

6 Anhang

6.1 Lebenslauf

Allgemeines

09.01.1977 geboren in Berlin
Vater Dr. Konrad Herrmann
Mutter Dr. Anita Herrmann

Schulbildung

1983 – 1991 „Kurt-Barthel-Oberschule“ (Grundschule)
in Berlin-Köpenick
1991 – 1996 „Alexander-von-Humboldt-Oberschule“ (Gymnasium)
in Berlin-Köpenick
31.05.1996 Abitur

Studium

1996 – 2002 „Umweltingenieurwesen und Verfahrenstechnik“
an der Brandenburgischen Technischen Universität in Cottbus
Diplomarbeit „Entwicklung edelmetallfreier Katalysatoren für die
Sauerstoffreduktion“, publiziert in [16]
18.11.2002 Diplom für „Umweltingenieurwesen und Verfahrenstechnik“

Promotion

2002 – 2005 Promotion am Hahn-Meitner-Institut

Sonstiges

1999 *Leonardo da Vinci-Programm* an der Plataforma Solar de Almeria
(Spanien)
„Entwicklung und Erprobung einer solaren Abwasserbehandlungs-
anlage“ (Betreuer Prof. Ay und Dr. Fernandez-Ibañez sowie Dr.
Malato)

6.2 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich gerne einigen Menschen herzlich danken, die auf ihre ganz spezielle Weise zu dieser Arbeit und ihrem Gelingen beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Tributsch, der das Vertrauen in mich setzte, dieses interessante und anspruchsvolle Thema zu bearbeiten. Insbesondere möchte ich mich für die wertvollen Anregungen und freundliche Unterstützung dieser Arbeit bedanken.

Ich möchte mich gerne bei Herrn Priv.-Doz. Pohlmann für die interessanten Diskussionen neben und in seinen Vorlesungen bedanken, insbesondere dass er mir die Chance gegeben hat, meine Lehrfähigkeiten zu erproben.

Herrn Dr. Bogdanoff möchte ich ebenfalls meinen besonderen Dank aussprechen, weil er mich in jeder Phase der Arbeit sehr sachkundig und richtungsweisend begleitete, mich stets ermunterte und viel Geduld zeigte.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Elektrokatalyse am Hahn-Meitner-Institut danke ich für die freundliche und offene Arbeitsatmosphäre. Ein ausdrücklicher Dank geht an die Doktoranden am HMI für ihre Hilfsbereitschaft, die Anregungen und Tipps, sowie die Stammtisch-Abende.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Bogdanoff, Dr. Fiechter und Dr. Zehl für das Korrekturlesen bedanken.

Die hochwertige Ausstattung an Messgeräten am HMI und ihre gute Betreuung haben dieser Arbeit eine sehr gute wissenschaftliche Qualität gegeben. Besonders die Möglichkeit zu bekommen, sich mit Hilfe dieser Betreuung in die Messverfahren einzuarbeiten, gab meiner Promotion eine gelungene Ausbildung. Deshalb möchte ich mich bei Herrn Wilhelm für die Einarbeitung am Rasterelektronenmikroskop und am EDX, Herrn Dr. Rappich am Raman-Spektrometer, Herrn Dr. Fiechter und Frau Dr. Tomm am Röntgen-Pulverdiffraktometer und Herrn Dr. Fostiropoulos und seinen Mitarbeitern für die Hilfe am Infrarot-Spektrometer bedanken. Dr. Chemseddine danke ich für die IR-Analysen mittels ATR. An dieser Stelle möchte ich auch Frau Dr. Alber und ihren Mitarbeitern für die Anfertigung der Neutronenaktivierungsanalysen sowie Herrn Dr. Morbach für die Verbrennungsanalysen meiner Katalysatoren Dank sagen.

Außerhalb des HMI habe ich zahlreiche Unterstützung erhalten: Herrn Dr. Brüser (INP) und Herrn Dr. Kersten (INP) danke ich für die gute Zusammenarbeit in den vergangenen FuE-Projekten. Herrn Dr. Katterle (Universität Potsdam) und Frau Loew (Universität Potsdam) danke ich für die Testversuche der Katalysatoren in einem H₂O₂-Sensor. Herrn Dr. Radnik (ACA) gilt mein besonderer Dank für die vielen XPS-Messungen. Herrn Dr. Novak (PSI) danke ich für die „Anstoß gebende“ Diskussion auf der ISE

2004 und seine weitere Hilfe. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Scherson für seine motivierenden Worte bezüglich der Chance von Porphyrin-basierten Katalysatoren bedanken.

Ein großer Dank gilt meinen Freunden, die mich stets motiviert haben, diese Arbeit zu Ende zu bringen.

Ich verdanke Euch ein buntes und Impuls gebendes Leben während der letzten Jahre. Bei Sandra möchte ich mich speziell für ihr stets offenes Ohr und ihre Hilfe bei den Korrekturen bedanken.

Nicht zu vergessen: Waldbombur, Landroval, Balint und ihre vielen Chars sowie meine heldenhafte Moonglance, die mir genügend Ablenkung in spannenden Abenteuern gegeben haben!

Meiner Familie möchte ich gerne danken, dass sie mich so oft in meiner Arbeit ideell unterstützt und motiviert haben. Besonders in diesem schweren traurigen Jahr hat unser Familienzusammenhalt mir viel Kraft gegeben. Ich möchte gerne meinem Vater für die Korrekturarbeiten, Anregungen und Hinweise danken.

Größter Dank und Respekt gilt Jens, der mir mit viel Geduld geholfen, stets die Nerven behalten und immer Humor bewiesen hat. Danke für Deine Ideen, Dein Verständnis, Deine Wärme und Aufmunterung!

6.3 Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	[m ²]	Fläche
<i>A</i>	[mol Zeit ⁻¹ Teilchen ⁻¹]	Aktivität (nach dem Farin-Modell)
B	[A/min ⁻¹]	Steigung der Levich-Koutecky-Gleichung
C	[F]	Kapazität
c	[mol/m ³]	Konzentration
<i>c</i> _{Bulk}	[mol/m ³]	Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies im Bulk
<i>c</i> _{Ox}	[mol/m ³]	Konzentration der oxidierten Spezies
<i>c</i> _{Red}	[mol/m ³]	Konzentration der reduzierten Spezies
d	[m]	Abstand der Platten im Kondensator, Teilchendurchmesser
D	[m ² /s]	Diffusion
E	[V]	Potenzial
<i>E</i> ₀	[V]	Standardpotenzial
<i>E</i> _A	[J/mol]	Aktivierungsenergie
<i>E</i> _{A_{Ox}}	[J/mol]	Aktivierungsenergie der Oxidation
<i>E</i> _{A_{Red}}	[J/mol]	Aktivierungsenergie der Reduktion
f		Ordinatenabschnitt der BET-Geraden
G	[J]	Gibb'sche Energie
H	[J]	Standardbildungsenthalpie
I	[-]	Lichtintensität
i	[A]	Strom
<i>I</i> ₁₃₅₀	[-]	Intensität der B-Bande
<i>I</i> ₁₅₈₀	[-]	Intensität der G-Bande
<i>i</i> _c	[A]	Kapazitätsstrom

i_{Diff}	[A]	Diffusionsstrom
i_{Kin}	[A]	Kinetischer Strom
i_{Ox}	[A]	Oxidationsstrom
I_{R}	[A]	Ringsstrom
i_{Red}	[A]	Reduktionsstrom
I_{S}	[A]	Scheibenstrom
j	[A/m ²]	Stromdichte
J	[1/(m ² s)]	Teilchenfluss
j_0	[A/m ²]	Austauschstromdichte
j_{Red}	[A/m ²]	Stromdichte der Reduktion
K	[J/mol]	BET-Konstante
k	[1/s]	Reaktionskonstante
k_{Ox}	[1/s]	Reaktionskonstante für die Oxidation
k_{Red}	[1/s]	Reaktionskonstante für die Reduktion
L_{001}	[m]	Ausdehnung der 001-Netzebene
L_a	[m]	Ausdehnung der perfekt planaren Graphen-Ebene
m	[kg]	Masse
M	[kg/mol]	Molare Masse
n	[-]	Anzahl der Elektronen
N	[mol]	Stoffmenge
N	[-]	Übertragungsfaktor
O_{sp}	[m ² /kg]	Spezifische Oberfläche
p/p_0	[-]	Relativdruck
Q	[C]	Ladung
r	[m]	Momentaner Kernabstand
r_{eq}	[m]	Kernabstand im Gleichgewicht

r_K	[m]	Kelvinradius
S	[J/K]	Entropie
s		Steigung der BET-Geraden
S_{Meso}	[m ²]	Fläche der Mesoporen
S_{Mikro}	[m ²]	Fläche der Mikroporen
T	[°C]	Temperatur
t	[s]	Zeit
t_a	[m]	Adsorbatschicht
U	[V]	Spannung
v	[m/s]	Geschwindigkeit
v_{ex}	[s ⁻¹]	Anregungsfrequenz
v_v	[s ⁻¹]	Frequenz nach der Polarisierung
V	[m ³ /g]	Spez. adsorbiertes Volumen
V_a	[mol]	Gemessenes Adsorbatvolumen
V_m	[mol]	Monolayervolumen
x	[m]	Raumrichtung von der Elektrodenoberfläche

Griechische Buchstaben

α	[-]	Durchtrittsfaktor
α	[-]	Polarisierbarkeit
β	[-]	Halbwertsbreite
δ	[°]	Kontaktwinkel
δ_N	[m]	Nernstsche Diffusionsschicht
δ_{Pr}	[m]	Prandtl'sche Strömungsgrenzschicht
ε	[As/Vm]	Pemittivität
λ	[m]	Wellenlänge

μ	[J/mol]	Chemisches Potenzial
ν	[m ² /s]	Viskosität
ρ	[m ³ /g]	Dichte
ω	[min ⁻¹]	Rotationsgeschwindigkeit

Konstanten

$F = 96484 \text{ C/mol}$	Faradaysche Konstante
$N_A = 6,02204 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrozahl
$R = 8,3145 \text{ J/mol}$	Universelle Gaskonstante
$R_{N_2} = 297 \text{ J/mol}$	Gaskonstante für Stickstoff

Abkürzungen

BET	Modell von Brunnauer, Emmett und Teller
BP	Black Pearls
BZ	Brennstoffzelle
CoTMPP	Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin
CV	Zyklovoltametrie
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
DSC	Wärmekalorimetrie
EDLC	Elektrochemischer Doppelschicht-Kondensator
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
GDE	Gasdiffusionselektrode
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infrarot
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

MEA	Membran-Elektroden-Einheit
MS	Massenspektroskopie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
NTP	Niedertemperatur-Plasma
PEM-BZ	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
RDE	Rotierende Scheibenelektrode
RI	Refraktionsindex
RRDE	Rotierende Ring-Scheibenelektrode
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
US	Ultraschall
UV-Vis	Ultraviolett-sichtbar
ÜM	Übergangsmetall
XPS	Röntgen-Photoelektronen
XRD	Röntgendiffraktometrie

6.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1. Mesomere Grenzstruktur von Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP)	19
Abbildung 2-2. (a) 4-Orbital-Modell nach Gouterman (b – HOMOs, c – LUMOs, Q und B – Übergänge) vor der Anregung und (b) bei der Anregung	20
Abbildung 2-3. Gemessenes UV-Vis-Spektrum von CoTMPP in Tetrahydrofuran	20
Abbildung 2-4. d-Elektronenkonfiguration des Kobalt-Ions im Ligandenfeld des Tetra-Pyrrolrings (planare Anordnung)	21
Abbildung 2-5. (a) Schematische Struktur eines Schwarzen Kohlenstoffs [] und (b) einer Graphen-Ebene	23
Abbildung 2-6. Kristallstruktur von hexagonal angeordnetem Graphit	24
Abbildung 2-7. (a) Schüsselförmiges Kohlenstoffnetzwerk durch einen eingebauten Fünfring und (b) die daraus resultierende „Lasagne“-Struktur der gestapelten Graphen-Ebenen in Schwarzen Kohlenstoffen [33]	25
Abbildung 2-8. Raman-Spektrum von einkristallinem Graphit [38]	27
Abbildung 2-9. Raman-Spektrum von kristallinem Graphit, der durch Pyrolyse gestresst worden ist [38]	28
Abbildung 2-10. Raman-Spektrum des Naturgraphits „Kanadische Flocke“ (von Timcal) mit makrokristallinen Einheiten (D-Peak bei 1350 cm^{-1} (orange) und G-Peak bei 1575 cm^{-1} (blau))	29
Abbildung 2-11. Raman-Spektrum von „Black Pearls“ (von Carbot) (sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff bei ca. 1170 cm^{-1} (grün), D-Peak bei ca. 1320 cm^{-1} (orange), Peak bei 1512 cm^{-1} (dunkelgelb) und G-Peak bei 1600 cm^{-1} (blau))	30
Abbildung 2-12. In situ Raman-Spektrum eines glasartigen Kohlenstoffes während der Lithium-Interkalation [39]	31
Abbildung 2-13. Gemessenes Raman-Spektrum von C_{60} im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm^{-1}	32
Abbildung 2-14. Diffraktogramme eines Schwarzen Kohlenstoffs („Black Pearls“ von Carbot, oben blau) und von einem Naturgraphit („Kanadische Flocke“ von Timcal, unten schwarz) mit dem Diffraktionsmuster von Graphit ($41\text{-}1487$, rot) sowie rechts einer schematischen Darstellung der Struktur der Kristalle	33
Abbildung 2-15. (oben) Schema der Doppelschicht und (unten) Potenzialverlauf durch die Doppelschicht [45]	36
Abbildung 2-16. „Aktivierungsenergie-Berg“ bei der Durchtrittsreaktion mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) zusätzlichen Energiebeitrag [50]	43
Abbildung 2-17. Schematische Darstellung der Tafel-Geraden	44
Abbildung 2-18. Modelle zur Anbindung des Sauerstoffs am katalytischen Zentrum und mögliche Reaktionswege des Sauerstoffs für die Sauerstoffreduktion	48
Abbildung 2-19. Mögliches Modell der Bindungsverhältnisse von Sauerstoff am Häm-Komplex (links – halb besetztes sp^2 -Orbital des Superoxidions (blau) und leeres d_{z^2} -Atomorbital des Eisens (schwarz) und rechts – halb besetztes d_{xz} -Atomorbital des Eisens (schwarz) und das halb besetzte π^* -Orbital des Superoxidions) in z-Richtung	51
Abbildung 2-20. Elektronendonatation und Backdonation in einer Sauerstoffanbindung am Übergangsmetallion [65]	52
Abbildung 2-21. (a) „Face-to-Face“-Kobaltporphyrin und (b) der mögliche Mechanismus der Sauerstoffreduktion an einem solchen „Face-to-Face“-Kobaltporphyrin [66]	52
Abbildung 3-1. CV-Diagramm eines 20 % Pt/C-Katalysator von Etek (Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min) in N_2 gespültem $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ Elektrolyt ($25\text{ }\mu\text{g}$ Elektrodenbeladung)	61
Abbildung 3-2. (links) CV-Diagramm von „Black Pearls“ in N_2 gespültem $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ Elektrolyt bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (3 V/min (schwarz), 6 V/min (orange), 9 V/min (blau) und 12 V/min (rot)) ($25\text{ }\mu\text{g}$ Elektrodenbeladung) und (rechts) Stromdichte j bei $0,55\text{ V(NHE)}$ versus der Vorschubgeschwindigkeit zur Bestimmung der Kapazität	63
Abbildung 3-3. Rotationsabhängige Strom-Spannungskurven des geträgerten pyrolysierten CoTMPP/BP-Katalysators (200 min^{-1} , 400 min^{-1} , 900 min^{-1} , 1600 min^{-1} und 2500 min^{-1}) in O_2 gesättigter $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($25\text{ }\mu\text{g}$ Beladung auf der Elektrode) (eingekreist: Störende anodische Ströme begrenzen das Messfenster)	68

Abbildung 3-4. Levich-Plot der RDE-Messung des CoTMPP/BP-Katalysators für verschiedene Spannungen (0,1 V(NHE); 0,2 V(NHE); 0,3 V(NHE); 0,4 V(NHE))	69
Abbildung 3-5. Berechneter Tafel-Plot aus den RDE-Messungen des CoTMPP/BP- (blaue Kreise), FeC ₂ O ₄ -CoTMPP- (orangefarbene Dreiecke) und FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators (schwarze Quadrate) in O ₂ gesättigter 0,5 M H ₂ SO ₄ (25 µg Elektrodenbeladung)	70
Abbildung 3-6. Kinetische Stromdichte j_{kin} bei 0,7 V(NHE) aus RDE-Messungen in O ₂ gesättigter 0,5 M H ₂ SO ₄ versus der Beladung des pyrolysierten CoTMPP/BP-Katalysators auf der Elektrode	71
Abbildung 3-7. Bestimmung des Übertragungsfaktors N (Katalysatorbeladung 25 µg, Elektrolyt O ₂ -freien 0,01 M Kaliumsulfat / 0,005 M Hexacyanoferrat(III)-Lösung, Ringpotenzial 0,75 V(NHE))	73
Abbildung 3-8. Bestimmung des Übertragungsfaktors für einen FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysator bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten (25 µg Elektrodenbeladung) in einer O ₂ -freien 0,01 M Kaliumsulfat/0,005 M Hexacyanoferrat(III)-Lösung, Ringpotenzial 0,75 V(NHE)	74
Abbildung 3-9. Schema des Wroblowa-Mechanismus (Diffusionsprozesse (dunkelgelb), 4e ⁻ -Sauerstoffreduktion (blau), 2e ⁻ -Sauerstoffreduktion (orange), katalytische Zersetzung von H ₂ O ₂ (schwarz) und H ₂ O ₂ -Reduktion (rot))	75
Abbildung 3-10. Parallelmechanismus (4e ⁻ -Sauerstoffreduktion (blau) und 2e ⁻ -Sauerstoffreduktion (orange))	75
Abbildung 3-11. (a) Schema des Transfers von H ₂ O ₂ von Scheibe zu Ring bei einer geringen Beladung der Scheibe (Transfer ohne Behinderung) und (b) bei einer hohen Beladung der Scheibe (lange Diffusionswege und Zerfall von H ₂ O ₂ (Senkenreaktion))	76
Abbildung 3-12. Schematische Darstellung der Beugungsspektren von großen (blau) und kleinen Partikeln (orange)	78
Abbildung 3-13. Aus der Summe der Einzelspektren ergibt sich bei der Messung von verschiedenen Partikelgrößenfraktionen ein Summenspektrum.	79
Abbildung 3-14. Partikelgrößenmessung von „Black Pearls“ (von Carbot) (Anzahlverteilung)	80
Abbildung 3-15. Isotherme des NiC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators (Adsorption (blau) und Desorption (orange)) (Stickstoff bei 77 K)	82
Abbildung 3-16. Klassifikation der Isothermentypen nach IUPAC [79]	82
Abbildung 3-17. Berechnete Adsorbatschicht t_a aus Gl. 3-35	86
Abbildung 3-18. Mesoporenverteilung des NiC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators nach dem BJH-Modell	86
Abbildung 3-19. V-t-Plot für den NiC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysator	87
Abbildung 3-20. (a) Energieniveau-Diagramm für den inelastischen Streuprozess (Anti-Stokes – Energiezustand ist niedriger als im Anfangszustand (blau), Rayleigh – gleiche Energiezustände (schwarz) und Stokes – Anfangszustand ist energetisch niedriger als im Endzustand (orange)) und (b) eine schematische Darstellung des daraus resultierenden Spektrums	90
Abbildung 3-21. Schematischer Aufbau einer Thermowaage mit angekoppelten Massenspektrometer	92
Abbildung 3-22. Probenträger mit Tiegel	92
Abbildung 4-1. CV-Diagramm von unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co) in N ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ (25 µg Elektrodenbeladung, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min) (eingekreist: Redox-Peaks bei 0,34 V(NHE))	97
Abbildung 4-2. CV-Diagramm von „Black Pearls“ (von Carbot) in N ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ (25 µg Elektrodenbeladung) aufgenommen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (3 V/min (schwarz), 6 V/min (orange), 9 V/min (blau), 12 V/min (cyan))	98
Abbildung 4-3. Tafel-Plots von Black Pearls (orangefarbene Sterne) und geträgertem CoTMPP (blaue Kreise) in O ₂ gesättigter 0,5 M H ₂ SO ₄ (25 µg Elektrodenbeladung)	99
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 N ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ mit 3 V/min (25 µg Elektrodenbeladung, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min)	100
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 ₂ SO ₄ (25 µg Elektrodenbeladung)	101

Abbildung 4-6. Berechnete H_2O_2 Produktion als Funktion des Potentials aus RRDE-Messungen von unbehandeltem 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)	102
Abbildung 4-7. REM-Aufnahme von pyrolysiertem CoTMPP (ohne Kohlenstoffträger) (5 kV, 98fache Vergrößerung)	103
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 O_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 (25 μg Elektrodenbeladung)	103
Abbildung 4-9. Kinetische Stromdichten bei 0,7 V(NHE) von pyrolysierten CoTMPP/BP bei unterschiedlichen Kobaltgehalten im Reaktionsansatz	104
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)	105
Abbildung 4-11. REM-Aufnahme von CoTMPP/BP (5 wt-% Co) (5.000fache Vergrößerung, 2 kV)	106
Abbildung 4-12. Röntgen-Diffraktogramm von pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-%Co, 2 h 450 °C 1 h 750 °C in N_2) (Verwendung eines Kohlenstoffträgers) mit dem Signalmuster von Graphit (41-1487, (orange))	107
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)	108
Abbildung 4-14. Röntgen-Diffraktogramm von pyrolysiertem CoTMPP (700 °C in N_2) als Strichmuster (Graphit (41-1487, blau), Kobaltoxid (01-1227, dunkelgelb) und Kobalt (01-1255, rot))	109
Abbildung 4-15. Raman-Spektrum von pyrolysiertem CoTMPP (300K/h, 2 h 450 °C, 1 h 750 °C in N_2) (sp^2 -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))	110
Abbildung 4-16. Modell einer möglichen Struktur der gebildeten Kohlenstoffmatrix aus der Pyrolyse von CoTMPP	111
Abbildung 4-17. TG-MS-Messung von CoTMPP in strömender Argon-Atmosphäre (200 ml/min, Aufheizrate 10 K/min)	112
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)	113
Abbildung 4-19. Raman-Spektrum von unbehandeltem CoTMPP (orange) und bis 400 °C in N_2 -Atmosphäre pyrolysiertem CoTMPP (blau)	114
Abbildung 4-20. Raman-Spektren verschiedener Pyrolyse-Grade von CoTMPP	116
Abbildung 4-21. TG-Kurve von CoTMPP (blau durchgezogen) verglichen mit der Flächenausdehnung der sich bildenden Graphenschicht aus den Raman-Spektren (orangefarbene Kreise)	118
Abbildung 4-22. Diffraktogramme verschiedener Pyrolysegrade von CoTMPP als Strichmuster (Graphit (41-1487, blau), Kobaltoxid (01-1227, orange) und Kobalt (01-1255, grün))	119
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	120
Abbildung 4-24. (a) Precursor-Gemisch	122
Abbildung 4-25. TG-MS-Messung von einem FeC_2O_4 /CoTMPP-Gemisch (schwarz durchgezogen) in strömender Argon-Atmosphäre (130 ml/min; Aufheizrate 10 K/min) im Vergleich mit reinem FeC_2O_4 (blau gestrichelt).	124
Abbildung 4-26. Berechnete Tafel-Plots aus den RDE-Messungen der Katalysatoren FeC_2O_4 -CoTMPP (nach Standardpräparation, blaue Kreise) und pyrolysiertem CoTMPP (ohne Kohlenstoffträger) (orangefarbene Quadrate) in O_2 gesättigter 0,5 M H_2SO_4 (25 μg Elektrodenbeladung) (Standardpräparation)	125
Abbildung 4-27. Mesoporenverteilung des FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators (Standardpräparation)	126
Abbildung 4-28. Röntgen-Diffraktogramm eines ungeätzten FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators (orange) und eines geätzten FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators (blau) mit dem Signalmuster von Wüstit (02-1186) (blau), Eisen (87-0721) (rot), Graphit (41-1487) (schwarz) und Magnetit (88-0315) (orange)	127
Abbildung 4-29. Raman-Spektrum des FeC_2O_4 -CoTMPP-Katalysators (Standardpräparation)	128
Abbildung 4-30. CV-Diagramme eines FeC_2O_4 -CoTMPP- (orange) und eines FeC_2O_4 -CoTMPP+S-Katalysators (blau) in N_2 gespülter 0,5 M H_2SO_4 (25 μg Elektrodenbeladung, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min)	130

Abbildung 4-31. Berechnete Tafel-Plots aus RDE-Messungen in O ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ von pyrolysierten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (cyanfarbene Sterne)), einem FeC ₂ O ₄ -CoTMPP (3 wt-% Co und 5 wt-%Fe (orangefarbene Kreise)), einem FeC ₂ O 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)	131
Abbildung 4-32. Berechnete H ₂ O ₂ -Produktion des FeC ₂ O ₄ -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)	132
Abbildung 4-33. Berechnete H ₂ O 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 ₂ O ₄ -CoTMPP (3 wt-% Co und 5 wt-% Fe (cyan durchgezogen)), einem FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators (2 wt-% Fe und 1 wt-% Co (blau durchgezogen)) (5 µg Elektrodenbeladung)	133
Abbildung 4-34. Berechnete Tafel-Plots aus der RDE-Messung in O ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ vor der H ₂ O ₂ -Zugabe (orangefarbene Quadrate), in einer N ₂ gespülten 72 mM H ₂ O ₂ /0,5 M H ₂ SO ₄ (blaue Kreise) und nach Austausch in einer O ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ eines FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators (25 µg Elektrodenbeladung)	134
Abbildung 4-35. Rotationsabhängige Strom-Spannungskurve (2500min ⁻¹) aus der RDE-Messung in einer N ₂ gespülten 72 mM H ₂ O ₂ /0,5 M H ₂ SO ₄ (blau) des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators im Vergleich mit den Strom-Spannungskurven aus der vorhergehenden RDE-Messung in einer O ₂ gesättigten 0,5 M H ₂ SO ₄ (orange) (25 µg Elektrodenbeladung) – eingekreist der auftretende anodische Strom	135
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	136
Abbildung 4-37. CV-Diagramm des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators vor der elektrochemischen Reaktion mit H ₂ O ₂ (orange) und nach der Reaktion mit H ₂ O ₂ (blau) in N ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ (Elektrodenbeladung 25 µg, Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min)	138
Abbildung 4-38. Thermogravimetrische Messungen eines FeC ₂ O ₄ -CoTMPP- (blau gestrichelt) und eines FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Gemisches (schwarz durchgezogen) gekoppelt mit MS-Daten (siehe Legende) in strömender Argon-Atmosphäre (130 ml/min; Aufheizrate 10 K/min)	139
Abbildung 4-39. XPS-Spektrum (O1s, C1s, S2p) des bis 500 °C pyrolysierten CoTMPP-Schwefel-Gemisches.	140
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)	141
Abbildung 4-41. (links) Röntgen-Pulverdiffraktogramme eines FeC ₂ O 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)	142
Abbildung 4-42. Mesoporenverteilung des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP- (orangefarbene Quadrate) und des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators (blaue Kreise) (Standardpräparation)	144
Abbildung 4-43a. REM-Aufnahme des schwefelfreien Katalysators (5 kV und 20.000fache Vergrößerung)	145
Abbildung 4-44. Partikelgrößenverteilung des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP- (orangefarbene Quadrate) und des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators (blaue Kreise)	145
Abbildung 4-45. Röntgen-Diffraktogramme des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP- (orange) und des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators (blau) (Standardpräparation) mit dem Signalmuster von Graphit (41-1487, schwarz), Eisen (87-0721, blau) und dem Halter (rot)	146
Abbildung 4-46. (oben) Raman-Spektren des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP- und (unten) des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators (Standardpräparation)	147
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. _____	149
Abbildung 4-48. (oben) S2p-Spektren des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation) _____	150
Abbildung 4-49. (oben) C1s-Spektren des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation) _____	151
Abbildung 4-50. (oben) O1s-Spektrum des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation) _____	152
Abbildung 4-51. (oben) N1s Spektrum des schwefelhaltigen und (unten) des schwefelfreien Katalysators (Standardpräparation) _____	153
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)) _____	154
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) _____	155
Abbildung 4-54. Raman-Spektren des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S-Katalysators aus Präparationen mit unterschiedlichem Schwefelgehalt im Reaktionsansatz _____	156
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) _____	157
Abbildung 4-56. MEA-Tests in einer H ₂ -PEM-Brennstoffzelle mit 60 °C und 4 bar O ₂ mit einer RuPt/C-Anode (0,5 mg/cm ²) und einer FeC ₂ O ₄ -CoTMPP+S/Vulkan (1,7 mg/cm ² , blaue Dreiecke), sowie einer 20 % Pt/C-Kathode (0,5 mg/cm ² , schwarze Quadrate) _____	158
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) _____	160
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) _____	161
Abbildung 4-59. REM-Aufnahme des präparierten schwefelhaltigen Katalysators aus mittels Ultraschall zerkleinerten Eisenoxalat-Partikeln (20.000fache Vergrößerung, 2 kV) (Standardpräparation) _____	162
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) _____	163
Abbildung 4-61. (a) Modell des Sauerstoffantransports für große und (b) kleine Katalysarteilchen _____	163
Abbildung 4-62. Partikelgrößenverteilung des Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach dem Mahlen in einer Schwingmühle (blaue Kreise) _____	164
Abbildung 4-63. (a) REM-Aufnahme des präparierten schwefelhaltigen Katalysators vor und (b) nach der Ultraschallbehandlung (Zeit und Leistung) (5.000fache Vergrößerung, 2 kV) _____	165
Abbildung 4-64. Partikelgrößenverteilung des Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Ultraschall-Desintegration (blaue Kreise) _____	165
Abbildung 4-65. Tafel-Plots des Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Ultraschallbehandlung (blaue Kreise) _____	166
Abbildung 4-66. Porenvolumenverteilung des schwefelhaltigen Katalysators vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Ultraschallbehandlung (blaue Kreise) _____	167
Abbildung 4-67. Berechnete Tafel-Plots aus den RDE-Messungen des SnC ₂ O ₄ -CoTMPP- (11,4 wt-% Sn und 1,4 wt-% Co, blaue Quadrate) und des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators (5 wt-% Fe und 3 wt-% Co, orangefarbene Kreise) in O ₂ gesättigter 0,5 M H ₂ SO ₄ (25 μg Elektrodenbeladung) (Standardpräparation) _____	169
Abbildung 4-68. Mesoporenverteilung der Katalysatoren: SnC ₂ O ₄ -CoTMPP (blaue Quadrate) und FeC ₂ O ₄ -CoTMPP (orangefarbene Kreise) (Standardpräparation) _____	169

Abbildung 4-69. TG-MS-Untersuchung eines SnC ₂ O ₄ -CoTMPP-Gemisches (schwarz) in strömender Argon-Atmosphäre (130ml/min; Aufheizrate 10K/min)	170
Abbildung 4-70. REM-Aufnahme des SnC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators (a) vor Säurebehandlung (1 kV, 80.000fache Vergrößerung) und (b) nach Säurebehandlung (1 kV, 50.000fache Vergrößerung) (Standardpräparation)	170
Abbildung 4-71. Röntgen-Diffraktogramm des SnC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators vor (orange) und nach der Säurebehandlung (blau) (blaue Dreiecke – Zinn (86-2264) (Standardpräparation)	171
Abbildung 4-72. (oben) Raman-Spektren des FeC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators und (unten) des SnC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators (Standardpräparation)	172
Abbildung 4-73. Röntgen-Diffraktogramm eines SnC ₂ O 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)	173
Abbildung 4-74. Röntgen-Diffraktogramm eines SnC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators (9 wt-% (orange) und 11 wt-% CoTMPP (blau) im Reaktionsansatz) (Graphit (75-2078, rote Sterne) und Halter (blaue Quadrate))	174
Abbildung 4-75. Röntgen-Diffraktogramm eines SnC ₂ O ₄ -CoTMPP-Katalysators (25 wt-% CoTMPP im Reaktionsansatz) (Graphit (75-2078, rote Sterne), Zinnoxid SnO ₂ (88-0287, cyanfarbene Dreiecke), CoSn ₃ (48-1814, schwarze Vierecke) und Halter (violette Quadrate))	175
Abbildung 4-76. Kinetische Stromdichte 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	176
Abbildung 4-77. Struktureffekt von mit Metalloxalat-präparierten Katalysatoren: Überproportionales Ansteigen der Aktivität gegenüber der elektrochemisch zugänglichen Oberfläche	177
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	178
Abbildung 4-79. Analyse für Poren im Bereich zwischen 5 und 10 nm (Auftragung der kinetischen Stromdichte zur Fläche)	179
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)	184
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 ArO ₂ -Plasma, orangefarbene Quadrate) in O ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ (25 µg Elektrodenbeladung)	185
Abbildung 4-82. CV-Diagramm von unbehandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (orange)) und von Plasma behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co, ArO ₂ 400W 10min (blau)) in N ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ (Vorschubgeschwindigkeit 3 V/min) (25 µg Elektrodenbeladung)	186
Abbildung 4-83. Tafel-Plots von einer Plasma behandelten Probe vor (orangefarbene Quadrate) und nach der Extraktion mit Tetrahydrofuran (blaue Kreise)	187
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)	188
Abbildung 4-85. UV-Vis Spektrum des extrahierten Filtrats (blau) im Vergleich mit dem Spektrum von CoTMPP (orange)	189
Abbildung 4-86. HPLC-Analyse des extrahierten Filtrats (blau) im Vergleich mit der Analyse von CoTMPP (orange)	190
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))	191
Abbildung 4-88. Berechnete Tafel-Plots aus RDE-Messungen in O ₂ gesättigter 0,5 M H ₂ SO ₄ 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 ArO ₂ -Plasmabehandlung (1,2 wt-% Co; jeweils 250 W 10 min) (25 µg Elektrodenbeladung)	192

Abbildung 4-89. Tafel-Plots von thermisch behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (schwarze Quadrate)), einer in ArO ₂ -Plasma behandelten CoTMPP/BP-Probe (1,2 wt-% Co, 400 W 10 min ArO ₂ -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 O ₂ gespülter 0,5 M H ₂ SO ₄ (25 µg Elektrodenbeladung)	193
Abbildung 4-90. Partikelgrößenverteilung von thermisch behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co (hellgrau)) und von Plasma behandelten CoTMPP/BP (1,2 wt-% Co, 400 W 10 min Ar-Plasma (schwarz))	194
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	195
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)	197
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)	198
Abbildung 4-94. Raman-Spektrum von ArO ₂ -Plasma behandelten CoTMPP/KBr (250 W 20 min ArO ₂ -Plasma) (blau) und Ar-Plasma behandelten CoTMPP/KBr (250 W 20 min Ar-Plasma) (orange)	200
Abbildung 4-95. (oben) Raman-Spektrum von ArO ₂ -Plasma behandeltem CoTMPP/KBr (400 W 20 min ArO ₂ -Plasma) und (unten) Ar-Plasma behandeltem CoTMPP/KBr (400 W 20 min Ar-Plasma)	201
Abbildung 4-96. CoTMPP-Target zur Erprobung der Sputtertechnologie	203
Abbildung 4-97. Skizze des Reaktoraufbaus	203
Abbildung 4-98. Substrat (links) vor und (rechts) nach dem Sputterprozess	204
Abbildung 4-99. Raman-Spektrum des Substrats nach dem Sputterprozess von CoTMPP bei 37 W für 1 h im Ar-Plasma	205

6.5 Literatur

-
- 1 Pross, E. (H.C. Starck), *Engine*, 2, 38 (2004)
 - 2 Zhang, Z. und Lagally, M.G., *Science*, 276, 377 (1997)
 - 3 Trapp, V.; Christensen, P. und Hamnett, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 4311 (1996)
 - 4 Bron, M.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Dorbandt, I.; Schulenburg, H. und Tributsch, H., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500, 510 (2001)
 - 5 Schulenburg, H.; Hilgendorff, M.; Dorbandt, I.; Radnik, J.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S.; Bron, M. und Tributsch, H., *Journal of Power Sources*, (Artikel im Druck) (2005)
 - 6 Gasteiger, H.A.; Kocha, S.S.; Sompalli, B. und Wagner, F.T., *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 9 (2005)
 - 7 Shukla, A.K; Raman, R.K.; Choudry, N.A.; Priolkar, K.R.; Sarode, P.R., Emura, S. und Kumashiro, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563, 181 (2004)
 - 8 Jasinski, R., *Nature*, 201, 1212 (1964)
 - 9 Jahnke, H.; Schönborn, M. und Zimmermann, G., *Topics in current chemistry*, 61, 133 (1976)
 - 10 Lalande, G.; Cote, R.; Tamizhmani, G.; Guay, D.; Dodelet, J.P.; Dignard-Bailey, L.; Weng, L.T. und Bertrand, P., *Electrochimica Acta*, 40, 2635 (1995)
 - 11 Scherson, D.; Tanaka, A.; Gupta, S.; Tryk, D.; Fierro, C.; Holze, R. und Yeager, E.B, *Electrochimica Acta*, 31, 1247 (1986)
 - 12 van Veen, J. A. R.; Colijn, H.A. und van Baar, J. F., *Electrochimica Acta*, 33, 801 (1988)
 - 13 Faubert, G.; Lalande, G.; Cote, R.; Guay, D.; Dodelet, J.P.; Wenig, L.T.; Bertrand, P. und Denes, G., *Electrochimica Acta*, 41, 10, 1689 (1996)
 - 14 Lefèvre, M. and Dodelet, J.P., *J. Phys. Chem. B*, 104, 11238 (2000)
 - 15 Schmithals, G., „*Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der katalytischen Zentren in edelmetallfreien Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion*“, Dissertation, FU Berlin (2005)
 - 16 Herrmann, I. „*Entwicklung edelmetallfreier Katalysatoren für die elektrochemische Sauerstoffreduktion*“, Diplomarbeit, BTU Cottbus (2002)
 - 17 Hilgendorff, M.; Dorbandt, I.; Schulenburg, H.; Bron, M.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P. und Tributsch, H., „*Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die selektive Sauerstoffreduktion und Verfahren zu seiner Herstellung*“, Patent No. US2004236157, WO03004156 (2004)
 - 18 Itagaki, Y.; Deki, K.; Nakashima, S.-I. und Sadaoka, Y., *Sensors and Actuators B*, 108, 393 (2005)
 - 19 Sonoyama, N.; Kirii, M. und Sakata, T., *Electrochemistry Comm.*, 1, 213 (1999)
 - 20 Tributsch, H., *Photochem. Photobiology*, 14, 95 (1971)

-
- 21 O'Regan, B. und Grätzel, M., *Nature*, 353, 737 (1991)
 - 22 Udal'tsov, A., *Journal of Photochem. and Photobiology A: Chem.*, 140, 21 (2000)
 - 23 Gabriela Alvarez, M.; Principe, F.; Elisa Milanesio, M.; Durantini, E. N. und Rivarola, V., *The International Journal of Biochem. and Cell Biology*, 37, 2304 (2005)
 - 24 Imahori, H.; Mori, Y. und Matano, Y., *Journal of Photochem. and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 51 (2003)
 - 25 Gouterman, M., *Journal of Molecular Spectroscopy*, 6, 138 (1961)
 - 26 Zerner, M. und Gouterman, M., *Theoret. Chim. Acta*, 4, 44 (1966)
 - 27 Gouterman, M., *J. Chem. Phys.*, 30, 1139 (1959)
 - 28 Daul, C.; Schläpfer, C.W. und von Zelewsky, A., *Structural Bonding*, 36, 129 (1979)
 - 29 Besenhard, J.O. und Fritz, H.P., *Angewandte Chemie*, 95, 954 (1983)
 - 30 Yingxing, S. „Erschließung der himmlischen Schätze“, (aus dem Altchinesischen übertragen von K. Herrmann), Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft, Bremerhaven, (2004)
 - 31 Rodriguez-Reinoso, F., *Carbon*, 36, 159 (1998)
 - 32 Hollemann, A. F. und Wieberg, N., „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin – New York (1985)
 - 33 Dunne, L.J.; Clark, A.D.; Chaplin, M.F. und Katbamna, H., *Carbon*, 30, 8, 1227 (1992)
 - 34 Oberlin, A. in „Chemistry and Physics of Carbon“, Vol. 6, Walker, P.L. (Herausgeber) (1970)
 - 35 Jenkins, G.M. und Kawamura, K., „Polymeric Carbons, Carbon Fibre, Glass and Char“, Cambridge University Press, Cambridge (1976)
 - 36 Marsh, H. und Warburton, A.P., *Journal of Applied Chemistry*, 20, 133 (1970)
 - 37 Ruston, W.; Warzee, M.; Hennaut, J. und Waty, J., *Carbon*, 7, 47 (1969)
 - 38 Tuinstra, F. und Koenig, J. L., *The Journal of Chemical Physics*, 33, 1126 (1970)
 - 39 Paul Scherrer Institut „Annual Report 2003 Electrochemistry Laboratory“, 2003
 - 40 Persönliche Mitteilung von Fostiropulos, Dr. K. (2005)
 - 41 Ramm, M.; Ata, M.; Brzezinka, K.-W.; Gross, T. und Unger, W., *Thin Solid Films*, 354, 106 (1999)
 - 42 Kropachev, A.V. und Jones, L.E., Carbon Conference Proceedings, (2001) (verfügbar unter <http://acs.omnibooksonline.com>, letzter Zugriff: 10.10.05)
 - 43 Beyer, H., „Lehrbuch der organischen Chemie“, 12. Auflage, S. Hirzel Verlag, Leipzig, (1966)
 - 44 Labib, M.E.; Thomas, J.H. und Embert, D.D., *Carbon*, 22, 445 (1984)
 - 45 Hamann, C.H. und Vielstich, W., „Elektrochemie“, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1998)
 - 46 Kinoshita, K., „Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties“, John Wiley & Sons, Berkeley (CA) (1988)

-
- 47 Shi, H., *Electrochimica Acta*, **41**, 1633 (1996)
- 48 Gryglewicz, G.; Machinkowski, J.; Lorenc-Grabowska, E.; Lota, G. und Frackowiak, E., *Electrochimica Acta*, **50**, 1197 (2005)
- 49 Hsieh, C. und Teng, H., *Carbon*, **40**, 667 (2002)
- 50 Henze, G. und Neeb, R., „*Elektrochemische Analytik*“, Springer-Verlag, Berlin (1986)
- 51 Heitner-Wirguin, C., *Journal of Membrane Science*, **120**, 1 (1996)
- 52 Inaba, M.; Yamada, H.; Tasaka, A.; Kinumoto, T. und Ogumi, Z., International Society of Electrochemistry, 55th Annual Meeting (2004)
- 53 Pauling, L., *Nature*, **203**, 182 (1964)
- 54 Griffith, J.S., *Proceedings Royal Society (A)*, **235**, 23 (1956)
- 55 Wiesener, K., *Electrochimica Acta*, **31**, 1073 (1986)
- 56 Golabi, S.M. und Raoof, J.B., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **416**, 75 (1996)
- 57 Schulenburg, H.; Stankov, S.; Schünemann, V.; Radnik, J.; Dorbandt, I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P. und Tributsch, H., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9034 (2003)
- 58 Bron, M.; Radnik, J.; Fieber-Erdmann, M.; Bogdanoff, P. und Fiechter, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **535**, 113 (2002)
- 59 Bron, M.; Fiechter, S.; Hilgendorff, M. und Bogdanoff, P., *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, 211 (2002)
- 60 Schulenburg, H., „*Ruthenium und eisenbasierte Katalysatoren für die elektrochemische Sauerstoffreduktion in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen*“, Dissertation, FU Berlin (2002)
- 61 Gojkovic, S.; Gupta, S. und Savinell, R., *Electrochimica Acta*, **45**, 889 (1999)
- 62 Kendrew, J.C., „*Myoglobin and the Structure of Proteins*“, <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1962/kendrew-lecture.pdf> (letzter Zugriff: 26.10.05)
- 63 Perutz, M., „*X-Ray Analysis of Haemoglobin*“, <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1962/perutz-lecture.pdf> (letzter Zugriff: 26.10.05)
- 64 Weiss, J.J., *Nature*, **202**, 88 (1964)
- 65 Alt, H.; Binder, H. und Sandstede, G., *Journal of Catalysis*, **28**, 8 (1973)
- 66 Collmann, J.; Marrocco, M. und Denisevich, P., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **101**, 117 (1979)
- 67 van Veen, J.A.R. und Colijn, H.A., *Ber. Bunsenges. Chem.*, **85**, 700 (1981)
- 68 Jia, N.; Martin, R. B.; Zhigang, Q.; Lefebvre, M.C. und Pickup, P.G., *Electrochimica Acta*, **46**, 2863 (2001)
- 69 Kiyoshi Horita, X. L., *Carbon*, **38**, 133 (2000)

-
- 70 Fagan, D.T.; Hu, I. und Kuwana, T., *Anal. Chem.*, **57**, 759 (1985)
- 71 Rao, V.; Simonov, P.A.; Savinova, E.R.; Plaskin, G.V.; Cherepanova, S.V.; Kryukova, G.N. und Stimming, U., *Journal of Power Sources*, **145**, 178 (2005)
- 72 Ding, J.; Chan, K.-Y.; Ren, J. und Xiao, F., *Electrochimica Acta*, **50**, 3131 (2005)
- 73 Vielstich, W., *Zeitschrift für Elektrochemie*, **57**, 8, 646 (1953)
- 74 Hsueh, K.-L. und Chin, D.-T., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **153**, 79 (1983)
- 75 Wroblowa, H.S.; Pan, Y.C. und Razumney, G., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **69**, 195 (1976)
- 76 Paulus, U.A.; Schmidt, T.J.; Gasteiger, H.A. und Behm, R.J., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **495**, 134 (2001)
- 77 Malvern Instruments „*Sample dispersion and refractive index guide*“, MAN0079, Version 3.1 (1997)
- 78 Carbot, Datenblatt für Black Pearls
- 79 Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J. und Siemieniewska, T., *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 4, 603 (1985)
- 80 Brunbauer, S.; Emmett, P.H. und Teller, E., *Contribution from the bureau of chemistry and soils and George Washington University*, **60**, 309 (1938)
- 81 Langmuir, *J. American Chem. Society*, **38**, 2221 (1916)
- 82 Lippens, B.C.; Linsen, B.G. und de Boer, J.H., *Journal of Catalysis*, **3**, 32 (1964)
- 83 IR-Datenbank der Universität Potsdam: <http://www.spec-online.de/> (letzter Zugriff: 03.11.05)
- 84 Stelter, M., „*Elektrokatalytische Sauerstoffreduktion an Übergangsmetallporphyrinmodifizierten Graphitelektroden*“, Dissertation, TU Chemnitz (2001)
- 85 Perkin Ellmer, „*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*“, Physical Electronics (Ausgabejahr unbekannt)
- 86 Online Datenbank vom NIST (USA): <http://srdata.nist.gov/xps/> (letzter Zugriff: 19.10.05)
- 87 Hemminger, W.F. und Cammenga, H.K., „*Methoden der thermischen Analyse*“, Springer-Verlag, Berlin (1988)
- 88 DIN 51006 „*Thermische Analyse (TA) und Thermogravimetrie (TG)*“, Beuth Verlag GmbH, Berlin (1990)
- 89 P. Vanýsek, in „*Handbook of chemistry and physics*“, 77th edition, S. 8-20, D. R. Lide, Editor, CRC Press, Inc., New York (1996 – 1997)
- 90 Lin, A.S. und Huang, J.C., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **541**, 147 (2003)
- 91 Bogdanoff, P.; Herrmann, I.; Hilgendorff, M.; Dorbandt, I.; Fiechter, S. und Tributsch, H., *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **7**, 85 (2004)

-
- 92 Holze, R., *Electrochimica Acta*, **33**, 1619 (1988)
- 93 Caballero, A.; Cruz, M.; Hernan, L.; Melero, M.; Morales, J. und Castellon, E.R., *Journal of Power Sources*, Artikel im Druck (2005)
- 94 Contamin, O.; Debiemme-Chouvy, C.; Savy, M. und Scarbeck, G., *Electrochimica Acta*, **45**, 721 (1999)
- 95 Brinkmann, G., *Kolloid-Zeitschrift*, **123**, 116 (1951)
- 96 Gamburgzev, S.; Atanasov, P.; Ghindilis, A.L.; Wilkins, E.; Kaisheva, A. und Iliev, I., *Sensors and Actuators B*, **43**, 70 (1997)
- 97 Roberts, J.T. und Friend, C.M., *Surface Science*, **202**, 405 (1988)
- 98 Siriwardane R.V. und Cook J.M., *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 525 (1986)
- 99 Beamson G. und Briggs D., „*High Resolution XPS of Organic Polymers: the Scienta ESCA300 Database*” (1992)
- 100 Pels, J.R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Zhu, Q. und Thomas, K.M., *Carbon*, **33**, 1641 (1995)
- 101 Casanovas, J.; Ricart, J.M.; Rubio, J.; Illas, F. und Jimenez-Mateos, J.M., *J. Am. Soc.*, **118**, 8071 (1996)
- 102 Suslick, K.S., *Science*, **247**, 1439 (1990)
- 103 Outiki, O. und Lamy-Pitara, B., *J. React. Kinet. Catal. Letter*, **23**, 213 (1983)
- 104 Farin, D. und Avnir, D., *J. Amer. Soc.*, **110**, 2039 (1988)
- 105 Shioyama, H.; Yamada, Y.; Ueada, A. und Kobayashi, T., *Carbon*, **43**, 2373 (2005)
- 106 Osada, Y. und Mizumoto, A., *J. Appl. Phys.*, **59**, 1776 (1986)
- 107 Inagaki, N.; Tasaka, S. und Sei, Y., *Polymer Bulletin*, **36**, 601 (1996)
- 108 Nakamura, K.; Watanabe, M.; Zhou, M.; Fujishima, M.; Tsuchiya, M.; Handa, T.; Ishii, S.; Noguchi, H.; Kashiwagu, K. und Yoshida, Y., *Thin Solid Films*, **345**, 99, (1999)
- 109 Haiber, S.; Ai, X.; Bubert, H.; Heintze, M.; Brüser, V.; Brandl, W. und Marginean, G., *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 875 (2003)
- 110 Cruz, G.J.; Morales, J. and Olayo, R., *Thin Solid Films*, **342**, 119 (1999)
- 111 Korri Yousoufi, H.; Hmyene, M.; Yassar, A. und Garnier, F., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **406**, 187 (1996)
- 112 Saidman, S.B. und Quinzani, Q.V., *Electrochimica Acta*, **50**, 127 (2004)
- 113 Brüser, V.; Heintze, M.; Brandl, W; Marginean, G. und Bubert, H., *Diamond and Related Materials*, **13**, 1177 (2004)
- 114 Loh, I.H.; Cohen, R.E. und Bardour, R.F., *J. Mater. Sci.*, **22**, 2937 (1987)
- 115 Dittmar, A.; Kosslick, H.; Müller, J.-P. und Pohl, M.-M., *Surface and Coatings Technology*, **182**, 35 (2004)

-
- 116 Faubert, G.; Cote, R.; Dodelet, J.P.; Lefevre, M. und Bertrand, P., *Electrochimica Acta*, 44, 2589 (1999)
- 117 Medard, C.; Lefevre, M.; Dodelet, J.P.; Jaouen, F. und Lindbergh, G., *Electrochimica Acta*, (Artikel im Druck) (2005)
- 118 Piejak, R.; Godyak, V.; Alexandrovich, B. und Tishchenko, N., *Plasma Source Science Technology*. 7, 590 (1998)
- 119 Thornton, J.A., *Thin Solid Films*, 54, 23 (1978)
- 120 Kersten, H.; Deutsch, H.; Steffen, H.; Kroesen, G.M.W. und Hippler, R., *Vacuum*, 63, 385 (2001)
- 121 Schmuhl, A.; Junge, H. und Brüser, V., „*Plasmamodifizierung von Katalysatoren für die kathodische Reduktion von Wasserstoffperoxid in Brennstoffzellen*“, Bunsen-Kolloquium, Schwerin, 16.06.2005
- 122 Hirano, S.; Kim, J. und Srinivasan, S., *Electrochimica Acta*, 42, 1587, (1997)
- 123 Herrmann, I.; Bogdanoff, P. und Fiechter, S., „*Verfahren zur Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials und elektrischen Elektrode*“, Patent, (AT 20.02.2005) Aktenzeichen 10 2005 008 338.2