

2 Grundlagen

Biochemische Katalyseprozesse, die an einen effektiven Elektronentransfer gekoppelt sind, lassen organometallische Komplexe in die Aufmerksamkeit der Elektrokatalyse rücken. In der Atmungskette, die in der Membran der Mitochondrien abläuft, transferieren Cytochrom-Enzyme Elektronen, die zur Reduktion von Sauerstoff dienen. Dieser schnelle Elektronentransfer findet am Übergangsmetallion (Eisen) des Häm-Komplexes, der aktiven Gruppe des Enzyms, statt. Aufgrund des hohen Potenzials für eine effektive Sauerstoffreduktion der Übergangsmetallchelate stellt sich die Aufgabe, die katalytischen Zentren aus der instabilen Proteinmatrix in eine stabile Form für technische Anwendungen zu überführen. Dies kann durch die Karbonisierung der Übergangsmetallchelate erreicht werden.

Um die Struktur und die Wirkungsweise des gebildeten Katalysatormaterials zu verstehen, ist es notwendig, die Eigenschaften des Porphyrin-Precursors zu kennen. Deshalb werden im Folgenden zunächst die Struktur und die elektronischen Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten CoTMPP vorgestellt. In der Pyrolyse wird der organometallische Komplex zu einem Schwarzen Kohlenstoff karbonisiert. Im zweiten Abschnitt werden daher Ergebnisse aus der Literatur zur Struktur von Schwarzen Kohlenstoffen zusammengetragen. Das Kapitel schließt mit den elektrochemischen Grundlagen und dem Stand der Forschung über die Übergangsmetall-basierten Elektrokatalysatoren ab.

2.1 Eigenschaften von Porphyrinen

Porphyrine sind bereits seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung, weil sie für Sensoren [18], als Katalysatoren für die CO₂-Reduktion [19], in organischen Solarzellen [20; 21] zur katalytischen solaren Wasserspaltung [22] oder zur lokalen optisch induzierten Aktivierung von Krebsmedikamenten [23] eingesetzt werden. Letztendlich ist auch die Grundlagenforschung an Porphyrinen interessiert, um biometrische Modellsysteme zu erstellen, die die Photosynthese nachbilden sollen [24]. Die Synthese von Porphyrinen und deren notwendige strukturelle Charakterisierung haben dazu beigetragen, dass heute über diese Molekülklasse ein weit reichendes Wissen vorhanden ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Modellsubstanz Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) herangezogen, um aktive Chelat-basierte Katalysatoren über Pyrolyseprozesse zu präparieren. Um den Umwandlungsprozess in eine Kohlenstoffmatrix mit molekular integrierten Zentren nachvollziehen zu können, ist es notwendig, die strukturellen Eigenschaften des Precursors (CoTMPP) zu kennen.

Porphyrine besitzen als Struktur gebendes Element einen Tetrapyrrol-Ring. Dieser besteht aus vier über Methin-Gruppen verknüpfte Pyrrol-Ringe. In der Mitte des Porphyrin-Ringsystems können verschiedene Metall-Ionen komplex eingebunden sein. Abbildung 2-1 stellt die Strukturformel von CoTMPP dar.

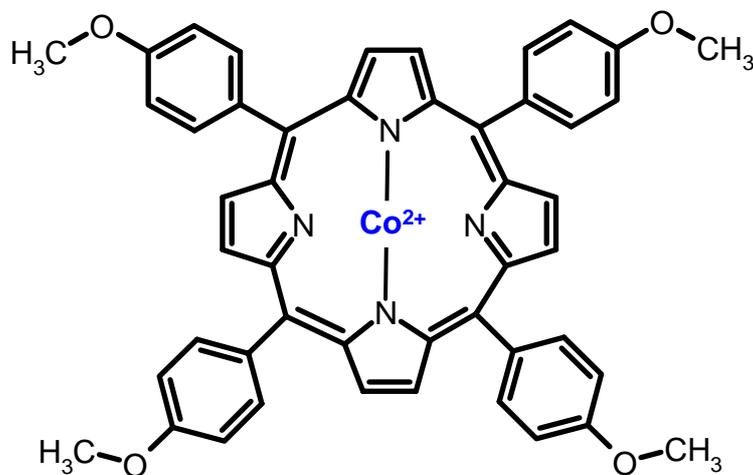


Abbildung 2-1. Mesomere Grenzstruktur von Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP)

Im CoTMPP ist ein Kobalt-Ion über vier Stickstoffatome an das planare mesomere System des Tetrapyrrolrings gebunden. Außerdem sind vier Methoxyphenyl-Gruppen als Substituenten vorhanden.

Die UV-Vis-Spektroskopie, die eine leistungsfähige Methode zur Strukturaufklärung von Porphyrin-Komplexen darstellt, wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung von modifizierten Komplexen eingesetzt. Für die Interpretation spektroskopischer und chemischer Phänomene an Porphyrinen wird das Modell von Goutermann herangezogen.

Gouterman [25,26,27] hat den Orbitalaufbau der punktsymmetrischen Übergangsmetall-Porphyrine mit zwei höchst besetzten energiegleichen Molekülorbitalen (HOMOs) $3a_{2u}(b_1)$ und $1a_{1u}(\pi)$ (b_2) sowie ein paar entarteten niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMOs) $4_{eg}(\pi^*)$ (c_1 und c_2) beschrieben (Abb. 2-2a).

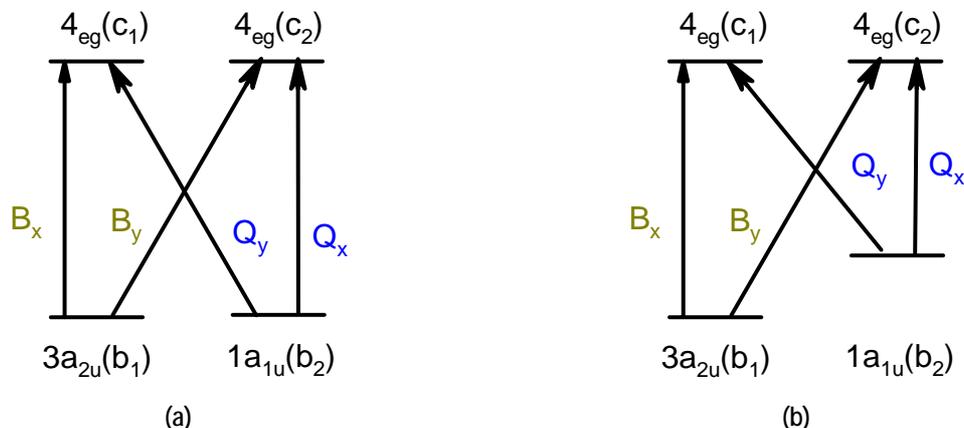


Abbildung 2-2. (a) 4-Orbital-Modell nach Gouterman (b – HOMOs, c – LUMOs, Q und B – Übergänge) vor der Anregung und (b) bei der Anregung

Prinzipiell ergeben sich danach vier energiegleiche Übergänge, wie sie in Abbildung 2-2a eingezeichnet sind. Nach der Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das c_2 -Orbital ändert sich jedoch die Symmetrie des Gesamtsystems, was zu einer Energieerhöhung des b_2 -Orbitals führt (Abb. 2-2b). In den UV-Vis-Spektren werden deshalb für die Porphyrine zwei verschiedene Banden detektiert: die niederenergetische Q-Bande ($b_2 \rightarrow c_1$) sowie ($b_2 \rightarrow c_2$) und die höherenergetische B-Bande bzw. Soret-Bande ($b_1 \rightarrow c_1$) und ($b_1 \rightarrow c_2$), die nach ihrem Entdecker benannt wurde.

Die intensive Soret-Bande befindet sich im nahen UV-Bereich bei ca. 420 nm, die Q-Bande im Vis-Bereich von 500 bis 600 nm (für das CoTMPP – Abb. 2-3).

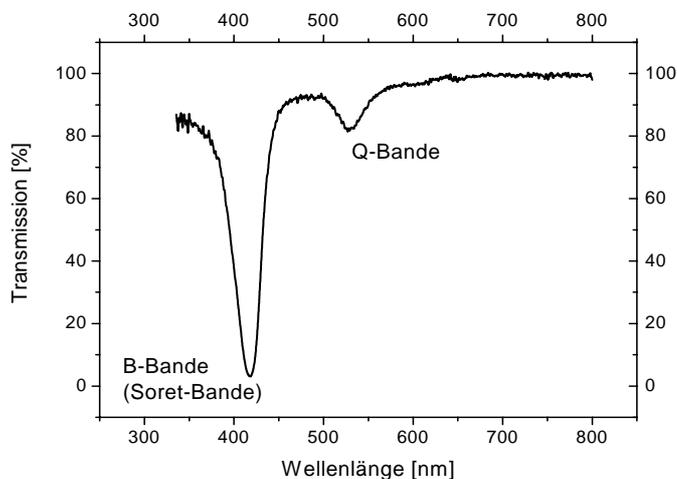


Abbildung 2-3. Gemessenes UV-Vis-Spektrum von CoTMPP in Tetrahydrofuran

Die Intensitäten der Q-Banden liegen hierbei weit unter denen der Soret-Banden. Das erklärt sich daraus, dass zwar der gleichzeitige Übergang von b_1 nach c_1 und c_2 erlaubt ist, aber der gleichzeitige Übergang von b_2 nach c_1 und c_2 aus Symmetriegründen prinzipiell verboten ist.

Durch Änderung der Symmetrie des Porphyrin-Moleküls, z.B. durch Liganden, wird eine Energiedifferenz zwischen b_1 und b_2 aufgebaut, was nach Gouterman zu einer Aufhebung des Symmetrieverbots und damit zu einem Anwachsen der Q-Bande führt. Je größer diese Energiedifferenz ist, desto intensiver wird die Q-Bande. Bei der spektroskopischen Untersuchung können aufgrund dieses Phänomens geringe Änderungen der Molekülsymmetrie durch die Verschiebung des Verhältnisses der Bandenintensitäten zueinander detektiert werden.

Das Kobalt-Ion geht mit den vier Stickstoff-Liganden des Tetrapyrrol-Rings eine planare Anordnung ein. Aufgrund der Ligandenfeldaufspaltung ergibt sich eine Elektronenkonfiguration der d-Orbitale, wie es in Abbildung 2-4 gezeigt wird.

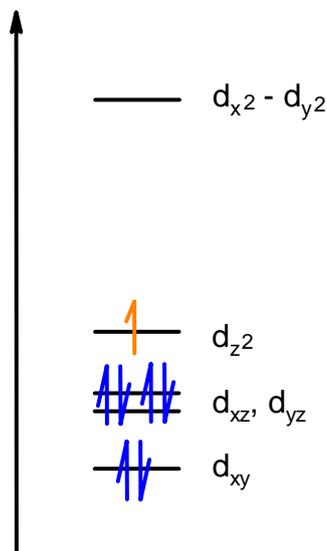


Abbildung 2-4. d-Elektronenkonfiguration des Kobalt-Ions im Ligandenfeld des Tetra-Pyrrolrings (planare Anordnung)

Das im Ligandenfeld eingebundene Metall-Ion verursacht eine Blauverschiebung der Soret-Bande gegenüber den freien Porphyrin-Basen. Diese Verschiebung rührt aus der Wechselwirkung von π -Elektronen des Porphyrin-Rings mit den Metall-Elektronen in den äußeren d-, s- und p-Orbitalen des Zentral-Ions her.

Das Kobalt-Ion liegt als low spin- (d^7) mit einem ungepaarten Elektron im Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) vor [28]. Hauptsächlich werden die d-Elektronen des Zentral-Ions in das Porphyrinsystem injiziert. Die Wechselwirkung von leeren e_g -Orbitalen (LUMOs) des Rings mit gefüllten d_π -Orbitalen des Metalls erhöht die Energie der e_g -Orbitale und vergrößert damit die Energie für einen Übergang von a_{2u} oder $a_{1u}(\pi)$ auf $e_g(\pi^*)$. Dieser Vorgang wird als Metall-Ring-Rückbindung bezeichnet und erklärt die Blauverschiebung der Soret-Bande.

2.2 Schwarze Kohlenstoffe als Elektrodenmaterial

„Der Begriff „Schwarze Kohlenstoffe“ klingt für Molekülchemiker, die an präzise differenzierende Nomenklatur gewöhnt sind, wohl reichlich alchimistisch. Diese trivial-phänomenologische Bezeichnungsweise ist aber der kleinste gemeinsame Nenner für all jene vielfältigen Erscheinungsformen des elementaren Kohlenstoffs, die zumindest überwiegend graphitartige Schichtstruktur und damit auch eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen – Kohlenstoff ist ja wie kein anderes Element in nahezu beliebiger Abstufung der strukturellen Ordnung und Morphologie verfügbar, etwa von streng dreidimensional geordnetem Graphit bis hin zu röntgenamorphem Glaskohlenstoff.“ (Besenhard, 1983) [29]

Da Kohlenstoff ein Hauptprodukt bei der Pyrolyse von CoTMPP ist, soll im Folgenden auf die spezifischen Eigenschaften der „Schwarzen Kohlenstoffe“ eingegangen werden.

Der Einsatz von Schwarzen Kohlenstoffen kann insbesondere bei Rußen auf eine lange Tradition zurückblicken. Beispielsweise war bereits im chinesischen Altertum die Herstellung von geeigneten Lampenrußen für Tusche hoch entwickelt [30]. Dieser Anwendung verdanken die heutigen Industrieruße ihre Bezeichnung. Das „Kohlenschwarz“ (vom Englischen „Carbon Black“) ist heute die Bezeichnung für industriell hergestellte nanopartikulare Kohlenstoffe, deren Eigenschaften je nach Anwendungsbereich durch unterschiedliche Verfahren optimiert werden.

Im Kapitel 1 wurde bereits angesprochen, dass der Elektrokatalysator in der Gasdiffusionselektrode ein Multitalent hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität, Leitfähigkeit und Porosität sowie Alterungs- und Korrosionsbeständigkeit aufweisen muss. Die Möglichkeit der gezielten Steuerung all dieser Eigenschaften über die Syntheseparameter machen Schwarze Kohlenstoffe zu einem Elektrodenmaterial, welche den gegenwärtigen Stand der Technik verkörpern.

2.2.1 Die Graphen-Ebene – die Grundeinheit

Die Grundstruktur der Schwarzen Kohlenstoffe wird aus unsystematisch geordneten Graphen-Ebenen gebildet (Abb.2-5 a und b).

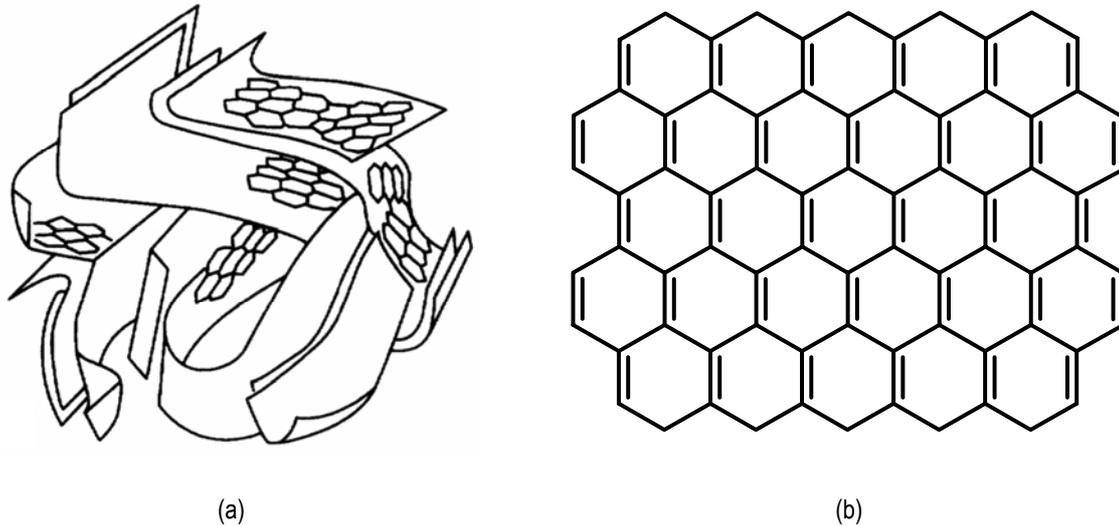


Abbildung 2-5. (a) Schematische Struktur eines Schwarzen Kohlenstoffs [31] und (b) einer Graphen-Ebene

Die Graphen-Ebene wird aus kondensierten aromatischen Sechsringen aufgespannt und bildet ein ausgedehntes, konjugiertes π -Elektronensystem aus. Die Kohlenstoff-Atome innerhalb dieser Ebene sind sp^2 -hybridisiert. Die randständigen C-Atome der Graphen-Ebene sind entweder durch Heteroatome (Wasserstoff oder Sauerstoff) abgesättigt oder verbrücken benachbarte Ebenen miteinander.

Das mesomere π -Elektronensystem ist die Grundlage für die elektrische Leitfähigkeit der Schwarzen Kohlenstoffe. Die delokalisierten π -Elektronen sind freibeweglich und ermöglichen dadurch den Ladungstransport entlang der Ebene.

Je nach Anordnung dieser Graphen-Ebenen können verschiedene Kohlenstoffmodifikationen, z.B. Graphit, gebildet werden.

2.2.2 Struktur und Eigenschaften von kristallinem Graphit

Im Unterschied zu den Schwarzen Kohlenstoffen sind im Graphit die Graphen-Ebenen geordnet übereinander gestapelt, so dass sich die typische kristalline Graphit-Struktur ausbildet (Abb. 2-6), die ein charakteristisches Beugungsmuster in der XRD-Analyse erzeugt.

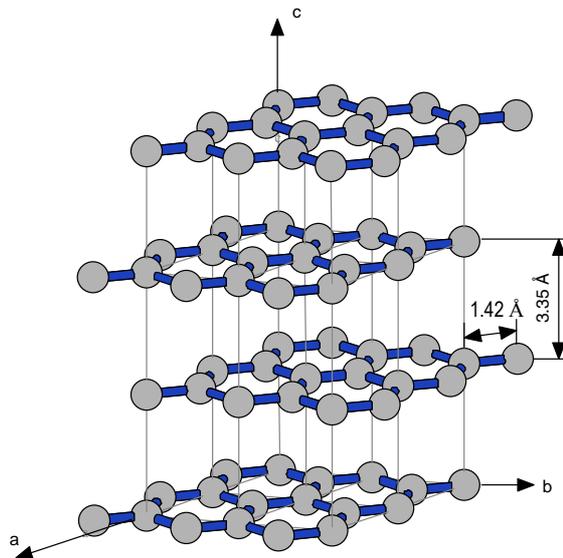


Abbildung 2-6. Kristallstruktur von hexagonal angeordnetem Graphit

Die thermodynamisch stabilste Form des Graphits ist in der hexagonalen Kristallstruktur zu finden, in der die Graphen-Ebenen in der Reihenfolge A-B-A-B angeordnet sind. Die rhombische Kristallstruktur ist thermodynamisch instabiler. Ihre Schichtfolge lautet A-B-C-A-B-C. Der Anteil der rhombischen Kristallstruktur kann im natürlichen Graphit bis zu 30 % betragen. Der Abstand zwischen den benachbarten C-Atomen in der Graphen-Ebene beträgt 1,42 Å. Im Graphit beträgt der vertikale Abstand zwischen den Graphen-Ebenen 3,35 Å (vgl. Abb. 2-6).

Aufgrund der Schichtstruktur zeigen Graphit-Kristalle ein anisotropes Verhalten. Es wird ein elektrischer Widerstand im Graphit beobachtet, der entlang der Ebene mit $5 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}$ um ein Vielfaches kleiner als in vertikaler Richtung (1 Ωcm) ist [32].

2.2.3 Struktur und Eigenschaften von Schwarzen Kohlenstoffen

Im Gegensatz zu den Graphit-Kristallen weisen Schwarze Kohlenstoffe ein isotropes Verhalten auf. Die Isotropie der Schwarzen Kohlenstoffe ist dadurch bedingt, dass sie zueinander ungeordnete graphitische Nano-Kristallite, Einzelgraphen-Ebenen und amorphe Strukturen enthalten. Letztere sind durch die üblichen Charakterisierungsmethoden (XRD und Raman) schwer zugänglich. Die Graphen-Ebenen sind im Falle der Schwarzen Kohlenstoffe nur wenige Nanometer groß und nur in kleinen Bereichen zu Nano-Kristalliten (Graphit) gestapelt. Es kann die „turbostatische Struktur“ auftreten, in der die Graphen-Ebenen gegeneinander verdreht sind. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden Wölbungen der Graphen-Ebenen beobachtet [33; 34]. Diese entstehen durch den gelegentlichen Einbau von Fünfringen ähnlich wie in Fullerenen (siehe Abb. 2-7a und b).

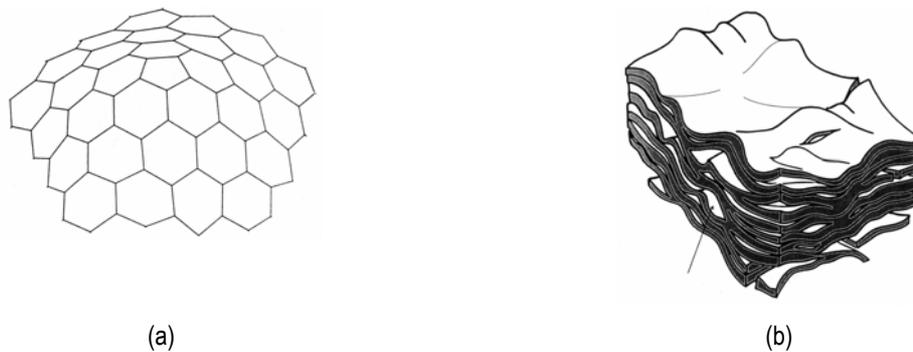


Abbildung 2-7. (a) Schüsselförmiges Kohlenstoffnetzwerk durch einen eingebauten Fünfring und (b) die daraus resultierende „Lasagne“-Struktur der gestapelten Graphen-Ebenen in Schwarzen Kohlenstoffen [33]

Eine wichtige Bedingung für die Zusammensetzung und Ordnung sowie Größe der Nano-Kristallite der Schwarzen Kohlenstoffe stellt deren Herstellungstemperatur dar. Die Leitfähigkeit erhöht sich nach Behandlung bei hohen Temperaturen (ca. 1000 °C). Das rührt von einem Umlagerungsprozess und einer anschließenden Vergrößerung der Graphen-Ebenen her. Außerdem verringern sich die Abstände der Graphen-Ebenen zueinander, wodurch das Gefüge kompakter wird. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Graphen-Ebene von ihren ursprünglichen Wölbungen mit zunehmender Temperatur in eine perfekte Planarität übergeht [35]. Dadurch bilden sich vermehrt kristalline Bereiche aus. Eine vollständige Umlagerung zu perfekten makrokristallinen Graphiten wird aber erst bei Temperaturen über 3000 °C erreicht.

Durch die Zugabe von anorganischen Hilfsstoffen kann jedoch eine Graphitisation bereits bei geringeren Temperaturen (500 bis 1000 °C) realisiert werden. In der Überblicksarbeit von Marsh und Warburton [36] wurden die katalytischen Effekte von verschiedenen Metallverbindungen auf die Graphitisation zusammengetragen.

Eisen kann mit Schwarzen Kohlenstoffen Eisencarbide (Fe_3C , Zementit) bilden. Diese Reaktion ist zum Beispiel ein wesentlicher Prozess in der Stahlproduktion. In temperaturabhängigen XRD-Analysen konnten Ruston et. al. [37] beobachten, dass sich Zementit bei 550 °C unter geeigneten Bedingungen wieder zu Eisen und kristallinen Graphit zersetzen kann. Dieser katalytische Prozess könnte in den hier untersuchten Proben ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Ausbildung der Kohlenstoffmatrix spielen, weil während der Pyrolyse des Porphyrins erhebliche Konzentrationen an Eisen aus dem zugesetzten Aufschäumer vorhanden sind.

2.2.4 Strukturelle Analyse von Schwarzen Kohlenstoffen

Raman-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Schwarzen Kohlenstoffe, insbesondere der Nano-Kristallite (z.B. Größe und Abstand der Graphen-Ebenen), bildet die Basis, um deren Beteiligung an den ablaufenden elektrochemischen Prozessen zu verstehen. Ein wirksames Werkzeug zur Analyse der Schwarzen Kohlenstoffe stellt dabei die Raman-Spektroskopie dar. Tuinstra und König [38] leisteten für die Analyse der Raman-Spektren von Graphiten Pionierarbeit. Sie stellten fest, dass alle ihre graphitischen Proben (einkristalliner Graphit, kommerzieller Graphit, pyrolytisch gestresster Graphit, Aktivkohle) eine Raman-Bande bei ca. 1575 cm^{-1} aufweisen (Beispiel in Abb. 2-8).

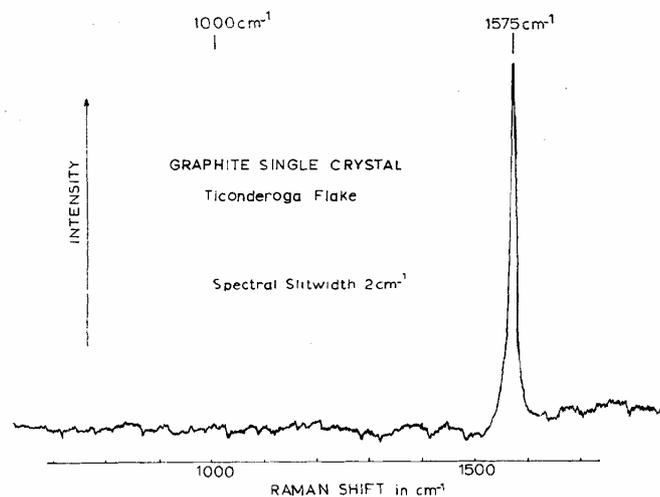


Abbildung 2-8. Raman-Spektrum von einkristallinem Graphit [38]

Außerdem beobachteten sie eine Verschiebung der Bande um 15 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen für Proben, die besonders kleine Kristallite besitzen. In der Einheitszelle des Graphitkristalls bilden die Graphen-Ebenen eine hexagonale Struktur (Raumgruppe $P6_3/mmc = D_{6h}^4$) aus. Theoretisch würde ein einkristalliner Graphit (vier Atome in einer Einheitszelle) neun optische Banden zeigen. Für einen Kristall würde Raman- oder Infrarot-Aktivität beobachtet werden, wenn der Wellenvektor zu $k = 0$ limitiert ist, das heißt alle Einheitszellen schwingen in gleicher Phase (Totale Symmetrie).

Aus diesen Überlegungen haben Tuinstra und Koenig die Normalschwingungen berechnet:

$$2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u} \quad (2-1)$$

Eine Raman-Aktivität wird aber nur für die $2E_{2g}$ -Schwingung erwartet. Die Symmetrie der E_{2g} -Schwingungen beschränkt sich auf die Bewegung der Atome in der planaren Richtung innerhalb der Graphen-Ebene.

Tuinstra und Koenig berechneten schließlich die theoretische Position der Raman-aktiven E_{2g} -Schwingung und erhalten eine Bande bei 1688 cm^{-1} . Diese berechnete Raman-Bande ist aufgrund der Verwendung von angenäherten Kraftkonstanten bei der Berechnung in mäßiger Übereinstimmung mit der beobachteten Bande bei ca. 1575 cm^{-1} .

Im Gegensatz zum einkristallinen Graphit weisen ihre untersuchten graphitischen Materialien neben der Bande bei 1575 cm^{-1} eine zusätzliche Bande bei ca. 1355 cm^{-1} auf (Abb. 2-9).

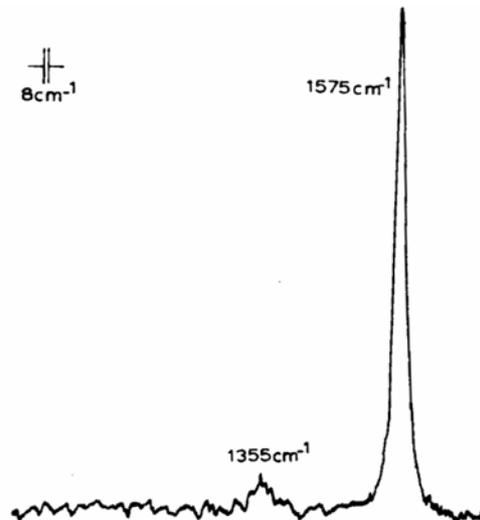


Abbildung 2-9. Raman-Spektrum von kristallinem Graphit, der durch Pyrolyse gestresst worden ist [38]

Eine Interpretation dieser Bande gelang Tuinstra und Koenig über einen Partikelgrößeneffekt, denn sie beobachteten eine Erhöhung der Intensität der Raman-Bande bei 1355 cm^{-1} , wenn das graphitische Material zerkleinert wird. In einer systematischen Untersuchung von Proben mit verschiedenen Graphit-Kristallgrößen stellten sie eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Größe der Graphen-Ebene und der Raman-Bande bei 1355 cm^{-1} fest.

Aus diesen Ergebnissen entwickelten sie den empirischen Ansatz, dass die Ausdehnung der Graphen-Ebene, L_a , in direkter Proportionalität zum Intensitätsverhältnis der beiden Banden steht. Sie stellten den folgenden Zusammenhang auf:

$$L_a = \frac{I_{1575}}{I_{1355}} 4,35$$

in nm

Berechnung der Flächenausdehnung von
Graphen-Ebenen

(2-2)

Die lineare Beziehung zeigt, dass die Intensität der Raman-Bande bei 1355 cm^{-1} proportional zum prozentualen Anteil von „Abbruchkanten“ der Graphen-Ebene in der Probe ist.

Dieser empirische Ansatz bietet die Möglichkeit, die effektive Ausdehnung der Graphen-Ebene bis zu einer Abbruchkante oder Wölbung zu berechnen. Die G-Bande (1575 cm^{-1}) wird demnach durch sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome verursacht, die ein Netzwerk von „perfekt“ aneinander geketteten aromatischen Ringen in gleicher Ebene aufspannen.

Die D-Bande (1355 cm^{-1}) entsteht aus randständigen Kohlenstoffatomen der Graphen-Ebene. Die Intensität der Bande kann als Information über die Anzahl der Abbruchkanten der Ebene interpretiert werden.

Die Untersuchungen von Tuinstra und Koenig stehen im Einklang mit eigenen Raman-Messungen von Referenzmaterialien. Das in Abbildung 2-10 gezeigte Raman-Spektrum eines makrokristallinen Naturgraphits „Kanadische Flocke“ weist beispielsweise eine ausgeprägte G-Bande und eine schwache D-Bande auf.

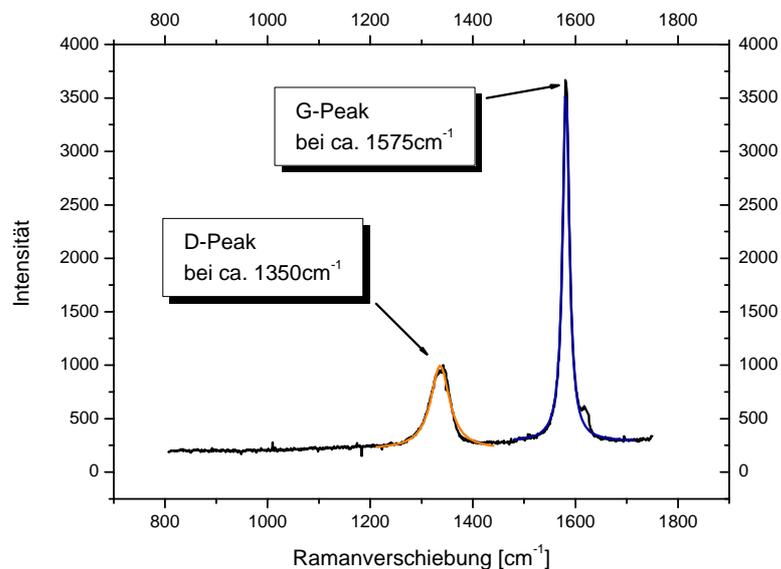


Abbildung 2-10. Raman-Spektrum des Naturgraphits „Kanadische Flocke“ (von Timcal) mit makrokristallinen Einheiten (D-Peak bei 1350 cm^{-1} (orange) und G-Peak bei 1575 cm^{-1} (blau))

Bei der später diskutierten XRD-Untersuchung von „Black Pearls“ zeigen sich wesentlich kleinere Graphit-Teilchen als bei der „Kanadischen Flocke“. Dementsprechend tritt die D-Bande im Raman-Spektrum stärker hervor, weil sich die Anzahl der Abbruchkanten erhöht (siehe Abb. 2-11).

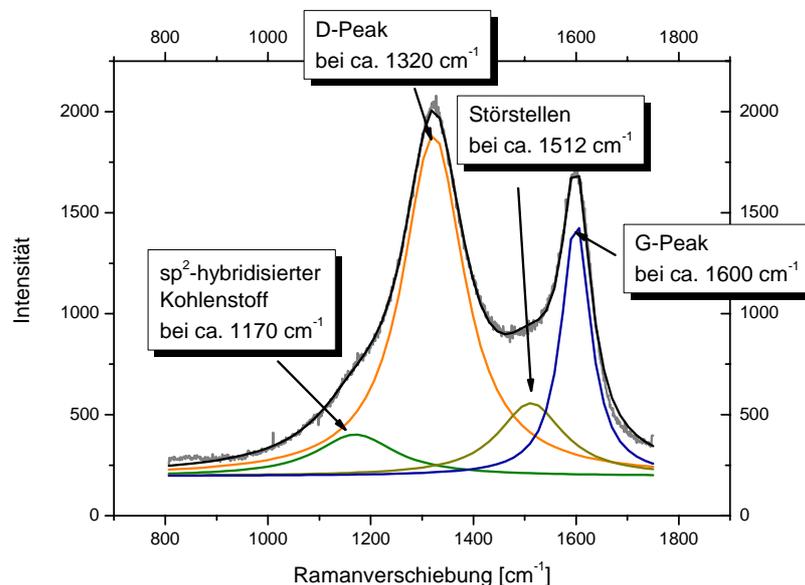


Abbildung 2-11. Raman-Spektrum von „Black Pearls“ (von Carbot) (sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff bei ca. 1170 cm^{-1} (grün), D-Peak bei ca. 1320 cm^{-1} (orange), Peak bei 1512 cm^{-1} (dunkelgelb) und G-Peak bei 1600 cm^{-1} (blau)

Nach Gl. 2-2 von Tuinstra und Koenig [38] wird für den Naturgraphit aus den Peak-Intensitäten eine für das Raman-Spektrum effektive horizontale Ausdehnung der Graphen-Ebenen von ca. 16 nm bestimmt. In dem Raman-Spektrum der „Black Pearls“ deutet sich jedoch an, dass offensichtlich andere weitere Banden überlagert sind, die eine Entfaltung des Spektrums erfordern. Nach der Entfaltung findet man im Spektrum der „Black Pearls“ (Abb. 2-11) vier unterschiedliche Peaks. Die beiden D- und G-Peaks sind gegenüber dem makrokristallinen Graphit deutlich verbreitert. Dies weist auf eine Überlagerung von Raman-Signalen hin, die von leicht variierenden Strukturen der Graphen-Ebenen erzeugt werden. Der G-Peak ist außerdem um 25 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, was nach Tuinstra und Koenig auf kleinere kristalline Bereiche hindeutet. Nach der empirischen Formel von Tuinstra und Koenig wird eine mittlere Ausdehnung der Graphen-Ebenen aus dem entfalteten Spektrum zu 3,6 nm berechnet.

Die Verschiebung des D-Peaks um 30 cm^{-1} zu kürzeren Wellenlängen wird offenbar durch eine veränderte Struktur der Abbruchkanten der Netzstrukturen ausgelöst. Es ist denkbar, dass insbesondere bei den wenigen nm-großen Graphen-Ebenen randständige Sauerstoffatome oder Heteroatome in der Netzstruktur eine Veränderung der Kraftkonstanten der Schwingung und damit der D-Bande verursachen.

Weiterhin sind in dem entfalteten Raman-Spektrum die überlagerten Peaks bei 1170 und 1512 cm^{-1} eingezeichnet. Der Peak bei 1170 cm^{-1} wird sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zugeordnet, der nicht den C-C-Schwingungen der wohl definierten Graphen-Ebenen entspricht. Dieser Kohlenstoff ist vermutlich auf niedermolekulare aromatische Verbindungen oder amorphen (ungeordneten) Kohlenstoff zurückzuführen. Der Peak bei 1512 cm^{-1} wird vielfach in den Raman-Spektren der Schwarzen Kohlenstoffe beobachtet, z. B. in [39], jedoch kann über seine Ursache nur spekuliert werden.

Hinweise über die Ursache dieses Peaks fanden Novak et al. [39] im Rahmen von Lithium-Interkalationsversuchen an glasartigen Kohlenstoffen. Sie fanden eine Zunahme des D- und sp^2 -C-Peaks sowie des Peaks bei ca. 1510 cm^{-1} mit fortschreitender Interkalation (Abb. 2-12).

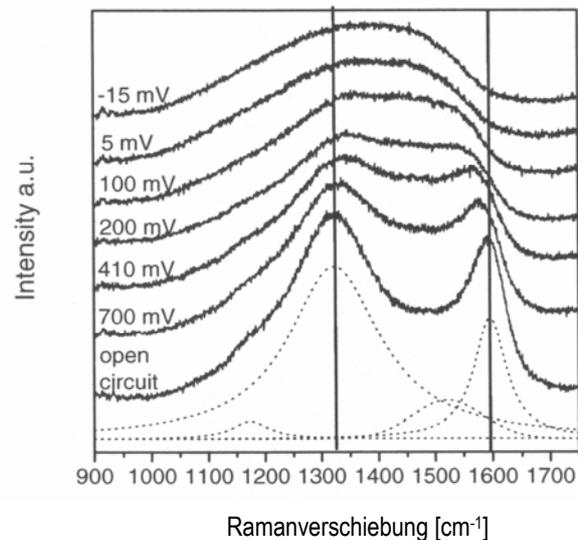


Abbildung 2-12. In situ Raman-Spektrum eines glasartigen Kohlenstoffes während der Lithium-Interkalation [39]

Die Interkalation von Lithium-Ionen in die Nanokristallite führt zu einer Verbiegung und Wölbung der darunter und darüber gelegenen Graphen-Ebenen. Aus dieser Beobachtung kann der Peak bei 1512 cm^{-1} als Wölbung der Graphen-Ebene identifiziert werden.

Diese Annahme wird durch die Betrachtung des Raman-Spektrums von Fullerenen bestärkt. In diesem Bereich der Schwingungsenergie wird auch die Raman-Bande der Fünfringe in Fullerenen beobachtet (Abb. 2-13 bei 1466 cm^{-1}) [40, 41].

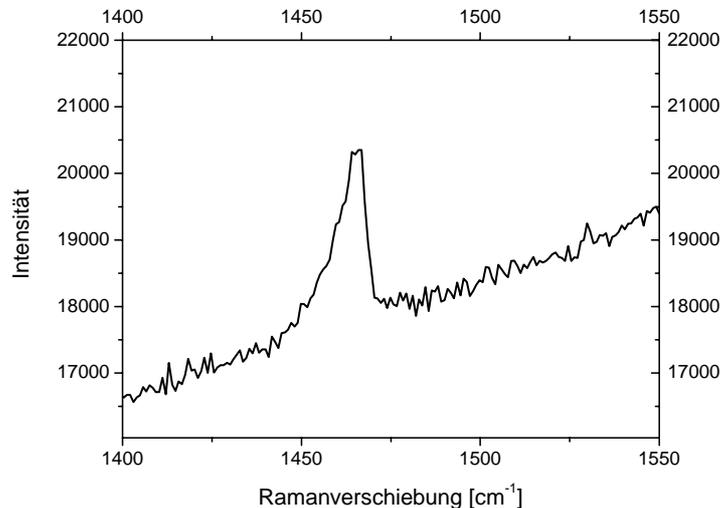


Abbildung 2-13. Gemessenes Raman-Spektrum von C₆₀ im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm⁻¹

Der Einbau von Fünfringen in die Netzstruktur der C₆₀ ermöglicht die Verbiegung des Netzes zu einer Kugel. Für die Schwarzen Kohlenstoffe hat man auch beobachtet, dass eingebaute Fünfringe die Graphen-Ebenen wölben, wie schon im Kapitel 2.2.3 erwähnt wurde. In den Raman-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten CoTMPP-basierten Katalysatoren wird ebenfalls eine solche Raman-Bande gefunden. Weil mit dem Einbau von Fünfringen und Heteroatomen in den Graphen-Ebenen der Katalysatoren zu rechnen ist und das katalytische Zentrum selbst schließlich eine Störstelle in der Graphen-Ebene darstellt, wird der Peak bei ca. 1512 cm^{-1} als Verbiegung oder Wölbung der Ebene interpretiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Formel von Tuinstra und Koenig zur Abschätzung der horizontalen Ausdehnung der Graphen-Ebenen in der Kohlenstoffstruktur der CoTMPP-basierten Katalysatoren herangezogen. Auch wenn dieses Modell ursprünglich für makrokristalline Graphite entwickelt wurde, lassen sich offensichtlich auch bei nanokristallinen Materialien Änderungen der Kohlenstoffstruktur aufgrund unterschiedlicher Präparationsbedingungen verfolgen.

Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Während aus der Raman-Spektroskopie Schlussfolgerungen über die Struktur der Graphen-Ebenen gewonnen werden können, bietet die Röntgen-Pulverdiffraktometrie die Möglichkeit, die Textur und Größe der graphitischen Nanokristallite der Schwarzen Kohlenstoffe zu bestimmen. In Abbildung 2-14 werden die gemessenen Diffraktogramme der Referenzmaterialien von nanokristallinen „Black Pearls“ (von Carbot) und dem makrokristallinen Naturgraphit „Kanadische Flocke“ (von Timcal) mit dem Diffraktionsmuster eines idealen Graphit-Kristalls aus der „Joint Committee on Powder Diffraction Standards“-Datenbank (kurz: JCPDS) verglichen.

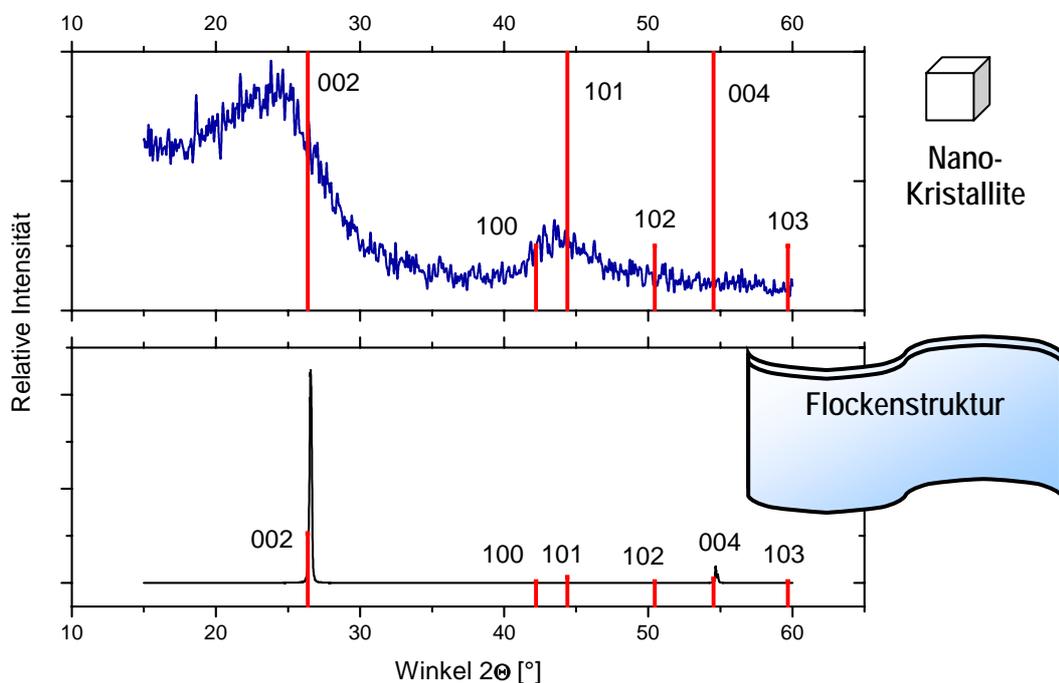


Abbildung 2-14. Diffraktogramme eines Schwarzen Kohlenstoffs („Black Pearls“ von Carbot, oben blau) und von einem Naturgraphit („Kanadische Flocke“ von Timcal, unten schwarz) mit dem Diffraktionsmuster von Graphit (41-1487, rot) sowie rechts einer schematischen Darstellung der Struktur der Kristalle

Im Diffraktogramm des Naturgraphits werden zwei scharfe Peaks bei $2\theta = 26,58^\circ$ und $54,68^\circ$ gefunden. Diese Peaks können den Reflexen 002 und 004 des Graphits zugeordnet werden. Das Vorhandensein der Reflexe der höheren Ordnung der 001-Netzebenenchar deutet daraufhin, dass die 001-Netzebenen zwar eine makroskopische wellige, aber auf atomarer Skala geordnete Struktur der Netzebenen untereinander ungestörte Ausdehnung aufweisen (Flockenstruktur).

Im Gegensatz dazu weist der Schwarze Kohlenstoff breite Peaks bei $2\theta = 24,39^\circ$ (002) und $43,67^\circ$ (101) auf, die um ca. $2\theta = 2^\circ$ gegenüber dem Referenzspektrum aus der JCPDS-Datenbank und dem Naturgraphit verschoben sind. Im Schwarzen Kohlenstoff ist eine Fernordnung der Netzebenen nicht

vorhanden. Die Verschiebung der Peak-Position des 002-Reflexes im Schwarzen Kohlenstoff wird durch die in c-Richtung aufgeweitete und in den Netzebenen gestörte Graphitstruktur der Nanokristallite verursacht. Der Abstand der 001-Netzebenenschar beträgt 3,646 Å, was einer Erhöhung des Abstandes zwischen den Graphen-Ebenen von 8,8 % entspricht ($d_{001(\text{Graphit})} = 3,351 \text{ \AA}$).

Die breiten Peaks der Graphit-Kristallite im Schwarzen Kohlenstoff rühren aus der Streuung an Nanopartikeln. Die Netzebenenabstände innerhalb dieser Kristallite können aus der Winkellage 2θ der Röntgenbeugungsmaxima mit der Bragg'schen Reflexionsbedingung bestimmt werden.

Aus der Halbwertsbreite β einer Beugungslinie lassen sich über die Scherrer-Gleichung die Ausdehnung von Netzebenen der kristallinen Phasen, die in Kristallgrößen von 2 bis 100 nm auftreten, bestimmen. Dabei nimmt die Halbwertsbreite mit wachsender Größe der Kristallite gemäß Gl. (2-3) ab.

$L_{hkl} = \frac{k_{hkl} \lambda}{\beta \cos \theta}$ <p style="text-align: center;">in Å</p> <p style="text-align: center;">mit $\lambda = 1,54061 \text{ \AA}$ bei einer Cu-K_α-Röhre</p> <p style="text-align: center;">Scherrer-Gleichung</p>	(2-3)
--	-------

Nach der Scherrer-Gleichung ergibt sich für die „Black Pearls“ eine Ausdehnung der kohärent streuenden 001-orientierten Netzebenenschar von ca. 1,5 nm. Für den Naturgraphit kann aus der Halbwertsbreite des Peaks bei $2\theta = 26,58^\circ$ auf eine horizontale Ausdehnung der Kristallitgröße von über 100 nm geschlossen werden. In dieser Messung bestätigt sich der prinzipielle Unterschied zwischen den Schwarzen Kohlenstoffen mit einer turbostratischen Schichtung der Graphennetzebenen, die eine Ausdehnung von wenigen Nanometern aufweisen, und den graphitischen Materialien mit ausgeprägten Graphitkristallstrukturen.

Die mehr oder weniger ungeordnete Ausrichtung der Nanokristallite in einem Schwarzen Kohlenstoff verursacht ein erhebliches „Totvolumen“ innerhalb des aus ihnen zusammengesetzten Gefüges. Die daraus resultierende innere Oberfläche kann bis zu 1500 m²/g (BET Oberfläche), zum Beispiel für „Black Pearls“ von Carbot, betragen.

2.2.5 Der Einfluss des Schwefels im Karbonisierungsprozess

Im Rahmen dieser Dissertation wurde festgestellt, dass die Pyrolyse von CoTMPP in Gegenwart von Schwefel zu einem hoch aktiven Katalysatormaterial führt. Deshalb soll die Rolle von zugefügtem Schwefel in der Pyrolyse zur Bildung der Kohlenstoffmatrix und den daraus entstandenen charakteristischen Eigenschaften des Elektrokatalysators für die Sauerstoffreduktion untersucht werden. In der Arbeit von Kropachev und Jones [42] wurden die Effekte von Schwefel auf die Karbonisierung von Pech und die daraus entstehende Kohlenstoff-Mikrostruktur untersucht.

Der Schwefel reagiert mit den Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen über 150 °C. Zunächst greift der Schwefel die ungesättigten Bindungen an und bildet dann „Schwefelbrückenbindungen“ zwischen den Molekülen. Ein ähnlicher Prozess findet in der Vulkanisation zur Festigung von Kautschuk statt [43]. Gleichzeitig reagiert Schwefel aber auch mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff (H₂S). Dieser Prozess wird zur Synthese von H₂S genutzt.

Bei 400 °C reagiert der Schwefel mit dem Kohlenstoff zu Thioethern, Disulfid-Bindungen und heterozyklischen Verbindungen. Mit fortschreitender Pyrolyse beobachtet man eine Verringerung des Schwefelgehalts im Kohlenstoff. Offensichtlich werden die schwefelhaltigen Verbindungen wieder zersetzt. Die Mikrostruktur des entstandenen Kohlenstoffes ist durch die Schwefelzugabe weniger kristallin als ohne Schwefel und hat eine glasartige Struktur.

Ein ähnlicher Mechanismus für den Einbau des Schwefels in die Kohlenstoffstruktur während des Pyrolyse-Prozesses wird in Kapitel 4.2.2 diskutiert.

Labib et al. [44] charakterisierten Schwefelverbindungen in dem schwarzen Kohlenstoff „EC-A“ (Black Pearls 2000 ähnlicher Kohlenstoff). Im S2p-Spektrum der XPS-Messung fanden sie einen Peak bei einer Bindungsenergie von 164 eV. Dieser Peak kann Schwefel zugeordnet werden, der als Heteroatom im Sechsring der Graphen-Schicht eingebunden ist. Außerdem fanden sie einen Peak bei 169 eV, der durch Schwefel als Sulfat (S⁶⁺) gebunden verursacht wird. Diese XPS-Signale werden auch in den hier untersuchten pyrolysierten CoTMPP-Proben nachgewiesen und analog zu Labib et al. diskutiert.

2.3 Elektrochemische Grundlagen

2.3.1 Die elektrochemische Doppelschicht

An der Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt wird eine Ladungsdoppelschicht (Helmholtz-Schicht) zu beiden Seiten der Phasengrenze ausgebildet. Sie entsteht aus der Tatsache, dass Ionen in der lösungsnahen Schicht der Elektrode angezogen werden (Abb. 2-15).

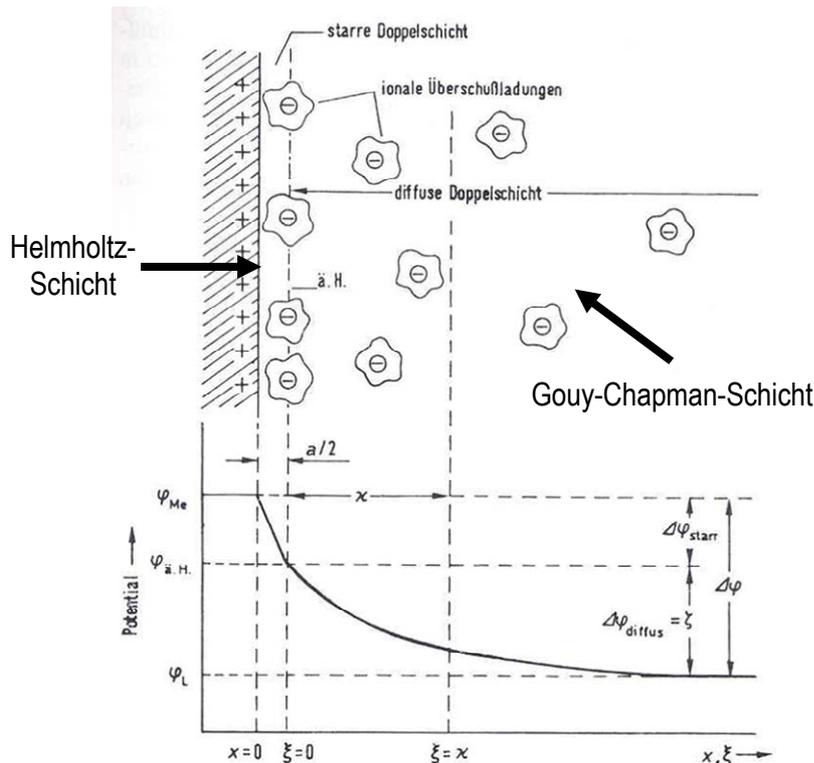


Abbildung 2-15. (oben) Schema der Doppelschicht und (unten) Potentialverlauf durch die Doppelschicht [45]

Zwischen Elektrode und Helmholtz-Schicht tritt ein linearer Abfall des Potentials auf. Mit zunehmendem Abstand nimmt die Raumladung der Elektrode ab, in diesem Bereich ist die Verteilung der Ionen durch das Boltzmann-Gesetz bestimmt. Diese diffuse Schicht wird Gouy-Chapman-Schicht genannt. Der Potentialabfall tritt exponentiell auf.

Bei Abwesenheit einer Durchtrittsreaktion werden keine Ladungen über die Grenzfläche transferiert. Die Oberfläche der Elektrode ist geladen und zieht die lösungsnahen Ionen an. Dieses System lässt sich mit einem (geladenen) Plattenkondensator vergleichen.

In einem Kondensator ist die gespeicherte elektrische Ladung Q proportional der Ladespannung U .

$$Q \propto U \quad (2-4)$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen der gespeicherten Ladung und der Ladespannung ist die Kapazität C (in F).

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad (2-5)$$

Sie gibt an, wie groß die Speicherfähigkeit für elektrische Ladungen ist.

Für einen Plattenkondensator gilt:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2-6)$$

wobei

A – Fläche der aufgeladenen Platte (in m^2)

d – Abstand der Platten (in m)

ε – Permittivität, die die Abnahme des elektrischen Feldes in dem sich zwischen den Platten befindlichen Dielektrikum beschreibt (in As/Vm)

Um verschiedene Elektrodenmaterialien vergleichen zu können, wird die spezifische Kapazität C_{sp} (in F/m^2) eingeführt,

$$C = \frac{\varepsilon}{d} A = C_{sp} A \quad (2-7)$$

Sie beschreibt die Ladungsdichte einer etablierten Doppelschicht an der Elektrodenfläche in Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrodenmaterial (Dielektrikum) und ist eine charakteristische Materialkonstante.

Kinoshita [46] trug in seiner Übersichtsarbeit über die Eigenschaften von Kohlenstoffen die spezifischen Kapazitäten von verschiedenen Kohlenstoffmaterialien zusammen. Graphitische Pulver (von Merck, Ringsdorff, Lessing und Sigri) weisen eine Doppelschicht-Kapazität im Bereich von 20 bis 30 $\mu F/cm^2$ auf.

Aufgrund dieser hohen Kapazität stellen Kohlenstoffe ein vielversprechendes Material als Elektrochemische Doppelschicht-Kondensatoren (EDLC) oder Superkondensatoren dar. Ein EDLC ist ein elektrochemischer Energiespeicher mit einer hohen Leistungsdichte. Dabei wird die Elektrodenoberfläche gegenüber dem Elektrolyt aufgeladen, und die Energie ist in der elektrischen Doppelschicht gespeichert.

Die Doppelschicht kann schnell gebildet werden. Durch seine hohe Leistung ist ein EDLC vorteilhafter als eine konventionelle Batterie, denn in der Batterie ist ein Massentransport über lange Strecken notwendig.

Für eine Anwendung von Kohlenstoff-Materialien im EDLC müsste eine hohe Oberfläche zur Verfügung stehen, denn umso mehr Energie lässt sich an der ausgeweiteten Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt

speichern. Allerdings sind die Verhältnisse komplizierter. Denn graphitische Pulver besitzen eine geringe spezifische Oberfläche (wenige m^2/g), aber eine hohe spezifische Kapazität von ca. $20 \mu F/cm^2$. Die porösen Kohlenstoffoberflächen besitzen dagegen eine hohe spezifische Oberfläche, weisen aber eine geringere spezifische Kapazität zwischen 5 und $20 \mu F/cm^2$ auf.

Die spezifische Doppelschicht-Kapazität von diversen Schwarzen Kohlenstoffen wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht. Kinoshita hat in seiner Überblicksarbeit diese Ergebnisse zusammengetragen. Mit Hilfe von Gassorptionmessungen wurden hierbei die Porengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche der Schwarzen Kohlenstoffe bestimmt. Wie erwartet, steigt die Kapazität (pro Gramm) mit der spezifischen Oberfläche der porösen Kohlenstoffe an. Allerdings wurden Abweichungen von dieser linearen Beziehung beobachtet. In der Arbeit von Shi [47] wird diese Abweichung mit unterschiedlichen spezifischen Kapazitäten der mikroporösen C_{DS}^{Mikro} und mesoporösen Oberflächen C_{DS}^{Meso} erklärt. Die spezifische Gesamtkapazität C_{sp} setzt sich demnach aus zwei verschiedenen Termen zusammen:

$$C_{sp} = C_{DS}^{Meso} * S_{Meso} + C_{DS}^{Mikro} * S_{Mikro} \quad (2-8)$$

wobei

S_{Meso} – spezifische Oberfläche der Mesoporen (in m^2/g)

S_{Mikro} – spezifische Oberfläche der Mikroporen (in m^2/g)

Umgeformt ergibt sich die Beziehung

$$\frac{C_{sp}}{S_{Meso}} = C_{DS}^{Meso} + C_{DS}^{Mikro} * \frac{S_{Mikro}}{S_{Meso}} \quad (2-9)$$

Aus der Beziehung C_{sp}/S_{Meso} versus S_{Mikro}/S_{Meso} können schließlich die spezifischen Kapazitäten der mikroporösen Oberflächen C_{DS}^{Mikro} und der mesoporösen Oberflächen C_{DS}^{Meso} bestimmt werden. In [47] wurde für aktivierte Kohlenstoff-Fasern (A-, SACF-, FU-, FT- und FD-Serien von Spectracorp (USA)) eine spezifische Kapazität von $C_{sp} = 7,5 \mu F/cm^2$ für die mesoporösen und $C_{sp} = 14,5 \mu F/cm^2$ für die mikroporösen Kohlenstoffoberflächen berechnet. Offensichtlich treten bedeutende Unterschiede in der Ausbildung der Doppelschicht zwischen der mesoporösen und mikroporösen Kohlenstoffoberfläche auf. Die spezifische Kapazität der mikroporösen Oberfläche, fand Shi, stimmt mit dem Wert der planaren Graphitoberfläche überein. Wenn die Mikroporen ähnlich wie in Graphiten aus wenigen nm-grossen Graphit-Basalflächen bestehen, erscheint dieser Fakt für Shi schlüssig. Dagegen scheint die Doppelschicht der mesoporösen Oberfläche jedoch durch funktionelle Gruppen beeinflusst zu sein.

Die Kohlenstoffoberfläche besteht aus Basal- und Kantenschichten. Diese unterscheiden sich ebenfalls in ihrer kapazitiven Eigenschaft und Leitfähigkeit. Deshalb kann die Kapazität auch durch diese Faktoren beeinflusst sein.

Im Gegensatz zu Shi fanden Gryglewicz et al. [48] eine geringere spezifische Kapazität (ca. $10 \mu F/cm^2$) für die Mikroporen in aktivierten Kohlenstoffen (Lignit aus Lubstow, Flammkohle (subA) aus der

Kazimierz-Juliusz Mine und Gaskohle (hvBb) aus der Mine Szczyglowice). Aus der von ihnen gefundenen Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der Zusammensetzung des Elektrolyten schlossen sie, dass die Zugänglichkeit der Anionen zur Kohlenstoffoberfläche in den Mikroporen vermutlich durch ihre Größe behindert wird. Dass Shi und Gryglewicz et al. widersprüchliche Schlussfolgerungen aus ihren Untersuchungen zur Ausbildung der Doppelschicht in den Mikro- und Mesoporen zogen, kann durch mehrere Gründe verursacht sein. Wie bereits Gryglewicz et al. einräumten, ist die Kapazitätsbestimmung von der Art und Konzentration des Elektrolyten abhängig. Außerdem haben Shi und Gryglewicz et al. unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien untersucht, die eine unterschiedliche Oberflächenchemie aufweisen. Weil Oberflächengruppen zusätzlich Ladungen speichern können, wäre es denkbar, dass in den Mikroporen der Kohlenstoffmaterialien von Shi Oberflächengruppen zusätzliche Ladungsdichten ausbilden.

Dass Oberflächengruppen lokale Ladungsdichten ausbilden können, ist Gegenstand der Forschung. Hsieh und Teng [49] haben beispielsweise den Einfluss von Kohlenstoff-Sauerstoff-Gruppen auf die Doppelschicht-Kapazität erforscht. Durch Oxidation mit Sauerstoff bei 250 °C ist das Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis erhöht worden. Die untersuchten Kohlenstoffe weisen ausschließlich Mikroporen mit einer ähnlichen spezifischen Oberfläche auf. Mit erhöhtem Anteil an Kohlenstoff-Sauerstoff-Gruppen steigt die Kapazität an. Darüber hinaus tritt ein Strom bei 0,6 V beim Auf- und Entladen auf, der mit dem Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis ansteigt. Hsieh und Teng beschreiben den Auflade-Prozess an der sauerstofffreien Kohlenstoffoberfläche folgendermaßen:

Protonen aus dem sauren Elektrolyt adsorbieren durch elektrostatische Kräfte an der Kohlenstoffoberfläche ($>C_{Surface}$). Die Anzahl der Ionen, die die Doppelschicht bilden, trägt zur Ladungsdichte an der Elektrode bei (Gl. 2-10).



Durch die Oberflächenoxidation entsteht offensichtlich eine höhere Anzahl von zugänglichen Adsorptionszentren für die Protonen. In der XPS-Analyse von Hsieh und Teng wird gezeigt, dass die Kohlenstoff-Sauerstoff-Gruppen hauptsächlich aus Carbonyl- bzw. Quinon-Gruppen ($>C_{Surface=O}$) bestehen. Die Adsorption könnte an dieser Gruppe erfolgen (Gl. 2-11):



Die Adsorption findet dabei durch eine Ionen-Dipol-Anziehung statt. Dadurch erhöht sich die spezifische Doppelschicht-Kapazität infolge lokaler Veränderungen der Ladungsdichte.

Während des Ladeprozesses kann die starke Bindung zwischen dem Proton und der Carbonyl- bzw. Quinon-Gruppe durch einen Elektronentransfer zur Hydroxid-Gruppe ($>C_{\text{Surface}}\text{-OH}$) an der Oberfläche führen (Gl. 2-12):



Diese Reaktion könnte den Strom bei 0,6 V erklären.

2.3.2 Die Durchtrittsreaktion

Wenn eine elektrisch leitende Elektrode, wie z.B. die im Kapitel 2.2 beschriebenen Schwarzen Kohlenstoffe, in Kontakt mit einem Elektrolyt tritt, werden zwischen diesen beiden Phasen so lange Ladungsträger ausgetauscht, bis das elektrochemische Potenzial der Elektrode gleich dem des Elektrolyten ist. Bei der Gleichgewichtseinstellung wird durch den Übergang von Ladungsträgern ein elektrisches Potenzial an der Phasengrenzfläche Elektrode-Elektrolyt aufgebaut. Der Gleichgewichtszustand wird mit Gl. 2-13 beschrieben:

$$\mu_1 + n F E_1 = \mu_2 + n F E_2 \quad (2-13)$$

wobei

E_i – elektrisches Potenzial im Inneren der Phase (in V)

n – Anzahl der ausgetauschten Ladungsträger

μ_i – chemisches Potenzial (in J/mol)

F – Faradaysche Konstante ($F = 96484 \text{ C/mol}$)

Das chemische Potenzial μ beschreibt die Energie, die nötig ist, um ein Mol einer Komponente aus einem wechselwirkungsfreien Zustand in das Innere der Phase zu bringen. Das chemische Potenzial wird auch als partielle molare Gibb'sche Energie betrachtet, die die maximal nutzbare Arbeit einer ablaufenden Reaktion beschreibt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-14)$$

wobei

ΔG – Änderung der Gibbschen Energie (in J),

ΔH – Änderung der Standardbildungsenthalpie (in J)

ΔS – Änderung des Entropiezustandes (in J/K)

T – konstante Reaktionstemperatur (in K) im geschlossenen System

Damit eine bestimmte Reaktion freiwillig ablaufen kann, muss die damit verbundene Änderung der Gibb'schen Energie ΔG negativ sein. Ist ΔG positiv, tritt keine freiwillige Reaktion ein. Ist $\Delta G = 0$, so befindet sich das System im Gleichgewicht.

In einer galvanischen Zelle berechnet sich die maximale Arbeit einer chemischen Reaktion aus der Potenzialdifferenz ΔE :

$$\Delta G = -nF \Delta E \quad (2-15)$$

Ist $\Delta E = 0$, so fließt kein Strom, das System ist im Gleichgewicht. Soll eine Sauerstoffreduktion an der Elektrode stattfinden, so ist eine Potenzialdifferenz ΔE notwendig.

Im Folgenden wird kurz aufgezeigt, wie sich aufgrund der vorangegangenen Überlegungen der Durchtrittsstrom für die Sauerstoffreduktion berechnen lässt.

Das Faraday'sche Gesetz

$$m = \frac{M}{n F} i t \quad (2-16)$$

lässt sich umgeformt zu

$$i = \frac{d N}{d t} n F \quad (2-17)$$

wobei

i – der Stromfluss (in A)

t – Zeit (in s)

N – die Stoffmenge der umgesetzten Spezies $N = m/M$ (mol)

zur Bestimmung der an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt geflossenen Ladungsmengen durch die Umsetzung einer Spezies benutzen.

Für die elektrochemische Reaktion bilden außerdem die Reaktionsgeschwindigkeit v (in mol/s)

$$v = \frac{d N}{d t} = k c \quad (2-18)$$

wobei

k – Reaktionskonstante (in m^3/s)

c – Konzentration (in mol/m^3) an der Grenzfläche

und die Arrheniussche Gleichung

$$k = k_m \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\} \quad (2-19)$$

wobei

k_m – Aktions- bzw. Stoßkonstante

E_A – Aktivierungsenergie (in J/mol),

T – Reaktionstemperatur T (in K)

R – universelle Gaskonstante ($R = 8,3145 \text{ J/(Kmol)}$)

die Grundlage zur Berechnung des Durchtrittstroms an der Elektrode.

So erhält man für den Durchtrittstrom der Teilreaktionen (Oxidation und Reduktion)

$$i_{Ox} = k_{Ox} n F c_{Ox} \exp\left\{-\frac{E_{A_{Ox}}}{RT}\right\} \quad (2-20)$$

wobei

i_{Ox} – Oxidationsstrom (in A)

k_{Ox} – Reaktionskonstante für die Oxidation (in 1/s)

c_{Ox} – Konzentration der oxidierten Spezies (in mol/m³)

$E_{A_{Ox}}$ – Aktivierungsenergie für die Oxidation (in J/mol)

$$i_{Red} = k_{Red} n F c_{Red} \exp\left\{-\frac{E_{A_{Red}}}{RT}\right\} \quad (2-21)$$

wobei

i_{Red} – Reduktionsstrom (in A)

k_{Red} – Reaktionskonstante für die Reduktion (in 1/s)

c_{Red} – Konzentration der reduzierten Spezies (in mol/m³)

$E_{A_{Red}}$ – Aktivierungsenergie für die Reduktion (in J/mol)

Weil die Oxidation und Reduktion gleichzeitig stattfinden, ergibt sich die Gesamtdurchtrittsstromstärke i aus der Summe der beiden Reaktionen:

$$i = k_{Ox} n F c_{Ox} \exp\left\{-\frac{E_{A_{Ox}}}{RT}\right\} + k_{Red} n F c_{Red} \exp\left\{-\frac{E_{A_{Red}}}{RT}\right\} \quad (2-22)$$

Bei der Aktivierungsenergie für elektrochemische Reaktionen kommt ein elektrischer Energiebetrag des wirkenden Potentials hinzu.

Oxidation

$$E_{A_{Ox}}^* = E_{A_{Ox}} - \alpha n F E \quad (2-23)$$

Reduktion

$$E_{A_{Red}}^* = E_{A_{Red}} + n F E - \alpha n F E = E_{A_{Red}} + (1 - \alpha) n F E \quad (2-24)$$

α ist der sogenannte Durchtrittsfaktor ($0 < \alpha < 1$) und beschreibt, mit welchem Anteil das Potenzial auf die Zwischenzustände durchgreift (Abb. 2-16).

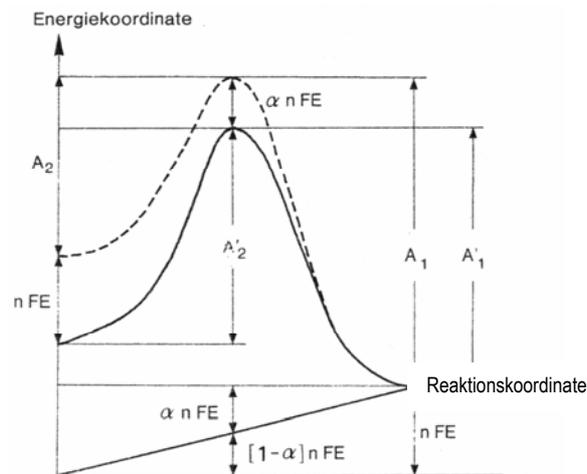


Abbildung 2-16. „Aktivierungsenergie-Berg“ bei der Durchtrittsreaktion mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) zusätzlichen Energiebeitrag [50]

Da die absoluten Werte für das Potenzial und die Aktivierungsenergie nicht bekannt sind, bezieht man sich auf das Standardpotenzial E_0 :

$$i = k n F \left(c_{Ox} \exp\left\{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}\right\} - c_{Red} \exp\left\{\frac{(1 - \alpha) n F (E - E_0)}{RT}\right\} \right) \quad (2-25)$$

Butler-Volmer-Gleichung

$(E - E_0)$ stellt eine auf die Gleichgewichtslage bezogene Überspannung dar. Die Überspannung kann die Oxidation oder die Reduktion beschleunigen oder hemmen, so dass sich ein Stoffumsatz und damit verbunden ein elektrischer Strom ergibt. Das heißt für die Sauerstoffreduktion, dass besonders hohe Umsätze bei negativeren Potenzialen erzielt werden.

Weil die Gegenreaktion für $(E - E_0) \gg \frac{RT}{nF}$ vernachlässigt werden kann, vereinfacht sich die Butler-

Volmer-Gleichung zu:

$$j_{Red} = j_0 \exp\left\{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0)\right\} \quad (2-26)$$

wobei

j – Stromdichte (in mA/cm² (bezogen auf die Elektrodenoberfläche))

Durch Logarithmieren wird Gl. 2-25 linearisiert. Durch die Darstellung $\log j = f((E-E_0))$ -Auftragung erhält man die sogenannte Tafel-Gerade (Abb. 2-17):

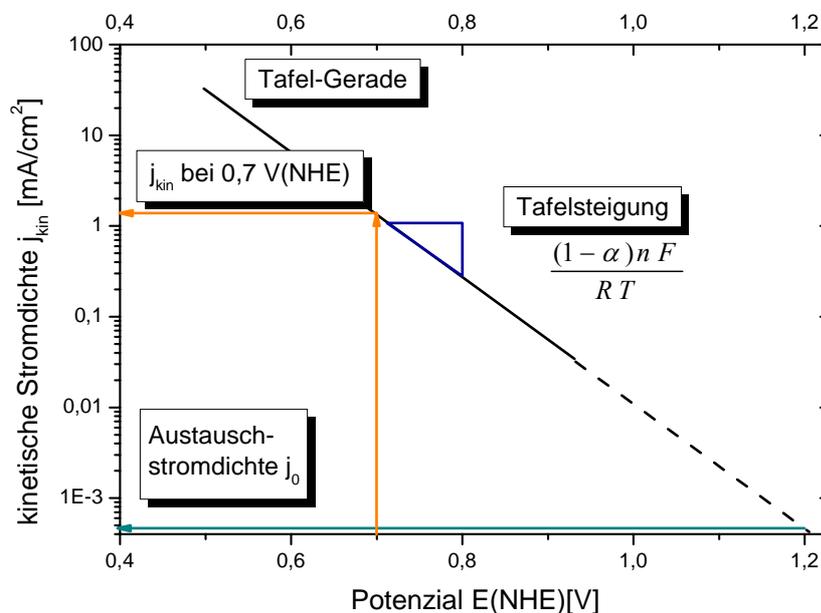


Abbildung 2-17. Schematische Darstellung der Tafel-Geraden

$$\log|j_{Red}| = \log|j_0| + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_0) \quad (2-27)$$

Tafel-Gleichung

Die Tafel-Gerade enthält wesentliche Informationen zur Kinetik der Reaktion an der Elektrode. Deshalb wird die Analyse der Tafel-Geraden zum Bewerten der elektrochemischen Aktivität eines Katalysators für die Sauerstoffreduktion herangezogen.

Aus dem y-Achsenabschnitt bei $E-E_0 = 0$ erhält man die Austauschstromdichte j_0 . Sie repräsentiert eine charakteristische Größe für die Aktivierung der ablaufenden Reaktion an dem Elektrodenmaterial.

Mit Hilfe der Gl. (2-26) und (2-14) ergibt sich für die Austauschstromdichte folgende Beziehung:

$$j_0 = n F c k \exp\left\{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{RT}\right\} \quad (2-28)$$

Das bedeutet, dass die Austauschstromdichte Informationen über die Aktivierungsparameter (z.B. den Entropieterm) der Reaktion enthält.

Die Tafel-Steigung $\frac{(1-\alpha)nF}{RT}$ beschreibt den Anstieg des Stroms bei Erhöhung der Überspannung

um eine Dekade. Aus dieser Erhöhung lassen sich Aussagen über den Mechanismus des Elektronentransfers ableiten. Bei einem Übergang von einem Elektron in einem Schritt erhält man den Wert 118 mV/dec (für $\alpha = 0,5$). Werden vier Elektronen in einem Schritt übertragen, so sinkt die Tafelsteigung auf 28 mV/dec. Allerdings kann die Bedeutung dieses Wertes fehlinterpretiert werden.

Wird zum Beispiel ein Elektron sequentiell viermal übertragen, so würde eine Tafelsteigung von 118 mV/dec bestimmt werden. Ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die nachgeschaltete Desorption des Produktes, so sinkt die Tafelsteigung von 118 mV/dec auf 28 mV/dec. Aus stationärer Sicht werden vier Elektronen in einem Schritt übertragen.

Zur Absicherung der Interpretation des Reaktionsmechanismus sollten Ring-Scheiben-Elektroden-Messungen herangezogen werden.

2.4 Die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion

Die Sauerstoffreduktion im protischen Elektrolyten kann über einen direkten 4-Elektronentransfer oder einen indirekten 2-Elektronentransfer Mechanismus ablaufen. Um möglichst hohe Spannungen in technischen Anwendungen (z.B. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ)) zu erreichen, ist man jedoch bemüht, Katalysatoren einzusetzen, die die Reaktion möglichst vollständig über einen 4-Elektronentransfer Mechanismus ablaufen lassen.

Die Reaktionsgleichung für die direkte Sauerstoffreduktion lautet:



Zur Berechnung des Gleichgewichtspotenzials der direkten Sauerstoffreduktion wird die molare Freie Standardreaktionsenthalpie ΔG (Gl. 2-15) herangezogen:

$$\Delta G = -nF E_0$$

Die molare Freie Standardreaktionsenthalpie ΔG setzt sich additiv aus den molaren freien Enthalpien der Produkte und Edukte zusammen. Molare freie Standardenthalpien von Elementen sind definitionsgemäß null, ebenso die freie Enthalpie der Protonen. Für Wasser ist $\Delta G_{H_2O} = -237,15 \text{ kJmol}^{-1}$.

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{2 \cdot (-237,15 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{4 \cdot 96494 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (2-30)$$

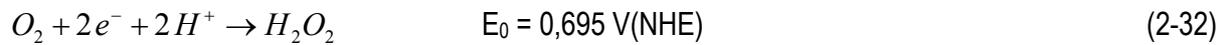
$$E_0 = 1,229 \text{ V (NHE)} \quad (2-31)$$

Daraus ergibt sich ein Gleichgewichtspotenzial für die Sauerstoffreduktion von 1,229 V(NHE) für pH = 0 bei 25 °C.

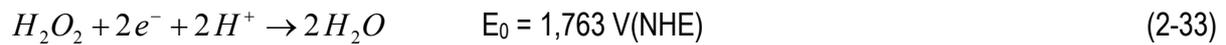
In Experimenten wird jedoch nur eine sehr langsame Einstellung zu einem kleineren Gleichgewichtspotenzial beobachtet. Das liegt an der relativ kleinen Austauschstromdichte, die für die Sauerstoffreduktion beobachtet wird (an Platin ca. $1 \mu\text{A/cm}^2$ aus [45]). Aufgrund dieser kleinen Austauschstromdichte stellen sich in Gleichgewichtsnähe auch oft Mischpotenziale konkurrierender Reaktionen ($O_2 \rightarrow H_2O_2$ und $O_2 \rightarrow H_2O$) an der Elektrode ein.

Selbst bei dem zur Zeit aktivsten Kathodenkatalysator (geträgertes Platin) werden erst bei hohen Überspannungen von 0,3 bis 0,5 V hinreichend hohe Stromdichten von ca. 1 mA/cm^2 gemessen. Das heißt, dass für die technische Anwendung (bspw.: PEM-BZ) mehrere hundert Millivolt angelegt werden müssen, um praxisrelevante hohe Stromdichten zu erhalten.

Die geringe Austauschstromdichte für die direkte Sauerstoffreduktion zu Wasser resultiert aus dem prinzipiellen Problem, vier Elektronen gleichzeitig zu transferieren. Als Parallelreaktion zum 4-Elektronentransfer findet man auch den mechanistisch weniger anspruchsvollen 2-Elektronentransfer:



Im zweiten Schritt würde das Wasserstoffperoxid zu Wasser reduziert werden:



Neben den hohen Potenzialverlusten dieser Reaktionsfolge besitzt das gebildete Zwischenprodukt H_2O_2 ein hohes Oxidationspotenzial. Dieses kann zum Beispiel zur Zerstörung der in der PEM-BZ eingesetzten Elektrodenmaterialien und/oder Katalysatoren führen und sich letztendlich negativ auf die Leistungsfähigkeit auswirken. Bezüglich der Nafionmembran berichteten Heitner-Wirguin [51] und Inaba et al. [52], dass insbesondere die Kohlenstoff-Fluor-Bindungen in den Monomer-Bausteinen der Nafionmembran von H_2O_2 angegriffen und aufgebrochen werden, so dass das Polymer zerfällt.

Außerdem kann Wasserstoffperoxid die Kohlenstoffoberfläche der Elektrode durch Oxidation abtragen. Eine Vermeidung einer solchen Degradation stellt auch einen entscheidenden Aspekt bei den im Rahmen dieser Arbeit aus CoTMPP in situ hergestellten Kohlenstoffmatrizen dar. Deshalb ist es wichtig, dass die Katalysatoren so optimiert werden, dass möglichst wenig H_2O_2 in der Sauerstoffreduktion produziert wird.

2.4.1 Adsorption des Sauerstoffmoleküls am katalytischen Zentrum

Mechanistisch gesehen, finden folgende Schritte bei der Sauerstoffreduktion statt: Zunächst adsorbiert der Sauerstoff am katalytischen Zentrum. Für die Reduktion muss eine der Sauerstoffbindungen geöffnet und somit reaktiv werden. In der Literatur werden drei Modelle diskutiert (Abb. 2-18), wie der Sauerstoff am Katalysatorzentrum adsorbiert, so dass die Bindung geschwächt wird.

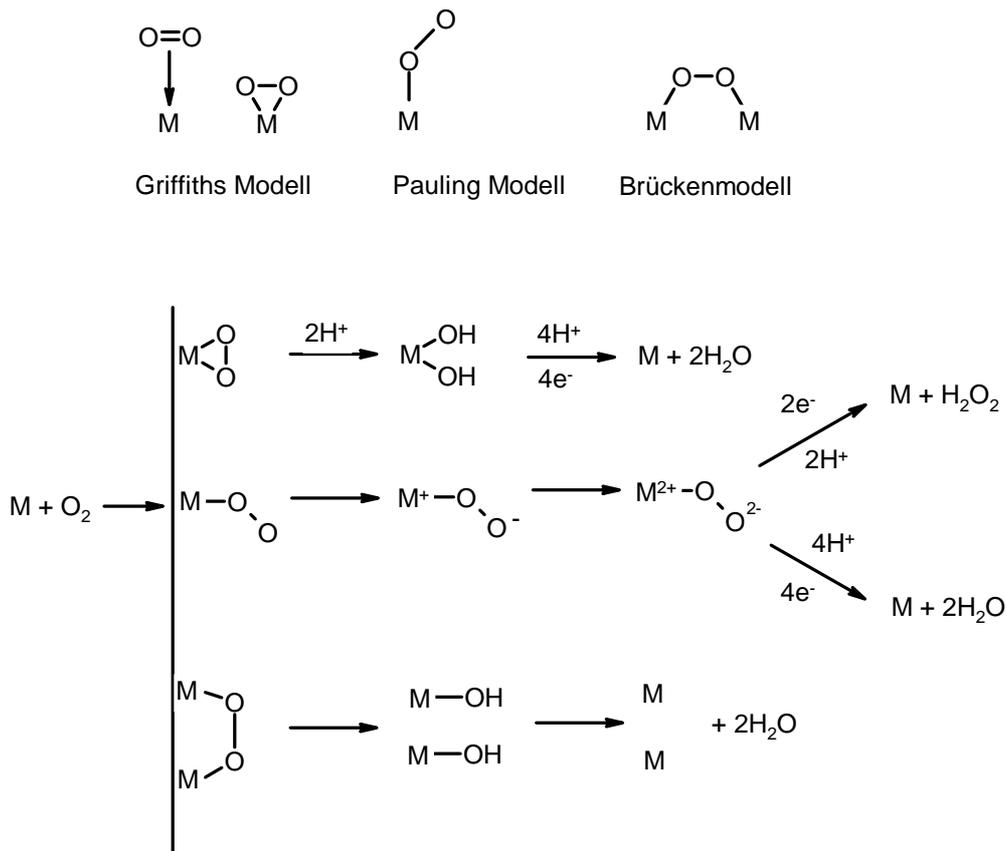


Abbildung 2-18. Modelle zur Anbindung des Sauerstoffs am katalytischen Zentrum und mögliche Reaktionswege des Sauerstoffs für die Sauerstoffreduktion

Die Adsorption am Ende des Sauerstoffmoleküls im Winkel von 120° nach dem Pauling-Modell [53] (auch als „end on“ bezeichnet) resultiert aus einer sp^2 -Bindung. Allerdings verbleibt die Bindung relativ ungeschwächt, so dass in der Reduktion H_2O_2 gebildet wird.

Im Gegensatz dazu wird die Sauerstoffbindung bei dem „side on“-Modell von Griffiths [54] oder bei einer verbrückten Adsorption an zwei benachbarten Zentren („Brückenmodell“) genügend geschwächt. Im letzten Fall müssen zwei Adsorptionsplätze nebeneinander zur Verfügung stehen. Verunreinigungen bzw. Chemisorbate auf der Elektrodenoberfläche verhindern eine solche Adsorption. Deshalb können eine oxidierte Oberfläche der Platin-Nanopartikel des Platin-Katalysators oder adsorbierte Verunreinigungen an den Platin-Nanopartikeln zum Wechsel vom 4-Elektronen- zum 2-Elektronen-transfer führen und schließlich auch H_2O_2 gebildet werden.

2.4.2 Porphyrine als Elektrokatalysatoren in der Sauerstoffreduktion

Die Fähigkeit von Übergangsmetallchelaten, elektrochemisch Sauerstoff zu reduzieren, ist seit 1964 bekannt [8]. Später verbesserten Jahnke et al. [9] die Stabilität und Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion durch eine Wärmebehandlung der Übergangsmetallchelate-Moleküle bis ca. 600 °C in inerter Atmosphäre. Durch diese Pyrolyse bildet sich eine leitfähige Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten katalytisch aktiven Zentren. Seitdem wurde eine Vielzahl von internationalen Arbeiten veröffentlicht, die das Ziel verfolgten, die aktiven Komponenten des Katalysators zu identifizieren und die elektrochemische Aktivität zu steigern. Dazu wurden Kohlenstoffträger (z.B. Black Pearls, Vulcan) mit Übergangsmetallchelaten (Porphyrine, Phthalocyanine) imprägniert und einer Pyrolyse unterzogen. Zunächst ging man davon aus, dass bei der Pyrolyse „chemisch modifizierter“ Kohlenstoff gebildet wird, der für die hohe Aktivität selbst verantwortlich ist [55]. Wiesener hatte dafür in seiner Arbeit gezeigt, dass die pyrolysierten Porphyrin-Basen höhere katalytische Aktivitäten aufweisen, als die kobalthaltigen Materialien. Tatsächlich können Kohlenstoffe mit Quinon-Oberflächengruppen die elektrochemische Sauerstoffreduktion katalysieren [56]. Van Veen et al. [12] kritisierten jedoch, dass diese Ergebnisse von anderen Gruppen nicht reproduziert werden konnten. Van Veen et al. unterstrichen zwar, dass die auf einem Kohlenstoffträger pyrolysierten Porphyrine fähig sind, elektrochemisch Sauerstoff effektiv zu reduzieren und Kohlenstoffmonoxid zu oxidieren, bezweifelten jedoch, dass diese Eigenschaften Kohlenstoff-Modifikationen zuzuordnen sind. Das Zentralatom stellt ein effektives Adsorptionszentrum für den Sauerstoff dar. Deshalb konzentrierten sich van Veen et al., Yeager, Scherson, sowie Dodelet in ihren Arbeiten auf die chemische Umgebung des Metallatoms. Van Veen et al. vertritt die These, dass die Chelat-Umgebung des Metallatoms nach der Pyrolyse erhalten bleibt und ein MeN_4 -Zentrum an oder in dem Kohlenstoffträger angekoppelt ist, welches für die hohe katalytische Aktivität verantwortlich ist. Scherson et al. [11] untersuchten insbesondere die Temperaturwirkung auf die Aktivität und Struktur des katalytischen Zentrums. In thermogravimetrischen Messungen fanden sie mittels Massenspektroskopie einen Anstieg an gasförmigen stickstoffhaltigen Substanzen ab Pyrolysetemperaturen von 800 °C. Sie deuteten dies als einen Abbau der Chelat-Struktur. In Korrelation mit elektrochemischen Messungen fanden sie, dass der Abbau der Chelat-Struktur mit einer sinkenden katalytischen Aktivität einhergeht. Dodelet et al. [14] postulierten aus ihren Messungen, dass die aktiven Zentren differenziert werden müssen. In ihren Messungen stellten sie fest, dass zwei Typen von Zentren im Katalysator enthalten sind: ein FeN_2 - und ein FeN_4 -Zentrum. Aufgrund des Vergleichs mit elektrochemischen Messungen folgerten sie, dass der FeN_2 -Typ bezüglich der Sauerstoffreduktion aktiver als der FeN_4 -Typ sein muss. Schulenburg et al. [57] identifizierten das aktive Zentrum mittels Mößbauer-Spektroskopie als ein sechsfach koordiniertes Eisen-Ion mit der Oxidationsstufe +3, welches

über Stickstoff koordiniert an den Kohlenstoff gebunden vorliegt. Letztere Aussage konnte durch XPS-Messungen abgesichert werden.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen kann jedoch zur Zeit noch kein einheitliches Modell der Struktur und des Reaktionsmechanismus der aktiven Zentren gegeben werden. Dies liegt auch daran, dass in den veröffentlichten Arbeiten unterschiedliche Precursoren, Pyrolysebedingungen und Konditionierung der Katalysatoren nach der Pyrolyse sowie noch nicht etablierte in situ-Messungen angewandt wurden. Alle Arbeiten zeigen jedoch deutlich, dass auf einem Kohlenstoffträger pyrolysierte Porphyrine eine hohe elektrochemische Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion aufweisen. Bron et al. [58] bezogen die erreichten kinetischen Stromdichten in RDE-Messungen auf die in den Proben bestimmten Metallgehalte und fanden für pyrolysiertes Eisen-Phenantrolin auf „Black Pearls“ (Metallgehalt: 1,14 wt-% Fe), eine doppelt höhere kinetische Stromdichte als bei einem kommerziellen Platin-Katalysator (10 % Pt/C von Etek). In RRDE-Messungen haben Bron et al. 12 % H_2O_2 -Produktion bei positiveren Potenzialen beobachtet, welche auf 6 % bei negativeren Potenzialen absinkt [59]. Anhand dieser Messungen und Berechnungen aus dem Levich-Koutecky-Plot folgerten Bron et al., dass 3,7 Elektronen übertragen werden. Eine ähnliche Selektivität wurde von Schulenburg [60] und von Gojkovic et al. [61] für die FeTMPPCI-basierten Katalysatoren gefunden. Gojkovic et al. haben allerdings darauf hingewiesen, dass der Katalysator auch in der Lage ist, gebildetes H_2O_2 wieder zu oxidieren oder zu reduzieren, so dass die RRDE-Messungen fehlerbehaftet sein könnten. Aus seinen Messungen folgerten sie, dass die Oxidation von H_2O_2 schneller als die Reduktion ablaufe.

Die Postulierung eines MeN_x -Zentrums und die geringe gemessene H_2O_2 -Produktion in der Sauerstoffreduktion wirft die Frage auf, wie ein 4-Elektronentransfer an den katalytisch aktiven Zentren realisiert wird. Aus den vorhergehenden mechanistischen Betrachtungen müsste der molekulare Sauerstoff in einer „side-on“-Stellung oder verbrückt über zwei benachbarte Zentren adsorbieren. Im Folgenden werden deshalb Ergebnisse über die Bindungsverhältnisse der Adsorption von Sauerstoff an analogen Systemen wie dem Häm-Komplex herangezogen.

1962 gelang es Kendrew und Perutz [62, 63], eine nichtlineare „end-on“-Koordination des Sauerstoffs am Eisen-Zentrum des Häms mit Hilfe der Röntgenkristallographie nachzuweisen. Danach überlappt sich ein sp^2 -Orbital des Superoxid-Ions (O_2^{2-}) mit dem leeren d_z^2 -Atomorbital des Fe^{3+} -Ions unter Ausbildung einer σ -Bindung (Abb. 2-19).

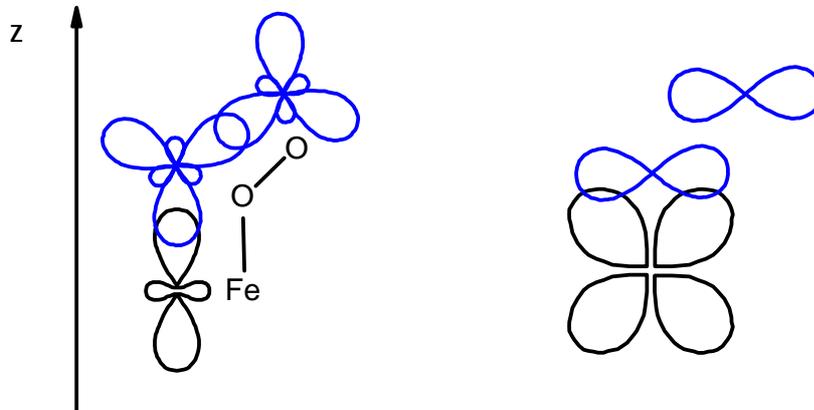


Abbildung 2-19. Mögliches Modell der Bindungsverhältnisse von Sauerstoff am Häm-Komplex (links – halb besetztes sp^2 -Orbital des Superoxidions (blau) und leeres d_z^2 -Atomorbital des Eisens (schwarz) und rechts – halb besetztes d_{xz} -Atomorbital des Eisens (schwarz) und das halb besetzte π^* -Orbital des Superoxidions) in z-Richtung

Dieses Modell erklärt die gewinkelte Koordination. Neben einer reinen σ -Bindung wird von Weiss [64] noch ein gewisser π -Bindungsanteil vermutet. Resonanz-Raman-Spektren für eine Modells substanz zeigen eine $Fe-O_2$ -Streckschwingung bei ca. 568 cm^{-1} , die ähnlich der Bande eines Oxyhämoglobins bei ca. 568 cm^{-1} ist. Das weist auf eine Überlappung des halbgefüllten d_{xy} -Atomorbitals des Eisens mit dem ebenfalls halbgefüllten π^* -Molekülorbital des Superoxids hin (Abb. 2-19).

Allerdings wird durch die Proteinstruktur des Hämoglobins eine hydrophobe Umgebung sowie eine sterische Anordnung geschaffen, wie es nicht an den zu untersuchenden Elektrokatalysatoren vorzufinden ist. Außerdem findet an der prosthetischen Gruppe des Hämoglobins nur eine Adsorption von Sauerstoff, aber keine Sauerstoffreduktion statt. Präzisere und damit besser geeignete Aussagen über den möglichen Anbindungsmechanismus und die Aktivierung des Sauerstoffmoleküls am Chelat-Zentrum in den Elektrokatalysatoren fanden Alt et al. [65], die MO-Berechnungen am unpyrolysierten CoTMPP anstellten. Das Kobalt-Ion im CoTMPP besitzt entsprechend der Ligandenfeldaufspaltung (Abb. 2-4) neben den gefüllten d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} - ein einfach besetztes d_{z^2} -Orbital.

Zur Aktivierung des Sauerstoffs überlappt das π -Orbital des Sauerstoffmoleküls mit dem d_{z^2} -Orbital des Metallions (Abb. 2-20).

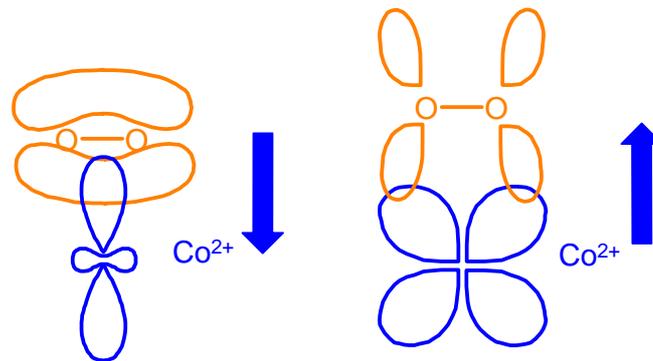


Abbildung 2-20. Elektronendonation und Backdonation in einer Sauerstoffanbindung am Übergangsmetallion [65]

Diese Wechselwirkung führt zu einer Verringerung der Energie des antibindenden π^* -Orbital des Sauerstoffmoleküls und erhöht die Energie der d_{xz} und d_{yz} -Orbitale (Abb. 2-20). Als Folge erhöht sich die Bindung zwischen dem d_{z^2} -Orbital und dem π -Orbital des Sauerstoffmoleküls. Dieser Rückkopplungsmechanismus bildet die Grundlage für eine effiziente Aktivierung des Sauerstoffs, so dass eine Reduktion zu Wasser stattfinden kann.

Die Konstellation der d-Orbitale des Metallions in den Chelaten hat deshalb einen bedeutenden Einfluss auf die Effizienz der daran ablaufenden Sauerstoffreduktion. An Chelat-Zentren mit Fe^{2+} - oder Co^{2+} -Ionen findet die Sauerstoffreduktion effektiver als mit Ni^{2+} statt, das aufgrund seines vollbesetzten d_{z^2} -Orbitals eine solche Rückbindung nicht ausbilden kann.

Eine weitere Möglichkeit der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser wird durch die verbrückte Adsorption von Sauerstoff an zwei sich gegenüberstehenden Zentren, wie es Collman et al. [66] durch Synthese von „Face-to-Face“ Porphyrinen bewerkstelligen, realisiert (Abb. 2-21 a und b).

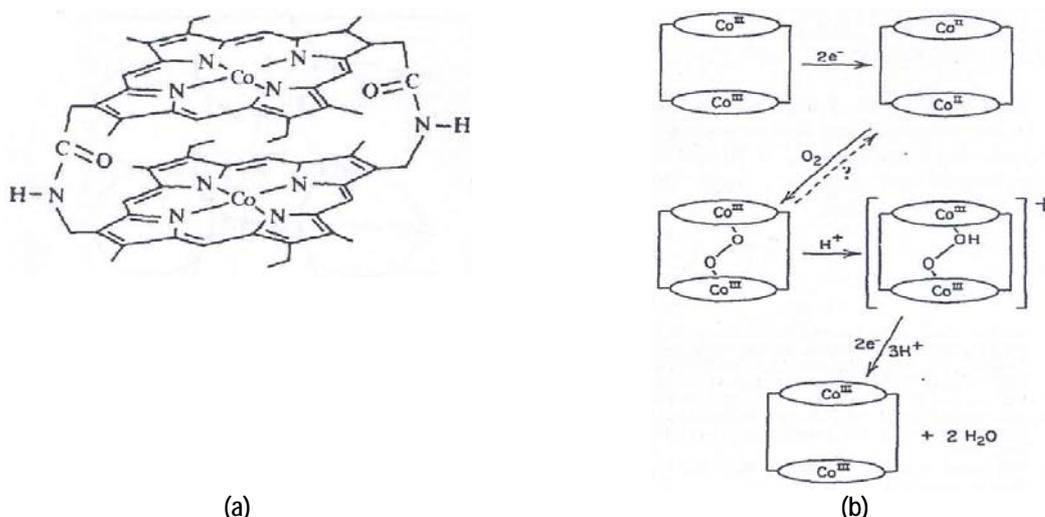


Abbildung 2-21. (a) „Face-to-Face“-Kobaltporphyrin und (b) der mögliche Mechanismus der Sauerstoffreduktion an einem solchen „Face-to-Face“-Kobaltporphyrin [66]

Auch wenn noch nicht geklärt ist, inwieweit diese Methode auch auf die pyrolysierten Materialien anzuwenden sind, können sie doch zur Diskussion einiger hier gefundener Ergebnisse herangezogen werden. Der „side-on“ Adsorptionsmechanismus des Sauerstoffs am MeN_4 -Zentrum des pyrolysierten Materials, würde die gemessenen hohen kinetischen Stromdichten mit einer geringen H_2O_2 -Produktion erklären (Kapitel 4.1.2). Das „Face-to-Face“-Modell wird bei dem später beschriebenen Struktureffekt (Kapitel 4.3) zur Diskussion herangezogen. Dennoch ist noch nicht aufgeklärt, weshalb erst die Anbindung der katalytischen Zentren in die Kohlenstoffmatrix während der Pyrolyse zu einer Verbesserung der Aktivität und Selektivität führt.

Ein oft nachgefragtes Problem der Porphyrin-basierten Katalysatoren stellt die Stabilität dar. Insbesondere die lokale Bildung von H_2O_2 am katalytischen Zentrum scheint ein wesentlicher Punkt für die Degradation des Katalysators zu sein. Schulenburg [60] zeigte, dass nach einer Behandlung eines pyrolysierten, geträgerten FeTMPPCl -Katalysators in 30 % H_2O_2 die Aktivität um ca. 80 % absinkt. Seine chronoamperometrischen Messungen zur Bestimmung der Stabilität wiesen in den ersten fünf Stunden ein drastisches Absinken der Stromstärke um ca. 36 % nach. Nach einer Meßzeit von 100 Stunden betrug die Stromdichte noch 51 % des Ausgangswertes.

Es ergaben sich auch Hinweise, dass die Stabilität von der Art des Übergangsmetallions im katalytischen Zentrum und der Struktur der gebildeten Kohlenstoffmatrix abhängt.

Insbesondere die unbehandelten Porphyrine können leicht oxidativ zersetzt werden. Wird gebildetes H_2O_2 nicht schnell genug weiter umgesetzt, sondern reichert sich an, wird es den Porphyrin-Ring in der meso-Position angreifen, was zur Ringöffnung und Demetallisierung führt [67]. Die Pyrolyse führt offenbar dazu, dass durch die Integration der katalytisch aktiven Zentren in die gebildete Kohlenstoffmatrix die Zentren vor einem chemischen Angriff der Zentren geschützt sind.

Vornehmlich werden die Oxidation des Zentralatoms durch H_2O_2 sowie eine anschließende Demetallisierung als Gründe für die Degradation des Katalysators vorgebracht.

Tatsächlich kann der Rückgang der Aktivität aber auch durch die Oxidation der Kohlenstoffmatrix, durch geblockte Poren oder im Fall von Gasdiffusionselektroden (GDE) durch eine Inhibitorierung der Nafionmatrix verursacht werden.

2.4.3 Kinetisch hemmende Einflüsse

Die Kinetik wird an realen Elektroden nicht nur durch den Adsorptions- und Elektronentransfer-Prozess, sondern auch durch den Transport der Protonen, Elektronen, der Sauerstoff- und der Wassermoleküle bestimmt. Ein optimierter Diffusionsweg für die Sauerstoffmoleküle, erhöhte Protonen- und elektrische Leitfähigkeit führen zu erhöhten Stromdichten. In der Arbeit von Jia et al. [68] wurde die Oberfläche des Kohlenstoffträgers eines geträgerten Platin-Katalysators mit HNO_3 oxidiert. Die IR-Analyse des behandelten Katalysators wies eine neue Bande bei 1726 cm^{-1} auf, die Karboxyl-Gruppen zugeordnet werden kann. Bei CV-Messungen wurden an der (nachträglich) mit HNO_3 behandelten Probe zehnfach höhere kapazitive Ströme als am unbehandelten Pt/C-Katalysator gefunden. Während der HNO_3 -Behandlung oxidiert die Kohlenstoffoberfläche und es entstehen neue Poren, die die Porosität der Oberfläche erhöhen. Weiterhin verändern aber auch die funktionellen Gruppen, wie in diesem Fall Karboxyl-Gruppen, die Oberflächenladung. Impedanzmessungen wiesen nach, dass der mit HNO_3 behandelte Platin-Katalysator eine erhöhte Protonenleitfähigkeit besitzt. Diese Eigenschaften lieferten bei den Halbzellenmessungen von Jia et al. erhöhte kinetische Stromdichten.

Kiyoshi Horita [69] untersuchte die elektrochemische Aktivität eines unbeladenen Kohlenstoffs (Carbon Black von Denki Kagaku Kogyo) in der Sauerstoffreduktion. Er stellte fest, dass eine Oxidation der Kohlenstoffoberfläche durch ein Sauerstoffplasma zu einer verbesserten Sauerstoffreduktion (allerdings in KOH) führt. Mit steigender Behandlungszeit im Plasma erhöht sich das [O]/[C]-Verhältnis. Das XPS-Spektrum der C1s-Kante wies nach der Plasmabehandlung einen deutlich erhöhten Anteil von Carbonyl-Gruppen, aber geringen Anteil von Karboxyl-Gruppen auf. Neben der verbesserten Sauerstoffreduktion beobachtete Horita eine erhöhte Zersetzung von entstandenem H_2O_2 an der modifizierten Kohlenstoffoberfläche. Fagan et al. [70] berichteten, dass Carbonyl- bzw. Quinon-Gruppen eine geringe elektrochemische Aktivität in der Sauerstoffreduktion zeigen.

Ein weiterer Grund für eine ungenügende elektrochemische Aktivität ist die behinderte Diffusion der Reaktanten zum katalytischen Zentrum. Ein verbesserter Massentransport von Sauerstoff kann durch eine optimierte Porenstruktur realisiert werden. Technisch bedingt werden kommerzielle Platin-Katalysatoren auf Kohlenstoffträgern mit einer breiten Porenverteilung (Printex XE2-Degussa) oder mit einem hohen Anteil von Mikroporen („Black Pearls“ von Carbot) hergestellt. Bisher wurden allerdings die Porenstrukturen der Kohlenstoffträger nicht auf die Anforderungen an die Gas- und Ionendiffusion optimiert. Analysen und Diskussionen zur Diffusionslimitierung wurden vorrangig auf der Basis der spezifischen BET-Oberfläche durchgeführt, ohne einzelne Porenklassen zu berücksichtigen [71]. Deshalb sind detaillierte Untersuchungen notwendig, um die Bedeutung der einzelnen Porenklassen für die Sauerstoffreduktion zu bestimmen. Ding et al. [72] haben in ihrer Arbeit Platin-Katalysatoren

präpariert, die mesoporöse Kohlenstoffträger mit einer engen Porenverteilung bei ca. 10 nm besitzen. Aufgrund der Mesoporenstruktur besitzt der von Ding et al. präparierte Platin-Katalysator eine geringere spezifische Oberfläche ($669 \text{ m}^2/\text{g}$) als die kommerziellen Katalysatoren ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), die durch einen hohen Mikroporenanteil charakterisiert sind. Trotzdem erreichen Gasdiffusionselektroden mit diesem mesoporösen Platin-Katalysator höhere Stromdichten als kommerzielle Systeme. Die zugängliche elektrochemische Oberfläche wird offenbar durch die Mesoporosität erhöht. Im Gegensatz dazu weist die Mikroporenoberfläche einen hohen Diffusionswiderstand auf, wodurch sich die Gesamtstromdichte vermindert.

Im Rahmen dieser Arbeit kann über ein Präparationsverfahren mit Hilfe von Strukturbildnern die Porenstruktur der CoTMPP-basierten Elektrokatalysatoren gezielt eingestellt werden. Neben den daraus resultierenden Diffusionswegen wird auch die Rolle der Oberflächenchemie und Leitfähigkeit diskutiert, die die Eigenschaften des Elektrokatalysators wesentlich bestimmen.

