temperaturgradient in vertikaler Richtung von der Unterseite bis zur Oberseite der Probe auf. Dieser bewirkt letztlich ein gerichtetes Wachstum der sich schnell bildenden Eiskristalle senkrecht zur Substratoberfläche.<sup>[132-134]</sup> Da die Nanopartikel während dieses Schrittes in die senkrechten Korngrenzen des Eises gedrückt werden, besteht die resultierende Cryoaerogelbeschichtung somit vorrangig aus blattartigen Nanopartikelschichten, die aufrecht auf dem Substrat stehen.

### **5.3 Strukturelle Vielfalt bei der Fertigung von Cryoaerogelen**

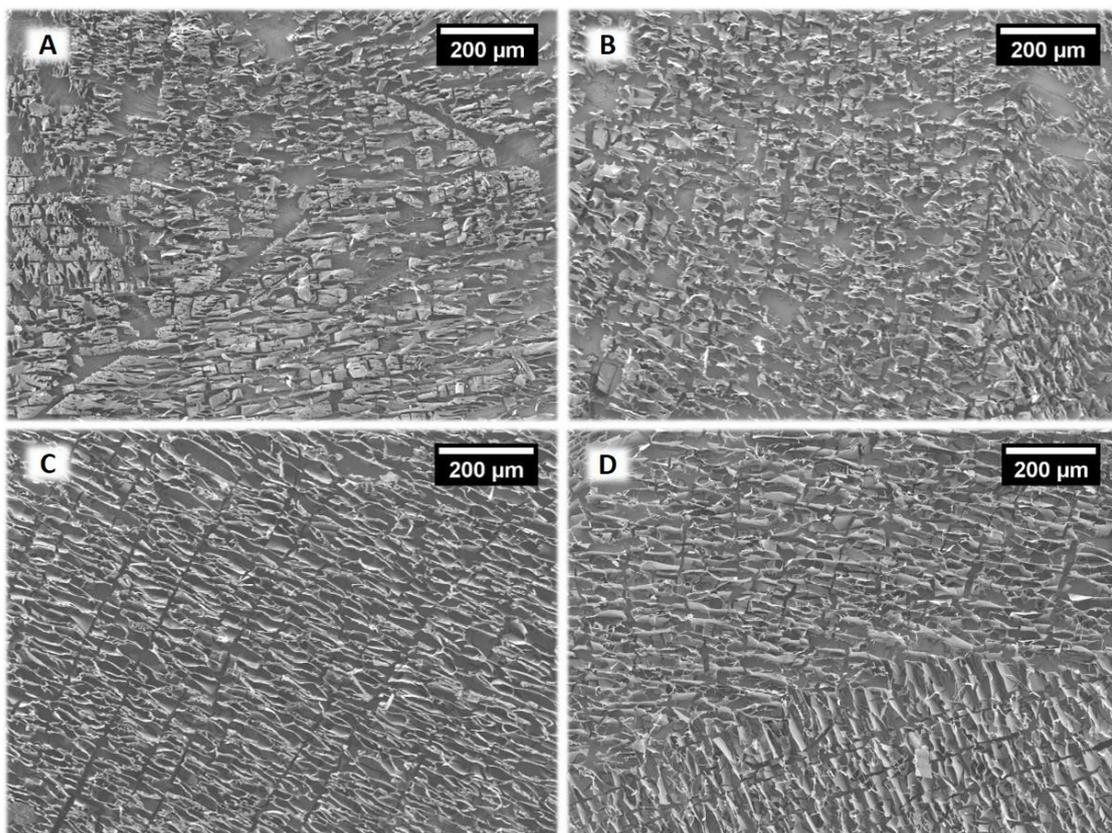
#### **5.3.1 Auswirkung durch längeres Gefrieren**

In dieser Arbeit wurden erstmalig die Parameter des Gefrierprozesses verändert, um ihren Einfluss auf die resultierenden Cryoaerogele und ihre Strukturen zu untersuchen. Zunächst wurde dazu die Gefrierdauer betrachtet. Während die Gefrierzeit der Cryoaerogele nach der Standardmethode etwa 10 Minuten beträgt, so wurden zusätzliche Proben hergestellt, die vor der Gefriertrocknung für verschiedene Zeiträume bis zu 72 Stunden im Gefriermedium (flüssiger Stickstoff) gefroren wurden. Auszüge dieser Reihe aus Platincryoaerogelen sind in Abbildung 33 dargestellt, während Abbildung 34 die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt, mit denen die Morphologie dieser Beschichtungen untersucht wurde. Die restlichen Fotos und REM-

Aufnahmen dieser Reihe sind im Anhang in Abbildung 64 und Abbildung 65 aufgeführt.



**Abbildung 33:** Fotos von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeitintervalle mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurden. Von links nach rechts: 10 Minuten, 3 Stunden, 24 Stunden, 72 Stunden.



**Abbildung 34:** REM-Aufnahmen von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeiträume mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurden. A) 10 Minuten, B) 3 Stunden, C) 24 Stunden, D) 72 Stunden.

Wie bereits gezeigt, bilden die Cryoaerogelbeschichtungen infolge des gerichteten Temperaturgradienten beim Einfrieren ein ferngeordnetes, lamellares Netzwerk aus blattartigen Strukturen aus, die senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Wie in den

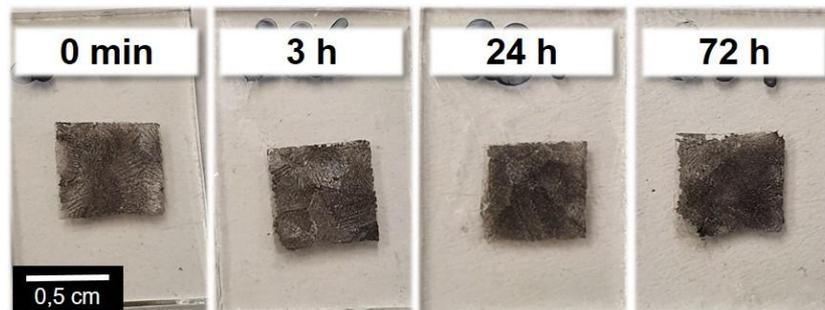
REM-Aufnahmen zu sehen, kann in den ersten Stunden eine kontinuierliche Verbesserung der Beschichtungsqualität hinsichtlich der Bedeckung und Homogenität beobachtet werden. Die maximale Verbesserung wurde nach einer Zeit von 24 Stunden im gefrorenen Zustand erreicht. Längere Gefrierperioden führten zu keiner weiteren Verbesserung, aber zur gleichen (höchsten) Qualität.

Im Bereich des Freeze-Castings konnte bereits gezeigt werden, dass ein nur kurzes Einfrieren nicht genügend Zeit bietet, damit sich die Partikel umordnen können, um eine dichtere Packung zu bilden.<sup>[135-136]</sup> Daher kann angenommen werden, dass eine längere Zeit innerhalb der Eisschablone zu einer fortschreitenden Ordnung der gelierenden Partikel führt. Es kann vermutet werden, dass die einzelnen Partikel dabei zunächst nur durch schwache, intermolekulare Kräfte wie zum Beispiel Van-der-Waals-Wechselwirkungen aneinanderhaften. Über einen fortschreitenden Zeitraum könnte sich hier eine metallische Bindung zwischen den Partikeln ausbilden, welche die Verbrückung im Vergleich zu den Intermolekularkräften deutlich verstärkt. Ab etwa 24 Stunden wird infolgedessen die beste Stabilität erhalten, während bei kürzeren Gefrierzeiten die Verknüpfungen der Partikel noch unvollständig bzw. nicht stark genug sind, sodass nach der Entfernung des Eises (durch Gefriertrocknung) kein ausreichend stabiles Netzwerk verbleibt. Aus diesem Grund kollabieren die resultierenden Cryoaerogelsegmente während oder nach der Gefriertrocknung teilweise und/oder lösen sich von dem Substrat ab, wodurch sich die in den REM-Aufnahmen sichtbaren Inhomogenitäten der Beschichtungen ergeben.

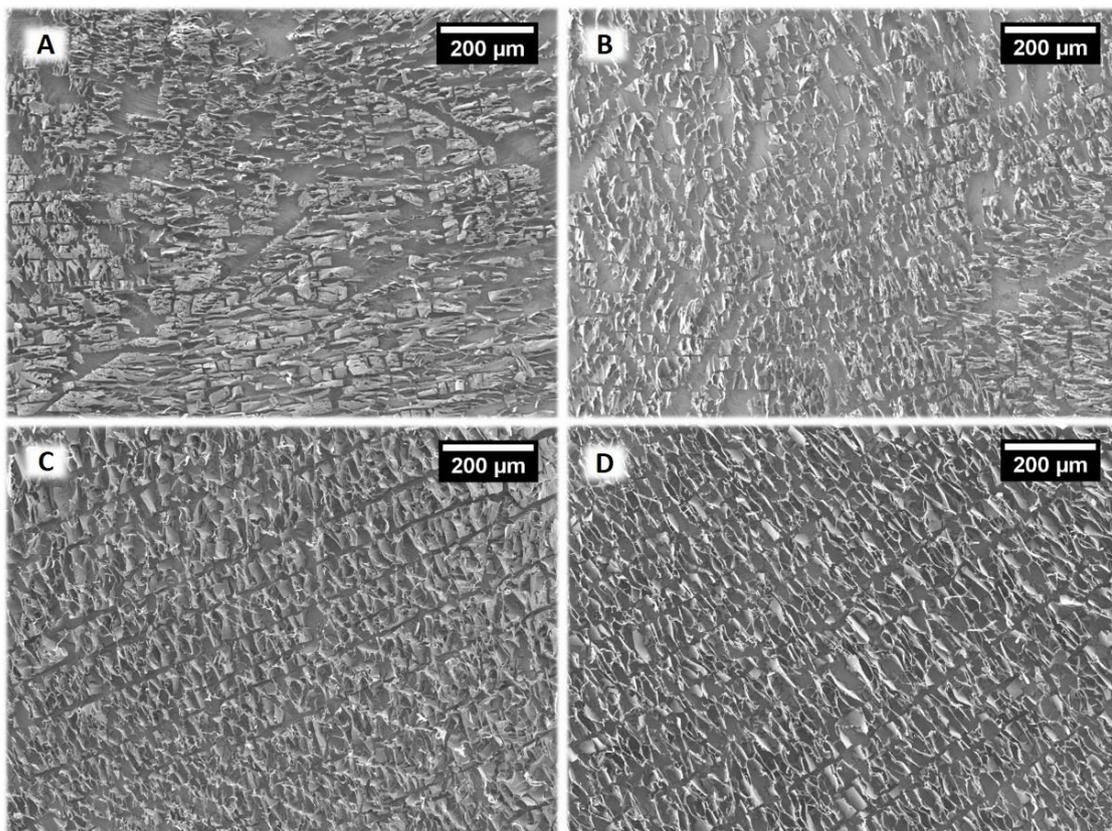
Ergänzend zu diesen Ergebnissen wurde der Einfluss der Gefrierdauer auch bei einer anderen, höheren Lagerungstemperatur nach dem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff (-196 °C) untersucht. Zu beachten ist dabei jedoch, dass die Proben nach wie vor im gefrorenen Zustand verbleiben, also unterhalb ihres Schmelzpunktes gelagert werden. In diesem Zusammenhang wurden zu Abbildung 33 und Abbildung 34 vergleichbare Cryoaerogelbeschichtungen hergestellt, die nach dem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff allerdings für unterschiedliche Zeiträume bis zu 72 Stunden innerhalb eines Gefrierschranks bei -20 °C aufbewahrt wurden, bis ihre Gefriertrocknung erfolgt. Abbildung 35 zeigt die so hergestellten Cryoaerogelbeschichtungen und Abbildung 36 REM-Aufnahmen von ihrer Morphologie.

Auch hier zeigt sich der Trend, dass längere Gefrierzeiten zu einer kontinuierlichen Qualitätsverbesserung führen. Die maximale Verbesserung konnte ebenfalls bei etwa

24 Stunden beobachtet werden, wohingegen längere Gefrierperioden keine weitere Optimierung bewirken, aber die gleiche (höchste) Qualität bieten.



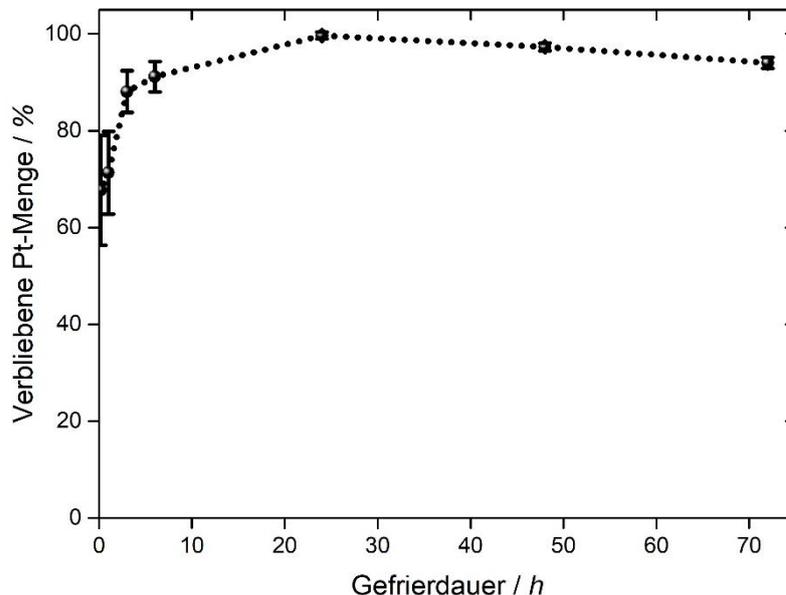
**Abbildung 35:** Fotos von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die für 10 Minuten mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurden und vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeitintervalle im Gefrierschrank bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wurden. Von links nach rechts: 0 Minuten, 3 Stunden, 24 Stunden, 72 Stunden.



**Abbildung 36:** REM-Aufnahmen von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die für 10 Minuten mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurden und vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeitintervalle im Gefrierschrank bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wurden. A) 0 Minuten, B) 3 Stunden, C) 24 Stunden, D) 72 Stunden.

Somit zeigt sich, dass die Qualitätsverbesserung, die durch längere Gefrierzeiten erreicht wird, dabei unabhängig von der Lagerungstemperatur ist, solange die Beschichtung vor der Gefriertrocknung nicht schmilzt.

Um die erreichte Qualitätsverbesserung zu quantifizieren, wurden Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin darüber hinaus direkt nach ihrer Herstellung kontrolliert aufgelöst und mittels ICP-OES charakterisiert, um die enthaltene Platinmenge zu bestimmen. Die so bestimmten Werte wurden in Relation zu der ursprünglichen Menge an Platin gesetzt, die sich innerhalb des aufgetragenen Kolloides befand ( $\sim 0,4$  mg). In Abbildung 37 sind diese resultierenden Platinanteile eingezeichnet, die damit gleichgesetzt werden können, welcher Anteil der Beschichtung nach der Herstellung auf dem Substrat verblieben und somit stabil genug ist.



**Abbildung 37:** Platinmengen von Cryoaerogelbeschichtungen, die vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeitintervalle mit flüssigem Stickstoff bei  $-196$  °C eingefroren wurden. Mittels ICP-OES ermittelt und in Relation zu der ursprünglich aufgetragenen Menge gesetzt.

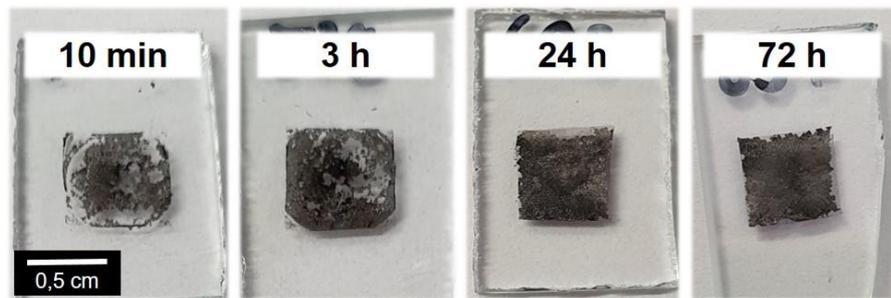
Es ist deutlich zu erkennen, dass die Länge der Gefrierdauer einen direkten Einfluss auf den Anteil des Platingels hat, der während und nach der Herstellung auf dem Substrat verbleibt. Detailliert führte eine sofortige Gefriertrocknung nach dem Einfrieren zu der geringsten Beschichtungsmenge, während sie mit längeren Gefrierperioden deutlich zunahm. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Morphologiecharakterisierung aus Abbildung 34 wurde auch hier das Maximum der Qualitätsverbesserung nach etwa 24 Stunden gefunden. Von dieser Gefrierdauer an verblieb nahezu das gesamte

aufgetragene Platin (97-99 %) auf dem Substrat. Längere Gefrierzeiten führten erneut zu keiner weiteren Verbesserung. Dieser Trend konnte ebenfalls für die vergleichbaren Beschichtungen nachgewiesen werden, welche nach dem Einfrieren nicht in flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$ , sondern im Gefrierschrank bei  $-20\text{ °C}$  gelagert wurden. Die mit Abbildung 37 vergleichbaren Ergebnisse sind im Anhang in Abbildung 66 zu finden.

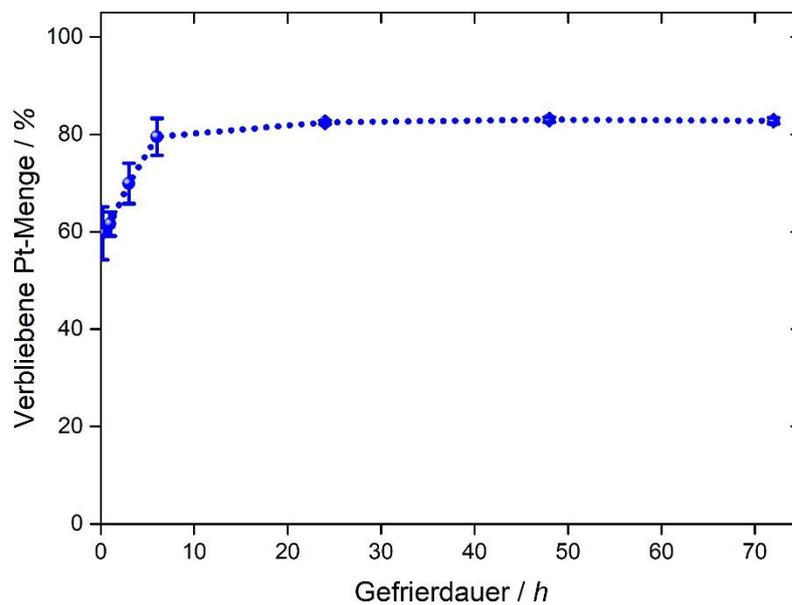
Diese Resultate stützen erneut die Hypothese, dass die Gefrierdauer einen direkten Einfluss auf die Stabilität der herzustellenden Cryoaerogelbeschichtung hat. Wie bereits zuvor diskutiert, wird vermutet, dass kurze Gefrierzeiten zu einer nicht ausreichend starken Verbindung der Nanopartikel miteinander führt und sich erst im Laufe der Zeit aus den schwachen Intermolekularkräften eine stärkere, metallische Bindung zwischen den Partikeln ausbildet. Ein frühes Entfernen des Eistemplates durch Gefriertrocknen führt dadurch zu einem teilweisen Zusammenbruch des Aerogelnetzwerkes und einer Ablösung vom Substrat (z. B. infolge von leichten Erschütterungen oder Luftzirkulationen). Maximale Stabilität wird hingegen ab einer Gefrierzeit von 24 Stunden erreicht.

Es ist jedoch zu erwähnen, dass die generelle, mechanische Stabilität der Edelmetallaerogele im Vergleich zu anderen Katalysatormaterialien mit geringerer Oberfläche niedriger ist, was auf ihr filigranes Netzwerk und die nur schwachen Wechselwirkungen der darin verknüpften Nanopartikel zurückzuführen ist. Demnach würden herkömmliche Tests, mit denen die mechanische Stabilität von Beschichtungen untersucht wird (wie z. B. der Tape-Test), zur direkten Zerstörung des Materials führen und können deshalb hier nicht angewendet werden.<sup>[137]</sup>

Mit Blick auf eine mögliche Anwendung im Bereich der Elektrokatalyse wurde die mechanische Stabilität der Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin in nasschemischer Atmosphäre getestet. Hierzu wurden die hergestellten Proben zunächst für 30 Minuten in Wasser eingetaucht. Bilder der daraus resultierenden Beschichtungen sind in Abbildung 38 gezeigt. Im Anschluss an die Behandlung wurde die Beschichtung erneut kontrolliert aufgelöst und mittels ICP-OES auf die jeweils verbleibende Edelmetallmenge untersucht. Diese wurde ebenfalls in Relation zu der ursprünglich aufgetragenen Menge gesetzt und ist in Abbildung 39 graphisch dargestellt.



**Abbildung 38:** Fotos von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die für 30 Minuten in Wasser eingetaucht wurden. Die Gefriertrocknung erfolgte nach dem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  für unterschiedliche Zeitintervalle. Von links nach rechts: 10 Minuten, 3 Stunden, 24 Stunden, 72 Stunden.



**Abbildung 39:** Platinmengen von Cryoaerogelbeschichtungen, die für 30 Minuten in Wasser eingetaucht wurden. Die Gefriertrocknung erfolgte nach dem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  für unterschiedliche Zeitintervalle. Mittels ICP-OES ermittelt und in Relation zu der ursprünglich aufgetragenen Menge gesetzt.

Bisher waren Beschichtungen aus Edelmetallaerogelen ohne die Verwendung eines Bindungsadditivs wie Nafion nicht ausreichend stabil gegenüber einer wässrigen Atmosphäre. Kräfte wie die die Oberflächenspannung, Adhäsion oder Konvektion führten dabei teilweise zu einem vollständigen Zusammenbruch des Netzwerks und dessen Ablösung. Aus Abbildung 39 ist jedoch ersichtlich, dass die Stabilität von Cryoaerogelbeschichtungen auch ohne den Gebrauch von Additiven durch längere Gefrierperioden selbst in nasschemischer Umgebung signifikant verbessert wird.

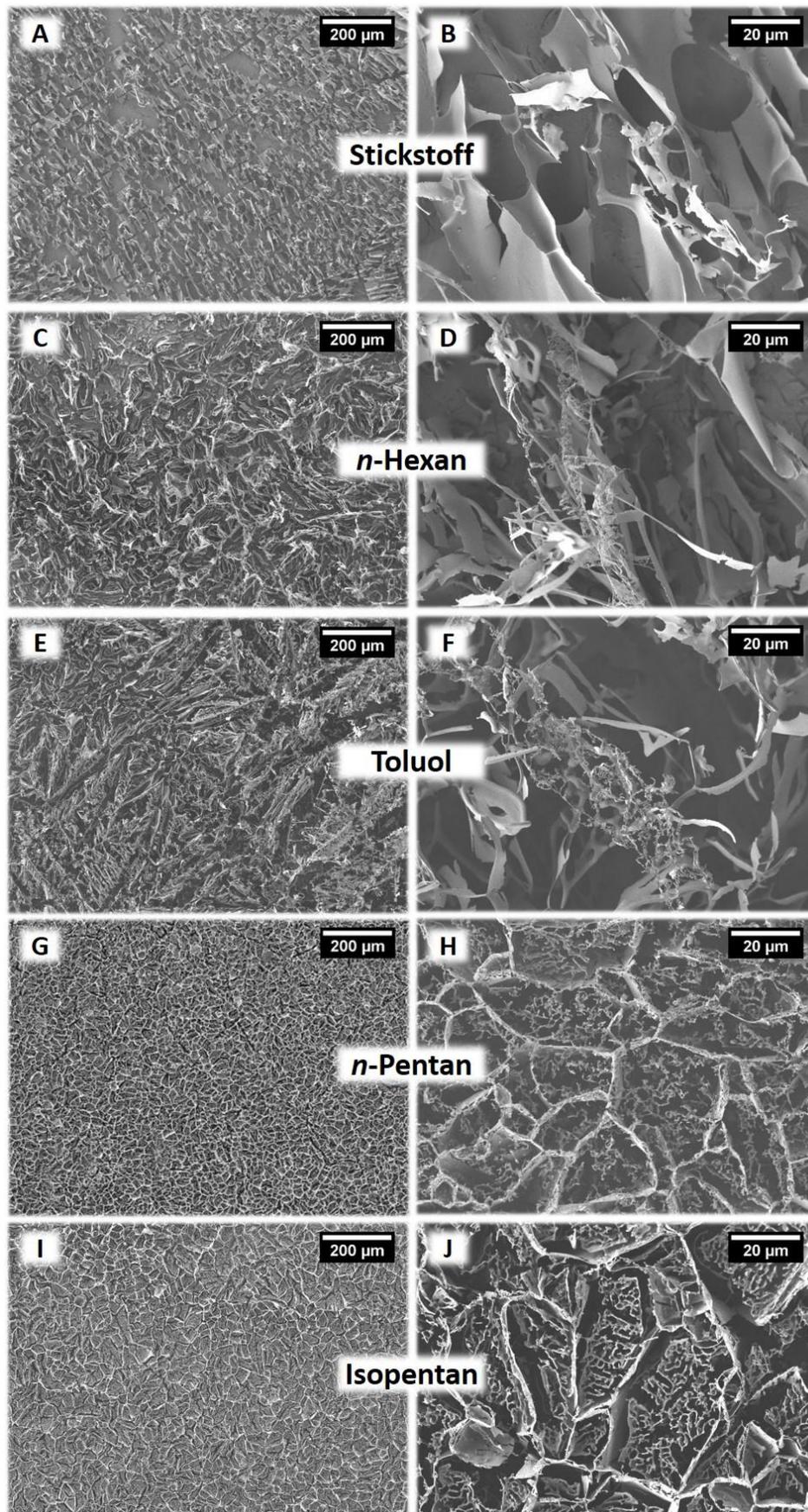
### 5.3.2 Effekte von unterschiedlichen Gefriermedien

Wie bereits ausführlich geschildert, wird die konzentrierte Nanopartikeldispersion bei der herkömmlichen Cryoaerogelierung mit flüssigem Stickstoff (an dessen Siedepunkt bei  $-196\text{ °C}$ ) eingefroren. Da die Temperatur der einzufrierenden Probe (Raumtemperatur) jedoch weit darüber liegt, verdampft Stickstoff während des Wärmeaustausches beim Kontakt mit der Probe und bildet somit eine Hülle aus gasförmigem Stickstoff um das Präparat. Dieses Phänomen ist als Leidenfrost-Effekt bekannt. Die Wärmeleitfähigkeit der gasförmigen Stickstoffhülle ist jedoch weitaus geringer als die der flüssigen Phase, sodass der Gefrierprozess der Probe dadurch deutlich verzögert bzw. verlangsamt wird. Um diese Verlangsamung zu vermeiden und die Gefriergeschwindigkeit im Gegensatz dazu sogar zu erhöhen, wurde der flüssige Stickstoff im Rahmen dieser Arbeit durch verschiedene, andere Gefriermedien ausgetauscht. Um ein Vermischen mit der wässrigen Partikellösung zu vermeiden, wurden diesbezüglich unpolare, organische Lösemittel gewählt, die bis auf ihre Schmelztemperaturen heruntergekühlt wurden. Tabelle 2 listet die im Folgenden verwendeten Gefriermedien und ihre jeweiligen Einsatztemperaturen auf.

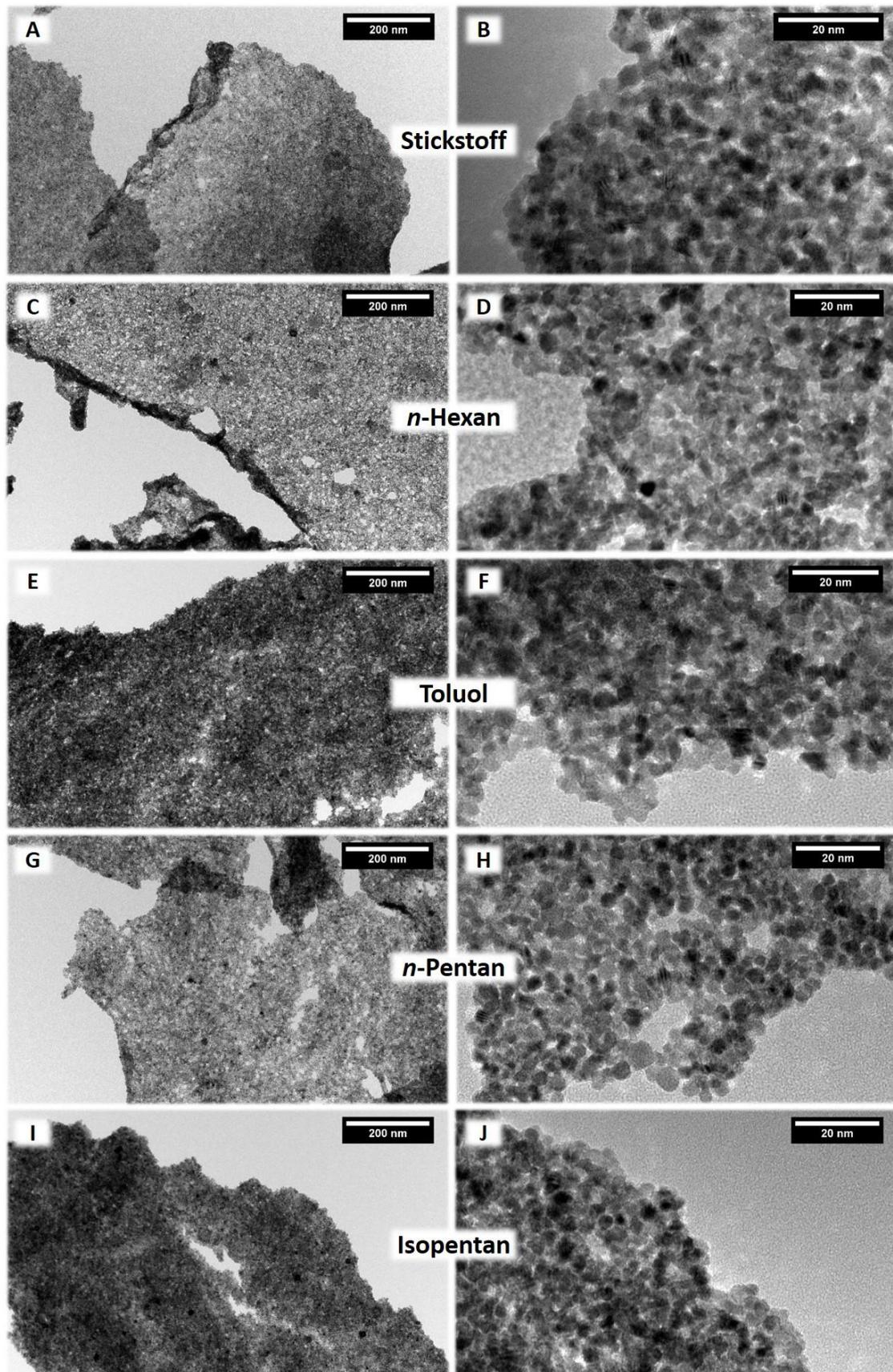
**Tabelle 2:** Temperaturen der jeweiligen Gefriermedien.

<b>Stickstoff</b>	<b><i>n</i>-Hexan</b>	<b>Toluol</b>	<b><i>n</i>-Pentan</b>	<b>Isopentan</b>
$-196\text{ °C}$	$-94\text{ °C}$	$-95\text{ °C}$	$-131\text{ °C}$	$-160\text{ °C}$

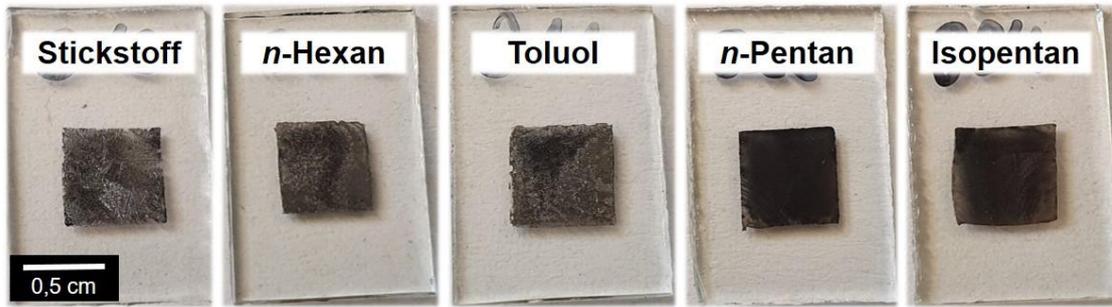
In Analogie zu den mit flüssigem Stickstoff hergestellten Proben wurden die mit Kolloidfilmen präparierten Substrate durch schnelles Eintauchen in das jeweilige Gefriermedium blitzartig eingefroren. Im Anschluss erfolgte abermals eine Gefriertrocknung, um das gebildete Eistemplat zu entfernen. Fotografien von beispielhaften Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die mit diesen Gefriermedien hergestellt wurden, werden in Abbildung 42 präsentiert. Dort sind bereits mit bloßem Auge Unterschiede in der mikroskopischen Beschaffenheit der Beschichtungen zu erkennen. Abbildung 40 sowie Abbildung 41 zeigen darüber hinaus tiefergreifende, elektronenmikroskopische Aufnahmen der mikro- und nanoskopischen Struktur dieser Gele.



**Abbildung 40:** REM-Aufnahmen von Cryoerogelbeschichtungen aus Platin, die mit unterschiedlichen Gefriermedien eingefroren und anschließend gefriergetrocknet wurden. A-B) flüssiger Stickstoff, C-D) *n*-Hexan, E-F) Toluol, G-H) *n*-Pentan, I-J) Isopentan.



**Abbildung 41:** TEM-Aufnahmen von Fragmente von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die mit unterschiedlichen Gefriermedien eingefroren und anschließend gefriergetrocknet wurden. A-B) flüssiger Stickstoff, C-D) *n*-Hexan, E-F) Toluol, G-H) *n*-Pentan, I-J) Isopentan.



**Abbildung 42:** Fotos von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die mit unterschiedlichen Gefriermedien eingefroren und anschließend gefriergetrocknet wurden.

Insbesondere aus den REM-Aufnahmen geht hervor, dass sich die Mikrostruktur der resultierenden Cryoaerogele nach dem Einfrieren in verschiedenen Gefriermedien erheblich unterscheidet. Trotz der bei weitem niedrigsten Temperatur aller verwendeten Gefriermedien verursacht die sich bildende Gashülle bei der Verwendung von flüssigem Stickstoff die niedrigste Gefriereschwindigkeit, die während des Einfrierens der Probe beobachtet werden konnte. In Kombination mit dem gerichteten Temperaturgradienten durch das vertikale Eintauchen ergibt sich daraus, wie zuvor erläutert, eine ferneordnete, lamellare Struktur der Eiskristalle und somit auch des später erhaltenen Aerogels (Abbildung 40 A-B).

Bei Verwendung von Gefriermedien mit höheren Wärmeleitfähigkeiten wie *n*-Hexan und Toluol ist die Ausrichtung und Ordnung der resultierenden Aerogelnetzwerke jedoch weniger stark ausgeprägt (Abbildung 40 C-F). Die Erhöhung der Gefriereschwindigkeit führt hier zu einer schnelleren Keimbildung, kleineren Eiskristallen und einem zellartigen Wachstum mit eher zufällig geordneten Strukturen. Diese Ergebnisse werden von der Fachliteratur unterstützt, in der bereits die Möglichkeit von zellartigem Eiskristallwachstum gezeigt wurde.<sup>[138]</sup>

Im Fall von Gefriermedien, die aufgrund ihres niedrigeren Schmelzpunktes bei noch tieferen Temperaturen eingesetzt werden können, wird eine noch schnellere Keimbildung hervorgerufen. Das Kristallisationsmuster verändert sich dabei von zellartigem zu dendritischem Wachstum, was auch in der hervorgebrachten Aerogelstruktur wiederzuerkennen ist (Abbildung 40 G-J). Zum einen sind Nanopartikel zu den bereits bekannten, blattartigen Schichtstrukturen verknüpft, welche in diesem Fall ein zellartiges Netzwerk ergeben. Zum anderen werden diese Zellen darüber hinaus durch dendritische Gelfäden quervernetzt. Auch dieses Phänomen kann

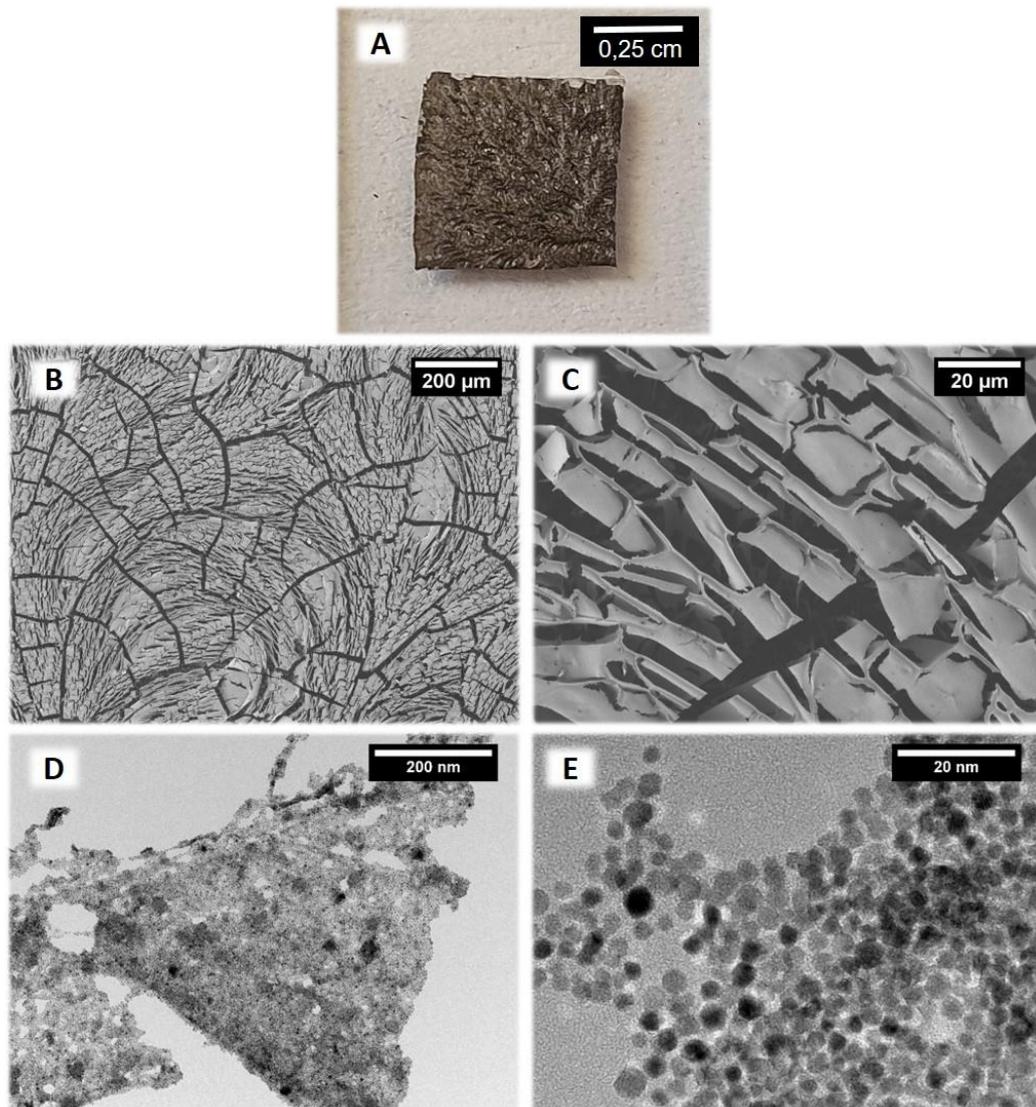
mit Hilfe der Fachliteratur gestützt werden, in der von dendritisch gewachsenem Eis als Ergebnis eines uniformen Wärmeflusses berichtet wird.<sup>[139]</sup>

Im Gegensatz zu den verschiedenen Mikrostrukturen, die in den REM-Aufnahmen zu erkennen sind, so scheint sich die in Abbildung 41 gezeigte Nanostruktur bei jedem Gefriermedium zu gleichen. Die bekannten, blattartigen Strukturen bestehen dabei aus eng miteinander verknüpften Nanopartikelschichten. Aufgrund der angewendeten Art, die Aerogelproben durch vorsichtiges Berühren mit dem Probenträger für die Transmissionselektronenmikroskopie zu präparieren (siehe Abschnitt 3.3), können vermutlich nur Fragmente der Gele abgebildet werden, sodass die jeweilige Messung unter Umständen nicht für die gesamte Probe repräsentativ ist. Möglicherweise bleiben bei dieser Technik nur die größeren, blattartigen Aerogelsegmente im Gitter des TEM-Probenträgers haften, aber filigranere Strukturen wie die dendritischen Verbindungen aus Abbildung 40 (G-J) werden während der Präparation nicht erhalten oder mit aufgegriffen.

Ergänzend zur Beschleunigung der Gefriergeschwindigkeit durch die Verwendung der gezeigten Lösemittel wurde auch die Auswirkung von sehr langsamen Einfrieren untersucht. Zu diesem Zweck wurden die mit einem Kolloidfilm präparierten Substrate innerhalb eines Gefrierschranks in einer kalten Luftatmosphäre bei  $-20\text{ °C}$  eingefroren und anschließend gefriergetrocknet. Abbildung 43 zeigt ein Foto sowie die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen einer solchen Beschichtung aus Platinpartikeln.

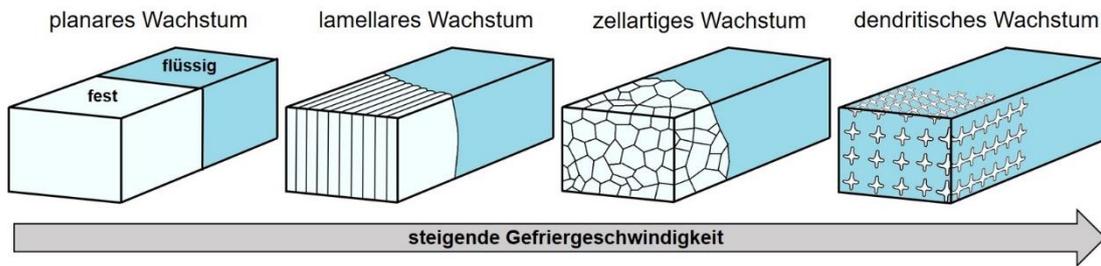
Durch den sehr langsamen Gefrierprozess werden nur wenige Eiskristallkeime gebildet, welche zu einer größeren, planaren Eisfront wachsen, die die Nanopartikel ausschließt und vor sich schiebt. Es wird vermutet, dass die Partikel auf diese Weise nicht den nötigen Druck erfahren, der bei der herkömmlichen Cryoerogelierung entsteht, wenn sie zwischen die wachsenden Eiskristalle gedrückt und eng zusammengepresst werden. Nach dem Gefriertrocknen führt dies letztendlich zu einer ebenen Schicht aus schwach verbundenen Nanopartikeln. Die Schicht besitzt nur eine geringe Porosität und ist von Rissen geprägt, welche während der Trocknungsphase auftreten. Außerdem zeichnen sich diese Materialien durch eine hohe Zerbrechlichkeit bzw. Sprödigkeit aus, welche auf die schlechte Vernetzung der Partikel miteinander zurückzuführen ist. Diese lässt sich beispielsweise auch in den TEM-Aufnahmen erkennen, in denen die Partikel

weniger dichte Anordnungen zeigen als in den vergleichbaren Aufnahmen der Cryoaerogele aus Abbildung 41.



**Abbildung 43:** Beschichtung aus Platinnanopartikeln, die innerhalb eines Gefrierschranks bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  an Luft eingefroren und anschließend gefriergetrocknet wurde. A) Foto, B-C) REM-Aufnahmen, D-E) TEM-Aufnahmen.

Die in diesem Kapitel besprochene Abhängigkeit der Eiskristallisation von der Gefriereschwindigkeit und das dadurch jeweils hervorgerufene Kristallwachstum sind schematisch in Abbildung 44 skizziert.



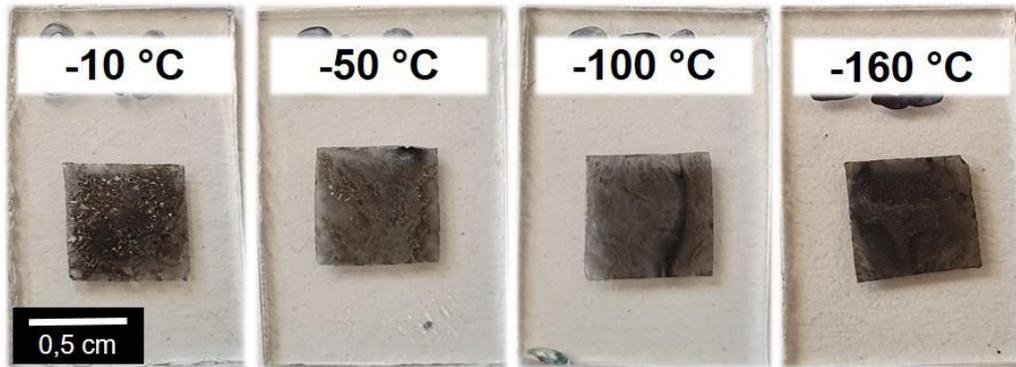
**Abbildung 44:** Einfluss der Gefriereschwindigkeit auf den Eiskristallisationsprozess.

Abschließend ist zu bemerken, dass ein weitaus schnelleres Einfrieren als mit den hier gezeigten Methoden hingegen zur Vitrifizierung bzw. der Bildung von amorphem Eis (glasartigem Wasser) führen würde.<sup>[140]</sup> Die Vitrifizierung wurde beispielsweise bei der Probenpräparation für die Cryoelektronenmikroskopie angewendet, für die im Jahr 2017 der Chemie-Nobelpreis vergeben wurde.<sup>[141]</sup> Hierbei werden die Partikel zwar vollständig, aber nur einzeln innerhalb des Eises eingeschlossen und gelieren nicht,<sup>[142]</sup> weshalb diese Technik für die Herstellung von Aerogelen höchstwahrscheinlich nicht geeignet ist.

### 5.3.3 Einfluss der Gefriertemperatur

Zusätzlich zur Variation des Gefriermediums wurde auch eine Veränderung der Gefriertemperatur untersucht. Bei gleichbleibendem Gefriermedium sollte hiermit auf eine andere Weise die Gefriereschwindigkeit variiert werden, um ihren Einfluss auf den Kristallisationsprozess des Eistemplates und die daraus resultierende Strukturgebung der Aerogele auch unter diesen Bedingungen zu verifizieren. Von den in Abschnitt 5.3.2 vorgestellten Lösemitteln wurde zu diesem Zweck Isopentan als Gefriermedium ausgewählt, da es den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt und somit das breiteste Temperaturintervall für die Untersuchung bot. Isopentan wurde dazu mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf die gewünschten Gefriertemperaturen abgekühlt.

Unter dieser Voraussetzung wurden schließlich Cryoaerogelbeschichtungen aus Platinpartikeln hergestellt, die mit Isopentan bei jeweils  $-10\text{ °C}$ ,  $-50\text{ °C}$ ,  $-100\text{ °C}$  sowie  $-160\text{ °C}$  eingefroren und anschließend gefriergetrocknet wurden. Die daraus hervorgegangenen Beschichtungen sind in Abbildung 45 dargestellt. Wie schon bei den Cryoaerogelen, die in verschiedenen Lösemitteln eingefroren wurden (siehe Abbildung 40), lassen sich auch hier bereits Unterschiede der jeweiligen Morphologie mit bloßen Augen ausmachen.

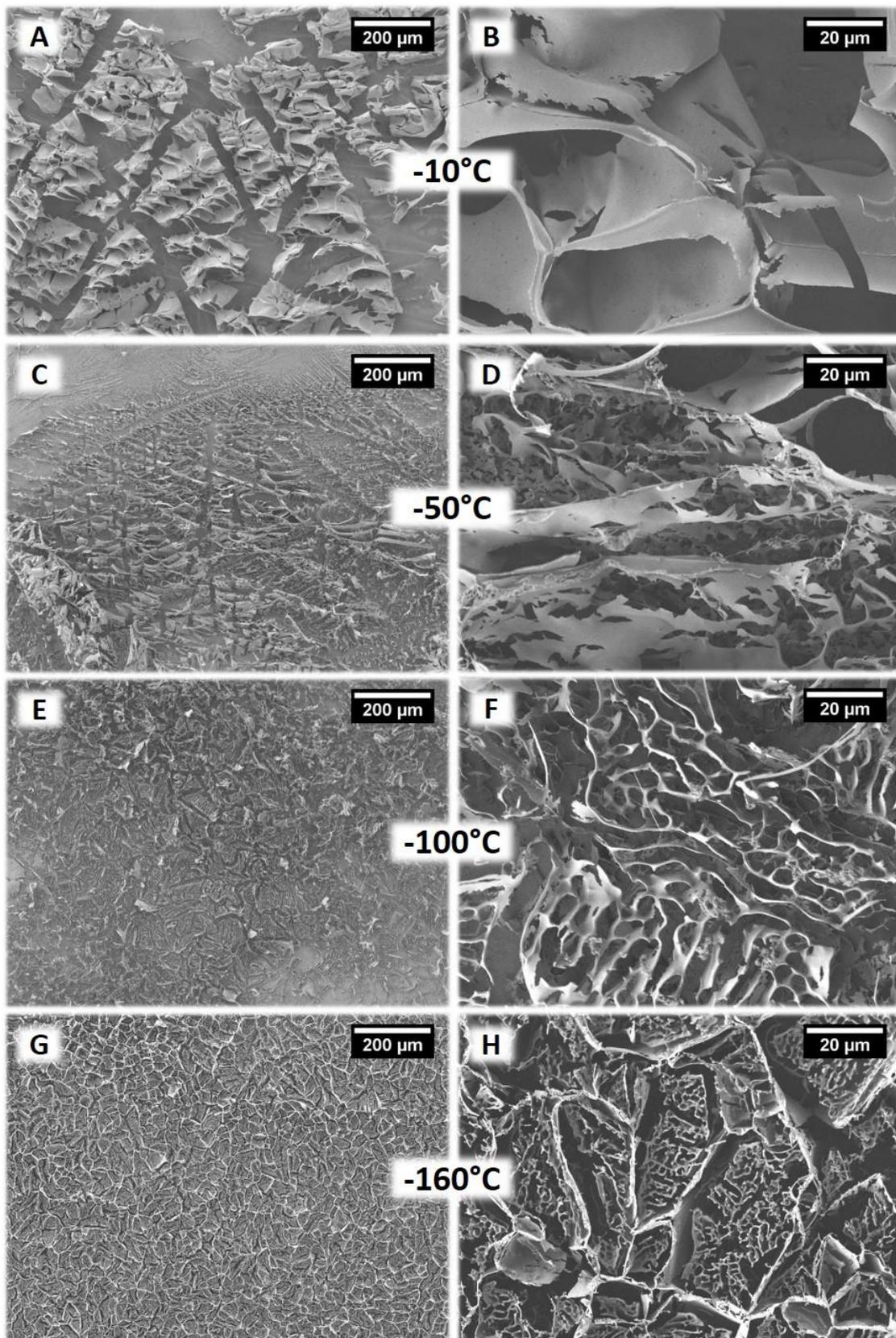


**Abbildung 45:** Fotos von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die mit Isopentan bei unterschiedlichen Temperaturen eingefroren und anschließend gefriertrocknet wurden. Von links nach rechts: -10 °C, -50 °C, -100 °C, -160 °C.

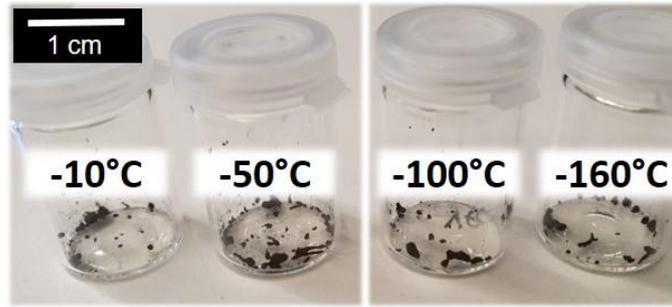
Die Struktur dieser Beschichtungen wurde im Anschluss erneut tiefergehend mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Auszüge der angefertigten Aufnahmen sind in Abbildung 46 gegenübergestellt.

Es konnte beobachtet werden, dass auch hier ein schnelleres Einfrieren (in diesem Fall hervorgerufen durch sinkende Gefriertemperaturen) einen geringeren Grad an Orientierung innerhalb des Eistemplates bewirkt.<sup>[143]</sup> Wie in Abbildung 44 skizziert wurde, führt ein vergleichsweise langsames Einfrieren zu lamellaren Formen (Abbildung 46 A-B). Bei schnellerem Einfrieren entstehen dagegen immer kleinere Eiskristallite und somit kleine Segmente innerhalb des resultierenden Aerogels (Abbildung 46 C-D). Ein noch schnelleres Einfrieren bewirkt ein zellartiges Wachstum und eine zunehmende Verflechtung der Segmente (Abbildung 46 E-F). Bei der niedrigsten verwendeten Gefriertemperatur tritt schließlich ein Übergang zwischen zellartigem und dendritischem Wachstum ein, wodurch die zellartigen Cryoaerogelsegmente noch weiter miteinander quervernetzt werden (Abbildung 46 G-H).

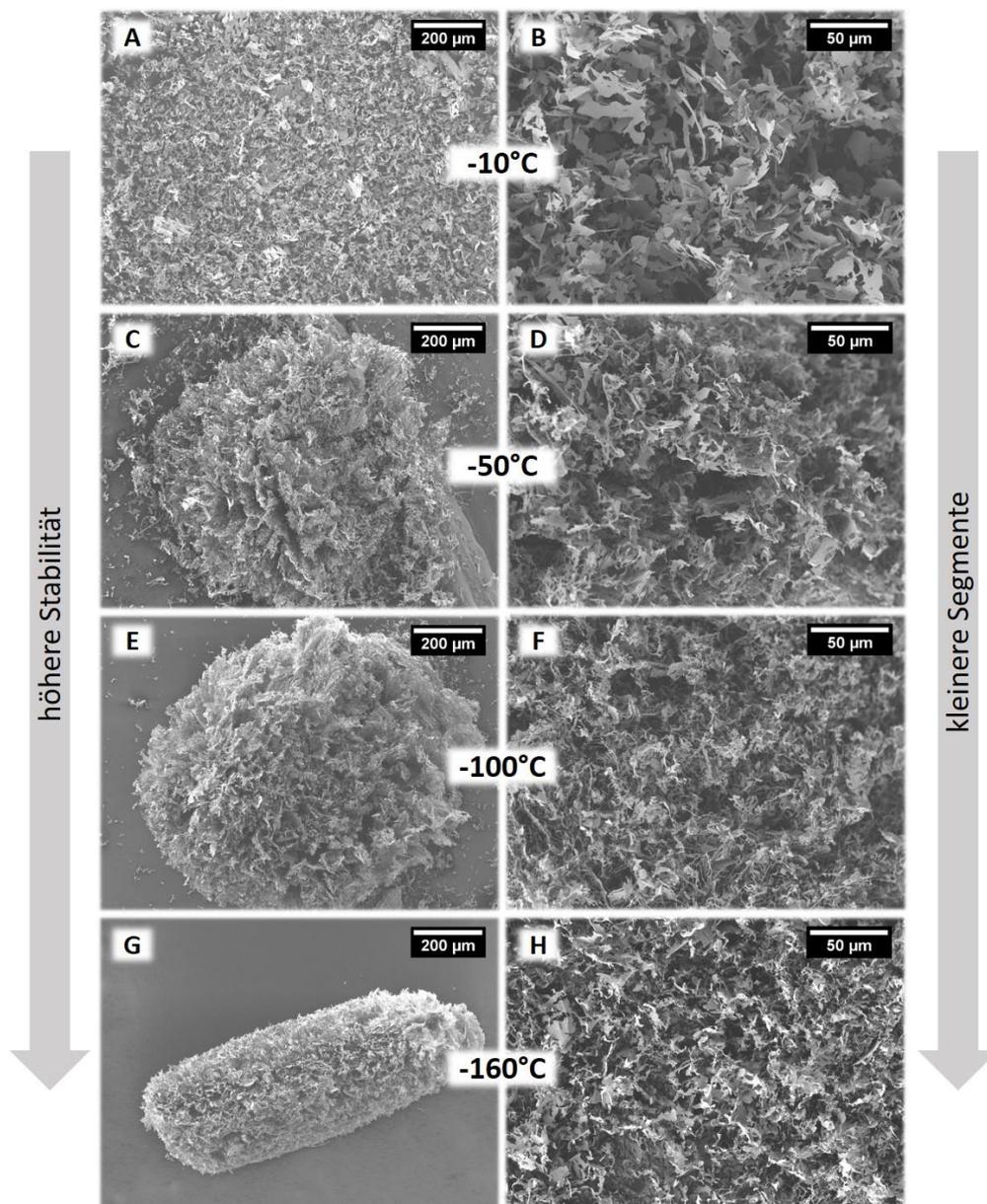
Neben den bisher diskutierten, dünnen Filmen von Cryoaerogelen auf einem Substrat sollte schlussendlich auch der Einfluss der Gefriereschwindigkeit bei der Herstellung von selbsttragenden, substratfreien Cryoaerogelen betrachtet werden. Zu diesem Zweck wurden freistehende Cryoaerogele durch stoßartige Injektion der Partikeldispersion in das Gefriermedium unter den gleichen Bedingungen und bei den gleichen Temperaturen erzeugt wie die Aerogelbeschichtungen aus den Abbildungen 45 und 46. Fotos der dadurch erhaltenen Cryoaerogele sind in Abbildung 47 gezeigt, während Abbildung 48 die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ihrer Morphologie miteinander vergleicht.



**Abbildung 46:** REM-Aufnahmen von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die mit Isopentan bei unterschiedlichen Temperaturen eingefroren und anschließend gefriertrocknet wurden. A-B) -10 °C, C-D) -50 °C, E-F) -100 °C, G-H) -160 °C.



**Abbildung 47:** Fotos von freistehenden Cryoaerogelen aus Platin, die mit Isopentan bei unterschiedlichen Temperaturen eingefroren und anschließend gefriertrocknet wurden. Von links nach rechts: -10 °C, -50 °C, -100 °C, -160 °C.



**Abbildung 48:** REM-Aufnahmen von freistehenden Cryoaerogelen aus Platin, die mit Isopentan bei unterschiedlichen Temperaturen eingefroren und anschließend gefriertrocknet wurden. A-B) -10 °C, C-D) -50 °C, E-F) -100 °C, G-H) -160 °C.

Bei den hier gezeigten Cryoaerogelen fällt bereits auf den ersten Blick auf, dass bei niedrigeren Gefriertemperaturen und somit einem schnelleren Einfrieren die Stabilität des Aerogelmaterials zunehmend ansteigt. Während das langsame Einfrieren bei  $-10\text{ °C}$  vollständig kollabierte Netzwerke nach der Präparation verursacht (Abbildung 48 A), so führt ein schnelleres Gefrieren bei  $-50\text{ °C}$  (Abbildung 48 C) und  $-100\text{ °C}$  (Abbildung 48 E) zu weniger kollabierten Monolithen. Durch das schnellste angewendete Einfrieren bei  $-160\text{ °C}$  bleibt das Cryoaerogelnetzwerk schließlich komplett erhalten (Abbildung 48 G). Im direkten Bezug und Vergleich zu Abbildung 46 kann dieser Stabilitätsgewinn durch die zunehmende Verflechtung der Segmente innerhalb der Gelnetzwerke erklärt werden, wenn sie schneller eingefroren werden.

In diesem Kontext wurden auch die durchschnittlichen Größen der einzelnen Segmente innerhalb der Netzwerke bestimmt. Dazu wurden die in Abbildung 48 gezeigten REM-Aufnahmen ausgemessen. Die auf diese Weise ermittelten Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet.

**Tabelle 3:** Durchschnittliche Größen der Cryoaerogelsegmente bei unterschiedlichen Gefriertemperaturen.

<b>Temperatur</b>	<b>-10 °C</b>	<b>-50 °C</b>	<b>-100 °C</b>	<b>-160 °C</b>
<b>Breite</b>	14,6 $\mu\text{m}$	8,7 $\mu\text{m}$	5,4 $\mu\text{m}$	1,9 $\mu\text{m}$
<b>Länge</b>	33,1 $\mu\text{m}$	29,1 $\mu\text{m}$	20,6 $\mu\text{m}$	18,3 $\mu\text{m}$

Die gemessenen Daten bestätigen die zuvor erläuterte These, dass die Cryoaerogelsegmente bei schnellerem Einfrieren kleiner werden. Bemerkenswert ist auch, dass ihr durchschnittliches Aspektverhältnis dabei zunimmt. Aus den verwendeten Nanopartikeln werden somit letztlich viel mehr und kleinere Segmente gebildet, die sich deutlich besser und stärker miteinander quervernetzen können und so für eine höhere Stabilität sorgen. Im Gegensatz dazu führt ein lamellares Wachstum durch langsames Einfrieren zur Bildung von weniger und dafür größeren Segmenten, die auch weniger miteinander verflochten sind.

Der Einfluss der Gefriereschwindigkeit auf die Eiskristallisation sowie die Morphologie und Stabilität des Cryoaerogelnetzwerkes konnte schließlich für dünne Beschichtungen und für freistehende Monolithen sowohl bei einer Änderung des

Gefriermediums als auch bei einer Änderung der Gefriertemperatur gezeigt werden. Durch Kontrolle der Gefrierbedingungen kann somit eine vielfältige Morphologie der Cryoaerogele erhalten und ihre Mikrostruktur gezielt abgestimmt werden.

## **5.4 Elektrochemische Charakterisierung von Cryoaerogelen**

### **5.4.1 Spezifische und elektrochemisch aktive Oberfläche**

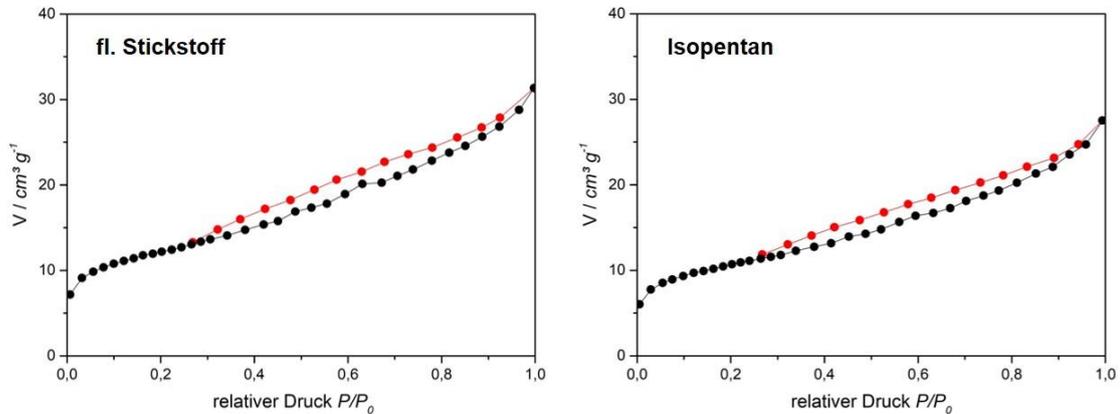
#### *Spezifische Oberfläche*

Wie in Abschnitt 5.3 ausführlich dargelegt wurde, bestehen Cryoaerogelnetzwerke aus umso kleineren und mehr Segmenten, die darüber hinaus stärker quervernetzt sind, desto schneller diese eingefroren wurden. Neben der daraus hervorgehenden, verbesserten Stabilität wird anhand der angefertigten REM-Aufnahmen (z. B. in Abbildung 41) außerdem eine höhere innere bzw. spezifische Oberfläche bei diesen Strukturen erwartet. Mit Blick auf eine potentielle Anwendung in Bereichen wie der (Elektro-)Katalyse, bei denen die zugrundeliegenden Prozesse an der Material-Oberfläche stattfinden, ist dies besonders wünschenswert, da eine Vergrößerung der Oberfläche in der Regel zu einer besseren Performance führt.

Um die spezifische Oberfläche der Edelmetallmaterialien zu quantifizieren, wurde eine Charakterisierung mittels Stickstoff-Physisorptionsmessung durchgeführt. Dazu wurden zum einen ein Cryoaerogel mit einer lamellaren Struktur ausgewählt, die nach der Standard-Cryoaerogelierung durch Einfrieren mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  erhalten wurde, ausgewählt. Zum anderen wurden Cryoaerogele mit einer zellartigen bis dendritischen Struktur gewählt, die potentiell größere Oberflächen bieten und durch Einfrieren mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  erhalten wurden.

Zunächst wurden in diesem Kontext Cryoaerogelbeschichtungen hergestellt, die während der Messung jedoch zu keinen auswertbaren Ergebnissen führten. Aufgrund der Limitierung durch die Probenkammer konnte in diesem Fall nicht genügend Beschichtungsmaterial für eine repräsentative Messung verwendet werden. Auch die Änderung des adsorbierten Gases (Stickstoff, Argon, Xenon) führte an dieser Stelle nicht zum Erfolg.

Aus diesem Grund wurden im Folgenden substratfreie, monolithische Cryoaerogele synthetisiert und mittels Physisorption untersucht. Die daraus hervorgegangenen Adsorptionsisothermen sind in Abbildung 49 grafisch dargestellt.



**Abbildung 49:** Stickstoff-Physisorptionsisothermen von substratfreien Platincryoaerogelen. Links: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  gefroren. Rechts: mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  gefroren. Schwarze Linie: Adsorption. Rote Linie: Desorption.

Die Sorptionskurven von beiden untersuchten Materialien zeigen ein IUPAC-Typ-IV-Verhalten, bei dem zu Beginn der Messung eine Monolagen- und dann eine Mehrschichtadsorption stattfindet. Die anschließende Hystereseschleife wird auf eine Kapillarkondensation innerhalb der Porensystems im Material zurückgeführt. Diese Schleife kann dem IUPAC-Typ-H4 zugeordnet werden.<sup>[128]</sup>

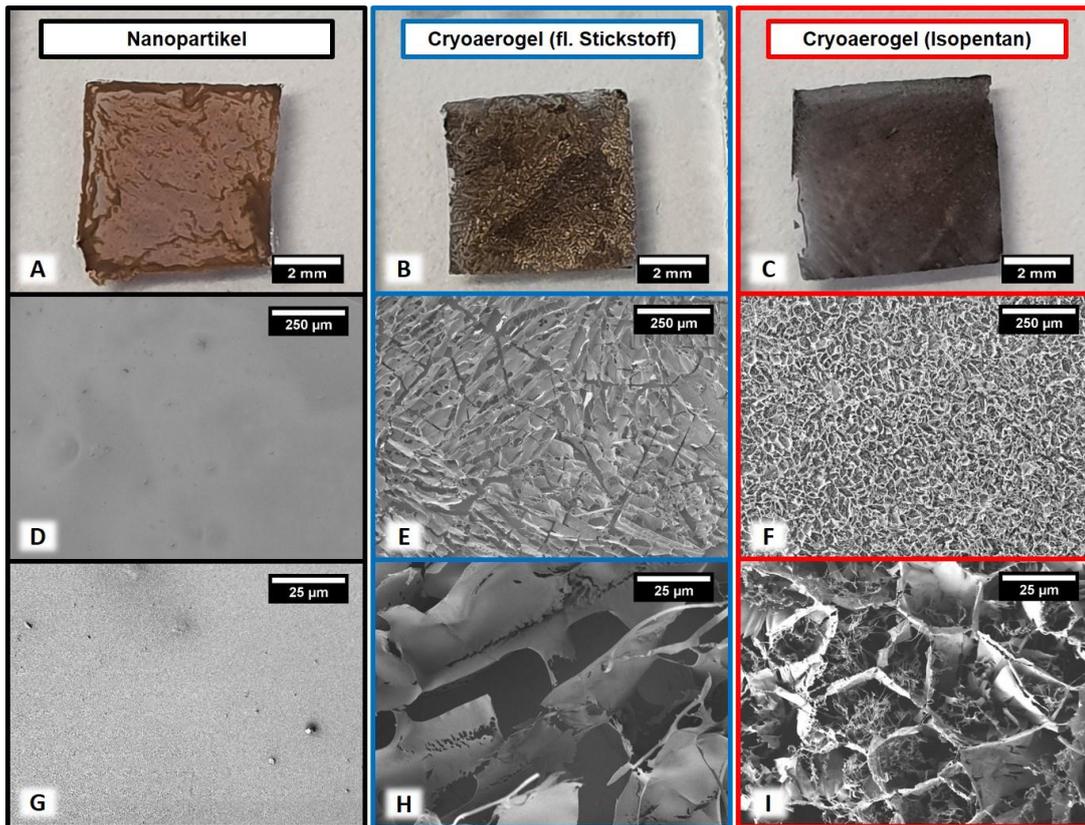
Über das Mehrpunkt-BET-Verfahren wurden außerdem die spezifischen Oberflächen ermittelt. Sie betragen  $43\text{ m}^2/\text{g}$  für die in flüssigem Stickstoff gefrorene Platinprobe sowie  $39\text{ m}^2/\text{g}$  für die in Isopentan gefrorene Platinprobe. Die maximal erreichbare Oberfläche für einzelne Platinnanopartikel mit einem Durchmesser von  $4,6\text{ nm}$  beträgt etwa  $60\text{ m}^2/\text{g}$ . Somit werden durch die hergestellten Cryoaerogel bereits zwei Drittel der maximalen Oberfläche erreicht und beweisen somit eine extrem hohe Zugänglichkeit ihrer Oberfläche.

Letztlich zeigt sich in diesen Ergebnissen eine vergleichbar große Oberfläche für beide Gefriermethoden und nicht der erwartete Trend, dass Cryoaerogele, die mit einer höheren Geschwindigkeit eingefroren wurden, eine höhere spezifische Oberfläche bieten. Darüber hinaus konnten ähnliche Porengrößenverteilungen für beide Proben beobachtet werden. Diese sind im Anhang in Abbildung 67 und Abbildung 68 aufgeführt. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass sich die Netzwerkstruktur für die

mit unterschiedlichen Medien eingefrorenen Cryoaerogeale im Fall von großen, voluminösen makroskopischen Formen ähnelt (im Gegensatz zu den variierenden Netzwerkstrukturen bei dünnen Filmen). Es wird deshalb vermutet, dass das zunehmende Volumen zu einer Verlangsamung des Gefrierprozesses innerhalb der einzufrierenden Probe führt. Wie bereits gezeigt wurde, nimmt die Gefriergeschwindigkeit jedoch einen direkten Einfluss auf die gebildete Netzwerkstruktur, sodass beim Einfrieren von voluminösen Proben mit Isopentan bei  $-160^{\circ}\text{C}$  möglicherweise keine zellartige Struktur mehr gebildet wird, sondern vermutlich eine Struktur vergleichbar zu den mit flüssigen Stickstoff gefrorenen Proben. An dieser Stelle ist anzumerken, dass auch die REM-Aufnahmen aus Abbildung 48 der mit Isopentan gefrorenen, voluminösen Cryoaerogeale keine eindeutig zellartigen, sondern zufällig angeordnete Netzwerke aus blattartigen Segmenten vorweisen, die den Netzwerken der mit Stickstoff gefrorenen voluminösen Monolithen ähneln (Vergleich zu Abbildung 28). Im Umkehrschluss kann deshalb vermutet werden, dass sich große, voluminöse Cryoaerogeale in ihren Eigenschaften von den dünnen Filmen unterscheiden und die hier gezeigten Physisorptionsmessungen deshalb nicht repräsentativ für die zuvor diskutierten dünnen Filme sind.

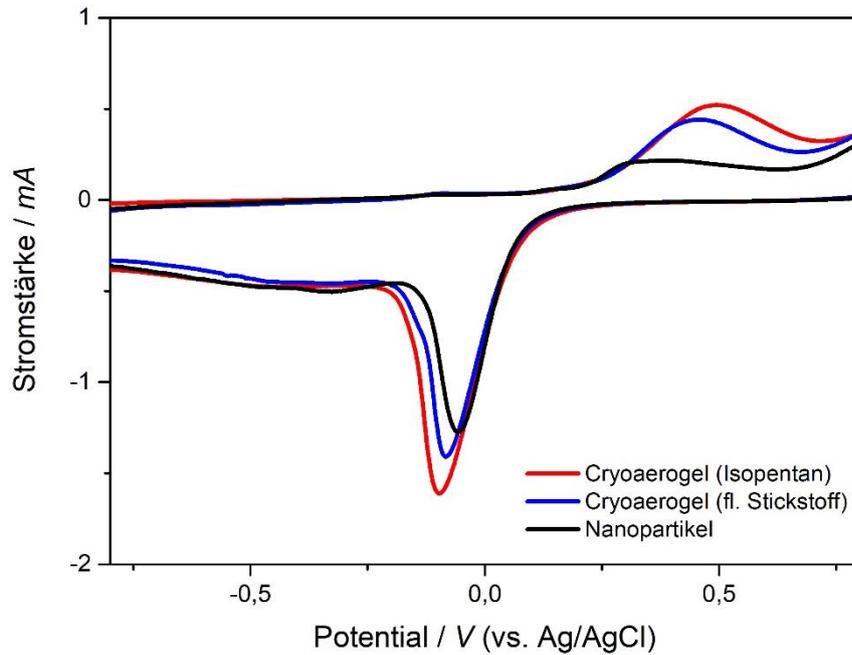
#### *Elektrochemisch aktive Oberfläche*

Da für die Physisorption keine dünnen Cryoaerogelfilme verwendet werden konnten, sollte die Oberfläche dieser Materialien deshalb mit elektrochemischen Methoden charakterisiert werden. Zu diesem Zweck wurden Beschichtungen hergestellt, die zum einen mit flüssigem Stickstoff bei  $-196^{\circ}\text{C}$  (lamellare Struktur) und zum anderen mit Isopentan bei  $-160^{\circ}\text{C}$  (zellartige Struktur) eingefroren wurden. Darüber hinaus wurden Beschichtungen aus dichtgepackten Nanopartikeln durch einfache Lufttrocknung der aufgetragenen Dispersion erstellt, um die gezielt strukturierten Aerogelnetzwerke mit diesen zu vergleichen. Fotos sowie REM-Aufnahmen für beispielhaft Beschichtungen aus Goldnanopartikeln sind in Abbildung 50 gegenübergestellt. Vergleichbare Bilder für Beschichtungen aus Platin- und Palladiumnanopartikeln sind im Anhang in Abbildung 69 und Abbildung 70 angefügt.



**Abbildung 50:** Fotos (A-C) und REM-Aufnahmen (D-I) von Beschichtungen aus Goldnanopartikeln. Links/Schwarz: dichtgepackte Nanopartikel durch Lufttrocknung. Mitte/Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rechts/Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  gefrorenes Cryoaerogel.

Nach ihrer Herstellung und elektronenmikroskopischen Charakterisierung wurde schließlich das elektrochemische Verhalten der Edelmetallbeschichtungen analysiert. Dazu wurden die beschichteten Präparate als Arbeitselektrode eingesetzt und mittels Cyclovoltammetrie in einer stickstoffgesättigten Kaliumhydroxidlösung (1 M) untersucht (siehe Abschnitt 3.6). Beispielhafte Cyclovoltogramme für die in Abbildung 50 vorgestellten Goldfilme sind in Abbildung 51 grafisch dargestellt. Die vergleichbaren Cyclovoltogramme für die Beschichtungen aus Platin- sowie Palladiumnanopartikeln werden erneut im Anhang in Abbildung 71 und Abbildung 72 aufgelistet.



**Abbildung 51:** Cyclovoltammogramm von Beschichtungen aus Goldnanopartikeln. Aufgenommen in stickstoffgesättigter KOH-Lösung (1 M) bei einer Scanrate von 50 mV/s. Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei -196 °C gefrorenes Cryoerogel. Rot: mit Isopentan bei -160 °C gefrorenes Cryoerogel.

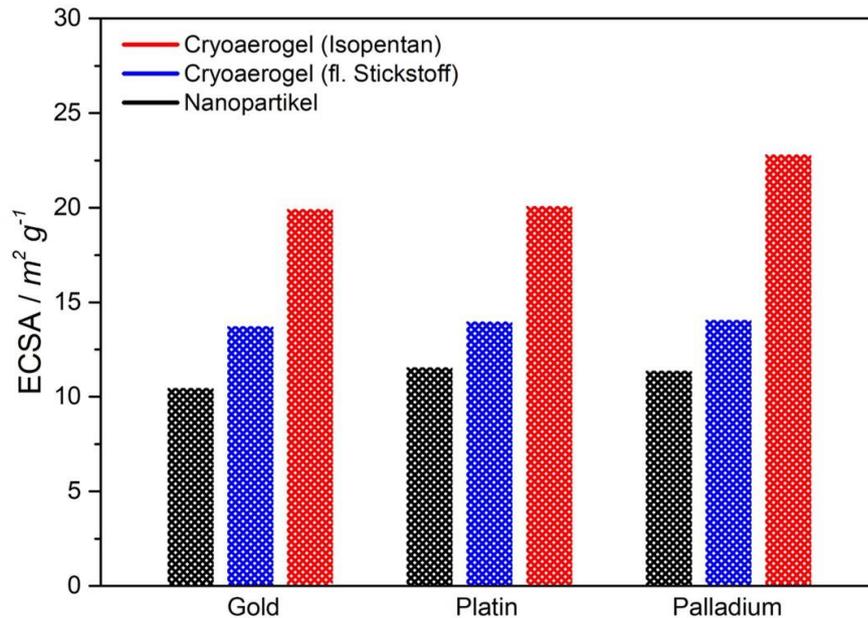
In dem in Abbildung 51 gezeigtem Beispiel für Beschichtungen aus Goldpartikeln zeigt sich für alle Proben ein Oxidationspeak bei einer angelegten Spannung zwischen 0,25 V und 0,75 V. Dies ist auf die Oxidation der Edelmetalloberfläche zum Metalloxid zurückzuführen. Während des rückläufigen Scans findet anschließend wieder die Reduktion des Metalloxids im Bereich zwischen 0,2 V und -0,2 V statt.

Durch Integration der Fläche unter diesen Reduktionspeaks kann anschließend die benötigte Ladung für die vollständige Reduktion der Metalloxidoberfläche ermittelt werden. Mit Hilfe dieser Ladung kann schließlich die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) der Beschichtung unter Verwendung von Gleichung (6) berechnet werden:

$$ECSA = \frac{\int IdU}{Q \cdot v \cdot m} \quad (6)$$

Dabei steht  $\int IdU$  für die Gesamtladung, die für die Reduktion des Metalloxids erforderlich ist und ergibt sich aus der Fläche des Reduktionspeaks.  $v$  ist die angewendete Scanrate, mit der das Potential während der Messung durchfahren wurde und beträgt 0,05 V/s.  $m$  bezeichnet die Masse des jeweiligen Beschichtungsmaterials und  $Q$  ist der durch die Literatur zuvor bestimmte Umrechnungsfaktor für die Reaktion.

Dieser beträgt  $0.386 \text{ mC/cm}^2$  für Gold,<sup>[144]</sup>  $0.420 \text{ mC/cm}^2$  für Platin<sup>[145]</sup> und  $0.405 \text{ mC/cm}^2$  für Palladium.<sup>[146]</sup> Die auf diese Weise berechneten, elektrochemisch aktiven Oberflächen sind in Abbildung 52 für alle Edelmetallbeschichtungen zusammengefasst.



**Abbildung 52:** Elektrochemisch aktive Oberflächen von Beschichtungen aus Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikeln. Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel.

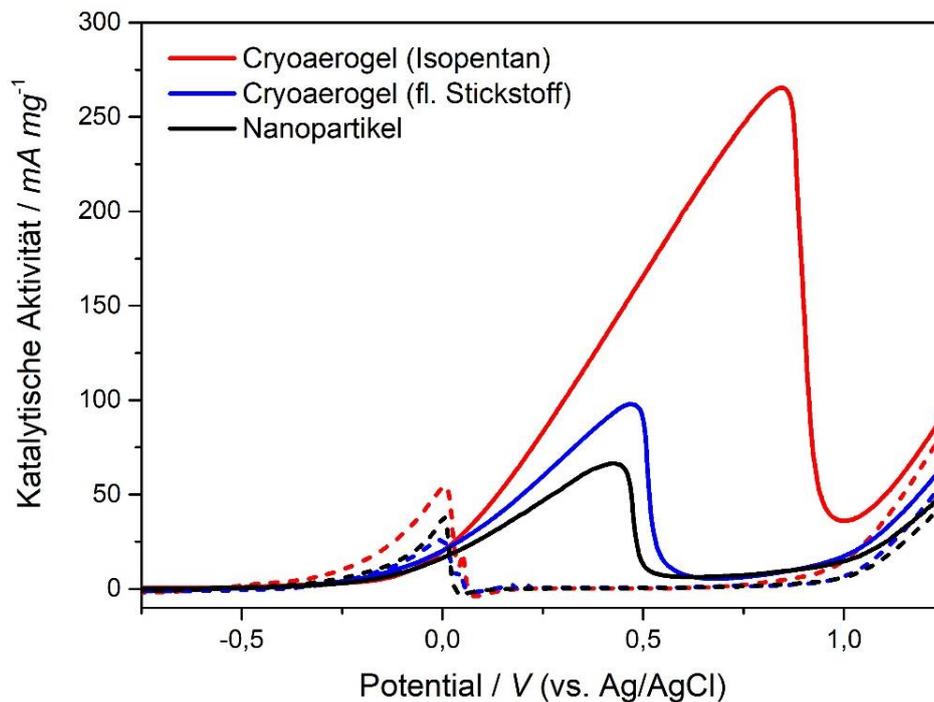
Es ist deutlich zu erkennen, dass Beschichtungen aus luftgetrockneten Nanopartikeln die kleinste aktive Oberfläche ( $10,5\text{-}12 \text{ m}^2/\text{g}$ ) aufweisen, was aufgrund ihrer dichtgepackten Anordnung zu erwarten war. Im Gegensatz dazu zeigten die gezielt hergestellten Cryoaerogelnetzwerke eine höhere aktive Oberfläche. Lamellare Strukturen, die durch Einfrieren mit flüssigem Stickstoff bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten wurden, besaßen demnach eine aktive Oberfläche von  $13,5\text{-}14,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Zellartige Strukturen, die durch Einfrieren mit Isopentan bei  $-160 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten wurden, zeigten noch deutlich größere aktive Oberflächen von  $20\text{-}23 \text{ m}^2/\text{g}$ . Beim Vergleich der einzelnen Metalle miteinander ergaben sich dabei sehr ähnliche Oberflächen für die jeweils vergleichbar angewendete Beschichtungstechnik und verdeutlicht so die chemisch vielseitige Anwendbarkeit der Cryoaerogelierung. Die auftretenden geringen Abweichungen voneinander lassen sich durch die leicht variierenden Partikelgrößen und Wärmeleitfähigkeiten erklären.

Im direkten Vergleich zur Physisorptionsmessung liegen die hier ermittelten Werte unterhalb der spezifischen (BET-)Oberflächen. Dieser Sachverhalt ist dadurch bedingt, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche nicht die vollständige, innere Oberfläche abbildet, sondern lediglich die Fläche des Materials repräsentiert, die für den Elektrolyten zugänglich ist und für die Ladungsübertragung verwendet wird. Außerdem wird ein gewisser Anteil der Beschichtung beim Eintauchen in die Elektrolytlösung zerstört bzw. abgelöst, wie in Abschnitt 5.3.1 gezeigt wurde. Somit könnte diese Oberfläche vor dem Eintauchen vermutlich deutlich höher ausfallen. Wie bereits diskutiert wurde, konnten mittels Physisorption jedoch keine dünnen Cryoaerogelfilme, sondern nur große, voluminöse Cryoaerogele vermessen werden. In diesem Zusammenhang wurde jedoch vermutet, dass sich die strukturellen Eigenschaften hier unterscheiden und die voluminösen Gele deshalb nicht repräsentativ für die dünnen Filme sind. Im Gegensatz zur Physisorption, bietet die hier gezeigte Analyse der elektrochemisch aktiven Oberfläche allerdings eine direkte Möglichkeit, die strukturellen Unterschiede von dünnen Cryoaerogelfilmen und die daraus resultierenden Oberflächen zu validieren und bietet aus diesem Grund eine weitaus angemessenere Methode um die strukturellen Unterschiede der hergestellten Filme miteinander vergleichen zu können.

#### **5.4.2 Elektrokatalytische Aktivität**

Schlussendlich wurden die Edelmetallnanoaerogele auch hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrokatalysator für die musterhafte Ethanoloxidation (EOR) innerhalb einer Direkt-Ethanol-Brennstoffzelle evaluiert. Wie in Abschnitt 3.6 ausgeführt, wurde hierzu eine cyclovoltammetrische Analyse innerhalb einer stickstoffgesättigten, wässrigen Lösung aus Kaliumhydroxid (1 M) und Ethanol (1 M) durchgeführt.

In Abbildung 53 werden beispielhaft die Cyclovoltammogramme gezeigt, die auf diese Weise für die in Abbildung 50 vorgestellten Goldbeschichtungen aufgenommen wurden. Ergänzend dazu sind die restlichen Cyclovoltammogramme für die vergleichbaren Beschichtungen aus Platin und Palladium im Anhang in Abbildung 73 und Abbildung 74 aufgeführt.

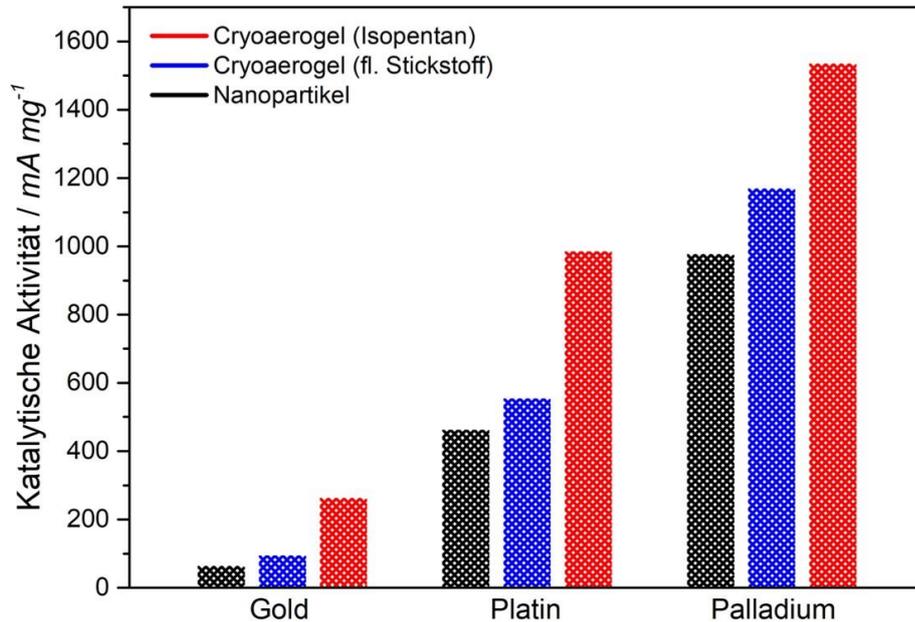


**Abbildung 53:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität von Beschichtungen aus Goldnanopartikeln. Gemessen mit einer Scanrate von 50 mV/s in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.

Die gemessene Aktivität wurde dabei für alle gemessenen Beschichtungen auf die Masse der Edelmetalle innerhalb dieser normiert. Die Edelmetallmasse wurde dazu im Anschluss an die elektrokatalytischen Tests mittels Atomemissionsspektrometrie analysiert. Danach konnten die jeweiligen Massenaktivitäten aller Beschichtungen für die Ethanoloxidation aus den Maxima der Oxidationspeaks im Vorwärts-Scan ermittelt werden. Diese werden in Abbildung 54 für alle Beschichtungstechniken und alle verwendeten Edelmetalle miteinander verglichen.

Wie in Abschnitt 5.4.1 ermittelt wurde, besitzen Cryoaerogelmaterialien eine größere, elektrochemisch aktive Oberfläche im Vergleich zu dichtgepackten Nanopartikelbeschichtungen. Die damit bereitgestellte, größere Anzahl an zugänglichen, aktiven Zentren wirkt sich unmittelbar auf die katalytische Leistung aus. In Übereinstimmung hierzu können in Abbildung 54 diesbezüglich auch höhere (massennormierte) Aktivitäten für die Cryoaerogele im Vergleich zu den entsprechenden, dichtgepackten Nanopartikeln festgestellt werden. Ebenfalls in Einklang zu den berechneten ECSA-Daten finden sich signifikant verbesserte Aktivitäten für zellartige Cryoaerogele, die mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  eingefroren

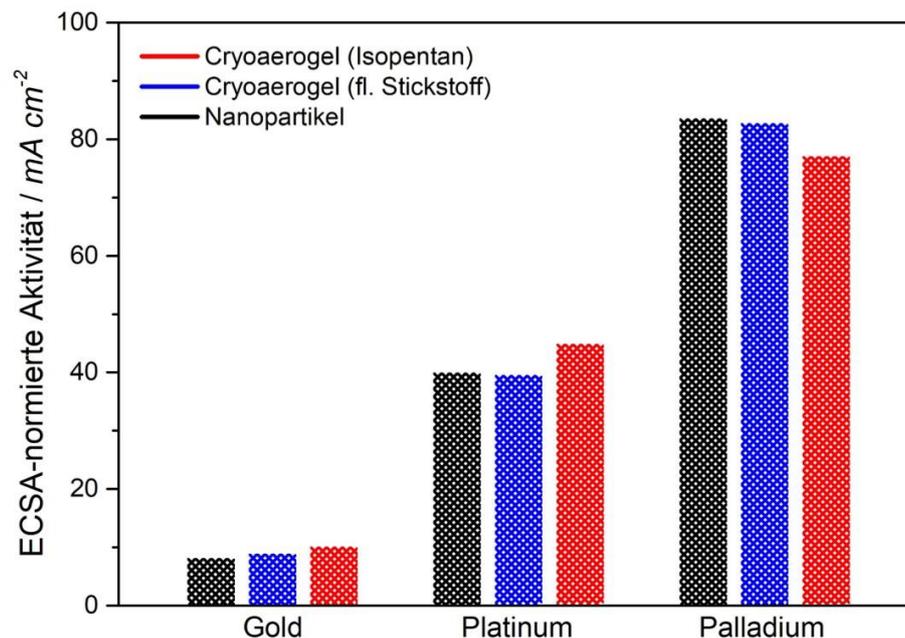
wurden, wenn diese mit den entsprechenden Cryoaerogelen verglichen werden, die mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurden und eine lamellare Struktur besitzen.



**Abbildung 54:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivitäten von Beschichtungen aus Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikeln. Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  gefrorenes Cryoaerogel.

Im Vorwärtsscan der mit Isopentan gefrorenen Cryoaerogele ist jedoch eine Verschiebung des Oxidationspeaks zu höheren Potentialen zu beobachten. Diese Überspannung wird auf den diffusionskontrollierten Transport der aktiven Spezies (Ethanol) zu den aktiven Zentren des Katalysators zurückgeführt. Die lamellare Struktur der Cryoaerogele, die mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren wurden, bietet vergleichsweise große und offene Poren und ist somit sehr gut zugänglich, was eine einfache und schnelle Diffusion, Adsorption und Desorption der aktiven Spezies ermöglicht. Im Gegensatz dazu bietet die zellartige Struktur von Cryoaerogelen, die mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  gefroren wurden, zwar eine deutlich größere Oberfläche, aber auch ein weitaus engeres und verschachteltes Porensystem. Dies resultiert zum einen in der diskutierten, höheren Aktivität, aber zum anderen auch in einem langsameren Stofftransport zu den aktiven Zentren bzw. von diesen weg. In diesem Kontext wurde eine Abhängigkeit des Stofftransportes von der Porengröße beispielsweise bereits für Goldstrukturen gezeigt.<sup>[147]</sup>

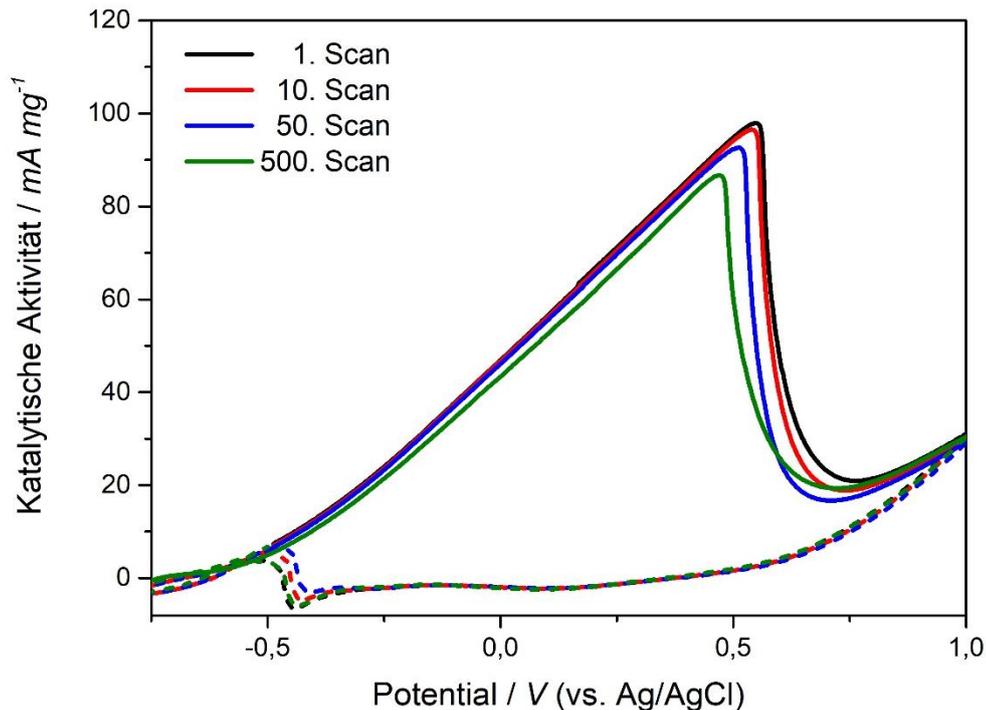
Sämtliche Trends, die an dieser Stelle besprochen wurden, sind für alle getesteten Edelmetalle vergleichbar und beweisen damit, dass die Morphologie des Katalysators eine zentrale Rolle für die katalytische Aktivität spielt. Aufgrund der voneinander abweichenden, elektronischen Eigenschaften, sind die absoluten Aktivitäten hingegen elementspezifisch. So zeigen Platinmaterialien innerhalb der EOR eine bessere Leistung als vergleichbare Goldmaterialien, während mit Palladium noch höhere Aktivitäten erzielt werden können.<sup>[148-149]</sup> Dieses Verhalten ist in den ECSA-normierten Aktivitäten deutlich zu sehen, welche in Abbildung 55 gegenübergestellt sind. Dort zeigen Beschichtungen aus dem gleichen Edelmetall unabhängig von ihrer Morphologie nahezu die gleiche elementspezifische Aktivität. Dies bestätigt den gleichen katalytischen Mechanismus für alle getesteten Netzwerkstrukturen. Somit kann die beobachtete Zunahme der elektrokatalytischen Leistung auf die vergrößerte Materialoberfläche und die Zunahme der zugänglichen aktiven Zentren durch die hier vorgestellte Gelierungstechnik zurückgeführt werden.



**Abbildung 55:** Mittels ECSA normierte, katalytische Aktivitäten von Beschichtungen aus Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikeln. Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei -196 °C gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei -160 °C gefrorenes Cryoaerogel.

Zusätzlich zur generellen Quantifizierung der katalytischen Aktivität, wurde auch die Langzeitstabilität der Performance bei der EOR untersucht. Diesbezüglich wurde die katalytische Aktivität der Beschichtungen über einen längeren Betriebszeitraum

beziehungsweise über mehrere Betriebszyklen getestet. Am Beispiel einer Cryoaerogelbeschichtung aus Gold, die mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  gefroren wurde, vergleicht Abbildung 56 den Einfluss der Betriebsdauer auf die resultierende Aktivität für eine unterschiedliche Anzahl an Betriebszyklen. Eine vergleichbare Darstellung für eine Cryoaerogelbeschichtung, die mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  gefroren wurde, ist im Anhang in Abbildung 75 zu finden.



**Abbildung 56:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität einer Cryoaerogelbeschichtung aus Gold, die mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren wurde. Gemessen mit einer Scanrate von  $50\text{ mV/s}$  in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Schwarz: 1. Zyklus. Rot: 10. Zyklus. Blau: 50. Zyklus. Grün: 500. Zyklus. Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.

Anhand dieser Messung war zu beobachten, dass die hergestellten Gelbeschichtungen auch über einen längeren Betriebszeitraum grundsätzlich stabil sind und auch nach 500 durchfahrenen Zyklen noch eine vergleichsweise hohe Aktivität bieten. Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutiert wurde, wird ein gewisser Anteil des Aerogelnetzwerks während des Eintauchens in Wasser bzw. die Elektrolytlösung zerstört oder abgelöst. Anhand dieser Messungen ist anzunehmen, dass die nach dem Eintauchen verbleibende Beschichtung aber darüber hinaus langfristig unter dieser Belastung stabil ist.

Nichtsdestotrotz war eine geringfügige Minderung der katalytischen Leistung über die untersuchte Betriebsdauer von 500 Zyklen zu beobachten. Diese Tatsache kann auf eine

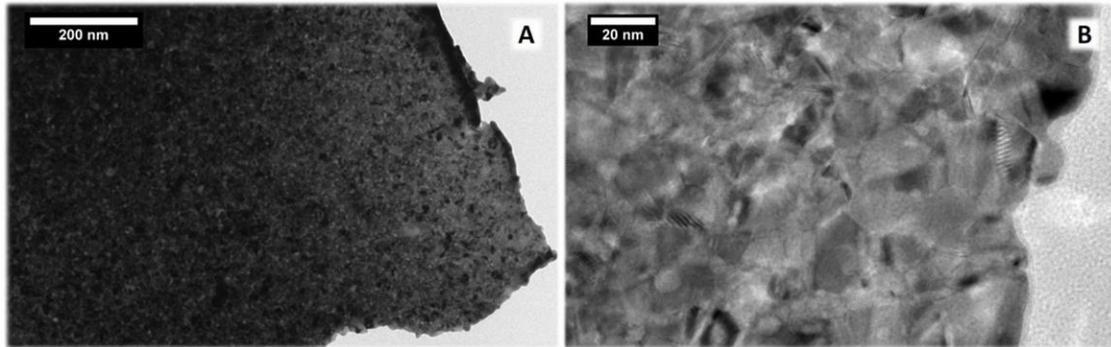
Koaleszenz der Nanopartikel zurückgeführt werden, die während des Betriebs eintrat. Durch eine Verschmelzung der Nanopartikel zu einem dichteren Material wird auf diese Weise die (aktive) Oberfläche des Werkstücks verringert und somit auch seine katalytische Leistung. Abbildung 57 verdeutlicht dieses Phänomen anhand von Fotos einer solchen, mit Stickstoff gefrorenen Cryoaerogelbeschichtung aus Gold vor und nach der elektrokatalytischen Anwendung. Auch hierzu werden vergleichbare Fotos einer mit Isopentan gefrorenen Beschichtung im Anhang Abbildung 76 ergänzt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Beschichtung während der Messung zu einer goldglänzenden Farbe verändert hat. Diese Farbe ist charakteristisch für ein Bulkmaterial aus Gold und weist auf einen Verlust der Nanopartikeleigenschaften und damit auf eine Verdichtung des Festkörpers hin. Dennoch ist hervorzuheben, dass, abgesehen von ihrer Koaleszenz, die Beschichtung während der elektrokatalytischen Anwendung gut erhalten blieb.



**Abbildung 57:** Fotos einer Cryoaerogelbeschichtung aus Gold, die mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren wurde. Links: frisch hergestellte Beschichtung. Rechts: Beschichtung im feuchten Zustand nach elektrokatalytischer Anwendung bei der EOR (500 Zyklen).

Schlussendlich wurde die Beschichtung nach ihrer Anwendung auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie analysiert. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 58 präsentiert. Wie bereits anhand der Fotos diskutiert wurde, bestätigt sich hier, dass die Nanopartikel nach der Anwendung innerhalb der blattartigen Segmente nicht mehr einzeln zu erkennen sind, sondern zu einem dichteren Festkörper verschmolzen sind.



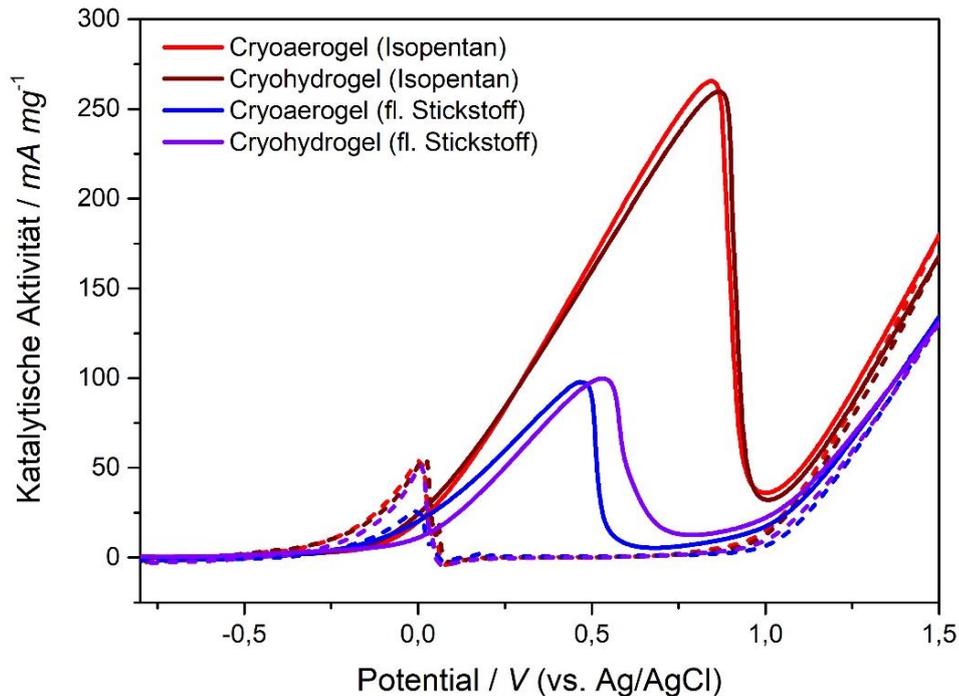
**Abbildung 58:** TEM-Aufnahmen nach elektrokatalytischer Anwendung bei der EOR (500 Zyklen) von einer Cryoaerogelbeschichtung aus Gold, die mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurde.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität von Cryoaerogelbeschichtungen durch die Kontrolle über die Gefrierparameter und die damit verbundene Vergrößerung der zugänglichen Oberfläche deutlich zu steigern ist. Die beobachteten Aktivitäten für zellartige Cryoaerogelnetzwerke (266 mA/mg für Gold, 988 mA/mg für Platin und 1538 mA/mg für Palladium) sind vergleichbar mit denen anderer Edelmetallnanomaterialien aus dem Stand der Technik und übersteigen diese sogar teilweise. Dendritische Goldnanostrukturen zeigten zum Beispiel eine Aktivität von 137 mA/mg bei der EOR, polykristallines Gold dagegen 22 mA/mg.<sup>[144]</sup> Im Fall von Platin zeigten hohle Nanosphären eine vergleichbare Aktivität von 1000 mA/mg. Auch die ECSA-normierte Aktivität war von ähnlichem Ausmaß (48 mA/cm<sup>2</sup>).<sup>[150]</sup> Für Palladium zeigten Nanodrahtmaterialien eine EOR-Aktivität von  $\sim 2000\text{ mA/mg}$ ,<sup>[151]</sup> während bei speziell abgestimmten Palladium-Aerogelen bereits bis zu 7800 mA/mg beobachtet wurden.<sup>[92]</sup> Im Vergleich dazu wurden für herkömmliche, kohlenstoffgeträgerte Palladiumkatalysatoren nur 40-60 mA/mg beobachtet.<sup>[152-153]</sup> Dieser Vergleich hebt hervor, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Materialien auf Basis von monometallischen kugelförmigen Partikeln bereits mit Katalysatoren aus dem aktuellen Stand der Technik konkurrieren können. Da Cryoaerogele darüber hinaus auch leicht aus komplexeren Nanopartikelbausteinen (z. B. kubische, hohle oder legierte Partikel) hergestellt werden können, wird stark vermutet, dass die katalytische Aktivität von Cryoaerogelen auf diese Weise in Zukunft noch spürbar verbessert werden kann.

## 5.5 Cryohydrogele

Da die Cryoaerogele für eine solche elektrokatalytische Anwendung in nasschemische Umgebungen überführt und die Poren dieser Materialien demzufolge mit einer Flüssigkeit gefüllt werden müssen, wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit untersucht, ob die vorgestellten Gelnetzwerke auch direkt mit Wasser gefüllten Poren erzeugt werden können. Dies entspricht der Materialklasse der sogenannten Hydrogele (siehe Abschnitt 2.5.1). Zu diesem Zweck wurde eine abgewandelte Version der Cryoaerogelierung entwickelt. So wurden die hochkonzentrierten Nanopartikeldispersionen in analoger Weise zur Herstellung der Cryoaerogele zunächst mit Hilfe des entsprechenden Gefriermediums blitzartig eingefroren und (aufgrund der in Abschnitt 5.3.1 vorgestellten Stabilitätsverbesserung) für 24 Stunden gefroren gehalten. Im Gegensatz zur herkömmlichen Cryoaerogelierung wurden die gefrorenen Kolloide anschließend jedoch nicht gefriergetrocknet, sondern unter kontrollierten Bedingungen innerhalb einer nasschemischen Atmosphäre aufgetaut. Die so erhaltenen, mit Wasser gefüllten Gelnetzwerke, die aus dem geschmolzenem Eistemplat hervorgingen, wurden im Folgenden als „Cryohydrogele“ benannt.

Für die Anwendung innerhalb der Elektrokatalyse wurden entsprechende Beschichtungen direkt innerhalb der Elektrolytlösung aufgetaut und sofort auf ihre katalytische Aktivität bei der EOR untersucht. Hierzu sollten abermals Beschichtungen mit potentiell lamellarer Struktur (durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$ ) und Beschichtungen mit potentiell zellartiger Struktur (durch Einfrieren mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$ ) hergestellt werden. Die analysierte (und ebenfalls auf die Masse des Edelmetalls bezogene) Aktivität der Cryohydrogelbeschichtungen wurde im Anschluss mit den Ergebnissen der analogen Cryoaerogele aus Abschnitt 5.4.2 verglichen. Die Cyclovoltammogramme für beispielhafte Goldmaterialien sind in Abbildung 59 zusammengefasst. Supplementäre Cyclovoltammogramme für die Beschichtungen aus Platin und Palladium werden im Anhang in Abbildung 77 sowie Abbildung 78 gezeigt.



**Abbildung 59:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität von Cryoaerogel- und Cryohydrogelbeschichtungen aus Goldnanopartikeln. Gemessen mit einer Scanrate von 50 mV/s in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Blau: Cryoaerogel-, Violett: Cryohydrogelbeschichtung, gefroren mit fl. Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rot: Cryoaerogel-, Braun: Cryohydrogel, gefroren mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.

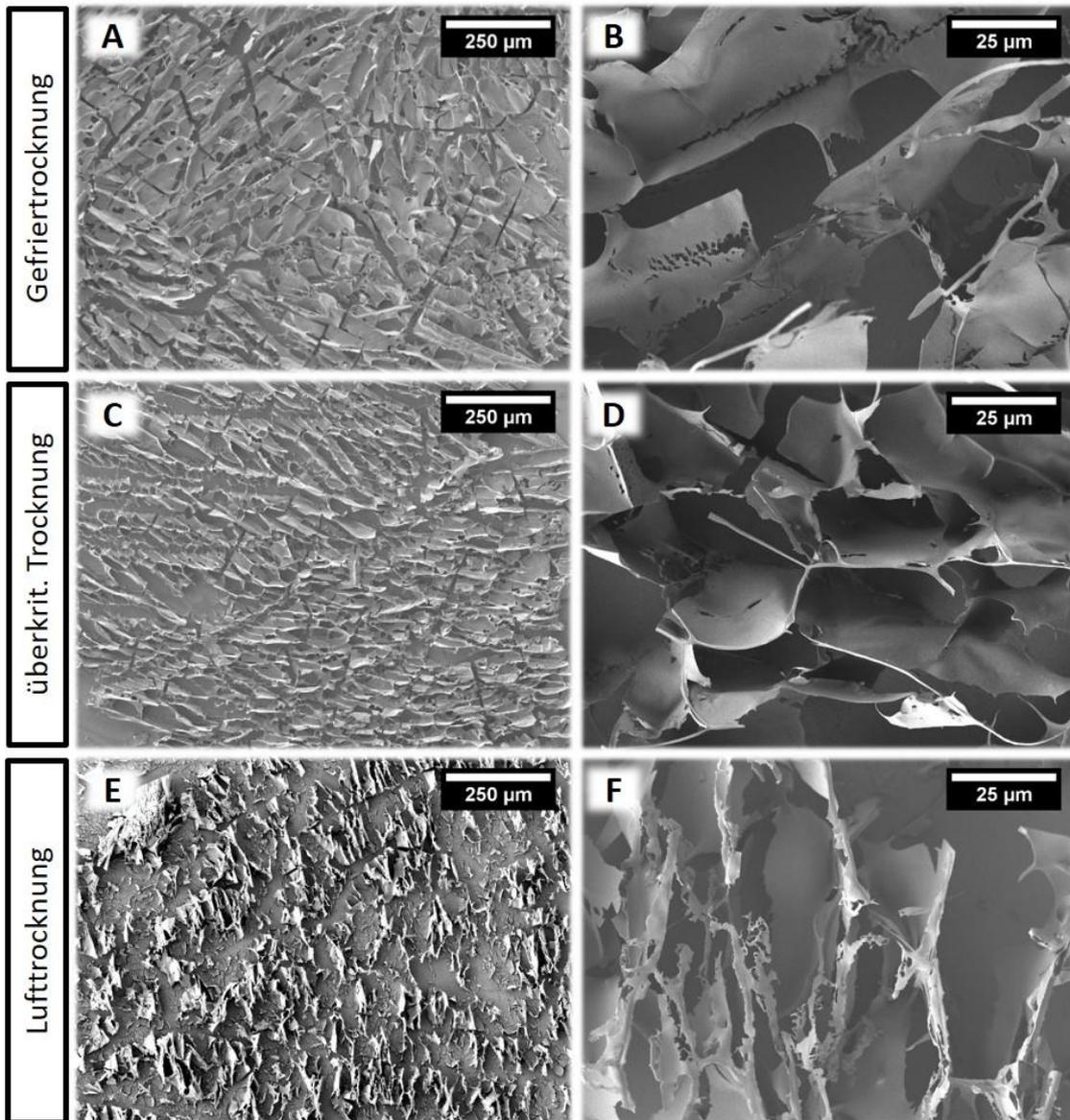
Es ist ersichtlich, dass die Cryohydrogele innerhalb der Messung mit nahezu der gleichen Aktivität arbeiten wie die Cryoaerogele, die durch Eintauchen in den Elektrolyten benetzt wurden. Diese Übereinstimmung konnte für beide Arten von Gelnetzwerken (mit flüssigem Stickstoff bzw. mit Isopentan eingefroren) beobachtet werden. Außerdem konnte dieser Trend für alle getesteten Edelmetalle bestätigt werden. Die auf diese Weise dokumentierte, gleichwertige katalytische Leistung für beide Materialklassen bedeutet somit jeweils eine gleich hohe Anzahl an zugänglichen, aktiven Zentren. Andersherum bedeutet dies, dass die Materialien eine gleich große Oberfläche besitzen. Dies kann als erstes Anzeichen dafür interpretiert werden, dass die aufgetauten Cryohydrogele eine gleichartige Mikrostruktur vorweisen, wie die der gefriergetrockneten Cryoaerogele.

Um die Strukturen der Cryohydrogele mit denen der Cryoaerogele vergleichen zu können, sollten Aufnahmen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie angefertigt werden. Für solche Analysen wird jedoch ein trockenes Material vorausgesetzt. Eine konventionelle Lufttrocknung unter atmosphärischen Standardbedingungen führt jedoch zu einem teilweisen Zusammenbruch des Gelnetzwerks in Folge von

Kapillarkräften. Wie in Abschnitt 2.5 erläutert, sind das Ergebnis dieser Trocknung die sogenannten Xerogele. Für den ergänzenden Vergleich wurden Cryohydrogelbeschichtungen jedoch auch dieser Trocknungsmethode unterzogen. Um den bei der Lufttrocknung vermuteten Netzwerkkollaps allerdings zu umgehen, sollte auch eine überkritische Trocknung von Cryohydrogelbeschichtungen durchgeführt werden. Die Porenflüssigkeit wurde hierzu, wie in Abschnitt 4.5.4 beschrieben, durch Aceton ausgetauscht, bevor die überkritische Trocknung vollzogen wurden. Im Anschluss an die Trocknung konnte schließlich die Morphologie der Beschichtungen genauer untersucht werden. Dabei wurden der Einfluss von allen drei Trocknungsmethoden (Gefriertrocknung, überkritische Trocknung, Lufttrocknung) auf die resultierende Struktur des Gels untersucht. Die dabei angefertigten REM-Aufnahmen von Beschichtungen aus Goldnanopartikeln, die zuvor mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren wurden, sind in Abbildung 60 gegenübergestellt.

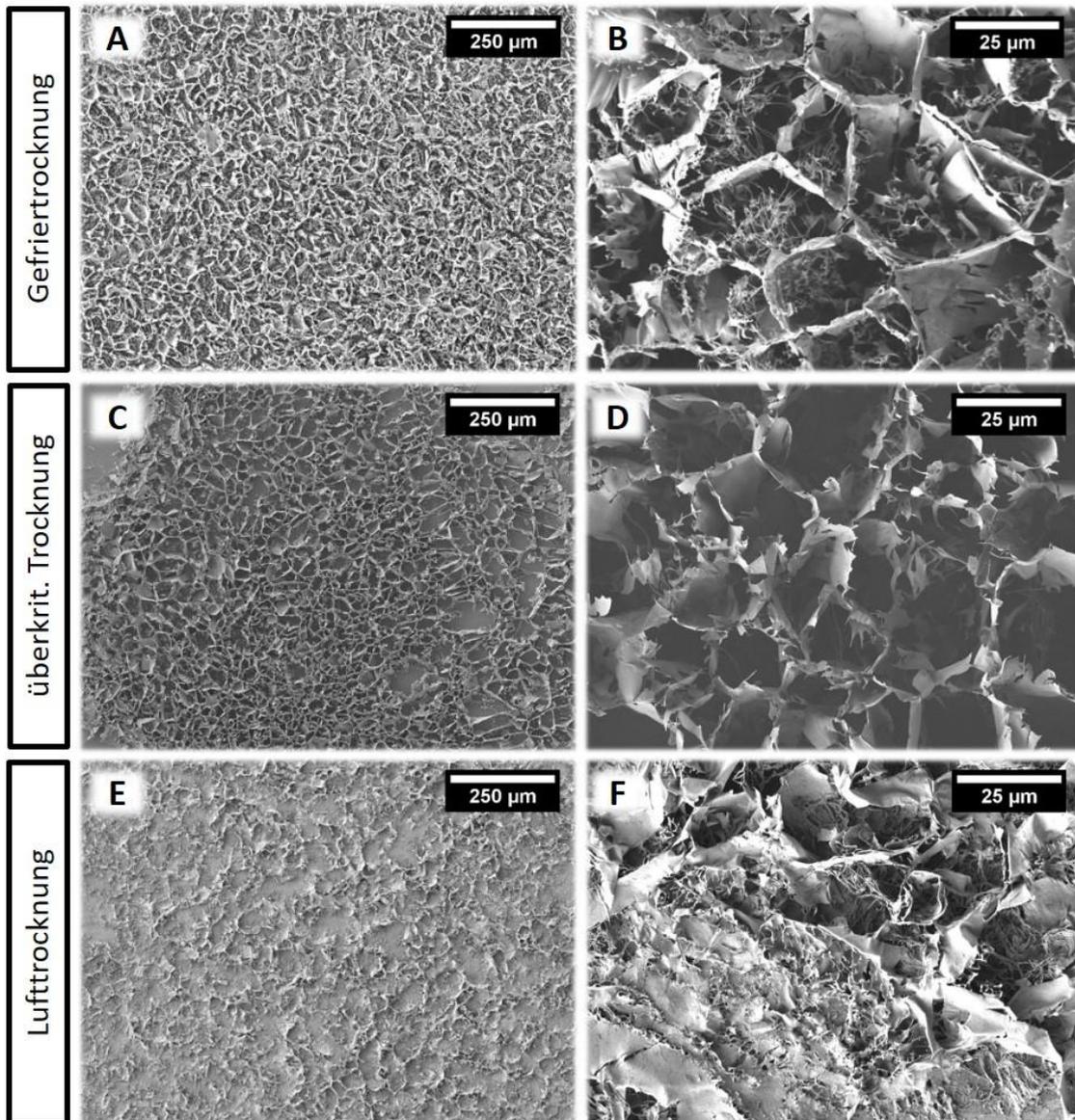
Wie bereits mehrfach in dieser Arbeit erläutert wurde, besitzen die herkömmlichen Cryoaerogelbeschichtungen, die mit flüssigem Stickstoff gefroren wurden, eine lamellare Struktur (Abbildung 60 A-B). Im Gegensatz dazu konnte an dieser Stelle zum ersten Mal die Morphologie der aufgetauten Cryohydrogele betrachtet werden, die anschließend überkritisch getrocknet wurden (Abbildung 60 C-D). Hier konnte nun die Existenz der gleichen lamellaren Struktur nachgewiesen werden, wie sie schon im Kontext der elektrokatalytischen Untersuchung (Abbildung 59) vermutet wurde. Zum ersten Mal konnte dadurch belegt werden, dass das überstrukturierte Gelnetzwerk bereits im gefrorenen Zustand und vor der Gefriertrocknung gebildet wird. Darüber hinaus konnte somit gezeigt werden, dass dieses Netzwerk auch durch einfaches Auftauen in den „nassen“ Zustand eines Hydrogels überführt werden kann.

Ergänzend dazu konnten in den Aufnahmen der luftgetrockneten Beschichtungen („Cryoxerogele“) Strukturen identifiziert werden, die zum Großteil kollabiert waren, aber dennoch eine lamellare Grundstruktur aufweisen (Abbildung 60 E-F). Wie zuvor angemerkt, ist das Phänomen auf das Auftreten von Kapillarkräften bei diesem Trocknungsprozess zurückzuführen. Nichtsdestotrotz sind Teile des überstrukturierten Netzwerks unwiderlegbar zu erkennen, was ebenfalls die Existenz der Gelstruktur bereits nach dem Einfrieren und vor der Gefriertrocknung beweist.



**Abbildung 60:** REM-Aufnahmen von getrockneten Gelbeschichtungen aus Goldnanopartikeln, die zuvor mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurden. A-B) gefriergetrocknetes Gel. C-D) überkritisch getrocknetes Gel. E-F) luftgetrocknetes Gel.

Ähnliche strukturelle Effekte sind auch bei den Beschichtungen zu erkennen, die mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren und anschließend auf unterschiedliche Weise getrocknet wurden. Die entsprechenden REM-Aufnahmen werden in Abbildung 61 miteinander verglichen.



**Abbildung 61:** REM-Aufnahmen von getrockneten Gelbeschichtungen aus Goldnanopartikeln, die zuvor mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  eingefroren wurden. A-B) gefriergetrocknetes Gel. C-D) überkritisch getrocknetes Gel. E-F) luftgetrocknetes Gel.

Gefriergetrocknete Cryoaerogelbeschichtungen zeigten hier die übliche zellartige Struktur mit intermediärem, dendritischem Wachstum (Abbildung 61 A-B). Bei den luftgetrockneten Cryoxerogelen war diese Struktur ebenfalls größtenteils in sich zusammengefallen. Dennoch waren kleinere Abschnitte der zellähnlichen Struktur zu erkennen (Abbildung 61 E-F). Im Fall der überkritisch getrockneten Cryohydrogele konnte die zellartige Struktur hingegen erneut nahezu vollständig intakt vorgefunden werden. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die intermediäre Dendritstruktur an dieser Stelle nicht mehr vorzufinden ist (Abbildung 61 C-D). Weil für diese filigrane Struktur nur eine geringe Stabilität vermutet wird, kann angenommen werden, dass sie nach dem

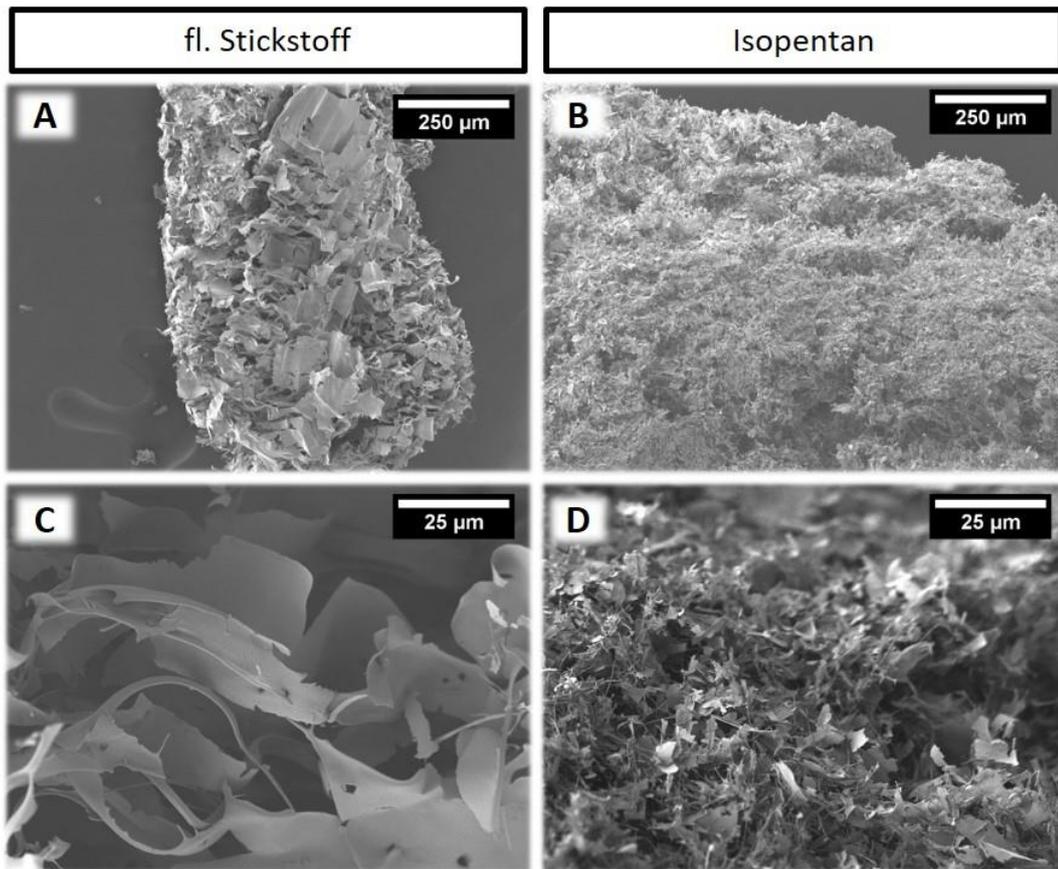
Auftauen zerstört worden ist. Da die katalytische Aktivität der Cryohydrogele und Cryoaerogele gleich hoch war (Abbildung 59), ist jedoch anzunehmen, dass die filigrane Dendritstruktur auch im Fall der Cryoaerogele zerstört wurde, während diese in den Elektrolyten eingetaucht wurden.

Zusätzlich zu den quasizweidimensionalen Filmen wurden die Struktur der Cryohydrogele auch für dreidimensionale, freistehende Materialien analysiert. Dazu wurde das Kolloid an dieser Stelle wiederum durch stoßartige Injektion in das Gefriermedium eingefroren. Analog zu den Beschichtungen wurden diese Proben im Anschluss aufgetaut und die Porenflüssigkeit mit trockenem Aceton ausgetauscht. Schließlich wurden die Gelmaterialien überkritisch getrocknet und mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 62 zeigt diesbezüglich ein Foto der auf diese Weise hergestellten Monolithen, die zum einen mit flüssigem Stickstoff und zum anderen mit kaltem Isopentan eingefroren wurden.



**Abbildung 62:** Fotos von freistehenden Cryohydrogelen, die nach dem Auftauen überkritisch getrocknet wurden. Links: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren. Rechts: mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  eingefroren.

In Abbildung 63 folgen schließlich die mittels Rasterelektronenmikroskopie angefertigten Aufnahmen ihrer Morphologie. Auch dort ist zu erkennen, dass die hochporöse Gelstruktur nach dem Auftauen und überkritischen Trocknen erhalten werden kann. In Übereinstimmung mit den bereits in Abschnitt 5.3.3 vorgestellten Ergebnissen bewirkt ein langsames Einfrieren (mit flüssigem Stickstoff) die Ausbildung von größeren Gelsegmenten und größeren Poren innerhalb des Netzwerks, während eine höhere Gefriereschwindigkeit (mit kaltem Isopentan) zu feineren Strukturen mit kleineren Poren und Segmenten führt.



**Abbildung 63:** REM-Aufnahmen von freistehenden Cryohydrogelen, die nach dem Auftauen überkritisch getrocknet wurden. Links: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren. Rechts: mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  eingefroren.

Es kann an dieser Stelle somit festgehalten werden, dass Gelstrukturen durch das Einfrieren von kolloidalen Partikellösungen schon vor ihrer Trocknung erhalten werden können. Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutiert wurde, kann diesbezüglich angenommen werden, dass die Zeit, für die die Gele im gefrorenen Zustand gehalten werden, dabei einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Netzwerkstabilität nimmt. Demzufolge wird vermutet, dass erst mit fortschreitender Zeit eine stabilere, metallische Bindung zwischen den Partikeln ausgebildet wird, welche zuvor durch schwächere Intermolekularkräfte aneinanderhaften.

In einem anderen Zusammenhang konnte eine ähnliche Mechanik kürzlich in der Fachliteratur aufgezeigt werden.<sup>[154]</sup> Dort wurde die Gelierung von Edelmetallnanopartikeln ebenfalls durch einen Gefrier-Auftau-Prozess induziert. Diese Methode basiert jedoch auf der Verwendung von ligandenfreien Nanopartikeln, die notwendigerweise nur eine geringe Konzentration besitzen dürfen. Beim Einfrieren entsteht in diesem Prozess deshalb auch kein monolithisches Gelnetzwerk, sondern

lediglich kleine Segmente, die nach dem Auftauen sedimentieren und im Anschluss in einem zweiten Schritt fortwährend agglomerieren müssen.

Im Gegensatz dazu erfordert die in dieser Arbeit vorgestellte Herstellung von Edelmetallhydrogelen zwar Nanopartikel, die durch Liganden geschützt sind und eine entsprechend hohe Konzentration aufweisen müssen. Allerdings können hiermit monolithische Netzwerke innerhalb eines einzigen Schrittes gebildet werden, wenn sie vor dem Auftauen lange genug gefroren wurden ( $\geq 24$  Stunden). Darüber hinaus können gezielte Formen definiert werden und auch additivfreie Beschichtungen auf direkte Weise hergestellt werden, indem die Partikeldispersion vor dem Gefrieren in die gewünschte Form gebracht wird.

Gerade in Anbetracht von Anwendungen dieser Gelmaterialien in nasschemischer Umgebung bietet die in dieser Arbeit vorgestellte Cryohydrogeliertechnik eine deutliche Einsparung an Arbeits- und Zeitaufwand (bei gleichbleibenden Materialeigenschaften) im Vergleich zur bisher bekannten Herstellung von gefriergetrockneten Cryoaerogelen, die für die Anwendung erst vorsichtig in den nassen Zustand überführt werden müssen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Cryoaerogelierung zur Herstellung von Beschichtungen aus Cryoaerogelen angewendet und darüber hinaus weiterentwickelt, um Elektrokatalysatoren aus Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikeln herzustellen. Mittels Cryoaerogelierung konnten dünne Beschichtungen aus Edelmetallaerogelen mit einer Dicke von etwa 20  $\mu\text{m}$  ohne die Verwendung von additiven Bindemitteln erzeugt werden. Die elektrokatalytischen Eigenschaften der Edelmetallnanopartikel und Gelbeschichtungen wurden beispielhaft für die Anwendung bei der Oxidation von Ethanol gezeigt. Die hergestellten Gele zeigten eine verbesserte katalytische Aktivität im Vergleich zu herkömmlichen, dichtgepackten Nanopartikelbeschichtungen. Durch eine kontrollierte Einstellung der Gefrierbedingungen konnten außerdem erstmals Cryoaerogele mit variierenden Netzwerkstrukturen synthetisiert werden. Neben einer Verbesserung der Stabilität konnte dadurch vor allem eine gezielte Veränderung der Morphologie und eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche erreicht werden. Auf diese Weise konnte die katalytische Aktivität der Gele weiter signifikant gesteigert werden. Anstelle sie zu gefriertrocknen, konnte durch kontrolliertes Auftauen der gefrorenen Kolloide des Weiteren eine Materialklasse geschaffen werden, die eine zu den Cryoaerogelen analoge Netzwerkstruktur aufweist. Die gezielte Synthese dieser Cryohydrogele innerhalb einer nasschemischen Umgebung bietet eine deutlich vereinfachte und schnellere Möglichkeit, um Gelmaterialien mit den vergleichbaren, verbesserten Eigenschaften für die Ethanoloxidation zu erzeugen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde gezeigt wie die grundlegenden Bausteine für die später präparierten Gelmaterialien hergestellt wurden. Im Detail wurden hierfür Edelmetallnanopartikel aus Gold, Platin bzw. Palladium mit einer jeweils schmalen Größenverteilung im Bereich von etwa 4-5 nm bzw. 9-11 nm synthetisiert und charakterisiert. Für die beabsichtigte Cryoaerogelierung wurden die Partikeldispersion stark konzentriert, wodurch Partikelkonzentrationen von bis zu 80 g/L erhalten wurden.

Im zweiten Abschnitt der Arbeit konnte gezeigt werden, dass hochporöse Cryoaerogele mit großer spezifischer Oberfläche (ca. 40  $\text{m}^2/\text{g}$ ) durch blitzartiges Einfrieren von hochkonzentrierten Edelmetallpartikel mit flüssigem Stickstoff und anschließender Gefriertrocknung erhalten werden können. Diese Materialien zeichnen sich durch ein dreidimensionales Netzwerk von blattartigen Segmenten aus, welche durch die Verknüpfung der zugrundeliegenden Nanopartikel gebildet wurden. Mit Blick auf die

vorgesehene Anwendung wurden die Cryoaerogele darüber hinaus gezielt in Form von dünnen Filmen auf leitfähigen Substraten abgeschieden. Im Gegensatz zu herkömmlichen Präparationsmethoden für Aerogelbeschichtungen konnten durch die Möglichkeit der direkten Formgebung auf diese Weise zum einen monolithische und zum anderen bindemittelfreie Gelbeschichtungen erzeugt werden. Die Haftung bzw. Stabilität der Gele konnte dabei durch eine Modifizierung der Substrate gesteigert werden. So führte eine Funktionalisierung der Substratoberfläche mit APTMS zu einer deutlich verbesserten Benetzbarkeit der Oberfläche mit der Partikeldispersion. Dadurch konnte unter anderem auch die aufgetragene Menge der Partikel verringert werden, wobei sich herausstellte, dass ein geringeres Volumen der Partikel eine deutlich bessere Haftung bzw. Stabilität der Beschichtung ermöglichte. Die besten Ergebnisse wurden hier mit einem Volumen von 1  $\mu\text{L}$  erzielt, was zu Schichtdicken von etwa 20  $\mu\text{m}$  führte.

Ein Großteil der Arbeit beschäftigte sich mit dem Gefrierprozess während der Cryoaerogelierung und dem Einfluss von verschiedenen Gefrierparametern auf die resultierenden Aerogelmaterialien. Eine längere Gefrierperiode verbesserte dabei die resultierende Stabilität der Beschichtung. In diesem Zusammenhang wird vermutet, dass die Partikel zunächst nur durch schwache Intermolekularkräfte verbrückt sind und sich erst mit fortschreitender Zeit eine stärkere und stabile metallische Bindung ausbildet. Eine maximale Verbesserung der Stabilität wurde nach einer Gefrierdauer von 24 Stunden erreicht. Längere Gefrierperioden führten zu keiner weiteren Verbesserung, aber der gleichen, hohen Stabilität. Die Stabilitätsverbesserung zeigte sich sowohl direkt nach der Gefriertrocknung als auch während des Überführens in eine nasschemische Umgebung (wie es für die elektrokatalytische Anwendung notwendig ist). Solange das Material vor der Gefriertrocknung gefroren gehalten wurde, konnte dieser Effekt auch bei anderen Lagerungstemperaturen bestätigt werden.

Neben der Gefrierdauer wurde außerdem die Geschwindigkeit des Gefrierprozesses durch andere Gefriertemperaturen oder auch die Verwendung von Gefriermedien mit anderen Wärmeleitfähigkeiten variiert. Dadurch konnte schließlich der Kristallisationsprozess des Eistemplates kontrolliert und damit die Mikrostruktur des resultierenden Aerogels beeinflusst werden. Ein sehr langsames Einfrieren (an Luft bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) führte beispielsweise zu einer planaren Schicht aus schwach verbundenen Nanopartikeln mit geringer Porosität und sehr niedriger Stabilität. Das Einfrieren unter den Standardbedingungen der Cryoaerogelierung (mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

führt zu einer höheren Gefriereschwindigkeit und einer gerichteten Struktur aus Aerogelsegmenten, die ein lamellares Netzwerk bilden. Durch Gebrauch von anderen Gefriermedien (z. B. Toluol bei  $-95\text{ °C}$ ) konnte ein noch schnelleres Einfrieren erreicht werden, was zu ungerichteten Strukturen führte. Bei der höchsten, untersuchten Gefriereschwindigkeit (mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$ ) führte dies letztlich zur Bildung von zellartigen Aerogelnetzwerken, die zusätzlich von dendritischen Verbrückungen durchdrungen wurden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das schnellere Einfrieren generell zur Ausbildung von kleineren Segmenten innerhalb des Netzwerks führt und seine Stabilität dadurch verbessert wird.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag auf der Anwendung der hergestellten Cryoaerogele in der elektrokatalytischen Ethanoloxidation. Mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnte hier zunächst die (elektrochemisch aktive) Oberfläche der Materialien quantifiziert und untereinander verglichen werden. Für Cryoaerogele mit einer lamellaren Struktur, die unter den etablierten Bedingungen (mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren) hergestellt wurden, konnte eine deutliche Vergrößerung der aktiven Oberfläche ( $13,5\text{-}14,5\text{ m}^2/\text{g}$ ) im Vergleich zu herkömmlichen Beschichtungen aus dichtgepackten Nanopartikeln ( $10,5\text{-}12\text{ m}^2/\text{g}$ ) nachgewiesen werden. Durch die Herstellung von Cryoaerogelen mit zellartiger Struktur, die durch schnelleres Einfrieren (mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$ ) erhalten wurden, konnte die aktive Oberfläche überdies noch signifikant erhöht werden ( $20\text{-}23\text{ m}^2/\text{g}$ ). Dies wirkte sich auch auf positive Weise unmittelbar auf die katalytische Leistung der Materialien aus. So konnte für die Cryoaerogele mit lamellarer Struktur je nach Edelmetall eine (massennormierte) Aktivitätssteigerung von  $120\text{-}150\%$  bei der elektrokatalytischen Ethanoloxidation im Vergleich zu den dichtgepackten Nanopartikelbeschichtungen nachgewiesen werden. Für Cryoaerogele mit zellähnlicher Struktur wurde die Aktivität in Abhängigkeit vom getesteten Metall sogar um bis zu  $400\%$  gesteigert. Die untersuchten Cryoaerogele waren über eine längere Gebrauchsdauer (500 Zyklen) grundsätzlich leistungsstabil und zeigten nur geringfügige Einbußen ihrer Aktivität, die auf eine Koaleszenz der integrierten Nanopartikel zurückzuführen war. Um das Auftreten von Koaleszenz zu verhindern, könnten die Metalldomänen in zukünftigen Experimenten voneinander räumlich getrennt werden. Daneben könnte auch ihre Form und Zusammensetzung verändert werden. Durch die Verwendung von legierten Metallen und/oder Partikeln mit anderer Facettierung könnte somit die katalytische Aktivität der Cryoaerogele noch weitaus gesteigert werden.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurde erstmals mechanistisch nachgewiesen, dass das Gelnetzwerk, welches durch die Cryoaerogelierung erzeugt wird, bereits unmittelbar nach dem Gefrierprozess vorhanden ist. Durch kontrolliertes Auftauen des gefrorenen Kolloids wurden Gelstrukturen unmittelbar in nasschemischer Umgebung erhalten, ohne diese erst überführen zu müssen. Die so erschaffenen Materialien wurden analog zu den Cryoaerogelen als Cryohydrogele bezeichnet und besaßen die gleichen strukturellen Eigenschaften, die mittels Elektronenmikroskopie aufgezeigt werden konnten. Auf Grundlage dessen konnte ebenso die gleiche katalytische Aktivität bei der Ethanoloxidation erreicht werden. Diese Effekte konnten sowohl für lamellare Gele, die mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  gefroren wurden, als auch für zellartige Gele nachgewiesen werden, die mit Isopentan bei  $-160\text{ °C}$  eingefroren wurden. Außerdem konnte die Struktur sowohl für dünne Filme auf Substraten als auch für freistehende Gele erhalten und elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden. Diese Methode bietet den Vorteil, dass eine deutliche Arbeits- und Zeitersparnis bei der Herstellung von Gelmaterialien mit gleichbleibenden Eigenschaften für Anwendungen in nasschemischen Umgebungen erreicht werden kann.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass in dieser Arbeit erfolgreich dünne Beschichtungen aus Edelmetallaerogelen auch ohne den Einsatz von Bindemitteln hergestellt und innerhalb der Elektrokatalyse eingesetzt werden konnten. Die Materialien zeigten dabei eine deutlich erhöhte, aktive Oberfläche und eine gesteigerte, katalytische Performance im direkten Vergleich zu dichtgepackten Nanopartikelbeschichtungen. Durch Kontrolle über die verschiedenen Gefrierparameter ließen sich darüber hinaus gezielte Mikrostrukturen der Cryoaerogele formen, durch welche die katalytische Leistung der Gele nochmals signifikant verbessert werden konnte. Schlussendlich konnte mit der Cryohydrogelierung eine vereinfachte und effizientere Technik entwickelt werden, mit denen die Gelmaterialien gezielt für die Anwendung in nasschemischen Bereichen produziert werden können. Außerdem konnte der Gefrierprozess bzw. die Gefriergeschwindigkeit während der Synthese (und nicht etwa der Trocknungsprozess) als strukturbestimmender Schritt identifiziert werden. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die Gefrierdauer einen direkten Einfluss auf die Stabilität des resultierenden Materials nimmt. Hier wird vermutet, dass sich mit fortschreitender Gefrierdauer stabilere, metallische Bindungen zwischen den zuvor schwach über Intermolekularkräfte verbundenen Partikeln ausbilden.

Wie bereits gezeigt wurde, kann die Cryoaerogelierung leicht auf andere Nanopartikelsysteme übertragen werden. Mit Blick auf den Einsatz bei der elektrokatalytischen Ethanoloxidation könnten beispielsweise kubische, hohle oder legierte Edelmetallpartikel verwendet werden, um die Aktivität der Gelmaterialien zu steigern. Neben dieser beispielhaft betrachteten Anwendung kann die vorgestellte Technik aber auch potentiell auf alle anderen Katalysatormaterialien übertragen werden. Neben der Katalyse können darüber hinaus aber auch andere oberflächenbasierte Prozesse wie beispielsweise die Sensorik von den diskutierten Möglichkeiten zur Vergrößerung der Oberfläche sowie Kontrolle über die Struktur und Stabilität profitieren. Generell werden hiermit vielseitige, neue Wege für die maßgeschneiderte Individualisierung von anwendungsspezifischen Materialien eröffnet.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] *Materialien für eine ressourceneffiziente Industrie und Gesellschaft*, Bundesministerium für Bildung und Forschung, unter <http://docplayer.org/108350937-Matressource-materialien-fuer-eine-ressourceneffiziente-industrie-und-gesellschaft.html> (abgerufen am **27.02.2021**)
- [2] W. F. Furter, *A Century of Chemical Engineering*, Springer, New York, **1982**, 29-54.
- [3] R. M. Agny, C. G. Takoudis, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1985**, 24, 50-55.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [5] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1999**, 464-466.
- [6] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemein und Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2011**, 318-319.
- [7] B.-W. Zhang, H.-L. Yang, Y.-X. Wang, S.-X. Dou, H.-K. Liu, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, 1703597.
- [8] J. Torrero, M. Montiel, M. A. Peña, P. Ocón, S. Rojas, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 31995-32002.
- [9] F. Hegge, J. Sharman, R. Moroni, S. Thiele, R. Zengerle, M. Breitwieser, S. Vierrath, *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, 166, 956-962.
- [10] S. L. Brock, I. U. Arachchige, K. K. Kalebaila, *Comments Inorg. Chem.*, **2006**, 27, 103-126.
- [11] W. Liu, P. Rodriguez, L. Borchardt, A. Foelske, J. Yuan, A.-K. Herrmann, D. Geiger, Z. Zheng, S. Kaskel, N. Gaponik, R. Kötz, T. J. Schmidt, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 9849-9852.
- [12] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 1200-1203.
- [13] D. S. Cameron, G. A. Hards, B. Harrison, R. J. Potter: *Electr. Veh. Dev.*, **1987**, 7, 104-106.
- [14] D. Bayer, *Untersuchung der elektrochemischen Oxidation von Ethanol an Platin in alkalischem Medium*, Dissertation, Universität Bonn, **2012**, 1-2.
- [15] I. Darnhofer, C. Walla, H. K. Wytrzens, *Alternative Strategien für die Landwirtschaft*, Facultas, Wien, **2006**, 145-164.

- [16] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2015**, 1-66.
- [17] *Energiediagramm der Katalyse*, unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Katalyse> (abgerufen am **28.02.2021**).
- [18] H. Knozinger, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, 2-8.
- [19] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, 1026-1028.
- [20] T. S. Almeida, C. Garbim, R. G. Silva, A. R. De Andrade, *J. Electroanal. Chem.*, **2017**, 796, 49-56.
- [21] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2010**, 145-218.
- [22] D. Brewster, R. Taylor, R. Phillips, *Philos. Mag.*, **1839**, 86, 127-130.
- [23] W. R. Grove, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1843**, 133, 91-112.
- [24] W. Ostwald, J. H. van't Hoff, *Z. Phys. Chem., Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, **1894**, 15, 409-421.
- [25] N. P. Brandon, D. Thompsett, *Fuel Cells Compendium*, Elsevier, Amsterdam, **2005**, 595.
- [26] J. Lehmann, T. Luschtinetz, *Wasserstoff und Brennstoffzellen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**, 25-28.
- [27] P. Lin, P. Zhou, C. W. Wu, *J. Power Sources*, **2009**, 1, 381-390.
- [28] *Geschichte der Brennstoffzellen*, unter [https://de.wikipedia.org/wiki/Geschichte\\_der\\_Brennstoffzellen](https://de.wikipedia.org/wiki/Geschichte_der_Brennstoffzellen) (abgerufen am **09.12.2020**).
- [29] X. Li, A. Faghri, *J. Power Sources*, **2013**, 226, 223-240.
- [30] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature*, **2008**, 451, 652-657.
- [31] *Direkt-Methanol-Brennstoffzelle*, unter [https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Fuel\\_cell\\_NASA\\_p48600ac.jpg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Fuel_cell_NASA_p48600ac.jpg) (abgerufen am **09.12.20**).
- [32] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, 2. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2013**, 230.
- [33] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios, *Science*, **2004**, 303, 993-997.
- [34] H.-J. Yin, J.-H. Zhou, Y.-W. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 2582-2618.
- [35] K.D. Snell, A.G. Kennan, *Electrochim. Acta*, **1982**, 27, 1683-1696.

- [36] F. Colmati, G. Tremiliosi-Filho, E. R. Gonzalez, A. Berna, E. Herrero, J. M. Feliu, *Faraday Discuss.*, **2008**, *140*, 379-397.
- [37] A. A. Abd-El-Latif, E. Mostafa, S. Huxter, G. Attard, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 7951-7960.
- [38] S. Sun, M. C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Power Sources*, **2009**, *190*, 2-13.
- [39] F. H. B. Lima, D. Profeti, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *617*, 121-129.
- [40] M. C. Morin, C. Lamy, J. M. Léger, J. L. Vasquez, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *283*, 287.
- [41] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 3431-3450.
- [42] S. C. S. Lai, S. E. F. Kleijn, F. T. Z. Öztürk, V. C. van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M. T. M. Koper, *Catal. Today*, **2010**, *154*, 92-104.
- [43] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 365-372.
- [44] Y. Morimoto and E. Yeager, *J. Electroanalytical Chem*, **1998**, *441*, 77-81.
- [45] S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 10446-10456.
- [46] G. Garcia, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5384-5385.
- [47] A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, J. D. Lovic, *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 3163-3173.
- [48] X. Ren, Q. Lv, L. Liu, B. Liu, Y. Wang, A. Liu, G. Wu, *Sustainable Energy Fuels*, **2020**, *4*, 15-30.
- [49] K. I. Ozoemena, S. Chen, *Nanomaterials for Fuel Cell Catalysis*, Springer International Publishing, Schweiz, **2016**, 31-93.
- [50] X. Yu, Q. Zhang, Y. Ling, Z. Yang, H. Cheng, *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *455*, 815-820.
- [51] T. Ishida and M. Haruta, *Angew. Chem.*, **2007**, *46*, 7154-7156.
- [52] S. Esabattina, V. R. Posa, H. Zhanglian, S. k. Godlaveeti, R. R. Nagi Reddy, A. R. Somala, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, *43*, 4115-4124.
- [53] S. Henning, H. Ishikawa, L. Kuehn, J. Herranz, E. Mueller, A. Eychmüller, T. J. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, *56*, 10707-10710.
- [54] J. Maya-Cornejo, R. Carrera-Cerritos, D. Sebastian, J. Ledesma-Garcia, L. G. Arriaga, A. S. Arico, V. Baglio, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**, *42*, 27919-27928.

- [55] O. Sorsa, H. Romar, U. Lassi and T. Kallio, *Electrochim. Acta*, **2017**, *230*, 49-57.
- [56] A. X. Yin, X. Q. Min, W. Zhu, W. C. Liu, Y. W. Zhang, C. H. Yan, *Chemistry*, **2012**, *18*, 777–782.
- [57] S. Xie, M. Jin, J. Tao, Y. Wang, Z. Xie, Y. Zhu, Y. Xia, *Chemistry*, **2012**, *18*, 14974-14980.
- [58] B. Jiang, Z. Tang, F. Liao, H. Lin, S. Lu, Y. Li, M. Shao, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 21903-21908.
- [59] M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. Marinkovic, D. Su, E. Korach, P. Liu and R. R. Adzic, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 4331-4338.
- [60] Y. Zheng, X. Wan, X. Cheng, K. Cheng, Z. Liu, Z. Dai, *Catalysts*, **2020**, *10*, 166.
- [61] A. O. Al-Youbi, J. L. Gómez de la Funete, F. J. Pérez-Alonso, A. Y. Obaid, J. L. G. Fierro, M. A. Peña, M. Abdel Salam, S. Rojas, *Appl. Catal. B Environ.*, **2014**, *150-151*, 21-29.
- [62] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **2006**, *442*, 282-286.
- [63] W. Wan, Q. Wang, L. Zhang, H.-W. Liang, P. Chen, S.-H. Yu, *J Mater. Chem.*, **2016**, *4*, 8602-8609.
- [64] A. L. Cazetta, T. Zhang, T. L. Silva, V. C. Almeida, T. Asefa, *Appl. Catal. B Environ.*, **2018**, *225*, 30-39.
- [65] T. Engl, L. Gubler, T. J. Schmidt, *Energy Technol.*, **2016**, *4*, 65-74.
- [66] S. H. Han, H. M. Liu, P. Chen, J. X. Jiang, Y. Chen, *Adv. Energy Mater*, **2018**, *8*, 1801326.
- [67] N. Shakibi Nia, O. Guillén-Villafuerte, C. Griesser, G. Manning, L. Kunze-Liebhäuser, C. Árevalo, E. Pastor, G. Garcia, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 1113-1122.
- [68] L. Timperman, A. Lewera, W. Vogel, N. Alonso-Vante, *Electrochem. Commun.*, **2010**, *12*, 1772–1775.
- [69] C. Busó-Rogero, V. Grozovski, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 7068-7076.
- [70] L. Li, H. Liu, C. Qin, Z. Liang, A. Scida, S. Yue, X. Tong, R. R. Adzic, S. S. Wong, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, *1*, 1104-1115.
- [71] N. K. Chaudhari, J. Joo, H.-b. Kwon, B. Kim, H. Y. Kim, S. H. Joo, K. Lee, *Nano Res.*, **2018**, *11*, 6111–6140.
- [72] H. You, F. Zhang, Z. Liu, J. Fang, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 2829–2835.

- [73] A. E. Fetohi, R. S. Amin, R. M. A. Hameed, K. M. El-Khatib, *Electrochim. Acta*, **2017**, *242*, 187–201.
- [74] N. Menzel, E. Ortel, R. Kraehnert, P. Strasser, *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, 1385-1394.
- [75] A. Walcarius, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, *396*, 261-272.
- [76] Y. Ding, M. W. Chen, *MRS Bull.*, **2009**, *34*, 569-576.
- [77] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 2956-2995.
- [78] Y. Ren, G. H. Chia, Z. Gao, *Nano Today*, **2013**, *8*, 577-597.
- [79] M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel, *Aerogels Handbook*, Springer, New York, **2011**, 3-6 & 588.
- [80] M. F. Khamidi, C. Glover, S. A. Farhan, N. H. A. Puad, M. F. Nuruddin, *WIT Transactions on The Built Environment*, **2014**, *137*, 665-674.
- [81] F. Seidler, *DLR Magazine*, **2019**, *161*, 30-33.
- [82] B. Liu, X. Liu, X. Zhao, H. Fan, J. Zhang, X. Yi, M. Gao, L. Zhu, X. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **2019**, *715*, 109-114.
- [83] Z. Zhao, X. Jiao, D. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3078-3083.
- [84] J. Cai, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga, L. Zhang, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 149-154.
- [85] H. Tamon, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2<sup>nd</sup> Edition, **2001**, 898-900.
- [86] J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science*, **2005**, *307*, 397-400.
- [87] I. U. Arachchige, S. L. Brock, *J Am Chem Soc*, **2007**, *129*, 1840-1841.
- [88] L. W. Hrubesh, R. W. Pekala, *J. Mater. Res.*, **1994**, *9*, 731-738.
- [89] S. Gao, Y. Wang, T. Wang, G. Luo, Y. Dai, *Bioresour Technol*, **2009**, *100*, 996-999.
- [90] M. L. Anderson, D. R. Rolison, C. I. Merzbacher, *Proc SPIE*, **1999**, *3790*, 38-42.
- [91] N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7456-7471.
- [92] W. Liu, A.-K. Herrmann, D. Geiger, L. Borchardt, F. Simon, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2012**, *51*, 5743-5747.

- [93] P. Grunwald, *Biocatalysis and Nanotechnology*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapur, **2017**.
- [94] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1857**, *147*, 145-181.
- [95] J.-W. Park, J. S. Shumaker-Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1907-1921.
- [96] K. An, G. A. Somorjai, *ChemCatChem*, **2012**, *4*, 1512-1524.
- [97] N. K. Mishra, *Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts*, IntechOpen, **2016**, 101-130.
- [98] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2455-2480.
- [99] H. Schmidt, *Appl. Organomet. Chem.*, **2001**, *15*, 331-343.
- [100] T. Hendel, V. Lesnyak, L. Kühn, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, L. Borchardt, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 1903-1911.
- [101] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9731-9734.
- [102] Q. Yao, S. L. Brock, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 9985-9992.
- [103] A.-K. Herrmann, P. Formanek, L. Borchardt, M. Klose, L. Giebeler, J. Eckert, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 1074-1083.
- [104] B. Cai, D. Wen, W. Liu, A.-K. Herrmann, A. Benad, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 13101-13105.
- [105] B. Cai, A. Dianat, R. Hübner, W. Liu, D. Wen, A. Benad, L. Sonntag, T. Gemming, G. Cuniberti, A. Eychmüller, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1605254.
- [106] W. Liu, D. Haubold, B. Rutkowski, M. Oschatz, R. Hübner, M. Werheid, C. Ziegler, L. Sonntag, S. Liu, Z. Zheng, A.-K. Herrmann, D. Geiger, B. Terlan, T. Gemming, L. Borchardt, S. Kaskel, A. Czyska-Filemonowicz, A. Eychmüller, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 6477-6483.
- [107] S. S. Kistler, *Nature*, **1931**, *127*, 741-741.
- [108] J. L. Mohanan, S. L. Brock, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2006**, *40*, 341-350.
- [109] H. Yu, R. Bellair, R. M. Kannan, S. L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5054-5055.
- [110] W. A. Maxwell, R. S. Gurnick, A. C. Francisco, *National Advisory Committee for Aeronautics Collection, Research Memorandum*, Washington, **1954**.
- [111] S. Deville, *Adv. Eng. Mater.*, **2008**, *10*, 155-169.

- [112] K. R. Hixon, T. Lu, S. A. Sell, *Acta Biomater.*, **2017**, *62*, 29-41.
- [113] A. Memic, T. Colombani, L. J. Eggermont, M. Rezaeeyazdi, J. Steingold, Z. J. Rogers, K. J. Navare, H. S. Mohammed, S. A. Bencherif, *Adv. Therap.*, **2019**, *2*, 1800114.
- [114] S. A. Bencherif, T. M. Braschler, P. Renaud, *J. Periodontal Implant Sci.*, **2013**, *43*, 251-261.
- [115] A. Freytag, S. Sánchez-Paradinas, S. Naskar, N. Wendt, M. Colombo, G. Pugliese, J. Poppe, C. Demirci, I. Kretschmer, D. W. Bahnemann, P. Behrens, N. C. Bigall, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 1200-1203.
- [116] T. Kodanek, A. Freytag, A. Schlosser, S. Naskar, T. Härtling, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Z. Phys. Chem.*, **2018**, *232*, 1675-1689.
- [117] A. Freytag, M. Colombo, N. C. Bigall, *Z. Phys. Chem.*, **2017**, *231*, 63-75.
- [118] A. Schlosser, L. C. Meyer, F. Lübke, J. F. Miethe, N. C. Bigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, 9002-9012.
- [119] W. Liu, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, P. Rodriguez, D. Wen, M. Oezaslan, T. J. Schmidt, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 154-162.
- [120] J. Mao, F.-F. Wu, W.-H. Shi, W.-X. Liu, X.-L. Xu, G.-F. Cai, Y.-W. Li, X.-H. Cao, *Chinese J. Polym. Sci.* **2020**, *38*, 514-521.
- [121] C. G. Morris, *Academic Press: Dictionary of Science and Technology*, Elsevier Science Publishing Co Inc, San Diego, **1992**.
- [122] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [123] A. Einstein, *Ann. der Physik*, **1905**, *322*, 549-560.
- [124] K. Niederauer, W. Schäfer, *Phys. unserer Zeit*, **1985**, *16*, 180-190.
- [125] C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science.*, 2. Auflage, Springer Verlag, New York, **2009**.
- [126] P. C. Uden, *Element-specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy*, American Chemical Society, Washington DC, **1992**.
- [127] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, *82*, 1059-1073.
- [128] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603-619.
- [129] J. Heinz, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 823-840.

- [130] *Kontaktwinkel*, unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Kontaktwinkel> (abgerufen am **04.01.2021**).
- [131] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, 712-713.
- [132] I. Nelson, S. E. Naleway, *J. Mater. Res. Technol.*, **2019**, 8, 2372-2385.
- [133] C. Wang, X. Chen, B. Wang, M. Huang, B. Wang, Y. Jiang, R. S. Ruoff, *ACS Nano*, **2018**, 12, 5816-5625.
- [134] L. Zhang, X. Kiu, A. Deb, G. Feng, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, 19910-19917.
- [135] V. Naglieri, H. A. Bale, B. Gludovatz, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie, *Acta Materialia*, **2013**, 61, 6948-6957.
- [136] S. Farhangdoust, A. Zamanian, M. Yasaei, M. Khorami, *Mater. Sci. Eng. C*, **2013**, 33, 453-460.
- [137] H. Teschner, *Druck und Medien Technik*, 12. Edition, Christiani, Fellbach, **2005**.
- [138] A. Lottermoser, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1908**, 41, 3976-3979.
- [139] L. Makkonen, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, 96, 091910.
- [140] D. D. Klug, *Science*, **2001**, 294, 2305-2306.
- [141] K. Welter, *Chem. unserer Zeit*, **2017**, 51, 366-371.
- [142] G. M. Fahy, D. R. MacFarlane, C. A. Angell, H. T. Meryman, *Cryobiology*, **1984**, 21, 407-426.
- [143] S. Muslumova, B. Yetiskin, O. Okay, *Gels*, **2019**, 5, 1.
- [144] A. Zhang, Y. Chen, Z. Yang, S. Ma, Y. Huang, G. Richter, P. Schützendübe, C. Zhong, Z. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, 3, 336-343.
- [145] F. P. Lohmann-Richters, B. Abel, Á. Varga, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 2700-2707.
- [146] H. Lv, L. Sun, L. Zou, D. Xu, H. Yao, B. Liu, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 1986-1993.
- [147] G. Hyun, T. Song, C. Ahn, Y. Ham, D. Cho, J. Oh, S. Jeon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2020**, 117, 5680-5685.
- [148] L. Ma, D. Chu, R. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 11185-11194.
- [149] J. Bai, D. Liu, J. Yang, Y. Chen, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 2117-2132.

- [150] F.-M. Li, Y.-N. Zhai, Z.-Q. Wu, S.-N. Li, J.-M. Lee, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1600563.
- [151] V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S. V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13413-12420.
- [152] H. Zhang, D. Wang, *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 4048-4051.
- [153] L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *109*, 4183-4206.
- [154] R. Du, J.-O. Joswig, R. Hübner, L. Zhou, W. Wei, Y. Hu, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8293-8300.

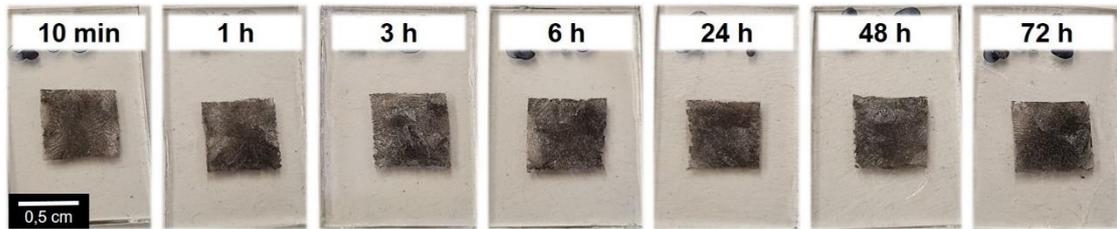
## 8 Anhang

### 8.1 Chemikalienverzeichnis

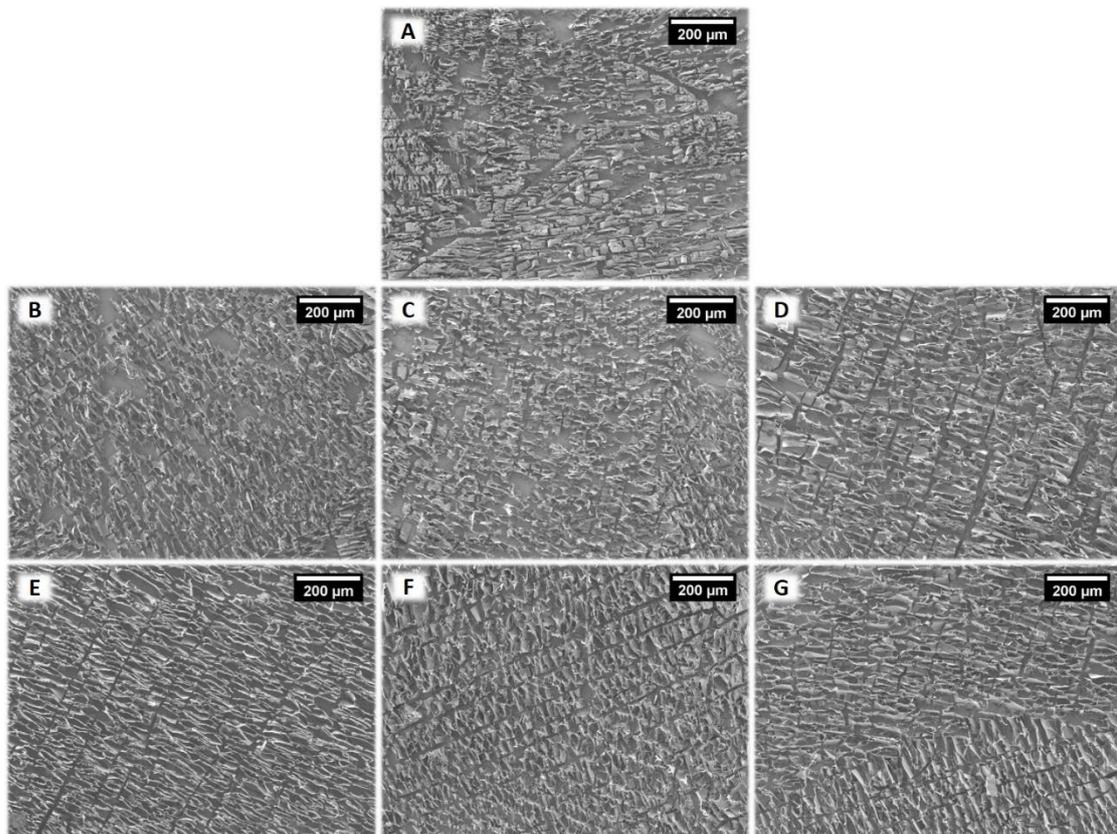
Tabelle 4: Auflistung der verwendeten Chemikalien

<b>Chemikalie</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheitsgrad</b>
<b>3-(Aminopropyl)trimethoxysilan</b>	ABCR	96 %
<b>Aceton</b>	SIGMA ALDRICH	> 99,5 %
<b>Ammoniumhydroxid</b>	MERCK	25 %
<b>Ethanol</b>	SIGMA ALDRICH	> 99,8 %
<b>Gold-Standardlösung</b>	FLUKA	-
<b>Hexachloroplatinsäure</b>	ALFA AESAR	99,9 %
<b>Isopentan</b>	SIGMA ALDRICH	> 99 %
<b>Isopropanol</b>	SIGMA ALDRICH	> 99,8 %
<b>Kaliumhydroxid</b>	SIGMA ALDRICH	> 85%
<b>Natriumborhydrid</b>	SIGMA ALDRICH	99 %
<b><i>n</i>-Hexan</b>	MERCK	> 99 %
<b><i>n</i>-Pentan</b>	ROTH	> 99 %
<b>Palladium-Standardlösung</b>	FLUKA	-
<b>Palladium(II)chlorid</b>	SIGMA ALDRICH	99,9 %
<b>Platin-Standardlösung</b>	FLUKA	-
<b>Salpetersäure</b>	SIGMA ALDRICH	65 %
<b>Salzsäure</b>	FLUKA	37 %
<b>Tetrachlorgoldsäure</b>	ABCR	99 %
<b>Toluol</b>	SIGMA ALDRICH	> 99,7 %
<b>tri-Natriumcitrat-Dihydrat</b>	SIGMA ALDRICH	> 99 %
<b>Wasserstoffperoxid</b>	SIGMA ALDRICH	30 %

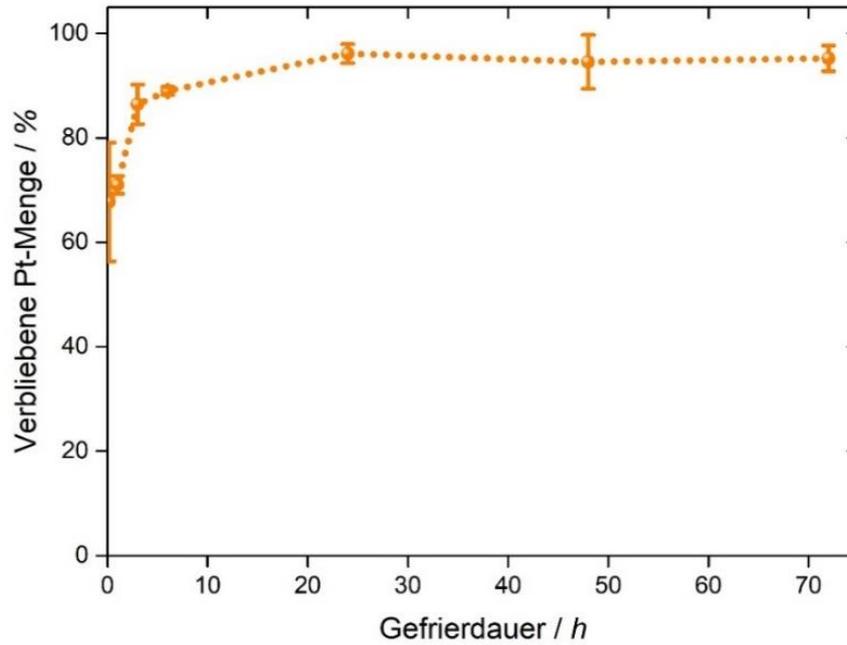
## 8.2 Ergänzungen zur Untersuchung längerer Gefrierzeiten



**Abbildung 64:** Fotos von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeitintervalle mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  eingefroren wurden. Von links nach rechts: 10 Minuten, 3 Stunden, 24 Stunden, 72 Stunden.

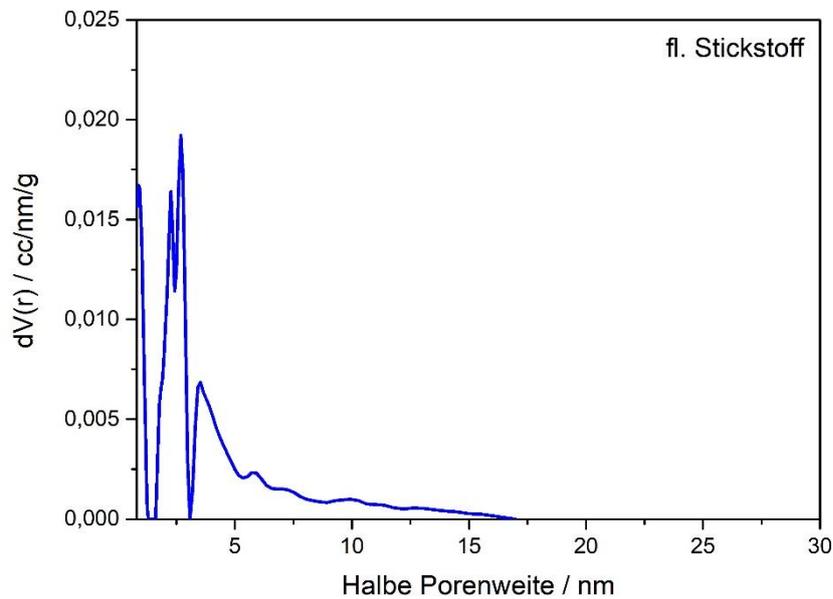


**Abbildung 65:** REM-Aufnahmen von Cryoaerogelbeschichtungen aus Platin, die vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeitintervalle mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurden. A) 10 Minuten, B) 1 Stunde, C) 3 Stunden, D) 6 Stunden, E) 24 Stunden, F) 48 Stunden, G) 72 Stunden.

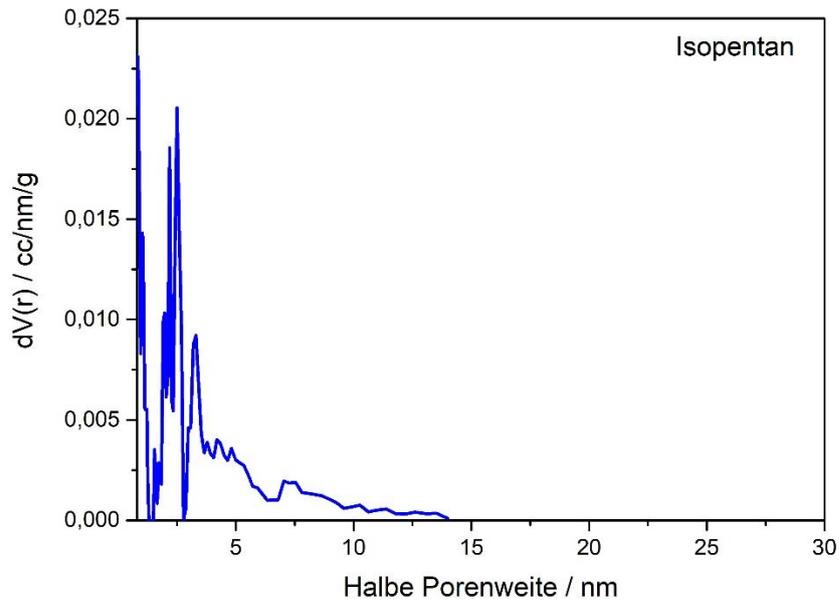


**Abbildung 66:** Platinmengen von Cryoaerogelbeschichtungen, die für 10 Minuten mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurden und vor der Gefriertrocknung für unterschiedliche Zeitintervalle im Gefrierschrank bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert wurden. Mittels ICP-OES ermittelt und in Relation zu der ursprünglich aufgetragenen Menge gesetzt.

### 8.3 Ergänzungen zur Physisorptionsmessung

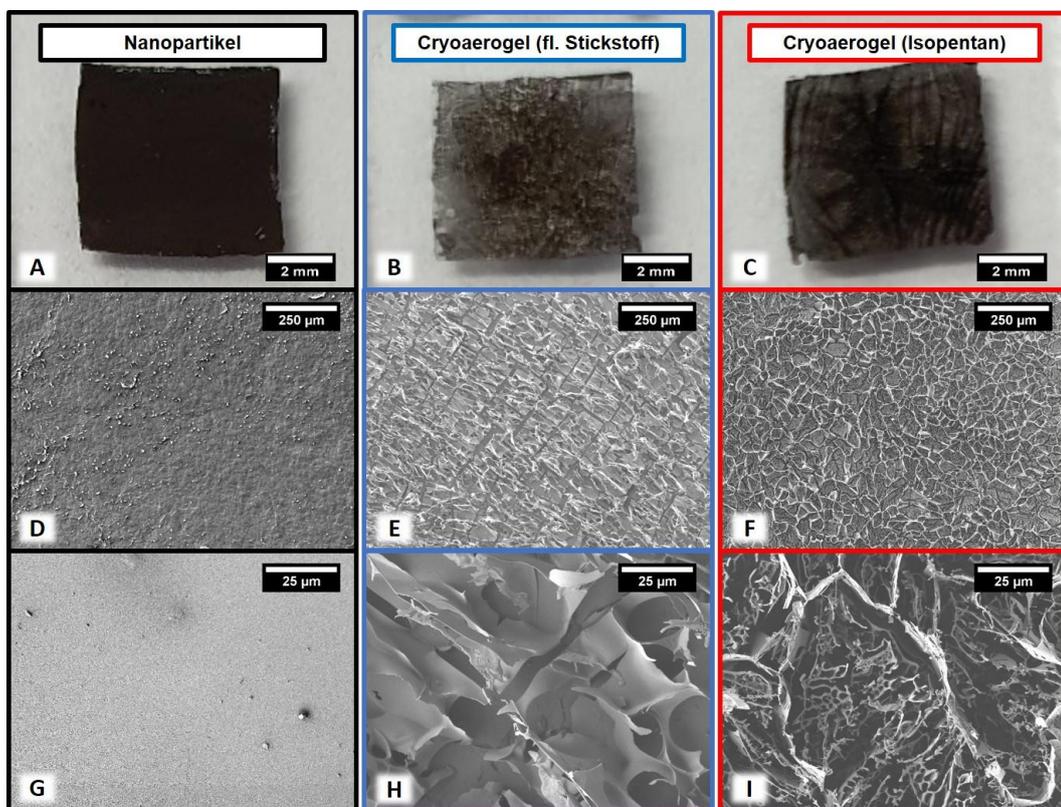


**Abbildung 67:** Porenweitenverteilung von substratfreien Platin-Cryoaerogelen, die mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefroren wurden.

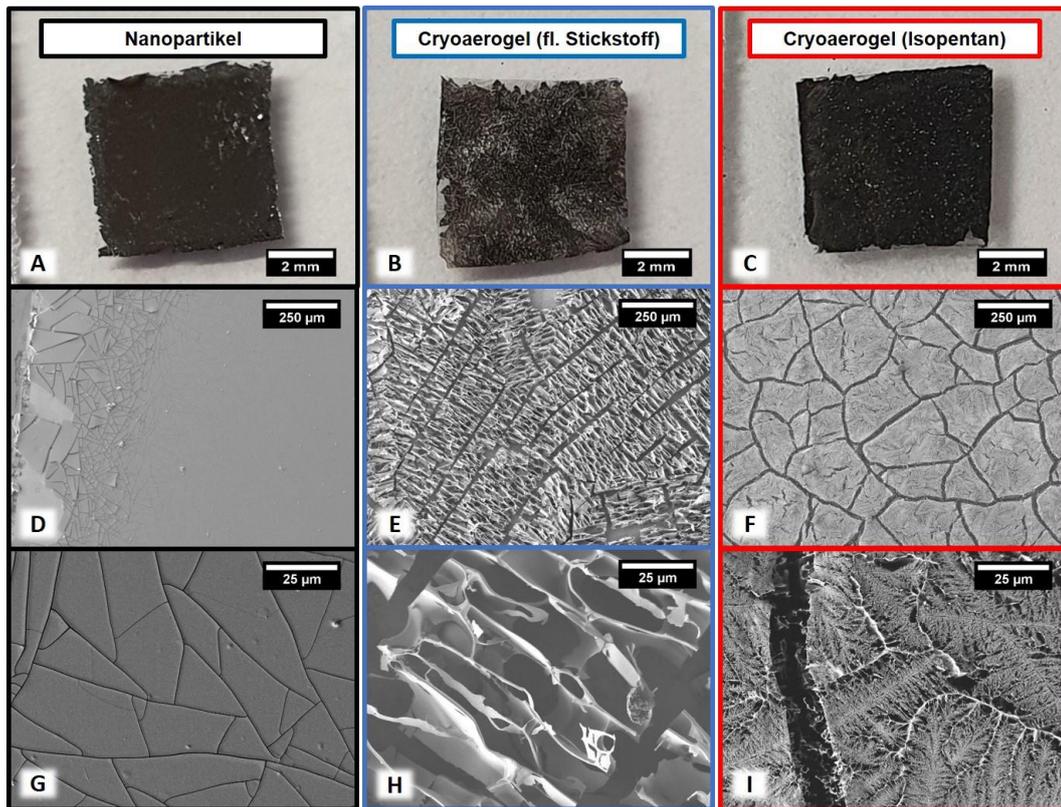


**Abbildung 68:** Porenweitenverteilung von substratfreien Platin-Cryoaerogelen, die mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefroren wurden.

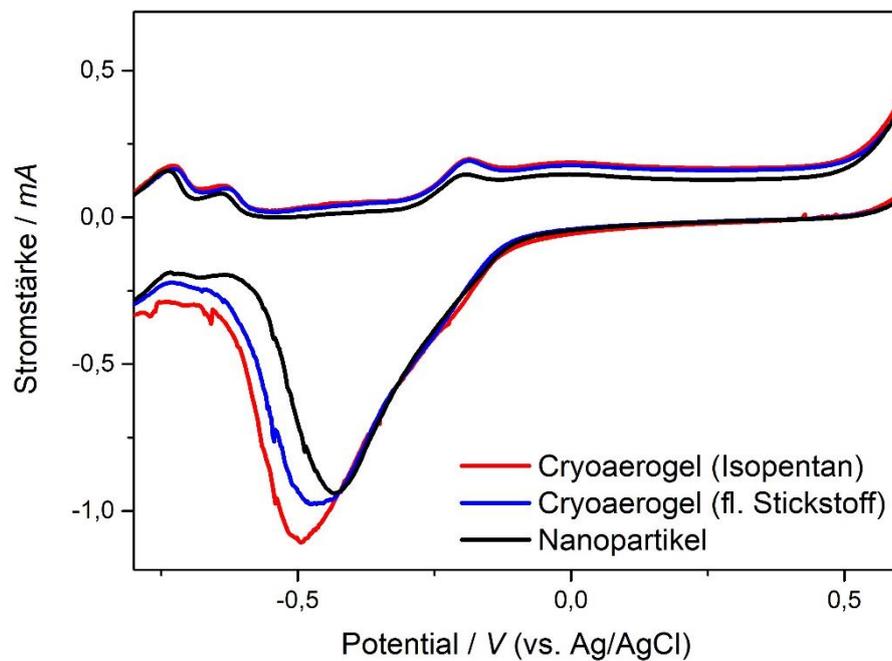
#### 8.4 Ergänzungen zur elektrochemischen Charakterisierung



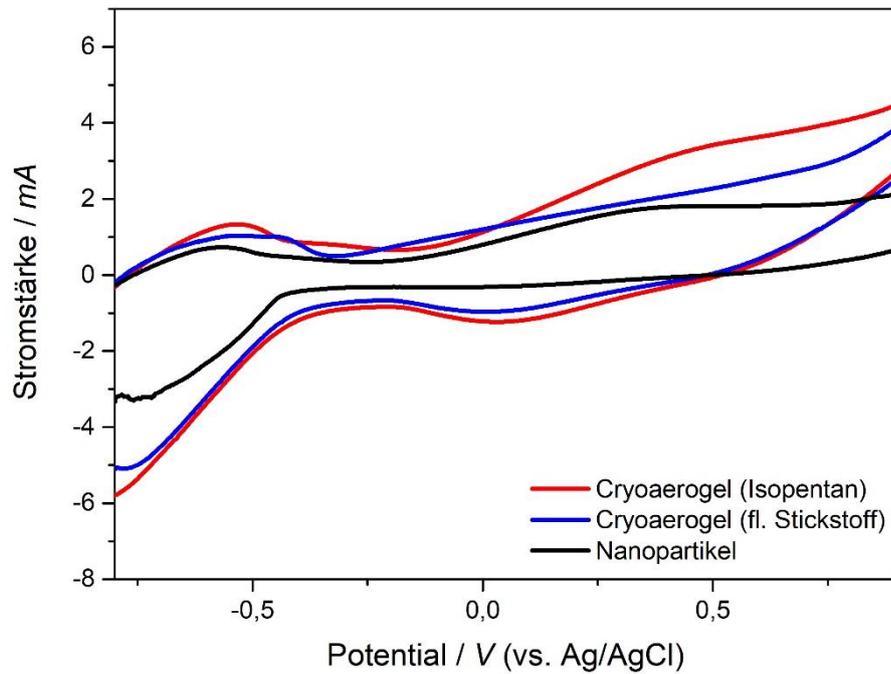
**Abbildung 69:** Fotos (A-C) und REM-Aufnahmen (D-I) von Elektrodenbeschichtungen aus Platinnanopartikeln. Links/Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Mitte/Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rechts/Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel.



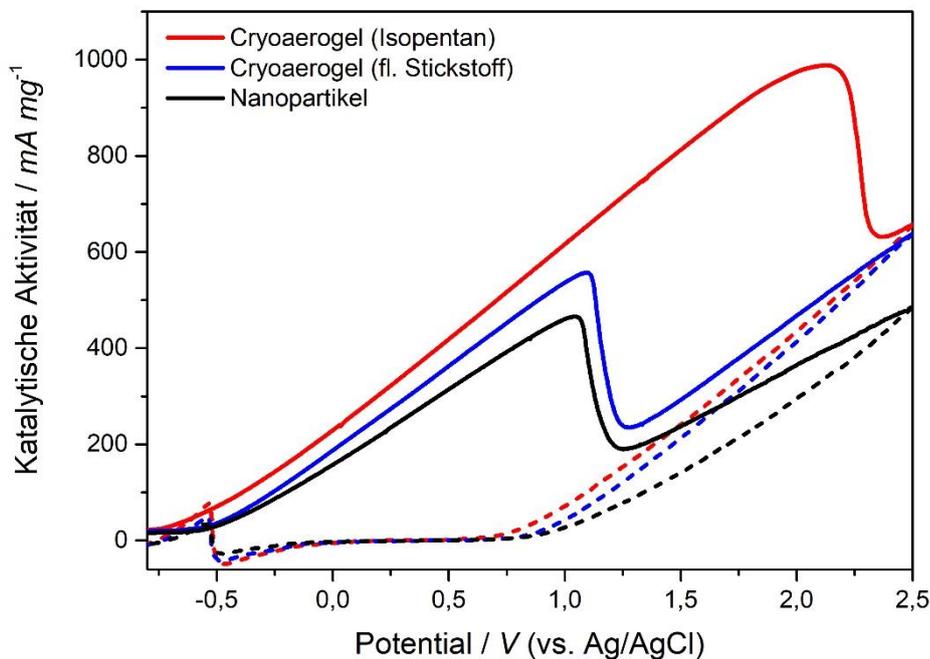
**Abbildung 70:** Fotos (A-C) und REM-Aufnahmen (D-I) von Elektrodenbeschichtungen aus Palladiumnanopartikeln. Links/Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Mitte/Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rechts/Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel.



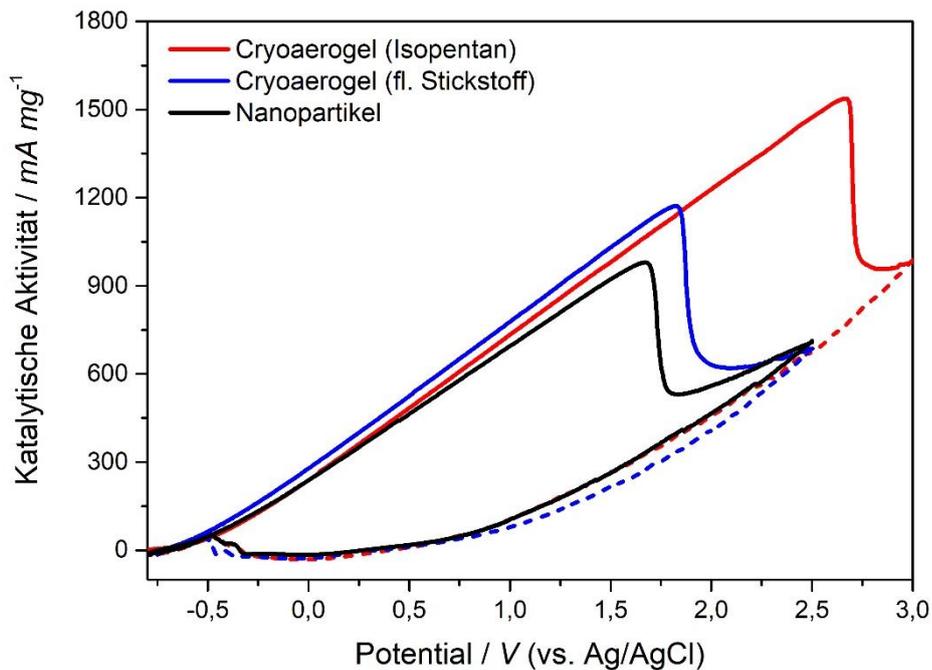
**Abbildung 71:** Cyclovoltammogramm von Beschichtungen aus Platinanpartikeln. Aufgenommen in stickstoffgesättigter KOH-Lösung (1 M) bei einer Scanrate von  $50\text{ mV/s}$ . Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel.



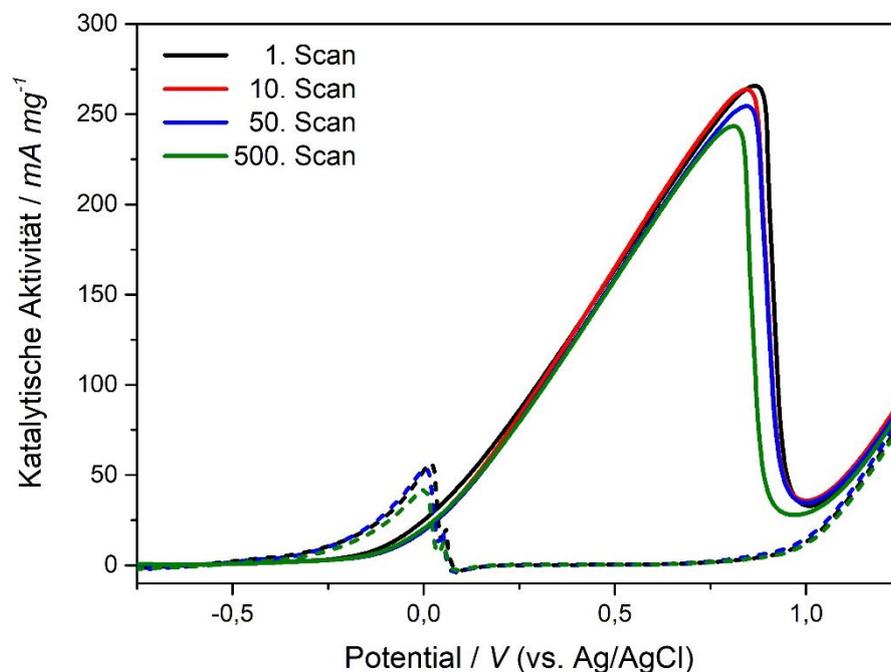
**Abbildung 72:** Cyclovoltammogramm von Beschichtungen aus Palladiumnanopartikeln. Aufgenommen in stickstoffgesättigter KOH-Lösung (1 M) bei einer Scanrate von 50 mV/s. Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel.



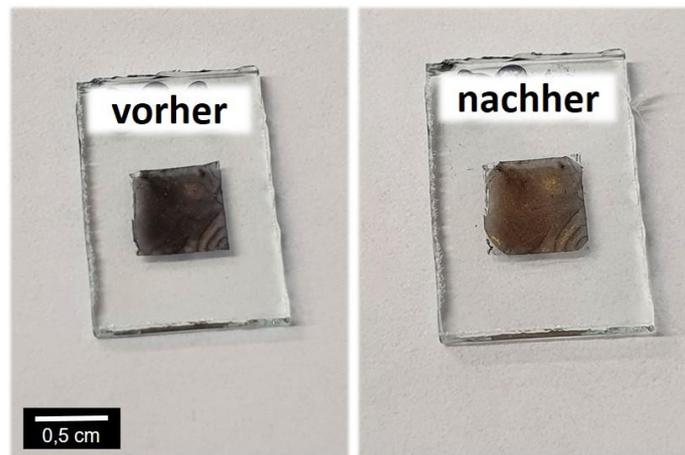
**Abbildung 73:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität von Beschichtungen aus Platinnanopartikeln. Gemessen mit einer Scanrate von 50 mV/s in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrorenes Cryoaerogel. Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.



**Abbildung 74:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität von Beschichtungen aus Palladiumnanopartikeln. Gemessen mit einer Scanrate von 50 mV/s in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Schwarz: luftgetrocknete, dichtgepackte Nanopartikel. Blau: mit flüssigem Stickstoff bei -196 °C gefrorenes Cryoaerogel. Rot: mit Isopentan bei -160 °C gefrorenes Cryoaerogel. Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.

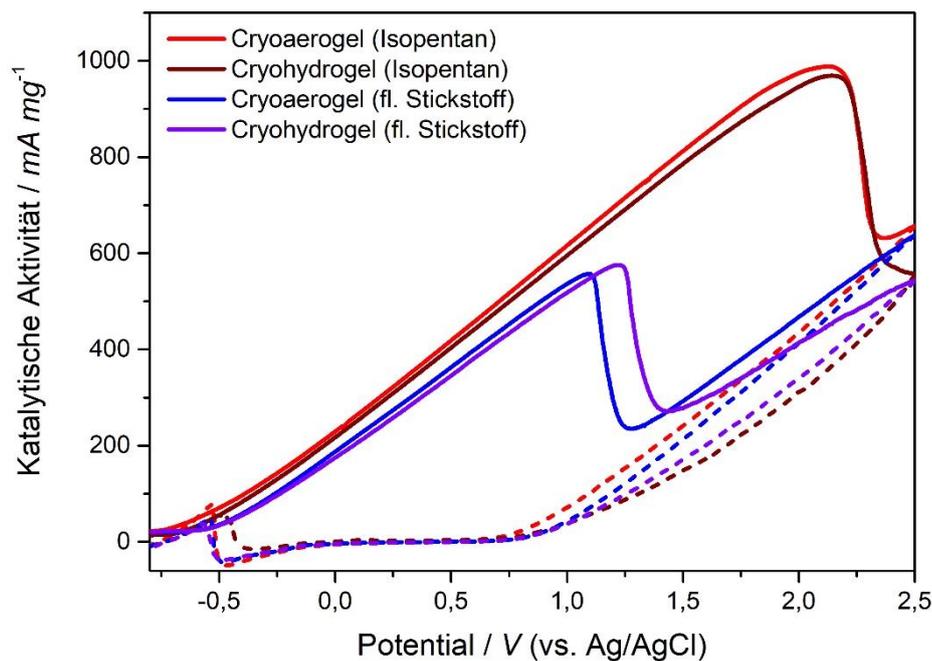


**Abbildung 75:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität einer Cryoaerogelbeschichtung aus Gold, die mit Isopentan bei -160 °C eingefroren wurde. Gemessen mit einer Scanrate von 50 mV/s in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Schwarz: 1. Zyklus. Rot: 10. Zyklus. Blau: 50. Zyklus. Grün: 500. Zyklus. Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.

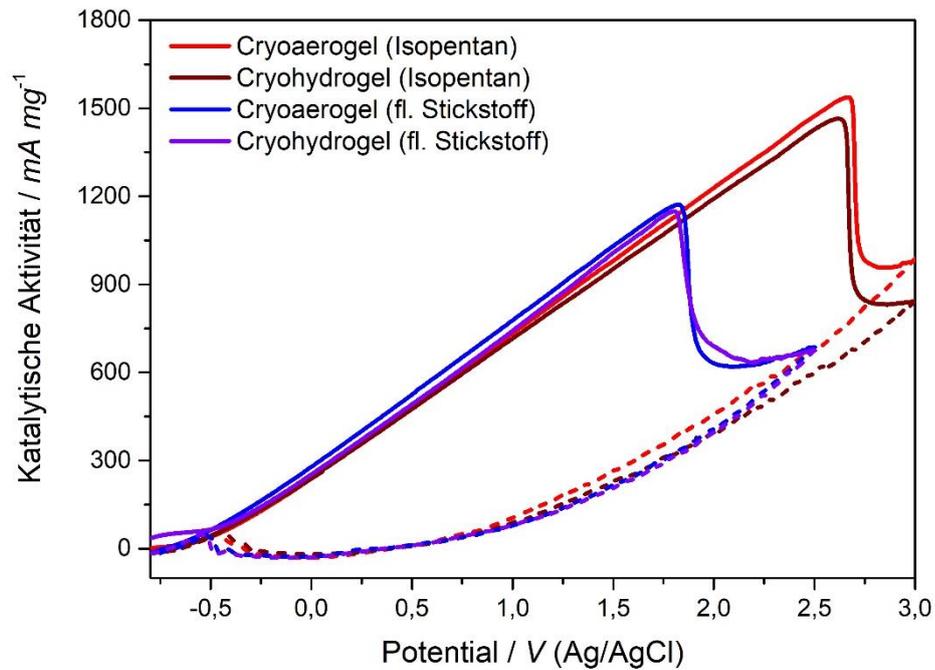


**Abbildung 76:** Fotos einer Cryoaerogelbeschichtung aus Gold, die mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren wurde. Links: frisch hergestellte Beschichtung. Rechts: Beschichtung im feuchten Zustand nach elektrokatalytischer Anwendung bei der EOR (500 Zyklen).

## 8.5 Ergänzungen zu Cryohydrogelen



**Abbildung 77:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität von Cryoaerogel- und Cryohydrogelbeschichtungen aus Platinnanopartikeln. Gemessen mit einer Scanrate von  $50\text{ mV/s}$  in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Blau: Cryoaerogel-, Violett: Cryohydrogelbeschichtung, gefroren mit fl. Stickstoff bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rot: Cryoaerogel-, Braun: Cryohydrogel, gefroren mit Isopentan bei  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.



**Abbildung 78:** Auf die Masse bezogene, katalytische Aktivität von Cryoaerogel- und Cryohydrogelbeschichtungen aus Palladiumnanopartikeln. Gemessen mit einer Scanrate von 50 mV/s in einer stickstoffgesättigten Lösung aus KOH (1 M) und Ethanol (1 M). Blau: Cryoaerogel-, Violett: Cryohydrogelbeschichtung, gefroren mit fl. Stickstoff bei -196 °C. Rot: Cryoaerogel-, Braun: Cryohydrogel, gefroren mit Isopentan bei -160 °C. Durchgezogene Linie: Vorwärts-Scan. Gestrichelte Linie: Rückwärts-Scan.

## 8.6 Lebenslauf & Publikationsliste

Name: Dennis Müller  
Geburtsdatum: 16. Januar 1991  
Geburtsort: Langenhagen

### Bildungsgang

---

2017 - 2021 Promotionsstudium an der Leibniz Universität Hannover  
2013 - 2015 Masterstudium „Material- und Nanochemie“ an der Leibniz Universität Hannover, Thema der Masterarbeit: *Etablierung eines Testsystems für die quantitative Analyse von neuronalen Adhäsionsmolekülen auf Goldoberflächen*  
2010 - 2013 Bachelorstudium „Chemie“ an der Leibniz Universität Hannover, Thema der Bachelorarbeit: *Untersuchungen zu Restmengen an nichtfreigesetzten Medikamenten aus Drug-Delivery-Systemen*  
2010 Abitur am Gymnasium Langenhagen

### Publikationsliste

---

- [1] D. Müller, D. Wen, A. Eychmüller, N. Bigall; *Springer Handbook of Aerogels, Chapter: Metal Nanoparticle Aerogels*, Springer-Verlag, **2021**.
- [2] D. Müller, L. F. Klepzig, A. Schlosser, D. Dorfs, N. C. Bigall; *Structural Diversity in Cryoaerogel Synthesis*, Langmuir, **2021**, 37, 5109-5117.
- [3] D. Müller, D. Zámbo, D. Dorfs, N. C. Bigall, *Cryoaerogels and Cryohydrogels as Efficient Electrocatalysts*, Small, **2021**, 2007908.
- [4] N. Ramirez, F. Sardella, C. Deiana, A. Schlosser, D. Müller, P. A. Kißling, L. F. Klepzig, N. C. Bigall; *Capacitive Behavior of Activated Carbons Obtained from Coffee Husk*, RSC Adv., **2020**, 10, 38097-38106.

---

**Konferenzbeiträge**

---

**Vorträge:**

- [1] **DFG Kick-Off-Meeting (SPP2005), 15.-16.02.2018, Dresden**  
*Analysis of Time-variant Nano- and Microscopic Mechanisms for Modelling the Meso- and Macroscopic Segregation Stability of Concrete Subject to Vibration*
- [2] **Bunsentagung, 10.-12.05.2018, Hannover**  
*Preparation of Thin Cryoaerogel Films for Electrochemical Applications*
- [3] **AIMES, 30.09.-04.10.2018, Cancún, Mexiko**  
*Cryogelated Superstructures for Electrochemical Applications*
- [4] **Hannover School for Nanotechnology, 18.01.2019, Hannover**  
*Investigations on Conceivable Applications for Cryogelated Superstructures*

**Poster:**

- [1] **International WE-Heraeus-Physics School, 16.-21.07.2017, Bad Honnef**  
D. Müller, A. Freytag, N. C. Bigall; *Cryogelation of Colloidal Nanoparticle Systems*
- [2] **Bunsentagung, 25.-27.05.2017, Kaiserslautern**  
D. Müller, A. Freytag, N. C. Bigall; *Adaption of Cryogelation to Various Nanoparticle Systems*
- [3] **Bunsentagung, 30.05.-01.06.2019, Jena**  
D. Müller, A. Freytag, N. C. Bigall; *Electrochemical Investigations on Cryogelated Superstructures*