

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Struktur des katalytischen Zentrums von Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion im sauren Medium durchgeführt. Die derzeit technisch bedeutsamste anvisierte Nutzung ist ihr Einsatz in Niedertemperatur-Brennstoffzellen für mobile Anwendungen. Die Entwicklung der Brennstoffzelle gilt zur Zeit als aussichtsreiche Option zur umweltfreundlichen Energienutzung. Während in den vergangenen Jahren deutliche Fortschritte in der Entwicklung dieser Systeme erzielt wurden [CMW00, SZS01, GA02, AJ04], bestehen immer noch grundsätzliche Schwierigkeiten im Hinblick auf eine zukünftige Serienfertigung. U. a. besteht eine wesentliche Aufgabenstellung in der Kostenreduktion der verwendeten Katalysatormaterialien, für die bislang ausschließlich Edelmetalle eingesetzt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren werden durch thermische Behandlung von Übergangsmetall-Porphyrinen hergestellt und lassen eine deutlich kostengünstigere Produktion erwarten. Im folgenden wird eine kurze Zusammenfassung über aktuelle Perspektiven der Brennstoffzellentechnik gegeben. Daran schließt sich ein Überblick über das Thema der vorliegenden Arbeit an.

#### 1.1.1 Brennstoffzellensysteme

Die Endlichkeit fossiler Energieträger und die globale Umweltbelastung, die mit ihrer Nutzung verbunden ist, erfordern die Erforschung neuer Technologien zur schadstoffarmen und effizienten Erzeugung von Wärme, Strom und mechanischer Energie [ML03, TLF05].

Auf den Transportsektor entfällt ein großer Teil von Ressourcenverbrauch und Emissionen. In Deutschland werden etwa 20 % der Kohlendioxid-Emissionen durch den Verkehr verursacht. Allein die 43 Millionen PKW verbrauchen knapp 60 Millionen Tonnen Kraftstoff pro Jahr, weltweit existieren etwa 1,6 Milliarden Fahrzeuge. Der größte Teil des Kraftstoffbedarfs wird zur Zeit durch Erdöl gedeckt. Auch wenn eine Schätzung der vorhandenen Ölreserven

schwierig ist, geben die hierzu durchgeführten Studien zumindest einen Anhaltspunkt: danach beträgt die Summe bekannter und vermuteter Reserven etwa 136 Mrd. t Erdöl [CL98]. Annähernd die Hälfte der weltweiten Erdölvorräte ist damit bereits gefördert worden.

Die wesentlichen Vorteile der Niedertemperatur-Brennstoffzelle sind in diesem Zusammenhang ihre hohe Effizienz der Brennstoffwandlung und die geringen bis vernachlässigbaren lokalen Schadstoffemissionen während des Betriebs. In ihrem Funktionsprinzip unterscheiden sich Brennstoffzellen wesentlich von Verbrennungskraftanlagen. Bei Verbrennungskraftanlagen erfolgt die Umsetzung des Brennstoffes in drei Teilschritten:

- Chemische Energie des Brennstoffes in thermische Energie der Verbrennungsprodukte in einer Brennkammer,
- Thermische Energie in mechanische Energie in einer Turbine oder einem Zylinder,
- Mechanische Energie in elektrische Energie durch einen Generator.

Da mit jedem Umwandlungsschritt Energieverluste an die Umgebung verbunden sind, ist der praktisch erzielbare Wirkungsgrad relativ gering. Dazu trägt zum einen die irreversible Verbrennung in der Brennkammer bei, die hohe Exergieverluste zur Folge hat. Zum anderen ist der theoretische Wirkungsgrad der Umwandlung thermischer in mechanische Energie prinzipiell auf den Carnot-Wirkungsgrad beschränkt<sup>1</sup>.

Dagegen erfolgt die Umsetzung chemischer Energie in elektrische Energie bei Brennstoffzellen in einem Schritt und ist prinzipiell reversibel. Der theoretisch mögliche Wirkungsgrad ist daher deutlich höher. Praktisch realisiert wurden bisher Wirkungsgrade über 70 % [Cas98].

Nahezu alle großen Automobilhersteller widmen sich der Erprobung von Brennstoffzellensystemen in ihren Fahrzeugen. Aber auch für stationäre Anwendungen, wie z.B. für Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen und als Ersatz für Batterien in Laptops und ähnlichen Geräten, werden Systeme entwickelt (s. u. a. [HSEK98, Rep99]).

Die zum Betrieb der Brennstoffzelle notwendige chemische Energie lässt sich heutzutage am wirtschaftlichsten aus fossilen Energieträgern gewinnen. Damit fallen an zentraler Stelle immer noch erhebliche Mengen an Schadstoffen an. Allerdings wird durch eine erhöhte Effizienz der Brennstoffverbrauch insgesamt verringert. Zudem bietet der Einsatz von Brennstoffzellen langfristig die Möglichkeit, alternative Energieträger in die Energiewirtschaft zu integrieren. Z. B. könnte Wasserstoff mittels solarer Energie durch Elektrolyse von Wasser gewonnen werden. Auch die Umwandlung von Biomasse in Methanol ist möglich [NSK00].

---

<sup>1</sup>Carnot- Wirkungsgrad:  $\eta_C = 1 - \frac{T_U}{T_O}$ . Bei der Umwandlung thermischer Energie in elektrische Energie in einem thermodynamischen Kreisprozess muss grundsätzlich ein Teil der zugeführten Energie an die Umgebung als Verlustwärme abgegeben werden. Der Wirkungsgrad ist abhängig von Umgebungstemperatur  $T_U$  und Systemtemperatur  $T_O$  und stets kleiner als eins.

### 1.1.2 Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle und Gasdiffusionselektrode

Es existieren verschiedene Typen von Brennstoffzellen, die sich nach Art des Elektrolyten, des Temperaturbereichs und der Anforderungen von Katalysator, Membran und Elektrolyt an die Reaktanden klassifizieren lassen (s. Tab. 1.1). Für mobile Anwendungen ist insbesondere der Einsatz der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle geeignet. Diese erlaubt aufgrund ihrer niedrigen Betriebstemperatur einen schnellen Startvorgang und häufige Lastwechsel. Der Einsatz eines Membran-Elektrolyten hat im Vergleich zu flüssigen Elektrolyten zudem verfahrenstechnische Vorteile.

Als Brennstoffe lassen sich Wasserstoff oder Methanol einsetzen. Der Vorteil von Wasserstoff gegenüber Methanol besteht neben der vernachlässigbaren lokalen Schadstoffemission dabei vor allem im einfacheren Systemaufbau. Die Entwicklungsbemühungen der Automobilindustrie konzentrieren sich daher zur Zeit im wesentlichen auf Wasserstoff als Brennstoff. Nachteilig ist der hohe Energieaufwand durch die notwendige Kompression oder Verflüssigung des Wasserstoffs. Methanol hingegen erfordert einen vorgelagerten Reformierungsschritt und die Entfernung von Kohlenmonoxid unter etwa 20 ppm bei Einsatz von Platin-Katalysatoren um eine Vergiftung des Katalysators zu vermeiden. Methanol ließe sich aber als flüssiger Energieträger leichter in die existierende Infrastruktur integrieren.

Das zentrale Element der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA), an der die chemischen Reaktionen ablaufen (s. Abb. 1.1). Sie stellt einen wesentlichen Kostenfaktor im Rahmen der Entwicklung von serienfähigen Brennstoffzellensystemen dar. Neben den Kosten der Protonenaustauschermembran trägt dazu hauptsächlich der hohe Preis der verwendeten Elektrokatalysatoren bei. In technisch realisierten Systemen werden als Katalysatoren für Niedertemperatur-Brennstoffzellen zur Zeit ausschließlich Edelmetalle der PGM-Gruppe (Platin, Palladium, Rhodium) und Ruthenium eingesetzt. Die Metalle oder Metall-Legierungen werden in der Regel auf einem hochporösen Kohlenstoff geträgert. Hochtemperatur-Brennstoffzellen hingegen können aufgrund der bei diesen Bedingungen ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit entweder auf Katalysatoren verzichten oder erlauben den Einsatz deutlich kostengünstigerer Materialien.

Nachteilig an der Verwendung von Platin sind neben den hohen Materialkosten auch die geringen Rohstoffreserven. Durch erhöhten Bedarf im Zuge der Verbreitung von Brennstoffzellen mit Platin-Katalysatoren wurde eine Verzehnfachung der Nachfrage innerhalb von 25 Jahren abgeschätzt [TD02]. Andere Studien prognostizieren, dass die weltweiten Platin-Reserven nicht zur Ausrüstung aller bereits existierenden Fahrzeuge mit Brennstoffzellen ausreichen.

Weiterhin ist zu beachten, dass es in Folge von Korrosionsprozessen zur Freisetzung geringer Platinmengen in die Umgebung kommen kann. Da Platinpartikel unspezifisch eine Vielzahl

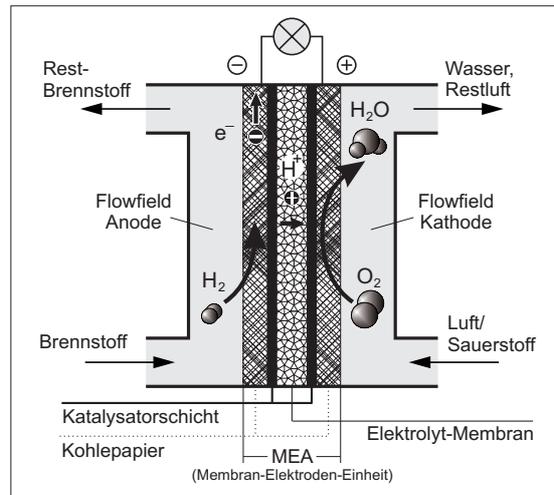


Abbildung 1.1: Prinzipschema der Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEM)

biochemischer Prozesse katalysieren, besteht dabei grundsätzlich die Gefahr einer Umweltbelastung. Im Rahmen von Untersuchungen zu Abgaskatalysatoren wurde die Bioverfügbarkeit des aus diesen Systemen freigesetzten Platins allerdings als gering eingeschätzt [ZSA<sup>+</sup>97].

Platinkatalysatoren sind zur Zeit die elektrochemisch aktivsten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Daneben besitzen sie eine gute, aber noch nicht ausreichende Langzeitstabilität. Ursache hierfür ist die Aggregation von Platinpartikeln während des Betriebs, die mit einem Abfall der Systemleistung verbunden ist. Grundsätzlich von Nachteil für den Einsatz von Platin als Oxidations-Katalysator ist die hohe Überspannung für die Sauerstoffreduktion (0,3-0,4 V bei 1 mA/cm<sup>2</sup>). In Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFCs) kommt es aufgrund eines Methanolübertritts durch die Polymerelektrolytmembran zur Kathode zusätzlich zu einem Abfall der Redox-Spannung aufgrund der Ausbildung von Mischpotenzialen.

Als Alternative zu Edelmetallkatalysatoren kommen Übergangsmetall-Katalysatoren mit Elementen aus der vierten Periode – insbesondere Eisen und Cobalt – in Betracht. Im Allgemeinen oxidieren diese Metalle aufgrund ihres unedlen Charakters bei Kontakt mit Sauerstoff, so dass keine katalytische Wirkung im sauren Elektrolyten erzielt werden kann. Liegen diese Elemente hingegen als Zentren von organischen Chelat-Verbindungen vor, kommt es nicht zu einer irreversiblen Aufoxidation. Dies ist die Grundlage für ihre katalytische Wirkung. Im Zuge der Arbeiten zur Sauerstoffreduktion an Chelat-Komplexen wurde gezeigt, dass durch thermische Behandlung die Aktivität und Stabilität der Materialien gesteigert werden kann (s. Kap. 4.1). Die von verschiedenen Autoren hierbei erzielten Stromdichten liegen dennoch erheblich unter denen von Platinkatalysatoren.

Den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren liegt ein neu entwickeltes Präparationsverfahren zugrunde. Hierdurch werden in RDE-Messungen Stromdichten ver-

Tabelle 1.1: Klassifizierung von Brennstoffzellen

Typ	Elektrolyt	Brennstoff; Oxidator	T	$\eta$	Anwendun- gen	Entwick- lungsstand
<b>Alkalische BZ (AFC)</b>	Kalilauge (30 % KOH)	hochreiner Wasserstoff; hochreiner Sauerstoff	80 °C	60- 70 %	Raumfahrt, Militär	kommerziell verfügbar
<b>Membran-BZ (PEMFC/ PEFC)</b>	Protonen- leitende Membran	Wasserstoff; Sauerstoff, Luft	80 °C	50- 68 %	Elektroantriebe, Batterieer- satz, BHKW	erste Ver- suchsanlagen
<b>Direkt- Methanol-BZ (DMFC)</b>	Protonen- leitende Membran	Methanol; Luft	80- 130 °C	20- 30 %	Elektro- antriebe	erste Ver- suchsanlagen
<b>Phosphor- saure-BZ (PAFC)</b>	konz. Phos- phorsäure (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Wasserstoff, Erdgas; Luft	200 °C	55 %	BHKW	kommerziell verfügbar
<b>Karbonat- schmelzen-BZ (MCFC)</b>	Alkalikarbonat- schmelze (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Wasserstoff, Erdgas, Bio- gas, Kohle- gas; Luft	650 °C	65 %	BHKW	erste Ver- suchsanlagen
<b>Oxid- Keramische BZ (SOFC)</b>	Yttriumstab- ilisiertes Zirkondioxid (ZrO <sub>2</sub> /YO <sub>3</sub> )	Wasserstoff, Erdgas, Bio- gas, Kohle- gas; Luft	800- 1000 °C	60- 65 %	BHKW	erste Ver- suchsanlagen

gleichbar mit Platin erreicht. Die Katalysatoren wurden dabei ausschließlich für die kathodische Sauerstoffreduktion im sauren Medium entwickelt, da die anodische Oxidation von Wasserstoff an Platin aufgrund ihrer geringen Überspannung kaum zu übertreffen ist. Der Vorteil der Porphyrin-basierten Katalysatoren gegenüber Platin liegt zum einen in der wesentlich größeren Verfügbarkeit der Rohstoffe für ihre Herstellung gegenüber dem Edelmetall. Weiterhin zeigen eigene und fremde Messungen (vgl. [BTS98]) eine fehlende Affinität des katalytischen Zentrums zu Methanol und Kohlenmonoxid, so dass in DMFCs keine Depolarisation stattfindet.

### 1.1.3 Elektrokatalysatoren

Katalysatoren verändern die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, ohne selbst verbraucht zu werden. Ihre Wirkung liegt in der Reduzierung der Aktivierungsenergie der Reaktion, indem diese über einen anderen Reaktionsmechanismus geführt wird. Eine Ursache der Aktivierungsenergie ist die Abstoßung der negativ geladenen Elektronenhüllen bei Annäherung der Reaktanden. Weiterhin müssen während der Reaktion chemische Bindungen gedehnt und gebrochen werden. Der hierbei entstehende aktivierte Komplex liegt energetisch höher als

die Edukte. Durch einen Katalysator verläuft die Reaktion über einen aktivierten Komplex niedrigerer Energie.

Ein wesentliches Merkmal der Elektrokatalysatoren ist die Tatsache, dass sie elektrische Ladungen transportieren müssen. Sie sind daher immer Teil der Elektrode und müssen Elektronenleitung aufweisen. Die chemische Reaktion kann nur an einer Drei-Phasengrenzfläche ablaufen, an der elektrisch kontaktierter Katalysator, Ionenleiter und Eduktphase zusammentreffen. Neben der Temperatur wie bei anderen katalysierten Systemen beeinflusst das Elektrodenpotenzial in entscheidender Weise die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion.

Industriell werden am zahlreichsten heterogene Katalysatoren verwendet, während eine deutlich geringere Zahl industrieller Verfahren auf Elektrokatalysatoren basieren. Zu letzteren Verfahren gehören aber bspw. die technisch bedeutsame Herstellung von Chlor und Natronlauge mit Rutheniumoxid.

Die Klassifikation von Katalysatoren kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen:

- Aggregatzustand der beteiligten Phasen (homogene/heterogene Katalyse),
- Chemische Natur des Katalysators (anorganisch, organisch, etc.),
- Art der katalysierten Reaktion (Redoxreaktion, Säure-Base-Reaktion, etc.).

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ist die zwischen räumlich großvolumigen (Bulk)-Katalysatoren und molekularen Katalysatoren. Erstere stellen bspw. Metallpartikel (z. B. Platin) oder Oxide dar. Die Reaktion findet hier nur an einem Bruchteil der Gesamtoberfläche des Katalysators statt [Sch98, GRB<sup>+</sup>01]. Verantwortlich für die katalytische Aktivität sind dabei Defekte in der Gitterstruktur wie z. B. Abbruchkanten und Dotierung mit Fremdatomen der kristallinen Katalysatorpartikel [Sch03]. Die Identifizierung des katalytischen Zentrums ist hierbei aufgrund der geringen Konzentration an aktiven Zentren im Vergleich zum inaktiven Material ausgesprochen schwierig. Bei molekularen Katalysatoren ist die Identifizierung des aktiven Zentrums hingegen einfacher. Dies liegt u. a. an der besseren Modellierbarkeit der Molekülstruktur [Sch98].

## 1.2 Pionierarbeiten zu pyrolysierten Übergangsmetall-Chelaten

Porphyrine<sup>2</sup> bilden eine Klasse makrozyklischer Komplexe. Sie bestehen aus vier Pyrrol-Ringen, die über Methin-Brücken (CH) zu einem Makrozyklus verbunden sind. In ihrem Zentrum können verschiedene Metall-Ionen komplex gebunden werden.

---

<sup>2</sup>Die Begriffe Porphyrin und Porphin sind äquivalent. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff Porphyrin verwendet.

Eine Reihe von Porphyrinen spielen für den Stoffwechsel pflanzlicher und tierischer Organismen eine wesentliche Rolle. Von lebenden Organismen werden z. B. die Eisenporphyrine Hämoglobin, Myoglobin sowie einige Cytochrome und die Enzyme Peroxidase und Catalase gebildet. Die Chlorophylle *c* und *e* haben ebenfalls ein Porphyrin-Grundgerüst.

Die Entdeckung der katalytischen Aktivität von Übergangsmetall-Makrozyklen (Porphyrine und Phthalocyanine) für die Sauerstoffreduktion erfolgte durch Jasinski in den 1960er-Jahren [Jas64, Jas65]. Von Jahnke [JSZ76] wurde erstmals gezeigt, dass sich Aktivität und Stabilität der Katalysatoren durch eine thermische Behandlung unter Inertgas deutlich steigern lassen. Eine weitere Verbesserung lässt sich durch die Trägerung auf hochporösen Kohlenstoffen erreichen, da hierdurch die elektrochemisch aktive Oberfläche erhöht wird. In der Folge wurde eine Vielzahl von auf Kohlenstoffen geträgerten Porphyrin-basierten Katalysatoren untersucht. Ziel dieser Arbeiten war einerseits die Ermittlung der am besten geeigneten Metallionen und Porphyrin-Liganden sowie andererseits die Aufklärung des katalytisch aktiven Zentrums (s. Kap. 4.1 und Tab. 4.1). Im Zuge der Arbeiten wurde festgestellt, dass auch bei der Synthese mit Übergangsmetallen, die nicht in Form von Chelat-Komplexen vorgelegt werden, katalytisch aktive Stoffe entstehen, die möglicherweise ein vergleichbares katalytisches Zentrum aufweisen.

### 1.3 Zielsetzung der Arbeit

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der strukturellen Charakterisierung der katalytischen Zentren von Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion, die nach einem neuartigen Syntheseverfahren hergestellt werden. Dieses Verfahren wurde am Hahn-Meitner-Institut Berlin im Hinblick auf eine optimierte Einbettung des aktiven Zentrums in den leitenden Kohlenstoffträger entwickelt [HDS<sup>+</sup>03, BHH<sup>+</sup>04]. Als Ausgangsmaterialien werden Übergangsmetallporphyrine mit Eisen- und Cobalt-Zentralatom eingesetzt. Eine Beschreibung des Präparationsverfahrens befindet sich in Kap. 3.1.

Eine wesentliche Aufgabe in der Katalysatorsynthese besteht in der Erzeugung hoher Reaktionsoberflächen. Bei der einfachen Pyrolyse der Chelat-Makrozyklen kommt es infolge der Polymerisation des Kohlenstoffs zur Ausbildung kompakter Partikel mit Glaskohlenstoffartiger Morphologie, die aufgrund ihrer geringen Oberfläche nur eine niedrige katalytische Aktivität zeigen. Bislang übliche Verfahren beinhalten daher die Adsorption des Porphyrin-Precursors auf einem hochporösen Kohlenstoffträger wie z. B. Carbon Black. Die erzielten katalytischen Aktivitäten liegen dabei wesentlich höher, erreichen aber in der Regel nicht die Größenordnung von Platin.

Der wesentliche Unterschied des im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Verfahrens zu den

bisherigen Ansätzen besteht im Verzicht auf die Zugabe eines Kohlenstoffträgers vor der thermischen Behandlung. Vielmehr wird durch die Zugabe eines Aufschäumers eine poröse Kohlenstoffmatrix während der Reaktion in-situ erzeugt. Als Aufschäumer werden Metalloxalate eingesetzt, die während der Pyrolyse Kohlenmonoxid und Kohlendioxid freisetzen und so zur Vergrößerung des Porenvolumens beitragen [Her02]. Eine Schwierigkeit bei diesem Verfahren besteht in der Bildung katalytisch inaktiver Phasen aus den Metallen und ihrer Verbindungen im gewonnenen Katalysatormaterial. Aufgrund einer damit verbundenen Versiegelung von Poren ergibt sich eine verringerte elektrokatalytisch aktive Oberfläche. Auch andere Arbeiten auf dem Gebiet ähnlicher Materialsysteme beschreiben die Bildung derartiger Phasen in Folge eines teilweisen oder kompletten Zerfalls der Porphyrin-Precursoren (s. Kap. 4.1). Bei der Synthese mit Metalloxalaten ist demgegenüber ein noch wesentlich höherer Anteil inaktiver Phasen festzustellen, entsprechend der zusätzlich freigesetzten Metalle des Oxalats. Es wurde festgestellt, dass durch einen der Pyrolyse angeschlossenen Ätzvorgang in Säure ein großer Teil dieser Phasen entfernt werden kann mit einer damit verbundenen erhöhten katalytischen Aktivität.

Eine weitere Steigerung der Aktivität der Materialien ist durch Modifikationen des Präparationsverfahrens möglich. U. a. wurden verschiedene Porphyrine und Oxalate als Vorläufersubstanzen auf ihre Eignung getestet [Her02]. Dabei wurde für einige Precursor-Systeme eine Erhöhung der elektrochemischen Aktivität als Folge der Zugabe von Schwefel während des Pyrolyseprozesses beobachtet. Motiviert wurde die Zugabe von Schwefel durch die bekannte Existenz von Eisen-Schwefel-Clustern wie  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  in der Hydrogenase des Bakteriums *Clostridium pasteurianum*, die hier ebenfalls elektrochemische Prozesse katalysieren. Auch ist bekannt, dass Eisen-Schwefel-Bindungen zu einer Stabilisierung des Fe(II)-Ions im Hämoprotein Cytochrom *c* führen [RCP99]. Es wurde daher erwartet, dass durch Schwefelzugabe eine günstigere Struktur des katalytischen Zentrums entstehen könnte.

Als ein weiteres Resultat dieser Arbeiten zeigte sich eine Erhöhung der Aktivität durch die Vermeidung des Kontakts mit Luftsauerstoff vor dem Ätzprozess. Die in RDE-Messungen erzielten Stromdichten dieser Katalysatoren sind vergleichbar mit Platin.

Zusammengefasst sind die wesentlichen Merkmale der in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren:

- Erzeugung einer hochporösen Kohle in einem in-situ Prozess anstelle des Einsatzes eines vorgefertigten kommerziellen Kohlenstoffträgers,
- Zugabe von Schwefel während des Pyrolyseprozesses,
- Säureätzung des Katalysators nach der Pyrolyse,

- Ausschluss des Kontakts mit Sauerstoff vor dem Ätzprozess.

Zur gezielten weiteren Verbesserung der elektrokatalytischen Eigenschaften des Materialsystems ist es von hohem Interesse, Informationen über die Struktur des katalytischen Zentrums oder der Zentren zu gewinnen. Über die Stoffklasse pyrolysierter Makrozyklen existieren umfangreiche Untersuchungen verschiedener Forschungsgruppen. In Kap. 4.1 wird eine Zusammenfassung der möglichen Strukturen gegeben, die für das Materialsystem pyrolysierter Makrozyklen bislang diskutiert wurden. Während die Mehrheit der Autoren davon ausgeht, dass sich auch bei Variation der Präparationsbedingungen stets vergleichbare katalytische Zentren bilden, besteht keine allgemein anerkannte Erklärung über deren Natur.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht daher in der Einordnung des neuartigen Katalysatormaterials gegenüber den bislang diskutierten Modellen für das katalytische Zentrum. Dabei sind u. a. folgende Fragen zu klären:

- Sind Phasen oder molekulare Zentren für die katalytische Aktivität verantwortlich?
- Führt die Oxalatpräparation zu einem veränderten katalytischen Zentrum oder findet ausschließlich eine Verbesserung der Morphologie statt?
- Welche Rolle übernimmt der Schwefel bei der Bildung der Zentren?

Die nachfolgend dargestellte Analyse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erbrachte keine Hinweise auf eine Koordination von Schwefel am katalytischen Zentrum. Eine wesentliche Rolle nimmt Schwefel aber bei der Entfernung katalytisch inaktiver Eisenphasen im Ätzprozess ein.

Es hat sich im Laufe der Arbeit herausgestellt, dass der hier verfolgte Syntheseprozess eine weitgehende Entfernung der inaktiven Metallspezies ermöglicht. Dies ermöglicht eine wesentlich bessere Beschreibung der katalytisch aktiven Komponente, da bei Vorliegen eines hohen Anteils an Fremdphasen die angewendeten physikalisch-chemischen Messmethoden eine Identifizierung der aktiven Komponente nur erschwert oder überhaupt nicht zulassen. Es wird auf der Basis dieser Erkenntnis daher davon ausgegangen, dass ein großer Teil der bislang aufgestellten Modelle durch eine fehlerhafte Interpretation der Messergebnisse aufgrund des Vorliegens inaktiver Komponenten zustande gekommen ist.

Als Resultat der im folgenden beschriebenen analytischen Untersuchungen sei vorweggenommen, dass die katalytische Aktivität mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Erhalt der Me-N<sub>4</sub>-Kerne der Ausgangssubstanzen zuzuschreiben ist, sich jedoch durch eine veränderte Matrix die elektronische Struktur fundamental unterscheidet.

Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen zur Eignung von Thermographie-Messungen als Screening-Verfahren zur Bestimmung der Aktivität von Kata-

lysatoren im Rahmen kombinatorischer Katalysatorforschung untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in Kapitel 5 dargestellt.