

## 5 Zusammenfassende Diskussion

Es ist bekannt, dass thermisch pyrolysierte Übergangsmetallporphyrine eine hohe Aktivität für die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff in sauren Medien aufweisen. Diese Materialien werden daher intensiv als Alternative zu herkömmlichen Pt-Katalysatoren als Kathodenmaterialien für PEM-Brennstoffzellen untersucht. Jedoch gibt es bisher nur wenige Arbeiten, die die Aktivität in Bezug zur Morphologie und zur molekularen Struktur der bei der Pyrolyse gebildeten Kohlenstoffmatrix behandeln. Im Rahmen dieser Dissertation wurde daher auf der Basis von Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) sowohl die Karbonisierung des Porphyrins als auch die molekulare Struktur der dabei entstandenen Kohlenstoffmatrix physikalisch-chemisch untersucht und in Korrelation zur elektrochemischen Aktivität gestellt. Ausgehend von diesen Ergebnissen konnten verbesserte Präparationsstrategien entwickelt werden.

In thermogravimetrischen Untersuchungen gekoppelt mit Massenspektroskopie (TG-MS) und Wärmekalorimetrie (DSC) an reinem CoTMPP konnten verschiedene Reaktionsprozesse während der Pyrolyse detektiert werden.

Bei etwa 400 °C beginnt CoTMPP zu schmelzen. Im Bereich zwischen 400 °C und 550 °C zeigt sich die erste Abbaustufe des CoTMPP, in der die Bindungen der Methoxyphenyl-Substituenten des Moleküls brechen. In den Raman-Spektren dieser Pyrolyse-Grade findet man Hinweise auf die Ausbildung von höher molekularen Vernetzungsprodukten. Vermutlich werden in diesem Temperaturbereich aus den Fragmenten des CoTMPP-Moleküls polymerartige Verbindungen gebildet, in denen aber die Chelatstruktur (CoN<sub>4</sub>) des Porphyrins noch erhalten bleibt. Ab 600 °C zeigt das Raman-Spektrum dann die typische Charakteristik von Graphen-Ebenen, wie sie in Schwarzen Kohlenstoffen zu finden sind. XRD-Analysen weisen nach, dass sich auch kristalline Bezirke mit einer Ausdehnung von 1,5 nm der 001-Netzebene bilden. Elektrochemische Messungen belegen, dass dieses Material katalytisch aktiv für die Sauerstoffreduktion ist. Entsprechend eigener Untersuchungen der Arbeitsgruppe (EXAFS) [15] und Arbeiten anderer Gruppen [11; 12; 13; 14; 57; 116] wird angenommen, dass die CoN<sub>4</sub>-Zentren des CoTMPP nun in den Graphen-Ebenen des Kohlenstoffs gebunden sind und als katalytisches Zentrum wirken. Während der Pyrolyse werden offensichtlich die zwischenzeitlich gebildeten CoN<sub>4</sub>-haltigen Polymerschichten zu Graphen-Ebenen unter Erhalt der CoN<sub>4</sub>-Zentren umgewandelt. Da bei der XRD-Analyse bei dieser Präparationsmethode allerdings auch metallische Kobalt-Teilchen (<1 nm) gefunden werden, muss davon ausgegangen werden, dass ein gewisser Anteil der CoN<sub>4</sub>-Zentren auch zerstört wird. Dies ist verständlich, da ein Teil der Porphyrine als Kohlenstoffdonator zur Ausbildung ungestörter Graphen-Ebenen benötigt wird. Die Raman-aktive Ausdehnung der Graphen-Ebene, in denen die aromatischen Sechsringe zu planaren Ebene kondensiert sind, wurde zu ca. 4,5 nm bestimmt. Diese Ausdehnung wird neben Abbruchkanten der Ebene auch durch Störungen der Symmetrie im molekularen Aufbau begrenzt. In Analogie zu Fullerenen führen eingebaute Fünf-

ringe, Heteroatome oder die katalytische Zentren selbst zu Verbiegungen und Wölbungen der Graphen-Ebene. In dieser Arbeit konnte eine Raman-Bande detektiert werden, die diesen Störungen der Symmetrie zugeordnet werden konnte.

Weiterhin wurde im Raman-Spektrum eine Bande für  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff gefunden, der niedermolekularen Kohlenstoffanteilen zugeordnet wurde. Im Unterschied zu den hochsymmetrischen Graphen-Ebenen wird dieser Anteil hier als amorpher Kohlenstoff bezeichnet.

Beginnend bei 700 °C wurde im Pyrolyseprozess eine zweite Zersetzungsstufe bei den thermogravimetrischen Messungen detektiert. In den wärmekalorimetrischen Messungen [16] wurde festgestellt, dass diese Zersetzungsreaktion exotherm ist. In Korrelation mit elektrochemischen Messungen [91] wurde gefunden, dass diese Zersetzungsreaktion mit einer deutlichen Abnahme der katalytischen Aktivität des Materials verbunden ist. Obwohl dieser Effekt aus der Literatur bekannt ist, konnten die molekularen Gründe dafür bislang nicht geklärt werden. In dieser Arbeit wurde jedoch aus der Analyse von Raman-Spektren gefunden, dass sich bei etwa 750 °C die Ausdehnung der Raman-aktiven Bereiche des Kohlenstoffs von 4,5 nm auf 3,7 nm deutlich verringert. Parallel dazu wird der amorphe Kohlenstoffanteil abgebaut. Für diese Pyrolysegrade wird in den Diffraktogrammen des Materials ein Anwachsen der Ausdehnung der 001-Netzebene in den graphitischen Bereichen des Kohlenstoffs von 1,5 nm zu 4 nm beobachtet.

Diese Beobachtungen lassen sich folgendermaßen interpretieren: Aufgrund der hohen thermischen Energie im Pyrolyseprozess bei 700 °C brechen die Raman-aktiven Bereiche an Stellen mechanischer Spannungen in der Graphen-Ebene auf, z.B. an den Störstellen (Wölbungspunkten, Heteroatomen, katalytischen Zentren), wodurch kleinere Ebenen entstehen. Weil in den Diffraktogrammen auch ein Anwachsen der Kobalt-Teilchen bei dieser Temperatur beobachtet wird, muss geschlossen werden, dass die Ebenen insbesondere auch an den katalytischen Zentren aufbrechen, so dass Kobalt freigesetzt wird. Dies hat eine Abnahme der katalytischen Aktivität zur Folge. Das Anwachsen der 001-Ausdehnung der Graphit-Kristalle zeigt, dass die kleineren Graphen-Schichten nun beweglicher sind und sich zu größeren Graphitstrukturen anordnen können.

Bisher wurden die Porphyrine zur Herstellung eines Elektrokatalysators auf einem hochporösen Kohlenstoffträger imprägniert und anschließend im Inertgas-Strom bei 800 °C pyrolysiert. Im Falle des CoTMPP tritt jedoch vor der Zersetzung ein Versinterungseffekt auf, so dass massive, glassartige Partikel entstehen, wenn im Reaktionsansatz eine hohe Konzentration von CoTMPP gewählt wird.

Für ein optimales Katalysatordesign stellt sich deshalb die Aufgabe, neue Präparationsmethoden zu entwickeln, die diesen morphologischen Nachteil überwinden. Die Präparation mit einem Aufschäumer bzw. Strukturbildner nach dem Patent von Hilgendorff et al. [17] stellt dafür eine Lösung dar. In dieser Präparation wird die Kohlenstoffmatrix in situ aus dem Pyrolyseprodukt des CoTMPP gebildet.

Hinzugesetztes Metalloxalat im Reaktionsansatz zersetzt sich während des Bildungsprozesses der Kohlenstoffmatrix. Bei eingesetztem Eisenoxalat entstehen Kohlenstoffdioxid und -monoxid, die das CoTMPP-Pyrolyseprodukt aufschäumen, sowie ein Gemisch aus Eisen und Eisenoxid, das ein Gerüst aus nanoskalierten Partikeln für das umgebene pyrolysierende CoTMPP bildet. Nach der Pyrolyse von CoTMPP wird dieses Template über eine Säurebehandlung entfernt, so dass poröse  $\mu\text{m}$ -große Katalysatorpartikel entstehen. In der XRD-Analyse des ungeätzten Produktes konnten Eisen- und Eisenoxid-Partikel (die zum Porengerüst beitragen) mit einer Größe von ca. 30 nm gefunden werden. Dementsprechend sind diese Partikel verantwortlich für die Ausbildung von Poren in diesem Größenbereich. Kleinere Poren werden vermutlich durch den Aufschäumprozess bei der Freigabe von CO und CO<sub>2</sub> gebildet.

Aus dem Vergleich der Diffraktogramme von pyrolysiertem CoTMPP und dem FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CoTMPP-Katalysator wurde gefunden, dass die im letzteren Fall in situ gebildete Kohlenstoffmatrix größere 001-Netzebenen besitzt als in der oxalutfreien Präparation. In der Literatur [36] wurde beschrieben, dass Eisensalze das Aufwachsen der Netzebenen katalytisch unterstützen können. Es ist wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Eisenverbindungen in der Pyrolyse von CoTMPP auch in diesem Fall eine katalytische Rolle bei der Ausbildung der Graphen-Ebenen hat.

In vorhergehenden Arbeiten [16] wurde gefunden, dass die Pyrolyse von CoTMPP in Gegenwart von Oxalaten durch die Zugabe von Schwefel zu deutlich aktiveren Katalysatoren führt. Insbesondere der Eisenoxalat-CoTMPP-Schwefel-Katalysator ist durch eine hohe Aktivität aufgefallen. In TG-MS-Untersuchungen, gekoppelt mit XRD- und XPS-Analyse, wurde der sich durch die Schwefelzugabe veränderte Pyrolyse-Prozess analysiert.

Im Temperaturbereich zwischen 200 und 350 °C wurde über TG-MS-Messungen eine Reaktion zwischen gasförmigen Schwefel und CoTMPP festgestellt. Die XPS-Analyse des aus dieser Reaktion entstehenden Produktes weist Signale auf, die auf den Einbau von Schwefel im CoTMPP-Molekül, in Form eines Thiophens und einer Thiocyanat-Verbindung, hinweisen.

Ab 370 °C wurde im MS weder gasförmiger Schwefel noch seine Oxide gefunden. Beginnend bei 400 °C findet der Aufschäumprozess durch die Zersetzung des Eisenoxalats mit der gleichzeitig ablaufenden Karbonisierung des Porphyrins statt. Dabei wird der an das CoTMPP-Molekül gebundene Schwefel in die Kohlenstoffmatrix eingebaut. Ab 600 °C findet die Reduktion von Eisenoxid zu elementarem Eisen durch die Gegenwart von Kohlenstoff mit einer Freigabe von Kohlenstoffdioxid statt. Allerdings ist gegenüber dem schwefelfreien Gemisch der Beginn der Reaktion von 550 zu 600 °C verschoben. Die XRD-Analyse zeigte, dass das Porengerüst nach der Reaktion aus metallischem Eisen und Eisensulfid besteht. Offensichtlich reagiert der in der Kohlenstoffmatrix eingebaute Schwefel mit den Eisenoxiden zu Eisensulfiden, die in der Gegenwart der Kohlenstoffmatrix stabil sind. Obwohl die

Probe der Luftatmosphäre ausgesetzt war, konnte metallisches Eisen detektiert werden. Scheinbar umhüllt das gebildete Eisensulfid die Eisen-Teilchen, so dass sie vor Oxidation geschützt sind. Daraus ergibt sich der präparative Vorteil, dass die Bildung von unlöslichen inaktiven Nebenprodukten (z.B. Eisen(II)-oxide) verhindert ist. Die höhere Löslichkeit von Eisensulfiden gegenüber Eisenoxiden in Säuren führt zu einem verbesserten Herauslösen des Templates.

Dies bestätigt sich durch XRD- und Neutronenaktivierungsanalyse des geätzten Materials. Durch die Schwefelzugabe erhält man Katalysatoren mit einer röntgenographisch leeren amorphen Kohlenstoffmatrix und einem geringen Eisengehalt von ca. 2 wt-%. Die verbesserte Entfernung der inaktiven Nebenprodukte in der Säurebehandlung äußert sich in einer erhöhten spezifischen Oberfläche (von 392 zu 791 m<sup>2</sup>/g). Die veränderte Zusammensetzung des Templates widerspiegelt sich ebenfalls in kleineren Poren, die durch ca. 20 nm große Troilit-Kristalle (FeS) verursacht werden.

Neben der veränderten Zusammensetzung des Templates unterscheidet sich die erhaltene Kohlenstoffmatrix in Struktur und Oberflächenchemie gegenüber der aus der schwefelfreien Pyrolyse.

Aus den Raman-Spektren ging hervor, dass der schwefelhaltige Katalysator aus größeren planaren Graphen-Ebenen als bei dem schwefelfreien Katalysator besteht. Die Graphen-Ebenen sind durch eine hohe Anzahl von Störstellen charakterisiert, die zu Wölbungen und Verbiegungen führen. Die XRD-Analyse weist auf eine geringere Ausdehnung von kristallinen Bereichen der Graphit-Nanokristallite als im schwefelfreien Fall hin. Offensichtlich werden längere Bänder gebildet, die aber nur in kleinen Bereichen zu Graphitstrukturen überlappen. Im Gegensatz zu einem kompakten Graphit-Gefüge, wie im schwefelfreien Katalysator, ergibt sich daraus ein höheres Totvolumen. Die gefundenen strukturellen Eigenschaften der Kohlenstoffmatrix in dem schwefelhaltigen Katalysator ähneln denen eines Glaskohlenstoffs. Dessen molekulare Strukturen bestehen aus lang ausgedehnten Graphen-Bändern, die eine Knäuelstruktur bilden. Aufgrund dieser Struktur besitzt Glaskohlenstoff eine gute elektrische Leitfähigkeit und Stabilität, weshalb es in technischen Anwendungen als Elektrodenmaterial eingesetzt wird. In den hier beschriebenen Katalysatoren werden diese vorteilhaften Eigenschaften mit einer hohen katalytischen Aktivität durch den Einbau von katalytischen Zentren verbunden.

Aus den XPS-Messungen wurde ersichtlich, dass sich die Oberflächenchemie der Katalysatorpartikel durch die Schwefelzugabe im Reaktionsansatz verändert. Der schwefelhaltige Katalysator besitzt im Gegensatz zum schwefelfreien Katalysator C-S-Bindungen und S-O-Gruppen. Außerdem liegt eine erhöhte Konzentration von Hydroxid-Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche vor. In zykovoltametrischen Messungen werden jedoch gleiche spezifische Kapazitäten für den schwefelfreien und schwefelhaltigen Katalysator bestimmt. Die Ursache dafür könnte in einer zu geringen Konzentration dieser Gruppen auf der Oberfläche sein, so dass die Kapazität vorwiegend nur von graphitischen Grenzflächen bestimmt wird. Allerdings muss man auch berücksichtigen, dass sich die Zusammen-

setzung der Oberflächengruppen unter Betriebsbedingungen (Potenzial, wässriger Elektrolyt) deutlich ändern kann. So werden zum Beispiel Hydroxid-Gruppen bei einem Potenzial von etwa 0,6 V zu Carbonyl-Gruppen oxidiert. In situ-Messungen könnten zu diesem Punkt nähere Informationen liefern.

Weiterhin ändert sich das XPS-Spektrum an der N1s-Kante der Katalysatoren. Durch die Schwefelzugabe ändert sich das Verhältnis zwischen Pyridin zu Pyrrol gebundenen Stickstoff zugunsten des Pyridin-Typ Stickstoffs. Der schwefelfreie Katalysator besitzt ein Verhältnis von Pyrrol zu Pyridin gebundenen Stickstoff von 4. Während für den schwefelhaltigen Katalysator das Verhältnis 2 beträgt.

Schulenburg [60] beobachtete in seinen Struktur-Aktivitäts-Korrelationen an Chelat-basierten Katalysatoren eine deutliche höhere Aktivität, wenn gleiche Anteile von Pyrrol und Pyridin gebundenem Stickstoff vorliegen. Auch an den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren tendiert der höher aktive schwefelhaltige Katalysator zu gleichen Anteilen an Pyrrol zu Pyridin gebundenen Stickstoff. Dagegen zeigt der schwefelfreie Katalysator einen höheren Anteil an Pyrrol und auch geringere Stromdichten.

Das lässt vermuten, dass das Kobalt-Ion im katalytischen Zentrum sowohl über Pyrrolisch als auch Pyridinisch gebundenen Stickstoff an die Kohlenstoffmatrix gekoppelt ist.

In der Verbrennungsanalyse wurde gefunden, dass durch die Schwefelzugabe eine erhöhte Konzentration an Stickstoffatomen (4 wt-%) gegenüber schwefelfreien Proben (1 wt-%) in die Kohlenstoffmatrix eingebaut wird. In Übereinstimmung mit Arbeiten aus der Literatur [117] zeigt sich auch bei den hier charakterisierten Materialien eine Zunahme der elektrochemischen Aktivität mit steigendem Stickstoffgehalt. In Korrelation mit dem Kobalt-Gehalt wurde abgeschätzt, dass allerdings nicht der gesamte Stickstoff in  $\text{CoN}_4$ -Zentren vorliegen kann. Überschüssiger Stickstoff muss daher als Heteroatom in der Kohlenstoffmatrix neben den Zentren gebunden sein. Aufgrund der hohen Stromdichten bei hohen Stickstoffkonzentrationen muss vermutet werden, dass eine derart veränderte Kohlenstoffstruktur auch einen positiven Einfluss auf den gesamten katalytischen Prozess hat.

Neben dem Stickstoff muss auch ein eventueller Einfluss des im Katalysator vorhandenen Schwefels (3 wt-%) auf die elektrochemische Aktivität diskutiert werden. Eine direkte Koordination des Schwefels an das katalytische Zentrum konnte zumindest in EXAFS-Messungen der Arbeitsgruppe [15] nicht gefunden werden. Dagegen zeigen XPS-Messungen die Existenz von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen und damit den Einbau des Schwefels in die Kohlenstoffstruktur.

Darüber hinaus zeigen Raman-Messungen, dass die Gegenwart von Schwefel zur Bildung von größer ausgedehnten Graphen-Ebenen führt, was zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit des Materials beiträgt. In der Natur gibt es zahlreiche Beispiele, in denen Schwefel zu einer verbesserten elektronischen Leitfähigkeit beim Elektronentransfer durch Ausbildung von Schwefelbrücken führt. Es ist

denkbar, dass auch in dem hier vorliegenden Fall Graphen-Ebenen über Schwefelbrücken miteinander verbunden sind, die den Elektronentransfer zwischen den Ebenen ermöglichen.

Zu welchen Anteilen die einzelnen oben beschriebenen Effekte zu der hohen katalytischen Aktivität der pyrolysierten CoTMPP-Katalysatoren beitragen, kann an dieser Stelle nicht differenziert werden.

Die RDE-Messungen des schwefelhaltigen Katalysators zeigen kinetische Stromdichten, die mit einem kommerziellen Platin-Katalysator (10% Pt/C von Etek) vergleichbar sind. Insbesondere die hohen kinetischen Stromdichten, die mit einem äußerst geringen Kobalt- und Eisengehalt (ca. 1 wt-% Co und 2 wt-% Fe) erreicht werden, unterstreichen das hohe Potenzial der molekular integrierten Zentren der Chelat-basierten Katalysatoren. 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.

Die Tafelsteigung von ca. 84 mV/dec deutet auf einen 2-Elektronentransfer über den indirekten Reduktionsweg zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  hin. Allerdings können die Tafelsteigungen auch durch andere limitierende Prozesse, wie z.B. Desorption und Adsorption, beeinflusst werden, so dass eine eindeutige Aussage über den Elektronentransfer nicht zulässig ist. Beladungsabhängige RRDE-Messungen zeigen, dass die Sauerstoffreduktion am schwefelhaltigen Katalysator zu 93 % über einen 4-Elektronentransfer-Prozess zu  $\text{H}_2\text{O}$  abläuft. Das unpyrolysierte CoTMPP weist dagegen einen hohen Anteil an 2-Elektronentransfer (54 bis 74 %) in der Sauerstoffreduktion auf. Offensichtlich begünstigt der Einbau der katalytischen Zentren in eine geeignete Kohlenstoffstruktur die direkte Reduktion zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Dies belegt auch das gemessene Ruhepotenzial der schwefelhaltigen Katalysatoren von etwa 900 mV, was auf einen hohen Anteil eines 4-Elektronentransfers  $E_0 = 1,23 \text{ V}$  hinweist.

In XPS-Messungen wurden Hydroxid-Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche detektiert, die laut Literatur [95] eine Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  katalysieren können. Aufgrund der hoch porösen Struktur der Katalysatorteilchen besitzt gebildetes  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine hohe Verweilzeit innerhalb des Materials, so dass es zu einem hohen Anteil disproportionieren kann.

Weil für den schwefelhaltigen Katalysator nachgewiesen wurde, dass er  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht elektrochemisch reduzieren kann, was in diesem Fall zu hohen Überspannungsverlusten führen würde, wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  also vorwiegend über die Disproportionierung abgebaut. Der dabei entstandene Sauerstoff kann auf diese Weise am katalytischen Zentrum erneut umgesetzt werden.

Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Sauerstoffreduktion wirft die Frage auf, ob das gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$  die katalytischen Zentren oder die Kohlenstoffmatrix durch Oxidation schädigt. Deshalb wurde die Aktivität in der Sauerstoffreduktion in Gegenwart von moderaten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen (72 mM  $\text{H}_2\text{O}_2/0,5 \text{ M}$

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung) getestet. Eine Änderung der Aktivität kann für den schwefelhaltigen Katalysator nicht festgestellt werden. Aus der Analyse der Strom-Spannungsabhängigen Kurven in Gegenwart des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konnte geschlossen werden, dass der schwefelhaltige Katalysator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidieren, aber nicht reduzieren kann. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den schwefelhaltigen Katalysator als Alternative für Platin-Katalysatoren in einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Sensor einzusetzen.

Obwohl der schwefelhaltige Katalysator aufgrund der beobachteten hohen kinetischen Stromdichten in den RDE-Messungen Potenzial besitzt, eine „echte“ Alternative zu dem „State-of-the-Art“ Kathodenmaterial Platin in Brennstoffzellen zu sein, kann die hohe Leistungsfähigkeit in Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) nicht wieder gefunden werden.

Während die „State-of-the-Art“-Materialien aus nm-großen Teilchen bestehen, weisen die mit einem Strukturbildner präparierten Katalysatoren  $\mu$ m-große Teilchen mit einer hohen Porosität auf. Unter Verwendung der Präparationsbedingungen für MEAs werden daher ungünstige Strukturen für den Betrieb in Brennstoffzellen geschaffen. Diffusionslimitierungen, ein hoher innerer Widerstand und ein problematisches Wassermanagement können Gründe für die geringen Leistungen sein. Deshalb wurden verschiedene Techniken getestet, um kleinere nm-große Katalysatorpartikel zu erhalten.

Weil die Eisenoxalat-Partikel in Form und Größe auf die Katalysatorpartikel abgebildet werden, wurden zerkleinerte Eisenoxalat-Partikel (ca. 200 nm) eingesetzt. Die Methode führte aber nicht zum erwünschten Erfolg, da nun größere Aggregate aus kleinen Katalysatorpartikeln durch Versinterung entstehen. Die Partikelgrößenmessung des Katalysatorprodukts belegt die Bildung einer Fraktion von mehreren  $\mu$ m großen Aggregaten.

Die Zerkleinerung des Katalysatormaterials wurde als weitere Methode getestet. Beim Zermahlen in einer Kugel-Schwingmühle konnten zwar kleine Partikel hergestellt werden, deren Porosität durch den hohen Druck des Mahlvorganges allerdings deutlich gemindert ist. Im Gegensatz dazu kommt es bei einer Ultraschall-desintegration nicht zu einer Kompression und vollständigen Zerstörung der Porosität der Partikel. Es entsteht eine Fraktion von Partikeln mit einer Größe im Bereich von 200 bis 500 nm.

Der Vergleich der elektrochemischen Messungen zwischen dem Ultraschall zerkleinerten und dem ursprünglichen Katalysatormaterial belegt, dass in großen Partikeln die Diffusion den Strom limitiert. Offensichtlich sind in dem zerkleinerten Material die Diffusionswege innerhalb der Teilchen verkürzt, so dass eine Diffusionslimitierung zu den Zentren nicht auftritt.

Im MEA-Test mit dem zerkleinerten Material werden ähnliche Strom-Spannungs-Werte wie im nicht-zerkleinerten Fall erreicht. Die Partikelgrößenreduzierung zu ca. 200 bis 500 nm großen Teilchen ist offensichtlich nicht ausreichend, um eine bessere Präparation von Elektrodenstrukturen in MEAs zu erzielen. Ein prinzipieller Unterschied zwischen RDE- und MEA-Messungen liegt allerdings darin begründet, dass die RDE-Messungen in einem flüssigen Elektrolyten durchgeführt werden, während



Brennstoffzellen (BZ) mit einer festen Polymerelektrolytmembran (Nafion) arbeiten. Wie in der Kapazitätsanalyse gezeigt wurde, füllt der mit O<sub>2</sub> gesättigte flüssige Elektrolyt die Poren vollständig aus. Nafion darf dagegen nur einen Polymerfilm auf den Porenwänden ausbilden, um die Sauerstoffdiffusion nicht zu behindern. Dies kann prinzipiell zu unterschiedlichen Verhalten der Katalysatoren in RDE- und BZ-Tests führen.

Neben den Präparationen mit Eisenoxalat wurden auch andere Metalloxalate als strukturgebende Hilfsstoffe bei der Pyrolyse von CoTMPP erprobt. Als besonders effizient erwies sich der Einsatz von Zinnoxalat in Abwesenheit von Schwefel.

Im Vergleich zu den schwefelfreien Präparationen mit Eisenoxalat wurden wesentlich höhere spezifische Oberflächen (bis zu 850 m<sup>2</sup>/g) erzielt, die nun auch Mikroporenanteile bis zu 50 % an der Gesamtporenverteilung aufweisen. XRD- und Raman-Analysen der gebildeten Kohlenstoffmatrix zeigen, dass dessen Struktur deutlich mehr Ähnlichkeit mit der schwefelhaltigen Eisenoxalat Präparation hat als mit dem entsprechenden schwefelfreien Präparat. Offensichtlich hat die Gegenwart von Zinn während der Pyrolyse ähnliche Auswirkungen auf die Ausbildung der Kohlenstoffmatrix wie Schwefel. Ein deutlicher Unterschied liegt allerdings im Auftreten von Mikroporen in Gegenwart von Zinn. Dies wird darauf zurückgeführt, dass im Gegensatz zu Eisen und Eisenoxiden das Zinn während der Pyrolyse im flüssigen Zustand vorliegt. Die in RDE gemessenen Stromdichten der Zinnoxalat-CoTMPP-Katalysatoren liegen deutlich höher als die entsprechenden schwefelfreien Eisenoxalat-CoTMPP-Katalysatoren und liegen eher im Bereich der schwefelhaltigen Eisenoxalat-CoTMPP-Katalysatoren. Dies deutet daraufhin, dass nicht die Präsenz von Schwefel selbst für eine hohe katalytische Aktivität notwendig ist, sondern dass neben dem katalytischen Zentrum auch die makroskopische und die molekulare Struktur der Kohlenstoffmatrix einen wesentlichen Faktor für eine hohe katalytische Aktivität darstellen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der Einsatz unterschiedlicher Metalloxalate während der Pyrolyse von CoTMPP zu unterschiedlich hohen Porositäten der Katalysatoren führt.

Ein Vergleich der kinetischen Stromdichten dieser in Abwesenheit von Schwefel präparierten Materialien zeigt einen interessanten Struktureffekt. Die Stromdichte steigt mit der Kapazität der Elektrode exponentiell mit  $D = 2,3$  an. Da die Kapazitäten in diesen Versuchen direkt proportional zu der zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche (BET) der unterschiedlichen Proben sind, kann davon ausgegangen werden, dass die spezifische Kapazität und damit die Oberflächenstruktur der Kohlenstoffmatrix im Rahmen der elektrochemischen Empfindlichkeit bei allen Proben sehr ähnlich ist. Eine unterschiedliche Grenzflächenchemie der Proben scheint daher als Grund für ein überpro-

portionales Ansteigen der Stromdichte mit der Kapazität bzw. der spezifischen Oberfläche (BET) unwahrscheinlich zu sein.

Eine Erklärung des überproportionalen Effekts könnte eine unterschiedliche Porenstruktur der Kohlenstoffmatrix sein, die sich auf die Diffusionskinetik der Reaktanten und damit auf den Strom auswirken kann.

Aus der Analyse der Stromdichten in Abhängigkeit von einzelnen Porenklassen wurde festgestellt, dass ein systematischer Zusammenhang zwischen Strom und der Fläche, die von Poren kleiner 5 nm gebildet wird, nicht vorliegt. Auch wenn diese Poren offensichtlich zwar zum kapazitiven Strom beitragen können, scheint der aus der Sauerstoffreduktion resultierende Faradaysche Strom durch Diffusionslimitierungen in den engen Poren eher vernachlässigbar zu sein. Bei Poren größer als 5 nm wird dagegen eine direkte Proportionalität zwischen dem Strom und der Porenfläche festgestellt. Offensichtlich ist nun die Diffusion von Sauerstoff schnell genug, um einen Stromtragenden Prozess aufrecht zu erhalten.

Dieser Zusammenhang würde allerdings gegenläufig zu dem oben beschriebenen Struktureffekt wirken. Mit anwachsender spezifischer Oberfläche (BET) werden auch vermehrt Poren kleiner 5 nm gebildet, die zwar zur Kapazität aber nicht zum kinetischen Strom beitragen. Demzufolge müsste der mit der Sauerstoffreduktion gekoppelte Strom aber mit wachsender Kapazität eher einem Grenzwert entgegenlaufen als exponentiell ansteigen.

Die Ursache für das überproportionale Ansteigen muss daher eher in der molekularen Struktur der Kohlenstoffmatrix und der katalytischen Zentren gesucht werden. Die elektrochemischen Untersuchungen (geringe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung aus RRDE-Messungen, OCP von über 900 mV) geben Hinweise darauf, dass die Sauerstoffreduktion an den pyrolysierten Katalysatoren zu einem großen Anteil über einen 4-Elektronentransfer direkt zu Wasser abläuft. Wie an unpyrolysiertem CoTMPP gezeigt werden konnte, ist ein 4-Elektronentransfer an einem isolierten Metallzentrum jedoch nicht oder nur sehr ineffektiv möglich, da nicht genügend Elektronen zur Verfügung stehen, um zeitnah übertragen werden zu können. Offensichtlich wird durch den Einbau der  $\text{CoN}_4$ -Zentren in die bei der Pyrolyse gebildete Kohlenstoffmatrix ein geeignetes physikalisch-chemisches Umfeld für einen 4-Elektronentransfer geschaffen. Dies könnte die elektronische Kopplung des  $\text{CoN}_4$ -Zentrums an das ausgedehnte mesomere  $\pi$ -Elektronensystem der Graphen-Ebene sein, welches als schnelles Elektronenreservoir dienen kann. Dies würde den in dieser Arbeit beschriebenen großen Einfluss der molekularen Struktur der Kohlenstoffmatrix erklären. Präparationen die zu großen Oberflächen führen (z.B.  $\text{SnC}_2\text{O}_4$ -CoTMPP) zeigen in den hier durchgeführten Versuchen eine charakteristische Kohlenstoffstruktur mit weit ausgedehnten Graphen-Ebenen, die nur teilweise zu kleinen graphitischen kristallinen

Strukturen überlappen. In wie weit diese Struktur aus elektronischer Sicht günstig für einen 4-Elektronentransfer am  $\text{CoN}_4$ -Zentrum ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Weitere Gründe für einen strukturbedingten Effekt könnten auch in der hohen Faltung zu großer Oberflächen liegen. So ist denkbar, dass sich in hochstrukturierten Oberflächen einzelne  $\text{CoN}_4$ -Zentren so nahe kommen, dass sie miteinander elektronisch wechselwirken können. Dadurch ist eine Akkumulation von Ladungen möglich, was eine Voraussetzung für einen Mehr-Elektronentransfer ist. Elektronische Wechselwirkungen mit den  $\text{CoN}_4$ -Zentren könnten aber auch über in den Kohlenstoff interkalierte Ionen eintreten. Es ist bekannt, dass prinzipiell Eisen-Ionen zwischen den Graphenschichten des Graphits einlagern können. Allerdings gibt es zurzeit noch keine Hinweise darauf, dass während der Pyrolyse Eisen aus dem Eisenoxalat bei hohen Temperaturen in die gebildete Kohlenmatrix interkaliert. Jedenfalls wäre die Interkalation an einer hochporösen Oberfläche mit entsprechend vielen Abbruchkanten bevorzugt gegenüber glatten Schichten.

Auch wenn der Mechanismus des positiven Struktureffekts noch nicht geklärt ist, zeigt er jedoch, dass eine Optimierung der Morphologie und der molekularen Struktur der pyrolysierten Materialien einen deutlichen Anstieg der katalytischen Aktivität erwarten lässt.

Ein morphologischer Nachteil der Pyrolysetechnik ist die Tatsache, dass Zwischenprodukte versintern, und so zu großen Aggregaten des Reaktionsprodukts führen. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit nach alternativen Reaktionsrouten gesucht und erstmals ein Niedertemperatur-Plasma gestütztes Verfahren zur Überführung von CoTMPP in eine katalytisch aktive Kohlenstoffmatrix erprobt. Es konnte gezeigt werden, dass auf „Black Pearls“ imprägniertes CoTMPP (CoTMPP/BP) nach einer Plasma-behandlung in Ar oder  $\text{ArO}_2$  zu ähnlich elektrochemisch aktiven Katalysatoren führt wie in der thermischen Behandlung. Eine Analyse der gebildeten Kohlenstoffschicht mittels Raman-Spektroskopie bestätigt dieses Ergebnis, da ähnliche molekulare Kohlenstoffstrukturen wie im thermisch erzeugten Material gefunden werden. Bei den Versuchen, bei denen die Plasmaleistung und die Behandlungsdauer variiert und für diesen Fall optimiert wurden, konnten die spezifische Vorteile der Behandlung im Niedertemperatur-Plasma (NTP) ausgearbeitet werden. Im Fall der NTP-Behandlung erfolgt die Karbonisierung der Porphyrine nicht durch thermische Energie sondern durch den Eintrag elektronischer Energie der im Plasma angeregten Spezies (Ionen, Elektronen). Als Folge davon wird ein Schmelzen des Precursors und damit ein Versintern der Reaktionsprodukte deutlich verhindert. Dies konnte durch Messungen der Partikelgrößenverteilung bestätigt werden. In RDE-Messungen machte sich die verminderte Aggregation durch höhere kinetische Stromdichten bei der Sauerstoffreduktion bemerkbar.

Weiterhin ermöglichte die Plasmabehandlung Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Karbonisierung. Da das Plasma nur oberflächenspezifisch auf den Precursor wirkt, liegen im Tiefenprofil

der behandelten CoTMPP-Schicht auch Zwischenprodukte neben dem an der Oberfläche gebildeten vollständig karbonisierten Materials vor. In Proben, die nicht vollständig durch das Plasma karbonisiert wurden, konnten daher erstmals in Tetrahydrofuran lösliche Zwischenprodukte mittels IR- und UV-Vis-Spektroskopie sowie HPLC detektiert werden. Offensichtlich werden Bindungen der Porphyrin-Moleküle durch die elektronische Energie des Plasmas gebrochen. Die so freigesetzten Fragmente, die typische IR-Signale für Pyrrole und Poly-Pyrrole zeigen, vernetzten sich zu höhermolekularen Zwischenprodukten. Die Analyse der elektrochemischen Experimente zeigte deutlich, dass zumindest Teile dieser polymerartigen Zwischenprodukte bereits eine hohe katalytische Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion aufweisen. Obwohl die molekulare Struktur zurzeit noch nicht vollständig aufgeklärt ist, lassen sich Poly-Pyrrolartige Polymere vermuten, in denen aktive  $\text{CoN}_4$ -Zentren in mesomere  $\pi$ -Elektronensysteme des Polymers ähnlich wie im vollständig karbonisierten Produkt eingebunden sind. Dies eröffnet völlig neue Ansatzpunkte für das Design CoTMPP-basierter Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Einerseits könnten polymerartige Katalysatoren mit geeigneter Struktur durch organisch-chemische Prozesse erzeugt werden. Andererseits könnten solche vorab polymerisierten Materialien mit hoher Konzentration an  $\text{CoN}_4$ -Zentren günstige Precursoren für eine weitere Behandlung zur Karbonisierung eingesetzt werden.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung eines Niedertemperatur-Plasmas auf CoTMPP generell zur Erzeugung aktiver Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion geeignet ist und Vorteile gegenüber der thermischen Pyrolyse aufweist. Es wird erwartet, dass durch die Optimierung sowohl der Precursorsysteme als auch der Prozessparameter sowie der Art der Plasmabehandlung (Geometrie des Reaktors) die Katalysatoren für eine Anwendung in technischen Systemen, wie der PEM-BZ, wesentlich verbessert werden können.

Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse belegen den wesentlichen Einfluss der molekularen Struktur karbonisierter Porphyrine auf deren hohe elektrochemische Aktivität. Der dabei gefundene überproportionale Struktureffekt zwischen Oberfläche und Aktivität zeigt, dass jedoch grundlegende Fragen zum Mechanismus der Sauerstoffreduktion an molekularen integrierten Zentren noch weitgehend ungeklärt sind. Die gezielte Synthese definierter molekularer Strukturen unter Berücksichtigung der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Parameter könnte die Klärung dieses Struktureffekts ermöglichen und damit prinzipielle Fragen zum Mechanismus klären.