

4 Ergebnisse und Diskussion

„Das schönste Glück des denkenden Menschen ist das erforschte erforscht zu haben und das unerforschte ruhig zu verehren“

Goethe (1749 – 1832)

4.1 Untersuchungen der Struktur von pyrolysiertem CoTMPP und dessen Einfluss auf die elektrochemische Aktivität in der Sauerstoffreduktion

Obwohl der Elektronentransfer in der Atmungskette sehr effektiv erfolgt, wird im Folgenden gezeigt, dass ein isoliertes Porphyrin-Molekül, abgeschieden auf einem Kohlenstoffträger, eine geringe elektrochemische Aktivität aufweist. In der Atmungskette tritt die Besonderheit auf, dass die Elektronenakzeptoren und –donatoren miteinander gekoppelt und in einen Proteinverband eingebettet sind. Das stellt eine wichtige Voraussetzung für den biologisch effektiven Ladungstransport dar.

Um einen 4-Elektronentransfer an den hier modellierten CoTMPP-basierten Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion zu realisieren, müssen Elektronen gespeichert werden. Es ist vorstellbar, dass das Zentralatom im Porphyrinring dies über hohe Oxidationsstufen erreicht. Insbesondere weisen Mangan-Ionen diese Fähigkeit auf. Wenn Zentren miteinander in Wechselwirkung treten, können ebenfalls in einem Schritt vier Elektronen transferiert werden. Die Speicherung von Elektronen in benachbarten Metallclustern stellt eine weitere Möglichkeit dar, einen Elektronenspeicher zum Mehrelektronentransfer bereitzustellen.

Die Pyrolyse des organometallischen Komplexes stellt einen notwendigen Präparationschritt zur Verbesserung der Aktivität und Stabilität dar. Allerdings ist die Struktur des Katalysatorprodukts bisher nur ungenügend aufgeklärt, obwohl dies für ein optimiertes Katalysatordesign dringend erforderlich ist.

Im Folgenden werden deshalb das elektrochemische Verhalten des ursprünglichen Komplex-Moleküls und des Pyrolyseprodukts sowie dessen strukturelle Eigenheiten untersucht. Das Kapitel schließt mit einer modellhaften Beschreibung der Katalysatorbildung beim Pyrolyseprozess und seinen chemisch strukturellen Merkmalen ab.

4.1.1 Elektrochemische Untersuchungen von unbehandeltem geträgertem CoTMPP

Die geringe Leitfähigkeit einer Porphyrinschicht als Elektrode und die Notwendigkeit, eine hohe elektrochemische Oberfläche für die Katalyse anzubieten, erfordert den Einsatz eines hochporösen leitfähigen Kohlenstoffträgers für die elektrochemischen Untersuchungen. Dazu wird CoTMPP in einem organischen Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) gelöst und als dünne Schicht durch Rotationsverdampfung auf einem Kohlenstoffträger („Black Pearls“) abgeschieden.

Das auf einem Kohlenstoffträger imprägnierte CoTMPP wurde zunächst in CV-Messungen elektrochemisch charakterisiert. Das Zyklovoltamogramm von unbehandelten CoTMPP/BP (mit 1,2 wt-% Co) in N_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 ist in Abbildung 4-1 gezeigt.

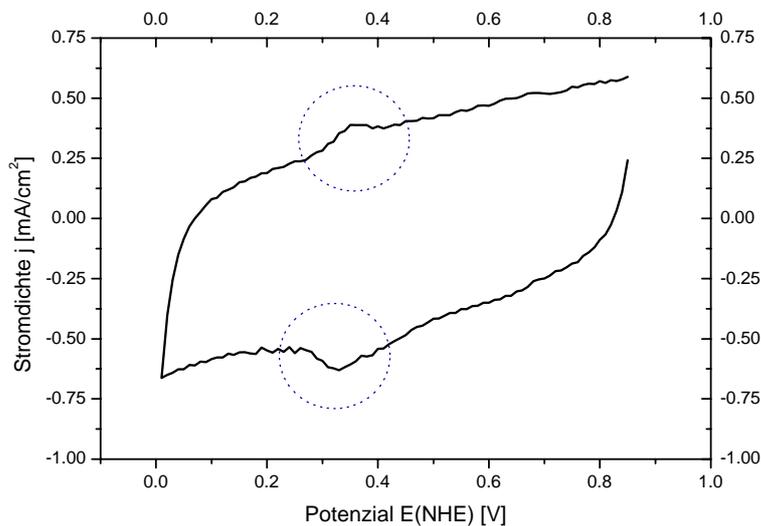


Abbildung 4-1. CV-Diagramm von unbehandeltem CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) in N_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 ($25 \mu g$ Elektrodenbeladung, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min) (eingekreist: Redox-Peaks bei 0,34 V(NHE))

Neben kapazitiven Strömen, welche durch Auf- und Entladen der Kohlenstoffoberfläche verursacht werden, treten Strom-Peaks eines Redoxpaars bei 0,34 V(NHE) auf.

Um die Ursache dieses Signals zu identifizieren, wird zunächst die Charakteristik des Kohlenstoffträgers untersucht (Abb. 4-2).

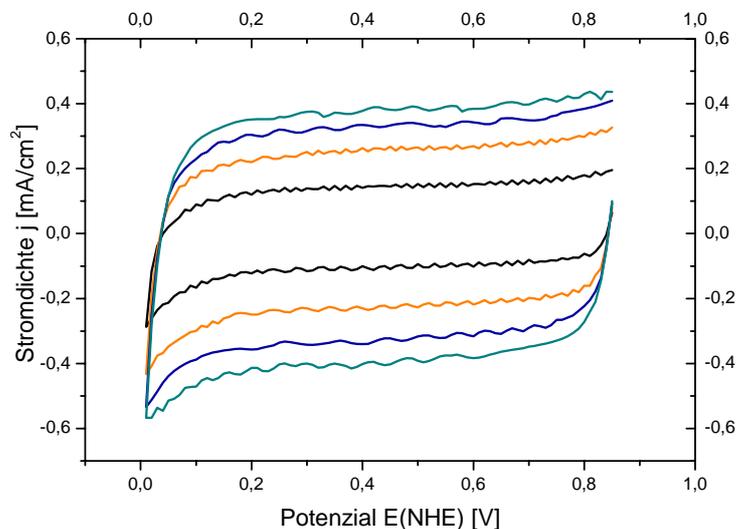


Abbildung 4-2. CV-Diagramm von „Black Pearls“ (von Carbot) in N_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 ($25 \mu g$ Elektrodenbeladung) aufgenommen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (3 V/min (schwarz), 6 V/min (orange), 9 V/min (blau), 12 V/min (cyan))

Das CV-Diagramm (Abb. 4-2) einer mit „Black Pearls“ bedeckten Elektrode weist ein rein kapazitives Verhalten ohne jegliche Strompeaks auf. Das beobachtete Redoxpaar in dem CV-Diagramm der unbehandelten CoTMPP/BP wird offensichtlich nicht durch den Kohlenstoffträger verursacht.

Um zu klären, ob Kobalt aus CoTMPP herausgelöst wird, sind CV-Messungen in Gegenwart des Redoxpaares Co^{2+}/Co^{3+} durchgeführt worden. Es konnten jedoch keine Redoxpeaks in diesem Bereich beobachtet werden. Das stimmt mit dem korrespondierenden Redoxpotenzial von Kobalt-Ionen (Co^{2+}/Co^{3+}) überein, was mit Angaben in der Literatur im Einklang steht (1,92 V(NHE)) [89].

Deshalb sind die beobachteten Peaks charakteristisch für den organischen Precursor. Aus der Literatur [84] ist bekannt, dass ebenso wie das Metall-Zentrum der Porphyrin-Ring als elektrochemisch aktive Spezies agieren kann. Lin und Huang [90] untersuchten die elektrochemische Charakteristik von geträgertem unbehandeltem CoTMPP. In ihren CV-Messungen in 1 M H_2SO_4 fanden sie zwei Redoxreaktionen bei 0,45 V(NHE) und 0,95 V(NHE). Im Vergleich mit anderen Porphyrinen stellten sie fest, dass die Redoxreaktion bei 0,45 V(NHE) durch das Kobalt-Ion, eingebunden in dem Makrozyklus, hervorgerufen wird.

Deshalb wird angenommen, dass der in den CV-Messungen beobachtete Redox-Peak durch das Kobalt-Ion des CoTMPP verursacht wird. Die Potenzialverschiebung könnte durch die unterschiedliche Elektrolyt-Konzentration und den eingesetzten Kohlenstoffträger ausgelöst sein. In jedem Fall ist der

beobachtete Redox-Peak charakteristisch für das auf „Black Pearls“ unter diesen experimentellen Bedingungen imprägnierte CoTMPP.

Im Gegensatz zu dem reinen Kohlenstoffträger zeigt das imprägnierte Material eine Ladecharakteristik, die aus zwei Kinetiken besteht. Vermutlich wird die organische CoTMPP-Schicht durch einen wesentlich höheren Widerstand aufgeladen als die gut leitende Kohlenstoffoberfläche.

Für pyrolysiertes CoTMPP auf „Black Pearls“ wurde aus den CV-Messungen eine Kapazität von 5,6 F/g bei 0,55 V(NHE) bestimmt. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von der Kapazität der reinen „Black Pearls“ (70 F/g). Das weist auf die Bildung einer nichtleitenden Schicht auf der Kohlenstoffoberfläche und die dadurch verminderte Oberfläche durch versiegelte Poren des Trägermaterials hin.

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden RDE-Messungen in O₂ gesättigtem Elektrolyt von unbehandelten CoTMPP/BP durchgeführt. In Abbildung 4-3 sind die ermittelten Tafel-Plots dargestellt.

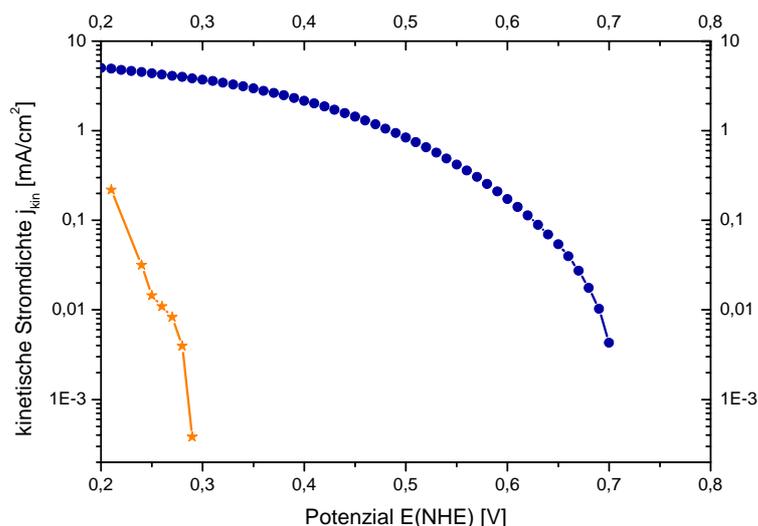


Abbildung 4-3. Tafel-Plots von Black Pearls (orangefarbene Sterne) und geträgertem CoTMPP (blaue Kreise) in O₂ gesättigter 0,5 M H₂SO₄ (25 µg Elektrodenbeladung)

Das Material weist eine geringe kinetische Stromdichte (0,004 mA/cm² bei 0,7 V(NHE)) auf. Um abzusichern, dass die katalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion von dem CoTMPP herrührt, wurde zum Vergleich eine Elektrode mit „Black Pearls“ gemessen. Die Untersuchung der elektrochemischen Aktivität des reinen Kohlenstoffträgers (Abb. 4-3) lässt keine nennenswerten kinetischen Stromdichten für „Black Pearls“ erkennen. Das unterstreicht die katalytische Wirksamkeit der Chelat-Zentren bei der Sauerstoffreduktion.

4.1.2 Elektrochemische Untersuchungen an pyrolysierten geträgerten CoTMPP/BP

Im Gegensatz zu dem vorher besprochenen Precursor (unbehandelte CoTMPP/BP) zeigt das CV-Diagramm (Abb. 4-4) der geträgerten pyrolysierten CoTMPP/BP höhere kapazitive Ströme ohne Redox-Peaks bei 0,34 V(NHE).

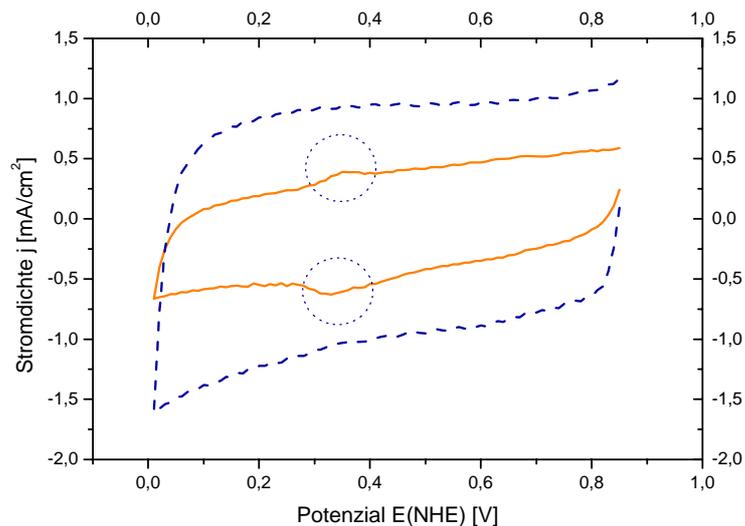


Abbildung 4-4. CV-Diagramm von unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) (orange durchgezogen) und bei 750 °C pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) (blau gestrichelt) in N₂ gespülter 0,5 M H₂SO₄ mit 3 V/min (25 µg Elektrodenbeladung, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min)

Das Fehlen dieser Peaks deutet darauf hin, dass kein CoTMPP an der Elektrolyt-Grenzfläche vorhanden ist. In den später besprochenen strukturellen Untersuchungen (Kapitel 4.1.3) belegen XRD-Messungen, dass im Volumen der Probe kein CoTMPP mehr nachgewiesen werden kann. Gegenüber dem Precursor weist das CV-Diagramm der pyrolysierten CoTMPP/BP die typische Charakteristik wie bei „Black Pearls“ auf (Abb. 4-2), die durch Auf- und Entladen der Kohlenstoffoberfläche verursacht wird. Mit höheren Überspannungen ab 0,4 V(NHE) ist dem kapazitiven Strom ein Reduktionsstrom überlagert. Offensichtlich konnte restlicher Sauerstoff in der Spülung des Elektrolyten mit Stickstoff nicht vollständig entfernt werden, so dass Sauerstoff reduziert wird.

Die nur unvollständige Pyrolyse des Porphyrins ist wesentlich, um katalytisch effiziente Zentren zu bilden. Dies widerspiegelt sich in der unterschiedlichen elektrochemischen Aktivität des Precursors (unbehandelte CoTMPP/BP) und des bei 750 °C pyrolysierten CoTMPP/BP-Katalysators (Abb. 4-5).

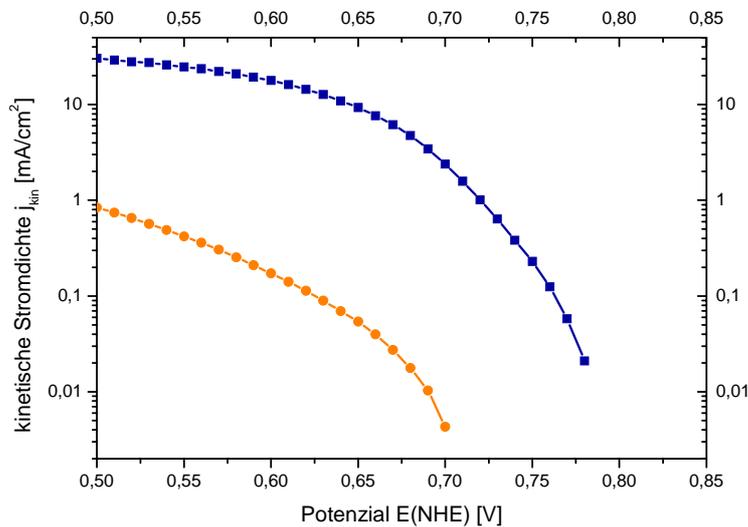


Abbildung 4-5. Tafel-Plots von unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) (orangefarbene Kreise) und bei 750 °C pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) (blaue Quadrate) in O_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 (25 μg Elektrodenbeladung)

Die Verbesserung der elektrochemischen Aktivität durch die Pyrolyse ist offensichtlich. Es wird eine Stromdichte von 2,38 mA/cm^2 bei 0,7 V(NHE) erreicht. Obwohl die unpyrolysierten Chelate nach den MO-Berechnungen von Alt et al. [65] eine „side on“-Anbindung des Sauerstoffs bewerkstelligen und eine direkte Sauerstoffreduktion zu Wasser realisieren können, beobachtet man erst dann eine hohe elektrochemische Aktivität, wenn die CoN_4 -Zentren durch Pyrolyse in eine Kohlenstoffmatrix integriert werden. RRDE-Messungen belegen, dass pyrolysierte CoTMPP/BP eine dominierende Reaktion von Sauerstoff zu Wasser hervorrufen, während der Precursor zur Wasserstoffperoxid-Bildung beiträgt.

In Abbildung 4-6 sind die berechneten prozentualen H_2O_2 -Anteile aus der Sauerstoffreduktion über dem Potenzial aufgetragen.

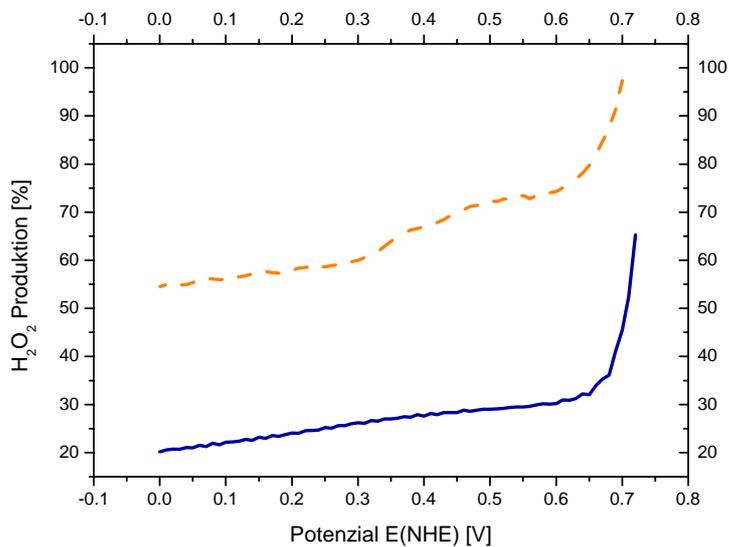


Abbildung 4-6. Berechnete H_2O_2 Produktion als Funktion des Potenzials aus RRDE-Messungen von unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) (orange gestrichelt) und bei 750 °C pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) (blau durchgezogen) in O_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 (5 μg Elektrodenbeladung)

Im Bereich zwischen 0,7 und 0,6 V(NHE) sind die berechneten Kurven durch einen steilen Abfall charakterisiert. Das resultiert aber vorwiegend aus der Tatsache, dass der zur Berechnung gemessene Scheibenstrom von den beginnenden anodischen Strömen (Kohlenstoffoxidation) überlagert ist. Deshalb werden scheinbar zu kleine kathodische Ströme gemessen. Der Scheibenstrom fließt in die Berechnung zur H_2O_2 -Produktion als Divisor ein, so dass zu hohe Werte berechnet werden.

Im diffusionslimitierenden Bereich (zwischen 0,6 V und 0 V(NHE)) ist der Scheibenstrom nahezu konstant und kann zur Bestimmung der H_2O_2 -Produktion herangezogen werden.

Der Precursor generiert ca. 74 bis 55 % H_2O_2 im Bereich zwischen 0,6 und 0 V(NHE). Im Gegensatz dazu weist die pyrolysierte Probe in diesem Bereich eine geringere H_2O_2 -Produktion auf (30 bis 20 %).

Als Folge der vollständigen Umwandlung der nicht leitenden CoTMPP-Schicht in ein leitendes Material im Pyrolyseprozess steigt die Kapazität von 5,6 F/g (Precursor) auf 20 F/g bei 0,55 V(NHE) an. Dennoch ist dieser Wert gering im Vergleich mit der Kapazität von reinen Black Pearls (70 F/g). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Pyrolyseprodukt des CoTMPP das innere Porensystem des Kohlenstoffträgers teilweise versiegelt. Das bestätigt sich durch Gassorptionsmessungen. „Black Pearls“ weisen eine spezifische Oberfläche von ca. 1475 m^2/g auf. Wird auf dem Kohlenstoffträger eine dünne CoTMPP-Schicht (ca. 1,2 wt-% Co) abgeschieden und pyrolysiert, so sinkt die spezifische Ober-

fläche auf ca. 1097 m²/g. Die Versiegelung der hochporösen Trägeroberfläche deutet auf die Bildung einer massiven, unporösen Katalysatorschicht hin. In einer REM-Aufnahme (Abb. 4-7) des pyrolysierten reinen CoTMPP ist dies nachvollziehbar. Die Pyrolyse von CoTMPP (ohne Kohlenstoffträger) führt zu massiven, glassartigen Partikeln mit einer Größe von ca. 200 bis 500 µm.

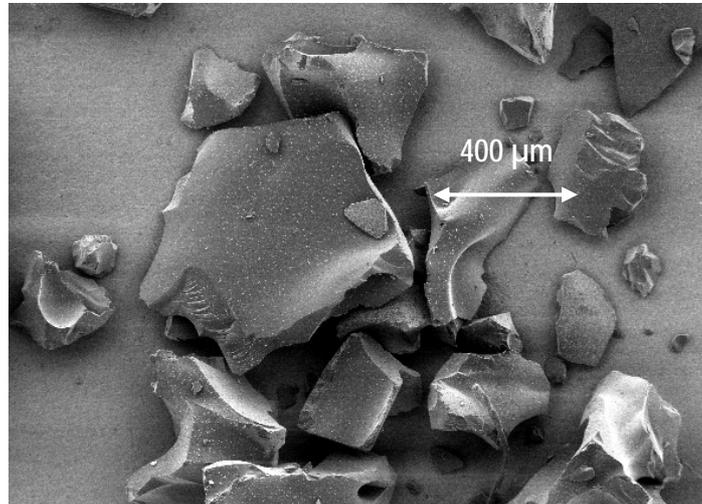


Abbildung 4-7. REM-Aufnahme von pyrolysiertem CoTMPP (ohne Kohlenstoffträger) (5 kV, 98fache Vergrößerung)

Um eine hohe elektrochemische Oberfläche für die Sauerstoffreduktion zu gewährleisten, ist es deshalb notwendig, vor der Pyrolyse CoTMPP als dünnen Film auf einen Kohlenstoffträger abzuscheiden. Der Vergleich der Tafel-Plots (Abb. 4-8) zwischen Kohlenstoffträger-freiem und geträgertem CoTMPP verdeutlicht, dass die Morphologie des Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Effizienz des Katalysators ausübt.

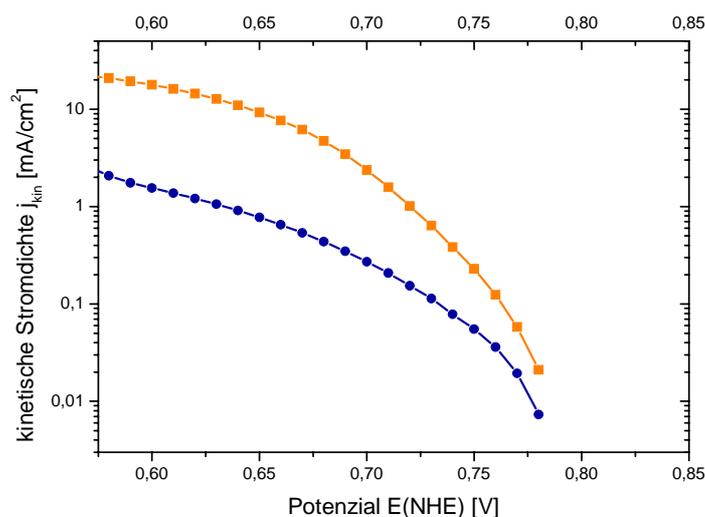


Abbildung 4-8. Tafel-Plots von geträgertem pyrolysiertem CoTMPP (CoTMPP/BP – 1,2 wt-% Co) (orangefarbene Quadrate) und Kohlenstoffträger-freiem pyrolysiertem CoTMPP (ca. 8 wt-% Co) (blaue Kreise) in O₂ gesättigter 0,5 M H₂SO₄ (25 µg Elektrodenbeladung)

Das reine Pyrolyseprodukt von CoTMPP zeigt in RDE-Messungen eine achtfach geringere elektrochemische Aktivität als das geträgerte pyrolysierte CoTMPP. Pyrolysiertes CoTMPP weist eine kinetische Stromdichte von $0,3 \text{ mA/cm}^2$ bei $0,7 \text{ V(NHE)}$ auf, die Tafelsteigung beträgt 75 mV/dec . Während das geträgerte CoTMPP eine spezifische Oberfläche von ca. $1097 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt, wird für das pyrolysierte CoTMPP eine achtfach geringere spezifische Oberfläche von ca. $153 \text{ m}^2/\text{g}$ gefunden. Allerdings dominiert bei der spezifischen Oberfläche des geträgerten Materials die Charakteristik der „Black Pearls“, die aus einem hohen Anteil von Mikroporen besteht. Letztere tragen jedoch nicht zur Sauerstoffreduktion bei, weil diese für das Porphyrin bei der Imprägnation nicht zugänglich sind. In dem vorgestellten Experiment der beiden CoTMPP-basierten Katalysatoren mit unterschiedlichen Morphologien liegt eine direkte Proportionalität zwischen kinetischer Stromdichte und spezifischer Oberfläche vor. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Aufgabe für das Katalysatordesign, die elektrochemisch zugängliche Oberfläche zu erhöhen, um eine hohe katalytische Aktivität zu erhalten.

Für eine Erhöhung der Zentrendichte wurde im Reaktionsansatz die Konzentration von CoTMPP erhöht [91]. Es wurden Ansätze von CoTMPP/BP mit 1 bis 5 wt-% Kobalt präpariert und charakterisiert. Interessanterweise sinkt die elektrochemische Aktivität mit steigender Beladung von CoTMPP im Reaktionsansatz (Abb. 4-9).

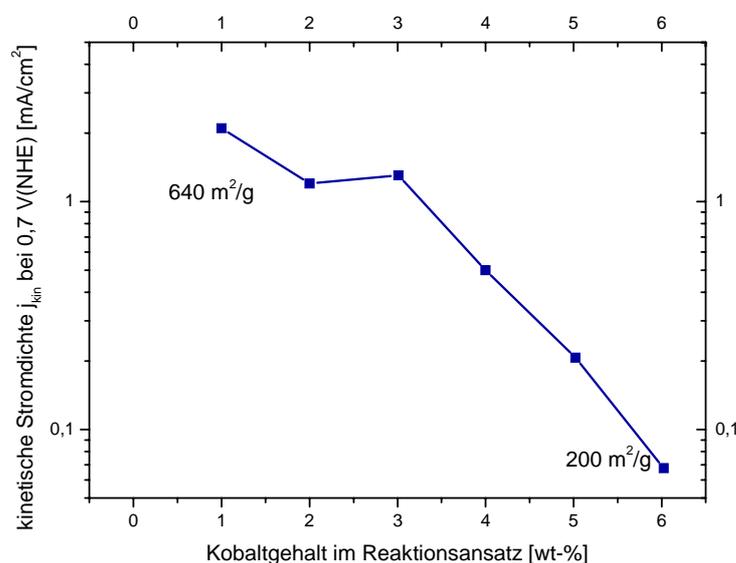


Abbildung 4-9. Kinetische Stromdichten bei $0,7 \text{ V(NHE)}$ von pyrolysierten CoTMPP/BP bei unterschiedlichen Kobaltgehalten im Reaktionsansatz

REM-Aufnahmen sowie Partikelgrößen- und Gassorptionsmessungen deuten auf den Grund dieses Phänomens hin. Die spezifische Oberfläche sinkt mit der erhöhten Beladung von 1 auf 6 wt-% Kobalt von 600 auf $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

In Abbildung 4-10 sind die Partikelgrößenverteilungen von Katalysatoren mit 1 und 5 wt-% Kobalt verglichen.

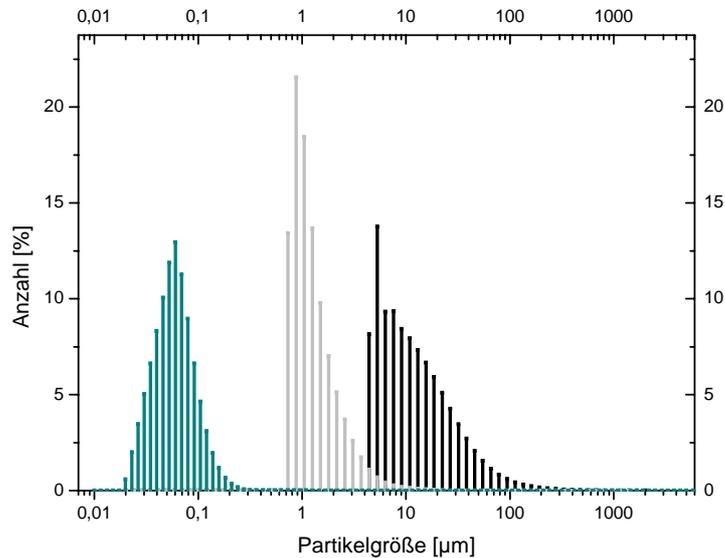


Abbildung 4-10. Partikelgrößenverteilung von „Black Pearls“ (von Carbot) (cyan), pyrolysierten CoTMPP/BP mit 1,2 wt-% Co (grau) und pyrolysierten CoTMPP/BP mit 5 wt-% Co (schwarz)

In Abbildung 4-10 sind zunächst „Black Pearls“ gezeigt, für die eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 60 nm gemessen wurde. Der Hersteller „Carbot“ [78] gibt aber eine Partikelgröße von ca. 25 nm an. Offensichtlich werden durch die van-der-Waals-Anziehung Aggregate aus zwei bis drei Primärpartikeln „Black Pearls“ gebildet. Nanopartikel neigen aufgrund ihrer Größe leicht dazu, sich anzuziehen. Die pyrolysierten CoTMPP/BP mit ca. 1,2 wt-% Co weisen eine mittlere Partikelgröße von ca. 0,87 µm auf. In diesem Fall existieren die Primärpartikel der „Black Pearls“ nicht mehr vereinzelt, sondern in einem stark haftenden Aggregationsverband. Ca. 35 „Black Pearls“ Primärpartikel bilden das 0,87 µm große Teilchen. Die bei 390 °C beginnende Schmelze des CoTMPP in der Pyrolyse des Reaktionsgemisches führt zur Bildung eines flüssigen CoTMPP-Films, der die ursprünglich vereinzelt „Black Pearls“ bindet. Die anschließende Zersetzung des CoTMPP führt schließlich zum Versintern der „Black Pearls“. Die Aggregation wird noch gravierender, wenn die Konzentration von CoTMPP im Reaktionsansatz erhöht wird (5 wt-% Co). Der Katalysator besteht aus Teilchen mit einer Größe von ca. 10 µm. Offensichtlich hat sich ein derart massives Produkt gebildet, indem ca. 286 Primärpartikel „Black Pearls“ miteinander verwachsen sind.

REM-Aufnahmen bestätigen die These, dass die 60 nm großen „Black Pearls“-Teilchen nach der Pyrolyse mit CoTMPP zu großen Aggregaten angewachsen sind (Abb. 4-11).

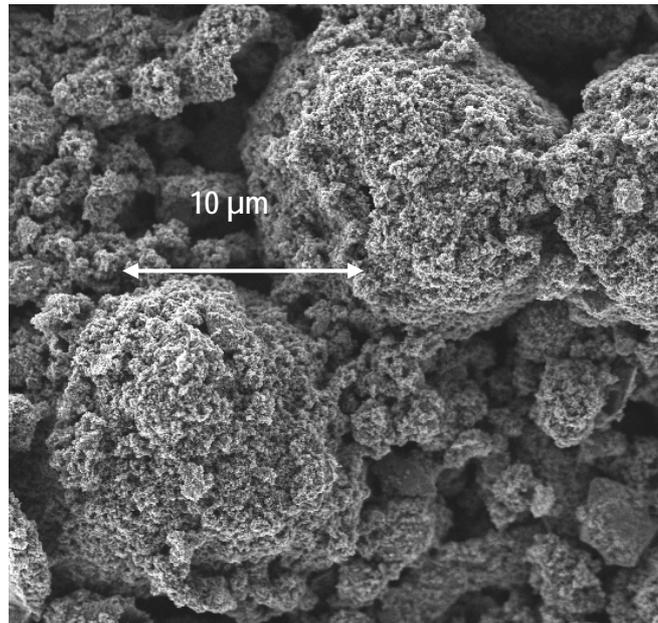


Abbildung 4-11. REM-Aufnahme von CoTMPP/BP (5 wt-% Co) (5.000fache Vergrößerung, 2 kV)

In dieser Versuchreihe wird deutlich, dass die in der Pyrolyse in situ gebildete Kohlenstoffmatrix aus CoTMPP in enger Beziehung zur Effizienz der katalytischen Zentren steht. Neben dem angesprochenen Morphologie-Problem stellt sich für das Katalysatordesign außerdem die Aufgabe, eine Ankopplung der molekular integrierten Zentren so zu gestalten, dass ein hinreichend effektiver Elektronentransfer von der Kohlenstoffmatrix zu den Zentren stattfinden kann. Das ist für das Design von Elektrokatalysatoren neuartig im Gegensatz zur Entwicklung von geträgerten Metallpartikel-Katalysatoren.

Deshalb ist eine Untersuchung der Struktur des pyrolysierten CoTMPP notwendig, um die Wirkungsmechanismen der Zentren mit der Kohlenstoffmatrix aufzuklären. Außerdem stellt eine solche Untersuchung die Basis dar, um alternative Verfahren zur Pyrolyse zu entwickeln, in denen diese Parameter gezielt eingestellt werden sollen.

4.1.3 Strukturelle Charakterisierung von pyrolysiertem CoTMPP

Zur Analyse des pyrolysierten geträgerten CoTMPP/BP-Katalysators wurden die Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie herangezogen.

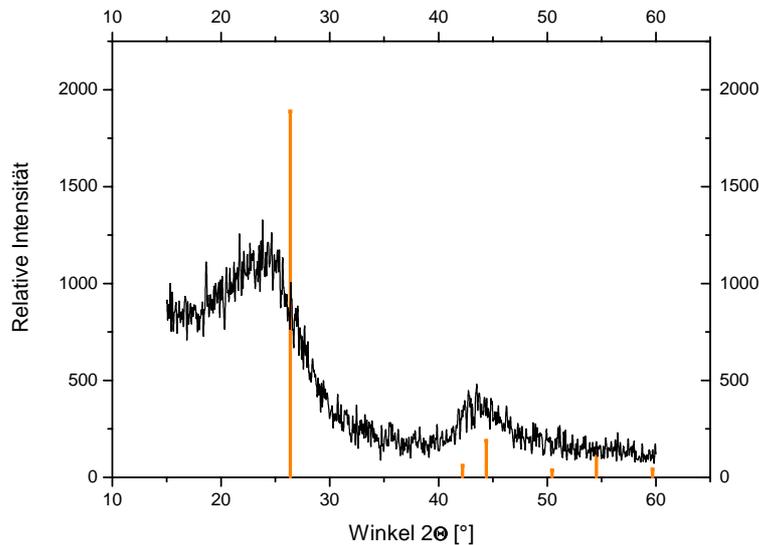


Abbildung 4-12. Röntgen-Diffraktogramm von pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-%Co, 2 h 450 °C 1 h 750 °C in N₂) (Verwendung eines Kohlenstoffträgers) mit dem Signalmuster von Graphit (41-1487, (orange))

Das Röntgen-Diffraktogramm (Abb. 4-12) wird durch zwei breite Strukturen bei $2\theta = 26,3^\circ$ und $44,4^\circ$ bestimmt, die kleinen Graphit-Nanokristalliten mit einem aufgeweiteten Netzebenenabstand zuzuordnen sind. Da die Halbwertsbreiten mit den Partikelgrößen kohärent streuender Teilchen über die Scherrer-Gleichung korreliert sind, ergibt sich aus Abbildung 4-12 eine Kristallitgröße von 1,5 nm.

Es werden keine zusätzlichen kristallinen Phasen beobachtet. Der Gehalt an Kobalt in der Probe beträgt 1,2 wt-% Co. Wenn bei diesen geringen Konzentrationen Kobalt-Phasen entstehen würden, so würden deren Beugungsmuster unter der Nachweisgrenze sein. Im Wesentlichen dominiert im Röntgen-Diffraktogramm die Charakteristik des Kohlenstoffträgers „Black Pearls“ (vgl. Kapitel 2.2.4).

Um die molekulare Struktur der Graphen-Ebenen zu analysieren, wurden Raman-spektroskopische Untersuchungen herangezogen. In dem folgenden Raman-Spektrum (Abb. 4-13) der pyrolysierten CoTMPP/BP werden die D- und G-Banden von Graphen-Ebenen und eine breite Bande zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff gefunden.

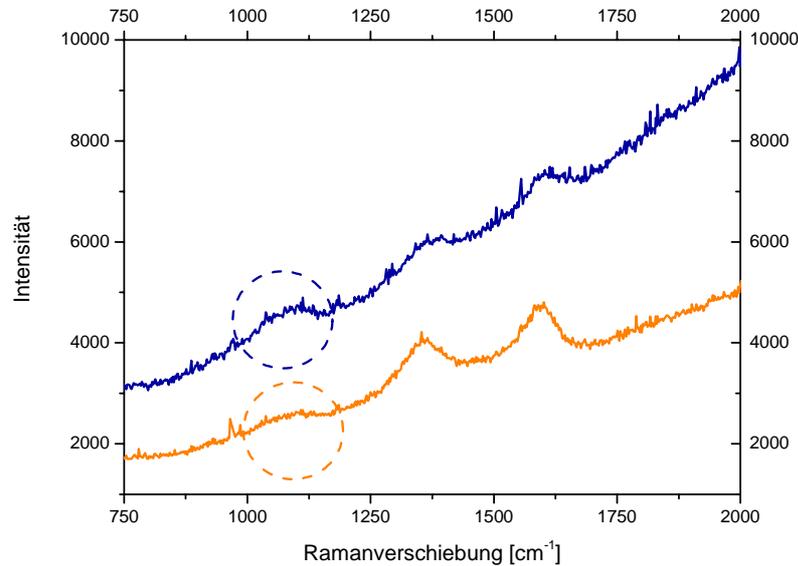


Abbildung 4-13. Raman-Spektren von pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2wt-% Co, Verwendung eines Kohlenstoffträgers) (blau) und Black Pearls (orange) (eingekreist: sp^2 -hybridisiert gebundener Kohlenstoff)

Diese Banden werden auch an dem Kohlenstoffträger „Black Pearls“ gemessen, jedoch ist hier das Verhältnis zwischen der sp^2 -C-Bande und den D- und G-Peaks kleiner als bei der pyrolysierten CoTMPP/BP-Probe. Offensichtlich wird durch die Pyrolyse ein Kohlenstoff gebildet, der ein verändertes Raman-Spektrum aufweist.

Allerdings ist eine Analyse der aus der Pyrolyse von CoTMPP gebildeten Kohlenstoffschicht in den Raman- und XRD-Messungen kaum möglich, da die Banden des Kohlenstoffträgers zu stark dominieren. Zusätzlich stören Streueffekte der „Black Pearls“-Partikel die Messung durch einen Anstieg der Basislinie.

Um die auf dem Kohlenstoffträger katalytisch aktive Schicht zu untersuchen, wird deshalb im Folgenden pyrolysiertes CoTMPP ohne Kohlenstoffträger strukturell analysiert.

Im Diffraktogramm (Abb. 4-14) des pyrolysierten reinen CoTMPP treten Signale von Graphit und metallischem Kobalt sowie Kobaltoxid auf.

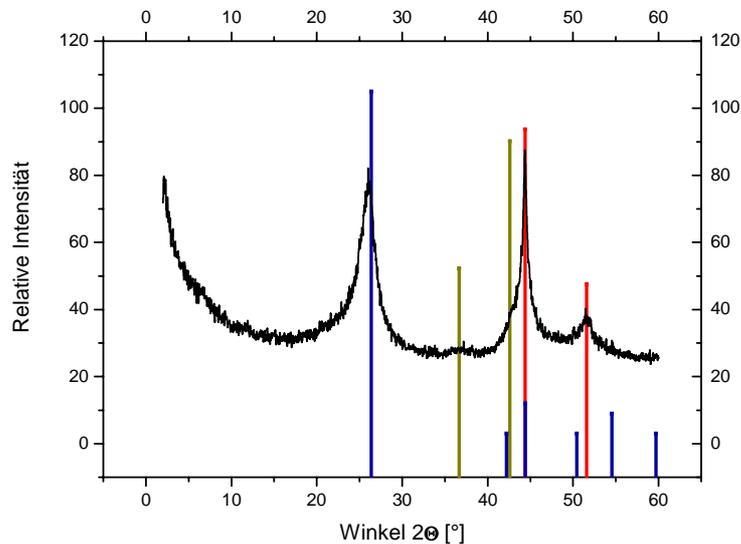


Abbildung 4-14. Röntgen-Diffraktogramm von pyrolysiertem CoTMPP (700 °C in N₂) als Strichmuster (Graphit (41-1487, blau), Kobaltoxid (01-1227, dunkelgelb) und Kobalt (01-1255, rot))

Die im pyrolysierten CoTMPP enthaltenen Graphit-Kristalle weisen lediglich den 002-Reflex auf, dagegen fehlen die Reflexe 100, 101, 102, 004 und 103. Nach der Scherrer-Gleichung wird für die Graphit-Nanokristallite eine Teilchengröße von ca. 4,18 nm berechnet. Der ausgeprägte 002-Reflex und die fehlenden anderen Reflexe eines Graphit-Kristalls deuten darauf hin, dass lediglich die 001-Netzebenenschar eine perfekte Kristallstruktur bildet. Eine Ordnung in vertikaler Richtung liegt nicht vor. Das Auftreten der metallischen Kobaltphase und des Kobaltoxids weist aber auch darauf hin, dass während der Pyrolyse Zentren zerstört werden. Die zerstörten Porphyrine tragen als Kohlenstoffdonator zur Bildung der Kohlenstoffmatrix bei.

Im Raman-Spektrum (Abb. 4-15) des pyrolysierten CoTMPP (ohne Kohlenstoffträger) sind die typischen Raman-aktiven Banden des CoTMPP nicht auffindbar (vgl. mit Abb. 4-19).

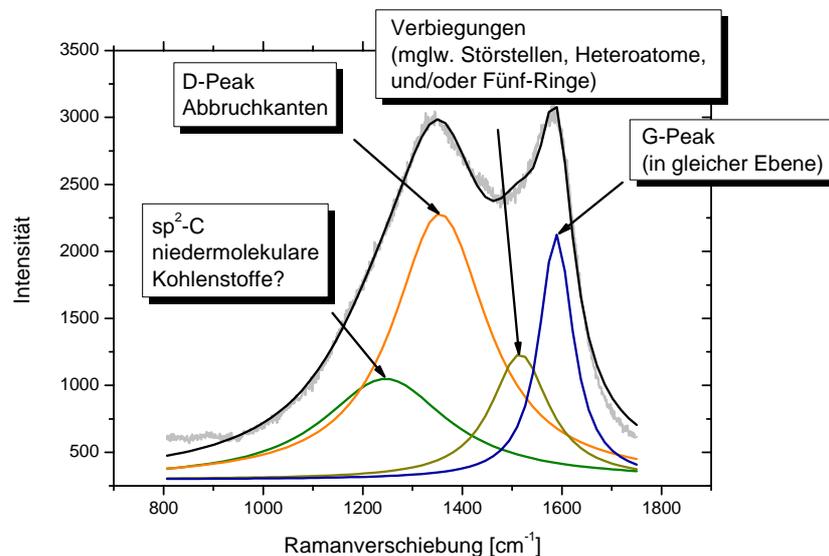


Abbildung 4-15. Raman-Spektrum von pyrolysiertem CoTMPP (300K/h, 2 h 450 °C, 1 h 750 °C in N₂) (sp²-hybridisierter Kohlenstoff bei ca. 1230 cm⁻¹ (grün); D-Peak bei ca. 1350 cm⁻¹ (orange); Peak bei ca. 1510 cm⁻¹ (dunkelgelb) und G-Peak bei ca. 1590 cm⁻¹ (blau))

Dafür weist das Spektrum die G- (1590 cm⁻¹) und D-Peaks (1350 cm⁻¹) einer Graphen-Schicht sowie in einem breiten Peak sp²-hybridisierten gebundenen Kohlenstoff (1230 cm⁻¹) auf. Nach der empirischen Formel von Tuinstra und Koenig [38] wird die horizontale Ausdehnung der Graphenebene aus dem Verhältnis der Intensitäten der G- und D-Peaks zu 4,4 nm berechnet.

Weiterhin wird ein vierter Peak bei 1510 cm⁻¹ eluiert, der charakteristischerweise in den Raman-Spektren der Schwarzen Kohlenstoffe gefunden wird. Wie im Kapitel 2.2.4 bereits geschlossen wurde, handelt es sich hierbei um eine Raman-Bande, die durch Störstellen (Heteroatome) bzw. eingebaute Fünfringe in der Graphen-Ebene verursacht wird. Das Pyrolyse-Produkt des CoTMPP enthält offensichtlich Graphen-Ebenen, die durch Störstellen imperfekt und verbogen sind.

Störstellen für die Graphen-Schichten könnten auch die eingebetteten katalytischen Zentren selbst sein. Schmithals [15] bestätigt diese These in seinen Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Analysen (EXAFS), indem er nachwies, dass die Nachbarn des Kobalt-Ions ähnliche Abstände wie im ursprünglichen Molekül aufweisen. Die Chelat Umgebung bleibt offensichtlich als Bruchstück (CoN₂ und/oder CoN₄) erhalten und wird in die Kohlenstoffmatrix integriert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-16 zusammengefasst schematisch dargestellt.

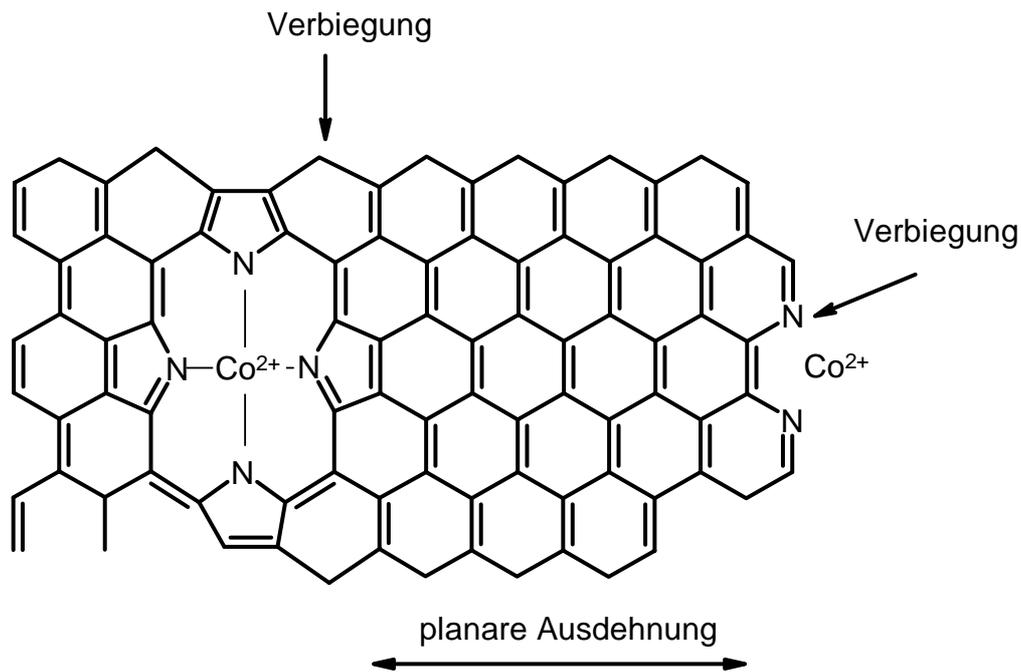


Abbildung 4-16. Modell einer möglichen Struktur der gebildeten Kohlenstoffmatrix aus der Pyrolyse von CoTMPP

Bei der Pyrolyse von CoTMPP entstehen Kohlenstoffpartikel mit unsystematisch geordneten Graphen-Ebenen. Innerhalb der Graphen-Ebenen treten offensichtlich 4,4 nm lange planare Bezirke auf, in denen Sechsringe zu einer perfekten Netzebene aneinander kondensiert sind. Pyrrol-Ringe, Heteroatome oder katalytische Zentren verursachen eine Wölbung bzw. Verbiegung der Ebene und begrenzen die Planarität.

4.1.4 Prozesse während der Pyrolyse von CoTMPP

Die durch die Pyrolyse des CoTMPP verbesserte elektrochemische Aktivität des Katalysators wirft die Frage auf, welche Prozesse und strukturellen Änderungen des ursprünglichen organometallischen Komplexes zu dem hoch aktiven Material führen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden deshalb detaillierte Untersuchungen zum Pyrolyseprozess des CoTMPP und des entstandenen Produkts durchgeführt, die im Folgenden dargestellt werden sollen.

In eigenen vorangegangenen thermogravimetrischen Untersuchungen [16] wurde die Pyrolyse von CoTMPP wie folgt beschrieben (siehe Abb. 4-17): Dabei ist die Zersetzung des Moleküls durch zwei Abbaustufen charakterisiert. Die erste Stufe bei ca. 400 °C tritt nach dem Schmelzen des CoTMPP auf. Mit Hilfe eines Massenspektrometers (MS) wurden die gasförmigen Abbauprodukte detektiert (Abb. 4-17).

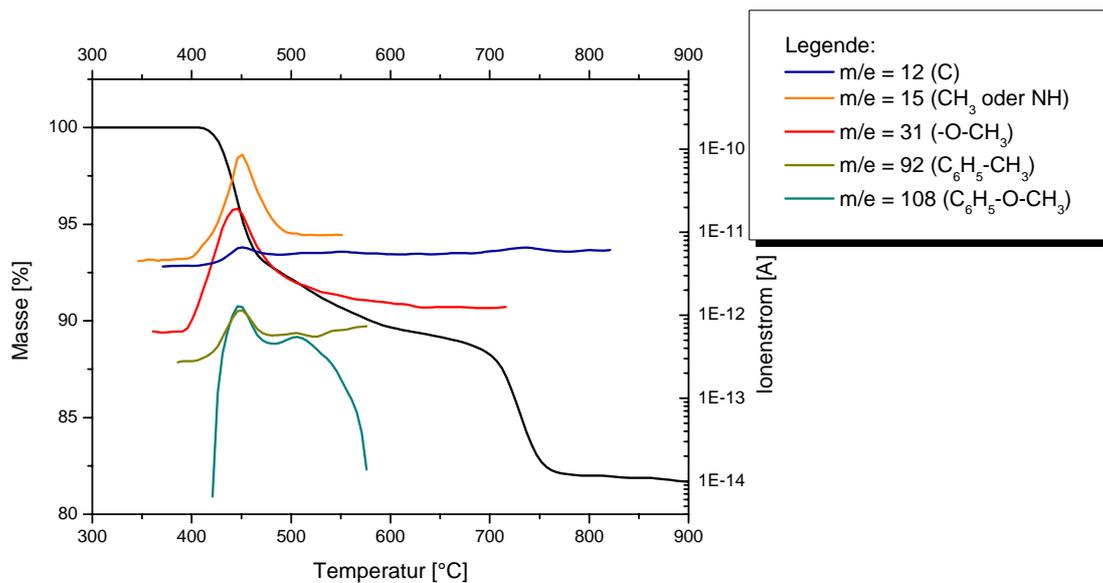


Abbildung 4-17. TG-MS-Messung von CoTMPP in strömender Argon-Atmosphäre (200 ml/min, Aufheizrate 10 K/min)

In der ersten Stufe werden die Methoxyphenyl-Substituenten abgebaut. Die Intensität der Signale nimmt bis 600 °C ab. Bei der zweiten Abbaustufe, beginnend bei 700 °C, wird nur ein schwaches MS-Signal der Masse 12 m/e (C) gemessen. Die prägnante Abbaustufe weist auf einen definierten Abbauschritt hin, der sich jedoch im MS nicht nachvollziehen lässt. Auch Scherson et al. [11] fanden eine zweite Zersetzungsstufe bei 680 °C, die ohne Signale im Massenspektrometer auftrat.

Durch Wärmekalorimetrie-Untersuchungen [16] werden die Ergebnisse aus den thermogravimetrischen Untersuchungen gestützt (Abb. 4-18).

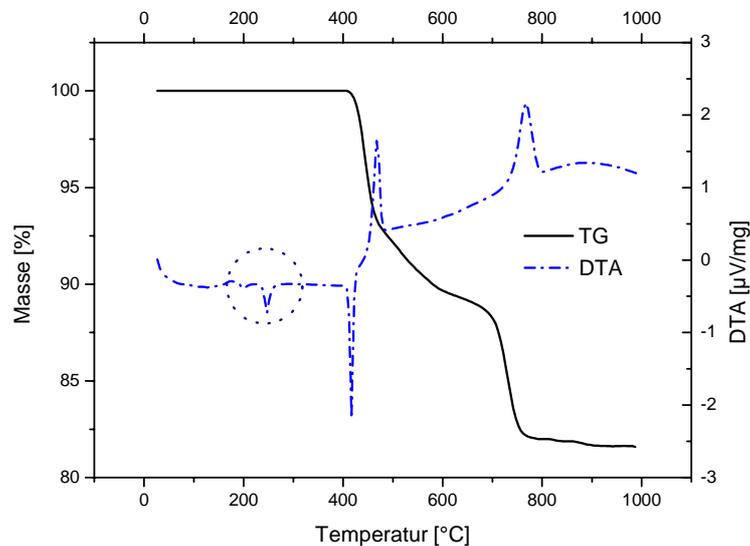


Abbildung 4-18. Experimentell bestimmte TG- (schwarz durchgezogen) und DSC-Kurve (blau gestrichelt) von CoTMPP in strömender Argon-Atmosphäre (130 ml/min) (Aufheizrate 10 K/min)

Die beiden Zersetzungsstufen werden als exotherme Reaktionen charakterisiert. Die erste Stufe beginnt bei 397 °C und hat ihr Maximum bei 467 °C. Die zweite Stufe, die ohne charakteristische Massensignale in der TG-MS gefunden wurde, tritt mit einer prägnanten Reaktion auf, die bei 692 °C beginnt und ihr Maximum bei 767 °C aufweist.

Weiterhin werden zwei endotherme Reaktionen mit einem Maximum bei ca. 247 °C und 417 °C beobachtet (Abb. 4-18). Durch gekoppelte XRD-Untersuchungen wurde festgestellt, dass es sich bei der Reaktion bei ca. 247 °C um einen Fest-Fest-Phasenübergang handelt. Die zweite endotherme Reaktion beginnt bei 397 °C und erreicht ihr Maximum bei 417 °C. Bei ca. 427 °C schließt sich die exotherme erste Zersetzung an. Durch mikroskopische Beobachtung konnte festgestellt werden, dass es sich hierbei um den Schmelzprozess handelt.

Zur weiteren Untersuchung des Pyrolyseprozesses wurde CoTMPP in verschiedenen Pyrolyse-Graden ($400\text{ °C} < T < 900\text{ °C}$) Raman-spektroskopisch untersucht. In den Abbildungen 4-19 und 4-20 sind die Raman-Spektren dieser Zwischenstadien gezeigt. In Abbildung 4-19 wird das Raman-Spektrum des ursprünglichen Komplex-Moleküls CoTMPP mit dem getemperten CoTMPP (400 °C) verglichen.

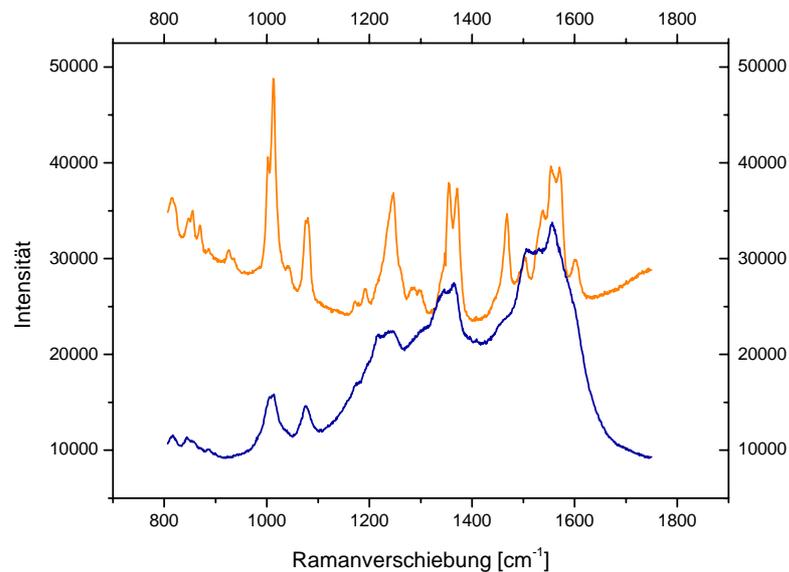


Abbildung 4-19. Raman-Spektrum von unbehandeltem CoTMPP (orange) und bis 400 °C in N_2 -Atmosphäre pyrolysiertem CoTMPP (blau)

Aus den Arbeiten von Holze [92] und Stelter [84] lassen sich die beobachteten Banden folgendermaßen zuordnen: die asymmetrische Deformationsschwingung des Pyrrols bei 870 cm^{-1} , die asymmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung bei 1012 cm^{-1} , die asymmetrische C-H-Deformation bei 1080 cm^{-1} , die Methoxy-Phenyl-Bande bei 1191 cm^{-1} , die Methoxy- und Phenyl-Bande als Substituent bei 1247 cm^{-1} , sehr schwach die C-Phenyl-Banden bei 1287 und 1298 cm^{-1} , (in der Ebene) C-C-Schwingung und C-H-Deformation bei 1354 cm^{-1} , die symmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung und C-N-Schwingung bei 1371 cm^{-1} , C-C-Schwingung bei 1469 cm^{-1} , asymmetrische C-C-Schwingung bei 1501 cm^{-1} und die in der Ebene schwingende C-C-Schwingung bei 1537 cm^{-1} und 1556 cm^{-1} , sowie eine Bande des Phenyls bei 1600 cm^{-1} . Weiterhin treten zusätzliche, schwache, aber nicht zuordenbare Banden bei 856 , 870 und 925 cm^{-1} auf. Diese werden offensichtlich durch Verunreinigungen des ACROS Produktes verursacht, das eine Reinheit von ca. 94 % aufweist.

CoTMPP, das bis 400 °C getempert wurde, weist Raman-Banden des CoTMPP-Moleküls auf. So findet man die asymmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung (1009 cm^{-1}), asymmetrische C-H-Deformationen (1075 cm^{-1}), die Methoxy- und Phenyl-Bande als Substituent bei 1247 cm^{-1} , sehr schwach die C-Phenyl-Bande (1297 cm^{-1}), (in der Ebene) C-C-Schwingung und C-H-Deformation (1345 cm^{-1}), die

symmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung und C-N-Schwingung (1365 cm^{-1}), asymmetrische C-C-Schwingung (1509 cm^{-1}) und die in der Ebene schwingende C-C-Schwingung bei 1537 cm^{-1} und 1556 cm^{-1} . Allerdings sind die Peakintensitäten verändert und zuvor scharfe Peaks nicht mehr getrennt. Offensichtlich wirken sich die durch DSC-Messungen (Abb. 4-18) untersuchten endothermen Reaktionen aus. Der bei ca. 250 °C gefundene Fest-Fest-Phasenübergang verändert den Kristallverband der Moleküle, so dass die Peaks des CoTMPP im Raman-Spektrum mit veränderten Intensitäten auftreten. Ein weiterer Grund könnte die bei 390 °C beginnende Schmelze sein, weil im Schmelzprozess die intermolekularen Wechselwirkungen herabgesetzt werden. Dies könnte die Schwingungen der Substituenten und des Pyrrol-Rings beeinflussen.

Bereits bei 450 °C weist im Vergleich mit den Raman-Spektren der Schwarzen Kohlenstoffe (Abb. 2-11 aus Kapitel 2.2.4) das Raman-Spektrum der getemperten CoTMPP-Probe die Charakteristik eines Schwarzen Kohlenstoffs mit dem D- (1350 cm^{-1}) und G-Peak (1590 cm^{-1}) einer Graphen-Ebene auf (Abb. 4-20).

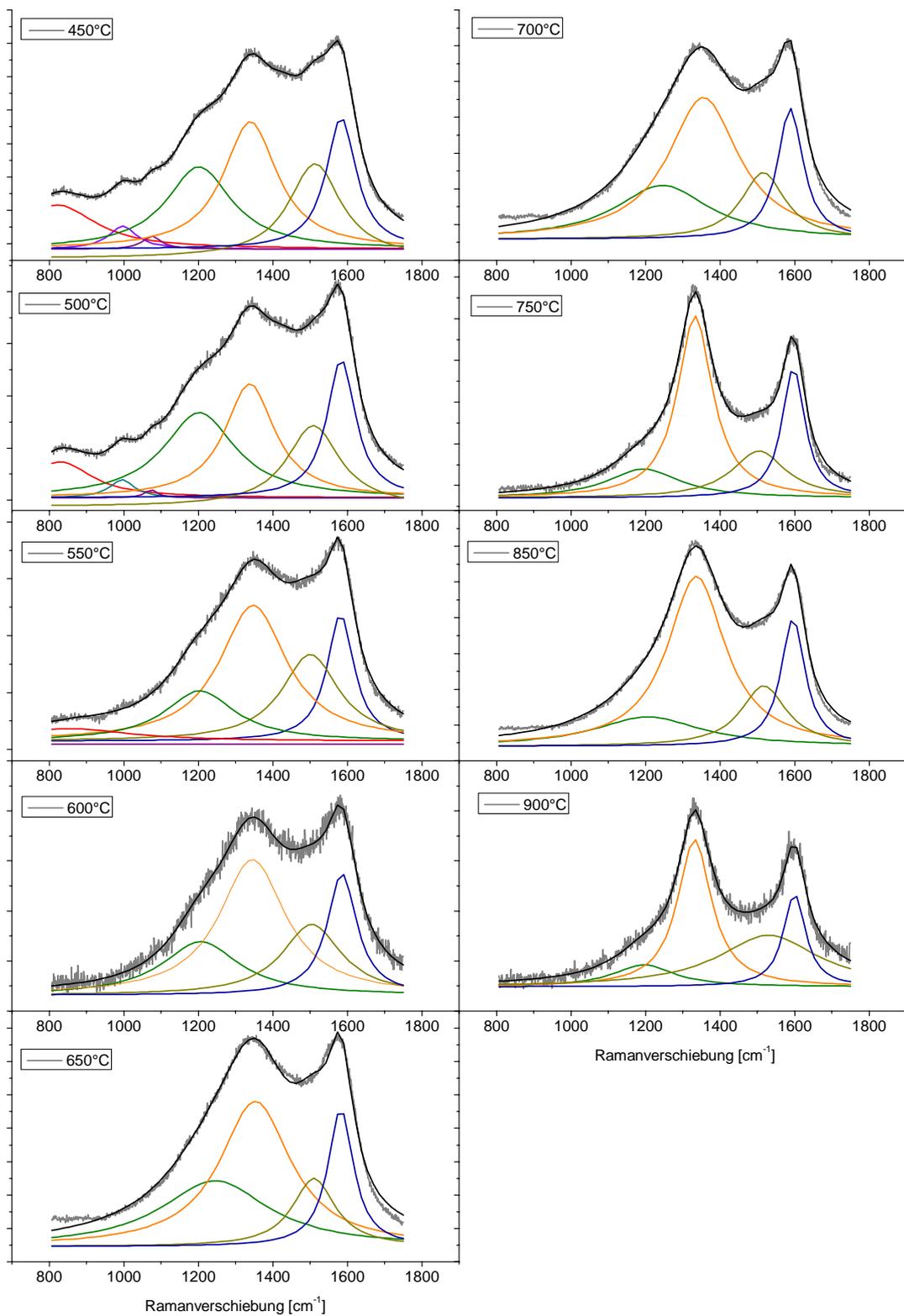


Abbildung 4-20. Raman-Spektren verschiedener Pyrolyse-Grade von CoTMPP

Aus TG-MS-Messungen ist bekannt, dass die Zersetzung bzw. Polymerisation des CoTMPP mit maximaler Reaktionsrate bei 450 °C stattfindet. Im Spektrum treten zusätzlich die Banden 1000 und 1072 cm^{-1} auf. Die Banden bei 1000 und 1072 cm^{-1} rühren aus noch vorhandenen Pyrrol-Ringschwingungen des CoTMPP-Moleküls. In der Probe mit einer Pyrolysetemperatur bis 500 °C treten diese Banden nur noch schwach auf und bei 550 °C schließlich gar nicht mehr. Die in der TG-MS-Untersuchung beobachtete Abgabe der Methoxyphenyl-Substituenten kann in den Raman-Spektren nicht wieder gefunden werden. Das kann aber dadurch verursacht sein, dass die Banden der Substituenten durch die intensiven Peaks des Pyrrol-Rings überlagert sind.

Die Verringerung der Intensität der „Fingerprint“-Banden von CoTMPP in den Raman-Spektren bis 550 °C widerspiegelt, dass die erste Zersetzungsstufe des CoTMPP bei 550 °C abgeschlossen ist, was ebenso durch thermogravimetrische Untersuchungen belegt wurde.

In den Proben, die bei höheren Pyrolysetemperaturen (Abb. 4-20) behandelt wurden, dominieren die Banden der Graphenschichten (G- und D-Peak), sowie im Anstieg des D-Peaks ein Peak bei ca. 1200 cm^{-1} und ein Peak bei 1510 cm^{-1} in den Raman-Spektren. Mit steigender Pyrolysetemperatur verändern sich die Verhältnisse der Intensitäten der Peaks zueinander.

Im Übergang vom Pyrolyse-Grad 500 zu 550 °C sinkt zunächst die Intensität des Peaks bei ca. 1200 cm^{-1} . Im Kapitel 2.2.4 wurde bereits erwähnt, dass dieser Peak sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff zuzuordnen ist, der nicht in der planaren Graphen-Ebene schwingt. Er kann niedermolekularen Kohlenstoffverbindungen (amorpher Anteil) im Schwarzen Kohlenstoff zugewiesen werden. Der Abbau der Methoxyphenyl-Substituenten des CoTMPP in der ersten Zersetzungsstufe führt offensichtlich zu einem hohen amorphen Anteil im Pyrolyseprodukt. Mit fortschreitender Karbonisierung des CoTMPP werden diese Bruchstücke abgebaut, und zum Aufbau von ausgedehnten Graphen-Ebenen genutzt. Dies bestätigt sich durch die Berechnung der horizontalen Ausdehnung der Graphen-Ebenen, die im Temperaturbereich zwischen 450 und 550 °C leicht von 4,5 auf 4,66 nm ansteigt. Im Bereich zwischen 550 und 700 °C wird keine weitere Abnahme der Bande bei 1200 cm^{-1} in den Raman-Spektren festgestellt.

Im Übergang vom Pyrolyse-Grad 700 °C zu 750 °C sinkt die Intensität des Peaks des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs bei ca. 1200 cm^{-1} . Aus TG-MS-Messungen ist bereits hervorgegangen, dass bei 750 °C eine zweite Zersetzung des CoTMPP stattfindet.

Die Verringerung der Intensität des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs widerspiegelt den Abbau des amorphen Kohlenstoffs während der zweiten Zersetzungsstufe von CoTMPP. Das in der TG-MS-Messung schwach detektierte Massesignal 12 im Bereich zwischen 700 und 766 °C deutet auf die Abgabe organischer Verbindungen hin (vgl. Abb. 4-17). Inwieweit diese Abgabe mit dem Abbau des

amorphen Kohlenstoffs zusammenhängt, kann aus den vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden.

Wesentlich ausgeprägter ist die Veränderung des Peakverhältnisses zwischen D- und G-Peak bei 750 °C zu Gunsten des D-Peaks. Das deutet darauf hin, dass sich die Ausdehnung der Graphen-Ebenen verringert und sich die Anzahl der Abbruchkanten erhöht.

In Abbildung 4-21 wurde die aus den Raman-Spektren berechnete mittlere Flächenausdehnung der Graphen-Ebenen als Funktion der Pyrolysetemperatur zusammen mit dem Masseverlust aus den thermogravimetrischen Untersuchungen aufgetragen.

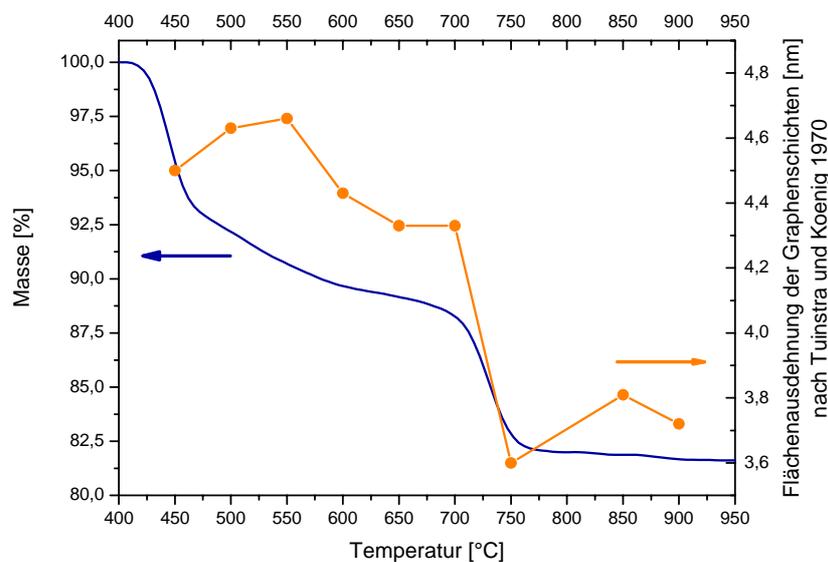


Abbildung 4-21. TG-Kurve von CoTMPP (blau durchgezogen) verglichen mit der Flächenausdehnung der sich bildenden Graphenschicht aus den Raman-Spektren (orangefarbene Kreise)

Im Bereich zwischen 450 und 700 °C sind in den Proben Graphen-Ebenen mit einer mittleren Flächenausdehnung von 4,5 nm vorzufinden. Bei 750 °C sinkt dieser Wert auf 3,7 nm. In elektrochemischen Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Wärmebehandlung oberhalb von 800 °C zu einem abrupten Abfall der elektrochemischen Aktivität in den Katalysatoren führt [91]. Aus den beschriebenen Raman- und den elektrochemischen Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass möglicherweise die Graphen-Ebenen an Stellen mechanischer Spannungen, wie sie durch katalytische Zentren und Heteroatomen sowie Fünfringe gebildet werden, oberhalb 700 °C aufbrechen. Die dadurch zerstörten katalytischen Zentren vermindern die katalytische Gesamteffizienz des Katalysators.

Die XRD-Analyse der verschiedenen Pyrolysegrade von CoTMPP (Abb. 4-22) erhärtet diese These.

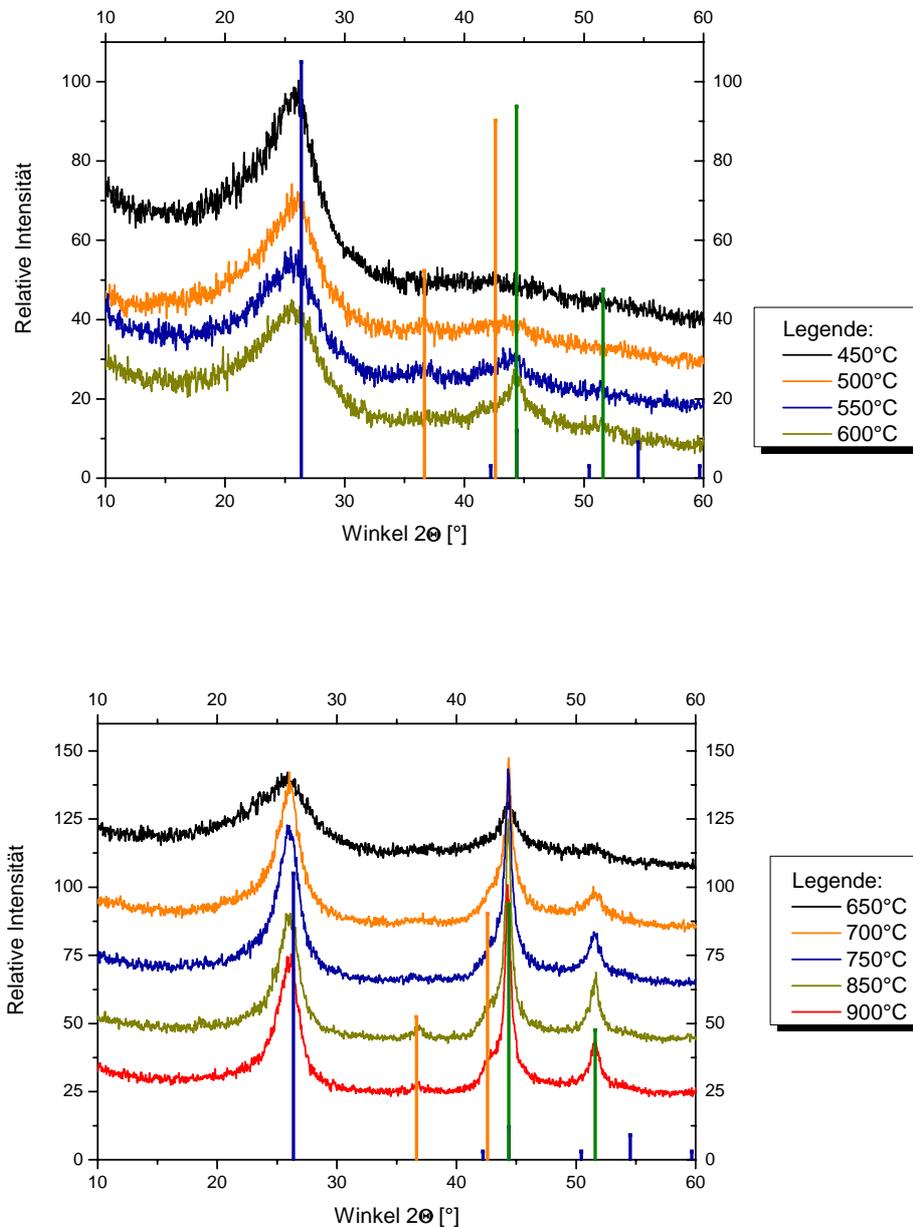


Abbildung 4-22. Diffraktogramme verschiedener Pyrolysegrade von CoTMPP als Strichmuster (Graphit (41-1487, blau), Kobaltoxid (01-1227, orange) und Kobalt (01-1255, grün))

Bereits bei 450 °C ist im Diffraktogramm des pyrolysierten Materials die Kristallstruktur von CoTMPP nicht mehr aufzufinden. Dafür wird ein breiter Peak bei ca. $2\theta = 25,21^\circ$ gefunden. Das Auftreten des 002-Reflexes des Graphits lässt auf eine ungestörte planare Ausdehnung der 001-Netzebene schließen. In vertikaler Richtung ist eine Fernordnung der Kristallite nicht zu finden. Offensichtlich sind die Graphen- bzw. Polymer-Ebenen ungeordnet zueinander gestapelt.

Bei ca. 500 °C deutet sich die Entstehung von noch sehr kleinen Kobalt-Kristalliten an, denn bei ca. $2\theta = 44,18^\circ$ wird das charakteristische Signal von metallischem Kobalt gefunden. Bei ca. 600 °C liegt das Signalmuster mit den beiden Peaks $2\theta = 44,18^\circ$ und $2\theta = 51,48^\circ$ ausgeprägt vor. Die Entstehung von Kobalt-Kristalliten ist ein Indiz dafür, dass ein Teil des CoTMPP als Kohlenstoffdonator zur Ausbildung der Kohlenstoffmatrix zersetzt und Kobalt freigegeben wird. Der übrige Teil der Porphyrin-Moleküle dient unter Erhalt der Chelat-Struktur zur Ausbildung katalytischer Zentren.

Bei ca. 600 °C werden zusätzlich zum Signalmuster des Graphits schwache Peaks bei ca. $2\theta = 36,66^\circ$ und $2\theta = 42,61^\circ$ gefunden, die Kobaltoxid (CoO) zugeordnet werden können. Da diese Peaks bei niedrigeren Pyrolyse-Graden (< 600 °C) noch nicht detektiert werden, sind die kleinen Kobalt-Kristalle offensichtlich von Graphen-Ebenen umhüllt, so dass sie vor Oxidation an Luft geschützt sind. Bei ca. 600 °C zeigt das Signalmuster des metallischen Kobalts ein deutliches Anwachsen der Kobalt-Kristalle an. Der Nachweis von Kobaltoxid deutet nun daraufhin, dass ein vollständiger Schutz der Kobalt-Kristalle offenbar wegen ihrer Größe nicht mehr erreicht werden kann.

Ab ca. 700 °C zeigen die Diffraktogramme ein drastisches Anwachsen der Kobalt-Kristallgröße von 6,54 bei 700 °C bis zu ca. 9 nm bei 900 °C (Abb. 4-23)

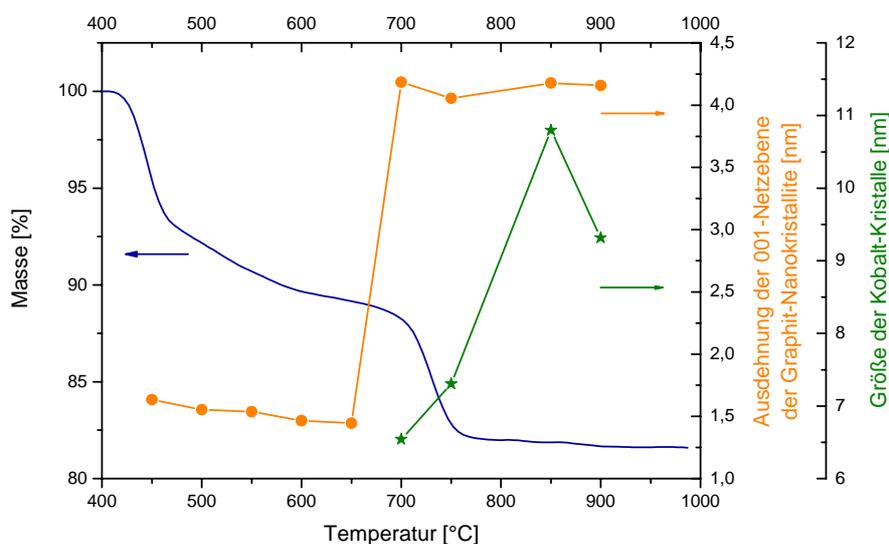


Abbildung 4-23. TG-Kurve von CoTMPP (blau durchgezogen) verglichen mit der Ausdehnung der Graphit-Nanokristallite (orangefarbene Kreise) und der Teilchengröße der Kobalt-Kristalle (grüne Sterne) nach der Scherrer-Gleichung

Dies kann in Korrelation mit den Raman-Messungen durch Freisetzung von Kobalt aus katalytischen Zentren bei der Umstrukturierung der Graphen-Ebenen zwischen 700 und 750 °C erklärt werden.

Faubert et al. [13] fanden in ihren Untersuchungen zum Pyrolyseprozess von Porphyrinen ein ähnliches Ergebnis. Mit Hilfe von Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) stellten sie fest, dass im Pyrolyseprozess der Porphyrine bei hohen

Temperaturen (ca. 900 °C) die bei niedrigen Pyrolysetemperaturen (500 bis 700 °C) noch beobachteten Metall-Stickstoff-Fragmente nicht mehr nachgewiesen werden konnten, sich jedoch in der Kohlenstoffmatrix Metallcluster ausbildeten.

Neben den Kobalt-Peaks in den Diffraktogrammen verengt sich auch der Graphit-Peak im Temperaturübergang von 650 zu 700 °C, das auf ein Kristallwachstum der graphitischen Kristallite hinweist. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung wurde die Ausdehnung der 001-Netzebene der Graphit-Kristalle für die verschiedenen Pyrolyse-Stufen berechnet (Abb. 4-23).

Im Bereich zwischen 450 und 650 °C ist die Größe der graphitischen Nanokristallite bei 1,44 nm unverändert. Im Übergang vom Pyrolysegrad 650 °C zu 700 °C steigt ihre Größe plötzlich auf 4,18 nm an. Die aus der ersten Zersetzungsstufe gebildeten Netzebenen liegen zunächst vorwiegend ungeordnet vor. In der bei ca. 650 °C beginnenden zweiten Zersetzungsstufe wird offensichtlich die Aktivierungsenthalpie für eine Umlagerungsreaktion überwunden und es können sich die Graphen-Ebenen reorganisieren. Schließlich wird eine ca. dreifach größere geordnete 001-Netzebene in der XRD-Analyse gefunden (Abb. 4-23).

Die Raman-Spektren im Temperaturübergang von 700 zu 750 °C haben gezeigt, dass die Graphen-Schichten brechen und sich mehr Abbruchkanten bilden. In Bezug auf die Bildung von Kobalt-Teilchen stellen die in der Graphen-Ebene integrierten katalytischen CoN_4 -Zentren offenbar mechanische Spannungspunkte dar. In Kapitel 2.2.3 wurde bereits erwähnt, dass die Graphen-Ebenen durch den Einbau von Fünfringen gewölbt werden. Mit der Vergrößerung der 001-Netzebene und Ausprägung zu einer planaren Ebene reißt die Graphen-Ebene an diesen Wölbungspunkten auf, so dass die Ebene teilweise ausfranst und die CoN_4 -Zentren demetallisiert werden. Die dabei freigesetzten Kobalt-Ionen bilden schließlich inaktive Kobalt-Cluster.

4.2 Entwicklung einer neuen Präparationsstrategie mit einem Aufschäumer

4.2.1 Einführung in die Methode anhand des FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass das thermische Verhalten von CoTMPP durch zwei Zersetzungsstufen bei ca. 450 °C und 750 °C charakterisiert ist. Vor der ersten Zersetzungsstufe bei ca. 390 °C schmilzt CoTMPP. Offensichtlich führt die Schmelze von CoTMPP zu einem Versintern der Teilchen. Dies stellt eine ungünstige Voraussetzung für den anschließenden Polymerisations- und Karbonisierungsprozess dar. Partikel, die im Schmelzprozess zu μm -großen Aggregaten angewachsen sind, behalten diese Form bis zum Ende des Pyrolyseprozesses bei. Je höher die Konzentration von CoTMPP im Reaktionsansatz ist, desto intensiver wirkt sich dieser Versinterungseffekt aus. Obwohl eine erhöhte Anzahl von katalytischen Zentren im Ansatz zur Verfügung gestellt wird, befinden sie sich auch im Inneren der Produktschicht und können somit nicht an der Sauerstoffreduktion teilnehmen.

Das Pyrolyseprodukt des CoTMPP besteht aufgrund dieses Prozesses aus μm -großen, massiven Partikeln und besitzt eine geringe Porosität. Deshalb stellt sich die Aufgabe, neue Präparationsmethoden zu entwickeln, in der Teilchen mit einer hohen spezifischen Oberfläche entstehen, so dass eine hohe elektrochemische Oberfläche für die Sauerstoffreduktion bereitgestellt wird.

Eine erste Lösung zur Überwindung dieses morphologischen Nachteils fanden Hilgendorff et al. [17]. Sie entwickelten eine Präparationsmethode des Katalysators in Gegenwart eines Aufschäumers und Strukturbildners (Metalloxalat), der während der Pyrolyse durch die Freigabe von gasförmigen Zersetzungsprodukten Poren bilden soll. Bei dieser Methode wird im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Imprägnationsmethode kein Kohlenstoffträger eingesetzt. Es wird also durch die Zersetzung von CoTMPP in situ eine Kohlenstoffmatrix gebildet. In den Abbildungen 4-24a – e sind die ablaufenden Prozessschritte schematisch in einem Modell beschrieben.

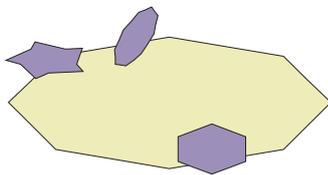


Abbildung 4-24. (a) Precursor-Gemisch

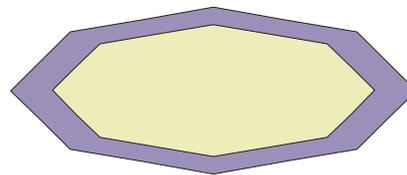


Abbildung 4-24. (b) 390 °C Schmelze von CoTMPP

Das Precursor-Gemisch besteht aus dem Aufschäumer, Eisenoxalat (gelber Kristall), und CoTMPP (violette Partikel) (Abb. 4-24 a). Bei 390 °C schmilzt CoTMPP und umgibt das Eisenoxalat mit einem flüssigen Film (Abb. 4-24 b).

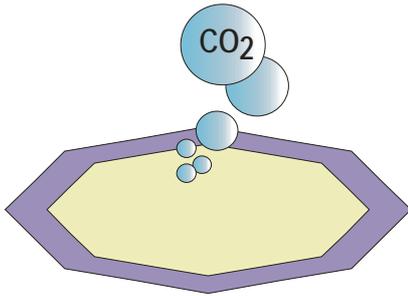


Abbildung 4-24. (c) CO und CO₂-Freigabe von FeC₂O₄

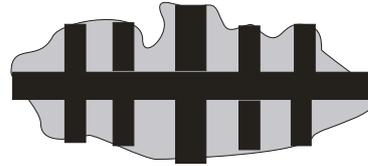


Abbildung 4-24. (d) Porengerüst aus Fe und FeO

Danach folgt die Zersetzung des Eisenoxalats bei 400 °C, wobei Kohlenstoffdioxid und –monoxid freigesetzt werden (Abb. 4-24 c). Durch die Freigabe von CO₂ und CO werden offenbar Poren gebildet. Das verbleibende feste Zersetzungsprodukt des Eisenoxalats, ein Gemisch aus Eisen und ein Eisen(II)-oxid, bildet ein Gerüst für das zunehmend karbonisierende CoTMPP (Abb. 4-24 d). Dieses zersetzt sich parallel und bildet eine leitfähige Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten katalytischen Zentren aus. In Gegenwart des entstehenden Kohlenstoffs wird bei ca. 600 °C das Eisen(II)-oxid zu elementarem Eisen reduziert. Nach der Wärmebehandlung wird das Eisengerüst aus den Katalysatorpartikeln durch eine Säurebehandlung (HCl) unter Sauerstoff-Ausschluss entfernt, so dass eine innere Porenstruktur ausgebildet wird (Abb. 4-24 e).

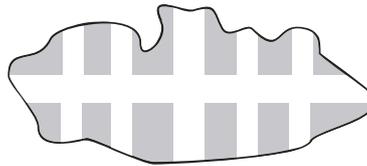


Abbildung 4-24. (e) Säurebehandlung

Durch diese Präparation entstehen poröse Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche.

In thermogravimetrischen Messungen lassen sich die im Modell beschriebenen Prozesse nachvollziehen (Abb. 4-25).

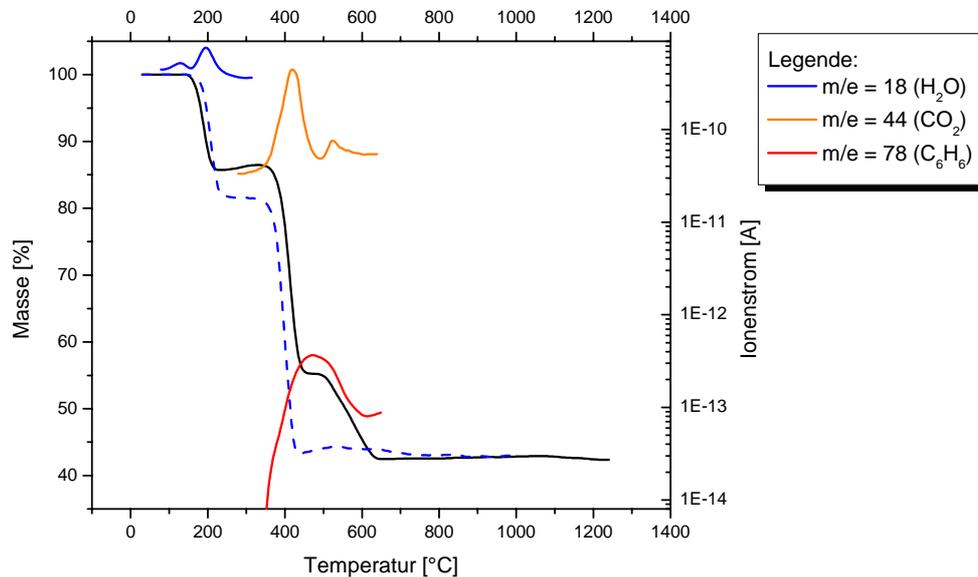


Abbildung 4-25. TG-MS-Messung von einem $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{CoTMPP}$ -Gemisch (schwarz durchgezogen) in strömender Argon-Atmosphäre (130 ml/min; Aufheizrate 10 K/min) im Vergleich mit reinem FeC_2O_4 (blau gestrichelt).

Der Verlauf des thermischen Abbaus ist durch den hohen Masseanteil von Eisenoxalat in der Mischung geprägt. Nach der Kristallwasserabgabe setzt bei ca. 390 °C der Hauptzersetzungsprozess ein. Während dieser Stufe wird ein deutliches Signal von CO_2 gemessen. Der thermische Abbau des CoTMPP setzt wie erwartet ebenfalls bei 400 °C ein, der durch das MS-Signal 78 m/e (C_6H_6) in Abbildung 4-25 charakterisiert wird. Die Hauptabbaustufe der TG-Kurve ist gegenüber dem reinen Oxalat zu höheren Temperaturen verschoben und weist eine zusätzliche Schulter bei 500 bis 600 °C aus. Das MS-Signal für C_6H_6 deutet daraufhin, dass Bruchstücke des CoTMPP (z.B. Phenyle) in diesem Bereich abgegeben werden. Bei diesen Temperaturen wird ebenfalls CO_2 mit geringerer Intensität gemessen. Oberhalb von 700 °C ist der Abbau abgeschlossen. Im Gegensatz zum reinen CoTMPP wird in diesen Messungen keine weitere Abbaustufe bei etwa 700 °C beobachtet. Dies kann allerdings auch an dem geringen Anteil von CoTMPP am Gesamtgemisch liegen.

Die Bildung poröser Strukturen und die dadurch verbundene Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche wirkt sich positiv auf die katalytische Aktivität der Teilchen aus. In Abbildung 4-26 ist der Tafel-Plot von pyrolysiertem CoTMPP mit dem FeC₂O₄-CoTMPP-Katalysator verglichen:

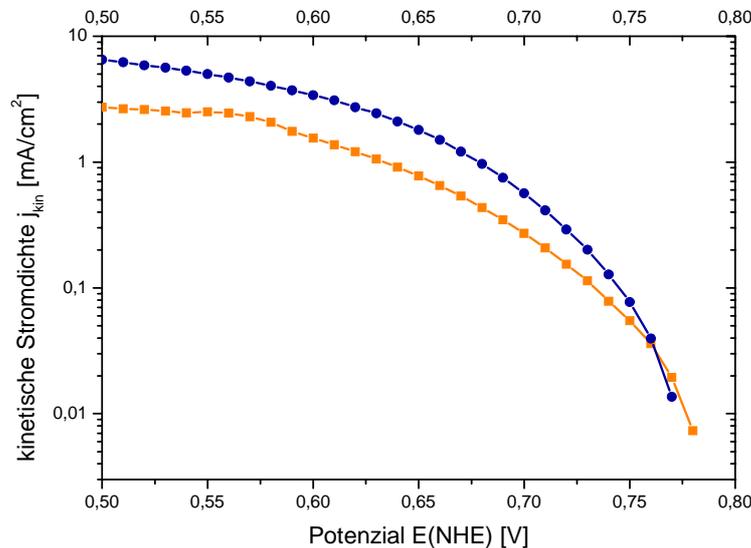


Abbildung 4-26. Berechnete Tafel-Plots aus den RDE-Messungen der Katalysatoren FeC₂O₄-CoTMPP (nach Standardpräparation, blaue Kreise) und pyrolysiertem CoTMPP (ohne Kohlenstoffträger) (orangefarbene Quadrate) in O₂ gesättigter 0,5 M H₂SO₄ (25 µg Elektrodenbeladung) (Standardpräparation)

Die Strom-Spannungs-Kennlinien weisen eine ähnliche Austauschstromdichte auf. Daraus wird ersichtlich, dass die beiden Katalysatoren katalytisch aktive Zentren mit den gleichen mechanistischen Eigenschaften besitzen. Mit höheren Überspannungen zeigt der FeC₂O₄-CoTMPP-Katalysator höhere kinetische Stromdichten als das pyrolysierte CoTMPP. Das weist auf eine bessere Überwindung der Diffusionslimitierung innerhalb der Elektrodenschicht hin. Aufgrund der massiven Struktur des pyrolysierten CoTMPP können katalytische Zentren innerhalb der Produktschicht nicht mit Sauerstoff versorgt werden. Im Gegensatz dazu wird die Diffusionslimitierung im FeC₂O₄-CoTMPP-Katalysator durch die Porenstrukturen überwunden, so dass ein verbesserter Transport stattfindet.

Der „Aufschäumer“ besitzt in der Präparation mehrere Funktionen: In der eigenen Diplomarbeit [16] wurde festgestellt, dass die Kristallform und -größe des Aufschäumers in den später entstandenen Katalysatorpartikeln abgebildet wird. Im Kapitel 4.2.2 wird diese Eigenschaft zur Partikelgrößenreduzierung eingesetzt. Als weitere Funktion steht die Bildung von Poren im Vordergrund. Dies wird durch die Gasentwicklung und das Herauslösen des festen Zerfallsprodukts realisiert. Für das Porendesign stellt sich die Frage, welche Art von Poren durch die Gasentwicklung und durch das entstandene Metall gebildet werden. Die spezifische Oberfläche des Katalysators beträgt 391 m²/g.

Der $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysator ist durch eine weite Mesoporenverteilung mit einem Maximum bei 18 nm geprägt (Abb. 4-27). Ein Mikroporenanteil konnte für den Katalysator nicht nachgewiesen werden.

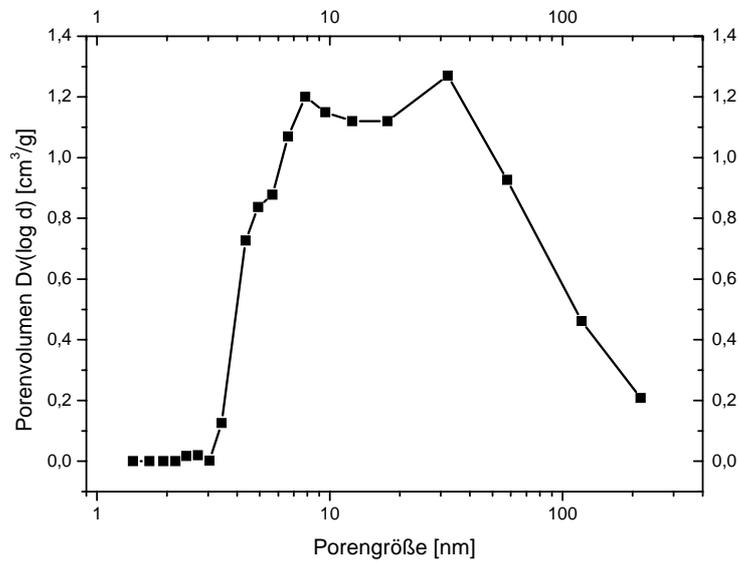


Abbildung 4-27. Mesoporenverteilung des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators (Standardpräparation)

In der Literatur, z.B. in [93], wurde die Pyrolyse von Metalloxalaten zur Herstellung von Nano-Metallpartikeln bereits beschrieben. Für das Porendesign ist es deshalb interessant zu untersuchen, welche Größe die Eisen- bzw. Eisenoxidpartikel nach der Pyrolyse des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Gemisches besitzen.

Dafür wurde ein pyrolysiertes ungeätztes $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysator zur Analyse herangezogen (Abb. 4-28).

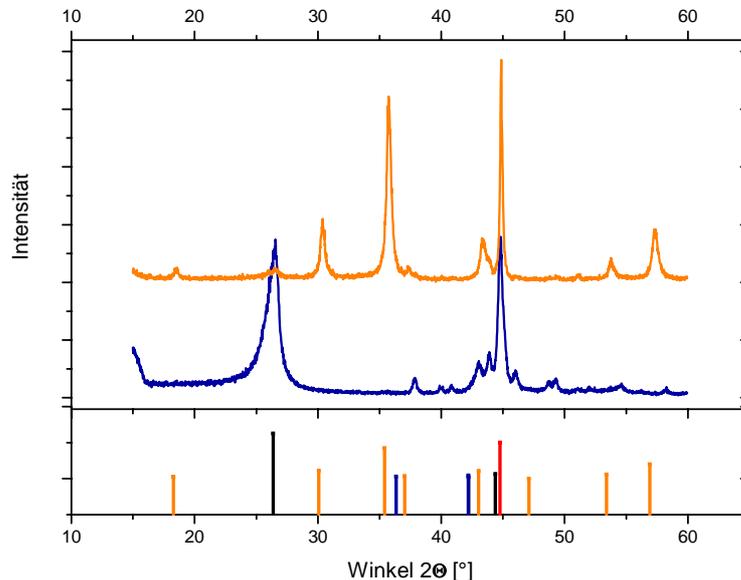


Abbildung 4-28. Röntgen-Diffraktogramm eines ungeätzten $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators (orange) und eines geätzten $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators (blau) mit dem Signalmuster von Wüstit (02-1186) (blau), Eisen (87-0721) (rot), Graphit (41-1487) (schwarz) und Magnetit (88-0315) (orange)

Im Diffraktogramm des ungeätzten $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators dominieren Magnetit (Fe_3O_4) und metallisches Eisen, das offenbar durch umhüllende Graphit-Schichten vor Oxidation an Luft geschützt ist. Das Signalmuster des Graphits deutet sich durch einen schwachen Peak bei $2\theta = 26,58^\circ$ an.

Die Partikelgröße der entstandenen Magnetit-Partikel wurde mit Hilfe der Scherrer-Gleichung über die Halbwertsbreiten der Peaks im Röntgen-Pulverdiffraktogramm bestimmt. Die Kristalle besitzen demnach eine durchschnittliche Größe von ca. 60,3 nm.

Weiterhin wurde die Partikelgröße des verbleibenden metallischen Eisens in den geätzten Katalysatorpartikeln untersucht (Abb. 4-28). Der geätzte Katalysator besitzt Eisenpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 30 nm. Diese Partikel liegen offensichtlich im Inneren der Katalysatorpartikeln vor und sind vor einem Säureangriff durch umliegende Graphen-Schichten geschützt.

Mit Hilfe dieser Untersuchungen kann dem Eisenoxalat die Funktion der Bildung von Poren größer 30 nm zugeordnet werden. Kleinere Poren werden offensichtlich durch die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid und -monoxid erzeugt.

Im Gegensatz zum ungeätzten Katalysator dominiert nun im aufgearbeiteten Katalysatormaterial der 002-Reflex des Graphits. Durch die Säurebehandlung wird die Kohlenstoffoberfläche freigelegt. Der Einsatz eines Strukturbildners wirft die Frage auf, ob das Eisenoxalat oder das entstandene eisenhaltige

Porengerüst die strukturelle Ausbildung der Kohlenstoffmatrix beeinflussen. Aus dem Diffraktogramm des geätzten $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators wird mit Hilfe der Scherrer-Gleichung eine Ausdehnung der 001-Graphitnetzebene von ca. 8 nm berechnet. Die erhöhte Ausdehnung der 001-Netzebene gegenüber dem bei 750 °C pyrolysierten CoTMPP zeigt, dass in Gegenwart des eisenhaltigen Porengerüsts ein intensiveres Kristallwachstum in der Pyrolyse stattfindet. Wie in Kapitel 2.2.3 besprochen wurde, können Eisensalze den Graphitisationsprozess katalytisch begünstigen. Zur weiteren Analyse wird das Raman-Spektrum des Katalysators herangezogen, das in Abbildung 4-29 gezeigt ist.

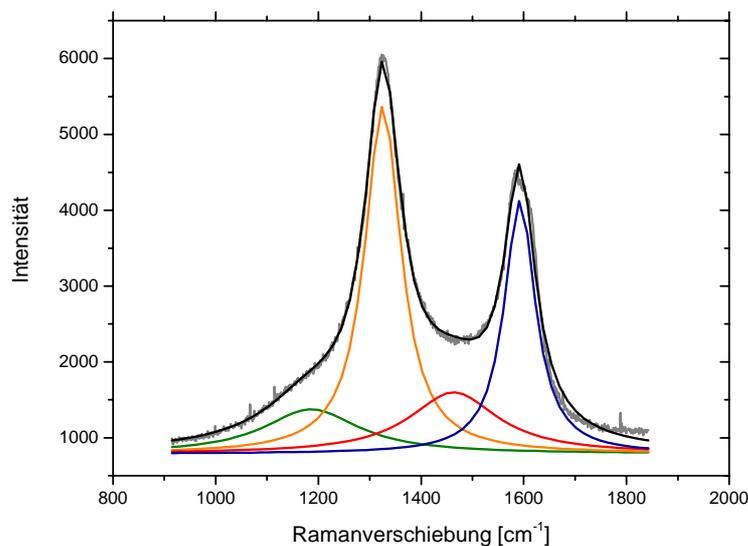


Abbildung 4-29. Raman-Spektrum des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators (Standardpräparation)

Im Raman-Spektrum des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators treten die D- (1324 cm^{-1}) und G-Peaks (1591 cm^{-1}) der Graphen-Ebenen deutlich hervor, während der Peak des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs bei 1197 cm^{-1} und der Peak bei 1465 cm^{-1} , der durch Störstellen hervorgerufen wird, eine geringere Intensität aufweisen. Mit Hilfe der Formel von Tuinstra und Koenig [38] wird eine planare Ausdehnung der Graphen-Ebene für den $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysator von ca. 3,3 nm bestimmt, wie sie auch im pyrolysierten CoTMPP (bei 750 °C) zu finden ist.

Offensichtlich hat der Strukturbildner keinen Einfluß auf die Ausdehnung der Graphen-Ebenen. Aber wie die XRD-Analyse zeigt, organisieren sich die kleinen Graphen-Ebenen zu größeren kristallinen graphitischen Bereichen (001-Netzebene) in Gegenwart von Eisenoxalat als Aufschäumer. Dies könnte auf die katalytische Wirkung von Eisen-Ionen bei der Graphitisation zurückgeführt werden, wie es auch von Marsh und Warburton [36] beschrieben wird.

4.2.2 Eisenoxalat-CoTMPP +/- Schwefel

Fe-S-Zentren sind als aktive Redoxkatalysatoren in Enzymen bekannt und übernehmen oft eine Schlüsselrolle im Stoffwechsel, besonders in Elektronentransportketten. Im Ferredoxin ist Eisen (Oxidationsstufe 2 oder 3) über Schwefel-Liganden gebunden und fungiert als Elektronenüberträger im Photosystem I zur Ferredoxin-Oxidoreduktase.

Anhand dieser biologischen Vorbilder wurde die Idee entwickelt, Schwefel-Atome auch in pyrolysierte Makrozyklen (Porphyrine, Phthalocyanine ...) einzubauen. Dabei könnte Schwefel Übergangsmetallzentren elektronisch miteinander koppeln und dadurch den Mehr-Elektronentransfer begünstigen.

Bereits in der Arbeit von Contamin et al. [94] wurde beobachtet, dass eine Zugabe von Harnstoff zur Pyrolyse von Kobalt-Tetraazaannulen zu einer bedeutenden Verbesserung der elektrochemischen Aktivität in der Sauerstoffreduktion des Katalysators führt. Contamin et al. stellten allerdings fest, dass der Schwefel nicht als Ligand am Kobalt-Ion gebunden ist. In ihren XPS-Messungen im S2p-Spektrum fanden sie einen Peak bei der Bindungsenergie 163,3 eV, der als C-S-Bindung interpretiert wird.

In der eigenen Diplomarbeit [16] wurde gefunden, dass auch in dem vorher beschriebenen Verfahren zur Pyrolyse von CoTMPP in Gegenwart von Struktur bildenden Oxalaten die Zugabe von Schwefel zu deutlich aktiveren Katalysatoren führt. Allerdings konnten einhergehende Untersuchungen von Schmithals [15] mittels EXAFS, XANES und Mößbauer-Spektroskopie zur Struktur des katalytischen Zentrums eine Beteiligung des Schwefels am katalytischen Zentrum nicht belegen. Dennoch sind ca. 3 wt-% Schwefel in dem Katalysator gebunden.

Dies deutet darauf hin, dass in diesem Fall Schwefel eine andere Funktion entweder bei der Bildung oder im entstandenen Produkt ausübt, die zu hohen katalytischen Aktivitäten in der Sauerstoffreduktion führt. Deshalb wird dieser Punkt in der vorliegenden Arbeit daher eingehend untersucht.

Elektrochemische Charakterisierung

Im Folgenden werden zunächst die elektrochemisch katalytischen Eigenschaften des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S}$ -Katalysators in der Sauerstoffreduktion analysiert und dargestellt. Zyklovoltametrische Messungen des schwefelhaltigen und -freien Katalysators wurden im Bereich zwischen 0,85 V und 0 V(NHE) (und zurück) mit 3 V/min in N_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 durchgeführt. Die gemessenen CV-Diagramme (Abb. 4-30) eines schwefelfreien und eines schwefelhaltigen Katalysators zeigen nur kapazitive Ströme und keine Redox-Peaks.

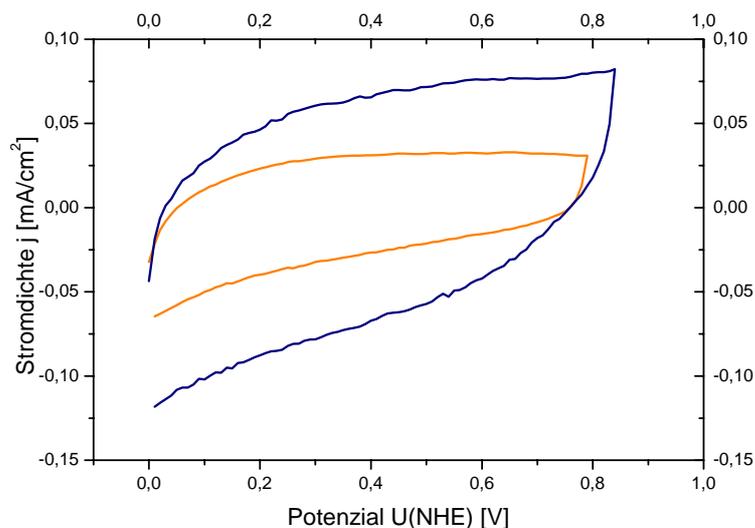


Abbildung 4-30. CV-Diagramme eines $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ - (orange) und eines $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S}$ -Katalysators (blau) in N_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 (25 μg Elektrodenbeladung, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min)

Jedoch erreicht der schwefelhaltige Katalysator höhere kapazitive Ströme als der schwefelfreie. Die Schwefelzugabe bewirkt eine Erhöhung der Kapazität von 7,6 F/g auf 15 F/g (bei 0,4 V(NHE)). Das liegt offensichtlich an der schwammartigen Struktur des schwefelhaltigen Katalysators, der eine spezifische Oberfläche von 729 m^2/g besitzt, die in BET-Messungen (später diskutiert) bestimmt wurde. Die spezifische Oberfläche steigt durch die Schwefelzugabe in demselben Verhältnis wie die Kapazität von 391 m^2/g auf 729 m^2/g . Zum einen ist die gesamte Oberfläche für den Elektrolyten zugänglich, und es kann sich eine elektrochemische Doppelschicht aufbauen. Zum anderen liegen demnach für beide Katalysatoren gleiche spezifische Kapazitäten vor. Das deutet auf ähnliche Oberflächengruppen der Kohlenstoffoberfläche hin. In der später beschriebenen Oberflächenanalyse mittels XPS wird aber festgestellt, dass der schwefelfreie und der schwefelhaltige Katalysator unterschiedliche Oberflächenchemien aufweisen. Offensichtlich stellen sich im Gegensatz zu den XPS-Messungen durch die Grenzfläche zum Elektrolyt und das angelegte Potenzial in den CV-Messungen ähnliche Bedingungen auf der Kohlenstoffoberfläche ein. Erst bei einer drastischen Modifizierung der Kohlenstoffoberfläche, wie es

später bei der H_2O_2 -Reduktion beobachtet wird, ändern sich die Form des CV-Diagramms und die Kapazität.

RDE-Messungen wurden in einem O_2 gespülten 0,5 M H_2SO_4 Elektrolyt durchgeführt, um die kinetische Stromdichte in der Sauerstoffreduktion zu bestimmen. In Abbildung 4-31 werden die Tafel-Plots eines schwefelhaltigen Katalysators verglichen mit einem pyrolysierten CoTMPP/BP-Katalysator, einem kommerziellen Platin-Katalysator (10 % Pt/C von Etek) und einem schwefelfreien Katalysator dargestellt.

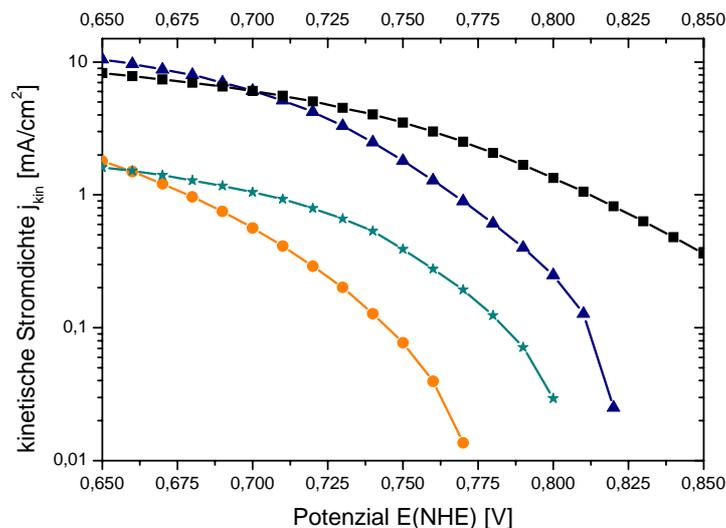


Abbildung 4-31. Berechnete Tafel-Plots aus RDE-Messungen in O_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 von pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (cyanfarbene Sterne)), einem FeC_2O_4 -CoTMPP (3 wt-% Co und 5 wt-%Fe (orangefarbene Kreise)), einem FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Katalysators (2 wt-% Fe und 1 wt-%Co (blaue Dreiecke)) (jeweils nach Standardpräparation) und einem Platin-Katalysator (10 % Pt/C (schwarze Quadrate)) (25 μg Elektrodenbeladung)

Im Bereich zwischen 0,85 und 0 V(NHE) wird eine deutlich verbesserte kinetische Stromdichte des CoTMPP-basierten Katalysators durch die Schwefelzugabe in der Präparation mit Eisenoxalat gegenüber den bisherigen Präparationen erreicht. Bei 0,7 V(NHE) erreicht der schwefelhaltige Katalysator ähnliche kinetische Stromdichten wie die des kommerziellen Platin-Katalysators. Das unterstreicht das Potenzial der hoch effizienten katalytischen Zentren der Chelat-basierten Katalysatoren. Die hervorstechende Eigenschaft ist der geringe Eisen- (2 wt-%) und Kobaltgehalt (1 wt-%) im Katalysatormaterial, der zu einer ähnlich hohen Aktivität wie eines 10 % Platin-Katalysators führt. Bezogen auf den geringen Metallgehalt des Materials, ist die katalytische Aktivität des schwefelhaltigen CoTMPP-basierten Katalysators ca. dreifach höher als die des kommerziellen Platin-Katalysators.

Weiterhin wird ein interessanter Effekt zwischen dem schwefelfreien und dem schwefelhaltigen Katalysator beobachtet. Die katalytische Aktivität steigt überproportional mit der elektrochemisch zugänglichen Fläche an. Offensichtlich wirken zusätzliche Effekte am Katalysator, die zu einer hoch

aktiven Sauerstoffreduktion führen. Schmithals [15] hat in EXAFS-Untersuchungen das katalytische Zentrum näher untersucht und stellte fest, dass ein Unterschied zwischen den katalytischen Zentren der schwefelhaltigen und -freien Katalysatoren nicht vorliegt. Die Gründe sind in der Wirkungsweise zwischen den Zentren und den offensichtlich voneinander abweichenden Eigenschaften der Kohlenstoffmatrix zu suchen. In den folgenden Strukturuntersuchungen wird versucht, dies aufzuklären. Es wurden unterschiedliche Tafel-Steigungen zwischen dem schwefelfreien und -haltigen Katalysator bestimmt. Der schwefelfreie Katalysator hat eine Tafel-Steigung von 96 mV/dec, die im Gegensatz dazu bei dem schwefelhaltigen Katalysator 84 mV/dec beträgt. Wie bereits erwähnt wurde, können mit den Tafel-Steigungen eindeutige Aussagen über den Reaktionsmechanismus nicht getroffen werden. Deshalb wurden RRDE-Messungen durchgeführt (Abb. 4-32).

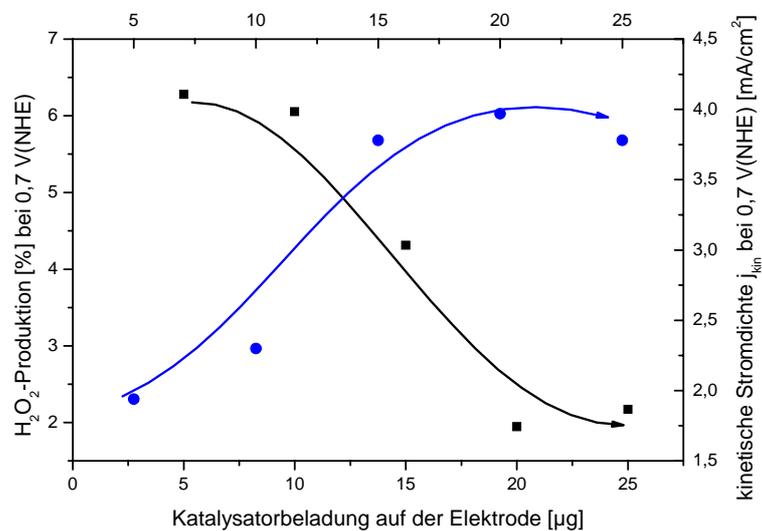


Abbildung 4-32. Berechnete H₂O₂-Produktion des FeC₂O₄-CoTMPP+S-Katalysators (2 wt-% Fe und 1 wt-% Co) bei 0,7 V(NHE) aus RRDE-Messungen (schwarze Quadrate) versus der Katalysatorbeladung im Vergleich mit der kinetischen Stromdichte bei 0,7 V(NHE) (blaue Kreise)

Die RRDE-Messungen sind mit verschiedenen Katalysatorbeladungen auf der Scheibe durchgeführt worden, denn aufgrund der hohen Porosität des Katalysators wird erwartet, dass der Transfer von der Scheibe zum Ring durch die langen Diffusionswege in der schwammartigen Katalysatorschicht limitiert wird.

In Abbildung 4-32 sind die aus diesen Messungen bestimmten prozentualen Anteile der H₂O₂-Produktion und die kinetische Stromdichte bei 0,7 V(NHE) der Arbeitselektrode über der Beladung aufgetragen. Es wird ein sigmoidal abfallender Verlauf für die H₂O₂-Produktion und ein sigmoidal ansteigender Verlauf für die kinetische Stromdichte beobachtet. Der schwefelhaltige Katalysator zeigt bereits bei einer geringen Katalysatorbeladung (5 µg) auf der Elektrode eine sehr geringe H₂O₂-Produktion von 7 %. Dies verdeutlicht die hohe Effizienz des Katalysators. Mit steigender Katalysator-

beladung sinkt die H_2O_2 -Produktion auf 2 % bei 25 μg . Der Kurvenverlauf kann folgendermaßen gedeutet werden: Bei einer hohen Beladung ist der Transfer des H_2O_2 von der Scheibe zum Ring durch lange Diffusionswege in der Katalysatorschicht limitiert, so dass offenbar eine Zersetzungsreaktion des H_2O_2 während der Diffusion auftreten kann. Aus der Literatur ist bekannt [95], dass H_2O_2 an OH-Gruppen der Kohlenstoffoberfläche katalytisch zu H_2O und O_2 zerfallen kann.

Mit geringerer Beladung werden der Diffusionsweg und die Senkenreaktion schrittweise reduziert, da die Katalysatorschicht schrittweise dünner wird. Die H_2O_2 -Produktion steigt mit sinkender Beladung linear an. Schließlich wird bei geringen Beladungen (5 und 10 μg) ein Bereich erreicht, in dem die H_2O_2 -Produktion sich asymptotisch ca. 7 % annähert. In diesem Bereich ist die Katalysatorschicht dünn genug, so dass ein ungestörter Transfer von der Scheibe zum Ring gewährleistet ist. Dieser asymptotisch angenäherte Wert repräsentiert die tatsächliche H_2O_2 -Produktion ohne auftretende Limitierungen in der RRDE-Messung.

Bei den RRDE-Messungen der besprochenen Katalysatoren treten nur für den schwefelhaltigen Katalysator Transferlimitierungen auf. Dies unterstreicht noch einmal, dass der schwefelhaltige Katalysator eine besondere Morphologie besitzt.

In Abbildung 4-33 ist die H_2O_2 -Produktion für die untersuchten Katalysatoren über dem Potenzial aufgetragen.

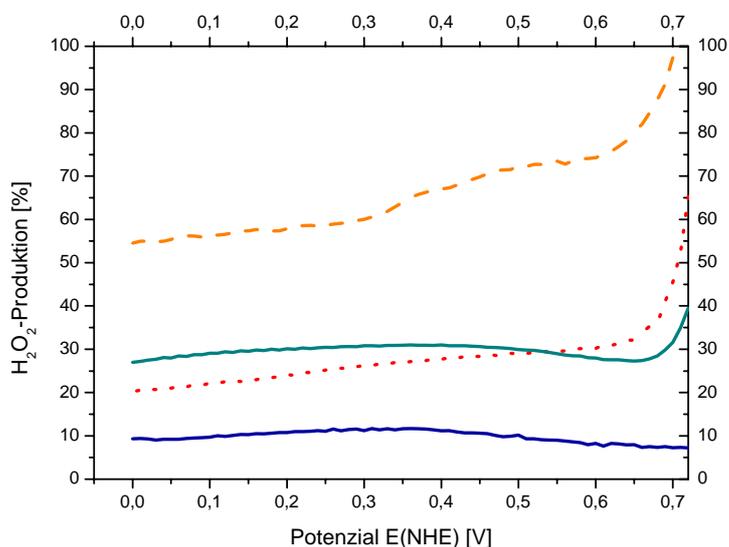


Abbildung 4-33. Berechnete H_2O_2 -Produktion aus RRDE-Messungen versus dem Potenzial für die unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (orange gestrichelt)), die pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (rot gepunktet)), einem FeC_2O_4 -CoTMPP (3 wt-% Co und 5 wt-% Fe (cyan durchgezogen)), einem FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Katalysators (2 wt-% Fe und 1 wt-% Co (blau durchgezogen)) (5 μg Elektrodenbeladung)

Es wird ersichtlich, dass der unbehandelte CoTMPP/BP-Katalysator noch eine relativ hohe H_2O_2 -Produktion aufweist, während der Einsatz der Pyrolyse zu Katalysatoren führt, die die Sauerstoff-

reduktion mit einem höheren Anteil an 4-Elektronentransfer realisieren. Der schwefelhaltige Katalysator zeichnet sich durch eine besonders geringe H_2O_2 -Produktion aus. In dem Bereich von 0,8 bis 0 V(NHE) wird eine H_2O_2 -Produktion von 10 % nicht überschritten. Dagegen zeigt in diesem Bereich der schwefelfreie Katalysator eine H_2O_2 -Produktion von 25 bis 40 % auf. Dieser Fakt weist noch einmal darauf hin, dass die katalytischen Zentren des schwefelhaltigen Katalysators eine besondere Wirkungsweise besitzen. Dies soll anhand von Strukturuntersuchungen geklärt werden.

Außerdem wird beobachtet, dass der unbehandelte CoTMPP/BP- und der pyrolysierte CoTMPP/BP- sowie der FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysator im Bereich zwischen 0,7 und 0,6 V(NHE) einen steilen Abfall der H_2O_2 -Produktion aufweisen. Dies rührt von einem anodischen Strom (Kohlenstoffoxidation) her, der dem kathodischen Strom der Sauerstoffreduktion überlagert ist. Im Gegensatz dazu ist die H_2O_2 -Produktion des FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Katalysators konstant. Offensichtlich wird die Oxidation an dem FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Katalysator verhindert.

Diese Untersuchung wirft die Frage auf, ob das produzierte H_2O_2 aus der 2-Elektronen-Sauerstoffreduktion wieder elektrochemisch umgesetzt oder ob es zu einer Degradation des katalytischen Zentrums führt. Um diese Frage zu klären, wurde das folgende Experiment durchgeführt. Zunächst wurde die elektrochemische Aktivität eines schwefelhaltigen Katalysators in einer RDE-Messung in einem O_2 gespülten 0,5 M H_2SO_4 Elektrolyt bestimmt. Der entsprechende Tafel-Plot ist in Abbildung 4-34 dargestellt.

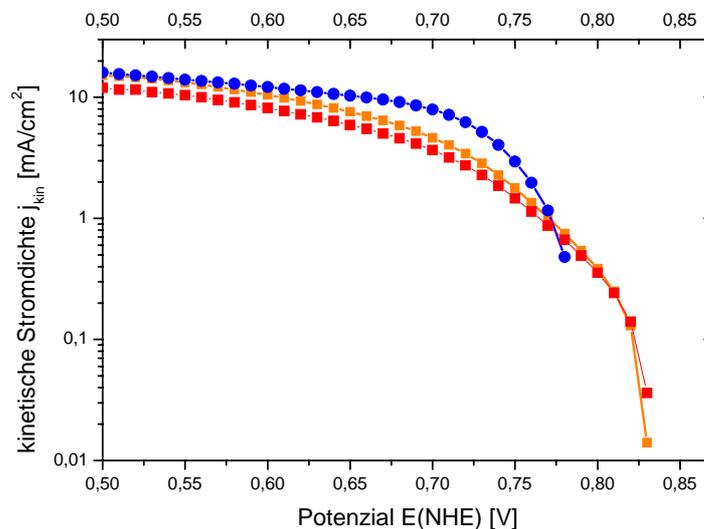


Abbildung 4-34. Berechnete Tafel-Plots aus der RDE-Messung in O_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 vor der H_2O_2 -Zugabe (orangefarbene Quadrate), in einer N_2 gespülten 72 mM $\text{H}_2\text{O}_2/0,5$ M H_2SO_4 (blaue Kreise) und nach Austausch in einer O_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 eines FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Katalysators (25 μg Elektrodenbeladung)

Die kinetische Stromdichte bei 0,7 V(NHE) beträgt 4,63 mA/cm^2 , die Tafelsteigung 100 mV/dec (bei 0,7 V(NHE)). Daraufhin wurde der Elektrolyt ausgetauscht, und die RDE-Messung wurde an derselben

Elektrode in einem N_2 gespülten $72 \text{ mM } H_2O_2/0,5 \text{ M } H_2SO_4$ Elektrolyt durchgeführt. Die Strom-Spannungs-Kurve besitzt nun einen veränderten Verlauf im Bereich zwischen $0,8$ und $0,6 \text{ V(NHE)}$. Der kathodische Strom setzt im Vergleich zum O_2 gespülten Elektrolyten erst bei negativeren Potenzialen ein, erreicht dann aber aufgrund einer kleineren Tafelsteigung schnell höhere Werte.

Offensichtlich ist der kathodische Strom von einer Oxidation überlagert. Im Gegensatz zu der H_2O_2 -freien RDE-Messung zeigen die rotationsabhängigen Strom-Spannungs-Kurven bei der H_2O_2 -Messung einen anodischen Strom im Bereich zwischen $0,85$ und $0,8 \text{ V(NHE)}$ (eingekreist in Abb. 4-35).

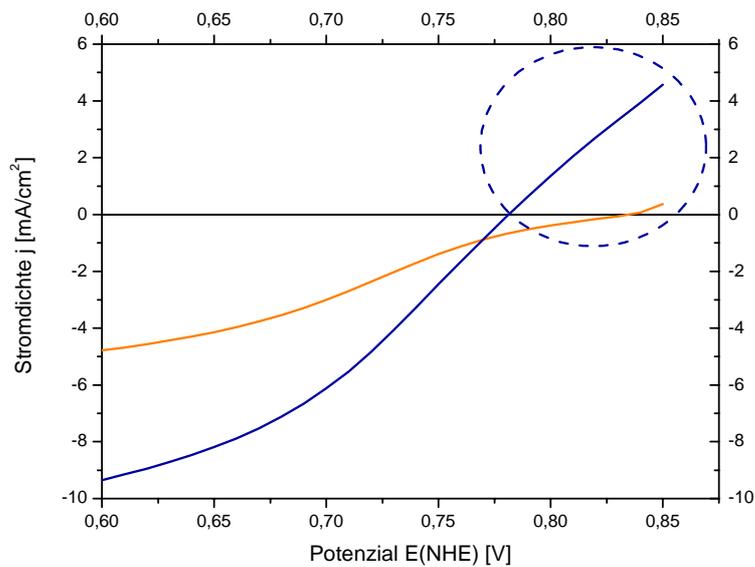


Abbildung 4-35. Rotationsabhängige Strom-Spannungskurve (2500 min^{-1}) aus der RDE-Messung in einer N_2 gespülten $72 \text{ mM } H_2O_2/0,5 \text{ M } H_2SO_4$ (blau) des FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Katalysators im Vergleich mit den Strom-Spannungskurven aus der vorhergehenden RDE-Messung in einer O_2 gesättigten $0,5 \text{ M } H_2SO_4$ (orange) ($25 \mu\text{g}$ Elektrodenbeladung) – eingekreist der auftretende anodische Strom

Ab ca. $0,6 \text{ V(NHE)}$ gleichen sich dann die Tafel-Geraden der beiden Experimente wieder einander an (Abb. 4-34).

Für ein besseres Verständnis der ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 4-36 die Sauerstoffredox-Reaktionen und die Wasserstoffperoxid-Reduktion schematisch dargestellt.

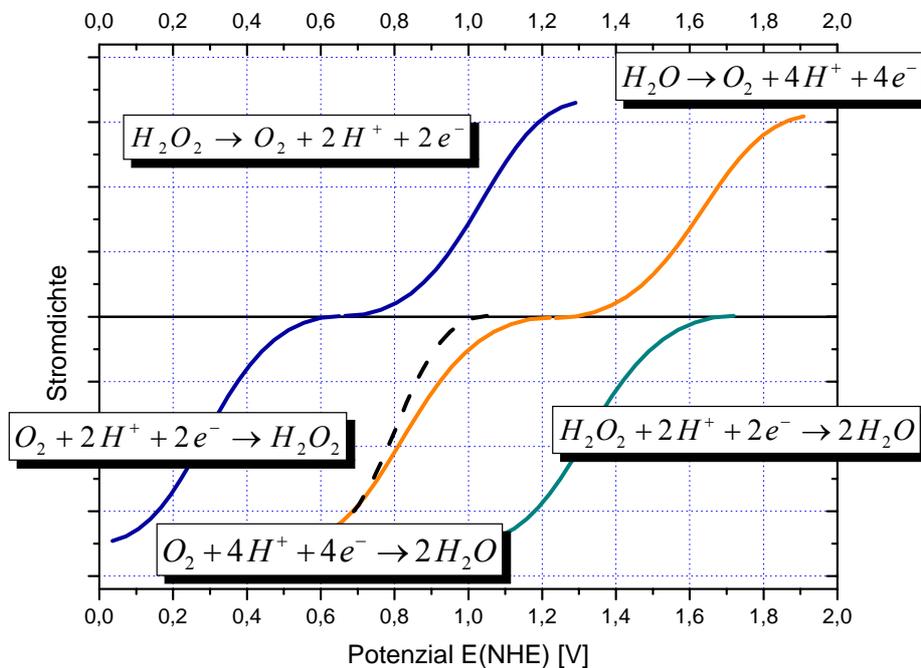


Abbildung 4-36. Schema der Sauerstoff-Redoxreaktionen (2-Elektronenreaktion (blau) und 4-Elektronenreaktion (orange)) und der Wasserstoffperoxid-Reduktion (cyan), sowie der Messkurve (schwarz gestrichelt) in einem sauren Elektrolyt

Im O_2 gesättigten Elektrolyten wird bei Potentialen negativer als 1,23 V(NHE) die Reduktion des Sauerstoffs über eine 4-Elektronenreaktion zu Wasser gemäß der orangefarbenen Kurve einsetzen. Ab etwa 0,68 V(NHE) wird teilweise eine konkurrierende Reduktion von O_2 zu H_2O_2 beitragen können. Nach Zugabe von H_2O_2 zum Elektrolyten ergeben sich zusätzliche Reaktionswege. Anhand der gemessenen Kurven muss davon ausgegangen werden, dass bei Potentialen positiver als 0,8 V(NHE) die H_2O_2 -Oxidation zu O_2 entlang der blauen Kurve strombestimmend ist und daher ein anodischer Gesamtstrom gemessen wird.

Die Reduktion von H_2O_2 scheint in diesem Potentialbereich trotz hoher Überspannungen keinen nennenswerten kathodischen Strom beizutragen. Das deutet daraufhin, dass der schwefelhaltige Katalysator für eine Wasserstoffperoxid-Reduktion gering katalytisch aktiv ist. Der in der H_2O_2 -Oxidation gebildete Sauerstoff wird aufgrund der noch geringen Überspannung nur langsam zu Wasser reduziert, so dass auch hier noch kein hoher kathodischer Strom erreicht wird. Mit wachsendem negativen Potential sinkt der anodische Strom aus der H_2O_2 -Oxidation, während die Reduktion von gebildetem Sauerstoff über die orangefarbene Kurve ansteigt. Ab etwa 0,8 V(NHE) sind die kathodischen Ströme der Sauerstoffreduktion höher als die anodischen Ströme der H_2O_2 -Oxidation, so dass ein kathodischer

Gesamtstrom gemessen wird. Die Überlagerung dieser beiden Prozesse ist der Grund für die negative Verschiebung des Onset-Potenzials für den kathodischen Gesamtstrom im Tafel-Plot. Die höheren Ströme im Bereich zwischen 0,8 und 0,6 V(NHE) deuten auf eine lokale Übersättigung des Elektrolyts mit Sauerstoff aus der H_2O_2 -Oxidation hin. Weil der Sauerstoff in diesem Fall in den Poren gebildet wird, können innere Diffusionswege zum Zentrum die O_2 -Reduktion nicht limitieren. Dies widerspiegelt sich in einer geringfügig verbesserten O_2 -Reduktion im Bereich zwischen 0,8 und 0,6 V(NHE). Ab 0,6 V(NHE) kommt die H_2O_2 -Oxidation zum Erliegen, so dass nun nur noch die Reduktion von gelöstem Sauerstoff (auch aus Disproportionierung) strombestimmend ist. Auch in diesem Potenzialbereich scheint die Reduktion von H_2O_2 keinen nennenswerten Einfluss auszuüben. Offensichtlich besitzt der schwefelhaltige Katalysator ungünstige Eigenschaften, um H_2O_2 zu reduzieren.

Aus dieser Beobachtung ergibt sich eine Erweiterung des Anwendungsfeldes für den schwefelhaltigen Chelat-basierten Katalysator. Der Katalysator ist offensichtlich fähig, Wasserstoffperoxid zu oxidieren. Diese Eigenschaft des Katalysators kann in einem H_2O_2 -Sensor genutzt werden. Bereits Gamburgzev et al. [96] hatten einen pyrolysierten geträgerten CoTMPP-Katalysator für den Einsatz im H_2O_2 -Sensor erfolgreich getestet. In Zusammenarbeit mit der Universität Potsdam ist der schwefelhaltige Katalysator für einen Einsatz in einem H_2O_2 -Sensor geprüft worden. In den laufenden Arbeiten haben erste Versuche gezeigt, dass der schwefelhaltige Katalysator eine höhere Sensitivität gegenüber H_2O_2 als herkömmliche Elektrodenmaterialien besitzt.

Nach dieser RDE-Messung wurde ein weiteres Mal der Elektrolyt ausgetauscht und die katalytische Aktivität des Katalysators in der Sauerstoffreduktion in einem 0,5 M H_2SO_4 Elektrolyt nach der Präsenz von H_2O_2 getestet. In Abbildung 4-34 ist der Tafel-Plot aus dieser Messung aufgezeigt. Eine Veränderung der kinetischen Stromdichte zwischen der Ausgangssituation und nach der Präsenz von H_2O_2 ist kaum sichtbar.

Allerdings verändert sich das CV-Diagramm im Gegensatz zur Ausgangssituation (Abb. 4-37).

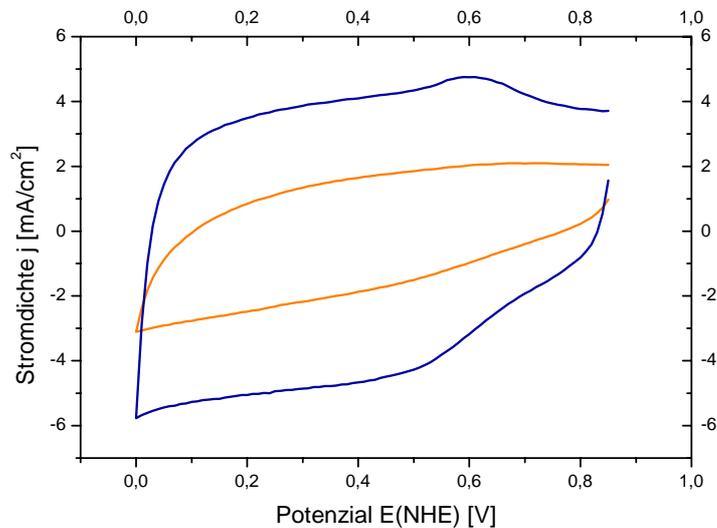


Abbildung 4-37. CV-Diagramm des FeC₂O₄-CoTMPP+S-Katalysators vor der elektrochemischen Reaktion mit H₂O₂ (orange) und nach der Reaktion mit H₂O₂ (blau) in N₂ gespülter 0,5 M H₂SO₄ (Elektrodenbeladung 25 µg, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min)

Nach der elektrochemischen Reaktion mit H₂O₂ weist der Katalysator deutlich höhere kapazitive Ströme auf. Die Kapazität erhöht sich von 39,39 F/g auf 116,27 F/g bei 0,4 V(NHE). Zusätzlich werden Peaks bei 0,57 V(NHE) gefunden. Diese Indizien weisen auf eine veränderte Oberflächenchemie hin. Die gefundenen Redox-Peaks können nach Literaturangaben [46] Quinon-Gruppen zugewiesen werden. Offensichtlich wird die Kohlenstoffoberfläche durch H₂O₂ oxidiert.

Die elektrochemische Aktivität des Katalysators wird durch die Gegenwart von H₂O₂ in geringer Konzentration und durch dessen Oxidation nicht beeinträchtigt. Die entstandenen Oberflächengruppen zeigen auch, dass die katalytische Aktivität unabhängig von diesen Gruppen ist.

Analyse des Pyrolyse-Prozesses des Eisenoxalat-CoTMPP-Schwefels-Gemisches

In Kapitel 4.2.1 wurde bereits das thermische Verhalten von Eisenoxalat mit CoTMPP beschrieben. Kurz zusammengefasst, findet zunächst bei 205 °C die Kristallwasserabgabe der Eisenoxalat-Teilchen statt. Das CoTMPP schmilzt bei 390 °C und umgibt die Eisenoxalat-Teilchen als flüssigen Film. Anschließend zersetzt sich bei 400 °C das Eisenoxalat zu Eisenmonoxid und metallischem Eisen, sowie Kohlenstoffdi- und monoxid. Gleichzeitig pyrolysiert das CoTMPP und baut eine Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten Zentren auf dem entstandenen Eisen und Eisenoxid auf. Bei Temperaturen über 500 °C beginnt die Reduktion des Eisenoxids durch die umgebene Kohlenstoffmatrix zu elementarem Eisen, das als zusätzliches Signal von Kohlenstoffdioxid bei TG-MS-Messungen beobachtet wird.

Aufgrund der Schwefelzugabe verändert sich der Pyrolyse-Prozess. In Abbildung 4-38 ist der Masseverlust des Precursor-Gemischs mit und ohne Schwefel über der Temperatur aufgetragen. Die zweite Ordinate des Diagramms zeigt die beobachteten Massensignale der gasförmigen Substanzen aus dem Precursor-Gemisch mit Schwefel.

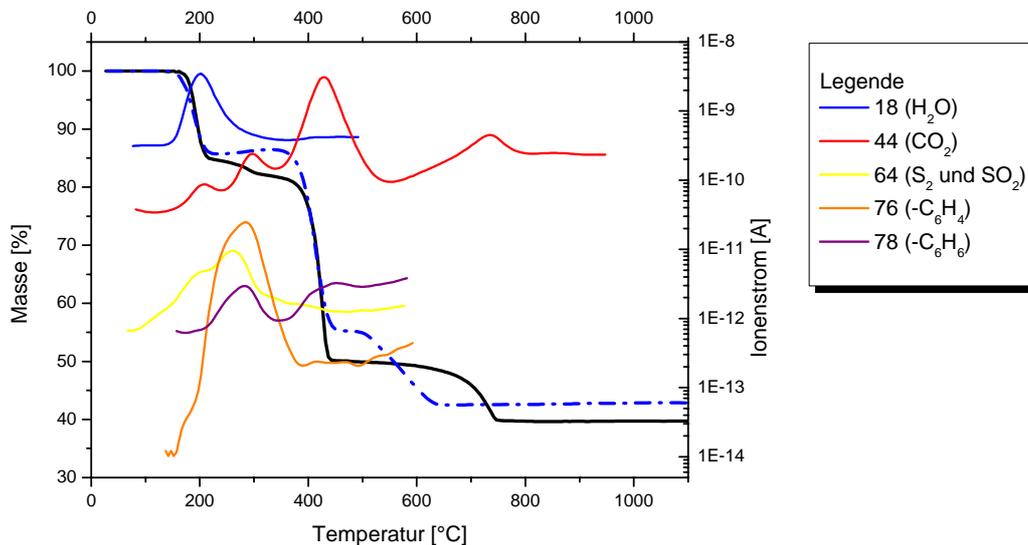


Abbildung 4-38. Thermogravimetrische Messungen eines FeC_2O_4 -CoTMPP- (blau gestrichelt) und eines FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Gemisches (schwarz durchgezogen) gekoppelt mit MS-Daten (siehe Legende) in strömender Argon-Atmosphäre (130 ml/min; Aufheizrate 10 K/min)

Parallel zur Dehydratisierung des Eisenoxalats (beginnend bei ca. 142 °C) wird gasförmiger Schwefel bzw. sein Oxid (SO_2) im MS detektiert. Zusätzlich wird das Signal 44 für Kohlenstoffdioxid gefunden. Offensichtlich reagiert Schwefel mit dem Kristallwasser zu Schwefeldioxid. Aufgrund der hohen Reaktivität von SO_2 und des gasförmigen Schwefels wird offenbar einer oder werden beide Reaktionspartner, Eisenoxalat und CoTMPP, angegriffen, so dass Kohlenstoffdioxid entsteht. Direkt angeschlossen folgt ein zweiter Zersetzungsschritt bei ca. 252 °C. Die Abgabe von gasförmigem Schwefel und des Oxids erfolgt kontinuierlich weiter an die vorhergehende Zersetzungsstufe bis ca. 370 °C. Ein zweiter Peak von Kohlenstoffdioxid wird für diese zweite Zersetzungsstufe ebenfalls detektiert. Zusätzlich treten die Signale der Massen 76 und 78 (C_6H_6) beginnend bei 217 °C auf. Offensichtlich wird durch reaktives SO_2 und gasförmigen Schwefel das CoTMPP-Molekül angegriffen, so dass die Methoxyphenyl-Gruppen des CoTMPP bereits in diesem Temperaturbereich zersetzt werden.

Die Abgabe von gasförmigen schwefelhaltigen Verbindungen wird bis ca. 370 °C detektiert und ist danach abgeschlossen. Dennoch enthält der bis 750 °C pyrolysierte und geätzte Katalysator 3 wt-% Schwefel. Offensichtlich wird Schwefel in der vorher gefundenen Reaktion im Bereich zwischen 200 und

350 °C am CoTMPP-Molekül immobilisiert und im anschließenden Karbonisierungsprozess in die entstehende Kohlenstoffmatrix eingebaut.

Zur Untersuchung dieser These wurde ein CoTMPP-Schwefel-Gemisch bis ca. 500 °C pyrolysiert und anschließend mit Hilfe einer XPS-Analyse charakterisiert. Im S2p-Spektrum der XPS-Messungen (Abb. 4-39) werden Peaks durch Entfaltung bei den Bindungsenergien 163,0, 164,7 und 168,8 eV gefunden:

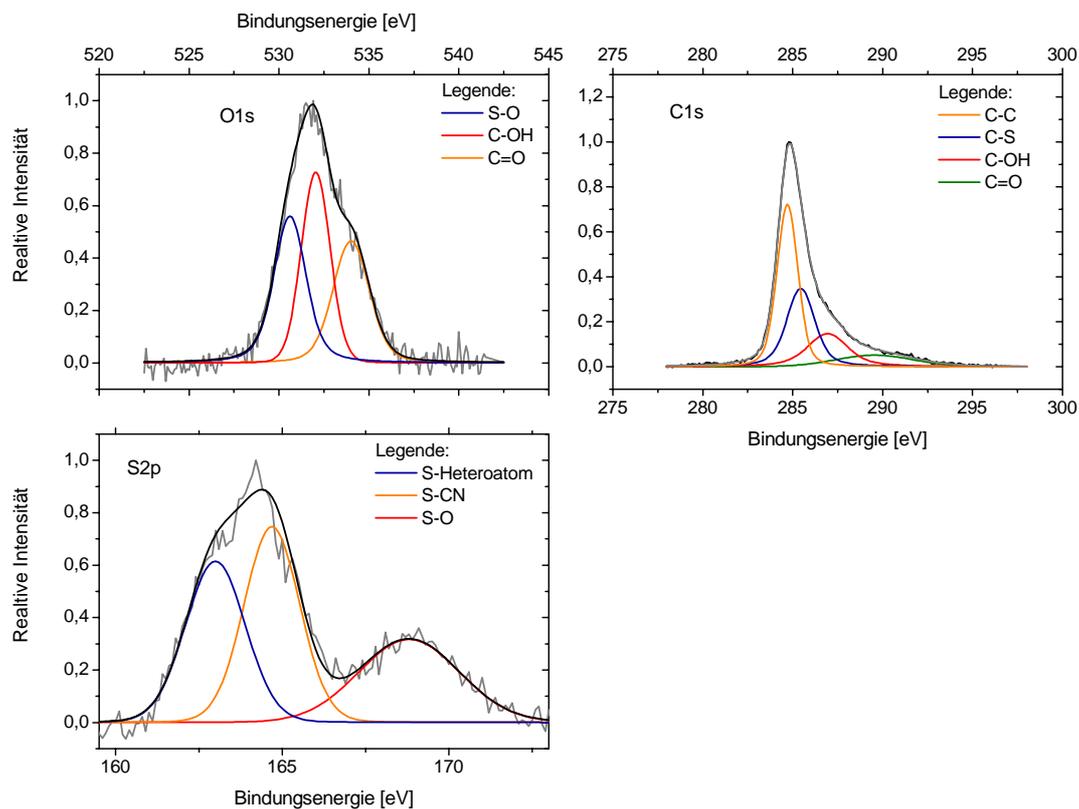


Abbildung 4-39. XPS-Spektrum (O1s, C1s, S2p) des bis 500 °C pyrolysierten CoTMPP-Schwefel-Gemisches.

Zur Analyse der Bindungspartner des Schwefels in dem Material wird das C1s- und O1s-Spektrum herangezogen. Der Peak der Bindungsenergie bei 163 eV im S2p-Spektrum weist auf Schwefel, der als Thiocyanat (S-CN) gebunden ist, hin. Diese Bindungsenergie wurde ebenfalls in der Arbeit von Contamin et al. [94] gefunden. Im C1s-Spektrum (Abb. 4-39) tritt die dazugehörige Bindungsenergie bei 285,4 eV auf, die nach Literaturangaben [97] Kohlenstoff zugeordnet wird, der Schwefel als Bindungspartner hat.

Der Peak bei der Bindungsenergie 164,7 eV aus dem S2p-Spektrum wird Schwefel zugeordnet, der als Heteroatom in Aromaten, wie zum Beispiel in Thiophen, gebunden ist.

Der dritte Peak im S2p-Spektrum bei 168,8 eV wird durch Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen hervorgerufen. Im O1s-Spektrum (Abb. 4-39) wird der dazugehörige Peak bei 530,6 eV gefunden, der nach Literaturangaben [98] als Sulfit identifiziert werden kann.

Um zu verifizieren, dass Schwefel nur am CoTMPP-Molekül immobilisiert wird, wurde ein Gemisch aus Eisenoxalat und Schwefel bis 750 °C pyrolysiert und mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie und EDX charakterisiert.

Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des pyrolysierten Gemischs aus Eisenoxalat und Schwefel besitzt das gleiche Signalmuster wie das Diffraktogramm von pyrolysiertem schwefelfreiem Eisenoxalat (Abb. 4-40).

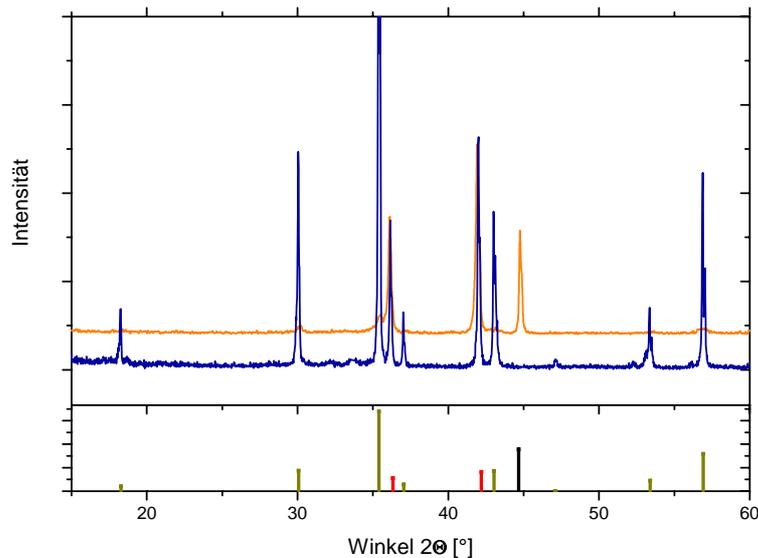


Abbildung 4-40. Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines pyrolysierten Eisenoxalat-Schwefel-Gemischs (blau) und von pyrolysiertem Eisenoxalat (orange) mit dem Signalmuster von metallischem Eisen (06-0696, schwarz), Wüstit (86-2316, rot) und Magnetit (88-0315, dunkelgelb)

Die Produkte aus der Pyrolyse von Eisenoxalat mit und ohne Schwefel weisen keine qualitativen Unterschiede auf. Die Zersetzungsprodukte aus den beiden Experimenten enthalten metallisches Eisen (06-0696), Wüstit (FeO – 86-2316) und Magnetit (Fe_3O_4 – 88-0315). Im Diffraktogramm des Pyrolyseprodukts aus dem Gemisch von Eisenoxalat und Schwefel ist das Signalmuster von Magnetit intensiver ausgeprägt, metallisches Eisen kann nur ansatzweise gefunden werden.

Die beobachteten austretenden gasförmigen Substanzen im Temperaturbereich zwischen 200 und 350 °C in der Pyrolyse des Eisenoxalat-CoTMPP-Schwefel-Gemisches werden demnach einer Reaktion von CoTMPP und Schwefel zugewiesen.

Im weiteren Temperaturverlauf ab 400 °C liegen anhand der TG-MS-Daten zunächst keine Unterschiede zwischen dem Eisenoxalat-CoTMPP-Gemisch mit und ohne Schwefel vor. Bei 400 °C findet die Hauptzersetzungsstufe wie im schwefelfreien Fall statt. Sie wird durch die Abgabe von

Kohlenstoffdioxid des Eisenoxalats dominiert. Das Masse-Signal 78 weist darauf hin, dass bisher unbeeinträchtigte Methoxyphenyl-Gruppen des CoTMPP-Moleküls nun abbrechen.

Im Gegensatz zum schwefelfreien Gemisch (blau gestrichelt in Abb. 4-38) beginnt die letzte Zersetzungsstufe erst bei 611 °C, die von einer zusätzlichen Abgabe von Kohlenstoffdioxid begleitet ist. Offensichtlich hat sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes so verändert, dass die Reduktion einer Eisenverbindung zu elementarem Eisen zu höheren Temperaturen verschoben wird.

Um die Reaktion dieser Zersetzungsstufe aufzuklären, wird das pyrolysierte Eisenoxalat-CoTMPP-Schwefel-Gemisch vor (500 °C) und nach dieser Zersetzungsstufe (750 °C) mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktometrie näher untersucht. In Abbildung 4-41 sind die Diffraktogramme und REM-Aufnahmen der Proben, die bis 500 und 750 °C pyrolysiert wurden, gezeigt.

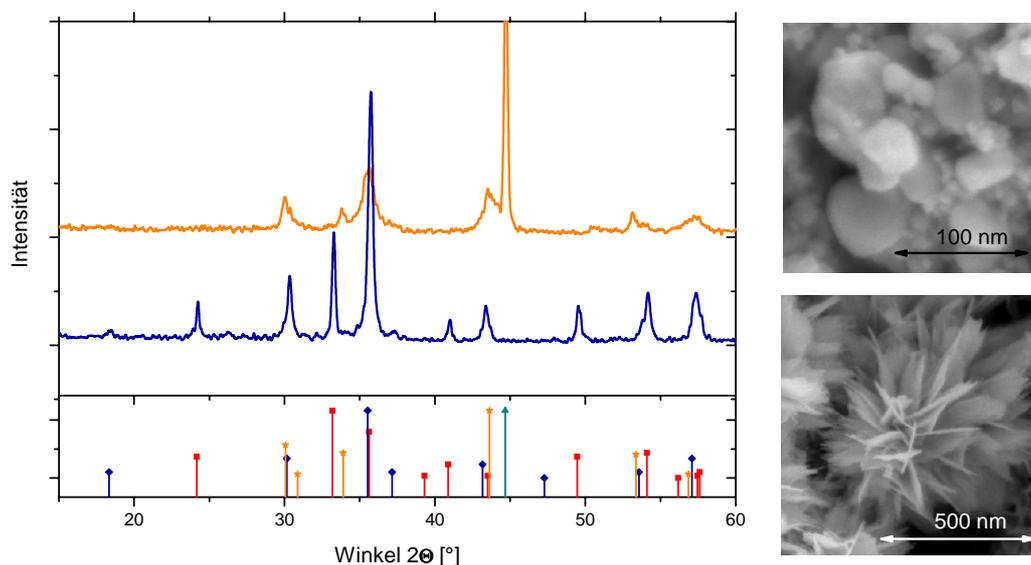


Abbildung 4-41. (links) Röntgen-Pulverdiffraktogramme eines FeC_2O_4 -CoTMPP-Schwefel-Gemisches (ungeätzt) bis 500 °C (blau) und bis 750 °C (orange) mit dem Signalmuster von Hämatit (79-1741, rote Quadrate), Eisen (06-0696, cyanfarbene Dreiecke), Magnetit (88-0315, blaue Vierecke) und Troilit (75-0602, orangefarbene Sterne) und (rechts) REM-Aufnahmen der Proben (oben – 750 °C 2 kV 400.000fache Vergrößerung, unten – 500 °C 2 kV 75.000fache Vergrößerung)

In der Probe aus der Pyrolyse bis 500 °C treten im Diffraktogramm die Muster von metallischen Eisen (06-0696), Hämatit (Fe_2O_3 – 79-1741) und Magnetit (Fe_3O_4 – 88-0315) auf. Diese stammen aus dem festen Zersetzungsprodukt des Eisenoxalats. Anhand der entsprechenden REM-Aufnahme (Abb. 4-41 unten rechts) wird ersichtlich, dass die Oberfläche der Probe durch fächerartige Kristalle bedeckt ist, die den Eisenoxiden zuzuordnen sind. Bei höheren Temperaturen (750 °C) sind diese Kristalle nicht mehr auffindbar, stattdessen werden auf der Oberfläche der Probe ca. 20 bis 50 nm große Teilchen sichtbar (Abb. 4-41 oben rechts). Das widerspiegelt sich im Diffraktogramm der Probe, denn die Muster der

Eisenoxide sind nun deutlich schwächer, und es tritt dafür das Muster des Troillit (75-0602 – FeS) und des metallischen Eisens in den Vordergrund.

Die gasförmigen schwefelhaltigen Verbindungen werden bis ca. 370 °C detektiert. Bei höheren Temperaturen liegt im Eisenoxalat-CoTMPP-Schwefel-Pyrolysegemisch nur immobilisierter Schwefel am CoTMPP-Molekül vor, der in die später entstehende Kohlenstoffmatrix eingebaut wird. Das detektierte Eisensulfid kann demnach nur von der Reaktion des bis 600 °C immobilisierten Schwefels in der gebildeten Kohlenstoffmatrix herrühren.

Bei den später diskutierten XPS-Messungen wird im entstandenen Katalysator schließlich noch 3wt-% Schwefel gefunden, der als C-S-Bindung und als SO_x-Gruppe in der Kohlenstoffmatrix vorhanden ist. Der Einfluss der daraus besonderen strukturellen Eigenschaften des Katalysators wird im anschließenden Kapitel zur Strukturanalyse beleuchtet.

Die Tatsache, dass metallische Eisenpartikel in Gegenwart von Sauerstoff (aus der Luft) in der XRD-Analyse gefunden werden, deutet darauf hin, dass das gebildete Eisensulfid das eisenhaltige Porengerüst umhüllt und die Oxidation deutlich verhindert. Dadurch ergibt sich der präparative Vorteil, dass die Bildung von unlöslichen inaktiven Nebenprodukten verhindert wird. Deshalb kann das Porengerüst vollständig entfernt und eine hohe spezifische Oberfläche freigelegt werden. Im anschließenden Kapitel werden die morphologischen Eigenschaften dargestellt, die aus der Schwefelzugabe resultieren.

Oberflächen- und Strukturcharakterisierung

Gassorptionsmessungen wurden durchgeführt, um die spezifische Oberfläche (BET) und die Porenverteilung zu bestimmen. Wie im Abschnitt zur elektrochemischen Charakterisierung beschrieben wurde, verdoppelt sich die spezifische Oberfläche (von 391 m²/g auf 729 m²/g) durch die Schwefelzugabe im Precursor-Gemisch. Der schwefelfreie Katalysator zeigt eine weite Mesoporenverteilung (Abb. 4-42).

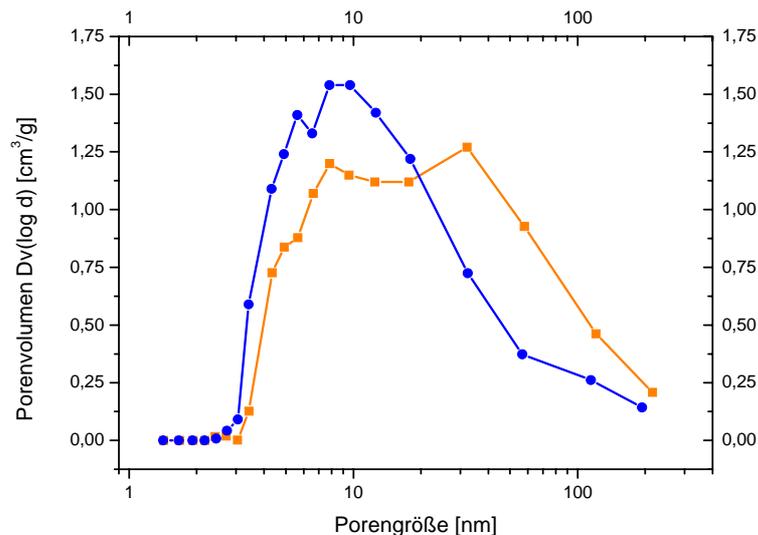


Abbildung 4-42. Mesoporenverteilung des FeC₂O₄-CoTMPP- (orangefarbene Quadrate) und des FeC₂O₄-CoTMPP+S-Katalysators (blaue Kreise) (Standardpräparation)

Im Bereich zwischen 3 und 18 nm besitzt der schwefelhaltige Katalysator ein höheres Porenvolumen als der schwefelfreie. Weiterhin ist das Maximum der Verteilung zu kleineren Mesoporen von ca. 18 zu 9,7 nm verschoben. Das könnte auf eine veränderte Struktur und Zusammensetzung des entstandenen Porengerüsts aus dem Eisenoxalat durch die Schwefelzugabe hinweisen. Die in der XRD-Analyse des ungeätzten schwefelhaltigen Katalysators gefundenen Troillit-Kristalle (Abb. 4-41) weisen nach der Scherrer-Gleichung im Gegensatz zum Eisen bzw. zu den Eisenoxiden in dem schwefelfreien Katalysator (Abb. 4-28) eine geringere Partikelgröße von ca. 20 nm auf.

Während die Gassorptionsmessung einen mikroskopischen Blick in die Morphologie der Teilchen erlaubt, werden REM-Aufnahmen herangezogen, um die makroskopische Struktur zu beleuchten. In Abbildung 4-43 sind REM-Aufnahmen des schwefelfreien und -haltigen Katalysators gegenübergestellt.

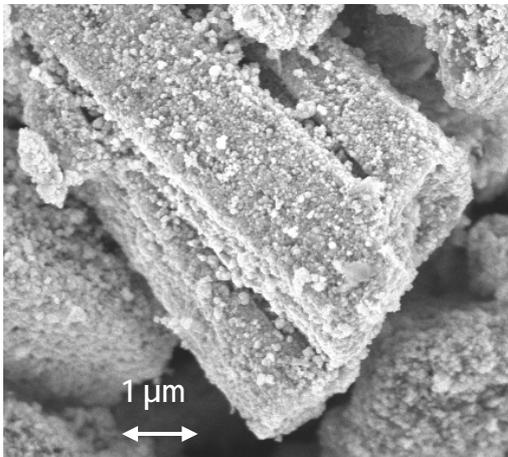


Abbildung 4-43a. REM-Aufnahme des schwefelfreien Katalysators (5 kV und 20.000fache Vergrößerung)

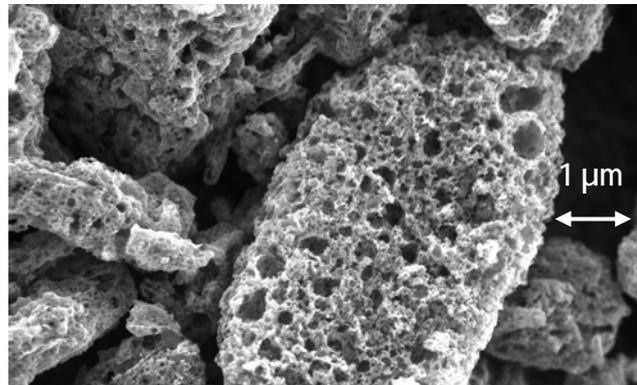


Abbildung 4-43b. REM-Aufnahme schwefelhaltigen Katalysators (2 kV und 30.000fache Vergrößerung)

Der schwefelfreie Katalysator besteht aus kubisch geformten Teilchen mit einer rauhen, aber geschlossenen Oberfläche. Im Gegensatz dazu sind die Teilchen durch die Schwefelzugabe schwammartig (Abb. 4-43b). Dennoch besitzen die Teilchen eine ähnliche Partikelgröße. Im Kapitel 4.2.1 ist bereits festgestellt worden, dass die ursprünglichen Eisenoxalat-Teilchen in ihrer Form und Größe auf die Katalysarteilchen abgebildet werden.

In der folgenden gemessenen Partikelgrößenverteilung (Abb. 4-44) wird dies bestätigt.

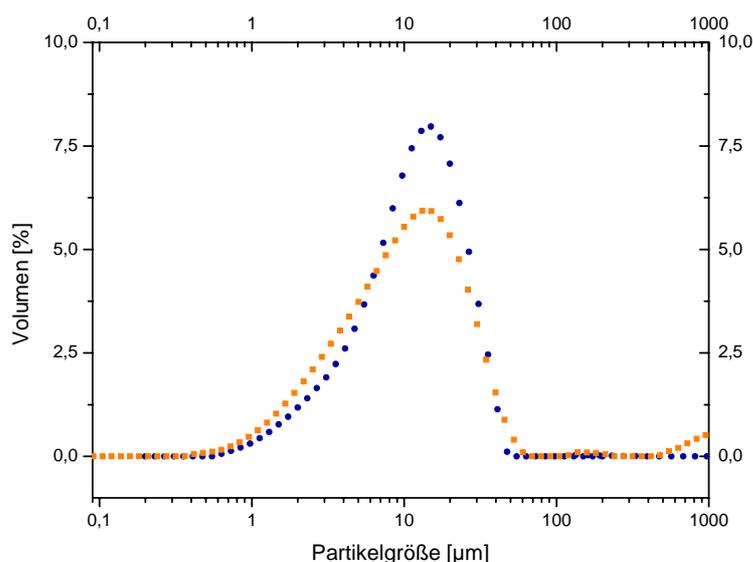


Abbildung 4-44. Partikelgrößenverteilung des FeC₂O₄-CoTMPP- (orangefarbene Quadrate) und des FeC₂O₄-CoTMPP+S-Katalysators (blaue Kreise)

Der schwefelhaltige und schwefelfreie Katalysator weisen ähnliche Partikelgrößenverteilungen mit einem Maximum im Bereich von 10 bis 20 μm auf.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass der Kobalt- und Eisengehalt in den vollständig konditionierten Katalysatoren durch die Schwefelzugabe nach der Säurebehandlung von 3 zu 1 wt-% für Kobalt und 5 zu 2 wt-% für Eisen verringert wird. Das wird ebenfalls durch die XRD-Analyse deutlich (Abb. 4-45).

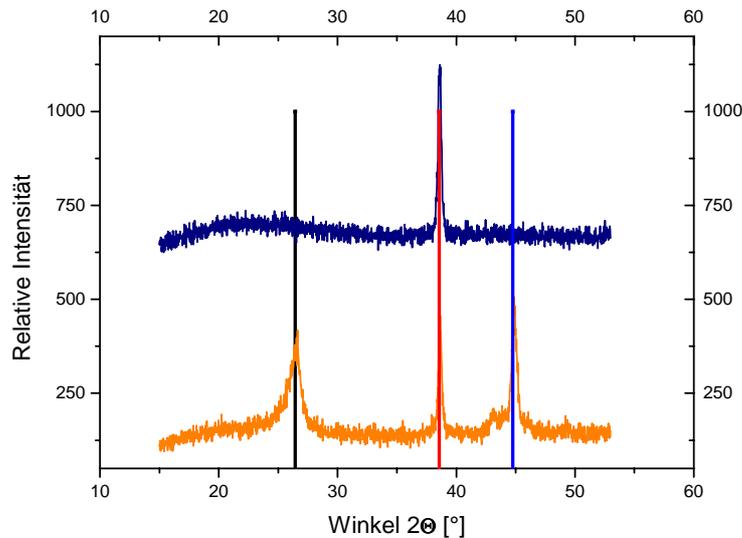


Abbildung 4-45. Röntgen-Diffraktogramme des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP-}$ (orange) und des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S-}$ Katalysators (blau) (Standardpräparation) mit dem Signalmuster von Graphit (41-1487, schwarz), Eisen (87-0721, blau) und dem Halter (rot)

Während der schwefelfreie Katalysator elementares Eisen (87-0721) im Diffraktogramm zeigt, ist der schwefelhaltige Katalysator röntgenographisch leer. Weiterhin unterscheiden sich die beiden Katalysatoren in ihrer Kohlenstoffmatrix. Der schwefelfreie Katalysator weist bei $2\theta = 26,6^\circ$ einen engen Graphit-Peak auf. Im Gegensatz dazu zeigt der schwefelhaltige Katalysator in diesem Bereich eine breite „Welle“. Der schwefelhaltige Katalysator besitzt demnach Graphit-Nanokristallite mit einer kleinen 001-Ausdehnung. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung kann die Ausdehnung der 001-Netzebene des Kristalls aus dem Diffraktogramm berechnet werden. Danach enthält der schwefelfreie Katalysator ca. 8 nm große Graphit-Nanokristallite, der schwefelhaltige dagegen 0,7 nm. Die geringe Ausdehnung deutet daraufhin, dass die Graphen-Schichten offensichtlich gebogen sind und nur kleine Bezirke mit einer perfekten 001-Netzebene aufweisen.

Für weitere Untersuchungen der Kohlenstoffmatrix wurden Raman-Spektren herangezogen (Abb. 4-46).

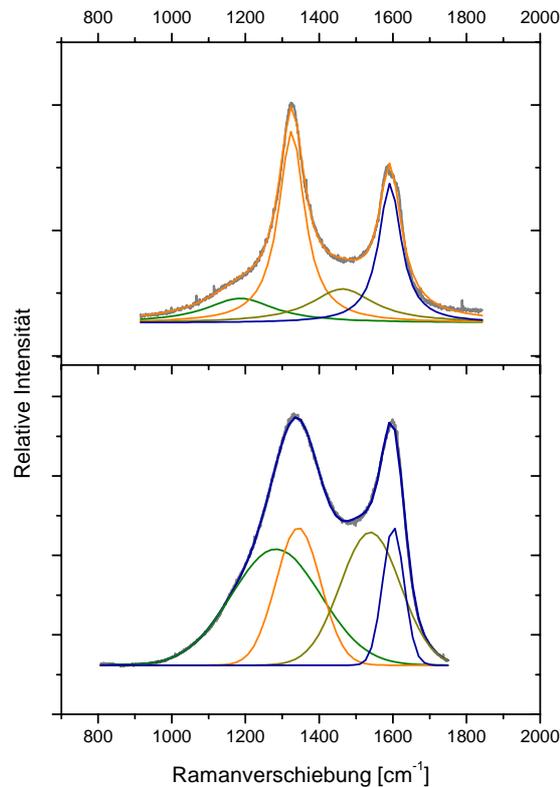


Abbildung 4-46. (oben) Raman-Spektren des FeC₂O₄-CoTMPP- und (unten) des FeC₂O₄-CoTMPP+S-Katalysators (Standardpräparation)

Die beiden Katalysatoren weisen das charakteristische Raman-Spektrum eines Schwarzen Kohlenstoffs mit den G- und D- Peaks sowie dem Peak von sp²-hybridisiertem Kohlenstoff und die durch Einbau von Störstellen hervorgerufene Raman-Bande auf. Aus der Peakentfaltung ergibt sich jedoch eine stark veränderte Position des sp²-hybridisierten Kohlenstoffs bei dem schwefelhaltigen Katalysator. Außerdem treten die Intensitäten der Raman-Banden in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander auf.

Die um ca. 100 cm⁻¹ verschobene Peakposition des sp²-hybridisierten Kohlenstoffs des schwefelhaltigen Katalysators deutet darauf hin, dass sich offensichtlich ein weiterer Peak überlagert hat. Es könnte demnach neben dem sp²-hybridisierten Kohlenstoff eine weitere ähnliche Kohlenstoffmodifikation vorliegen. Außerdem wäre es vorstellbar, dass sich die Polarisierbarkeit des sp²-hybridisierten Kohlenstoffs durch C-S-Bindungen verändert, wodurch sich die Peakposition verschiebt. Darüber hinaus wird eine deutliche Zunahme dieses Peaks festgestellt.

Dass eine veränderte Kohlenstoffchemie vorliegt, wird auch anhand der Verschiebung des durch Störstellen hervorgerufenen Peaks bei 1542 cm⁻¹ klar. Außerdem tritt der Peak im Gegensatz zum schwefelfreien Katalysator mit einer hohen Intensität auf. Es wurde in den vergangenen Kapiteln

diskutiert, dass dieser Peak durch eingebaute Fünfringe, z.B. durch Pyrrole, verursacht wird. Die Verbrennungsanalyse des schwefelhaltigen und -freien Katalysators ergab, dass der Stickstoffgehalt durch die Schwefelzugabe von 1,3 wt-% auf 4,6 wt-% in den Katalysatorpartikeln ansteigt. Es wird folglich eine hohe Anzahl von Heteroatomen eingebaut.

Der Anstieg der Peakintensität bestätigt, dass die Graphen-Ebenen einen hohen Anteil von Störstellen (wie z.B. Schwefel als Heteroatom, oder durch einen erhöhten Anteil von eingebauten Pyrrolen oder Zentren) besitzen müssen. Das hätte zur Folge, dass die Graphen-Ebenen gewölbt oder verbogen sind. Außerdem liegen unterschiedliche Verhältnisse der Peakintensitäten zwischen G- und D-Peak vor, die auf unterschiedliche horizontale Ausdehnungen von perfekt planaren Graphen-Bezirken hinweisen. Nach der empirischen Berechnung von Tuinstra und Koenig [38] sind im schwefelfreien Katalysator planare Graphen-Ebenen mit einer Ausdehnung von ca. 3,3 nm enthalten. Im Gegensatz dazu hat sich die horizontale Ausdehnung der planaren Bezirke durch die Schwefelzugabe auf 4,3 nm erhöht.

Der schwefelhaltige Katalysator ist offensichtlich durch lange „Graphen-Bänder“ charakterisiert, die durch eine erhöhte Anzahl von Heteroatomen oder Fünfringen stark gewölbt sind, aber zugleich auch größere Bereiche besitzen, die aus perfekt aneinander kondensierten Sechsringen bestehen. Dadurch entsteht eine knäuelartige Struktur, die ein Totvolumen im Bereich der Mesoporen besitzt und eine große Oberfläche für die Katalyse zur Verfügung stellt.

Im Gegensatz dazu ist der schwefelfreie Katalysator durch eine höhere Graphitisation charakterisiert. Er weist eher ein kompaktes Gefüge mit horizontal ausgedehnten 001-Netzebenen auf.

Im folgenden Schema (Abb. 4-47a und b) werden die Ergebnisse über die Kohlenstoff-Primärpartikel aus den Raman-Spektren und Diffraktogrammen schematisch dargestellt.

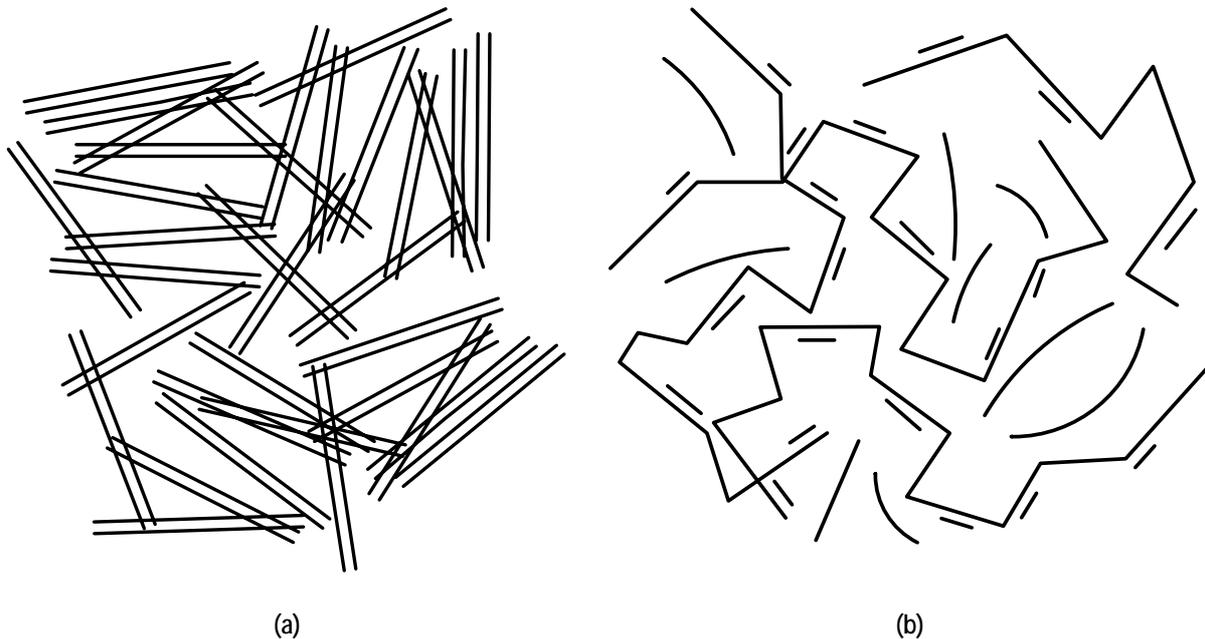


Abbildung 4-47. Schematische Darstellung der Anordnung, Größe und Form der Graphen-Schichten im schwefelfreien und -haltigen Katalysator. (a) Im schwefelfreien Katalysator ordnen sich die relativ kleinen Graphen-Ebenen zu ca. 8 nm gestapelten Nano-Kristallite. (b) Im Gegensatz dazu, sind die Graphen-Ebenen im schwefelhaltigen Katalysator unsystematisch geordnet. Die Graphen-Schichten besitzen größere planare Bezirke als im schwefelfreien Fall. Störstellen verursachen Wölbungen des Layers.

Eine weitere Besonderheit des schwefelhaltigen Katalysators ist der restlich verbleibende Schwefelgehalt in den Teilchen. Dafür wurde eine Verbrennungsanalyse durchgeführt. Trotz Säurebehandlung, mit der Eisensulfide entfernt werden, verbleiben ca. 3 wt-% Schwefel im Katalysator.

Zur Klärung dieser Problematik wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt. Das S2p-Spektrum des schwefelhaltigen Katalysators (Abb. 4-48) enthält zwei Peaks bei den Bindungsenergien 164,5 eV und 168,7 eV.

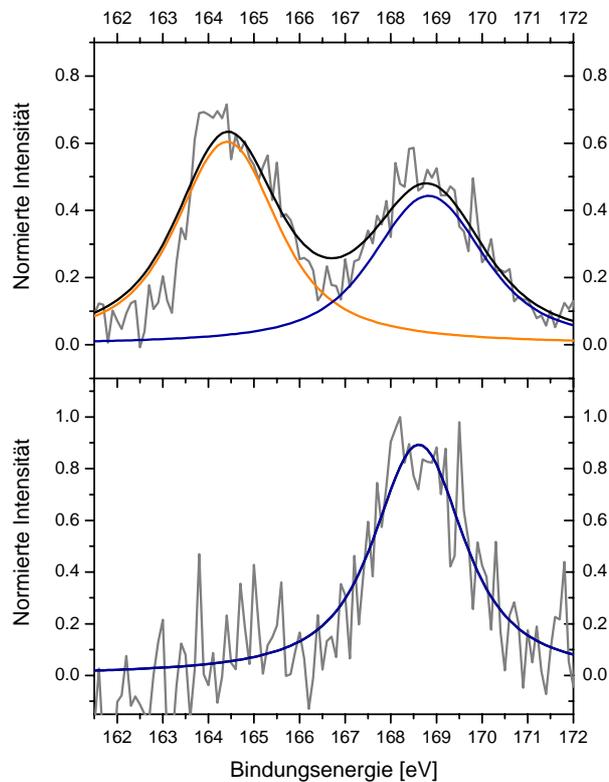


Abbildung 4-48. (oben) S2p-Spektren des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation)

Zum Vergleich wurde der schwefelfreie Katalysator ebenfalls mit einer Verbrennungsanalyse untersucht. Sie ergab, dass der Katalysator ca. 0,8 wt-% Schwefel enthält. XPS-Analysen sind herangezogen worden, um dieses Phänomen aufzuklären. Im S2p-Spektrum des schwefelfreien Katalysators (Abb. 4-48) wird ebenfalls ein Peak bei 168,7 eV gefunden. Er wird Schwefel zugeordnet, der als Sulfat oder Sulfit gebunden ist. Dieser stammt vermutlich aus dem Eisenoxalat-Precursor, der maximal 1 wt-% Sulfate aus der Herstellung besitzt.

Die verbleibenden 3 wt-% Schwefel im $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S}$ -Katalysator nach der Säurebehandlung lassen sich demnach dem Peak bei der Bindungsenergie 164,5 eV im S2p-Spektrum der XPS-Analyse zuordnen. Der Literatur zufolge wird diese Bindungsenergie organisch gebundenen Schwefel als Heteroatom in Zyklen zugeordnet [86].

Die C-S-Bindungen werden im C1s-Spektrum (Abb. 4-49) mit einem Peak bei 285 eV wieder gefunden. Die Peakposition steht im Einklang mit dem angegebenen Wert (285,2 eV) für C-S-Bindungen in der Literatur [94; 99].

Weiterhin werden im C1s-Spektrum des schwefelhaltigen Katalysators Peaks bei den Bindungsenergien 284,7, 286,1 und 288,6 eV gefunden. Sie lassen sich graphitisch gebundenen Kohlenstoff bzw. Alkyl-Bindungen (284,7 eV), Hydroxid- (286,1 eV) und Carbonyl-Gruppen (288,6 eV) zuordnen. Außer den C-S-Bindungen werden im C1s-Spektrum des schwefelfreien Katalysators die gleichen Bindungen gefunden (Alkyl- 284,8 eV, Hydroxid- 285,6 eV und Carbonyl-Gruppen 289 eV) (Abb. 4-49).

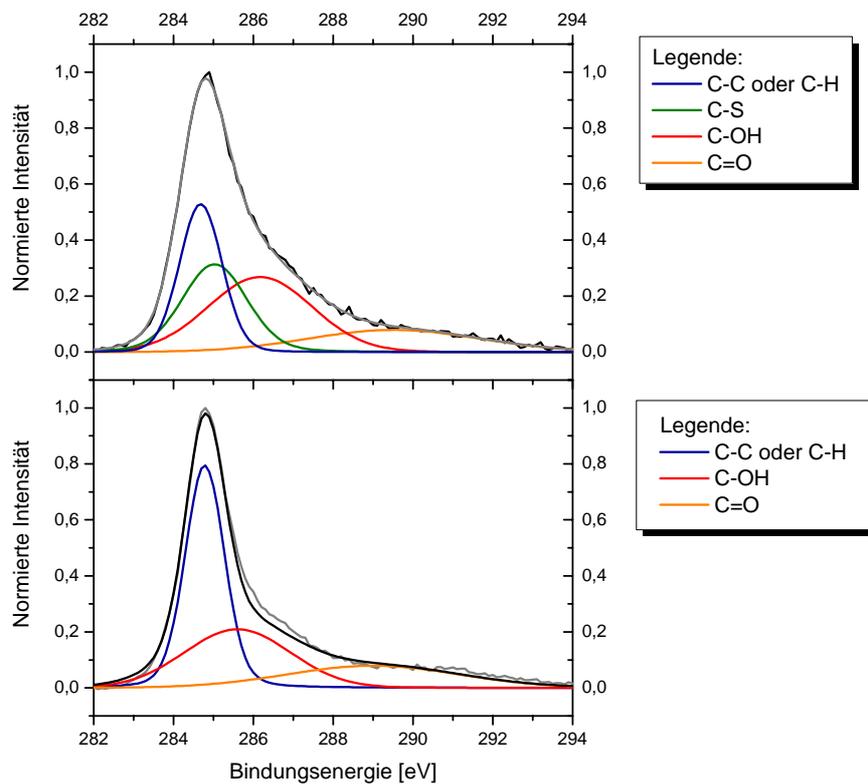


Abbildung 4-49. (oben) C1s-Spektren des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation)

Im O1s-Spektrum (4-50) findet man für die beiden Katalysatoren die dazugehörigen Bindungsenergien der Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen (für die Hydroxid-Gruppen bei (-S 532,5 eV +S 532,6 eV) und für die Carbonyl-Gruppen bei (-S 534,6 eV +S 534,4 eV)). Der schwefelhaltige Katalysator weist zusätzlich einen Peak bei der Bindungsenergie 536,4 eV auf. Die Flächenanteile der Peaks für die zugewiesenen Hydroxid- und Carbonyl-Gruppen zueinander stimmen im C1s und O1s-Spektrum überein. Im Vergleich zwischen den C1s- und O1s-Spektren der beiden Katalysatoren wird festgestellt, dass der Peak bei 285,6 eV für Hydroxid-Gruppen im Spektrum des schwefelhaltigen Katalysators einen höheren Anteil als im Spektrum des schwefelfreien Katalysators hat. Dies bestätigt sich im O1s-Spektrum. Im schwefelfreien Katalysator liegt ein Verhältnis zwischen Hydroxid- und Carbonyl-gebundenen Sauerstoff von ca. 1,3 vor. Im schwefelhaltigen Katalysator dominieren die Hydroxid-Gruppen. Das Verhältnis beträgt ca. 2.

Interessanterweise tritt zusätzlich im schwefelhaltigen Katalysator bei 536,4 eV eine Sauerstoffbindung mit hoher Bindungsenergie auf. Diese relativ hohe Bindungsenergie lässt sich adsorbiertem Sauerstoff zuordnen [86].

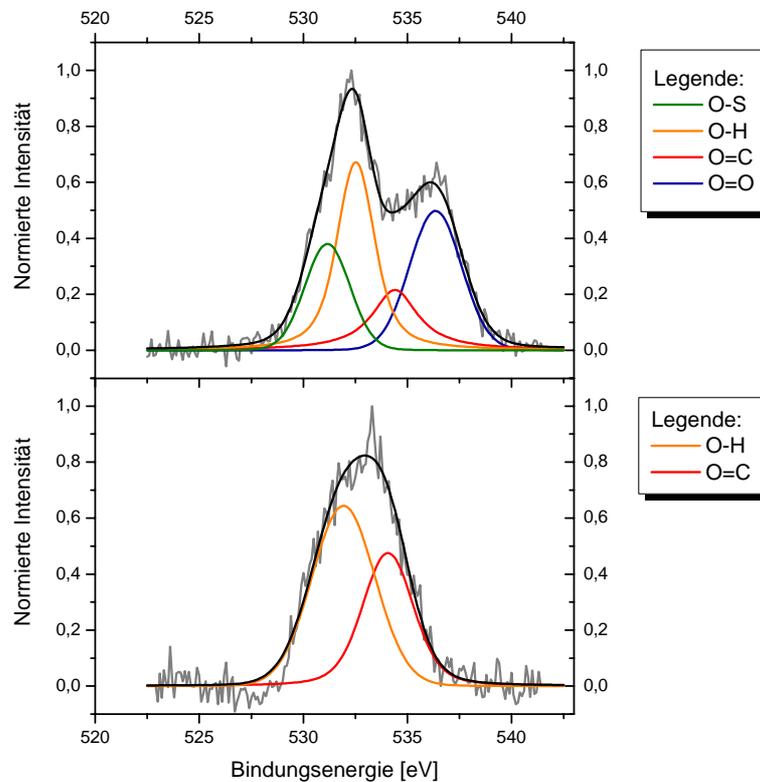


Abbildung 4-50. (oben) O1s-Spektrum des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation)

Diese Analyse verdeutlicht, dass die Schwefelzugabe zum Reaktionsansatz zu einer veränderten Oberflächenchemie führt. In den XPS-Spektren wurde eine Anreicherung von Carbonyl- und S-O-Gruppen sowie C-S-Bindungen beobachtet. In Korrelation mit den elektrochemischen Messungen haben die in den XPS-Spektren beobachteten Veränderungen aber keinen relevanten Einfluss auf die Ladecharakteristik und die daraus resultierende Kapazität.

Weiterhin wurde bei der Verbrennungsanalyse der beiden Katalysatoren festgestellt, dass durch die Schwefelzugabe der Stickstoffgehalt in der Kohlenstoffmatrix von 1 wt-% auf 4 wt-% ansteigt. Deshalb stellt sich die Frage, wie der Stickstoff eingebunden wird.

Dazu werden die N1s-Spektren der XPS-Messungen (Abb. 4-51) analysiert. Das N1s-Spektrum der CoTMPP-basierten Katalysatoren weist Peaks bei den Bindungsenergien 398,5 und 400,4 eV auf.

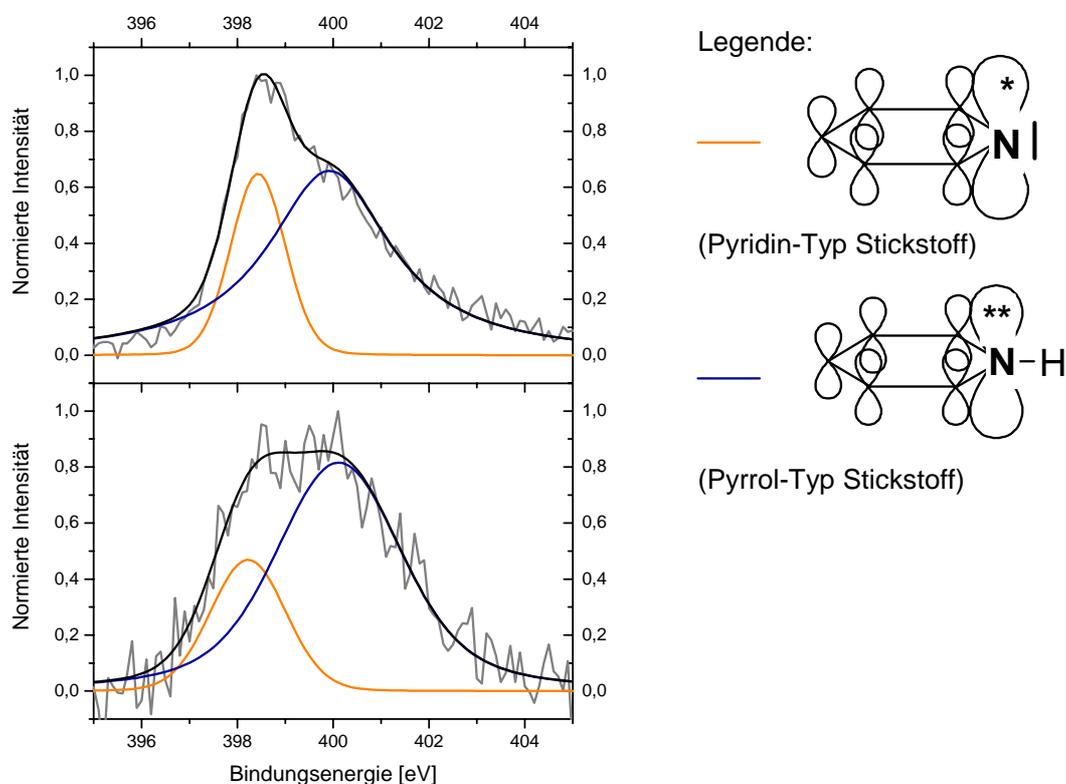


Abbildung 4-51. (oben) N1s Spektrum des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation)

Schulenburg [60] hat diese Peaks im N1s-Spektrum seines pyrolysierten FeTMPPCI/BP-Katalysators ebenfalls gefunden. Der Literatur [100; 101] zufolge liegt die Bindungsenergie für Stickstoff, der in einem Pyrrol gebunden ist, bei 400,3 eV und in Pyridin bei 399,0 eV. Die gemessenen Peaks im N1s-Spektrum des schwefelfreien und schwefelhaltigen Katalysators lassen sich dem Pyrrol- und dem Pyridin-Typ Stickstoff zuordnen, der auch die Chelat Umgebung für das katalytische Zentrum bilden kann.

Allerdings liegen unterschiedliche Verhältnisse in den beiden Katalysatoren zwischen dem in Pyrrol und in Pyridin gebundenen Stickstoff vor. Der schwefelfreie Katalysator weist ein Verhältnis des in Pyrrol zu dem in Pyridin gebundenen Stickstoffs von 4 auf. Im schwefelhaltigen Katalysator beträgt dieses Verhältnis 2. Offensichtlich ist der erhöhte Stickstoffgehalt im schwefelhaltigen Katalysator vorwiegend als Pyridin-Typ in der Kohlenstoffmatrix eingebaut.

Dieser Vergleich verdeutlicht, dass die Zugabe von Schwefel nicht nur durch die Erzeugung von Eisensulfid zum verbesserten Herauslösen des Porengerüsts beiträgt, sondern dass sich auch während der Pyrolyse die gebildete Kohlenstoffmatrix und der Umgebung des Zentrums entscheidend verändert.

Schulenburg [60] stellte in seiner Arbeit eine Struktur-Aktivitäts-Korrelation basierend auf diesem Verhältnis auf. Diese Korrelation soll aufklären, welcher Bestandteil der Stickstoffbindungen zu einem katalytisch aktiven Zentrum beiträgt. Katalysatoren mit einer hohen Aktivität zeigten bei seiner Analyse ähnliche Anteile von in Pyrrol und in Pyridin gebundenem Stickstoff. Schulenburg fand für seine Katalysatoren, dass die Erhöhung des Pyrrol-Anteils in Korrelation mit einer verbesserten elektrochemischen Aktivität steht. Das wird auch hier beim Vergleich zwischen dem schwefelfreien und schwefelhaltigen Katalysator beobachtet.

Variation des Schwefelgehalts im Reaktionsansatz

Für einen optimalen Schwefeinsatz in der Pyrolyse wurde der Schwefelgehalt im Precursor-Gemisch variiert. In der Abbildung 4-52 sind die kinetischen Stromdichten bei 0,7 V(NHE) aus den Tafel-Plots als Funktion des Schwefelgehalts aufgetragen.

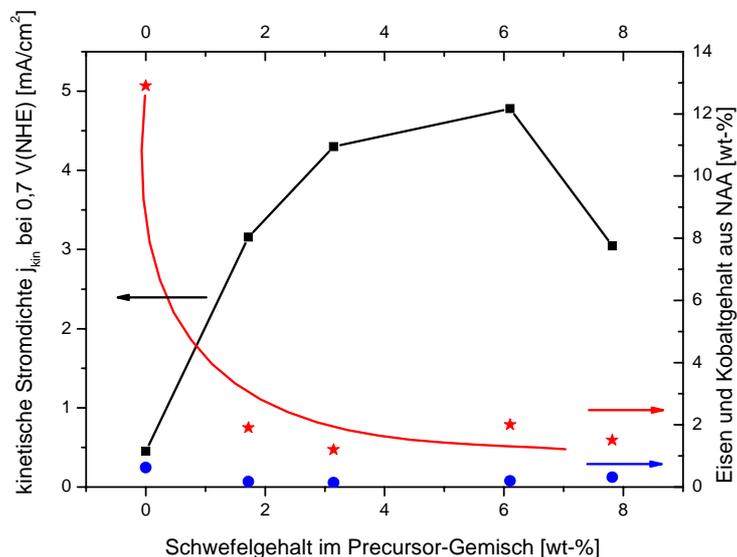


Abbildung 4-52. Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) versus Schwefelgehalt im Precursor-Gemisch (schwarze Quadrate) im Vergleich mit dem Metallgehalt in den Katalysatoren aus der Neutronen-Aktivierungsanalyse (Eisen (rote Sterne) und Kobalt (blaue Kreise))

Mit steigendem eingesetztem Schwefelgehalt steigt zunächst die kinetische Stromdichte. Die maximalen kinetischen Stromdichten werden zwischen 3 und 6 wt-% eingesetzten Schwefel erreicht. Danach sinkt die kinetische Stromdichte wieder ab. Um dieses Verhalten zu erklären, wurde der Metall-

gehalt der vollständig konditionierten Katalysatoren überprüft (siehe Abb. 4-52), der ein Maß für die maximale Anzahl der katalytischen Zentren darstellt. Die Neutronen-Aktivierungsanalyse ergab für den schwefelfreien Katalysator einen hohen Metallgehalt mit 12,9 wt-% Eisen und 0,6 wt-% Kobalt. Wenn nur eine geringe Menge (1,7 wt-% S) Schwefel dem Precursor zugegeben wird, sinkt der Gehalt auf 1,9 wt-% Eisen und 0,17 wt-% Kobalt. In diesem anfänglichen Kurvenverlauf widerspiegelt sich die verbesserte Herauslösbarkeit des Porengerüsts durch die Schwefelzugabe. Im weiteren Verlauf ist der Metallgehalt in den Proben schließlich nahezu konstant. Ein systematischer Zusammenhang ist zwischen der kinetischen Stromdichte und dem Metallgehalt (maximale Anzahl von katalytischen Zentren) in diesem Bereich nicht vorhanden. Offensichtlich wird das Verhalten der elektrochemischen Aktivität auch durch andere Faktoren, wie z.B. Leitfähigkeit und Struktur der Kohlenstoffmatrix oder die Diffusion in den Poren bestimmt. Bezüglich des letzten Punktes wird im Kapitel 4.3 der Einfluss von verschiedenen Porengrößenklassen auf die elektrochemische Aktivität diskutiert.

In der Abbildung 4-53 wird der Schwefelgehalt der Katalysatoren aus der Verbrennungsanalyse mit den kinetischen Stromdichten verglichen.

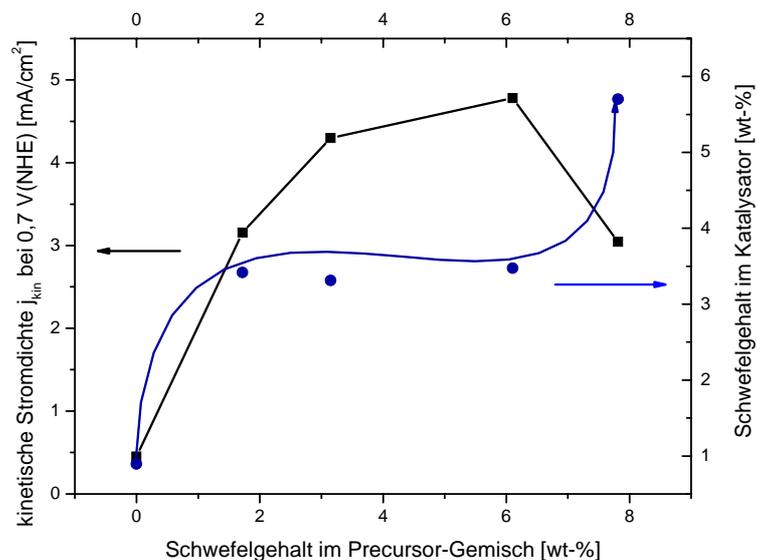


Abbildung 4-53. Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) versus Schwefelgehalt im Precursor-Gemisch (schwarze Quadrate) im Vergleich mit dem Schwefelgehalt in den Katalysatoren aus der Verbrennungsanalyse (blaue Kreise)

Schon bei geringen Mengen im Reaktionsansatz (1,7 wt-% S) enthält der Katalysator ca. 3 wt-% Schwefel. Aus den bereits besprochenen XPS-Analysen ging hervor, dass Schwefel in den geätzten Katalysatorpartikeln als Heteroatom in der Kohlenstoffmatrix, z.B. als Thiophen, und als Oberflächengruppe (S-O) vorliegt. Dennoch kann der Schwefelgehalt im Katalysator durch die erhöhte Schwefelzugabe bis 6 wt-% S in dem Precursor-Gemisch nicht gesteigert werden, sondern es stellt sich ein (gesättigter) Schwefelgehalt von ca. 3 wt-% ein. In diesem Bereich korreliert die kinetische Stromdichte

mäßig mit dem Schwefelgehalt im Katalysator. Aber bei der Präparation mit 8 wt-% S im Precursor-Gemisch findet man ein entgegengesetztes Verhalten. Der Katalysator enthält ca. 6 wt-% Schwefel. Der Bereich der Sättigung des Schwefels im Katalysator wird überwunden, aber die kinetische Stromdichte sinkt. Das wirft die Frage auf, ob der Schwefel in einer anderen Form in der Kohlenstoffmatrix eingebunden wird, so dass ungünstige Materialeigenschaften entstehen, die die Aktivität mindern. Zur Diskussion dieser These wurden die Katalysatoren Raman-spektroskopisch untersucht (Abb. 4-54).

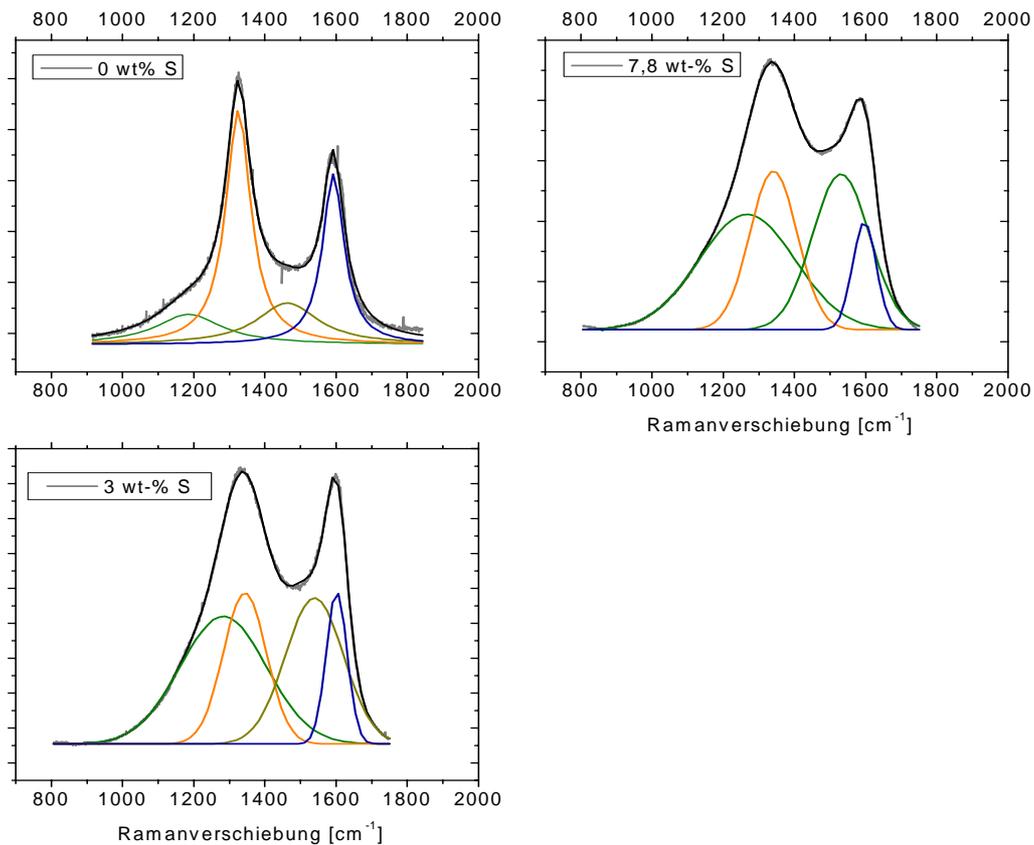


Abbildung 4-54. Raman-Spektren des $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S}$ -Katalysators aus Präparationen mit unterschiedlichem Schwefelgehalt im Reaktionsansatz

Die Veränderung der Kohlenstoffmatrix durch die Schwefelzugabe wurde bereits eingehend im vorhergehenden Abschnitt diskutiert. Deshalb konzentriert sich die Analyse im Folgenden auf die erhöhte Schwefelzugabe von ca. 7,8 wt-% S im Reaktionsansatz. Im Gegensatz zur Schwefelzugabe nach Standardbedingungen (3 wt-% S) steigt die Intensität des Peaks bei ca. 1526 cm^{-1} , der den Störstellen in der Kohlenstoffmatrix zugeordnet wird. Weil der präparierte Katalysator auch einen erhöhten Schwefelgehalt aufweist, wäre es denkbar, dass die erhöhte Anzahl von Störstellen durch den Einbau von Schwefel als Heteroatom hervorgerufen wird. Außerdem verändert sich das D- zu G-Peak-Verhältnis zugunsten des D-Peaks. Offensichtlich nehmen die Abbruchkanten der Graphen-Ebenen zu.

Deshalb wird zur Analyse die Ausdehnung der Graphen-Ebene in den Katalysatoren mit verschiedenen Schwefelgehalten berechnet und mit der kinetischen Stromdichte verglichen (Abb. 4-55).

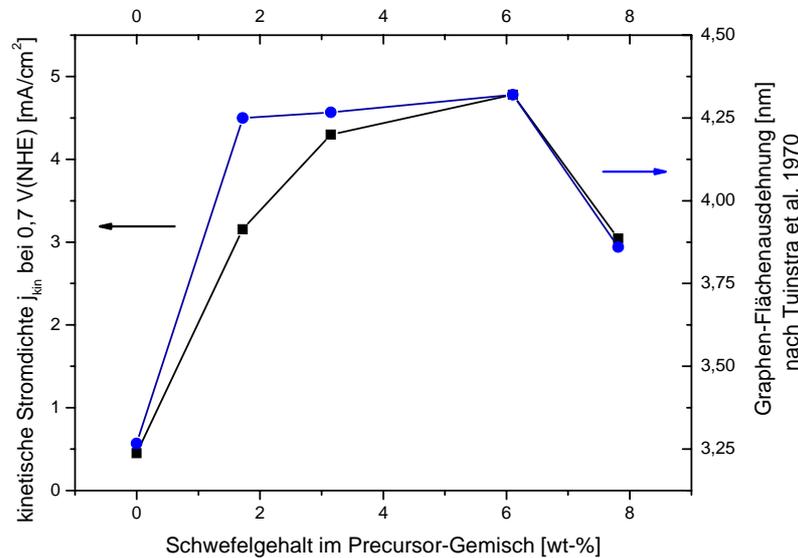


Abbildung 4-55. Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) versus Schwefelgehalt im Precursor-Gemisch (schwarze Quadrate) im Vergleich mit der berechneten horizontalen Ausdehnung der Graphen-Ebenen in den Katalysatoren aus den Raman-Spektren (blaue Kreise)

Mit der Zugabe von Schwefel im Precursor-Gemisch nimmt die horizontale Ausdehnung der Graphen-Ebene zu. Das Maximum erstreckt sich von 1,7 bis 6 wt-% S und korreliert mit einem Anwachsen der kinetischen Stromdichte.

Bei höheren Schwefelgehalten im Reaktionsansatz steigt der im Pyrolyseprodukt gefundene Schwefelgehalt wieder deutlich an (bei 8 wt-% S im Reaktionsansatz – 5,7 wt-% S im Katalysator), während die Stromdichte absinkt. Der vermehrte Einbau an Schwefel in die Graphen-Ebenen führt anscheinend zu einer Instabilität, so dass im Raman-Spektrum nur 3,87 nm große Ebenen nachgewiesen werden können.

Partikelgrößenreduzierung des Eisenoxalat-CoTMPP+Schwefel-Katalysators

In den RDE-Messungen des schwefelhaltigen Katalysators wurde gezeigt, dass der Katalysator bei 0,7 V(NHE) die kinetischen Stromdichten eines kommerziellen Platin-Katalysators erreicht. Daraus resultiert ein hohes technisches Potenzial für einen Einsatz des Katalysators an der Kathode von Brennstoffzellen. Deshalb wurde der Katalysator in einer Membran-Elektroden-Einheit (Membrane-Electrode Assemble, kurz: MEA) getestet.

In Abbildung 4-56 werden die gemessenen Strom-Spannungs-Kurven aus den MEA-Tests mit einem schwefelhaltigen Katalysator und einem kommerziellen Platin-Katalysator miteinander verglichen.

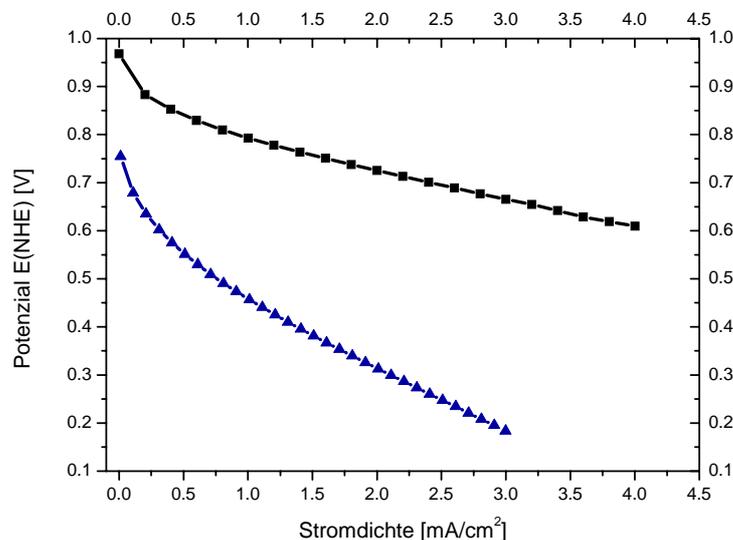


Abbildung 4-56. MEA-Tests in einer H₂-PEM-Brennstoffzelle mit 60 °C und 4 bar O₂ mit einer RuPt/C-Anode (0,5 mg/cm²) und einer FeC₂O₄-CoTMPP+S/Vulkan (1,7 mg/cm², blaue Dreiecke), sowie einer 20 % Pt/C-Kathode (0,5 mg/cm², schwarze Quadrate)

Während die Strom-Spannungs-Kurve des Platin-Katalysators bei ca. 950 mV einsetzt und bei 3 mA/cm² noch ein Potenzial von ca. 700 mV aufweist, beträgt das Onset-Potenzial des schwefelhaltigen Katalysators ca. 750 mV und sinkt auf 150 mV bei 3 mA/cm² ab. Aus dem steilen Abfall der Strom-Spannungs-Kurve wird ersichtlich, dass die Leistung der MEA mit einem FeC₂O₄-CoTMPP+S-Katalysator offensichtlich durch einen hohen inneren Widerstand verringert wird.

Scheinbar lassen sich die erreichten kinetischen Stromdichten aus der RDE-Messung nicht auf die MEA übertragen. Ein möglicher Grund ist im prinzipiellen Unterschied der Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt in der RDE- und MEA-Messung zu suchen. Während bei der RDE-Messung der flüssige Elektrolyt vollständig in die innere Oberfläche der Katalysatorpartikel eindringen und diese gleichmäßig benetzen kann, wird das hoch viskose Nafion nur die oberste Schicht der Katalysatoren in der MEA kontaktieren können. Gleichzeitig werden dabei auch Poren für die Gasdiffusion verstopft.

Die MEA-Präparation wurde in den vergangenen Jahrzehnten ausschließlich für die Metallpartikel-Katalysatoren entwickelt. Die Elektrodenstruktur wird dabei maßgeblich durch die Größe des Kohlenstoffträgers (maximal 50 nm bei Metallpartikel-Katalysatoren) vorgegeben. Im Gegensatz dazu besteht der FeC₂O₄-CoTMPP+S Katalysator aus ca. 10 µm großen Partikeln. Deshalb können optimale Suspensionen aufgrund der verminderten Dispergierbarkeit der µm-großen Teilchen zur Präparation

der Elektrodenstruktur nicht garantiert werden. Außerdem wird eine 100 µm dicke Katalysatorschicht auf der Kathode hergestellt, die einen hohen elektrischen und Diffusionswiderstand verursacht.

Eine Reduzierung der Partikelgrößen in den Nanometerbereich würde eine Lösung für die MEA-Präparation darstellen. Deshalb werden im Folgenden verschiedene Methoden zur Herstellung von nm-großen Katalysatorpartikeln vorgestellt.

Template Wirkung des Eisenoxalat-Kristalls

In vorhergehenden eigenen Untersuchungen [16] wurde bereits beobachtet, dass sich die Form und die Größe der Metalloxalat-Kristalle in den Katalysatorpartikeln abbildet. Wenn CoTMPP bei ca. 390 °C schmilzt, umgibt der flüssige Film die Oxalat-Kristalle.

Während der Freigabe von Kohlenstoffdioxid und -monoxid aus der Zersetzung des Eisenoxalats bei 400 °C, wird in dem in Kapitel 4.2.1 dargestellten Modell angenommen, dass der flüssige CoTMPP-Film in die sich zersetzenden Eisenoxalat-Teilchen hineinfließt. Anschließend findet die Karbonisierung des CoTMPP statt. So kann die direkte Abbildung der Größe und Form der Precursor-Kristalle erklärt werden. Im Rahmen dieser Dissertation sollte dieses Phänomen genutzt werden, um die Katalysatorpräparation zu kleineren Partikelgrößen zu steuern. Zur Untersuchung dieser Methode wurden dafür Eisenoxalat-Kristalle mit unterschiedlichen Partikelgrößen genutzt.

Große Kristalle (ca. 50 µm) konnten aus Kristallisationsversuchen gewonnen werden. Dafür wurde Oxalsäure und Eisen(II)-chlorid in einem molaren Verhältnis von 1:1 gelöst. Unter Kühlung der Lösung wurde das Eisenoxalat gefällt und anschließend durch Filtration von der Lösung abgetrennt.

Kristalle, mit den durchschnittlichen Partikelgrößen von 35 und 2 µm, wurden von den Firmen Aldrich und STREM erworben.

Kleine Kristalle (ca. 200 nm) wurden in einem Ultraschall-Desintegrator durch Zerkleinerung von 2 µm großen Eisenoxalat (Fa. STREM) hergestellt. Dafür wurde in einer gekühlten Zelle eine Eisenoxalat-Wasser-Suspension angesetzt und zwei Stunden einer pulsierten Behandlung unterzogen.

Mit Hilfe der unterschiedlich großen Eisenoxalate konnten schließlich Katalysatoren unterschiedlicher Partikelgrößenklassen nach dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Standardverfahren präpariert werden.

In Abbildung 4-57 wird die Partikelgrößenverteilung zwischen dem ursprünglichen 2,5 µm großen Eisenoxalat (von STREM) und dem daraus präparierten schwefelhaltigen Katalysator verglichen.

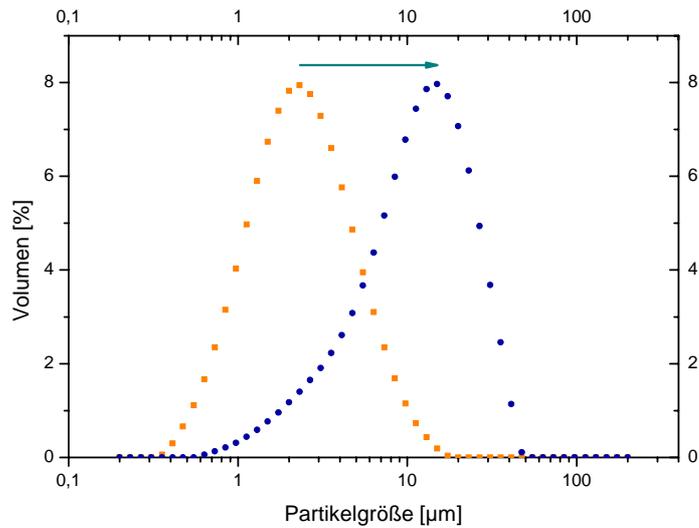


Abbildung 4-57. Partikelgrößenverteilung von Eisenoxalat ($d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ von STEM (orangefarbene Quadrate)) und einem daraus präparierten schwefelhaltigen Katalysator ($d_{50} = 12,7 \mu\text{m}$ (blaue Kreise)) (Standardpräparation)

Neben einem geringeren Anteil von precursorähnlichen Partikelgrößen besitzt der Katalysator Partikel mit einem maximalen Anteil von ca. $12,7 \mu\text{m}$. Die beobachtete Vergrößerung der Partikelgröße wird offensichtlich durch das Verkleben des CoTMPP-Films mit mehreren sich zersetzenden Eisenoxalat-Primärpartikeln verursacht. Dieses Phänomen wird auch in den anderen Präparationen beobachtet.

In Abbildung 4-58 sind die Partikelgrößenverteilungen der unterschiedlich großen Precursoren (Eisenoxalat) mit den Verteilungen der daraus präparierten Katalysatoren dargestellt.

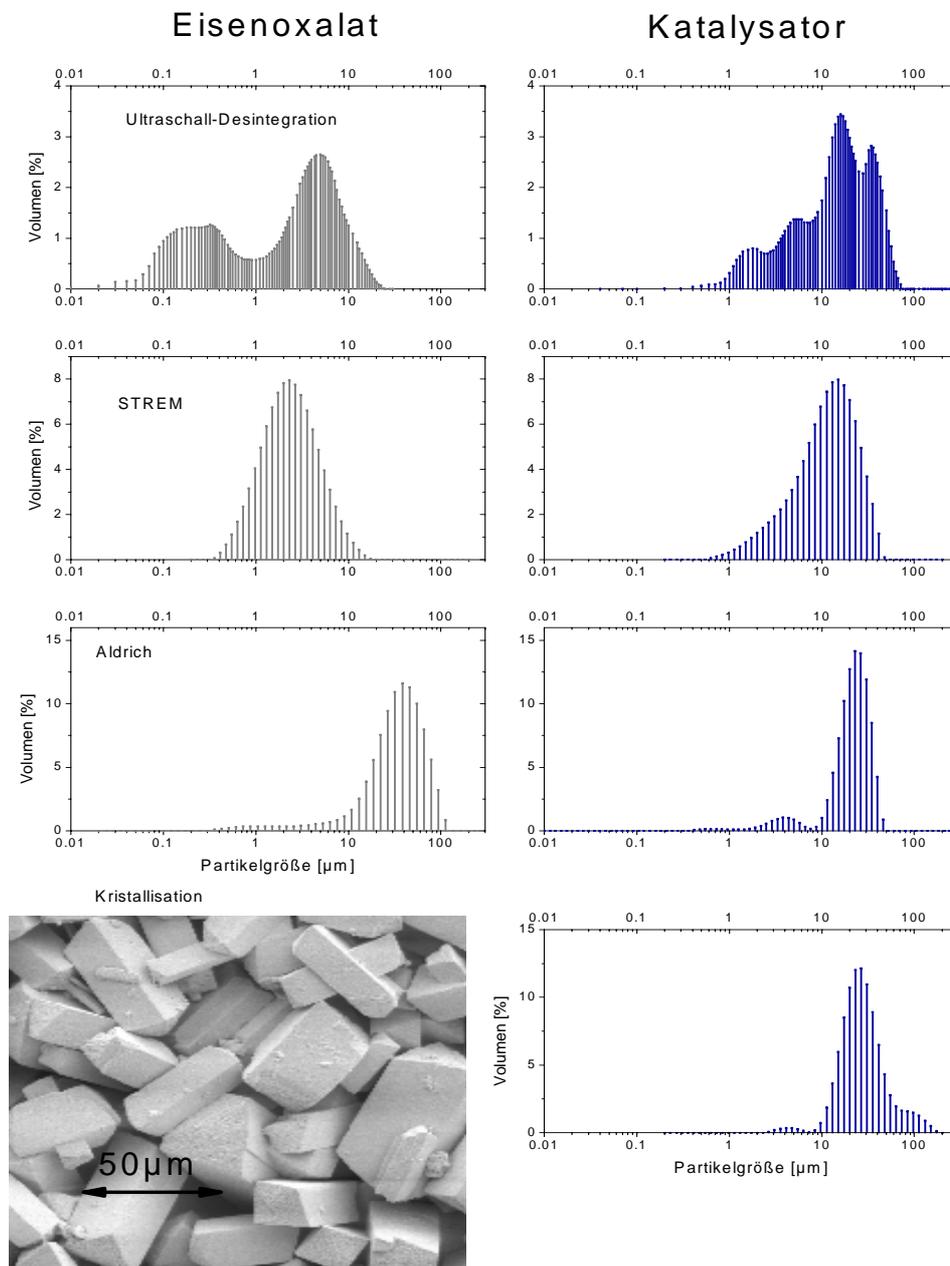


Abbildung 4-58. Partikelgrößenverteilungen der unterschiedlichen Eisenoxalat-Precursoren (unten REM-Aufnahme der durch Kristallisation hergestellten Eisenoxalate) und gegenübergestellt die Verteilungen der jeweiligen daraus präparierten schwefelhaltigen Katalysatoren (Standardpräparation)

Obwohl unterschiedliche Precursor-Partikelgrößen in der Präparation eingesetzt wurden, sind die Verteilungen der Katalysatoren durch eine Hauptfraktion von 10 bis ca. 30 μm großen Teilchen geprägt. Offensichtlich führen die Präparationsbedingungen mit dem vorgegebenen CoTMPP-Gehalt letztendlich zu diesem Anteil der Hauptfraktion. Die Präparation mit dem Ultraschall-zerkleinerten Eisenoxalat führt

im Gegensatz zu den anderen Präparationen zur Herstellung von einer kleineren Fraktion mit Partikeln von ca. 1 bis 5 μm Größe neben der bereits erwähnten Fraktion mit 10 bis 30 μm Größe.

In der REM-Aufnahme des Katalysators (Abb. 4-59) wird deutlich, dass insbesondere kleine Teilchen durch den Versintereffekt bei der Präparation verbraucht werden.

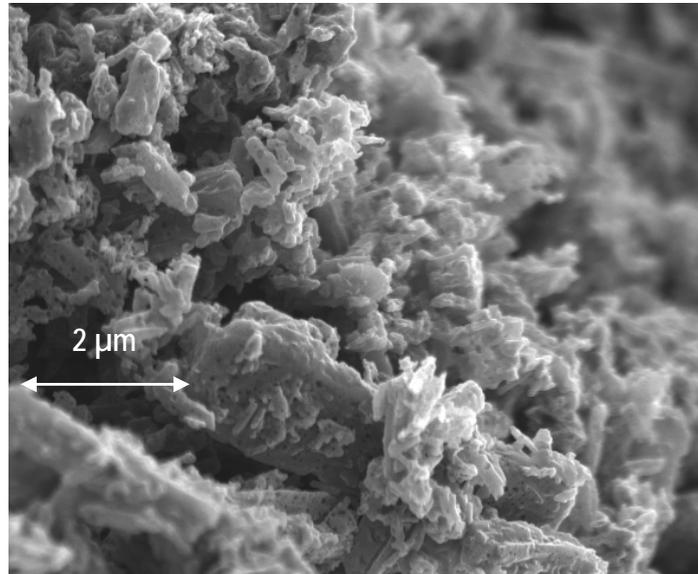


Abbildung 4-59. REM-Aufnahme des präparierten schwefelhaltigen Katalysators aus mittels Ultraschall zerkleinerten Eisenoxalat-Partikeln (20.000fache Vergrößerung, 2 kV) (Standardpräparation)

Offensichtlich bindet die CoTMPP-Schmelze die kleinen Eisenoxalat-Kristalle zusammen, so dass die Teilchen verwachsen und große Aggregate entstehen. Diesbezüglich ist die Partikelgrößenreduzierung bereits bei diesen Eisenoxalat-Teilchengrößen limitiert.

In der folgenden Tabelle werden die erreichten Aktivitäten der Katalysatoren mit ihrer spezifischen Oberfläche verglichen.

Katalysator-Probe aus unterschiedlich großen Eisenoxalat-Teilchen [μm]	Spezifische Oberfläche BET [m^2/g]	Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) [mA/cm^2]
0.2	830	7.1
2	796	4.77
38	488	3.92
50	Keine Angabe (geringe Materialvorgabe)	2.87

Der Vergleich ergibt, dass kein systematischer Zusammenhang zwischen Aktivität und spezifischer Oberfläche vorliegt. Offensichtlich können mit den Katalysatoren, die Fraktionen mit kleinen Teilchen

enthalten, nur verbesserte Elektrodenstrukturen präpariert werden. Der Vergleich der REM-Aufnahmen (Abb. 4-60) zwischen dem Katalysator, präpariert aus 200 nm großen Eisenoxalat-Teilchen, und einem Katalysator, präpariert aus 2 µm großen Eisenoxalat-Teilchen, bestätigt diese Vermutung.

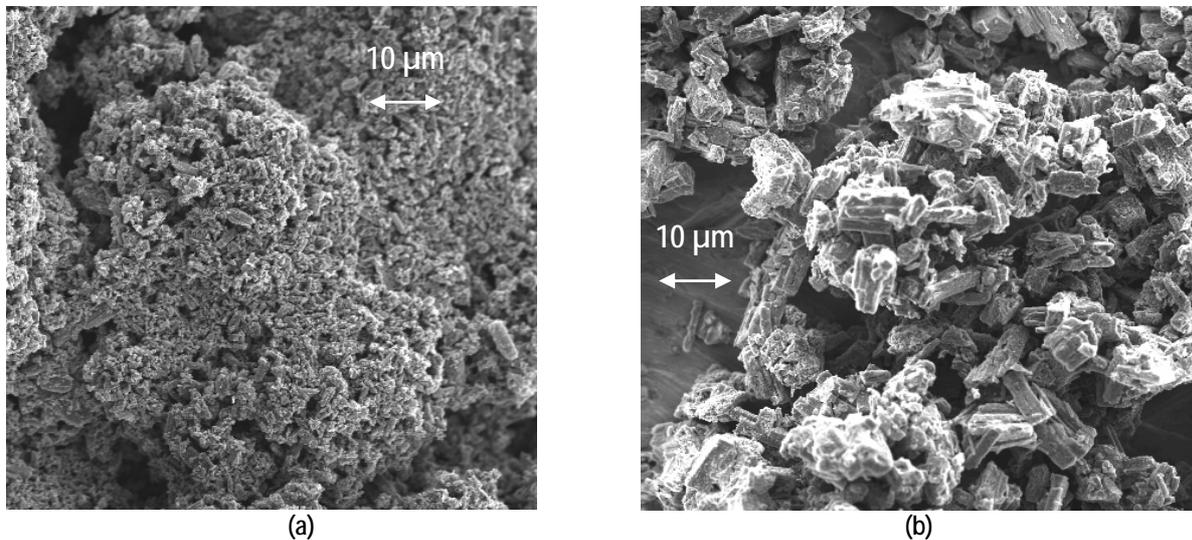


Abbildung 4-60. (a) REM-Aufnahme des präparierten schwefelhaltigen Katalysators aus 200 nm und (b) 2 µm großen Eisenoxalat-Partikeln (2.000fache Vergrößerung, 2 kV) (Standardpräparation)

Der Katalysator, präpariert aus dem 200 nm großen Eisenoxalat, weist mehrere µm-große Aggregate auf, die aus ca. 200 nm großen Primärteilchen bestehen. Die ähnlichen BET-Oberflächen zwischen den großen und kleinen Katalysatoren erlauben die Schlussfolgerung, dass lediglich die feine Rauheit der Aggregatoberfläche zu einer hohen spezifischen Oberfläche beiträgt. Das steht im Einklang mit Gassorptionmessungen, die gezeigt haben, dass die kleinen Katalysatorpartikel eine geringere innere Porosität aufweisen. Deshalb liegen kürzere Diffusionswege von der Teilchenoberfläche zum Zentrum vor. Im Gegensatz dazu müssen in den großen Teilchen lange Diffusionswege überwunden werden, bis ein Umsatz des Sauerstoffs am katalytischen Zentrum stattfindet (Abb. 4-61).

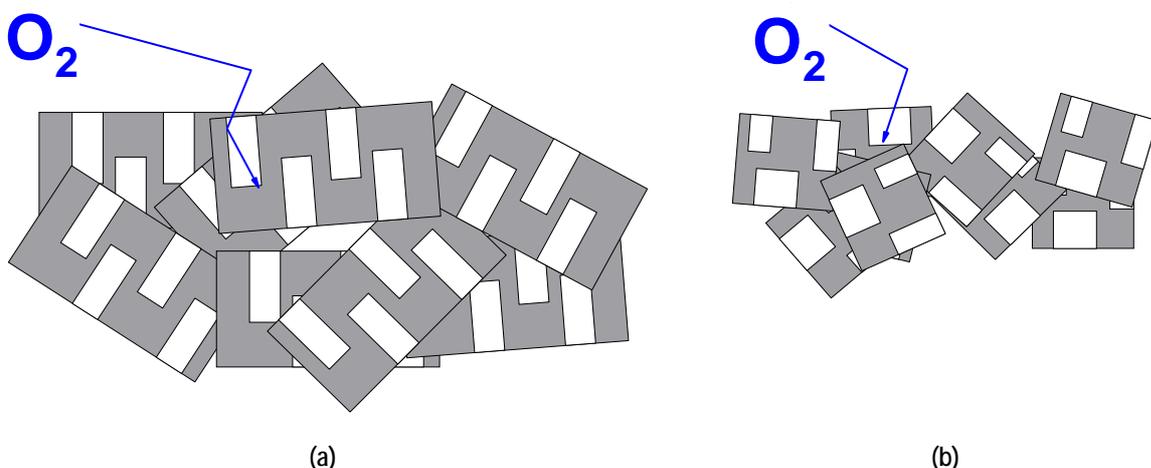


Abbildung 4-61. (a) Modell des Sauerstoffantransports für große und (b) kleine Katalysatorpartikel

Mechanische Zerkleinerung der Katalysatorpartikel

Bereits in früheren eigenen Untersuchungen [16] wurde festgestellt, dass eine mechanische Zerkleinerung der Katalysatorpartikel zu einer verbesserten kinetischen Stromdichte führt. Dabei wird aber nicht die spezifische Oberfläche, das heißt die innere Porosität erhöht.

Die schwachen Van-der-Waals-Bindungen zwischen den Graphen-Schichten führen zu einer hohen Elastizität der Partikel, deshalb wird Graphit zum Beispiel als Schmiermittel eingesetzt. Eine mechanische Zerkleinerung in einer Mühle gestaltet sich aus diesem Grund problematisch. Die Katalysatorpartikel haften nach dem Mahlen in Schneidmühlen als Graphit-Film an der Probenraumwand.

Mit Hilfe einer Schwingmühle konnte eine Lösung gefunden werden. In der Schwingmühle wird das Mahlgut durch Druck, Stoß und Reibung zerkleinert. Horizontale Kreisschwingungen üben durch die Zentrifugalwirkung extreme Druck-, Stoß- und Reibwirkungen auf das Mahlgut aus. In Abbildung 4-62 sind die Partikelgrößenverteilungen vor und nach dem Mahlen miteinander verglichen.

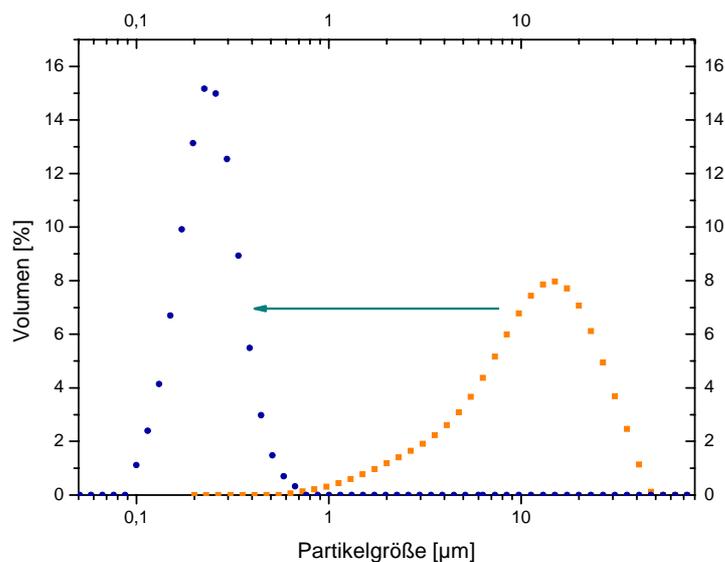


Abbildung 4-62. Partikelgrößenverteilung des Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach dem Mahlen in einer Schwingmühle (blaue Kreise)

Die mittlere Partikelgröße wird durch das Mahlen von 12,7 auf 0,2 µm reduziert. Allerdings wirkt sich diese erfolgreiche Partikelgrößenreduzierung nicht in einer Verbesserung der kinetischen Stromdichte aus. Durch RDE-Messungen wurde festgestellt, dass der Katalysator vor und nach dem Mahlen eine ähnliche elektrochemische Aktivität besitzt. Es werden zwei wirkende Prozesse während des Mahlens vermutet. Einerseits werden die Partikel zerkleinert, andererseits werden die Poren zusammengepresst.

Eine weitere Alternative zum Mahlen in Schneidmühlen ist die Zerkleinerung der Katalysatorpartikel in einem Ultraschall-Desintegrator. Dabei wird eine gekühlte Katalysator-Wasser-Suspension einer pulsierten Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Insbesondere die Defektstellen und Kanten der rauen Katalysatorpartikel können durch die Ultraschallwellen (kurz: US) aufgeschlossen werden.

In Abbildung 4-63 sind REM-Aufnahmen der Katalysatorpartikel vor und nach der Ultraschallbehandlung gezeigt.

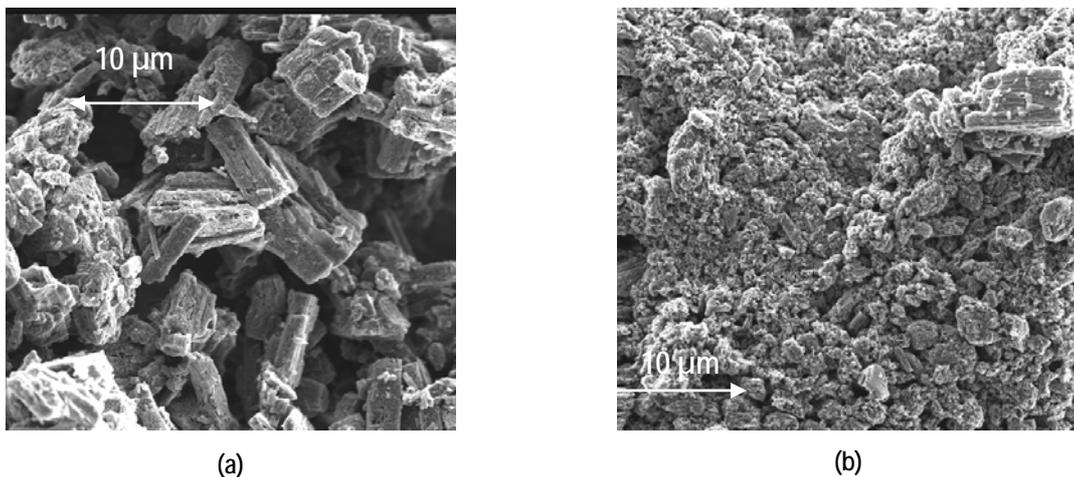


Abbildung 4-63. (a) REM-Aufnahme des präparierten schwefelhaltigen Katalysators vor und (b) nach der Ultraschallbehandlung (Zeit und Leistung) (5.000fache Vergrößerung, 2 kV)

Nach der Ultraschallbehandlung sind in der Probe wenige 10 µm große Teilchen und viele kleine ca. 500 nm Teilchen vorhanden. In Abbildung 4-64 sind die Partikelgrößenverteilungen vor und nach der Behandlung gezeigt.

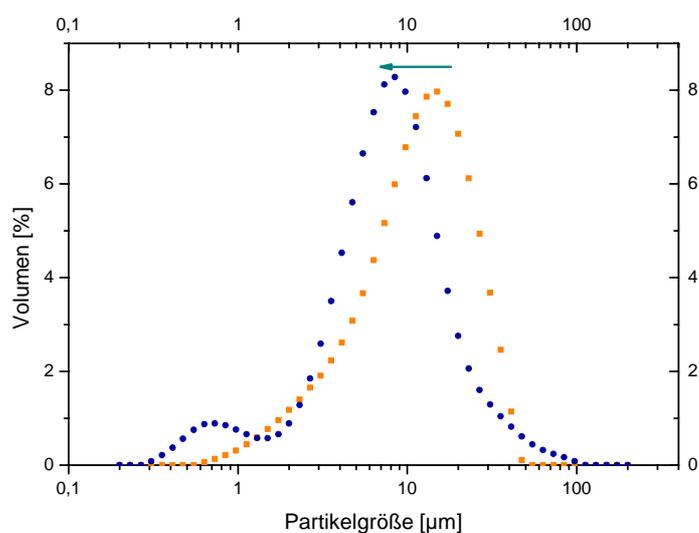


Abbildung 4-64. Partikelgrößenverteilung des Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Ultraschall-Desintegration (blaue Kreise)

Die Behandlung führt zu einer bimodalen Verteilung. In Volumenanteilen betrachtet, besteht die Probe aus einer großen Fraktion von ca. 8,4 μm großen Teilchen und einer kleinen von ca. 700 nm großen Teilchen. Anzahlmäßig treten die 8,4 μm großen Teilchen selten auf. Im Gegensatz zum Mahlen werden in der US-Desintegration Bruchstücke von der Partikeleinheit abgetrennt. Aus der REM-Aufnahme (Abb. 4-63b) wird außerdem ersichtlich, dass die ursprünglichen Partikel dadurch abgerundet werden.

In RDE-Messungen wird eine Verbesserung der elektrochemischen Aktivität gefunden. In Abbildung 4-65 sind die Tafel-Plots vor und nach der Ultraschallbehandlung miteinander verglichen.

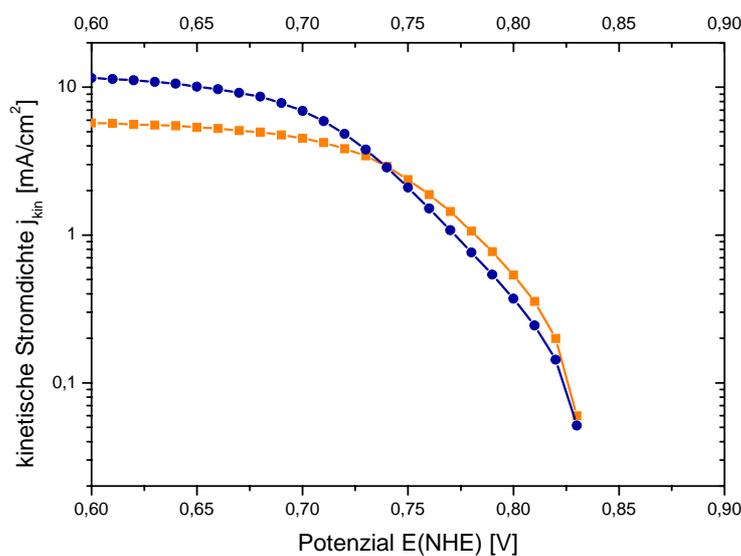


Abbildung 4-65. Tafel-Plots des Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Ultraschallbehandlung (blaue Kreise)

Die Ultraschallbehandlung führt zwar zu einer Erhöhung der kinetischen Stromdichte von 4,5 auf 6,9 mA/cm^2 bei 0,7 V(NHE), allerdings liegen die Gründe vermutlich, wie im vorhergehenden Abschnitt bereits diskutiert wurde, in einer verbesserten Elektrodenstruktur. Der Verlauf der Tafel-Geraden (Abbildung 4-65) aus den RDE-Messungen vor und nach der Ultraschallbehandlung bestätigt diese Vermutung. Im Bereich zwischen 0,85 und 0,75 V(NHE) erreichen der behandelte und der unbehandelte Katalysator ähnliche kinetische Stromdichten. Mit höherer Überspannung steigt zwar die kinetische Stromdichte des behandelten Katalysators weiter an, während die Stromdichten des unbehandelten Katalysators in ein Plateau einmünden. Ab ca. 0,7 V(NHE) erreicht der behandelte Katalysator schließlich ein höheres Plateau. In diesem Bereich der Tafel-Geraden überwiegen Diffusionsüberspannungen die kinetischen Prozesse, die infolge der Diffusion durch die innere Elektrodenschicht verursacht werden. Die höheren Stromdichten in diesem Bereich für den ultraschall-behandelten Katalysator deuten daraufhin, dass der Katalysator zwar aus kleinen, aber relativ gering

porösen Teilchen besteht, so dass hemmende Diffusionswege des Sauerstoffs durch Poren zum katalytischen Zentrum nicht auftreten. Bei dem unbehandelten Katalysator ist der hemmende Effekt der Poren sichtbar. Das bereits bei geringen Überspannungen auftretende Plateau deutet daraufhin, dass die Kinetik der Sauerstoffreduktion durch zu lange Transportwege innerhalb der Elektrodenschicht gehemmt ist.

Gassorptionsmessungen bestätigen diese Beobachtung. Die Proben vor und nach der Ultraschallbehandlung besitzen ähnliche spezifische Oberflächen (vor der Behandlung 795 m²/g und danach 728 m²/g). Das wird durch ähnliche Kapazitäten (vor der Behandlung 27 F/g und danach 32 F/g) bestätigt. In Abbildung 4-66 sind die Porenverteilungen für die Katalysatoren gezeigt.

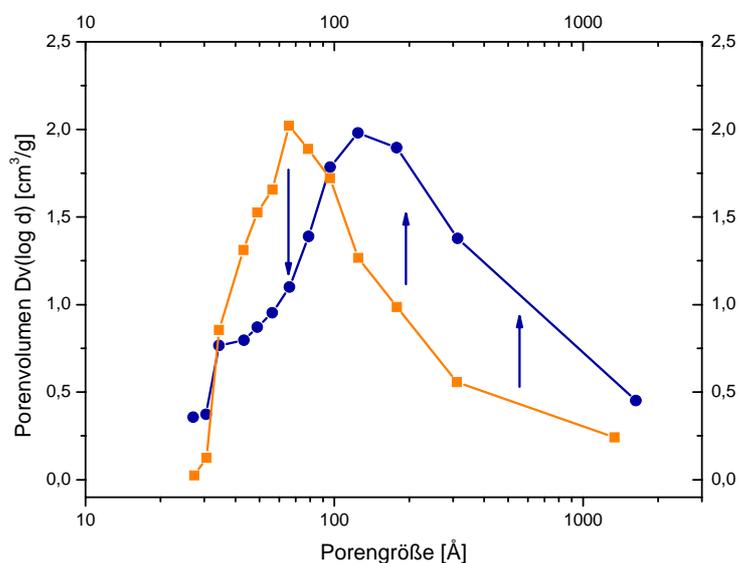


Abbildung 4-66. Porenvolumenverteilung des schwefelhaltigen Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Ultraschallbehandlung (blaue Kreise)

Trotz ähnlicher spezifischer Oberflächen ist das Porenvolumen nach der Ultraschallbehandlung im Bereich zwischen 3,5 und 6,6 nm reduziert. Bei der Zerkleinerung werden die Teilchen zerteilt. Dabei werden Poren offengelegt und Porenwände abgetrennt. Das erhöhte Porenvolumen im oberen Mesoporenbereich (ab ca. 10 nm) deutet auf ein erhöhtes Zwischenkornvolumen, das neben der reduzierten Partikelgröße zur ähnlichen spezifischen Oberfläche beiträgt.

Allerdings birgt die Ultraschallbehandlung einige Risiken. Die Proben enthalten nach der Behandlung ca. 1,5 wt-% Titan. Die Ultraschallwellen desintegrieren nicht nur die Katalysatorteilchen, sondern auch die massive Sonotrode. Abgelöste Titanpartikel werden in die Katalysatorteilchen eingetragen. Das Titan kann nur schwer wieder aus den Teilchen entfernt werden. Außerdem erhöht das Titan die Dichte der Katalysatorteilchen, so dass die gemessene spezifische Oberfläche zu geringeren Werten verschoben wird.

Weiterhin können Hot Spots von ca. 1000 K an der Kontaktstelle zwischen Ultraschall und Teilchenoberfläche entstehen [102]. Diese unkontrollierte Hitzeentwicklung kann zur Zerstörung von Zentren führen.

Die Ultraschallbehandlung des Katalysators erwies sich unter den vorgestellten Zerkleinerungstechniken als die effizienteste Methode, kleine aktive Katalysatorpartikel herzustellen. Um die Wirkungsweise der Zerkleinerung des Katalysators auf die Präparation der MEAs zu prüfen, wurde zerkleinertes Katalysatormaterial als Gasdiffusionselektroden präpariert und in MEAs erprobt.

Eine prinzipielle Verbesserung der Aktivität konnte aber nicht beobachtet werden. Hierfür können mehrere Gründe angeführt werden. Oben wurde bereits erwähnt, dass die etablierten Präparationsmethoden von MEA-Strukturen für ca. 20 – 50 nm große Teilchen optimiert wurden. Deshalb könnte eine Partikelgrößenreduzierung zu 200 bis 500 nm kleinen Teilchen nicht ausreichend sein, um optimale Strukturen innerhalb der katalytischen Schicht zu erreichen. Weiterhin kann die Gasdiffusion und Protonenleitung innerhalb der hoch porösen Struktur der Katalysatorteilchen limitierend auf die Gesamteffizienz wirken.

4.2.3 SnC₂O₄-CoTMPP Katalysator

In der Diplomarbeit [16] wurde die Katalysator-Präparation mit anderen Aufschäumern getestet. Es wurden Katalysatoren mit Eisen-, Zinn-, Nickel- und Kobaltoxalat präpariert. Unter diesen Ansätzen zeigte der mit Zinnoxalat präparierte Katalysator die höchsten Stromdichten. Abbildung 4-67 zeigt den entsprechenden Tafel-Plot im Vergleich zu der mit Eisenoxalat präparierten Probe.

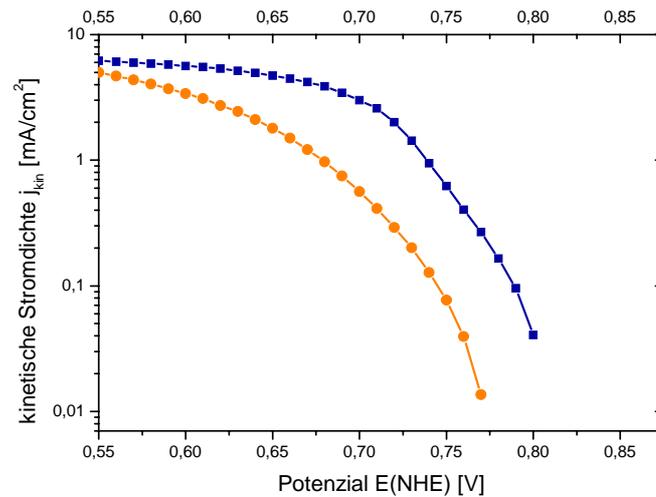


Abbildung 4-67. Berechnete Tafel-Plots aus den RDE-Messungen des SnC₂O₄-CoTMPP- (11,4 wt-% Sn und 1,4 wt-% Co, blaue Quadrate) und des FeC₂O₄-CoTMPP-Katalysators (5 wt-% Fe und 3 wt-% Co, orangefarbene Kreise) in O₂ gesättigter 0,5 M H₂SO₄ (25 µg Elektrodenbeladung) (Standardpräparation)

Weiterhin zeichnet sich der SnC₂O₄-CoTMPP-Katalysator durch besondere Morphologiemerkmale aus.

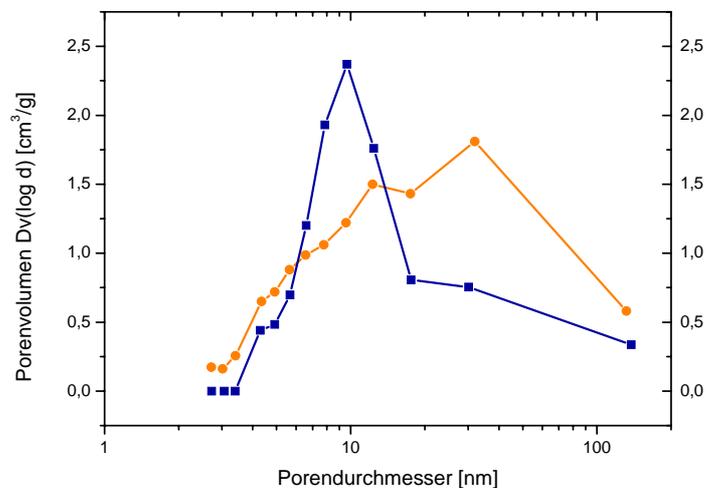


Abbildung 4-68. Mesoporenverteilung der Katalysatoren: SnC₂O₄-CoTMPP (blaue Quadrate) und FeC₂O₄-CoTMPP (orangefarbene Kreise) (Standardpräparation)

Neben der hohen spezifischen Oberfläche von $857 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzt er einen hohen mikroporösen Anteil (ca. 0,5) und zeigt im Gegensatz zu dem $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysator eine enge Mesoporenverteilung bei ca. 10 nm (Abb. 4-68).

Der Pyrolyse-Prozess verläuft im Gegensatz zu den anderen Oxalat-Präparationen in veränderter Form ab. In Abbildung 4-69 ist aus thermogravimetrischen Untersuchungen der Masseverlust als Funktion der Temperatur dargestellt.

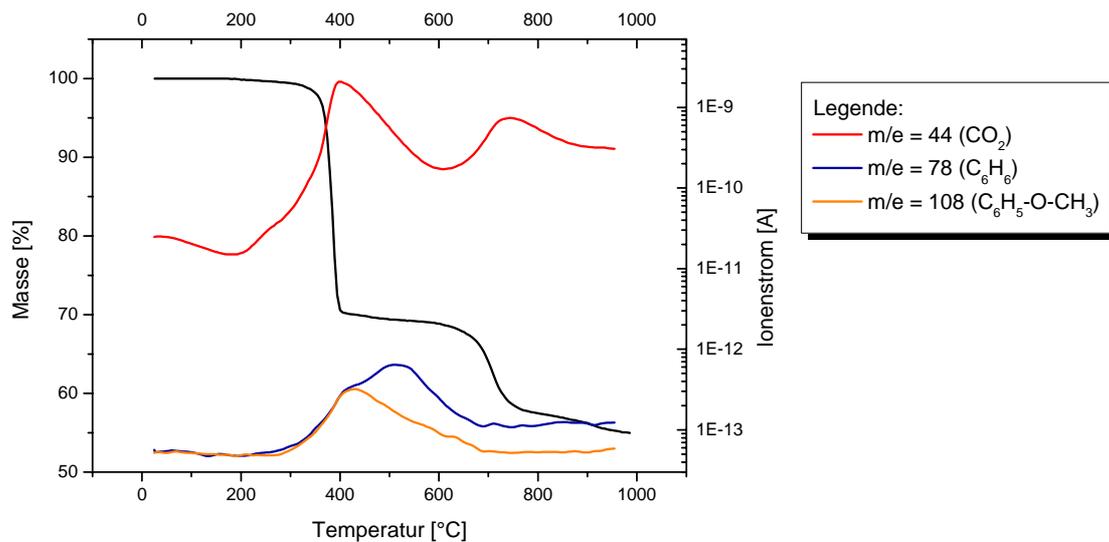


Abbildung 4-69. TG-MS-Untersuchung eines $\text{SnC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Gemisches (schwarz) in strömender Argon-Atmosphäre (130ml/min; Aufheizrate 10K/min)

Bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt sich das Zinnoxalat. Es wird CO_2 freigesetzt, das im Massenspektrometer mit einem intensiven Massenpeak von 44 verfolgt werden kann. Parallel dazu brechen die Bindungen der Substituenten des CoTMPP, das mit den für die Methoxyphenyl-Gruppen charakteristischen Massen 108 und 78 identifiziert wurde. Im Gegensatz zum Eisenoxalat entsteht beim Zinnoxalat neben Zinnoxid das flüssige Zersetzungsprodukt Zinn (Schmelzpunkt $232 \text{ }^\circ\text{C}$). In der REM-Aufnahme (Abb. 4-70a) des Katalysators vor der Ätzung sind ca. 200 nm große Perlen auf der Oberfläche der Teilchen zu erkennen.

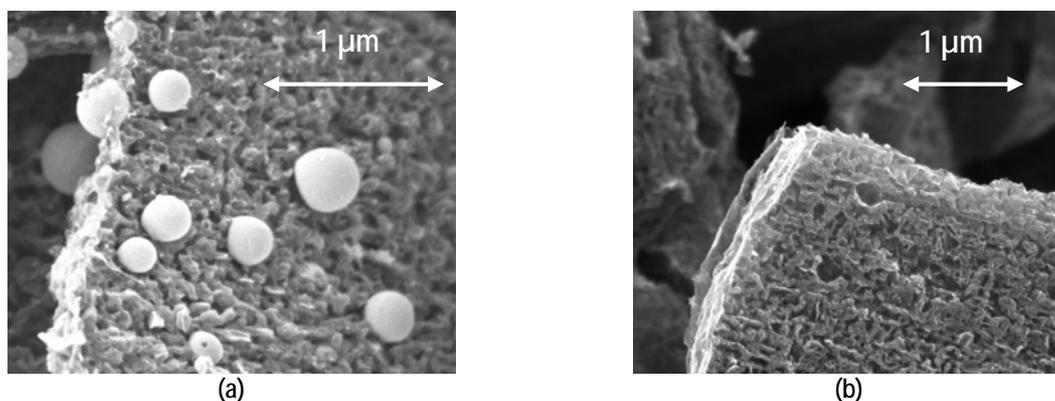


Abbildung 4-70. REM-Aufnahme des $\text{SnC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators (a) vor Säurebehandlung (1 kV, 80.000fache Vergrößerung) und (b) nach Säurebehandlung (1 kV, 50.000fache Vergrößerung) (Standardpräparation)

In Korrelation mit einem Röntgen-Diffraktogramm (Abb. 4-71) ist festzustellen, dass vor der Ätzung die Teilchen die kristalline Phase des Zinns aufweisen. Nach der ersten Zersetzungstufe bei 400 °C liegt in dem Reaktionsgemisch flüssiges Zinn vor. Aufgrund von Oberflächenspannungen fließen die kleinen entstandenen Zinnperlen zusammen und bilden an der Kohlenstoffoberfläche große Perlen.

Nach der Ätzung ist die Oberfläche von den Perlen befreit (Abb. 4-70b). Bei der XRD-Analyse erweist sich der Katalysator nun als röntgenographisch leer (Abb. 4-71).

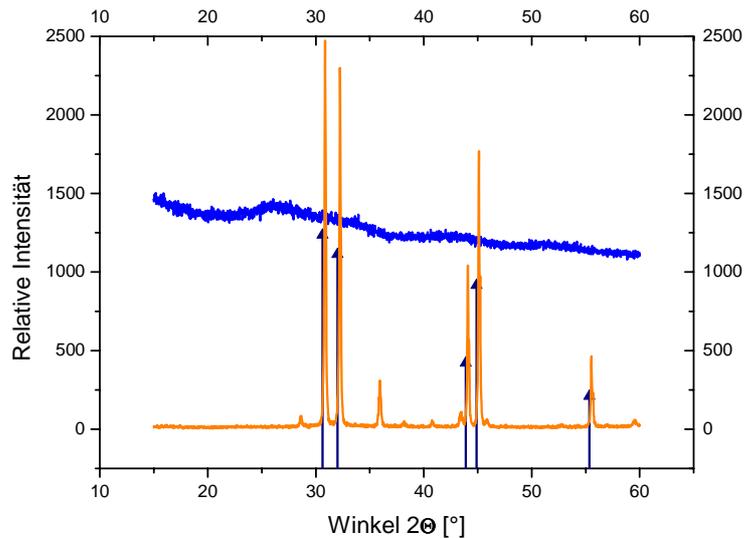


Abbildung 4-71. Röntgen-Diffraktogramm des $\text{SnC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ -Katalysators vor (orange) und nach der Säurebehandlung (blau) (blaue Dreiecke – Zinn (86-2264) (Standardpräparation))

Das Diffraktogramm ist durch breite Signale bei $2\theta = 25,5$ und $33,72^\circ$ charakterisiert, die stark gestörtem Graphit und sehr kleinen Zinn-Kristallen zugeordnet werden. Im Gegensatz zu den $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP}$ - und $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-CoTMPP+S}$ -Katalysatoren zeigt die Aufweitung des Graphitsignals eine deutliche Verkleinerung der Kristallite an. Das weist auf eine veränderte Struktur der Kohlenstoffmatrix hin. Dies wird durch Raman-Spektren belegt.

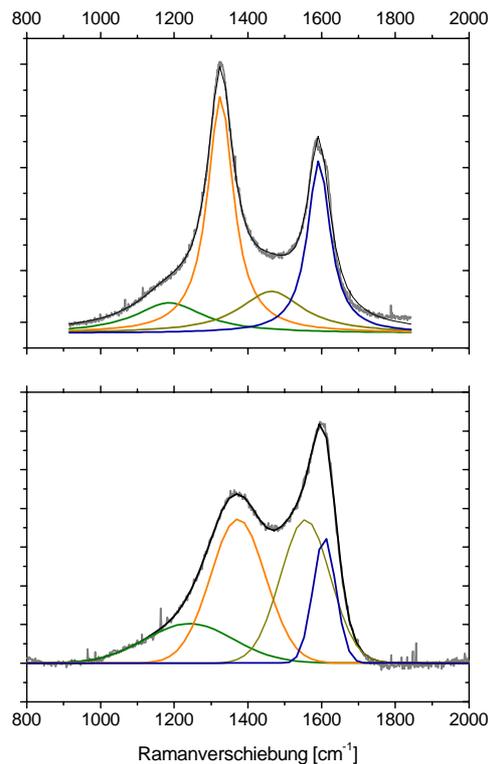


Abbildung 4-72. (oben) Raman-Spektren des FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators und (unten) des SnC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators (Standardpräparation)

Im Vergleich zum FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysator zeigt der SnC_2O_4 -CoTMPP-Katalysator (Abb. 4-72) einen deutlich intensiveren Peak bei ca. 1552 cm^{-1} auf, das auf häufigere Störstellen innerhalb der Graphen-Ebenen hinweist. Dies könnte auf eine höhere Konzentration von katalytischen Zentren hindeuten, die die hohe Aktivität bewirken. Weiterhin ergibt die Analyse nach Tuinstra und Koenig [38] eine vergrößerte Ausdehnung der planaren Bereiche der Graphen-Ebene zu $3,8\text{ nm}$ im SnC_2O_4 -CoTMPP-Katalysator gegenüber $3,3\text{ nm}$ bei dem FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysator.

Die Neutronenaktivierungsanalyse hat gezeigt, dass ca. 12 wt-\% Zinn im geätzten Material verbleiben. Offensichtlich liegen neben dem Zinn an der Oberfläche auch kleine Kristalle verborgen in der Kohlenstoffmatrix vor. Diese könnten für die breiten Signale im Diffraktogramm bei $2\theta = 33,72^\circ$ verantwortlich sein.

In der im Folgenden beschriebenen Versuchsreihe wurde der CoTMPP-Gehalt im Reaktionsansatz SnC_2O_4 -CoTMPP variiert. Die daraus präparierten Katalysatoren wurden elektrochemisch und mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Neutronen-Aktivierungsanalyse strukturell charakterisiert. REM-Aufnahmen und Gassorptionmessungen wurden herangezogen, um die Morphologie der Katalysatorpartikel zu bewerten.

In den Abbildungen 4-73, 4-74 und 4-75 sind die Diffraktogramme der Katalysatoren zusammengestellt.

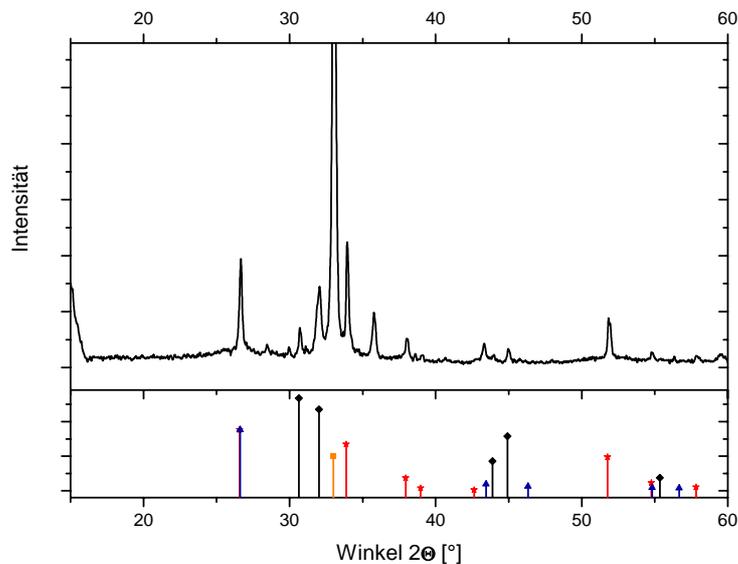


Abbildung 4-73. Röntgen-Diffraktogramm eines SnC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators (7,8 wt-% CoTMPP im Reaktionsansatz) (Graphit (75-2078, blaue Dreiecke), Zinn (86-2264, schwarze Vierecke), Zinnoxid SnO_2 (88-0287, rote Sterne) und Halter (orangefarbene Quadrate)⁹

Wird für die Präparation ein geringer CoTMPP-Gehalt (7,8 wt-% CoTMPP) gewählt, können trotz Säurebehandlung im Diffraktogramm des Katalysators vorwiegend Zinnoxid und Zinn gefunden werden (Abb. 4-73). Offensichtlich ist das in HCl leicht lösliche Zinn vor dem Säureangriff geschützt. Es verbleiben ca. 61 wt-% Zinn in den Teilchen. Weiterhin wird ein Graphit-Peak mit enger Halbwertsbreite bei ca. $2\theta = 26,66^\circ$ gefunden. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung wurde eine Graphit-Kristallgröße von größer als 100 nm bestimmt. Dieser Wert ist im Vergleich mit den anderen untersuchten Katalysatormaterialien außerordentlich hoch. Die Ursache ist dafür nicht geklärt.

Bezüglich des hohen Zinngehalts im Katalysator wird vermutet, dass während der Pyrolyse die Zinnpartikel von Zinnoxidschichten umhüllt sind, die sie vor einem HCl-Angriff schützen. Aufgrund des verminderten CoTMPP-Gehalts im Reaktionsansatz ist der Kohlenstoffanteil im Pyrolysegemisch verringert. Deshalb wird nicht ausreichend Zinnoxid zu Zinn reduziert. Nach der Pyrolyse liegt deshalb im Reaktionsgemisch weiterhin Zinnoxid vor. Die auftretende Graphit-Phase weist darauf hin, dass trotz des vorhandenen Aufschäumers ein kompaktes Produkt entstanden ist. Das widerspiegelt sich in einer geringen spezifischen Oberfläche von ca. $388 \text{ m}^2/\text{g}$.

Im Gegensatz dazu wurden bei einem Katalysator, der im Ansatz einen höheren CoTMPP-Gehalt (9 und 11 wt-% CoTMPP) hatte, eine hohe spezifische Oberfläche (bis zu 900 m²/g) gemessen. Die Diffraktogramme sind röntgenographisch leer (Abb. 4-74).

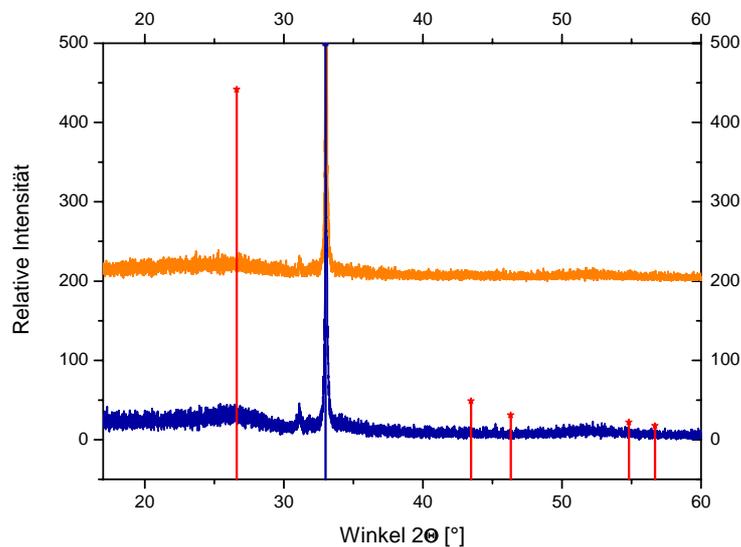


Abbildung 4-74. Röntgen-Diffraktogramm eines SnC₂O₄-CoTMPP-Katalysators (9 wt-% (orange) und 11 wt-% CoTMPP (blau) im Reaktionsansatz) (Graphit (75-2078, rote Sterne) und Halter (blaue Quadrate))

Der Zinngehalt in den geätzten Katalysatorteilchen ist auf ca. 6 wt-% gesunken. Offenbar wurde ein Großteil des Zinnoxids zu Zinn durch die aus CoTMPP in situ gebildete Kohlenstoffmatrix reduziert, so dass dessen Entfernung durch HCl-Behandlung deutlich verbessert ist.

Für einen Einsatz der Katalysatoren in technischen Anwendungen steht eine hohe katalytische Aktivität im Vordergrund. Dies kann durch eine erhöhte Anzahl an katalytisch aktiven Zentren realisiert werden. Deshalb wurde die CoTMPP-Konzentration im Reaktionsansatz weiter erhöht.

Allerdings treten nun im Diffraktogramm wieder unlösliche kristalline Phasen in den Katalysatorpartikeln auf (Abb. 4-75).

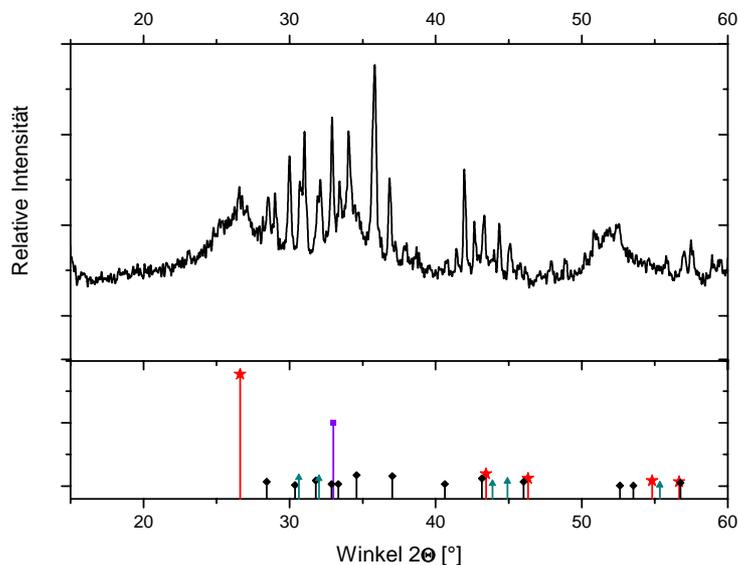


Abbildung 4-75. Röntgen-Diffraktogramm eines SnC₂O₄-CoTMPP-Katalysators (25 wt-% CoTMPP im Reaktionsansatz) (Graphit (75-2078, rote Sterne), Zinnoxid SnO₂ (88-0287, cyanfarbene Dreiecke), CoSn₃ (48-1814, schwarze Vierecke) und Halter (violette Quadrate))

Wie zuvor zeigt sich das Muster für Graphit. Allerdings lassen sich die übrigen Signale nicht eindeutig identifizieren. Der Zinngehalt ist nach der Neutronenaktivierungsanalyse trotz HCl-Behandlung auf 20 wt-% angestiegen. In der Pyrolyse steht aufgrund des erhöhten CoTMPP-Gehalts eine ausreichende Kohlenstoffumgebung für eine Reduktion des Zinnoxids zu Zinn zur Verfügung. Die Diffraktionsmuster von Zinn und Zinnoxid können im Diffraktogramm des präparierten Katalysators nicht wieder aufgefunden werden. Offensichtlich wird in der Pyrolyse eine andere Zinnverbindung gebildet, die sich durch die Säurebehandlung schwer entfernen lässt. Gestützt auf eine EDX-Messung wird ein atomares Verhältnis von Zinn zu Kobalt von 2,59 im Katalysator bestimmt. Als einzig bekannte Kobalt-Zinn-Legierung wird CoSn₃ in der JCPDS-Datenbank gefunden. Allerdings lässt sich dieses Diffraktionsmuster nicht mit allen Reflexen des hier gemessenen Diffraktogramms zur Deckung bringen. Dies kann auf der unterschiedlichen Stöchiometrie beruhen.

REM-Aufnahmen zeigen Katalysatorpartikel mit glatten geschlossenen Oberflächen. Dies widerspiegelt sich ebenfalls in einer geringen spezifischen Oberfläche (ca. 306 m²/g). Weiterhin wird vermutet, dass die hohe Konzentration von geschmolzenem CoTMPP im Reaktionsansatz während der Pyrolyse das Zinnoxalat mit einer „dicken“ Schicht umschließt, so dass massive Katalysatorpartikel entstehen. In der XRD-Analyse und in REM-Aufnahmen werden Katalysatorpartikeln sichtbar, die die typische Charakteristik des pyrolysierten CoTMPP aufweisen.

In Abbildung 4-76 sind die resultierenden kinetischen Stromdichten gemeinsam mit dem Kobalt- und Zinngehalt als Funktion des CoTMPP-Anteils im Reaktionsansatz dargestellt.

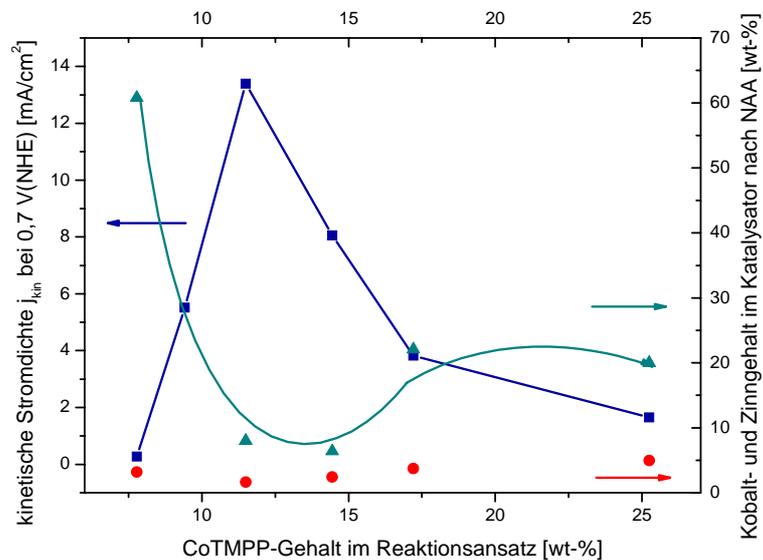


Abbildung 4-76. Kinetische Stromdichten der präparierten Katalysatoren als Funktion des eingesetzten CoTMPP-Gehalts im Reaktionsansatz (blaue Quadrate) verglichen mit deren Zinn- (cyanfarbene Dreiecke) und Kobalt-Gehalt (rote Kreise) gemessen mit Neutronenaktivierungsanalyse

Zuerst steigt die kinetische Stromdichte, die ihr Maximum bei 11 wt-% eingesetztem CoTMPP im Reaktionsansatz erreicht, und danach wieder absinkt. Ein konträres Verhalten wird für den Zinngehalt in den Proben beobachtet. Zunächst sinkt der Zinngehalt von 60 auf 6 wt-% bei 14 wt-% eingesetztem CoTMPP und bei höheren CoTMPP-Gehalten schließlich wieder auf ca. 20 wt-% ansteigt. Dieses Ergebnis offenbart einen hohen Einfluss des CoTMPP-Gehalts im Reaktionsansatz und damit auf die aktive Fläche des entstandenen Katalysators.

4.3 Untersuchung des Struktureffekts der mit einem Strukturbildner präparierten Katalysatoren in der Sauerstoffreduktion

In Kapitel 4.2.3 wurde bereits erwähnt, dass die Präparationsmethode auch mit anderen Aufschäumern getestet wurde [16]. Es sind CoTMPP-basierte Katalysatoren mit Eisen-, Zinn-, Nickel- und Kobaltoxalat präpariert worden. Diese Katalysatoren weisen aufgrund der unterschiedlich benutzten Aufschäumer verschiedenartige Morphologien auf.

Bemerkenswerter Weise zeigen diese Katalysatoren einen interessanten Struktureffekt. Mittels zykl voltametrischen Messungen ist die Kapazität der Katalysatoren bestimmt worden. Die Kapazität stellt ein Maß für die zugängliche elektrochemische Oberfläche in der Sauerstoffreduktion dar. In Abbildung 4-77 ist die elektrochemische Aktivität der Kapazität gegenübergestellt.

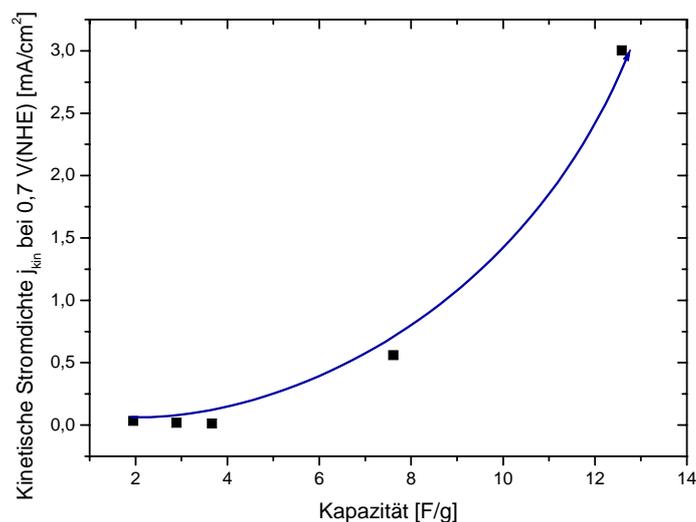


Abbildung 4-77. Struktureffekt von mit Metalloxalat-präparierten Katalysatoren: Überproportionales Ansteigen der Aktivität gegenüber der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche

Es wird ein überproportionales Verhältnis festgestellt, wobei die kinetische Stromdichte exponentiell mit der Kapazität mit einem Exponenten von 2,8 ansteigt.

$$I \propto C^{2,8} \quad (4-1)$$

Im Kapitel 2.3.1 wurde beschrieben, dass die spezifischen Eigenschaften von porösen kohlenstoffhaltigen Elektroden einen bedeutenden Einfluss auf die elektrochemischen Vorgänge im Katalysator haben können. Um den beobachteten Struktureffekt der präparierten Katalysatoren näher zu beleuchten, werden die elektrochemischen Eigenschaften in Korrelation zur Porenstruktur gesetzt.

In Abbildung 4-78 ist die Kapazität der mit verschiedenen Oxalaten präparierten Katalysatoren gegen die entsprechende spezifische Oberfläche (BET) aufgetragen. Es wird eine Proportionalität zwischen Kapazität und spezifischer Oberfläche (BET) gefunden. Insofern steigt der Strom nicht nur mit der Kapazität, sondern auch mit der in der Gassorption gemessenen spezifischen Oberfläche (BET) überproportional an. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da normalerweise die katalytische Reaktion proportional zu der zur Verfügung stehenden Oberfläche sein sollte.

Da die Oberfläche aus unterschiedlichen Anteilen an Makro-, Meso- und Mikroporen zusammengesetzt ist, stellt sich die Frage, welche Porenklassen zur Kapazität und zum Faradayschen Strom beitragen. Die direkte Proportionalität zwischen Kapazität und spezifischer Oberfläche belegt, dass an der gesamten Oberfläche, auch in den Mikroporen, eine elektrochemische Doppelschicht ausgebildet wird. Aus der Porenanalyse der Gassorptionmessungen und der Gesamtkapazität wurde die spezifische Kapazität der Meso- (C_{Meso}) und Mikroporen (C_{Mikro}) nach Gl. 2-8

$$C = C_{DS}^{Meso} * S_{Meso} + C_{DS}^{Mikro} * S_{Mikro}$$

bzw. Gl. 2-9

$$\frac{C}{S_{Meso}} = C_{DS}^{Meso} + C_{DS}^{Mikro} * \frac{S_{Mikro}}{S_{Meso}}$$

bestimmt.

In Abbildung 4-78 ist der C/S_{Meso} - S_{Mikro}/S_{Meso} -Plot für die mit verschiedenen Metalloxalaten präparierten Proben dargestellt.

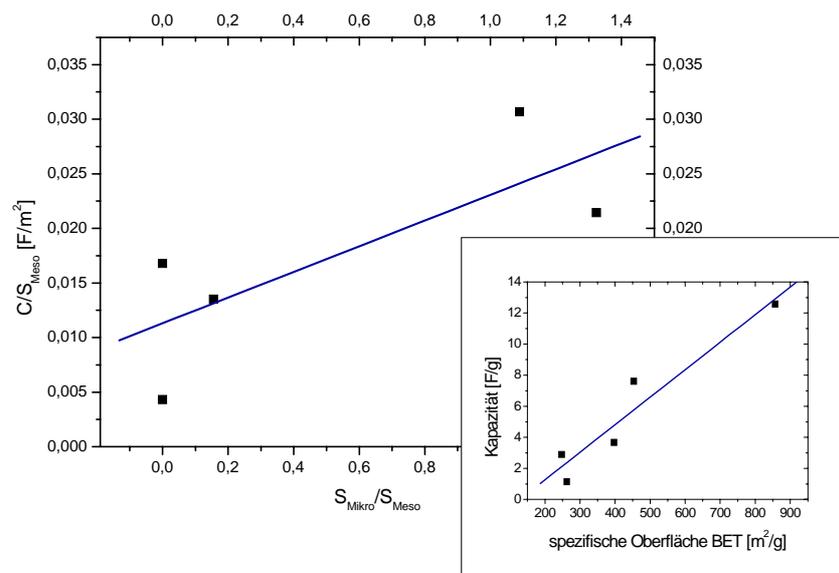


Abbildung 4-78. C/S_{Meso} - S_{Mikro}/S_{Meso} -Plot (links) der Metalloxalat-präparierten CoTMPP-Katalysatoren (rechts) aus der Beziehung zwischen Kapazität und Fläche

Daraus lässt sich über Gl. 2-9 die spezifische Kapazität für die Mikroporen zu $11,76 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und für die Mesoporen zu $11,31 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bestimmen. Da diese Kapazitäten nahezu übereinstimmen, muss eine ähnliche Struktur der Kohlenstoffoberflächen in Mikro- und Mesoporen angenommen werden. Weiterhin scheint sich die geringe Porengröße der Mikroporen noch nicht auf die Ionenbeweglichkeit auszuwirken. Die Frage, inwieweit Mikro- und Mesoporen einen Einfluss auf den Faradayschen Strom der Sauerstoffreduktion haben, kann durch Korrelation des Stroms zu verschiedenen Porenklassen diskutiert werden. In Abbildung 4-79 ist die kinetische Stromdichte der unterschiedlichen Proben über die Oberfläche, die durch Poren zwischen 5 und 10 nm gebildet wird, aufgetragen.

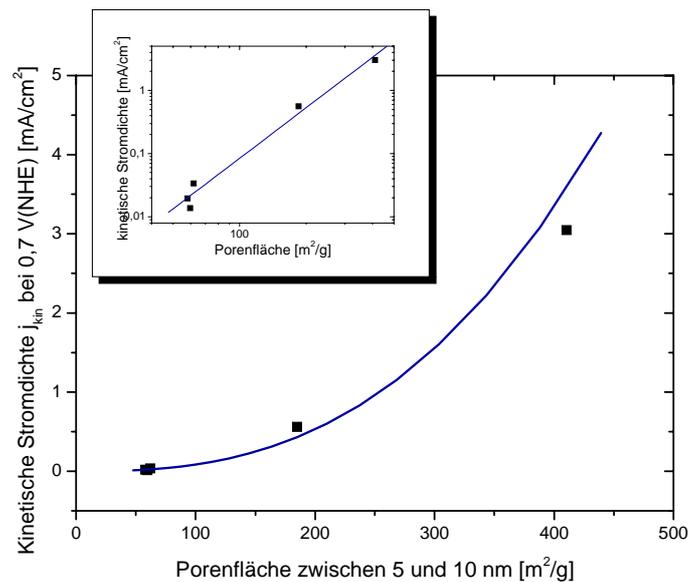


Abbildung 4-79. Analyse für Poren im Bereich zwischen 5 und 10 nm (Auftragung der kinetischen Stromdichte zur Fläche)

Es wird ein überproportionaler Anstieg des Stroms mit der Porenfläche gefunden. Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung wird eine ähnliche Steigung (2,6) wie für die Korrelation zwischen kinetischer Stromdichte und Kapazität (Abb. 4-77) bestimmt. Im Gegensatz dazu konnte für die anderen Porenklassen ($< 5 \text{ nm}$) kein systematischer Zusammenhang zwischen kinetischer Stromdichte und Fläche hergestellt werden. Die gefundene Analogie für die Poren zwischen 5 und 10 nm deutet darauf hin, dass der Struktureffekt in dieser Porenklasse zu suchen ist.

Derartige Struktureffekte wurden für die Sauerstoffreduktion an Edelmetallkatalysatoren bisher nicht beobachtet [103]. In diesem Fall steigt die elektrochemische Aktivität linear mit der Oberfläche des Katalysators an. Das bedeutet, dass unter den Präparationsbedingungen die katalytische Aktivität des Chelat-basierten Katalysators mit der steigenden Oberfläche weitaus intensiver ansteigt als erwartet.

Ein ähnlicher Effekt wird von Farin und Avnir [104] in einer systematischen Arbeit für Metall-Nanopartikel auf oxidischen Trägern beschrieben, die in der Hydrogenation, Hydrogenolyse, Oxidation,

Isomerisation und für elektrochemische und photochemische Prozesse eingesetzt werden. Sie nahmen an, dass die Teilchen eine geringe und konstante Rauheit besitzen (Fraktale Dimension 2,1). Die Beziehung zwischen katalytischer Aktivität A [$\text{mol Zeit}^{-1} \text{ Teilchen}^{-1}$] und Partikelgröße $2 R$ verhält sich dann nach dem Gesetz:

$$A \propto R^{D_R} \quad (4-2)$$

Dabei wird D_R als Reaktionsdimension definiert. Farin et al. [104] zogen die Reaktionsdimension zur Charakterisierung von Metallpartikel-Katalysatoren heran. In dieser Untersuchung konnte aus der Berechnung der Reaktionsdimension geschlussfolgert werden, ob die Ecken, Kanten oder Kristallflächen die aktiven Zentren der Metallpartikel sind. Bei $D_R = 0$ liegen offensichtlich punktförmige bzw. atomare Zentren vor, denn die Aktivität erhöht sich nicht mit steigender Partikelgröße. Im Gegensatz dazu, findet man bei kantenförmigen Zentren ein Ansteigen der Aktivität mit steigender Partikelgröße. Für diesen Fall liegt eine Reaktionsdimension von $D_R = 1$ vor. Flächenförmige Zentren führen zu einer direkten Proportionalität zwischen Aktivität und Fläche, so dass die Reaktionsdimension hierbei $D_R = 2$ beträgt.

Der in dieser Arbeit behandelte Chelat-basierte Katalysator besitzt molekular integrierte Zentren in einer porösen Kohlenstoffmatrix. Aufgrund unterschiedlicher Porositäten der mit verschiedenen Oxalaten präparierten Proben haben diese auch unterschiedliche Rauheiten. Im Gegensatz zu Farin et al. verändert sich damit auch die fraktale Dimension zwischen den Proben, so dass der für die Metallpartikel geltende theoretische Ansatz prinzipiell nicht auf dieses Katalysatorsystem angewendet werden kann. Die Gründe für eine nichtlineare Abhängigkeit zwischen kinetischer Stromdichte und Oberfläche können in einer Veränderung der fraktalen Dimension und/oder der Reaktionsdimension liegen. Im Folgenden sollen ein paar mögliche molekulare Aspekte für die Ursache des Struktureffekts diskutiert werden.

Im Kapitel 2.4.2 wurde bereits erwähnt, dass Dodelet et al. [14] feststellten, dass die aktiven Zentren differenziert werden müssen. Aus ihren Messungen folgerten sie, dass in ihren Katalysatoren zwei Typen von Zentren enthalten sein müssen: eine FeN_2 - und eine FeN_4 -Art. Dabei scheint der FeN_2 -aktiver zu sein als der FeN_4 -Typ. Die beobachtete Überproportionalität könnte damit erklärt werden, dass mit steigender Oberfläche die Konzentration der FeN_2 stärker ansteigt als die der FeN_4 -Zentren. Tatsächlich würde die Anzahl der Abbruchkanten mit der Erhöhung der Oberfläche steigen. Während das FeN_4 -Zentrum in einer Fläche integriert werden muss, wäre es vorstellbar, dass die FeN_2 -Zentren eher an den Kanten der Kohlenstoffmatrix vorzufinden sind. Folglich würde mit der Erhöhung der spezifischen Oberfläche die Anzahl der FeN_2 -Zentren steigen. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Arten von Zentren verschiebt sich zu dem aktiveren, dem FeN_2 -Typ. Dadurch kann die Überproportionalität zwischen Aktivität und Oberfläche erklärt werden.

Diese These kann jedoch nicht mit den Raman-spektroskopischen Messungen der in dieser Arbeit untersuchten CoTMPP-Katalysatoren gestützt werden. Denn es ist beobachtet worden, dass mit sinkender Graphen-Schichtgröße, also erhöhter Anzahl der Abbruchkanten, die kinetische Stromdichte sinkt. Mit der Erhöhung der Anzahl der Abbruchkanten der Graphen-Schicht wird offensichtlich die Umgebung der Zentren verschlechtert. Vermutlich wird das mesomere π -Elektronensystem so drastisch verringert, dass Elektronenspeicherung und -transport zum Zentrum ineffizient verlaufen. Weiterhin könnte die beobachtete Verringerung der kinetischen Stromdichte durch die verringerte Graphen-Schicht durch zerstörte Zentren hervorgerufen sein. Um die These des aktiven und aktiveren Zentrums zu belegen, sind in situ spektroskopische Untersuchungen notwendig.

Ein weiterer Aspekt könnte die Konstellation der Zentren in der Kohlenstoffmatrix sein. Collmann et al. [66] fanden in ihren synthetisch hergestellten „Face-to-Face“-Porphyrinen höhere elektrochemische Aktivitäten als bei Single-Porphyrinen. Sie vermuteten, dass diese Konstellation zu einer verbrückten Sauerstoffadsorption an zwei Zentren führt. Dadurch wird die Bindungsenergie im Sauerstoff abgesenkt, so dass ein 4-Elektronentransfer stattfinden kann. Die beobachtete Überproportionalität in den präparierten Chelat-basierten Katalysatoren ließe sich damit begründen, dass eine stark gefaltete Oberfläche eine vermehrte Ausbildung von aktiveren „Face-to-Face“-Zentren gegenüber Single-Zentren ermöglicht.

Weiterhin sollten interkalierte Zentren als möglicher Grund für den Struktureffekt diskutiert werden. Denn in der Arbeit von Shioyama et al. [105] wurde eine verbesserte katalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktion an Graphit gefunden, wenn Kupfer-Ionen in die Struktur des Graphits interkaliert werden. Eine Interkalation von Eisen in Graphit könnte auch bei der hier beschriebenen Pyrolyse von CoTMPP stattfinden, weil sich hohe Konzentrationen von eisenhaltigen Verbindungen aus der Zersetzung des Eisenoxalats im Reaktionsgemisch befinden. Schmithals [15] fand aus EXAFS-Messungen Indizien, dass das Kobalt-Ion des CoN_4 -Zentrums während der Pyrolyse teilweise durch Eisen-Ionen ersetzt werden kann. Dies belegt eine gewisse Mobilität von Eisen-Ionen bei den hier vorliegenden hohen Pyrolysetemperaturen und damit die Möglichkeit einer Interkalation dieser Ionen in die sich ausbildende Kohlenstoffmatrix. Aus der Literatur [36] ist auch bekannt, dass Eisen-Ionen die Bildung von kristallinem Graphit katalysieren kann. Durch die elektronische Wechselwirkung interkalierter Eisen-Ionen mit dem katalytischen Zentrum könnten Ladungen beim Elektronentransfer bei der Sauerstoffreduktion zwischengespeichert werden, so dass ein Mehr-Elektronentransfer wahrscheinlicher wird. Da in hoch porösen Oberflächen die Interkalation durch zahlreiche Abbruchkanten unterstützt wird, könnte dies auch ein Grund für den Struktureffekt sein.

Damit die oben beschriebenen Aspekte zum Tragen kommen können, muss eine möglichst hoch fraktale Rauheit der Kohlenstoffmatrix mit zahlreichen Abbruchkanten erreicht werden. Daher sollte man erwarten, dass der Struktureffekt eher im Bereich der Mikroporen zu finden ist. Ein überproportionales Verhältnis zwischen Aktivität und Mikroporenfläche kann jedoch aus den Daten nicht gefunden werden. Dies kann darin begründet werden, dass ein kontinuierlicher Faradayscher Strom der Sauerstoffreduktion durch Diffusionshemmungen in den engen Mikroporen stark limitiert ist. Ein eventueller Struktureffekt der Mikroporen würde dann durch die Strommessung bei der Sauerstoffreduktion nicht messbar sein.

Der hier beobachtete Struktureffekt in den Mesoporen könnte durch eine Rauheit der Mesoporenwände über Mikroporenstrukturen erklärt werden. Die Mikroporen an den Wänden der Mesoporen werden noch ausreichend mit Sauerstoff versorgt, während die inneren Mikroporen, welche den größten Teil der Mikroporen darstellen, an Sauerstoff verarmen.

Zur gezielten Herstellung von hoch aktiven Chelat-basierten Katalysatoren ergibt sich aus dieser Analyse, dass eine möglichst hohe Fläche der Poren in dem Bereich zwischen 5 und 10 nm mit einer mikroporösen Oberfläche für die Sauerstoffreduktion bereitzustellen ist. Dies erfordert die Entwicklung von Präparationsmethoden zur gezielten Einstellung der Morphologie der Chelat-basierten Katalysatoren.

4.4 Neue innovative Präparationsmethoden zur Herstellung von nanoskaligen CoTMPP-basierten Katalysatorteilchen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben, dass durch das Pyrolyseverfahren Partikel im Größenbereich von einigen 100 nm bis hin zu 30 μm erzeugt werden. Trotz der hohen inneren Porosität, die in RDE-Messungen zu hohen Stromdichten führt, scheinen diese Partikelgrößen ein wesentlicher Grund für die noch unzureichende Aktivität in Brennstoffzellen zu sein. Die aus diesen Katalysatoren präparierten MEAs sind im Vergleich zu herkömmlichen Pt-Katalysatoren wesentlich dicker und weisen dadurch zu hohe elektrische und Diffusionswiderstände auf. Um bessere MEA-Strukturen ausbilden zu können, müssen daher andere Präparationsverfahren gefunden werden, die es prinzipiell erlauben, kleinere Partikel mit hoher elektrochemischer Aktivität zu erzeugen.

Bei der thermischen Behandlung von CoTMPP führt der Wärmeeintrag zu einem Schmelzen und Versintern des Precursors, der anschließend karbonisiert. Deshalb wurde in dieser Arbeit nach Verfahren gesucht, die das Versintern vermeiden und dennoch zu aktiven Kohlenstoff-basierten Katalysatoren führen. Dies kann entweder durch geeignete Dispersion der Precursoren während der Karbonisierung oder durch Vermeidung großer Wärmemengen erreicht werden. Bei der Präparation nanoskalierter Materialien hat sich dafür die Plasma- und Sputtertechnologie bereits in vielen Materialsystemen bewährt.

Plasmen sind Gase, deren Teilchen sich aus Ionen, Elektronen, Radikalen sowie Molekülen und Atomen in unterschiedlichen Anregungszuständen zusammensetzen. Den einzelnen Teilchensorten im Plasma lassen sich unterschiedliche Temperaturen zuordnen. Anhand des Verhältnisses der Elektronentemperatur zur Temperatur der Neutralteilchen werden zwei Arten von Plasmen unterschieden:

- Ist die Temperatur der Neutralteilchen wesentlich geringer als die Elektronentemperatur, spricht man von einem Niedertemperatur- oder Nichtgleichgewichtsplasma. Dieses wird beispielsweise bei der elektrischen Glimmentladung erzeugt.
- Ist die Elektronentemperatur jedoch etwa gleich der Temperatur der Neutralteilchen, so liegt ein Hochtemperatur- oder Gleichgewichtsplasma vor. Diese Art von heißem Plasma findet man in Lichtbögen, Plasmabrennern, bei Fusionsreaktionen und in Sternen. 99% der Materie im Weltall liegt in dieser Form vor.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird die Behandlung von organischen Molekülen im Plasma diskutiert. Osada et al. [106] hatten erstmals die Polymerisation von thermisch verdampften Kupfer-

Phthalocyaninen mittels einer Plasmabehandlung beschrieben. Dabei wurden gezielt geringe Plasmaleistungen verwendet (max. 100 W für 60 s), um eine Zerstörung der Ringstruktur zu verhindern. In einer ähnlichen Arbeit von Inagaki et. al. [107] wurde gezeigt, dass eine Plasmabehandlung von verdampften Zink-Phthalocyaninen bei ebenfalls geringer Plasmaleistung (25 W 15 min im Argon-Plasma) zu dünnen halbleitenden Polymerfilmen führt. Allerdings sind diese Filme nur gering elektrisch leitfähig und eine katalytische Aktivität wird nicht beschrieben. Ebenfalls halbleitende Polymerfilme wurden von Nakamura et al. [108] gefunden, wenn thermisch verdampftes Kobalt-Tetraphenylporphyrin einem Argon-Plasma bei 10 W bis 100 W für 150 s ausgesetzt wird.

Es stellt sich nun die Frage, ob mittels einer geeigneten Plasmabehandlung von CoTMPP auch eine elektrisch leitfähige, elektrochemisch aktive Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten Zentren gebildet werden kann. Da eine Versinterung gezielt vermieden werden soll, scheint der Einsatz eines Niedertemperatur-Plasmas besonders sinnvoll zu sein.

4.4.1 Behandlung von CoTMPP/BP im Niedertemperatur-Plasma

Auf „Black Pearls“ imprägniertes CoTMPP (1,2 wt-% Co) wurde in einem ArO₂-Plasma für 10 min behandelt. Die Leistung des Plasmas wurde dabei im Bereich von 50 W bis 400 W variiert. In Abbildung 4-80 sind die an diesen Proben über RDE gemessenen kinetischen Stromdichten bei 0,7 V(NHE) gegenüber der angewendeten Plasmaleistung aufgetragen.

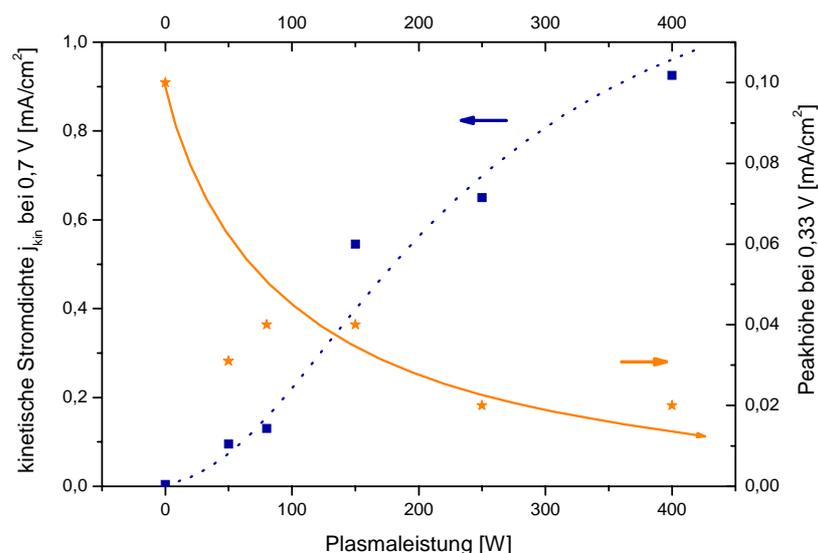


Abbildung 4-80. Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) von Plasma behandelten CoTMPP/BP versus der Plasmaleistung (blaue Quadrate), im Vergleich mit der Entwicklung der Peakhöhe bei 0,33 V(NHE) aus dem CV-Diagramm (orangefarbene Sterne)

Die Stromdichte steigt mit wachsender Plasmaleistung an und erreicht bei 400 W $0,9 \text{ mA/cm}^2$. Dieser Wert liegt in der selben Größenordnung wie die kinetische Stromdichte der thermischen pyrolysierten Referenz ($2,38 \text{ mA/cm}^2$). Auch wenn höhere Plasmaleistungen in diesem Experiment nicht angewandt werden konnten, deutet der Verlauf der Kurve an, dass sich die Stromdichte mit höheren Leistungen einem Sättigungswert annähern wird. Dieses Ergebnis zeigt erstmalig, dass die Behandlung in einem Niedertemperatur-Plasma fähig ist, CoTMPP in ein hoch aktives katalytisches Material zu transformieren.

Ein typischer Tafel-Plot einer Ar/O₂ Plasma behandelten Probe ist in Abbildung 4-81 gezeigt.

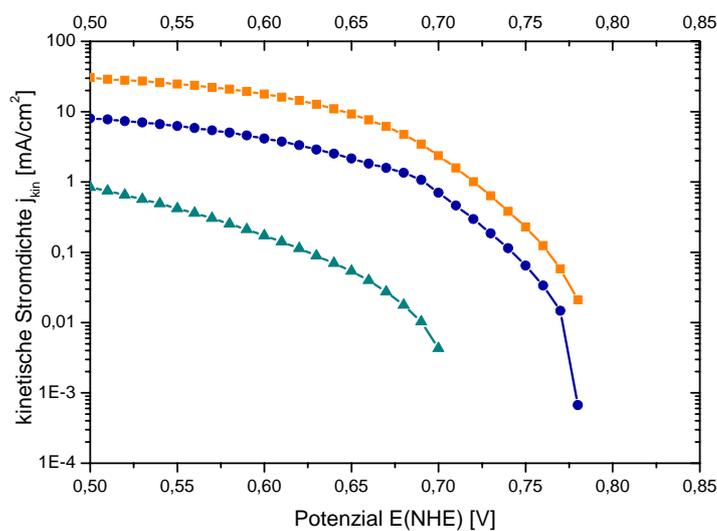


Abbildung 4-81. Berechnete Tafel-Plots aus RDE-Messungen von unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co, cyanfarbene Dreiecke), von thermisch behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co, blaue Kreise) und von Plasma behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co 400 W 10 min ArO₂-Plasma, orangefarbene Quadrate) in O₂ gespülter 0,5 M H₂SO₄ (25 μg Elektrodenbeladung)

Allgemein konnte festgestellt werden, dass die Tafel-Steigungen im Bereich zwischen 0,7 bis 0,75 V der Plasma behandelten Proben sich nicht bedeutend von denen der thermischen Referenz unterscheiden (durchschnittlich thermisch: 51 mV/dec Plasma: 46 mV/dec). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion und folglich auch die molekulare Struktur des katalytischen Materials in beiden Materialien ähnlich ist. Untersuchungen zur molekularen Struktur des gebildeten Kohlenstoffs mittels Raman-Spektroskopie sind im nächsten Kapitel 4.4.2 beschrieben.

Im CV-Diagramm (Abb. 4-82) des ArO₂-Plasma behandelten Katalysators (400 W 10 min) treten Redox-Peaks bei 0,33 V(NHE) auf, die charakteristisch für den unbehandelten Precursor (CoTMPP/BP) sind.

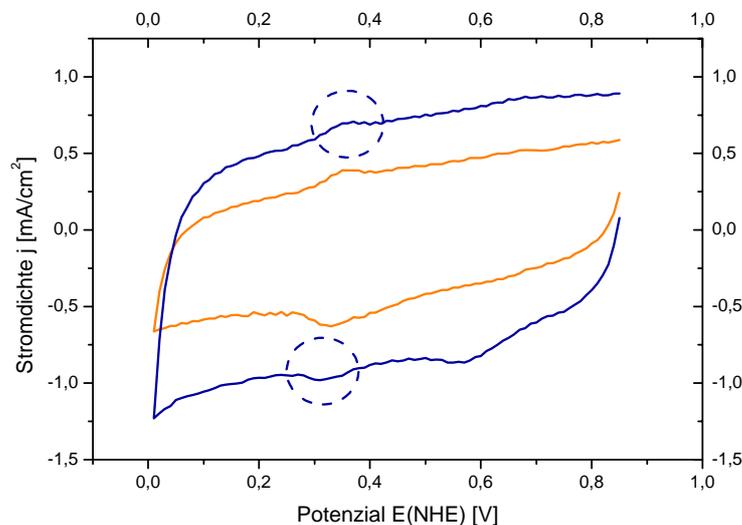


Abbildung 4-82. CV-Diagramm von unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (orange)) und von Plasma behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co, ArO₂ 400W 10min (blau)) in N₂ gespülter 0,5 M H₂SO₄ (Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min) (25 µg Elektrodenbeladung)

Dies weist auf nicht oder nur unvollständig umgewandeltes CoTMPP in den Proben hin. Die Peakhöhe wurde durch Subtrahieren der kapazitiven Stromdichte bestimmt und gegen die Plasmaleistung in Abbildung 4-80 aufgetragen. Mit steigender Leistung nimmt das Redox-Signal im CV-Diagramm deutlich ab, was auf eine immer vollständigere Umwandlung des CoTMPP in das katalytisch aktive Material hindeutet. Entsprechend diesem Umwandlungsgrad steigt die kinetische Stromdichte mit steigender Leistung an. Diese Beobachtung zeigt, dass trotz des Rüttelns der Probe im Plasma ein bestimmter Anteil des Precursors nicht oder nur ungenügend Kontakt zum Plasma hat. Ein prinzipieller Unterschied zwischen Wärme- und Plasmabehandlung liegt darin, dass das Plasma vorwiegend auf die Oberfläche der Probe einwirkt, während bei der Pyrolyse die gesamte Probe im thermischen Gleichgewicht ist. Folglich, schirmt bereits entstandenes katalytisches Material auf der Oberfläche die inneren Schichten vor einer weiteren Plasmabehandlung ab. Mit steigender Leistung wird das Plasma intensiver und dringt nun auch in tiefer liegende Bereiche ein. In der Arbeit von Haiber et al. [109] wurde die Eindringtiefe des Plasmas bei vergleichbaren Bedingungen zu 1,5 nm in eine Kohlenstoffschicht bestimmt. Zusätzlich wird ein Redox-Paar bei 0,62 V(NHE) im CV-Diagramm (Abb. 4-82) gefunden, dass nach Literaturangaben [46] auf Carbonyl- bzw. Quinon-Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche hinweist. Um nicht umgesetztes CoTMPP aus dem Katalysator zu entfernen, wurde eine Plasma behandelte Probe (150 W 20 min) mit Tetrahydrofuran (kurz: THF) gewaschen. Anschließend wurde restliches auf der Kohlenstoffoberfläche adsorbiertes THF unter Vakuum und bei Raumtemperatur entfernt.

Abbildung 4-83 zeigt die in RDE-Messungen bestimmten kinetischen Stromdichten vor und nach dieser Extraktion.

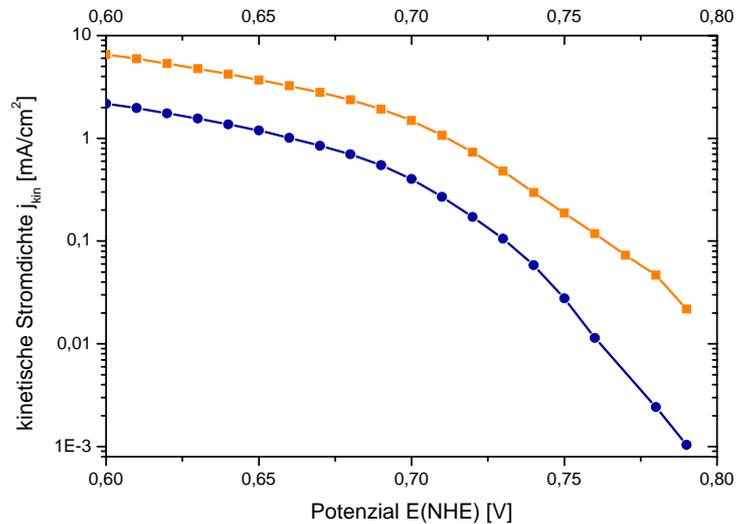


Abbildung 4-83. Tafel-Plots von einer Plasma behandelten Probe vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Extraktion mit Tetrahydrofuran (blaue Kreise)

Der Kobalt-Gehalt wurde mittels Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Vor der Extraktion enthält die Probe 0,93 wt-% Kobalt und zeigt eine kinetische Stromdichte von 1,51 mA/cm² bei 0,7 V(NHE). Nach der Extraktion ist der Kobalt-Gehalt auf 0,32 wt-% gesunken, die kinetische Stromdichte ist ebenfalls gemindert (0,36 mA/cm²). Das bedeutet, dass neben der unlöslichen Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten Zentren mindestens eine zweite kobalthaltige Substanz entstanden ist, die leitfähig, katalytisch aktiv und THF löslich ist. Diese Verbindung könnte ein Zwischenprodukt des umgewandelten CoTMPP sein. Ein möglicher Mechanismus stellt das Aufbrechen des Porphyrinrings dar. Als Folge entstehen Pyrrole oder verkettete Poly-Pyrrole, die später zu einer Polymer-ähnlichen Matrix reagieren können. Die Polymerisation von Pyrrolen zu leitfähigen Poly-Pyrrol ist aus der Literatur bekannt [110]. Weil die kinetische Stromdichte sinkt, wird angenommen, dass katalytisch aktive Zentren in der Polymermatrix enthalten sind. In der Arbeit von Korri et al. [111] wurde beobachtet, dass Poly-Pyrrol-Komplexe mit Kobalt-Ionen Sauerstoff in einen 2-Elektronentransfer reduzieren. Eine ähnliche Struktur könnte für dieses Zwischenprodukt angenommen werden. Die weitere Plasmabehandlung der Polymermatrix führt schließlich zu dem Kohlenstoff-basierten Katalysator.

Die Strukturanalyse mittels IR-Spektroskopie ist in Abbildung 4-84 gezeigt.

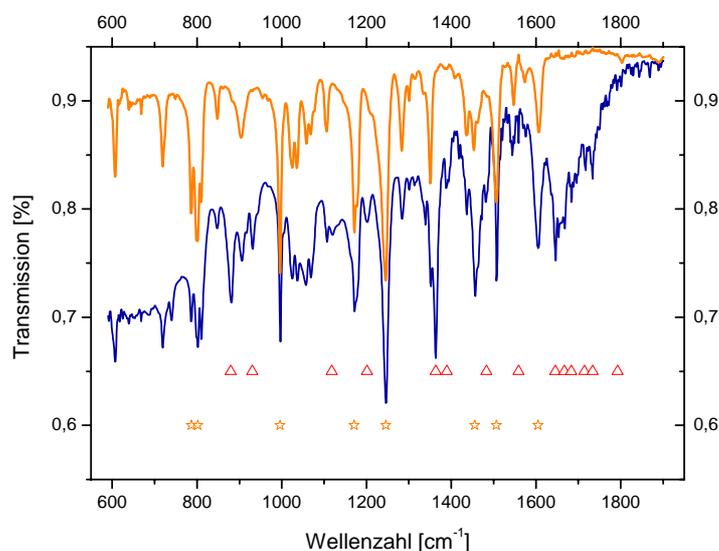


Abbildung 4-84. IR-Spektrum des extrahierten Filtrats (blau) im Vergleich mit dem Spektrum von CoTMPP (orange) (Linien von CoTMPP (orangefarbene Sterne) und zusätzliche Linien (rote Dreiecke)) (aufgetropft auf einen ATR-Kristall)

Zum Vergleich ist das Spektrum von CoTMPP ebenfalls eingefügt. Im Bereich von 600 bis 1600 cm^{-1} kann der typische Fingerprint von CoTMPP im Filtrat gefunden werden [84]. CoTMPP zeigt Schwingungen bei 787 and 802 (Pyrrole Ring), 996 (Pyrrole C-H), 1171 ($-\text{OCH}_3$), 1246 (ν C-O), 1456 (δ Pyrrole C-H), 1507 (ν Phenyl C-C) und 1605 cm^{-1} (ν Phenyl C-C). Überlagernd zu diesem CoTMPP-Muster, zusätzliche ausgeprägte Linien bei 789, 931, 1119, 1202, 1363, 1390, 1483, 1559, 1646, 1667, 1684, 1714, 1734 und 1793 cm^{-1} (in Abb. 4-86 mit Dreiecken markiert) können beobachtet werden, die nicht CoTMPP zugeordnet werden können. Offensichtlich enthält das Filtrat ein Gemisch aus gering aktiven CoTMPP und Molekülfragmente einer unbekanntes Spezies, die während der Plasma-behandlung entstanden ist. Bezüglich der Literatur [112] können die Linien bei 1642, 1457 and 1379 cm^{-1} einem Poly-Pyrrol-artigen Polymer zugeordnet werden. Das unterstützt die These, dass der Pyrrol-Ring des Porphyrins während der Plasmabehandlung aufgebrochen wird und sich in einem Polymernetzwerk reorganisiert. Leider ist der Einfluss von Kobalt-Ionen auf die IR-Schwingungen eines solchen Poly-Pyrrol Netzwerks unbekannt, so dass über die Struktur dieser katalytisch aktiven Zentren nicht geschlussfolgert werden kann.

Das UV-Vis-Spektrum des Filtrats (Abb. 4-85) zeigt die gleichen Signale wie unbehandeltes CoTMPP bei 418,2 nm (Soret-Bande) und 527,7 nm (Q-Bande).

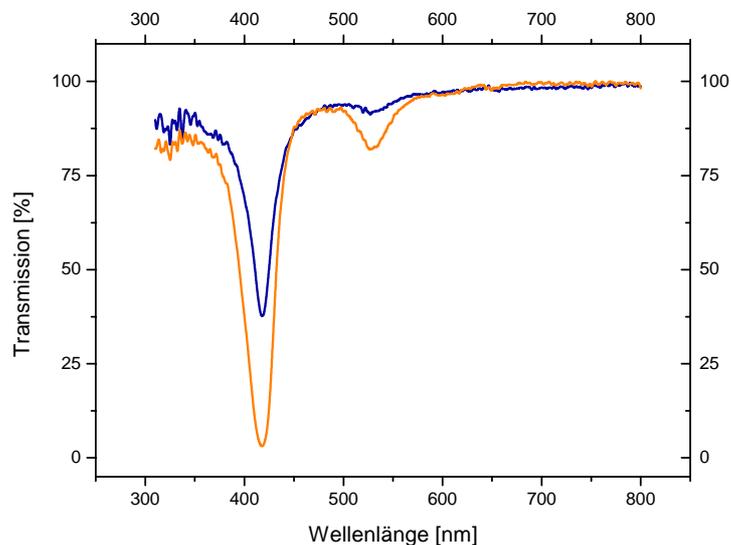


Abbildung 4-85. UV-Vis Spektrum des extrahierten Filtrats (blau) im Vergleich mit dem Spektrum von CoTMPP (orange)

Zusammen mit dem bereits diskutierten IR-Spektrum bestätigt dieses Ergebnis die Gegenwart von unbehandeltem CoTMPP in der Plasma behandelten Probe. Allerdings ist das Verhältnis der Peakflächen zwischen der Soret- und Q-Bande im Vergleich zu unbehandeltem CoTMPP verändert. Für das Filtrat (418 / 528 nm) wurde ein Verhältnis von 14,86 und für das unbehandelte CoTMPP von 7,84 festgestellt.

Entsprechend des Orbitalmodells von Gouterman [25; 26; 27] für Metalloporphyrine kann dies durch eine Veränderung der molekularen Symmetrie des Porphyrin-Chromophors verursacht werden, was Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit der Q-Bande hat. Ob es sich dabei um die Bindung von Substituenten oder eine Verknüpfung von CoTMPP-Molekülen zu polymerartigen Netzen während der Plasmabehandlung handelt, kann aus den Daten nicht geschlossen werden. In Verbindung mit den IR-Ergebnissen muss auch berücksichtigt werden, dass sich intakte CoTMPP-Moleküle mit strukturell veränderten Molekülen in nicht bekannten Verhältnissen überlagern.

Da die energetische Lage der Banden sich nicht verändert, kann angenommen werden, dass eventuell gebundene Substituenten sich nicht an dem mesomeren π -Orbitalsystem beteiligen. Weitere detaillierte Untersuchungen sind notwendig, um die molekulare Struktur der während der Plasmabehandlung geformten Zwischenprodukte aufzuklären.

Um die Existenz höhermolekularer Verbindungen als Zwischenprodukt bei der Plasmabehandlung nachzuweisen, wurde eine HPLC-Analyse des Filtrats durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-86 zusammen mit den Daten für unbehandeltes CoTMPP dargestellt.

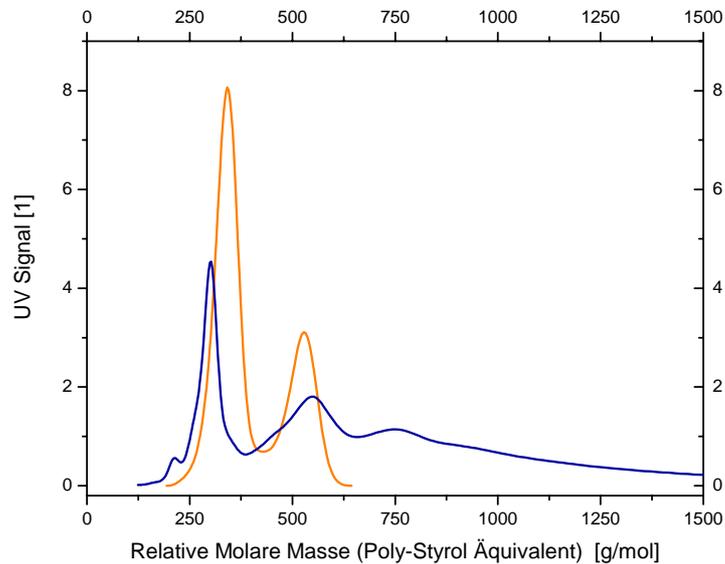


Abbildung 4-86. HPLC-Analyse des extrahierten Filtrats (blau) im Vergleich mit der Analyse von CoTMPP (orange)

Die genannten Molaren Massen sind Poly-Styrol Äquivalente, weil das HPLC-System mit einem Poly-Styrol-Standard kalibriert wurde. Die absoluten Werte aus der Analyse können deswegen nicht zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden.

Zwei Signale bei 341,93 und 527 g/mol wurden für CoTMPP detektiert, das als Referenz für die Messung dient. Während das erste Signal dem CoTMPP-Molekül zugeordnet werden kann, ist nicht geklärt, ob Verunreinigungen oder selbst-dimerisierte CoTMPP-Moleküle das zweite Signal verursachen. Im Gegensatz dazu, zeigt das Filtrat vier Signale in der HPLC-Analyse. Die Peaks von CoTMPP können im Filtrat wieder gefunden werden, aber ihre Position ist geringfügig verschoben (299,06 und 552,40 g/mol). Offensichtlich handelt es sich hierbei um bereits während der Plasma-behandlung modifiziertes CoTMPP. Darüber hinaus wird ein schwacher Peak bei 210,93 g/mol beobachtet. Dieser Peak deutet auf ein Fragment des CoTMPP hin, das während des Ionen-Bombardements in der Plasmabehandlung entsteht. Zusätzlich wird ein Signal bei 758,75 g/mol mit einer sehr lang gestreckten Schulter detektiert. Dieses Signal stellt eine Überlagerung von höher molekularen Verbindungen dar, die aus dem CoTMPP oder deren Fragmenten entstanden sein müssen.

Die während der Plasmabehandlung ablaufenden Prozesse können wie folgt modellhaft zusammengefasst werden. Die CoTMPP-Moleküle auf der „Black Pearls“-Oberfläche werden durch die elektronische Energie des Plasmas angeregt und dabei teilweise fragmentiert. Diese ionisierten oder radikalischen Fragmente können sich zu höher molekularen Verbindungen rearrangieren. Aus IR-Messungen ist die Bildung von Poly-Pyrrol-artigen Verbindungen dabei sehr wahrscheinlich. Aufgrund der katalytischen Aktivität müssen aber bereits katalytische kobalthaltige Zentren eingebaut vorliegen. Ob es sich dabei um das gleiche Zentrum wie im fertig karbonisierten Katalysator handelt (CoN_4), ist zwar wahrscheinlich, aber experimentell nicht abgesichert. Die Zwischenprodukte werden bei weiterer Plasmabehandlung dann in einen leitfähigen Kohlenstoff umgewandelt, in der die CoN_4 -Zentren molekular eingebettet sind.

Wie bereits oben erwähnt wurde, hat die Dauer der Behandlung einen entscheidenden Faktor auf die elektrochemische Aktivität. Deshalb wurden CoTMPP/BP unterschiedlich lang dem Plasma bei verschiedenen Leistungen ausgesetzt. Die bei der RDE gemessenen kinetischen Stromdichten sind in Abbildung 4-87 dargestellt.

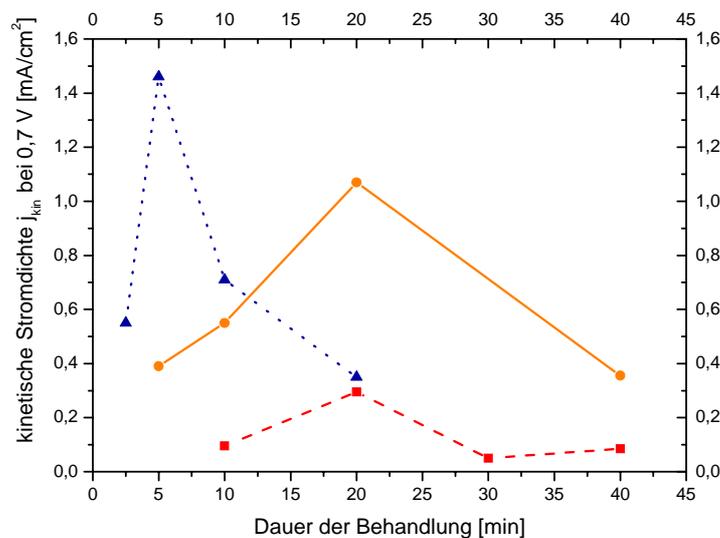


Abbildung 4-87. Variation der Behandlungszeit: Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) versus der Behandlungszeit für verschiedene Plasmaleistungen (50 W (rote Quadrate), 150 W (orangefarbene Kreise) und 250 W (blaue Dreiecke))

Die drei Kurven zeigen prinzipiell einen ähnlichen Verlauf. Mit steigender Expositionszeit steigt die Stromdichte zunächst an. Nachdem ein Maximum erreicht wurde, sinkt die Stromdichte wieder ab. Offensichtlich beeinflussen zwei Mechanismen die Reaktion. Anfangs werden die CoTMPP-Moleküle in ein Kohlenstoff-basiertes elektrochemisch aktives Material umgewandelt. Der sinkende Verlauf der Kurve weist aber auch auf eine Zersetzung des katalytisch aktiven Materials während der weiteren

Plasmabehandlung hin. Wie zu erwarten, werden die beiden Kinetiken mit steigender Plasmaleistung beschleunigt. Aus der Literatur ist bekannt [113, 114], dass die aktiven Sauerstoff-Spezies des Plasmas auch mit dem Kohlenstoff reagieren. Dies wurde bereits weiter oben erwähnt, wo die Ausbildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen gefunden wurde. Offensichtlich wird bei zu langer Einwirkung des Plasmas der Kohlenstoff oxidiert und als CO oder CO₂ abtransportiert, was zu einer Abnahme der Aktivität führt. Bei sehr intensiver Plasmabehandlung, wie sie hier allerdings nicht durchgeführt wurde, können am Ende sogar nur noch Metalloxid-Partikel übrig bleiben. Dies wurde von Dittmar et al. berichtet [115], die bei der Behandlung von metallorganischen Komplexen in einem sauerstoffreichen Plasma Metalloxid-Nanopartikel erzeugten. In den hier beschriebenen Proben konnten in XRD-Analysen keine Kobalt- oder Kobaltoxid-Partikel nachgewiesen werden.

Um den Einfluss des Sauerstoffs im Plasma auf die katalytische Aktivität näher zu untersuchen, wurden CoTMPP/BP in sauerstofffreien Ar-Plasma bei 250 W für 10 min behandelt. Ein Teil der Probe wurde aus dem Rüttelreaktor entnommen und elektrochemisch mittels RDE charakterisiert. Der im Reaktor verbleibende Katalysator wurde anschließend in einem ArO₂-Plasma erneut behandelt und ebenfalls vermessen. In Abbildung 4-88 sind die gemessenen Tafel-Plots der beiden Proben präsentiert.

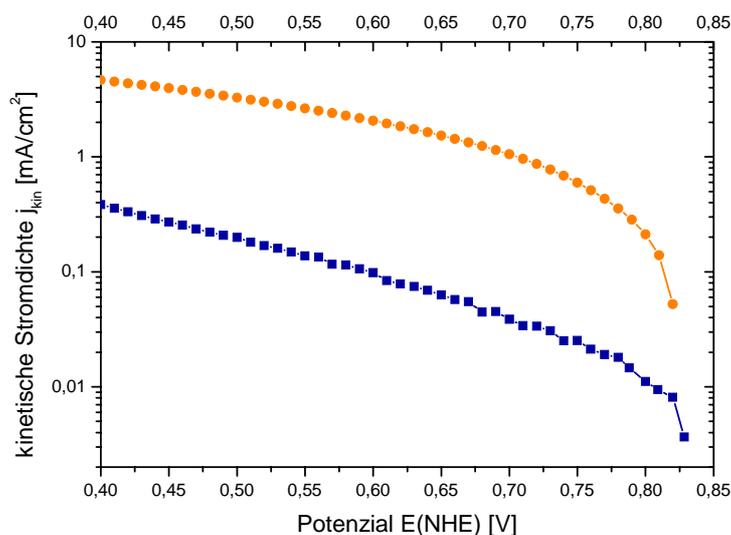


Abbildung 4-88. Berechnete Tafel-Plots aus RDE-Messungen in O₂ gesättigter 0,5 M H₂SO₄ von Ar-Plasma behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co 250 W 10 min – orangefarbene Kreise) und von CoTMPP/BP aus einer nacheinander geschalteten Ar- und ArO₂-Plasmabehandlung (1,2 wt-% Co; jeweils 250 W 10 min) (25 µg Elektrodenbeladung)

Das Ergebnis zeigt, dass auch in einem Ar-Plasma katalytisch hoch aktives Material erzeugt werden kann. Wird dieser Katalysator in einem ArO₂-Plasma weiter behandelt, sinkt die kinetische Stromdichte bei 0,7 V(NHE) von 1,05 auf 0,04 mA/cm² ab.

Offensichtlich wird die im ersten Plasmaprozess (Argon) gebildete katalytisch aktive Schicht durch reaktive Sauerstoff-Spezies des sauerstoffhaltigen Plasmas bei der nachfolgenden Behandlung wieder zerstört.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Art des Plasmagases den Reaktionsmechanismus deutlich beeinflussen kann und eine sorgfältige Optimierung der Plasma-Parameter nötig ist.

Um die Aktivitäten eines in Argon und ArO₂-Plasmas erzeugten Katalysators miteinander vergleichen zu können, wurden Experimente unter identischen Bedingungen durchgeführt. In Abbildung 4-89 sind die Tafel-Plots einer in einem Argon und einem ArO₂-Plasma behandelten CoTMPP/BP-Probe verglichen.

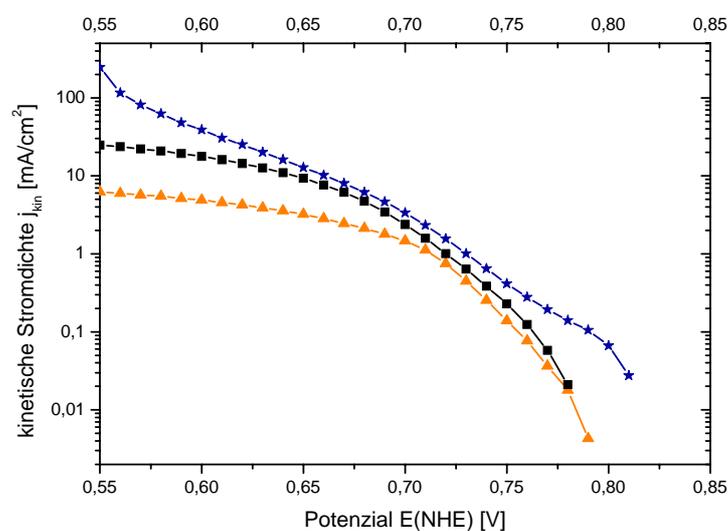


Abbildung 4-89. Tafel-Plots von thermisch behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (schwarze Quadrate)), einer in ArO₂-Plasma behandelten CoTMPP/BP-Probe (1,2 wt-% Co, 400 W 10 min ArO₂-Plasma (orangefarbene Dreiecke)) und von einer in Ar-Plasma behandelten CoTMPP/BP-Probe (1,2 wt-% Co, 400 W 10 min Ar-Plasma (blaue Sterne)) in O₂ gespülter 0,5 M H₂SO₄ (25 µg Elektrodenbeladung)

Dabei zeigt die im Argon-Plasma behandelte Probe eine höhere kinetische Stromdichte (3,35 mA/cm²) als eine im ArO₂-Plasma behandelte Probe (1,5 mA/cm²). Sie ist damit auch aktiver als die thermische Referenz (2,38 mA/cm²). Offensichtlich fehlen im Argon-Plasma die aktiven Sauerstoff-Spezies, die zu einer Zerstörung des Katalysators führen können. Damit ist das Argon-Plasma einem ArO₂-Plasma zur Präparation der Katalysatoren vorzuziehen.

Zusätzliche Experimente in Ammoniak-Plasma wurden durchgeführt, da aus der Literatur [116, 117] bekannt ist, dass die Gegenwart von NH₃ bei der thermischen Pyrolyse von CoTMPP einen positiven Effekt aufweist. In den hier durchgeführten Versuchen führt allerdings die Behandlung von CoTMPP/BP im Ammoniak-Plasma zu deutlich geringeren Stromdichten (0,03 mA/cm² bei 0,7 V(NHE)). Dieses Experiment weist auf, dass die Wahl des Plasmagases eine wichtige Rolle spielt.

Ziel der Behandlung im Niedertemperatur-Plasma anstelle einer thermischen Pyrolyse von CoTMPP war die Vermeidung von Sintereffekten. In Abbildung 4-90 werden die Partikelgrößenverteilungen der thermischen Referenz und einer Plasma behandelten Probe (Ar 400 W 10 min) verglichen.

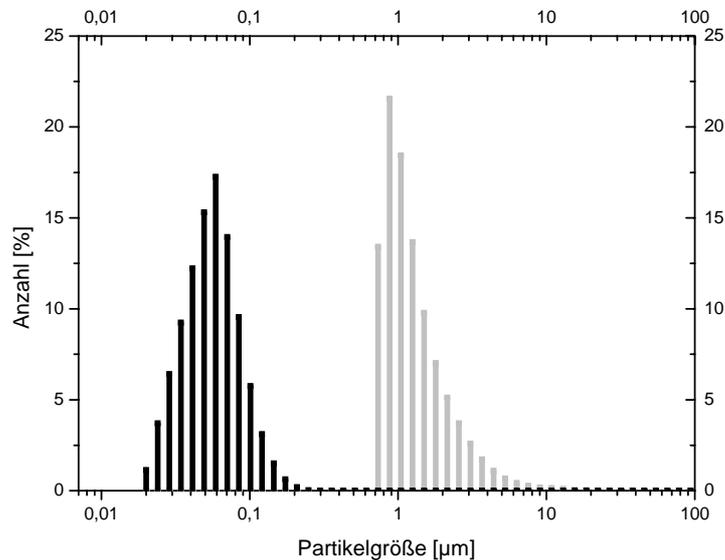


Abbildung 4-90. Partikelgrößenverteilung von thermisch behandeltem CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (hellgrau)) und von Plasma behandeltem CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co, 400 W 10 min Ar-Plasma (schwarz))

Es wird deutlich, dass die mittlere Partikelgröße der thermischen Referenz (0,87 μm) ca. zehnfach größer als die des Plasma behandelten Materials (0,06 μm) ist. Dies beruht auf den unterschiedlichen Wirkungsmechanismen zwischen der Plasmatechnik und dem Pyrolyseprozess. Während der Wärmebehandlung schmilzt CoTMPP, was zu einem Versintern der Teilchen führt. Im Niedertemperatur-Plasma wird dagegen die Zersetzung der CoTMPP-Moleküle vorrangig durch die elektronische Energie des Plasmas verursacht. In früheren Arbeiten [118, 119, 120] wurde der Wärmeintrag bei einem Niedertemperatur-Plasma zu nur ca. 10 % der gesamten Plasmaleistung bestimmt. Deshalb ist der Schmelzprozess und somit die Bildung von Aggregaten stark vermindert. Da eine deutliche Reduktion der Teilchengröße für die Präparation leistungsfähiger MEAs notwendig ist und hier auch erreicht wurde, scheint die Plasmatechnik für die Präparation des CoTMPP-Katalysators in diesem Fall besser geeignet zu sein als der herkömmliche Pyrolyseprozess. Jedoch müssen weitere Untersuchungen und Optimierungen erfolgen, um die Technik erfolgreich einsetzen zu können.

4.4.2 Strukturelle Untersuchung der durch Plasmabehandlung von CoTMPP erzeugten Kohlenstoffe

Der Einsatz des neuen plasmagestützten Verfahrens zur Umwandlung von CoTMPP in eine Kohlenstoffmatrix mit integrierten katalytisch aktiven Zentren wirft die Frage auf, ob eine ähnliche Struktur wie in der konventionellen Pyrolyse gebildet wird. Für die Verfolgung der Bildung der katalytisch aktiven Substanz wurde CoTMPP auf einem kohlenstofffreien Träger (KBr-Pulver, Glasscheiben) aufgebracht und bei verschiedenen Leistungen im Plasma behandelt. Da sowohl KBr als auch Glas Raman-inaktiv sind, können so die aus CoTMPP gebildeten Kohlenstoffe mit dieser Methode strukturell charakterisiert werden. Abbildung 4-91 zeigt die Raman-Spektren von Plasma behandelten CoTMPP/KBr-Proben bei verschiedenen Leistungen (80 – 400 W 20 min Ar).

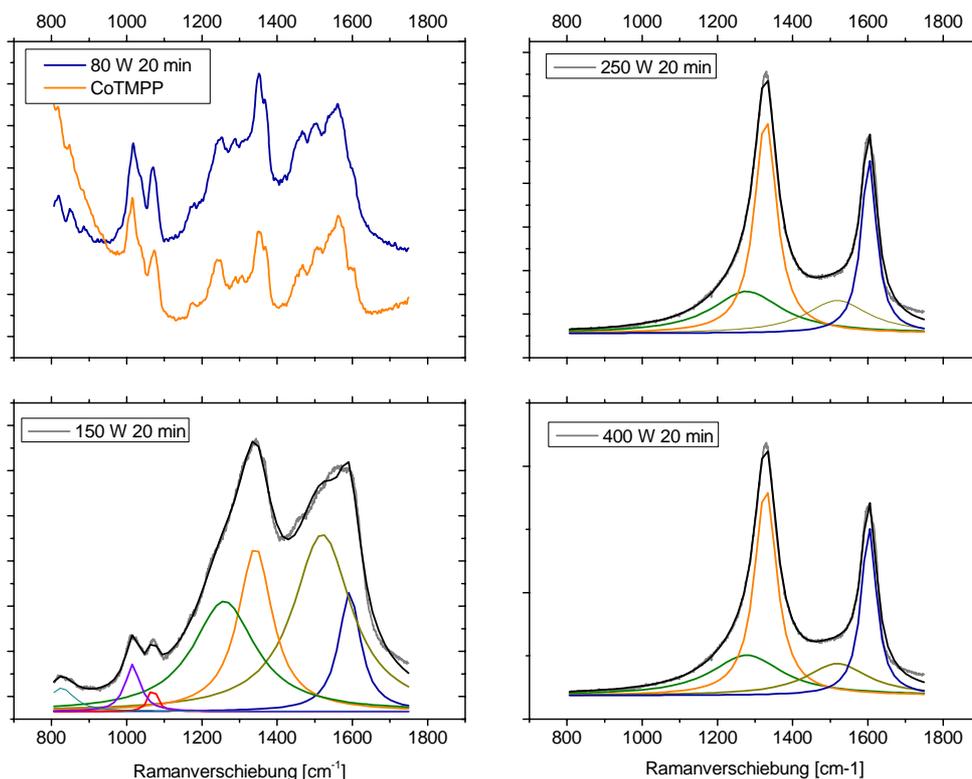


Abbildung 4-91. Raman-Spektren von Plasma behandeltem CoTMPP/KBr bei verschiedenen Leistungen (80 W – 400 W 20 min) und zum Vergleich unbehandeltes CoTMPP/KBr

In dem Spektrum der bei einer geringen Plasmaleistung (80 W) behandelten Probe werden die typischen Raman-Banden des unbehandelten Reaktionsansatzes CoTMPP/KBr wieder gefunden. Im Folgenden sind die Banden der unbehandelten Probe (in Klammern) und der Plasma behandelten

Probe angegeben: die asymmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung bei 1016 (1014 cm^{-1}), die asymmetrische C-H-Deformation bei 1070 cm^{-1} (1073 cm^{-1}) die Methoxy-Phenyl-Bande bei 1178 cm^{-1} (1174 cm^{-1}), die Methoxy- und Phenyl-Bande als Substituent bei 1250 cm^{-1} (1241 cm^{-1}), die C-Phenyl-Banden bei 1285 cm^{-1} (1289 und 1307 cm^{-1}), (in der Ebene) C-C-Schwingung und C-H-Deformation bei 1351 cm^{-1} (1354 cm^{-1}), die symmetrische (1/2) Pyrrolring-Schwingung und C-N-Schwingung bei 1366 cm^{-1} (1368 cm^{-1}), C-C-Schwingung bei 1466 cm^{-1} (1467 cm^{-1}), asymmetrische C-C-Schwingung bei 1498 cm^{-1} (1505 cm^{-1}) und die in der Ebene schwingende C-C-Schwingung bei 1539 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} (1544 cm^{-1} und 1562 cm^{-1}) sowie eine Bande des Phenyls bei 1599 cm^{-1} (1597 cm^{-1}).

Das Auftreten dieser diskreten schmalen Banden zeigt, dass bei dieser Leistung noch ein großer Anteil nicht umgesetzter Porphyrin-Moleküle vorhanden ist.

Bei den im Plasma (80 W) behandelten Proben entstehen aber zusätzlich überlagerte breite Banden im Bereich zwischen 1200 und 1350 cm^{-1} sowie zwischen 1400 und 1600 cm^{-1} . Diese Banden wachsen mit höherer Plasmaenergie zu breiten intensiven Banden an, wie sie im Spektrum der 150 W Proben zu sehen sind. Aus der Entfaltung des Spektrums (150 W) findet man, dass diese Signale aus verschiedenen breiten Banden aufgebaut sind. Die Verbreiterung der Banden deutet darauf hin, dass die Probe nicht mehr aus diskreten Molekülen besteht, sondern eher ein Gemisch aus mehreren, molekular ähnlichen Verbindungen ist. Bei 1600 cm^{-1} und 1340 cm^{-1} findet man die von Tuinstra und Koenig [38] beschriebenen charakteristischen Banden für die planare Schwingung von ausgedehnten Graphen-Ebenen (G-Bande, 1600 cm^{-1}) und deren Abbruchkanten (D-Bande, 1340 cm^{-1}). Dies belegt die Ausbildung von Graphen-Ebenen bereits bei dieser niedrigen Plasmaleistung. Der Anteil dieser Banden am Gesamtspektrum ist bei 150 W jedoch noch recht klein, was für einen geringen Anteil an Graphen-Ebenen in der Probe hinweist. Bei höherer Leistung (250 W, 400 W) steigt der Anteil dieser Banden deutlich an, was die fortschreitende Karbonisierung des Porphyrins und der Zwischenprodukte anzeigt.

Bei 150 W findet man zusätzlich eine intensive breite Bande bei 1250 cm^{-1} , die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff in niedermolekularen Verbindungen zugeordnet wird. Vermutlich handelt es sich hierbei um Fragmente aus dem durch das Plasma desintegrierten Porphyrins, die sich noch nicht zu Graphen-Ebenen reorganisiert haben. Mit wachsender Plasmaleistung (250 W, 400 W) sinkt der Anteil dieser Spezies in der Probe deutlich ab. Offensichtlich werden nun diese Fragmente bei der Bildung von Graphen-Ebenen zum großen Teil verbraucht. Weiterhin wird bei 150 W eine dominante Bande bei 1510 cm^{-1} beobachtet, dessen Ursache nicht eindeutig geklärt ist. Wie in Kapitel 2.2.4 diskutiert wurde, kann die Bande vermutlich auf eine Störung der Symmetrie der Graphen-Ebenen zurückgeführt werden (z.B. Wölbungen durch Heteroatome und Fünfringe). Aufgrund der hohen Intensität der Bande wird allerdings vermutet, dass eine Überlagerung Raman-aktiver Zwischenprodukte unbekannter Struktur

vorliegt. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, dass der Anteil dieses Signals zusammen mit dem Signal bei 1250 cm^{-1} bei wachsender Plasmaleistung deutlich abnimmt. Offensichtlich liegt bei 150 W neben kleinen Mengen von Kohlenstoff ein Zwischenprodukt der Plasmabehandlung vor, das bei höheren Plasmaleistungen schließlich in Graphen-Strukturen umgebaut wird.

Zwischen den bei 250 W und 400 W behandelten Proben wird in diesen Experimenten keine weitere Veränderung des Materials im Raman-Spektrum beobachtet.

Im Vergleich zwischen den Raman-Spektren einer thermischen (700 °C) und einer Plasma behandelten Probe (400 W) wird deutlich, dass die entstandenen Produkte aus der Pyrolyse und der Plasma-behandlung zwar die gleiche Charakteristik besitzen, aber unterschiedliche Intensitäten aufweisen (Abb. 4-92).

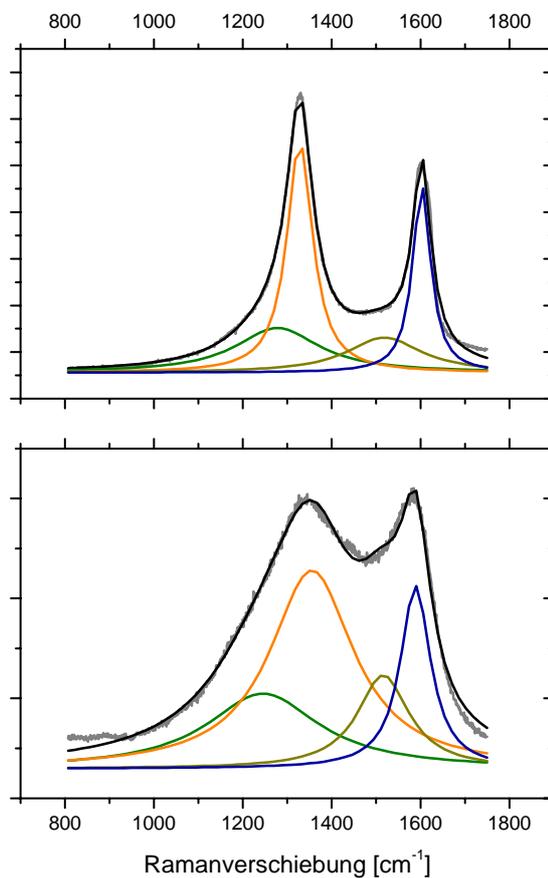


Abbildung 4-92. Vergleich der Raman-Spektren (oben) einer Plasma behandelten CoTMPP/KBr- (400 W 20 min Ar) und (unten) einer pyrolysierten CoTMPP-Probe (700 °C N_2 -Strom ohne Kohlenstoffträger)

Insbesondere fällt auf, dass die Halbwertsbreite der durch Entfaltung gefundenen D-Bande (1350 cm^{-1}) bei den thermisch erzeugten Proben wesentlich größer als bei der Plasma behandelten Probe ist. Dies kann dahin interpretiert werden, dass die Abbruchkanten der Graphen-Ebenen im thermischen Fall viele unterschiedliche Strukturen aufweisen, während die im Plasma entstandenen Graphen-Ebenen eher

Kanten ähnlicher Natur besitzen. Unter Verwendung der empirischen Formel von Tuinstra und Koenig [38] zur Berechnung der horizontalen Ausdehnung der Graphen-Ebenen wird aus dem Verhältnis der G- und D-Banden eine Ausdehnung von ca. 3,6 nm für die im Plasma behandelte Probe und 4,3 nm für die thermisch erzeugte Probe bestimmt.

Zusätzlich werden in den thermischen Proben größere Anteile an Raman-aktiven Strukturen über die Banden bei 1250 und 1520 cm^{-1} detektiert, die niedermolekularen Kohlenstoffverbindungen und Symmetrie gestörten Bereichen innerhalb der Graphen-Ebenen zugeordnet werden. Daraus muss geschlossen werden, dass der Reaktionsmechanismus der Karbonisierung von CoTMPP im Plasma unterschiedlich zum thermischen Mechanismus läuft. Offensichtlich werden im Plasma größere Anteile von kleineren aber eher ideal strukturierten Graphen-Ebenen gebildet.

Zusätzlich wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen herangezogen, um den Bildungsmechanismus weiter aufzuklären. In Abbildung 4-93 sind die IR-Spektren der bei verschiedenen Plasmaleistungen behandelten Proben gezeigt.

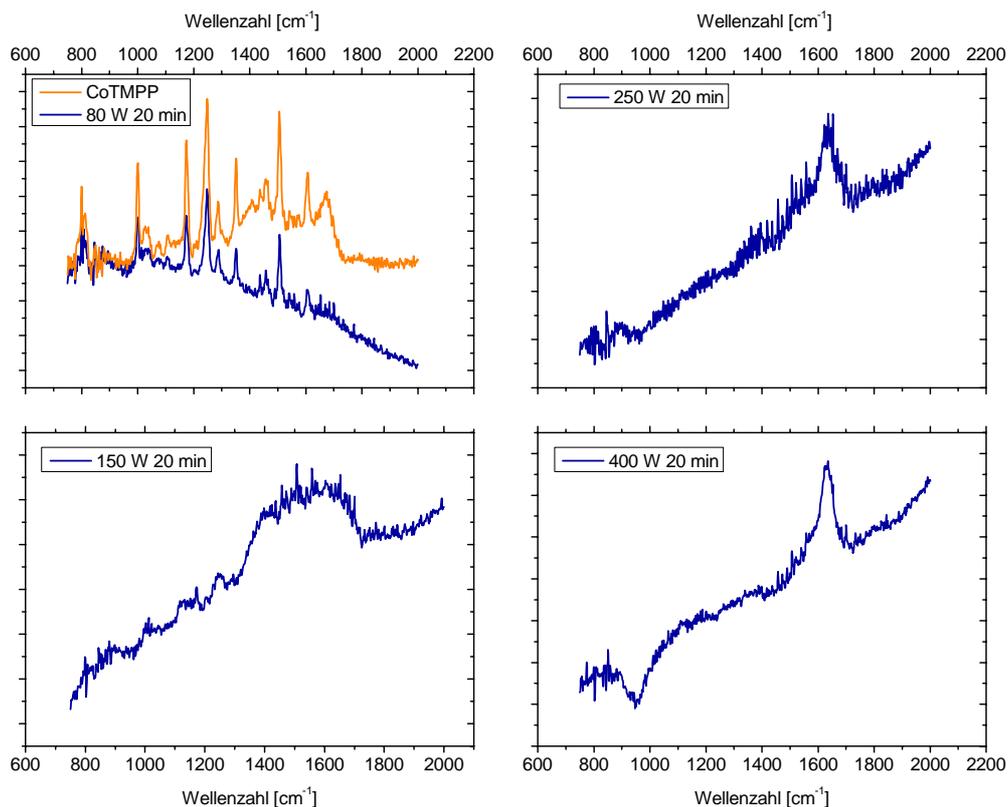


Abbildung 4-93. IR-Spektrum des CoTMPP/KBr-Reaktionsansatzes (orange) und der Plasma behandelten CoTMPP/KBr-Proben (80 – 400 W 20 min Argon-Plasma (blau)) (KBr-Pressling)

Der Vergleich dieser Spektren verdeutlicht noch einmal, dass bei einer geringen Plasmaleistung nicht umgesetztes CoTMPP in der Probe vorhanden ist, denn der Fingerprint von CoTMPP dominiert in der

Probe. Allerdings weist das Spektrum der Plasma behandelten Probe zusätzliche IR-Banden auf, die bereits in der IR-Analyse des extrahierten Filtrats von CoTMPP/BP (Kapitel 4.4.1) gefunden worden sind: 1406, 1646, 1667, 1684, 1714, 1734 und 1793 cm^{-1} . Unter Berücksichtigung der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Ergebnisse wird angenommen, dass es sich bei dem gefundenen Zwischenprodukt um eine Poly-Pyrrol-artige Verbindung mit eingelagerten katalytisch aktiven Co-Zentren handelt.

Im IR-Spektrum der Probe, die bei 150 W im Argon-Plasma behandelt wurde, sind die charakteristischen Schwingungen des CoTMPP-Moleküls nur noch ansatzweise zu finden. Insbesondere sind die intensiven Banden bei 1172, 1246 und 1289 cm^{-1} nach der Plasmabehandlung deutlich verringert. Diese Banden werden durch Schwingungen der Methoxyphenyl-Substituenten hervorgerufen, die offensichtlich mit wachsender Plasmaleistung vom Pyrrol-Ring abbrechen.

Außerdem findet man eine breite Absorptionsbande zwischen 1300 und 1700 cm^{-1} . Die im vorhergehenden Spektrum gefundenen zusätzlichen Banden, die dem Zwischenprodukt zugeordnet werden, setzen sich im Spektrum höherer Plasmaleistung durch. Offensichtlich werden zusätzliche Banden in diesem Bereich gebildet, die nicht mehr spektral aufgelöst werden können. Dieser Bandenbereich ist charakteristisch für aromatische C-C- bzw. C-N-, sowie Pyrrol C-C-Schwingungen. Das Anwachsen dieser Banden weist daraufhin, dass sich das Zwischenprodukt gegenüber kleinerer Plasmaleistung angereichert hat und darüber hinaus mehrere unterschiedliche intermediäre Verbindungen gebildet haben. Im IR-Spektrum (Abb. 4-95) einer CoTMPP/KBr-Probe, die bei 250 W Plasmaleistung behandelt wurde, ist dieser breite Absorptionsbereich zu einer schmaleren Bande mit einem dominanten Peak bei ca. 1629 cm^{-1} verändert. Diese Tendenz wird bei einer höheren Plasmaleistung (400 W) noch deutlicher. Dies deutet darauf hin, dass sich bei höherer Leistung das strukturell breit gefächerte Zwischenprodukt in eine homogenere Struktur umwandelt. IR-Banden zwischen 1500 und 1680 cm^{-1} werden durch singuläre und konjugierte zyklische C=C-Schwingungen hervorgerufen, wie sie in Graphen Ebenen vorliegen. In Korrelation mit den Raman-Messungen ist bei dieser Plasmaleistung (400 W) das Zwischenprodukt, welches vermutlich auf Poly-Pyrrol-artigen Verbindungen beruht, zu Graphen-Ebenen umgewandelt worden.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde festgestellt, dass die Plasmabehandlung von CoTMPP/BP in einem Argon-Plasma zu höheren katalytischen Aktivitäten als in einem sauerstoffreichen Plasma führt. Deshalb soll im Folgenden der Bildungsmechanismus der katalytisch aktiven Substanz aus CoTMPP in den beiden unterschiedlichen Plasmen verglichen werden.

Da der Träger Kaliumbromid im ArO_2 -Plasma nicht inert ist, wurde für dieses Plasmagas CoTMPP auf Glas-Substrate aufgebracht.

Während im Ar-Plasma die Proben bereits bei 150 W Indizien für die Ausbildung von Graphen-Ebenen zeigen, sind bei der Behandlung im ArO₂-Plasma bis zu Leistungen von 150 W nur Banden des Precursors (CoTMPP) zu finden. Erst ab 250 W erfolgt eine den CoTMPP-Banden überlagerte Ausbildung der D- und G-Banden bei 1350 und 1550 cm⁻¹, die auf die Ausbildung von Graphen-Ebenen hinweisen (Abb 4-94).

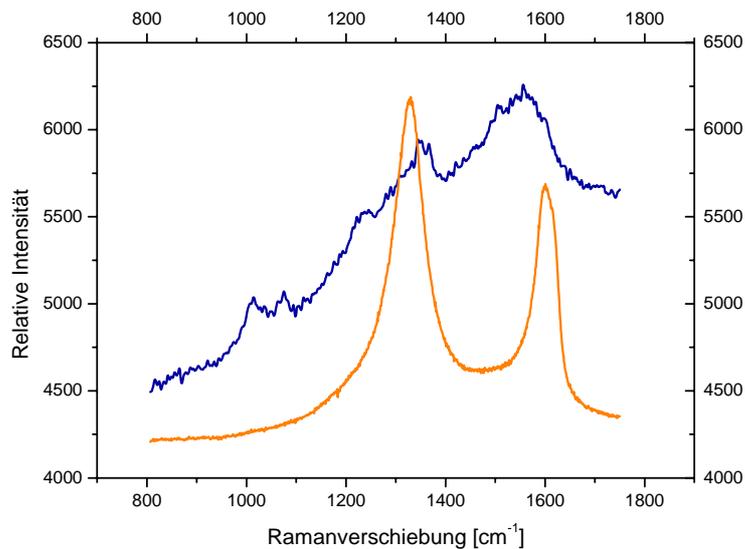


Abbildung 4-94. Raman-Spektrum von ArO₂-Plasma behandelten CoTMPP/KBr (250 W 20 min ArO₂-Plasma) (blau) und Ar-Plasma behandelten CoTMPP/KBr (250 W 20 min Ar-Plasma) (orange)

Das Raman-Spektrum der in Ar-Plasma behandelten Proben zeigt dagegen bei dieser Plasmaleistung bereits eine vollständige Ausbildung der Kohlenstoffmatrix an. Dieses unterschiedliche Verhalten wird damit erklärt, dass reaktive Sauerstoff-Spezies des ArO₂-Plasmas teilweise gebildete Kohlenstoffe wieder oxidieren. Dies wurde von Brüser et al. [121] durch massenspektrometrische Messungen des ArO₂-Plasmas während der Behandlung des Kohlenstoffträger „Vulcan“ verifiziert, in denen er Kohlenstoffdioxid und -monoxid im Plasma nachwies. In Untersuchungen von Horita [69] wurden ähnliche Ergebnisse gefunden.

Die bei 400 W im ArO₂-Plasma behandelte Probe (Abb. 4-95) weist schließlich die Charakteristik mit den D- und G-Peaks von Graphen-Ebenen auf.

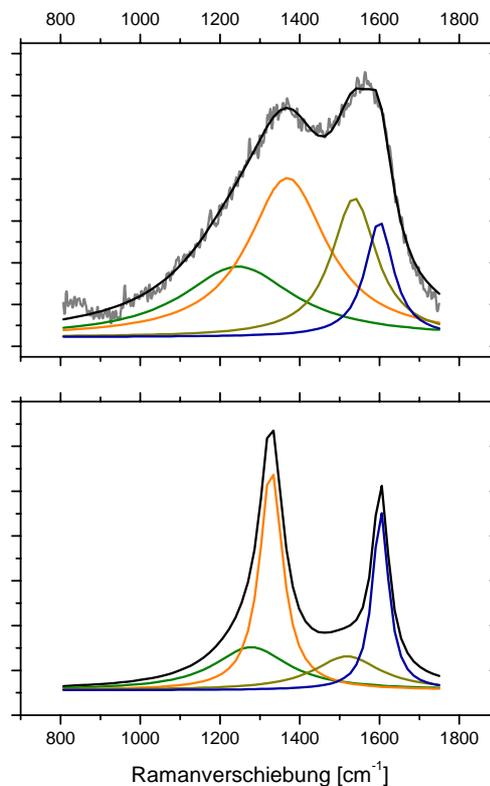


Abbildung 4-95. (oben) Raman-Spektrum von ArO₂-Plasma behandeltem CoTMPP/KBr (400 W 20 min ArO₂-Plasma) und (unten) Ar-Plasma behandeltem CoTMPP/KBr (400 W 20 min Ar-Plasma)

Nach der empirischen Formel von Tuinstra und Koenig [38] wird für die Probe aus der ArO₂-Plasma-behandlung eine ähnlich große horizontale Ausdehnung der Graphen-Ebene wie bei Ar-Plasma behandelten Proben berechnet (3,1 nm).

Im Vergleich zu den im Argon-Plasma behandelten Proben zeigen die Raman-Spektren der Proben aus ArO₂-Plasmabehandlung einen höheren Anteil der beiden Banden bei 1250 und 1520 cm⁻¹. Wie bereits vorher diskutiert wurde, zeigen diese beiden Banden eine Störung der Symmetrie der Graphen-Ebene und die Gegenwart von niedermolekularen Verbindungen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Plasmabehandlung von CoTMPP ähnliche Kohlenstoffstrukturen gebildet werden wie bei der thermolytischen Desintegration. Bei der detaillierten Analyse der Raman-Spektren werden jedoch Unterschiede gefunden. Während die Ausdehnung der Graphen-Ebenen in beiden Fällen ähnliche Werte aufweisen, findet man Hinweise auf unterschiedliche hohe Anteile an strukturellen Störungen.

Während im Argon-Plasma wohl definierte Graphen-Ebenen mit geringen Störungen erzeugt werden, weist die Probe aus dem ArO₂-Plasmabehandlung deutliche Symmetriestörungen auf. Dies beruht

vermutlich auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen bei der Karbonisierung, die auf der Existenz hochreaktiver Sauerstoff-Spezies im ArO_2 -Plasma beruhen.

Weitere Untersuchungen zur Korrelation zwischen Aktivität und Struktur sind notwendig, um ein optimiertes Katalysatordesign zu ermöglichen.

4.4.3 Erprobung der Sputtertechnologie von CoTMPP

An zahlreichen Materialsystemen wird die Sputtertechnologie industriell erfolgreich eingesetzt, um nano-strukturierte, gut definierte Schichten auf unterschiedlichen Substraten herzustellen. Auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnologie zeigten Hirano et. al. [122] in ihrer Arbeit, dass es möglich ist, Platinkatalysatoren auf Gasdiffusionselektroden (GDE) für Brennstoffzellen mit Hilfe eines Sputterprozesses abzuscheiden. Dabei wird vor einem Pt-Target ein Plasma betrieben, aus dem Gas-Ionen über ein elektrisches Feld auf das Target hin beschleunigt werden. Durch das Einschlagen der Ionen in das Target werden Platinatome herausgelöst, die sich dann durch Diffusion zum Substrat, in diesem Fall eine Gasdiffusionsschicht, bewegen und dort abscheiden. Über die Dauer dieses Sputterprozesses wird die Platin-Beladung der GDE kontrolliert. Hirano et al. [122] haben GDEs mit einer Beladung von 0,1 bis 0,4 mg/cm^2 Platin hergestellt und in Brennstoffzellen-Tests deren Aktivität getestet. Sie finden eine ähnliche Leistung für die gesputterten Elektroden mit 0,1 mg/cm^2 wie bei einer kommerziellen Platin-GDE von Etek mit 20 % Pt/C (mit 0,4 mg/cm^2). Aufgrund der höheren Aktivität bezüglich der Katalysatorbeladung und der technischen Vorteile des Sputterprozesses für eine Serienproduktion von GDEs wird der Weiterentwicklung dieser Präparationstechnik ein hoher Stellenwert eingeräumt.

In dieser Arbeit wird daher untersucht, ob es möglich ist, auch mit CoTMPP aktive Katalysatorteilchen über Sputterprozesse auf Substrate herzustellen. Dabei ergeben sich einige grundlegende Fragen. Zum einen muss geklärt werden, ob es überhaupt möglich ist CoTMPP aus einem Target ohne Zerstörung der Moleküle durch einen Sputterprozess herauszulösen. Gelingt dies, stellt sich die weiterführende Frage, ob das vor dem Target anliegende Plasma geeignet ist, diese CoTMPP-Moleküle in die Kohlenstoff-basierten Katalysatoren zu überführen. Aufgrund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur Plasmabehandlung von CoTMPP (Kapitel 4.4.1) sollte dies bei geeigneter Wahl der Plasma-Parameter möglich sein.

Zur Klärung dieser Fragen wurden Sputterversuche an CoTMPP in Zusammenarbeit mit dem Institut für Niedertemperatur-Plasmabehandlung (INP) Greifswald durchgeführt. Da keine kommerziellen CoTMPP-Targets erhältlich sind, musste für diese Versuche ein solches Target selbst hergestellt werden. Dafür

wurden ca. 15 g CoTMPP in ein kreisrundes Kupfer-Target (D = 9,5 cm) mit ca. 3 t gepresst. In Abbildung 4-96 ist das hergestellte CoTMPP-Target dargestellt:

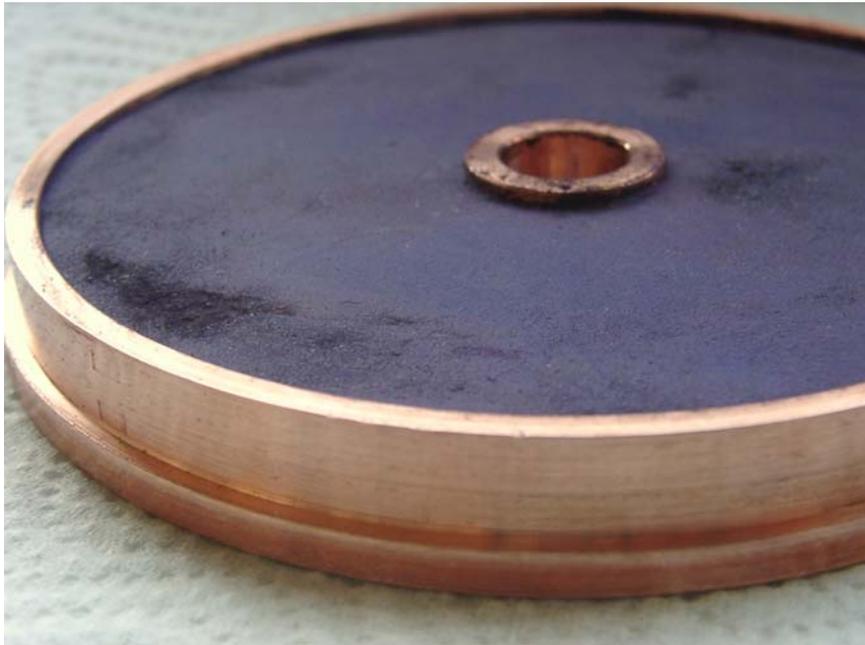


Abbildung 4-96. CoTMPP-Target zur Erprobung der Sputtertechnologie

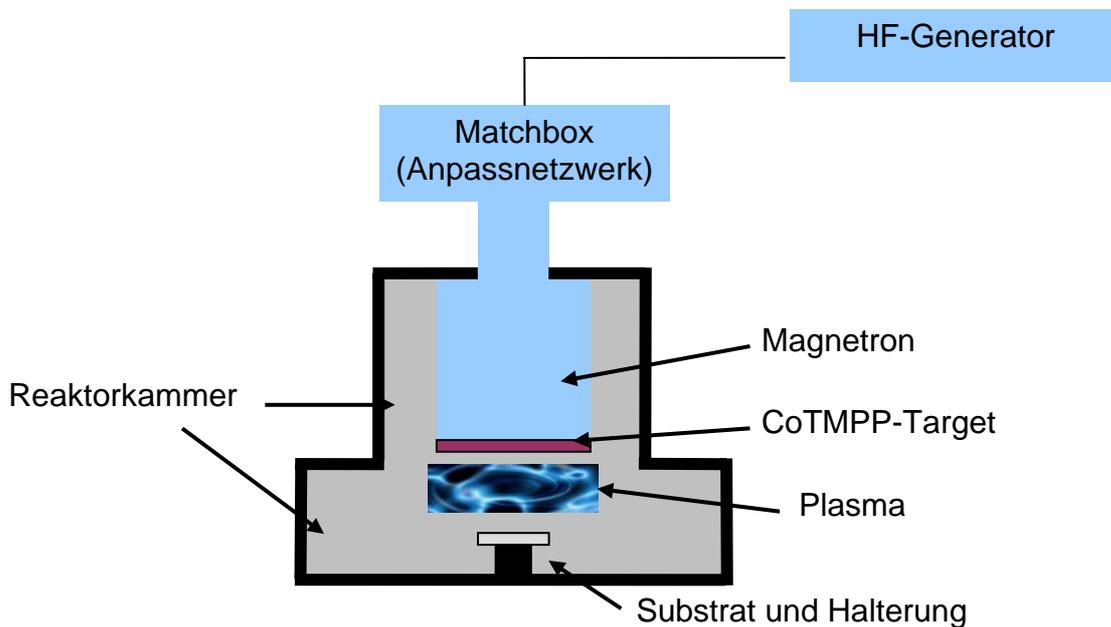


Abbildung 4-97. Skizze des Reaktoraufbaus

Dieses Target wurde an eine Magnetron-Sputterquelle innerhalb einer Vakuum-Reaktorkammer (0,01 mbar) angebracht (Abb. 4-97). Als Substrat wurden Raman-inaktive DC-Platten (Kieselgel 60F) in die Kammer eingebracht. Mit Hilfe des HF-Generators und eines elektronischen Anpassnetzwerkes (Matchbox) wurde ein Argon -Plasma vor dem CoTMPP-Target eingekoppelt. In ersten Versuchen mit einer Plasmaleistung von ca. 100 W wurde festgestellt, dass sich nach kurzer Betriebszeit eine dünne

schwarze Schicht auf dem Target bildet. Mit Hilfe eines angekoppelten Massenspektrometers wurden Kohlenstoffmonoxid (Masse 28) und -dioxid (Masse 44), sowie Kohlenstoffwasserstoffe (Masse 73) im Reaktorraum nachgewiesen. Eine Abscheidung von CoTMPP und/oder karbonisierten Materials auf dem vorgegebenen Substrat konnte nicht beobachtet werden.

Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass das eingekoppelte Plasma zu einer Zersetzung der oberen CoTMPP-Targetschicht führt. Entsprechend der bereits beschriebenen Versuche zur Plasma-behandlung von CoTMPP (Kapitel 4.4.2) handelt es sich dabei vermutlich um die Ausbildung einer Schicht aus karbonisiertem Porphyrin. Diese scheint das kontinuierliche Abspattern von CoTMPP-Molekülen aus der Target-Oberfläche zu verhindern. Die beobachteten CO₂ und CO Massensignale im sauerstofffreien Ar-Plasma zeigen den Abbau der Methoxyphenyl-Gruppen des CoTMPP-Moleküls und damit dessen beginnende Karbonisierung an. Nachfolgende Versuche bei geringerer Plasmaleistung (37 W, 1 h, Ar-Plasma) zeigen dagegen keine Veränderung des Targets und eine deutliche graue Abscheidung auf dem Substrat (Abb. 4-98).

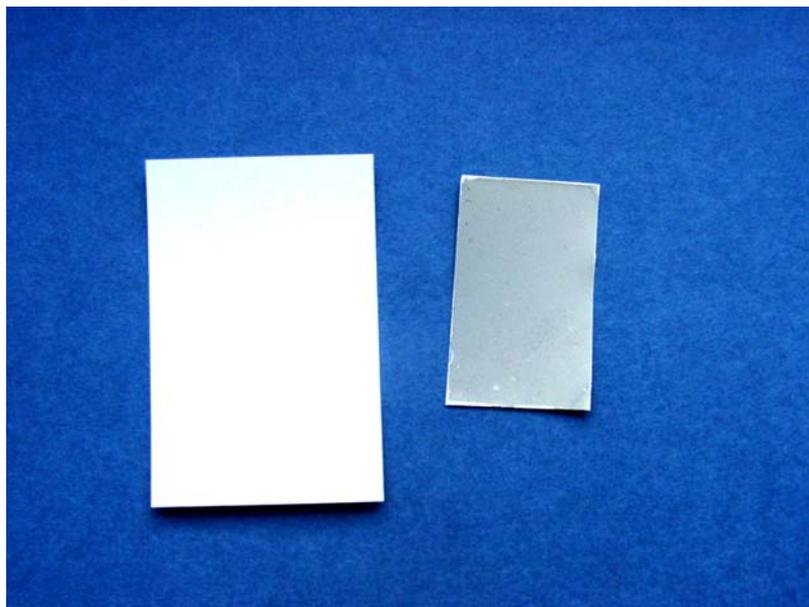


Abbildung 4-98. Substrat (links) vor und (rechts) nach dem Sputterprozess

Raman-spektroskopische Untersuchungen wurden durchgeführt, um die abgeschiedene Schicht zu analysieren (Abb. 4-99):

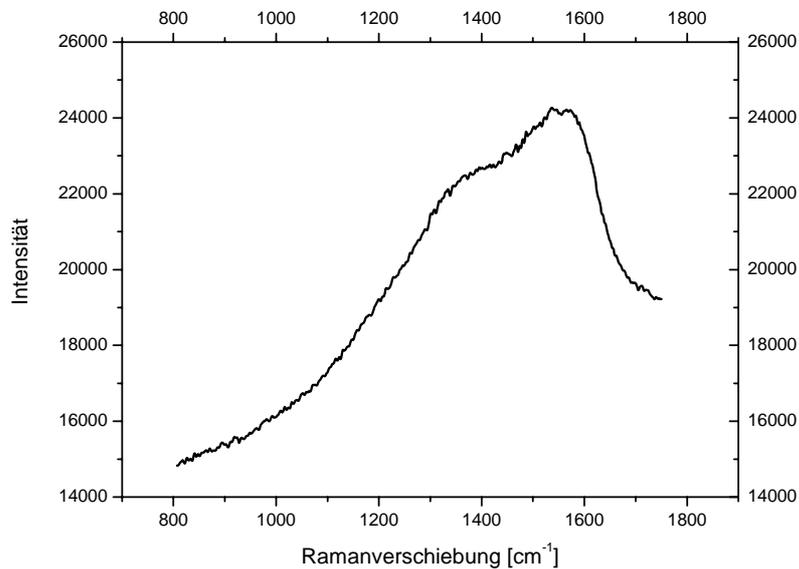


Abbildung 4-99. Raman-Spektrum des Substrats nach dem Sputterprozess von CoTMPP bei 37 W für 1 h im Ar-Plasma

Das Raman-Spektrum weist die typischen D- (bei 1350 cm⁻¹) und G-Banden (1575 cm⁻¹) von Graphen-Ebenen auf, wie sie auch in den vorangegangenen Versuchen zur Plasmabehandlung von CoTMPP gefunden wurden. Eine genauere Analyse über eine Entfaltung des Spektrums ist in diesem Fall nicht möglich, da die Banden sehr breit und damit nur schlecht voneinander zu trennen sind. Die stetige Zunahme des Signals mit wachsender Wellenzahl könnte durch Streuprozesse des Lichtes an den Partikeln der Probe verursacht sein. Eine solche Lichtstreuung wurde sowohl bei den thermisch als auch bei den im vorigen Kapitel über Plasmabehandlung hergestellten Materialien (CoTMPP/BP) nicht beobachtet. Dies deutet auf unterschiedliche Partikelgrößen in den Proben hin. Weitere Versuche müssen folgen, um diesen Effekt zu quantifizieren.

Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen prinzipiell die Möglichkeit auf, karbonisiertes CoTMPP über Sputterprozesse auf Substrate abscheiden zu können. Das Verfahren zur Herstellung des Chelat-Katalysatormaterials in einem Niedertemperatur-Plasma wurde als Patent angemeldet [123].

Um technisch verwertbare Schichten zu erhalten, die elektrochemisch charakterisiert werden können, müssen die Prozessparameter jedoch noch hinsichtlich Leitfähigkeit und katalytischer Aktivität gezielt eingestellt und grundlegende Fragen zum Mechanismus geklärt werden.

Denn eine prinzipielle Frage dabei ist, wie viele CoTMPP-Moleküle vernetzt werden müssen, um die kleinste mögliche katalytisch aktive Einheit zu bilden, die aus Graphen-Ebene und integriertem Zentrum besteht. Der Sputterprozess bildet dafür ein geeignetes Verfahren, weil über die Sputterleistung die Konzentration an CoTMPP-Molekülen im Plasma gesteuert werden kann.

Durch die Präparation von verschieden großen Partikeln im Nanometer-Bereich könnte der bereits im Kapitel 4.3 beschriebene Struktureffekt untersucht und prinzipielle Fragestellungen zum Mechanismus der elektrochemischen Sauerstoffreduktion an molekular integrierten Chelat-basierten Zentren aufgeklärt werden.