

3 Experimentelle Methoden

3.1 Verfahren zur Präparation der Katalysatoren

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Dissertation genutzten Standardverfahren zur Präparation der CoTMPP-basierten Elektrokatalysatoren vorgestellt. Abweichungen von diesen Experimentiervorschriften sind im Kapitel 4 im Detail vermerkt.

3.1.1 Imprägnierung von Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin auf einem Kohlenstoffträger – CoTMPP/BP

0,264 g Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (nachfolgend CoTMPP, von ACROS) wurden in 200 ml Tetrahydrofuran (nachfolgend THF) gelöst. 1,051 g „Black Pearls“ (hochporöser Kohlenstoffträger von Carbot mit ca. 1500 m²/g, nachfolgend BP) wurden ebenfalls in 200 ml THF aufgeschlämmt. Die beiden Ansätze wurden ineinander vermischt und anschließend im Ultraschallbad 20 min behandelt. Danach wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Eine Entmischung der beiden Komponenten wurde dabei nicht beobachtet. Es bildeten sich große Granulate, die anschließend in einer Schlagmühle 5 s lang zerkleinert wurden. Weil nicht ausgeschlossen werden kann, dass restliches THF in den Poren eingeschlossen ist, wurden die Proben mehrere Stunden Vakuum ausgesetzt. Das nach dieser Methode hergestellte Ausgangsmaterial CoTMPP/BP wurde einerseits in einem Pyrolyse-Prozess (2 h 450 °C, 1 h 750 °C in N₂-Strom) behandelt und strukturell untersucht. Andererseits wurden CoTMPP/BP in einem Rüttelreaktor am Institut für Niedertemperatur-Plasmaphysik (INP) bei verschiedenen Betriebsparametern (Leistung, Behandlungszeit und Plasmagas) im Niedertemperatur-Plasma behandelt.

3.1.2 Präparation von CoTMPP-basierten Katalysatoren mit einem Aufschäumer bzw. Strukturbildner nach [17]

0,019 mol CoTMPP wurden mit $8,2 \cdot 10^{-4}$ mol Metalloxalat und gegebenenfalls mit 0,002 mol elementarem Schwefel mit einer Analysenwaage (Genius, Fa. Sartorius) abgewogen. Die Substanzen wurden in einem Mörser vermischt und zerkleinert. Das feine Gemisch wurde ohne jegliche Verdichtung in ein Quarzschiffchen gefüllt. Dieses wurde in der Mitte eines Quarzglasrohrs in einem Durchflussofen (Klappofen, Fa. GERO mit Quarzglasrohr) platziert. Das Quarzglasrohr wurde während des gesamten Prozesses mit Argon durchströmt (110 ml/min). Zunächst wurde der Ofen auf 450 °C mit einer Heizrate

von 300 K/h aufgeheizt und dort zwei Stunden gehalten. Danach wurde der Ofen mit 300 K/h auf 750 °C geheizt und für eine Stunde auf dieser Temperaturstufe belassen. Dieses Temperaturprogramm wurde aus vorhergehenden Arbeiten am HMI übernommen [17]. Das Produkt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Mit einem Quarzschieber wurde das Schiffchen mit dem pyrolysierten Material unter Argon im Quarzglasrohr bewegt, um es zur Aufarbeitung direkt in eine angeschlossene HCl-Lösung zu überführen. Anschließend wurde die Suspension für 30 min lang gerührt.

Danach wurde das Katalysatormaterial durch Vakuumfiltration (0,2 µm Zelluloseacetat-Filter von Fa. Satorius) von der Flüssigkeit getrennt und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das Waschen galt als abgeschlossen, wenn das Filtrat pH-neutral war.

Der Katalysator wurde auf dem Filter anschließend mindestens 24 h lang im Exsikkator getrocknet und in Rollrand-Gläsern trocken gelagert.

3.2 Elektrochemische Messmethoden

3.2.1 Elektrodenpräparation und Messanordnung

1 bis 2 mg Katalysator wurden eingewogen und pro mg Katalysator mit 200 μl ethanolischer 0,2 % NAFION-Lösung versetzt. Die Suspension wurde 10 min lang im Ultraschallbad homogenisiert, anschließend 5 min lang in einem Ultraschalldesintegrator (Fa. G. Heinemann Typ „Sonifier II 450“ 20 kHz) nachbehandelt.

5 μl der Suspension wurden auf einer 0,071 cm^2 großen kreisrunden Oberfläche einer zylindrischen schlagfreien Glassy-Carbon-Elektrode pipettiert, die in einem Teflonzylinder eingebettet ist. Für beladungsabhängige Messungen wurde das Volumen von 1 bis 5 μl variiert. Die Elektrodenoberfläche wurde vorher mit Diamantschleifpaste poliert und anschließend mit Aceton gereinigt. Die Suspension wurde auf der Elektrode zunächst in Luft und anschließend im Trockenofen 5 min lang bei 60 °C getrocknet. Die Oberfläche der Elektrode wurde zuletzt unter einem Lichtmikroskop auf Homogenität überprüft.

Die elektrochemischen Messungen (Zyklovoltametrie (CV), Rotierende Scheibenelektrode (RDE) und Rotierende Ring-Scheibenelektrode (RRDE)) wurden bei Raumtemperatur in einer Drei- (für CV und RDE) und Vier-Elektroden-Anordnung (für RRDE) durchgeführt. Die Referenzelektrode war Quecksilber/Quecksilbersulfat mit einem Gleichgewichtspotenzial von 0,65 V gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode (NHE). Das Potenzial der Elektroden wurde durch einen Bi-Potentiostaten (Fa. PINE) kontrolliert. Die gemessenen Potenziale wurden in dieser Arbeit auf das Potenzial der Normal-Wasserstoffelektrode umgerechnet. Ein Platindraht wurde als Gegenelektrode eingesetzt. Die präparierten Elektroden, auf denen die Katalysatoren aufgebracht wurden, besitzen ein Gewinde, mit dem sie sich an einen Rotor (Fa: PINE Typ 101) befestigen lassen. Die Rotation der Arbeitselektrode wurde über eine HMI-interne Software gesteuert.

Die elektrochemische Zelle wurde mit 0,5 M H_2SO_4 Elektrolyt gefüllt und vor der Messung ca. 15 min mit O_2 oder N_2 gespült.

3.2.2 Zyklovoltametrie (CV-Messungen)

Zur Charakterisierung elektrochemischer Prozesse an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt hat sich die zyklische Voltametrie etabliert. Dabei wird das Elektrodenpotenzial zwischen zwei Umkehrpunkten mit konstanter Potenzialänderung zyklisiert. Der Strom wird als Funktion des Potenzials gemessen. Dieser setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

Faradaysche Ströme (Oxidation/Reduktion von Substanzen)

Sind elektrochemisch aktive Substanzen im Elektrolyt enthalten, wird bei entsprechenden Potenzialen ein Stromfluss an der Arbeitselektrode beobachtet. Bei positiver Überspannungen (Begriff siehe Kapitel 2.3.2) nimmt die Elektrode Elektronen von der Substanz auf, wobei ein positiver (anodischer) Strom beobachtet wird. Dagegen entsteht ein negativer (kathodischer) Strom, wenn die Substanz durch Aufnahme von Elektronen aus der Elektrode reduziert wird. Ist der Strom mit einem kontinuierlich ablaufenden Stoffumsatz an der Elektrode verbunden, spricht man von Faradayschen Strömen. Der Faradaysche Strom ist proportional der Konzentration der Substanzen im Elektrolyten und wird sowohl durch die Kinetik (den Elektronentransfer) als auch durch den Antransport der Edukte und den Abtransport der Produkte bestimmt.

Deckschichtströme

Ein Deckschichtstrom ist ein Spezialfall des Faradayschen Stroms, wenn die Produkte nicht desorbiert oder die Edukte als Adsorbat in begrenzter Menge auf der Grenzfläche vorliegen.

Im Folgenden ist als Beispiel das Deckschichtdiagramm eines kommerziellen Platin-Katalysators (20 % Pt/C von Etek) gezeigt (Abb. 3-1):

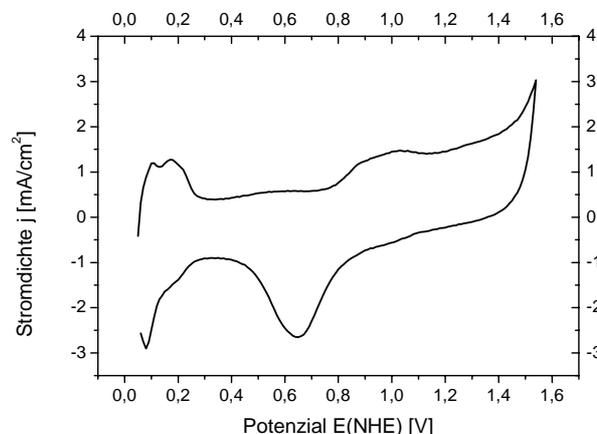


Abbildung 3-1. CV-Diagramm eines 20 % Pt/C-Katalysators von Etek (Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min) in N_2 gespültem 0,5 M H_2SO_4 Elektrolyt (25 μg Elektrodenbeladung)

Im Bereich von 0,3 bis 0,4 V(NHE) wird die Katalysatoroberfläche aufgeladen, dabei werden nur kapazitive Ströme gemessen, jedoch keine Deckschichten aufgebaut. Bei positiveren Potenzialen ab 0,8 V(NHE) wird auf der Platinoberfläche eine Hydroxidschicht gebildet:



Dabei wird Wasser an der Platin-Oberfläche elektrochemisch oxidiert und eine Hydroxidschicht gebildet. Bei vollständiger Belegung der Platin-Oberfläche mit Hydroxid-Gruppen würde der Strom auf Null absinken. Aber in diesem Fall schließt sich bei höheren anodischen Potenzialen eine Oxidation der Hydroxidschicht an. Deshalb entsteht eine Oxidschicht:



Bei 1,23 V(NHE) würde, thermodynamisch betrachtet, die Wasser-Oxidation eintreten. An realen Elektroden werden aber dafür mehrere 100 mV Überspannung beobachtet. Bei Platin fängt die Sauerstoffentwicklung ab etwa 1,5 V(NHE) an.

Nach Umkehr des Potenzialverlaufs in Richtung negativer Potenziale wird die Oxidschicht wieder reduziert. Es bildet sich ein typisches Strommaximum bei ca. 0,7 V(NHE). Das Strommaximum resultiert daraus, dass die Oxidschicht abgebaut wird und somit kein Edukt für die elektrochemische Reaktion auf der Elektrode vorhanden ist.

Bei Potenzialen kleiner 0,25 V(NHE) wird Wasserstoff adsorbiert.



Ab ca. 0 V(NHE) schließt sich die Wasserstoffentwicklung entsprechend den thermodynamischen Potenzialen an.

Beim Potenzialrücklauf in positiver Richtung laufen nacheinander die Oxidation des soeben gebildeten molekularen Wasserstoffs und die Oxidation der Pt-H-Schicht ab.

Kapazitive Ströme (Auf- und Entladung der Doppelschicht)

In Bereichen, in denen keine Faradayschen oder Deckschicht-Ströme auftreten, wird die Elektrodenoberfläche aufgeladen. Für diesen kapazitiven Strom gilt, wie im Kapitel 2.3.1 erwähnt wurde, die Gleichung:

$$i_c = C \frac{dU}{dt} \quad (3-4)$$

Aus der Steigung der Beziehung zwischen kapazitiven Strom i_c und der Vorschubgeschwindigkeit dU/dt ergibt sich die Doppelschichtkapazität C . Wenn eine direkte Proportionalität zwischen der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche und der Kapazität vorliegt, kann die Doppelschichtkapazität herangezogen werden, um die Elektrodenoberfläche abzuschätzen.

Zur Kapazitätsmessung der Katalysatoren wurden jeweils Zyklen bei 3, 6, 9 und 12 V/min gefahren. An den in Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren kann im Bereich zwischen 0,4 V und 0,55 V(NHE) der kapazitive Strom gemessen werden, weil keine Faradayschen oder Deckschicht-Ströme in diesem Bereich vorliegen. Aus den vier Wertepaaren wird der kapazitive Strom über der Potenzialänderung aufgetragen. Mit Hilfe der linearen Regression wird die Kapazität aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelt.

In dem folgenden gezeigten Beispiel wurde die Kapazität des Kohlenstoffträgers „Black Pearls“ bestimmt. Das CV-Diagramm (Abb. 3-2) weist nur kapazitive Ströme im Bereich zwischen 0,85 und 0,1 V(NHE) auf. Aus der Auftragung der kapazitiven Ströme versus Vorschubgeschwindigkeit wird über den Anstieg der Regressionsgeraden die Kapazität für „Black Pearls“ zu ca. 70 F/g bei 0,55 V(NHE) bestimmt.

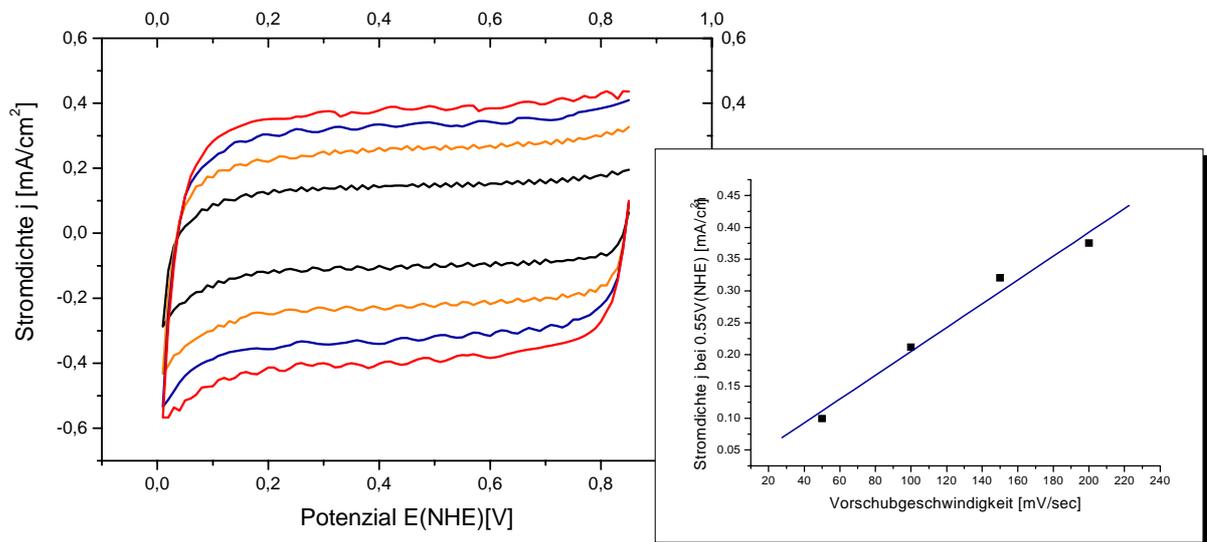


Abbildung 3-2. (links) CV-Diagramm von „Black Pearls“ in N₂ gespültem 0,5 M H₂SO₄ Elektrolyt bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (3 V/min (schwarz), 6 V/min (orange), 9 V/min (blau) und 12 V/min (rot)) (25 µg Elektrodenbeladung) und (rechts) Stromdichte j bei 0,55 V(NHE) versus der Vorschubgeschwindigkeit zur Bestimmung der Kapazität

In Kapitel 2.3.1 wurde bereits erwähnt, dass die spezifische Kapazität herangezogen wird, um die Materialien nach ihrem Ladungsdichtevermögen vergleichen zu können. Aus dieser Messung ergibt sich eine spezifische Kapazität von ca. 4,67 µF/cm² für den Kohlenstoffträger „Black Pearls“.

3.2.3 Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Die RDE-Technik dient dazu, einen kontrollierten berechenbaren Massentransport der elektrochemisch aktiven Substanz im Elektrolyten (in diesem Fall Sauerstoff) zu erzeugen. Dadurch kann eine Diffusionslimitierung des Stroms herausgerechnet und der reine kinetische Strom des Katalysators bestimmt werden.

Für die Untersuchung der Aktivität der Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion wird der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt. Die Elektrode wird während des Spannungsdurchlaufs gedreht, so dass der Elektrolyt und damit auch der gelöste Sauerstoff an der Elektrodenoberfläche tangential weggeschleudert und neuer Elektrolyt in der Mitte der Elektrode angesaugt wird. Der Elektrolyt strömt dabei laminar ($Re = 200$ bis 300) über die Elektrodenoberfläche.

Allerdings wird der Transport des Sauerstoffs zur Elektrode durch eine Diffusionsgrenzschicht an der Oberfläche limitiert. Der gemessene Gesamtstrom i_{Gesamt} setzt sich demnach aus dem zu untersuchenden kinetischen Strom i_{Kin} und dem Diffusionsstrom i_{Diff} zusammen:

$$\frac{1}{i_{Gesamt}} = \frac{1}{i_{Kin}} + \frac{1}{i_{Diff}} \quad (3-5)$$

Zur Bestimmung des kinetischen Stroms muss folglich der Diffusionsstrom berechnet werden.

Theorie der RDE-Technik

In ruhender Lösung liegt eine direkte Proportionalität zwischen dem Teilchenfluss J und dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c(x)}{\partial x}$ vor:

$$-J(x) = D \frac{\partial c(x)}{\partial x}$$

1. Ficksches Gesetz

(3-6)

wobei

D – Diffusionskoeffizient (für Sauerstoff $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)

x – Raumrichtung von der Elektrodenoberfläche

Als Randbedingung ($x = 0$) wird angenommen, dass an der Elektrodenoberfläche A jedes Sauerstoffmolekül zu Strom umgesetzt wird.

$$J(x = 0) = \frac{i}{n F A} \quad (3-7)$$

Daraus ergibt sich eine einfache lineare Lösung für den Diffusionsstrom:

$$|i_{Diff}| = D n F A \frac{c_{Bulk}}{\delta_N} \quad (3-8)$$

wobei

c_{Bulk} – Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies im Bulk (für Sauerstoff $c_{Bulk} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$)

δ_N – die so genannte „Nernstsche Diffusionsschicht“ – ist die an der Oberfläche der Elektrode vorgelagerte Lösungsschicht, in der der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion stattfindet, welche den gemessenen Strom bestimmt.

Aufgrund des fortschreitenden Verbrauchs der Edukte ist die Diffusionsschicht aber nicht zeitunabhängig, sie wandert in die Lösung hinein. Der Konzentrationsgradient wird folglich mit der Zeit kleiner, entsprechend nimmt der Strom i mit der Zeit ab. Die Berechnung kann mit Hilfe des 2. Fickschen Gesetzes erfolgen:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (3-9)$$

Man erhält schließlich für den einfachen Fall die folgende als „Cottrel-Gleichung“ bezeichnete Beziehung für die zeitliche Änderung des Stroms in ruhender Lösung und Elektrode:

$$i = \frac{n F A D^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} c_{Bulk} \quad (3-10)$$

Für die Rotierende Scheibenelektrode müssen die Betrachtungen zum Diffusionsstrom für eine gerührte Lösung erweitert werden. Dabei stellt sich das Ziel, die Diffusionsschicht als Funktion der Rotationsgeschwindigkeit zu beschreiben.

Das Ficksche Gesetz wird deshalb mit einem Konvektionsterm erweitert, der den Massentransport der aktiven Spezies zur Oberfläche beschreibt:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - v_y(x) \frac{\partial c}{\partial y} \quad (3-11)$$

Es werden die gleichen Randbedingungen wie aus den vorhergehenden Betrachtungen angenommen.

Im stationären Zustand $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = 0$ vereinfacht sich Gl. 3-11 zu:

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x,t) = v_y(x) \frac{\partial c}{\partial y} \quad (3-12)$$

v – Geschwindigkeit (in m/s)

Einerseits wird in der Gleichung die schon beschriebene Nernstsche Diffusionsschicht wieder sichtbar. Andererseits bildet sich an der Wand unter dem Einfluss der Wandreibung eine dünne Grenzschicht aus, in der die Geschwindigkeit der Strömung von der im Inneren der Flüssigkeit v_{Bulk} auf $v_{x=0} = 0$ abfällt. Diese Grenzschicht, in der der Impuls aus der Strömung zur Wand übertragen wird, nennt man Prandtlische Strömungsgrenzschicht. Vielstich [73] hat folgenden Zusammenhang zwischen der Dicke der Prandtlischen Strömungsgrenzschicht δ_{Pr} und der Nernstschen Diffusionsschicht δ_{N} bei laminaren Strömungen hergeleitet:

$$\delta_{\text{N}} = \delta_{\text{Pr}} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{-1/3} \quad (3-13)$$

wobei

ν – Viskosität (für 0,5 M H_2SO_4 $\nu = 10,78 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)

bzw.

$$\delta_{\text{N}} = \delta_{\text{Pr}} \text{Pr}^{-1/3} \quad (3-14)$$

Die Prandtlische Strömungsgrenzschicht ist von der Elektrodengeometrie abhängig. Für die Geometrie und das resultierende Geschwindigkeitsprofil der Rotierenden Scheibenelektrode erhält man näherungsweise mit ω als Rotationsgeschwindigkeit:

$$\delta_{\text{N}} = 1,61 \omega^{-1/2} \nu^{1/6} D^{1/3} \quad (3-15)$$

Die Diffusionsschicht ist unabhängig vom Radius der Elektrode, und der Transport durch konvektive Diffusion erfolgt gleichmäßig über die ganze Oberfläche der Scheibe. Damit ist auch die Stromdichte nicht vom Ort abhängig.

Bei einer Rotation von 100 Hz in 0,5 M H_2SO_4 ($\nu = 10,78 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) erhält man:

$$\delta_{\text{N}} = 7,39 \mu\text{m} \quad (3-16)$$

Das Diffusionsgeschehen vor der Elektrode spielt sich also innerhalb einer Flüssigkeitsschicht von ca. 7 μm Dicke ab.

Die Gleichung zur Bestimmung der Nernstschen Diffusionsschicht in Abhängigkeit von der Rotation wird schließlich zur Berechnung des Diffusionsstroms i_{Diff} eingesetzt:

$$i_{\text{Diff}} = 0,62 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} c_{\text{Bulk}} A \omega^{1/2}$$

(3-17)

Levich-Koutecky-Gleichung

Die Levich-Koutecky-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der elektrochemischen Stromdichte von der Umdrehungsgeschwindigkeit im diffusionslimitierenden Bereich. Der Diffusionsstrom nimmt dabei mit der Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit zu.

Experimentelle Durchführung der RDE-Messung

Zur Bestimmung der elektrochemischen Aktivität (i_{kin}) der Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion wurde folgende Vorgehensweise realisiert.

Zunächst wurde der Elektrolyt 15 min mit N_2 gespült, um CV-Messungen in einem inerten Elektrolyt durchführen zu können. Nach ca. zehn Scans wiesen die CV-Diagramme einen stationären Zustand auf. Danach wurde der Elektrolyt ca. 15 min mit O_2 gesättigt. Im Potenzialbereich zwischen 0,85 V und 0 V(NHE) wurden Strom-Spannungs-Kurven mit 0,3 V/min aufgenommen. Denn bei höheren Potenzialen als 0,85 V(NHE) treten anodische Ströme auf, die von einer elektrochemischen Oxidation der Kohlenstoffoberfläche herrühren. Im Bereich kleiner 0 V(NHE) tritt die Wasserstoffentwicklung auf. Deshalb ergibt sich für die Sauerstoffreduktion ein Messfenster ohne störende zusätzliche Reaktionen zwischen 0 und 0,85 V(NHE).

Die Strom-Spannungs-Kurven wurden jeweils bei den Rotationsgeschwindigkeiten 200, 400, 900, 1600 und 2500 min^{-1} nacheinander gemessen (Abb. 3-3).

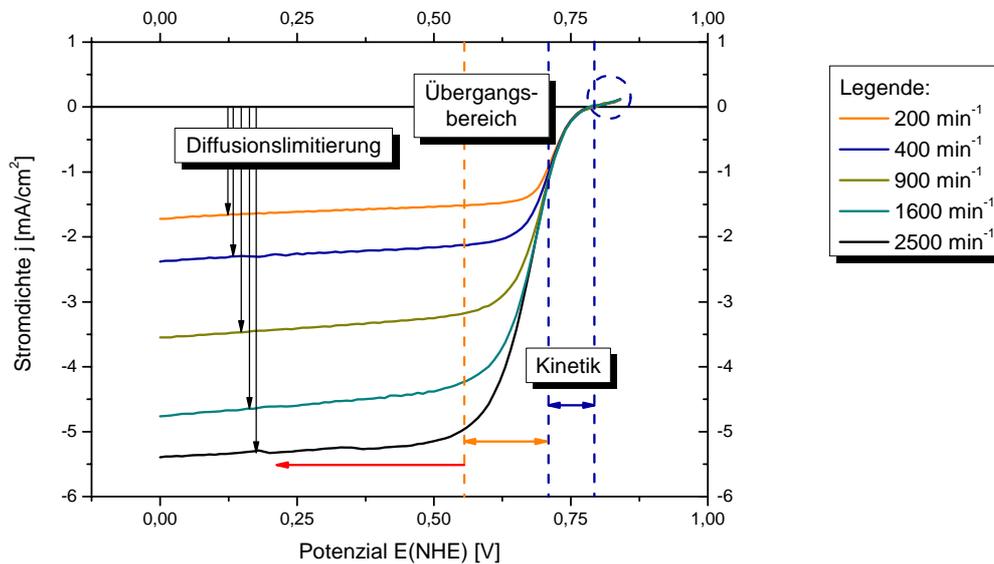


Abbildung 3-3. Rotationsabhängige Strom-Spannungskurven des geträgerten pyrolysierten CoTMPP/BP-Katalysators (200 min^{-1} , 400 min^{-1} , 900 min^{-1} , 1600 min^{-1} und 2500 min^{-1}) in O_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 (25 μg Beladung auf der Elektrode) (eingekreist: Störende anodische Ströme begrenzen das Messfenster)

Die rotationsabhängigen Strom-Spannungs-Kurven der zu untersuchenden Katalysatoren setzen sich aus drei Bereichen zusammen. Im Potenzialbereich zwischen 0,8 und 0,7 V(NHE) wird das Verhalten der Strom-Spannungskurve ausschließlich durch die Elektronentransfer-Kinetik der Sauerstoffreduktion bestimmt. Mit negativeren Potenzialen ändert sich der gerade Verlauf der Kurve zu einem Plateau. Im Bereich zwischen 0,5 und 0 V(NHE) ist der resultierende Strom aus der Sauerstoffreduktion durch den Transport des Sauerstoffs zur Elektrodenoberfläche limitiert. Zwischen diesem Bereich (0,7 und 0,5 V(NHE)) befindet sich der Übergangsbereich, in dem sich Diffusion und Kinetik überlagern. Zur Berechnung der kinetischen Stromdichte wird deshalb der Diffusionsanteil aus dem Gesamtanteil herausgerechnet.

Dafür werden die Stromdichten i_{Diff} aus dem diffusionskontrollierten Bereich der Strom-Spannungskurve herangezogen und im so genannten Levich-Plot (Abb. 3-4) über die Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit aufgetragen.

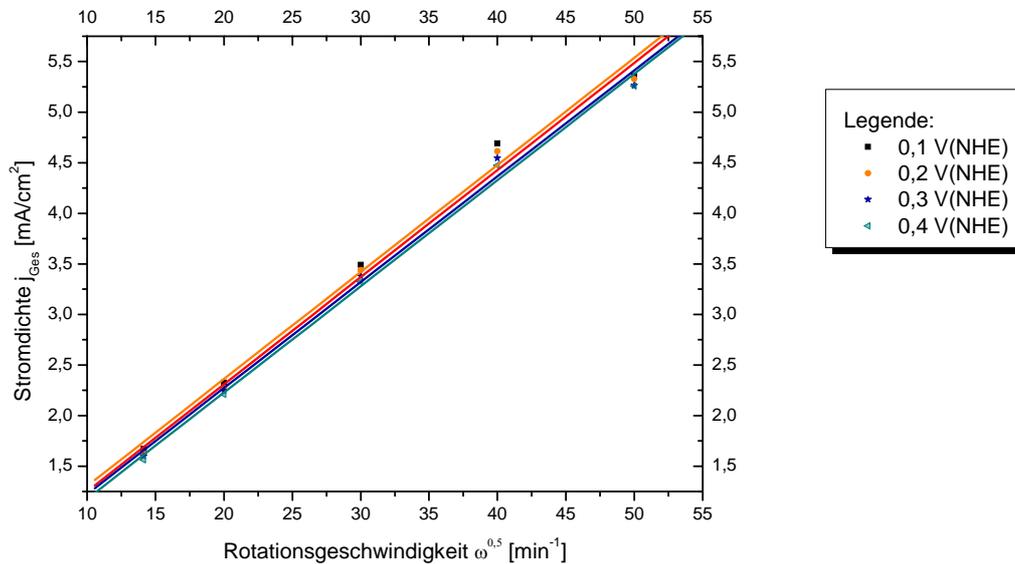


Abbildung 3-4. Levich-Plot der RDE-Messung des CoTMPP/BP-Katalysators für verschiedene Spannungen (0,1 V(NHE); 0,2 V(NHE); 0,3 V(NHE); 0,4 V(NHE))

Aus der Levich-Koutecky-Gleichung (Gl. 3-17) ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen Stromdichte und Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit:

$$i_{Diff} = B \omega^{1/2} \quad (3-18)$$

Aus dem Levich-Plot wird die Steigung B aus der Regression der Daten gewonnen. Mit Hilfe von B kann schließlich aus dem gemessenen Gesamtstrom i_{Ges} die kinetische Stromdichte i_{kin} berechnet werden.

Mit Gl. 3-5 ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{i_{Kin}} = \frac{1}{i_{Ges}} - \frac{1}{i_{Diff}} \quad (3-19)$$

$$\frac{1}{i_{Kin}} = \frac{1}{i_{Ges}} - \frac{1}{B \omega^{1/2}} \quad (3-20)$$

Die berechnete kinetische Stromdichte wird schließlich als Tafel-Gerade aufgetragen (Abb. 3-5).

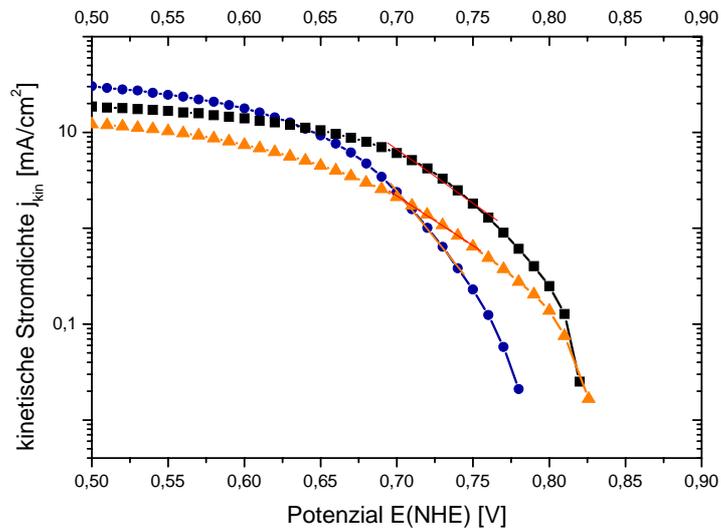


Abbildung 3-5. Berechneter Tafel-Plot aus den RDE-Messungen des CoTMPP/BP- (blaue Kreise), FeC₂O₄-CoTMPP- (orangefarbene Dreiecke) und FeC₂O₄-CoTMPP+S-Katalysators (schwarze Quadrate) in O₂ gesättigter 0,5 M H₂SO₄ (25 µg Elektrodenbeladung)

Die erhaltene Tafel-Gerade ist eine stoffspezifisch charakteristische Strom-Spannungs-Kennlinie für das jeweilige Material in der Sauerstoffreduktion. Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Tafel-Geraden besitzen den nachfolgend beschriebenen Verlauf. Da bei höheren Potenzialen ein anodischer Strom der Sauerstoffreduktion überlagert ist (eingekreist in Abb. 3-3), lassen sich kathodische Ströme erst bei 0,85 und 0,77V (NHE) messen. Mit höheren Überspannungen folgt die Kurve der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2-25). Ab 0,6 V(NHE) verläuft sie aber in einem Plateau. Dieser nichtlineare Verlauf zeigt, dass der Strom durch einen zusätzlichen Diffusionsweg limitiert ist, der mit Hilfe der Levich-Koutecky-Beziehung nicht zu ermitteln war. Weil die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Katalysatoren eine poröse Elektrodenschicht haben, ist es denkbar, dass die Abweichung vom linearen Verhalten der Tafel-Gerade von der Diffusion innerhalb der Elektrodenschicht herrührt. Denn die Levich-Koutecky-Beziehung wurde ursprünglich aufgestellt, um den Transport des Elektrolyten bis zu einer glatten Elektrodenoberfläche zu beschreiben.

Zur Bewertung der katalytischen Aktivität der Materialien können die kinetische Stromdichte, die Tafelsteigung und die Austauschstromdichte bestimmt und verglichen werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die kinetischen Stromdichten bei 0,7 V(NHE) aus der Tafel-Gerade zur Bewertung der Aktivitäten der Katalysatoren verglichen.

Die Austauschstromdichte kann nach der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2-25) über Extrapolation der Tafel-Geraden bis 1,23 V(NHE) bestimmt werden. Aufgrund der hohen Überspannung im Experiment

führt die Extrapolation jedoch zu ungenauen bzw. fiktiven Werten, deshalb wird sie im Kapitel 4 nicht zur Bewertung der Katalysatoren herangezogen. Die Tafel-Steigung gibt an, wie viele Elektronen bis zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragen werden. Im Kapitel 2.3.2 wurde bereits diskutiert, dass zum Beispiel durch langsame Ad- oder Desorption der Reaktanden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht mehr der Elektronentransfer ist. Dadurch können zum Beispiel nacheinander transferierte Elektronen als Mehrelektronentransfer erscheinen. Deshalb kann die Angabe der Tafel-Steigung, ohne detaillierte Kenntnisse des Reaktionsmechanismus zu haben, zu Fehlinterpretationen führen. Weil dies nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, wird die Tafel-Steigung deshalb nicht zur Bewertung der Katalysatoren herangezogen, sondern RRDE-Messungen zur Bestimmung des produzierten H_2O_2 durchgeführt.

Weiterhin werden RDE-Messungen mit verschiedenen Katalysatorbeladungen durchgeführt. In der folgenden Abbildung sind die resultierenden kinetischen Stromdichten bei 0,7 V(NHE) über die Beladung aufgetragen (Abb. 3-6):

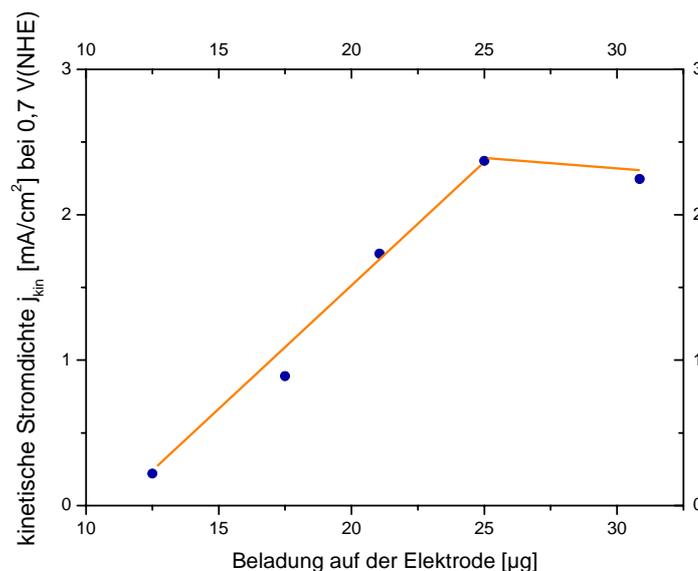


Abbildung 3-6. Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) aus RDE-Messungen in O_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 versus der Beladung des pyrolysierten CoTMPP/BP-Katalysators auf der Elektrode

Bei Beladungen bis ca. 25 μg wird ein linearer Zusammenhang zwischen der kinetischen Stromdichte und der Beladung festgestellt. Denn mit steigender Beladung erhöht sich die Anzahl der Zentren und folglich die kinetische Stromdichte. Bei höheren Beladungen geht die Kurve in eine Sättigung über. Weil untere Schichten der Katalysatorbeladung auf der Elektrode an der Reaktion nicht teilnehmen können, führen lange Diffusionswege der Reaktanten zum Zentrum zu einer Sättigung der Aktivität.

Im Bereich vor der Sättigung kann die massenbezogene Aktivität des Katalysators aus der Regression der Daten bestimmt werden.

3.2.4 Rotierende Ring-Scheibenelektrode (RRDE)

Messungen an der Rotierenden Ring-Scheibenelektrode ermöglichen Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion. Die Technik wird im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um gebildetes Wasserstoffperoxid in der Sauerstoffreduktion der Katalysatoren nachzuweisen. Dadurch kann zwischen direkter und indirekter Sauerstoffreduktion an der Arbeitselektrode unterschieden werden.

Der apparative Aufbau und die Durchführung der RRDE-Messung entsprechen im Wesentlichen der RDE-Technik. Zusätzlich umgibt eine Platin-Ringelektrode die Scheibenelektrode (Arbeitselektrode). Um einen Kurzschluss zu verhindern, sind die beiden Elektroden durch einen Isolator-Ring getrennt. Durch die Rotation wird der Elektrolyt von der Scheibenelektrode radial nach außen geschleudert. Produkte, die an der Scheibenelektrode entstehen (wie z.B. H_2O_2), werden dadurch zur Ringelektrode transportiert und können dort elektrochemisch nachgewiesen werden.

Um Wasserstoffperoxid aus der Reaktion nachzuweisen, wird das Potenzial der Ringelektrode konstant auf 1,4 V(NHE) gehalten, damit jedes Wasserstoffperoxid-Molekül, das den Ring erreicht, zu Sauerstoff oxidiert wird. Die Oxidation verursacht einen Ringstrom I_R :



Zusätzlich wird der Scheibenstrom I_S aufgezeichnet. Da aber nur ein Bruchteil des an der Scheibenelektrode gebildeten Wasserstoffperoxids zum Ring gelangt, muss ein Übertragungsfaktor N definiert werden:

$$N = -\frac{I_R}{I_S} \quad (3-22)$$

Der Übertragungsfaktor wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt. Dazu wurden RRDE-Messungen mit einer O₂-freien Kaliumsulfat/Hexacyanoferrat(III)-Lösung durchgeführt und ausgewertet (Abb. 3-7).

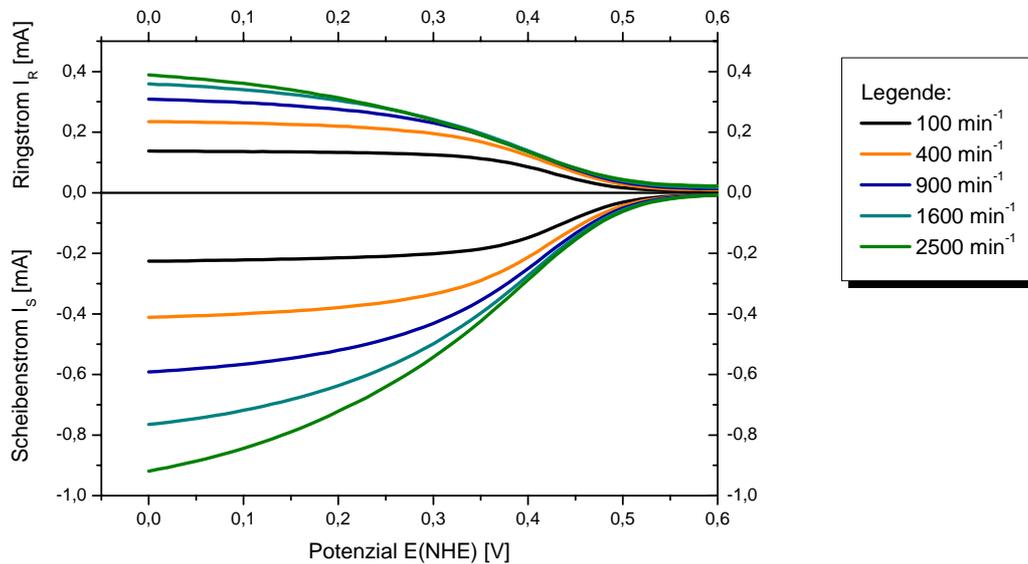


Abbildung 3-7. Bestimmung des Übertragungsfaktors N (Katalysatorbeladung 25 µg, Elektrolyt O₂-freien 0,01 M Kaliumsulfat / 0,005 M Hexacyanoferrat(III)-Lösung, Ringpotenzial 0,75 V(NHE))

In diesen Messungen werden an der Scheibenelektrode Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen reduziert.



Ein Teil der Eisen(II)-Ionen erreicht die Ringelektrode und wird dort wieder oxidiert.



Der negative Quotient aus Ring- und Scheibenstrom entspricht dem experimentellen Übertragungsfaktor.

Allerdings wird das Strömungsprofil und dadurch der Übertragungsfaktor von der Rotationsgeschwindigkeit beeinflusst.

Im folgenden Diagramm (Abb. 3-8) ist der Übertragungsfaktor für verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten einer Elektrode mit einem $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S}$ -Katalysator aufgetragen:

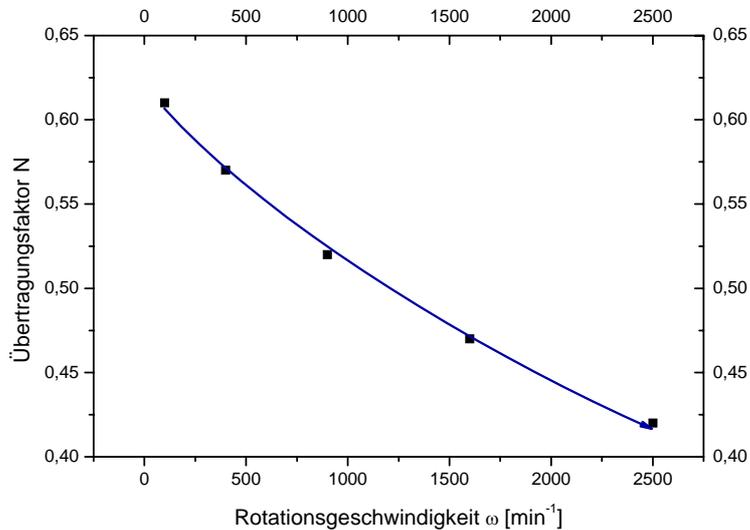


Abbildung 3-8. Bestimmung des Übertragungsfaktors für einen $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S}$ -Katalysator bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten ($25 \mu\text{g}$ Elektrodenbeladung) in einer O_2 -freien $0,01 \text{ M}$ Kaliumsulfat/ $0,005 \text{ M}$ Hexacyanoferrat(III)-Lösung, Ringpotenzial $0,75 \text{ V(NHE)}$

Hohe Rotationsgeschwindigkeiten führen tendenziell zu niedrigeren Übertragungsfaktoren. Auftretende Turbulenzen stören den Transfer von Scheibe zu Ring. Dies tritt besonders ausgeprägt bei rauen Elektrodenoberflächen auf, wie es auch hier der Fall ist. Weiterhin treten turbulente Störungen auf, weil durch das Aufbringen der Katalysatorschicht eine Stufe zwischen Scheiben- und Ringelektrode entsteht. Um die Turbulenzen zu minimieren, aber trotzdem genügend hohe Ströme zu garantieren, wurden die Analysen der RRDE-Experimente für die Messungen bei 900 min^{-1} durchgeführt.

Die Analyse der Daten zur Selektivität der Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion kann nach den Modellen von Hsueh [74] und Wroblowa [75] sowie nach dem Parallelmechanismus [76] erfolgen. Hsueh und Wroblowa gehen von einem mechanistischen Modell aus, das die wichtigsten Reaktionsschritte bei der Sauerstoffreduktion (Sauerstoff-Adsorption, Reaktion zu H_2O oder H_2O_2 , Rückreaktion von H_2O_2 (elektrochemisch oder Zerfall), H_2O_2 -Diffusion in den Elektrolyt-Bulk) berücksichtigt (Abb. 3-9).

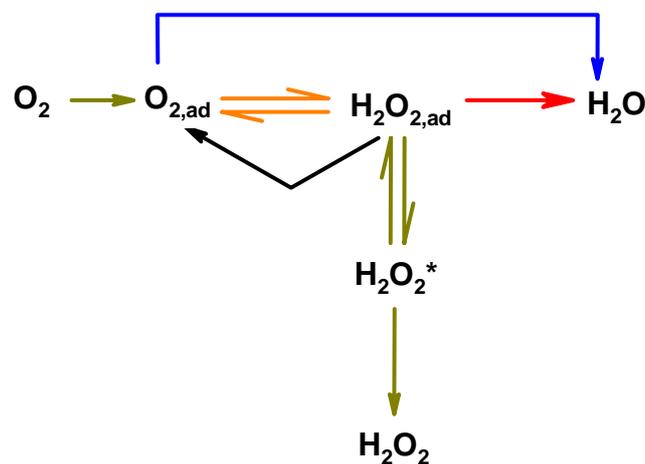


Abbildung 3-9. Schema des Wroblowa-Mechanismus (Diffusionsprozesse (dunkelgelb), 4e-Sauerstoffreduktion (blau), 2e-Sauerstoffreduktion (orange), katalytische Zersetzung von H_2O_2 (schwarz) und H_2O_2 -Reduktion (rot))

Schulenburg [60] hat in seiner Arbeit RRDE-Experimente an Kohlenstoff-geträgerten pulverigen RuSe-Katalysatoren durchgeführt und nach Hsueh- und Wroblowa analysiert. Die Auswertung erfolgte über eine Auftragung von dem Verhältnis I_S/I_R über der Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit, die nach Hsueh und Wroblowa linear sein müsste. Schulenburg [60] fand jedoch, dass an porösen Elektrodenoberflächen diese Linearität nicht gegeben ist und daher nichtinterpretierbare Ergebnisse erlangt wurden. Vermutlich liegt dies an turbulenten Störungen der Strömungsdynamik, wodurch sich der Übertragungsfaktor N mit der Rotationsgeschwindigkeit ändert.

Da dies bei den CoTMPP-basierten Katalysatoren in dieser Arbeit ebenfalls auftritt, wird die Auswertung nach dem vereinfachten Parallelmechanismus durchgeführt, wie er in Abb. 3-10 skizziert ist.

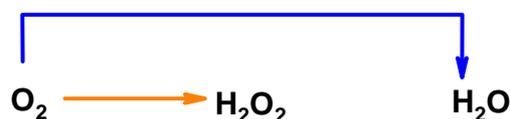


Abbildung 3-10. Parallelmechanismus (4e-Sauerstoffreduktion (blau) und 2e-Sauerstoffreduktion (orange))

Der prozentuale Anteil des gebildeten Wasserstoffperoxids am Gesamtstrom berechnet sich aus

$$H_2O_2 = \frac{2 \cdot 100 \frac{I_R}{N}}{\frac{I_R}{N} + I_S} \quad (3-25)$$

in %

Im Kapitel 4.2.2 wird gezeigt, dass der berechnete Wasserstoffperoxid-Anteil exponentiell mit steigender Katalysatorbeladung der Elektrode abfällt. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen von Schulenburg [60]. Der Grund liegt vorrangig in der Morphologie der Katalysatorschicht auf der Scheibenelektrode.

Dünne Katalysatorfilme ermöglichen kurze Diffusionswege des H_2O_2 innerhalb der Katalysatorschicht und zur Elektrodenoberfläche. Im Gegensatz dazu sind die Diffusionswege für das Wasserstoffperoxid bei hohen Beladungen wesentlich länger. Dadurch kann Wasserstoffperoxid aufgrund der längeren Verweilzeiten an der Kohlenstoffoberfläche entweder zu Sauerstoff und Wasser disproportionieren oder elektrochemisch zu Wasser reduziert werden. Je nach Ausmaß dieser Senkenreaktion werden in Relation zur Beladung geringere Wasserstoffperoxid-Anteile am Ring detektiert.



Abbildung 3-11. (a) Schema des Transfers von H_2O_2 von Scheibe zu Ring bei einer geringen Beladung der Scheibe (Transfer ohne Behinderung) und (b) bei einer hohen Beladung der Scheibe (lange Diffusionswege und Zerfall von H_2O_2 (Senkenreaktion))

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit die Katalysatoren mittels RRDE-Messungen in Abhängigkeit von ihrer Katalysatorbeladung untersucht. Durch Extrapolation der Wasserstoffperoxid-Anteile auf eine Katalysator-Schicht der Dicke Null wird eine hypothetische Wasserstoffperoxid-Produktion bei unendlich dünner Katalysator-Schicht bestimmt. Dabei ist der Transfer von Scheibe zum Ring nicht durch die Morphologie bzw. lange Diffusionswege behindert. Man erhält demnach die tatsächliche spezifische Wasserstoffperoxid-Produktion.

3.3 Messmethoden zur Struktur- und Oberflächenanalyse

3.3.1 Partikel- und Oberflächencharakterisierung

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Feldemissions-REM der Firma „LEO-Elektronenmikroskopie GmbH“ (Typ LEO-1530, Gemini) am HMI aufgenommen, um die Oberflächenstrukturen der Katalysatorpartikel in Größe und Form zu charakterisieren. Darüber hinaus können einfache Aussagen über die Porosität der Partikel aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen getroffen werden. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Aufnahmen mit einer Elektronenenergie von 2 keV aufgenommen. Bei diesen Energien ist die Eindringtiefe der Elektronen in Kohlenstoff etwa 10 nm, so dass im Wesentlichen oberflächennahe Strukturen gesehen werden.

Die im REM vom Elektronenstrahl getroffene Probe emittiert Röntgenfluoreszenz-Strahlung, die zur Analyse der in der Probe enthaltenen Elemente verwendet werden kann (Energiedispersive Röntgenfluoreszenz, EDX). Die Eindringtiefe eines Elektronenstrahls mit 15 keV (Anregungsenergie bei EDX-Messungen) wurde für eine Kohlenstoffprobe zu etwa 750 nm berechnet. Weil die zu untersuchenden Katalysatorpartikeln eine hohe Porosität besitzen, stellt dieser Wert jedoch nur eine untere Grenze der Eindringtiefe dar. Bei der vorliegenden Partikelgröße von etwa 1 µm kann daher bei homogener Verteilung der Probe auf dem Probenhalter von einer integralen Elementaranalyse des Materials durch EDX ausgegangen werden.

Partikelgrößenmessung

Partikelgrößenmessungen stellen eine ergänzende Methode zum REM zur Charakterisierung der Partikelgröße dar. Während REM-Aufnahmen einen subjektiv selektiven Ausschnitt in die Katalysatorprobe gewähren, können in der Partikelgrößenmessung die qualitativen Anteile der einzelnen Partikelgrößenfraktionen in der Probe bestimmt werden. Die Auswertung der Messung liefert eine Partikelgrößenverteilung der Katalysatorpartikeln.

Bei dieser Methode werden die Teilchen in einem flüssigen Transportmittel (destilliertes Wasser) durch eine optische Zelle geführt und mit monochromatischem Licht (rot und blau) aus einer Lichtquelle bestrahlt.

Die Lichtspektren der kleinen Partikel müssen in großen Winkeln gegenüber dem Primärstrahl aufgenommen werden. Für Partikelgrößen d mit $d \approx \lambda$ (λ – Wellenlänge) gilt die Theorie von Mie:

$$I \propto d \quad (3-26)$$

wobei

I – Lichtintensität

Die Mie-Theorie betrachtet Beugungs- und Streuphänomene. Um die Mie-Theorie nutzen zu können, muss der Refraktionsindex RI bekannt sein, der die Refraktions- und Absorptionsfähigkeit der Teilchen enthält. Zur Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Katalysatorpartikel ist nach Literaturangaben $RI = 2,42$ verwendet worden [77].

Große Teilchen beugen dagegen den Strahl nur wenig, d.h. in einem kleinen Winkel. Die theoretische Grundlage dafür bildet die Fraunhofer-Beugung.

$$I \propto d^2 \quad (3-27)$$

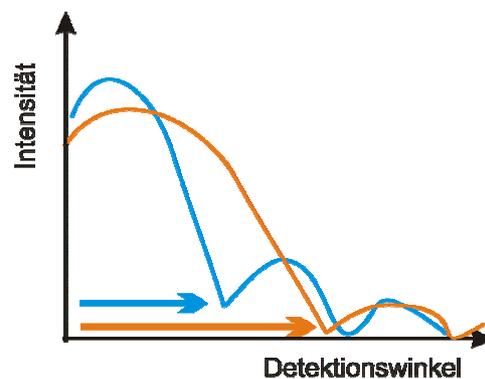


Abbildung 3-12. Schematische Darstellung der Beugungsspektren von großen (blau) und kleinen Partikeln (orange)

Abbildung 3-12 zeigt Beugungsspektren an unterschiedlich großen Einzelpartikeln. Auf der x-Achse ist dabei der Ablenkungswinkel gegenüber der Richtung des Laserstrahls und auf der y-Achse die Lichtintensität I aufgetragen. Große Teilchen zeigen ein typisches Beugungsmuster (Airy-Muster). Das Airy-Muster ist symmetrisch. In einer dreidimensionalen Auftragung würden sich konzentrische Ringe ergeben. Die Ringgröße ist direkt proportional zu der Partikelgröße und das erste Minimum ist durch $\frac{1,22 \lambda}{d}$ definiert. Ca. 75 % der Lichtintensität sind im ersten Ring enthalten.

In Abbildung 3-12 ist weiterhin erkennbar, dass sich die Intensitätsmaxima kleinerer Partikel in Richtung größerer Winkel verschieben.

In einem Gemisch aus Partikeln mit verschiedenen Partikelgrößen ergibt sich ein summarisches Spektrum aus den Einzelspektren der einzelnen Partikelgrößen (Abb. 3-13).

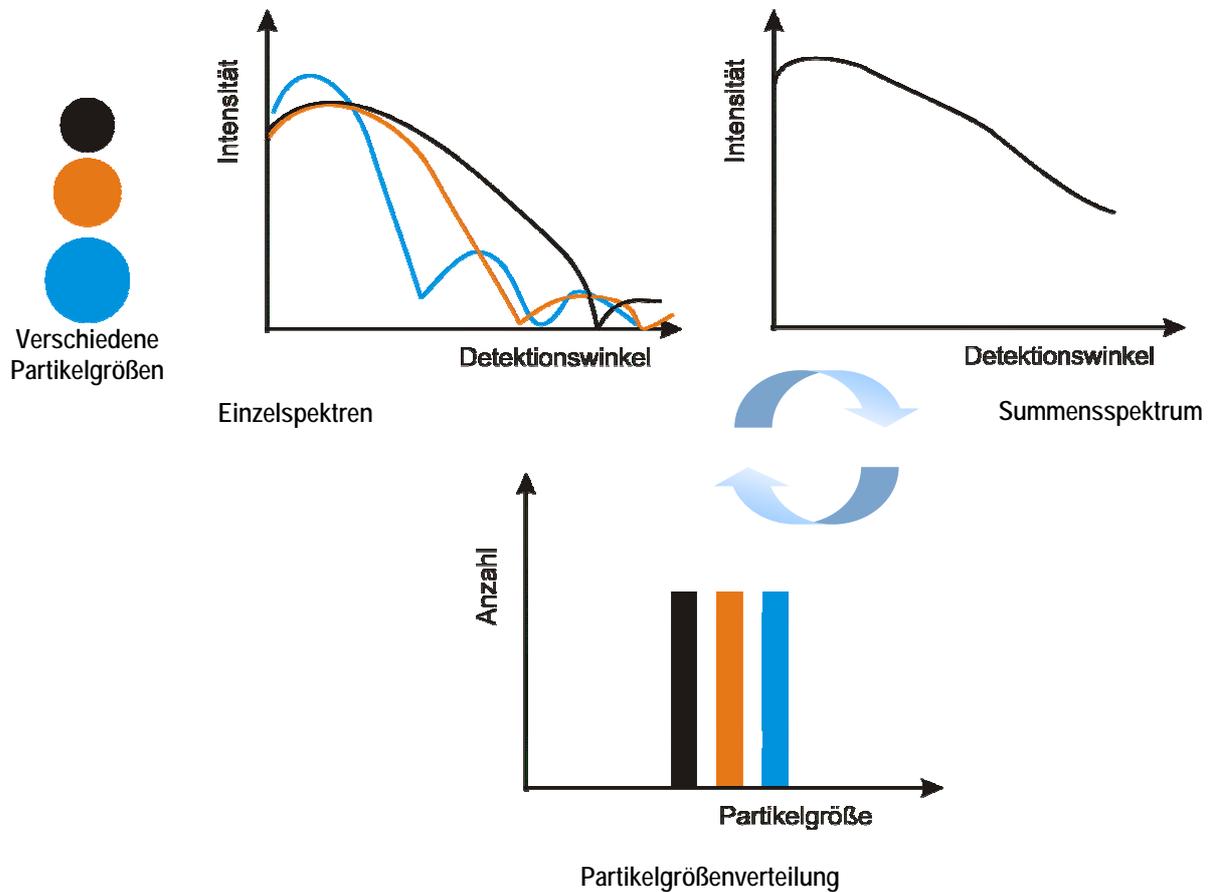


Abbildung 3-13. Aus der Summe der Einzelspektren ergibt sich bei der Messung von verschiedenen Partikelgrößenfraktionen ein Summenspektrum.

Daraus lässt sich über einen Matrix-Algorithmus die Partikelgrößenverteilung errechnen.

Die Partikelgrößenmessungen wurden in einem Partikelgrößenmessgerät „Mastersizer 2000“ der Fa. Malvern durchgeführt. Mit diesem Gerät kann in einem Bereich von $0,02 \mu\text{m}$ bis $2000 \mu\text{m}$ gemessen werden. Während der Messung in einem flüssigen Transportmittel können sich Aggregate bilden. Die Suspension wurde deshalb kontinuierlich durch Ultraschalldesintegration und Pumpen in Bewegung gehalten. Auftretende Aggregation konnte während der Messung in den fortlaufend gemessenen Partikelgrößenverteilungen beobachtet und als Messergebnis ausgeschlossen werden.

In Abbildung 3-14 sind die gemessenen Signale der Partikelmessung von „Black Pearls“ und die daraus berechnete Anzahlverteilung nach der Mie-Theorie gezeigt.

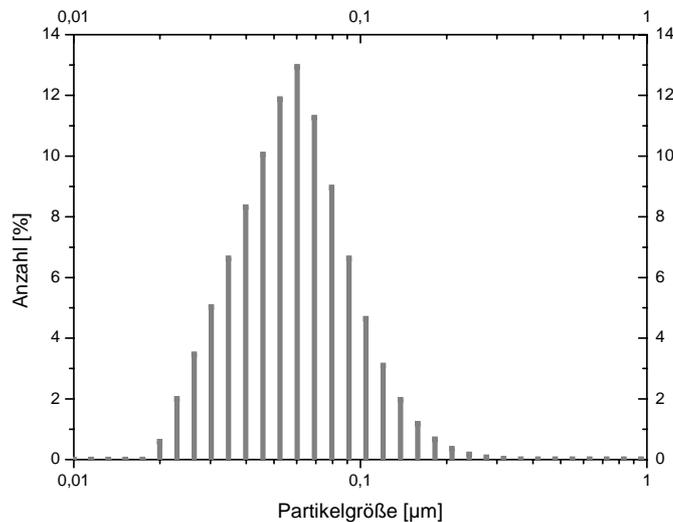


Abbildung 3-14. Partikelgrößenmessung von „Black Pearls“ (von Carbot) (Anzahlverteilung)

Die Partikelgrößenverteilung von „Black Pearls“ ist monomodal und hat ihr Maximum bei einer Partikelgröße (d_{50}) von ca. 60 nm. Das stimmt nur mäßig mit den Werksangaben (ca. 25 nm) überein [78]. Dies rührt offensichtlich von dem bereits angesprochenen Aggregationseffekt her, der bei Nanopartikeln besonders intensiv ist.

Gassorptionsmessungen

Isothermen aus der Gassorptionsmessung der Katalysatoren enthalten spezifische Informationen über die Porosität der Teilchen. Deshalb stellt diese Methode essentielle Parameter zur Untersuchung des Struktureffekts der Katalysatoren bereit. Gassorptionsmessungen wurden in einem „Autosorb-1-MP“ der Fa. Quantachrome durchgeführt.

Bevor eine Gassorptionsmessung durchgeführt wurde, ist die Oberfläche der Probe von Verunreinigungen, wie z.B. Wasser oder niedrig siedenden organischen Reststoffen, befreit worden. Für die notwendige Oberflächenreinigung (das sogenannte „Ausgasen“) wurde die Probe unter Vakuum bei 200 °C für 10 bis 20 h ausgeheizt.

Danach wurde die Messung durchgeführt. Die Messzelle, in der sich die Probe befand, wurde evakuiert und auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($T = 77\text{ K}$) heruntergekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Sorptionsisotherme aufgenommen. Hierfür wurden schrittweise kleine Mengen Stickstoffgas (Adsorptiv) in die Zelle injiziert, das auf der Oberfläche des Feststoffes (Adsorbent) adsorbiert. Dabei handelt es sich um eine physiosorptive Wechselwirkung zwischen den Stickstoffmolekülen und der

Probenoberfläche, die im Gegensatz zur Chemisorption durch geringere Bindungsenergien charakterisiert ist.

Zunächst bildet sich ein Monolayer auf der Oberfläche des Feststoffes aus. Mit weiterer Zugabe von Stickstoff bilden sich Multilayer aus. Parallel zur Multilayer-Bildung kann in den Poren Kapillarkondensation auftreten. Dieser Prozess ist durch die folgende Kelvin-Gleichung beschrieben, die den Stickstoffdruck mit der Größe der Poren korreliert.

$$r_K = - \frac{2\sigma V \cos \delta}{R_{N_2} T \ln \frac{p}{p_0}} \quad (3-28)$$

wobei

r_K – Kelvinradius (in m)

p/p_0 – Relativdruck

σ – Oberflächenspannung (in N/m)

δ – Kontaktwinkel des flüssigen Adsorbates zur Probenwand

V – adsorbiertes Volumen (in m^3/kg)

R_{N_2} – Gaskonstante für Stickstoff ($R_{N_2} = 297 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$)

T – Messtemperatur (in K)

Wenn der Sättigungsdruck p_0 erreicht wird, sind alle Poren komplett gefüllt.

Im letzten Schritt der Messung wird der Zelle schrittweise Stickstoff wieder entzogen, so dass die Desorption der adsorbierten Stickstoffmoleküle von der Oberfläche stattfindet. Wenn der Adsorptions- und Desorptionsmechanismus unterschiedlich ist, überlagern sich die Adsorptions- und Desorptionszweige der Isotherme nicht. Der Verlauf der Hysterese ist charakteristisch für die in der Probe vorhandene Porenform.

Als Beispiel soll im Folgenden die Auswertung der Isothermendaten zur Charakterisierung der Katalysatoren anhand des NiC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators vorgestellt werden.

In der folgenden Abbildung ist die gemessene Isotherme für den NiC₂O₄-CoTMPP-Katalysator gezeigt. Die stattfindenden Prozesse in den einzelnen Isothermenabschnitten sind gekennzeichnet.

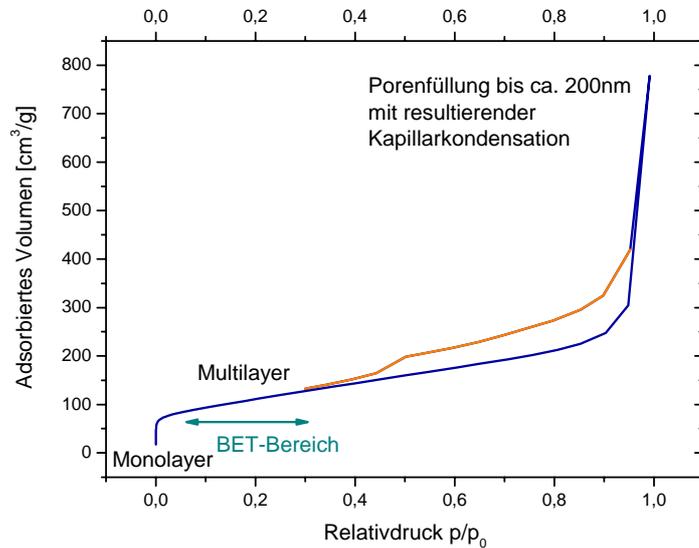


Abbildung 3-15. Isotherme des NiC₂O₄-CoTMPP-Katalysators (Adsorption (blau) und Desorption (orange)) (Stickstoff bei 77 K)

Bereits aus dem Isothermentyp können Informationen über die Substanz geschlossen werden. Die IUPAC [79] klassifiziert sechs verschiedene Formen (Abb. 3-16).

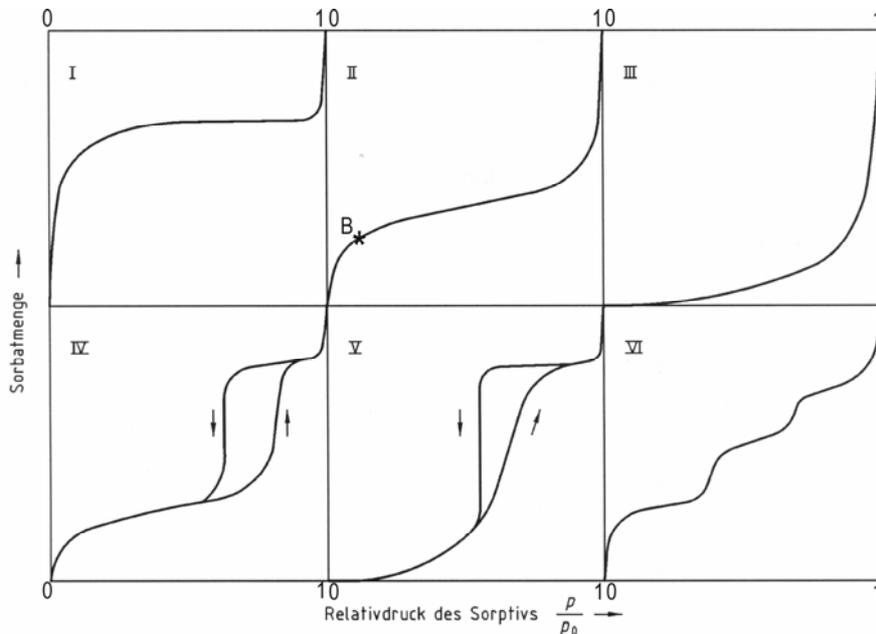


Abbildung 3-16. Klassifikation der Isothermentypen nach IUPAC [79]

Typ I repräsentiert das Sorptionsverhalten von mikroporösen Substanzen. Bei geringen Relativdrücken findet man einen steilen Anstieg der Isotherme. In diesem Verlauf wird das Auffüllen der Mikroporen

widerspiegelt. Danach verläuft die Isotherme in ein horizontales Plateau, weil die Oberfläche vollständig mit Adsorbat bedeckt ist. Typ II beschreibt ein System, das nach dem Erreichen der monomolekularen Adsorbatschicht am Punkt B bis zur einsetzenden Kondensation bei $p/p_0 = 1$ auch Mehrschichtadsorption zeigt. Substanzen ohne relativ große Poren (Mesoporen) zeigen völlige Reversibilität bei der Desorption (Typ I, II und III). Mesoporen dagegen verursachen eine Hysterese (Typ IV und V). Typ III und V weisen einen Anstieg der Isotherme erst bei höheren Relativdrücken auf. Das wird durch schwache Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkungen hervorgerufen. Typ VI zeigt die stufenweise Ausbildung einzelner Adsorbatschichten, die aus einer multimodalen Porenverteilung herrührt.

Die Isotherme des $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators weist einen starken Anstieg von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-4} p/p_0$ auf, danach verläuft die Kurve schließlich flacher. Aus diesem Verlauf kann geschlussfolgert werden, dass der Katalysator Mikroporen besitzt. Im Bereich zwischen 0,4 und 1 Relativdruck ist die Isotherme durch eine Hysterese geprägt. Offensichtlich liegen neben den Mikroporen noch Mesoporen vor. Zunächst soll die spezifische Oberfläche des Katalysators bestimmt werden.

Der Gültigkeitsbereich des BET-Modells zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche liegt im Bereich von $p/p_0 = 0,05$ bis $0,3$. Brunauer, Emmett und Teller entwickelten 1938 eine nach ihnen benannte Gleichung, aus der sich die für eine Monoschicht auf der Feststoffoberfläche notwendige Gasmenge V_m aus Gasadsorptionsmessungen theoretisch berechnen lässt [80].

Für das BET-Modell werden folgende Annahmen getroffen:

- Es treten Multilayer auf der Feststoffoberfläche auf. Diese Annahme stellt eine Weiterentwicklung des Modells von Langmuir [81] dar, in dem ausschließlich Monolayer zugelassen sind.
- Die Feststoffoberfläche bietet homogene Bedingungen, so dass eine gleichmäßige Adsorption stattfinden kann. Gleiche Adsorptionszentren verursachen gleiche Wechselwirkungen.
- Adsorptionswärmen der weiteren Schichten entsprechen der Kondensationswärme des Adsorptivs.
- Es treten keine intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierenden Stickstoffmolekülen auf.

Mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung wird aus der Adsorptionsisotherme bzw. dem Teil der, in ihrem Gültigkeitsbereich liegt, die Menge Adsorbat berechnet, welche eine Monoschicht bildet:

$$V_a = V_m \frac{K \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + K \frac{p}{p_0}\right)} \quad (3-29)$$

wobei

V_a – gemessenes Adsorbatvolumen

V_m – Monolayervolumen

K – BET-Konstante C , die die Nettowärme des exothermen Adsorptionsprozesses beschreibt.

Zur Auswertung wird die linearisierte Form der BET-Gleichung herangezogen:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{K-1}{V_m K} \frac{p}{p_0} \quad (3-30)$$

Das Monolayervolumen V_m berechnet sich aus dem Anstieg s und dem Ordinatenabschnitt f der BET-Geraden:

$$V_m = \frac{1}{s + f} \quad (3-31)$$

Schließlich kann die spezifische Oberfläche O_{sp} aus dem Produkt des Monolayervolumens V_m , der Anzahl in der Monoschicht adsorbierten Stickstoffmoleküle und dem Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls a_m berechnet werden:

$$O_{sp} = V_m N_A a_m \quad (3-32)$$

Mit $V_m = 0,007$ mol aus (Glg. 3-31 der BET-Gerade), der Avogadrozahl $N_A = 6,02204 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ und $a_m = 9,62 \cdot 10^{-20}$ m² für Stickstoff beträgt die spezifische Oberfläche für den in der Gassorption gemessenen NiC₂O₄-CoTMPP-Katalysator 397 m²/g.

In der Gassorptionsmessung mit Stickstoff wird ein Porenbereich von 0,3 bis 400 nm erfasst. Mit Hilfe von Berechnungsmodellen können Porengrößenverteilungen aus der gemessenen Isotherme bestimmt werden.

In den Modellen werden auftretende Prozesse während der Gassorption mit der Porenweite korreliert. Allerdings liegen in kleinen Poren grundsätzlich andere Sorptionsbedingungen als in großen Poren vor. Gemäß IUPAC werden die Poren deshalb in drei Größenklassen unterteilt:

- (1) Makroporen: Poren mit einer Porenweite über 50 nm
- (2) Mesoporen: Poren mit einer Porenweite zwischen 2 und 50 nm
- (3) Mikroporen Poren mit einer Porenweite unter 2 nm

Zur Bestimmung der Mesoporenverteilung wird die auftretende Kapillarkondensation als Basis zur Berechnung herangezogen.

In dem Verfahren wird das Volumen des flüssigen Kondensats in den Poren in Abhängigkeit vom Relativdruck des Stickstoffs bestimmt. Es wird angenommen, dass die Poren eine zylindrische Form besitzen. Bei einem vorgegebenen Relativdruck sind alle Poren bis zu einem maximalen Radius r_K gefüllt, der für zylindrische Poren durch die Kelvin-Gleichung (Glg. 3-28) gegeben ist. Für Stickstoff ergibt sich bei 77 K:

$$r_K = -\frac{0,9573}{\ln \frac{p}{p_0}} \quad (3-33)$$

Das desorbierte Stickstoffvolumen setzt sich zum einen aus dem Kapillarkondensat r_K und zum anderen aus der Adsorbatschicht t_a zusammen:

$$r_P = r_K + t_a \quad (3-34)$$

Die Schichtdicke des Adsorbats wird mit einer empirischen Beziehung von de Boer [82] beschrieben:

$$t_a = 10 \left(\frac{13,99}{\log \frac{p}{p_0} + 0,034} \right) \quad (3-35)$$

in nm

Die auf den Porendurchmesser bezogene Porenvolumenverteilung wird aus der Desorptionsisotherme im Bereich des Relativdrucks p/p_0 von 0,99 bis 0,3 ermittelt. Die Berechnung erfolgt schrittweise, wobei für jeden Schritt i ein Wert für das flüssige Sorbatvolumen $V_{a,i}$ und der zugehörige Relativdruck des Stickstoffs p_i/p_0 benötigt werden.

Die Dicke der nach jedem Desorptionsschritt verbleibenden Adsorbatschicht t_a beim aktuellen Relativdruck wird aus der empirischen Beziehung nach de Boer (Gl. 3-35) bestimmt.

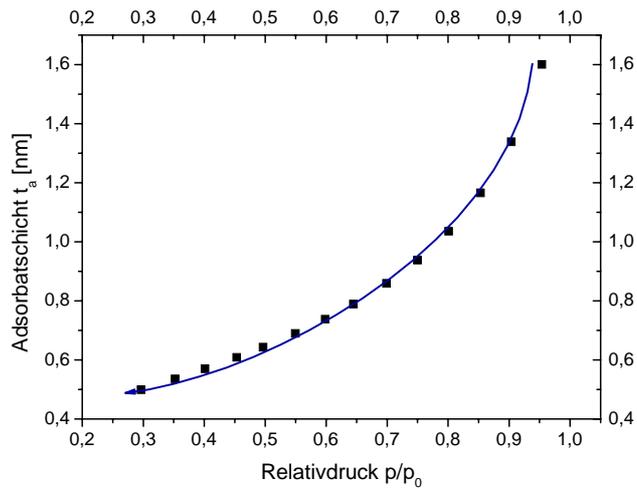


Abbildung 3-17. Berechnete Adsorbatschicht t_a aus Gl. 3-35

Aus Abbildung 3-17 wird ersichtlich, dass die Adsorbatschicht t_a mit fortgeschrittener Entleerung abnimmt. Die Porenradien $r_{p,i}$ werden schließlich aus der Summe von Kelvinradius und verbleibender Schichtdicke nach Gleichung 3-34 ermittelt. Die ermittelten Porenvolumina werden aufsummiert, so dass man eine kumulative Porenvolumenverteilung erhält. Durch Differenzieren dieser Summenkurve wird die differentielle Porenvolumenverteilung gewonnen (Abb. 3-18 für den $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysator).

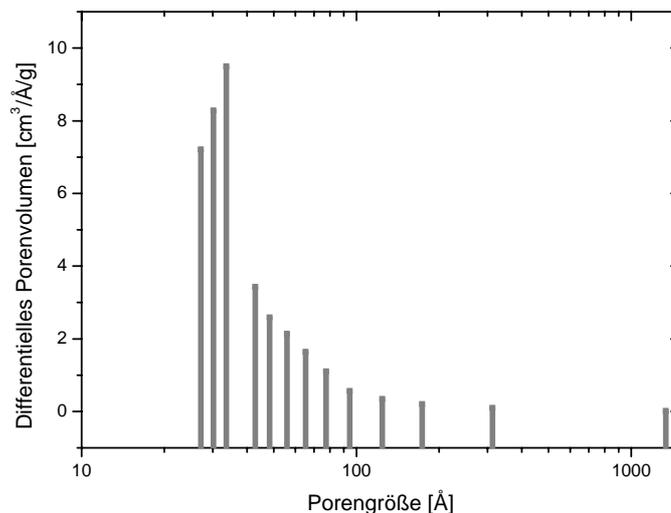


Abbildung 3-18. Mesoporenverteilung des $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators nach dem BJH-Modell

Die in Abbildung 3-18 gezeigte Mesoporenverteilung des $\text{NiC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators ist monomodal geformt und hat ihr Maximum bei 3,3 nm.

In Mikroporen überlappen die Wechselwirkungspotenziale gegenüberliegender Porenwände, wobei eine Physisorption mit stärkerer Bindung auftritt. Dadurch werden Mikroporen bereits bei niedrigen Relativdrücken ($p/p_0 = 10^{-5}$) gefüllt, und ein signifikanter Anteil von Mikroporen zeigt sich in einem starken, steilen Anstieg der Isotherme aus dem Nullpunkt, bevor sie in einen horizontalen oder flach ansteigenden Verlauf umbiegt. Mit Hilfe des t-Verfahrens von Lippens und de Boer [82] wird die Mikroporenfläche bestimmt.

In diesem Verfahren wird die adsorbierte Menge Stickstoff der zu untersuchenden Probe gegen die entsprechende mittlere Adsorbatschichtdicke t (aus Gl. 3-35) aufgetragen.

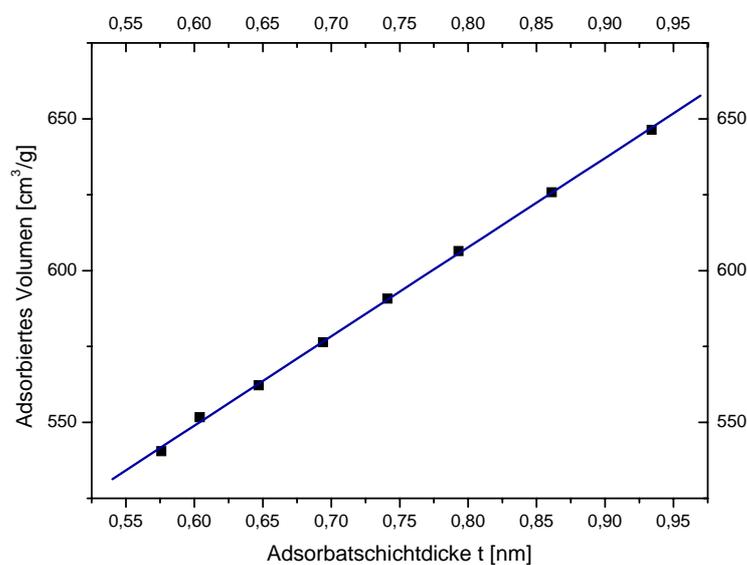


Abbildung 3-19. V-t-Plot für den NiC₂O₄-CoTMPP-Katalysator

Die Oberfläche lässt sich aus der Steigung der Geraden des V-t-Plots berechnen. Mit Gl. (3-36)

$$S_{Mikro} = 1,548 \frac{\Delta V_a}{\Delta t} \quad (3-36)$$

ergibt sich für den NiC₂O₄-CoTMPP-Katalysator eine Mikroporenfläche von 226 m²/g.

3.3.2 Strukturaufklärung

Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Charakterisierung kristalliner Phasen in den pulverförmigen Katalysatorproben erfolgte mittels XRD an einem Siemens Diffraktometer (D500/5000) in Bragg-Bretano-Geometrie. Als Strahlungsquelle diente CuK_α -Strahlung. Die Proben wurden mit Ethanol auf einem Silizium-111-Substrat dispergiert und unter Probenrotation vermessen.

Bei der Röntgen-Diffraktometrie werden Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Kristallgitters der zu untersuchenden pulverigen Probe gebeugt. Aufgrund der dreidimensional periodischen Anordnung der Atome (Streuzentren) in kristallinen Phasen, deren Atomabstände von gleicher Größe wie die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung sind, kommt es zur Interferenz der gestreuten Strahlung. In für das betreffende Material charakteristischen Richtungen in Bezug zum Primärstrahl kommt es entsprechend der Braggschen Gleichung zu Beugungsmaxima und Beugungsminima. Durch Ausmessen der winkelabhängigen Strahlungsintensität nach Wechselwirkung mit monochromatischem Röntgenlicht erhält man so ein für die kristalline Phase eindeutiges, charakteristisches Beugungsmuster. Amorphe Phasen oder Kristallite in den Pulvern, deren Partikelgröße kleiner als 1 nm ist, zeigen aufgrund fehlender Fernordnung der Atome dagegen keine Signale im XRD. Sie werden als röntgenamorph bezeichnet. Mit Hilfe von Datenbanken bekannter Substanzen (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (kurz: JCPDS)) können die Diffraktogramme einer zu untersuchenden Substanz analysiert werden.

Raman-Spektroskopie

Ein wesentliches Merkmal der in dieser Arbeit beschriebenen Katalysatoren besteht darin, dass die katalytischen Zentren direkt in eine bei der Pyrolyse gebildeten Kohlenstoffmatrix eingebunden sind. Daher stellte sich die Aufgabe, den Einfluss der molekularen Struktur dieser Kohlenstoffmatrix auf die katalytische Aktivität der Katalysatoren zu untersuchen. Zur Charakterisierung der Struktur von Kohlenstoffgerüsten hat sich in den letzten Jahren die Raman-Spektroskopie als besonders geeignet erwiesen.

Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht ($\lambda = 632,82 \text{ nm}$) bestrahlt und das vom Molekül gestreute Licht spektral aufgelöst detektiert. Im Spektrum des Streulichtes werden neben der Hauptlinie mit der Wellenlänge des anregenden Lichtes weitere schwache Linien bei kürzeren Wellenlängen (Anti-Stokes-Linien) und längeren Wellenlängen (Stokes-Linien) detektiert, die mit den Schwingungsfrequenzen der untersuchten Moleküle korreliert werden können.

Den Raman-Effekt kann man mit der klassischen Wellenmechanik, ausgehend von der Streuung des Lichtes, erklären.

Trifft eine elektromagnetische Welle der Frequenz ν_{ex} auf ein Molekül, so induziert sie ein elektrisches Dipolmoment, das der Polarisierbarkeit des Moleküls α und dem elektrischen Feldvektor E der Welle proportional ist. Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die Verformbarkeit der Bindung im elektrischen Feld.

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) \quad (3-37)$$

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) \quad (3-38)$$

Die Polarisierbarkeit eines Moleküls ist aber nicht konstant, sondern ändert sich mit Auslenkung der Bindungslänge r während einer Molekülschwingung. Dies kann in erster Näherung durch folgenden Ansatz berücksichtigt werden, der die Änderung der Polarisierbarkeit mit einer Molekülschwingung der Frequenz ν_{ex} beschreibt:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (3-39)$$

wobei

α_0 – Polarisierbarkeit der Bindung im Gleichgewicht

r_{eq} – Kernabstand im Gleichgewicht

r – momentaner Kernabstand

Daraus ergibt sich

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi \nu_v t) \quad (3-40)$$

Setzt man diese Gleichung in die Formel für das induzierte Dipolmoment (3-38) ein, so erhält man unter Anwendung der trigonometrischen Formel $\cos\alpha \cos\beta = \frac{1}{2} (\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta))$ folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} m &= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) \\ &+ \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi (\nu_{ex} - \nu_v) t] \\ &+ \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi (\nu_{ex} + \nu_v) t] \end{aligned} \quad (3-41)$$

Das hier beschriebene zeitlich veränderliche Dipolmoment stellt die Quelle der elektromagnetischen Streustrahlung dar (Hertzscher Dipol).

Der erste Term dieser Gleichung repräsentiert die Rayleigh-Streuung, die mit der gleichen Frequenz wie die Anregungsfrequenz ν_{ex} auftritt. Dies ist der Fall der elastischen Streuung, bei der sich der Energiezustand des Moleküls und der Strahlung nicht ändert. Der zweite und dritte Term entsprechen den Stokes- und Anti-Stokes-Frequenzen von $(\nu_{ex}-\nu_v)$ und $(\nu_{ex}+\nu_v)$. Dabei wird die Anregungsfrequenz durch die Frequenz der gequantelten Molekülschwingung moduliert. Durch die zeitliche Änderung der

Polarisierbarkeit, die eine Änderung des Dipolmoments bewirkt, können die Molekülschwingungen in Wechselwirkung mit der Streustrahlung treten. Dies wird auch als inelastischer Stoß zwischen Molekül und Photon bezeichnet. Die Energie, die dabei entzogen oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen den Energieniveaus der Molekülschwingungen. Die Streuprozesse sind im folgenden Energiediagramm (Abb.3-20 a) und dem daraus resultierenden Spektrum (Abb.3-20 b) schematisch dargestellt.

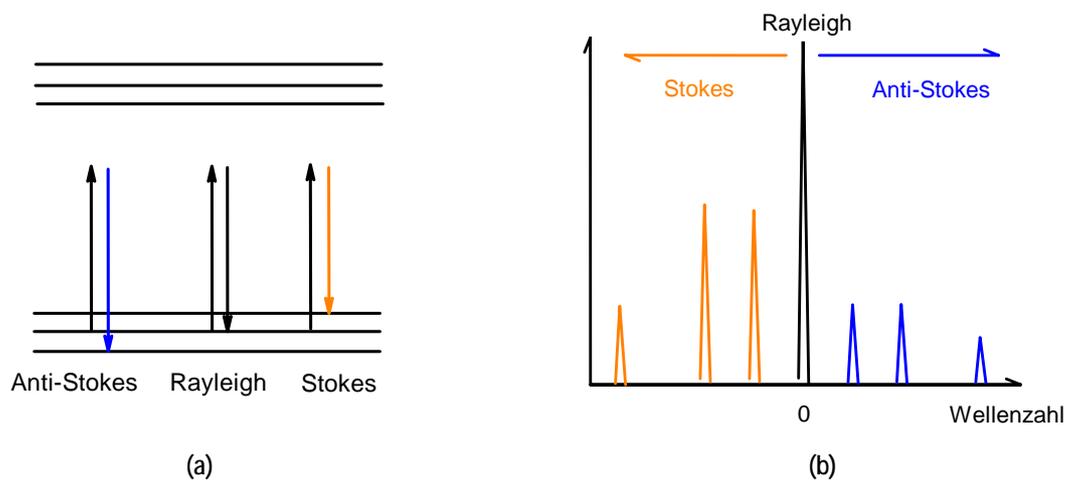


Abbildung 3-20. (a) Energieniveau-Diagramm für den inelastischen Streuprozess (Anti-Stokes – Energiezustand ist niedriger als im Anfangszustand (blau), Rayleigh – gleiche Energiezustände (schwarz) und Stokes – Anfangszustand ist energetisch niedriger als im Endzustand (orange)) und (b) eine schematische Darstellung des daraus resultierenden Spektrums

Raman-aktiv sind demnach Moleküle, bei denen sich die Polarisierbarkeit mit der Molekülschwingung ändern. Dies ist auch der Fall bei den Graphen-Ebenen der Kohlenstoffe, das die Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie auf diese Systeme begründet.

An dieser Stelle ist der Vergleich mit der Infrarot-Spektroskopie interessant, die eine reine Absorptionsspektroskopie darstellt. Während für die Raman-Spektroskopie eine Änderung der Polarisierbarkeit der Moleküle ausschlaggebend ist, muss für die IR-Spektroskopie eine Änderung des permanenten Dipolmoments mit der Molekülschwingung gegeben sein. IR-inaktive Schwingungen sind daher oft Raman-aktiv und umgekehrt, so dass sich die beiden Methoden ergänzen. Für die hier untersuchten Kohlenstoffstrukturen tritt bei der IR-Spektroskopie allerdings noch ein zusätzliches schwerwiegendes Problem auf, da die hohen Absorptionskoeffizienten der Kohlenstoff-Bindungen in den Graphen-Schichten für IR-Strahlung eine Messung stark einschränken.

Für die Raman-Messungen ist eine dicht gepackte glatte Probenoberfläche notwendig, die anfokusiert wird. Deshalb wurden die Proben in höherer Konzentration als in den IR-Untersuchungen mit Kaliumbromid zu Presslingen mit ca. 10 mm Durchmesser verpresst (ca. 40 mg KBr zu 4 mg Katalysatorprobe). Raman-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem LabRam Spektrometer der

Fa. JobinYvon durchgeführt. Der Laserstrahl (HeNe $\lambda = 632,82 \text{ nm}$) wurde mit Hilfe eines Mikroskops (Olympus BX) auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Um die Raman- von der Rayleighstreuung zu trennen, wurden ein Notchfilter zur Laserlichtunterdrückung und ein Monochromator eingesetzt. Eine CCD-Kamera detektiert schließlich die spektralaufgelösten Raman-Banden.

Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarot-Absorptionsspektren von Plasma behandelten Proben wurden in einem Spektrometer IFS 113V der Fa. Bruker aufgenommen. Dazu wurden ca. 100 mg Kaliumbromid mit 1 bis 2 mg Probe in einem Mörser zu einem homogenen Gemisch vermahlen und zu Presslingen (Durchmesser 13 mm; Dicke ca. 1 mm) verarbeitet. Je nach Karbonisierungsgrad des CoTMPP wurde die Konzentration der Probe verringert, um auswertbare Spektren zu erhalten.

Die IR-Spektren wurden im Bereich zwischen 400 und 2000 cm^{-1} (Auflösung von 2 cm^{-1}) mit einem Ge/KBr (MIR) Detektor aufgenommen. Zur Auswertung wurde nur der Fingerprintbereich zwischen 700 und 2000 cm^{-1} herangezogen. Die detektierten Schwingungsenergien [83] wurden nach Daten der Online-Datenbank der Universität Potsdam und spezieller Literatur [84] zugeordnet.

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS-Messungen wurden durchgeführt, um die Bindungsverhältnisse und -anteile der oberflächennahen Schicht (wenige nm) der Katalysatoren strukturell zu analysieren.

Die Spektren wurden an einem Photoelektronenspektrometer ESCALAB220 iXL der Fa. Fisons aufgenommen. Das Spektrometer arbeitet mit monochromatischer Al K α -Strahlung (Anregungsenergie $1253,6 \text{ eV}$). Die Auswertung der Spektren (Hintergrund- und Satellitenpeak-Abzug sowie Peak-entfaltung) wurde mit dem „Universal Spectrum Processing and Analysis Program“ (Unifit 2005) durchgeführt. Die Bindungsenergien wurden mit Hilfe von Tabellenwerken [85, 86] und speziellen Veröffentlichungen zugeordnet [60].

UV-Vis-Spektroskopie (UV-Vis)

UV-Vis-Spektren wurden zur Charakterisierung von Plasma behandelten CoTMPP gemessen, um die Änderung der elektronischen Struktur der Moleküle zu beobachten. Dafür wurde das Porphyrin in Tetrahydrofuran ($0,01 \text{ g/l}$) gelöst. Die Lösung wurde mit einem $0,2 \mu\text{m}$ PTFE-Filter gefiltert, um feste Partikel zu entfernen. Die Messung wurde in Zweistrahlordnung (Probe, Referenz mit THF) in einem OMEGA 10 Spektrometer von Bruins Instruments durchgeführt.

3.4 Thermische Analyse (TG-MS)

Um die Bildung der Katalysatoren beim Hochheizen zu untersuchen und die Teilschritte der Reaktionen zu verstehen, bietet sich das analytische Verfahren der thermischen Analyse, gekoppelt mit einem Massenspektrometer, an (Abb. 3-21 und 3-22), um Aufschluss über die Teilreaktionen und deren Stoffumsatz zu erhalten.

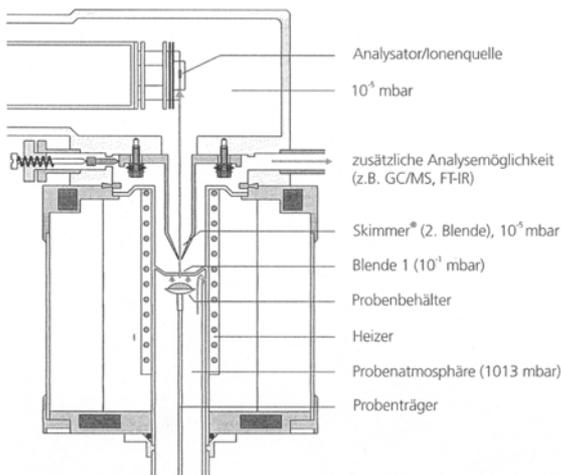


Abbildung 3-21. Schematischer Aufbau einer Thermowaage mit angekoppeltem Massenspektrometer (STA 409, Fa. Netzsch)

Eine Probe bekannter Masse wurde in einem Al_2O_3 -Tiegel auf den Probenträger aufgesetzt. Die Probe wurde in strömender Atmosphäre (Argon-Schutzgas) durch einen vertikal stehenden Ofen aufgeheizt. Während der thermischen Zersetzung wurden simultan Masseverlust der Probe und freigesetzte Gas-Spezies gemessen. Im Gasstrom transportierte Gase wurden über eine Rohr- und Skimmerblende zur Ionisierungskammer des Quadrupol-Massenspektrometers geführt. Dazu wurde das Gas von 10^3 mbar auf $1 \cdot 10^{-1}$ mbar in einer ersten Druckstufe und schließlich im Hochvakuumbereich auf $1 \cdot 10^{-5}$ mbar entspannt.

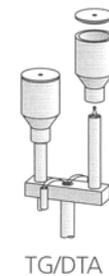


Abbildung 3-22. Probenträger mit Tiegel

Die bei bestimmten Temperaturen erhaltenen Produkte konnten am Ende des Prozesses mit röntgenographischen und mikroskopischen Verfahren auf ihre morphologisch kristalline Gestalt und ihr strukturelles Erscheinungsbild untersucht werden. Grundlagen der thermischen Analyse sind bei Hemminger und Cammenga [87] beschrieben und in der DIN-Vorschrift 51006 [88] umgesetzt.

Bei der Thermogravimetrie wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur oder Zeit gemessen. Die hier präsentierten Messungen wurden in der Regel bei konstanter Heizrate

durchgeführt. Es ist jedoch möglich, den Versuch stufenweise mit isothermen Zwischenschritten, verbunden durch unterschiedliche Heizraten, durchzuführen.

Die Versuche wurden in einem offenem System durchgeführt, sich bildende gasförmige Produkte wurden in einem Inertgasstrom (Argon) aus dem System abgeführt und massenspektrometrisch analysiert.

Die Masseänderung hängt nicht nur von den Materialeigenschaften oder dem Temperatur-Zeit-Programm ab, sondern auch von der Atmosphäre im Probenraum. Die umgebende Atmosphäre ist bei thermogravimetrischen Untersuchungen üblicherweise ein inertes Gas, das die Probe laminar umströmt. Aus dem Probentiegel werden gasförmige Reaktionsprodukte durch die Gasströmung schnell genug entfernt, so dass kein Rückstrom und somit keine Rückreaktion auftreten können, wie es in einem geschlossenen System der Fall wäre.

Während der Messung kann sich die Masse durch Auftriebseffekte scheinbar erhöhen. Dies tritt auf, wenn sich bei konstanter Dichte das Probenvolumen ändert (z.B. beim Aufschäumen einer Substanz) oder wenn sich durch Erhitzen des Inertgases dessen Dichte gemäß dem allgemeinen Gasgesetz verringert. Messkurven mit Auftriebswirkung wurden korrigiert, indem der Tiegel mit der Restmasse nach der Messung noch einmal das Temperatur-Zeit-Programm durchläuft. Die Auftriebskorrekturkurve wird von der TG-Messkurve subtrahiert, so dass eine auftriebskorrigierte TG-Kurve erhalten wurde.

Bei der Entwässerung eines Hydrats erfährt ein Pulver eine raschere Abgabe des Wassers als ein Einkristall gleicher Masse. Dies rührt daher, dass in der Pulverprobe das Reaktionsprodukt (Wasserdampf) rasch an die Oberfläche der Pulverkörner gelangt und in die Gasphase abgegeben werden kann, was die Geschwindigkeit der Abbaureaktion erhöht.

Weiterhin kann an der Oberfläche der Probe das Reaktionsprodukt adsorbieren, wenn entsprechende Adsorptionszentren vorhanden sind. Eine Probenvorbehandlung kann dies verhindern.

