

Kapitel 6

Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion, hergestellt durch thermische Behandlung von Übergangsmetall-Porphyrinen, durchgeführt. Der Präparation liegt ein neuartiges Verfahren zugrunde, durch das Materialien mit hohen katalytischen Aktivitäten im Vergleich zu bisherigen Ansätzen der Chelat-Pyrolyse, erzeugt werden. Als Folge der Untersuchungen verschiedener Autoren zur katalytischen Aktivität pyrolysierter Makrozyklen wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Thesen über die Natur des katalytischen Zentrums aufgestellt.

Die hier durchgeführte Arbeit sollte aufzeigen, ob die katalytische Aktivität der mit dem neuen Verfahren hergestellten Katalysatoren mit einem der bislang aufgestellten Ansätze erklärt werden kann oder ob die Art der Präparation zu einem anderen katalytischen Zentrum führt. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage ob die höhere katalytische Aktivität der CoTMPP/FeC₂O₄-Katalysatoren bei Zugabe von Schwefel auf eine Modifikation des katalytischen Zentrums zurückgeführt werden kann.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen lassen sich gut unter der Annahme von durch Stickstoff koordinierten Metallatomen, eingebettet in eine leitende Kohlenstoffmatrix mit Graphenstruktur, interpretieren. Diese These entspricht weitgehend der in den Arbeiten von van Veen et al. sowie anderer Autoren (s. Kap. 4.1) vertretenen Ansicht. Wesentlich gestützt wird diese These durch EXAFS-Messungen. Die hier bestimmten interatomaren Abstände lassen sich gut mit dem Vorliegen von Fe – N-, bzw. Co – N-Bindungen erklären. Für eine Koordinierung an Stickstoff spricht weiterhin, dass die Publikationen, die eine Präparation aktiver Katalysatoren aus nicht-komplexen Vorläufersubstanzen beschreiben, übereinstimmend das gleichzeitige Vorliegen von Metall-, Stickstoff-, und Kohlenstoffdonatoren als Voraussetzung für die Bildung katalytisch aktiver Substanzen identifizieren. Es wird vermutet, dass hierbei gleichartige Zentren wie bei dem Einsatz von Chelat-Vorläufersubstanzen entstehen.

Es wurde festgestellt, dass unter bestimmten Präparationsbedingungen oxidische, carbi-

dische und metallische Phasen als Nebenprodukte der Pyrolyse in den Katalysatoren vorliegen. Metallische Partikel bilden sich aufgrund der reduzierenden Bedingungen während des Pyrolyseprozesses. Im Kontakt mit Luftsauerstoff können sich nachfolgend Oxide bilden. Die Ergebnisse zeigen aber, dass die Aktivität der Katalysatoren nicht von kristallinen oder amorphen metallischen Phasen abhängt. Durch eine geeignete Präparation können diese Phasen weitgehend herausgelöst werden. Die elektrochemische Aktivität der Katalysatoren nimmt dabei zu, was auf eine hierbei erfolgte Freilegung von Poren zurückgeführt werden kann. Eine wesentliche Bedingung hierfür ist die direkte Überführung der Katalysatoren in Säure unter Inertgasstrom nach Beendigung des Pyrolyseprozesses. Dies lässt sich mit der Bildung von schwerlöslichen Verbindungen bei einem Kontakt mit Luftsauerstoff erklären.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Gegenwart der katalytisch inaktiven Phasen zu einer erheblichen Veränderung der Spektren der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Messverfahren führt und die Beiträge der katalytisch aktiven Phase dabei vollständig überdeckt werden können. Vor diesem Hintergrund ist ersichtlich, dass strukturaufklärende Messungen falsche Schlussfolgerungen über die Natur des katalytischen Zentrums nahelegen, wenn durch das angewendete Präparationsverfahren keine vollständige Entfernung katalytisch inaktiver Phasen erfolgt. Im Laufe der Untersuchungen hat es sich dabei als notwendig herausgestellt, eine Säurebehandlung der Katalysatoren bei Siedetemperatur durchzuführen. Es ist anzunehmen, dass in anderen Arbeiten zu pyrolysierten Makrozyklen (s. Kap. 4.1) ebenfalls das Problem der Überlagerung der Messsignale katalytisch aktiver und inaktiver Komponenten bestand, zumal in den beschriebenen Präparationsverfahren keine nachfolgende Ätzung erfolgt. Die dabei erfolgten Zuordnungen der Aktivität zu z. B. oxidischen Phasen, zu durch von Kohlenstoffschichten umhüllten metallischen Phasen und zu im Kontakt mit dem Elektrolyten in-situ gebildeten Zentren beruhen deshalb vermutlich auf einer Fehlinterpretation. Diese Vermutung stützt sich ferner auf die Tatsache, dass in diesen Arbeiten kein eindeutiger Beleg für die katalytische Aktivität dieser Phasen gefunden werden konnte. Vielmehr beruhen die gezogenen Schlussfolgerungen auf der durch eigene Messungen widerlegten These, dass die Hauptkomponente des in den Materialien vorkommenden Metalls auch für die katalytische Aktivität verantwortlich sein müsse. Es ist bei der Interpretation der Messergebnisse dieser Arbeit zu bedenken, dass auch in den hier untersuchten Katalysatoren die aktive Komponente immer noch durch Reste inaktiver Substanzen maskiert sein könnte. Dagegen spricht aber, dass die Katalysatoren nach dem Ätzen bereits einen sehr geringen Metallgehalt aufweisen.

Es zeigte sich, dass die insbesondere für die elektronische Struktur der Proben sensitiven Methoden XANES und ESR-Spektroskopie für die untersuchten Katalysatoren nur eine begrenzte Aussagekraft besitzen. Durch XANES-Messungen wird nur eine oberflächennahe Schicht erfasst, so dass keine integrale Messung über die Katalysatorpartikel möglich ist.

Es ist daher nicht auszuschließen, dass die beobachteten Strukturen von oberflächennahen aber katalytisch inaktiven Komponenten herrühren. Es zeigte sich, dass bei der in den Katalysatoren auf der Oberfläche vorliegenden Zusammensetzung aus katalytisch inaktiven und aktiven Substanzen eine sinnvolle Auswertung der XANES-Spektren nur durch Vergleich mit Referenzsubstanzen möglich ist. Da naturgemäß für die vermutete katalytisch aktive Me–N-Komponente keine Referenzsubstanz vorliegt, lassen sich aus den XANES-Messungen nur bedingt Erkenntnisse gewinnen. In EXAFS-Messungen ist hingegen aufgrund der Zuordnung zu interatomaren Abständen eine wesentlich sicherere Interpretation der Spektren möglich.

Die ESR-Spektroskopie weist eine hohe Empfindlichkeit auf, ist aber ausschließlich sensitiv für paramagnetische Substanzen. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass die Metallatome des katalytischen Zentrums Paramagnetismus aufweisen. Dennoch ist es denkbar, dass die gemessenen Strukturen von inaktiven Substanzen dominiert werden und so die Beiträge des katalytischen Zentrums überlagert werden.

Aufgrund der Tatsache, dass keine Ähnlichkeit der ESR-Signale der Katalysatoren mit den paramagnetischen Porphyrin-Precursoren besteht, lässt sich dennoch mit hoher Sicherheit auf eine veränderte elektronische Umgebung schließen. Keineswegs bedeutet dieser Unterschied jedoch, dass Fe–N-Zentren als katalytische Strukturen auszuschließen sind. Bereits die durch eine Veränderung der Anbindung der Zentren an die Kohlenstoffstruktur hervorgerufene Modifizierung der elektronischen Umgebung könnte ein verändertes ESR-Spektrum hervorrufen.

Die an der Eisenspezies aufgenommenen Mößbauer-Spektren zeigen, dass in den Katalysatoren Eisen in verschiedenen aber definierten elektronischen Umgebungen vorliegt. Die Spektren lassen sich gut unter der Annahme, dass zumindest ein Teil des Eisens in einer Koordination durch Stickstoff vorliegt, interpretieren. Sowohl EXAFS- als auch Mößbauer-Messungen deuten darauf hin, dass auch Metallatome, die während der Pyrolyse nicht in Form von Chelat-Zentren vorliegen, in vergleichbare katalytische Zentren eingebaut werden. Diese These würde auch die Beständigkeit der Pyrolyseprodukte der ausschließlich in Form von Oxalaten zugegebenen Metalle gegenüber der durchgeführten Säureätzung erklären. Während das katalytische Zentrum nachweislich zumindest bei kurzen Einwirkzeiten auch unter den korrosiven Bedingungen bei hohen Ätztemperaturen stabil ist, besitzen die Nebenprodukte der Pyrolyse nur eine mäßige Stabilität unter diesen Bedingungen.

Die durchgeführten Messungen zeigen entgegen der ursprünglichen Annahme keinen Hinweis auf eine Beteiligung des Schwefels an der Ausbildung der katalytischen Zentren. Die Funktion des Schwefels während des Pyrolyseprozesses beschränkt sich daher offensichtlich auf die Bildung besser säurelöslicher sulfidischer Phasen mit einer damit verbundenen erhöhten elektrochemisch zugänglichen Porenoberfläche.

Im Rahmen der Katalysatorpräparation treten Schwankungen in der durch RDE be-

stimmten elektrochemischen Aktivität der Materialien sowohl in Folge von Variationen des Präparationsprozesses als auch bei identischer Probenpräparation auf. Eine Korrelation mit Parametern der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnte dabei nicht gefunden werden. Es erscheint damit eher unwahrscheinlich, dass in den Katalysatoren Zentren mit variierender Struktur gebildet werden. Hingegen ist denkbar, dass die Konzentration der gebildeten Zentren variiert. Diese Annahme lässt sich aber mit den durchgeführten Messungen nicht aufklären, da kein exakter Rückschluss auf die Zahl der Zentren möglich ist. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Schwankungen der katalytischen Aktivität durch Veränderungen in der Morphologie hervorgerufen werden, die einen günstigeren Stofftransport in den RDE-Messungen zulassen.

Ein weiterer Gesichtspunkt in der Strukturaufklärung ist die Frage, wie die Struktur des katalytischen Zentrums beschaffen sein muss, um eine Sauerstoffreduktion zu ermöglichen. Die katalytische Aktivität der Me-N₄-Chelat-Zentren in den Porphyrinen wird auf einen 2-Elektronentransfer-Mechanismus zurückgeführt. In [SSA93] konnte gezeigt werden, dass durch Koordinierung von Pentaammin-Ruthenium-Komplexen an Liganden des aromatischen Ringes der Porphyrine ein Übergang zu einem 4-Elektronentransfer induziert wird. Als Ursache hierfür wurde entweder eine günstige Veränderung der *d*-Elektronen des Cobalt-Zentralatoms oder eine Rolle der Komplexe als Elektronendonatoren vermutet. Der Elektronentransfer-Mechanismus der vorliegenden Katalysatoren ist ungeklärt. Der Wert des Potentials, bei dem in elektrochemischen Untersuchungen eine signifikante Sauerstoffreduktion beobachtet wird, ermöglicht keine eindeutige Zuordnung zu einem direkten oder indirekten Reaktionsmechanismus. Fasst man die hohe katalytische Aktivität der Zentren aber als Hinweis auf einen 4-Elektronentransfer auf, stellt sich die Frage, wie unter dieser Annahme die Umgebung des katalytischen Zentrums beschaffen sein muss. Es ist denkbar, dass das mesomere System des Kohlenstoffträgers einen geeigneten Elektronendonator darstellt. Die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenstoffs stellt die elektrische Anbindung der katalytischen Zentren sicher und bewirkt einen nachgeschalteten vergleichsweise langsamen Ladungsausgleich. Eine andere Möglichkeit besteht in der Wechselwirkung zweier geeignet zueinander koordinierter Zentren, die vergleichbar den oben besprochenen Ruthenium-Komplexen einen Ladungstransfer ermöglichen. Die Annahme des Vorliegens von miteinander wechselwirkenden Zentren wird nicht von den EXAFS-Messungen widerlegt, da bei der zu erwartenden Entfernung zwischen diesen Zentren kein Wechselwirkung mehr nachweisbar wäre. Allerdings wurden in den durchgeführten Messungen auch keine Hinweise für diese These gefunden. Diese Überlegungen bleiben auch insofern spekulativ, als dass die Art des Elektronentransfer-Mechanismus der Katalysatoren nicht geklärt ist.

Die EXAFS-Messungen lassen sich gut mit der Annahme eines 4-fach an Stickstoff koor-

dinierten Metallatoms interpretieren. Dennoch ist eine eindeutige Zuweisung allein aufgrund dieser Messungen prinzipiell schwierig. Während in den Arbeiten von van Veen [BWVV⁺02] eine 4-fache Koordination für sehr wahrscheinlich gehalten wird, wird in Arbeiten von Dodelet [LD02] die Annahme einer 2-fachen Koordination vertreten. Die erfolgten Beobachtungen erscheinen aber in beiden Arbeiten als nicht ausreichend, um die jeweilige These zu sichern. Die Schlussfolgerungen von Dodelet beruhen auf der Analyse von ToF-SIMS-Messungen, in denen unter bestimmten Präparationsbedingungen vorwiegend FeN_2C_x -Spezies detektiert werden. Es wird aber nicht hinreichend begründet, dass diese Strukturen nicht erst durch den Zerfall von $\text{Fe}-\text{N}_4$ -Einheiten aufgrund des hohen Energieeintrags während der Messung entstehen. Die Argumentation in den Arbeiten von van Veen beruht hingegen ebenfalls wesentlich auf EXAFS-Messungen [WVM88, BWVVT99] und ist damit mit den gleichen Unsicherheiten belastet wie die eigenen Untersuchungen. Als wesentliche Unterstützung für die Annahme einer 4-fachen Koordination kann angesehen werden, dass diese Struktur auch im Porphyrin-Chelat vorliegt und dort zur Sauerstoffreduktion fähig ist. Die eigenen Messungen zeigen, dass aber ein anderes Ligandenfeld als im Porphyrin und damit eine veränderte elektronische Umgebung vorliegt. Diese Tatsache kann die höhere katalytische Aktivität und Stabilität der thermisch behandelten Katalysatoren erklären.

Die durchgeführten Arbeiten zeigen, dass die Natur der Katalysatoren eindeutige Schlussfolgerungen zur Struktur der Zentren erschwert. Die Gründe hierfür sind die amorphe Struktur der molekularen Zentren, ihre geringe Konzentration und die fehlende Möglichkeit zur Reindarstellung bzw. die mangelnde Reproduzierbarkeit des Pyrolyseprozesses. Mößbauer-Messungen erscheinen als die erfolgversprechendste Methode, um weitere Erkenntnisse über das katalytische Zentrum zu gewinnen. Die durchgeführte Probenpräparation besitzt gegenüber früheren Arbeiten die Mößbauer-Spektroskopie anwandten den Vorteil, dass inaktive Nebenprodukte der Pyrolyse weitgehend entfernt werden. Die Katalysatoren scheinen daher bessere Voraussetzungen zur Identifizierung der katalytisch aktiven Struktur durch temperatur- oder magnetfeldabhängige Mößbauermessungen sowie in-situ Messungen zu bieten. Durch EXAFS-Messungen scheinen die Katalysatoren hingegen nach dem derzeitigen Kenntnisstand erschöpfend charakterisiert zu sein. EXAFS-Messungen bieten sich aber für den Vergleich von mit weiterentwickelten Verfahren präparierten Katalysatoren an.

