

Entwicklung und Optimierung neuer Präparationsverfahren für
Übergangsmetall-basierte Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaft

Dr. rer. nat.

eingereicht am Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie

an der Freien Universität Berlin

von

Iris Herrmann

Berlin, November 2005

Tag der Disputation: 23.02.2006

Gutachter:

Prof. Dr. Helmut Tributsch

Priv.-Doz. Dr. Ludwig Pohlmann

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden pyrolysierte Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin-basierte Elektrokatalysatoren (kurz: CoTMPP) für die elektrochemische Sauerstoffreduktion in 0,5 M H₂SO₄ untersucht. Bei der Pyrolyse bildet sich aus dem Precursor eine leitfähige Kohlenstoffmatrix, in der das hoch aktive katalytische Zentrum, vermutlich das CoN₄-Zentrum des Porphyrins, chemisch und elektronisch eingebunden ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mikroskopische und molekulare Struktur der gebildeten Kohlenstoffmatrix mittels Raman-Spektroskopie, XRD, XPS, REM, Gassorptionsmessungen und thermogravimetrische Untersuchungen charakterisiert und in Korrelation mit der elektrochemischen Aktivität gesetzt. Letztere wurde über RDE-, RRDE- und CV-Messungen bestimmt.

Die Ausbildung der Kohlenstoffmatrix aus CoTMPP erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 400 und 550 °C. Es werden Graphen-Ebenen mit einer Mindestausdehnung von ca. 4 nm gefunden, in denen graphitisch geordnete Bereiche eingelagert sind. Mit abnehmender Größe der Graphit-Nanokristallite (XRD) nimmt die elektrochemische Aktivität der Proben zu. Offensichtlich sind die nicht-kristallinen Bereiche für die Sauerstoffreduktion effizienter. Im Temperaturbereich zwischen 600 und 750 °C wird eine Umlagerung der Kohlenstoffmatrix zu kleineren Graphen-Ebenen und größeren Graphit-Kristalliten detektiert, die dementsprechend mit einer deutlichen Abnahme der elektrochemischen Aktivität einhergeht. Neben dem molekularen Aufbau wurde die Porenstruktur als bedeutender Faktor für die elektrochemische Aktivität identifiziert. Eine Variation der Porenstruktur wurde durch die Anwendung einer neuen Präparationsmethode in Gegenwart von Strukturbildnern (Metall-oxalaten) ermöglicht und zeigte ein unerwartetes überproportionales Ansteigen der Aktivität gegenüber der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche. Mögliche molekulare und strukturelle Gründe für diesen Effekt werden in dieser Arbeit diskutiert. Die Porenanalyse weist auf, dass die Sauerstoffreduktion vorwiegend durch Mesoporen (5 – 10 nm) bestimmt wird. Deren Anteil konnte durch Zugabe von Schwefel zum Reaktionsansatz verdoppelt werden. Es wird gezeigt, dass der Schwefel sowohl auf den Strukturbildner als auch auf die molekulare Zusammensetzung der Kohlenstoffmatrix wirkt. So ist die Ausdehnung der Graphen-Ebenen vergrößert und die Größe der Graphit-Kristallite reduziert. Durch dieses optimale Katalysatordesign konnten erstmals Aktivitäten ähnlich einem kommerziellen Platin-Katalysator (10 % Pt/C von Etek) erreicht werden. Die bei der Pyrolyse gebildeten µm-großen, porösen Partikel müssen zur Anwendung in Gasdiffusionselektroden (GDE) in der Größe reduziert werden. Dazu wurde erstmals eine Niedertemperatur-Plasmabehandlung zur Karbonisierung von CoTMPP erfolgreich eingesetzt und Zwischenprodukte über IR-, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. Der Eintrag vorwiegend elektronischer Energie zur Karbonisierung führt zur deutlichen Reduzierung der Partikelgröße. Weiterhin wurde die Sputtertechnologie erprobt, um den Weg in die automatisierte Herstellung von platinfreien GDE zu ebnen. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

Abstract

Pyrolysed cobalt-tetramethoxyphenylporphyrin-based electrocatalysts (CoTMPP) for the electrochemical oxygen reduction in 0.5 M H₂SO₄ have been investigated in the present work. In the process of pyrolysis, a conducting carbon matrix, in which highly active catalytic centres (presumable CoN₄) are chemically and electronically integrated, is formed from the precursor. In the present thesis, the formed microscopic and molecular structure of the carbon matrix is characterised by Raman spectroscopy, XRD, XPS, REM, gassorption and thermogravimetric measurements and is correlated with the electrochemical activity. The latter one has been determined by RDE, RRDE and CV measurements.

The formation of carbon matrix takes place in the temperature range from 400 to 550 °C. Graphen layers with an expansion of at least 4 nm, in which graphite nano-particles are embedded, have been found. The electrochemical activity of the samples increases with decreasing size of their graphite nanocrystallites (XRD). Obviously, the noncrystalline areas are more efficient for the oxygen reduction reaction. In the temperature range from 600 to 750 °C, reorganisation of the carbon matrix to smaller graphen layers and larger graphite crystallites is detected, which is related with meaningful decreasing of electrochemical activity. Beside the molecular structure, the pore structure is identified as important factor for the electrochemical activity. The variation of pore structure has been enabled by the application of a new preparation method in presence of structure forming agents (metal oxalates) and shows an unexpected super proportional increasing of activity versus the electrochemical accessible surface. Possible molecular and structural reasons for this effect are discussed in this thesis. The pore analysis reveals that the oxygen reduction is mainly affected by the mesopores (5 – 10 nm). Mesopore surface could be doubled by the addition of sulphur to the precursor mixture. It has been shown that the sulphur modifies the structure forming agent as well as the molecular structure of the carbon matrix. Therefore, the expansion of graphen layers has been increased and the size of graphite crystallites has been reduced. Due to this optimised catalyst design, high activities have been obtained for the first time, which are similar to that of commercial platinum catalyst (10 % Pt/C by Etek). However, the size of the as prepared, highly porous particles (10 to 30 µm) is not suitable for the application in gas diffusion electrodes (GDE) of fuel cells. Hence, the reduction of size is essential in order to obtain high performances.

Therefore, low temperature plasma treatment has been successfully applied to the carbonisation of CoTMPP for the first time and intermediates have been characterised by IR, Raman and UV-Vis spectroscopy. The predominant impact of electronic energy leads to a distinct reduction of particle size. Furthermore sputter technology has been proven its feasibility in order to open up the way to an automatised production of platinum-free GDE. The method has been applied for patent.

*Für Elsa,
der ich so viel verdanke*

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung und Motivation</i>	11
2	<i>Grundlagen</i>	17
2.1	Eigenschaften von Porphyrinen	19
2.2	Schwarze Kohlenstoffe als Elektrodenmaterial	22
2.2.1	Die Graphen-Ebene – die Grundeinheit	23
2.2.2	Struktur und Eigenschaften von kristallinem Graphit	24
2.2.3	Struktur und Eigenschaften von Schwarzen Kohlenstoffen	25
2.2.4	Strukturelle Analyse von Schwarzen Kohlenstoffen	27
	Raman-Spektroskopie	27
	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	33
2.2.5	Der Einfluss des Schwefels im Karbonisierungsprozess	35
2.3	Elektrochemische Grundlagen	36
2.3.1	Die elektrochemische Doppelschicht	36
2.3.2	Die Durchtrittsreaktion	40
2.4	Die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion	46
2.4.1	Adsorption des Sauerstoffmoleküls am katalytischen Zentrum	48
2.4.2	Porphyrine als Elektrokatalysatoren in der Sauerstoffreduktion	49
2.4.3	Kinetisch hemmende Einflüsse	54
3	<i>Experimentelle Methoden</i>	57
3.1	Verfahren zur Präparation der Katalysatoren	58
3.1.1	Imprägnierung von Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin auf einem Kohlenstoffträger – CoTMPP/BP	58
3.1.2	Präparation von CoTMPP-basierten Katalysatoren mit einem Aufschäumer bzw. Strukturbildner nach [17]	58
3.2	Elektrochemische Messmethoden	60
3.2.1	Elektrodenpräparation und Messanordnung	60
3.2.2	Zyklovoltametrie (CV-Messungen)	61
	Faradaysche Ströme (Oxidation/Reduktion von Substanzen)	61
	Deckschichtströme	61
	Kapazitive Ströme (Auf- und Entladung der Doppelschicht)	62
3.2.3	Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	64
	Theorie der RDE-Technik	64
	Experimentelle Durchführung der RDE-Messung	67
3.2.4	Rotierende Ring-Scheibenelektrode (RRDE)	72
3.3	Messmethoden zur Struktur- und Oberflächenanalyse	77
3.3.1	Partikel- und Oberflächencharakterisierung	77
	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	77
	Partikelgrößenmessung	77
	Gassorptionsmessungen	80
3.3.2	Strukturaufklärung	88
	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	88

Raman-Spektroskopie	88
Infrarotspektroskopie (IR)	91
Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	91
UV-Vis-Spektroskopie (UV-Vis)	91
3.4 Thermische Analyse (TG-MS)	92
4 Ergebnisse und Diskussion	95
4.1 Untersuchungen der Struktur von pyrolysiertem CoTMPP und dessen Einfluss auf die elektrochemische Aktivität in der Sauerstoffreduktion	96
4.1.1 Elektrochemische Untersuchungen von unbehandeltem geträgertem CoTMPP	97
4.1.2 Elektrochemische Untersuchungen an pyrolysierten geträgerten CoTMPP/BP	100
4.1.3 Strukturelle Charakterisierung von pyrolysiertem CoTMPP	107
4.1.4 Prozesse während der Pyrolyse von CoTMPP	112
4.2 Entwicklung einer neuen Präparationsstrategie mit einem Aufschäumer	122
4.2.1 Einführung in die Methode anhand des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators	122
4.2.2 Eisenoxalat-CoTMPP +/- Schwefel	129
Elektrochemische Charakterisierung	130
Analyse des Pyrolyse-Prozesses des Eisenoxalat-CoTMPP-Schwefels-Gemisches	138
Oberflächen- und Strukturcharakterisierung	144
Variation des Schwefelgehalts im Reaktionsansatz	154
Partikelgrößenreduzierung des Eisenoxalat-CoTMPP+Schwefel-Katalysators	157
4.2.3 SnC ₂ O ₄ -CoTMPP Katalysator	169
4.3 Untersuchung des Struktureffekts der mit einem Strukturbildner präparierten Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion	177
4.4 Neue innovative Präparationsmethoden zur Herstellung von nanoskaligen CoTMPP-basierten Katalysatorpartikeln	183
4.4.1 Behandlung von CoTMPP/BP im Niedertemperatur-Plasma	184
4.4.2 Strukturelle Untersuchung der durch Plasmabehandlung von CoTMPP erzeugten Kohlenstoffe	195
4.4.3 Erprobung der Sputtertechnologie von CoTMPP	202
5 Zusammenfassende Diskussion	207
6 Anhang	219
6.1 Lebenslauf	220
6.2 Danksagung	221
6.3 Symbolverzeichnis	223
6.4 Abbildungsverzeichnis	228
6.5 Literatur	235

