

Kapitel 3

Präparation und Analytik

3.1 Katalysatorpräparation durch Pyrolyse von Chelaten

3.1.1 Präparationsvorschrift

Die Präparation der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektrokatalysatoren orientiert sich an der Vorschrift von Hilgendorff [HDS⁺03]. 0,65 g CoTMPP (bzw. 0,68 g FeTMPPCl) werden mit 3,35 g Eisenoxalat (bzw. 3,41 g Cobaltoxalat) gemörsert. Für die Standardpräparation werden zusätzlich 0,20 g Schwefel zugegeben. Die Mischung wird unter strömendem Inertgas (Stickstoff oder Argon) in einem Quarzglasrohr im Durchflussofen folgendem Temperaturprogramm unterworfen: Aufheizen mit 450 °C/h auf 450 °C, Belassen für 90 min, dann Aufheizen mit 450 °C/h auf 750 °C, Halten der Temperatur für 60 min. Nach Ende dieser Heizphase wird der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt und die Mischung unter Inertgasstrom in 200 ml 1-molare Salzsäure überführt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird entweder für 30 min bei Raumtemperatur oder für 15 min bei Siedetemperatur gerührt. Nach Abkühlen wird das entstandene Pulver über einem Acetatfilter mit deionisiertem Wasser gespült bis das Filtrat neutral ist. Das Pulver wird abschließend im Exsiccator getrocknet¹.

3.1.2 Porphyrine

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Porphyrine zur Herstellung des Katalysatormaterials verwendet². Als Cobalt-Porphyrin wurde 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-porphyrin-Co(II) (CoTMPP³) von Acros Organics eingesetzt (s. Abb. 3.1). Als Eisenporphyrin wurde 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-porphyrin-Fe(III) chlorid (FeTMPPCl) von Porphyrin Systems verwendet (s. Abb. 3.2).

¹Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Kurzbezeichnung der aus unterschiedlichen Precursoren synthetisierten Katalysatoren verwendet. Die Bezeichnung FeTMPPCl/CoC₂O₄/S bezeichnet dabei bspw. einen aus FeTMPPCl, Cobaltoxalat und Schwefel mit den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen hergestellten und

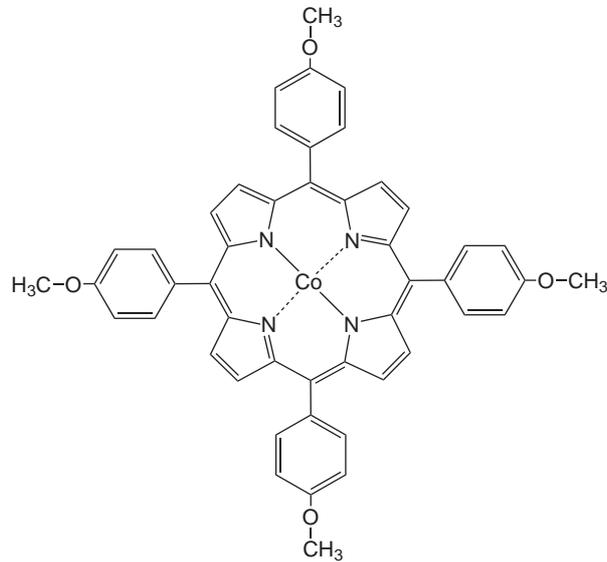


Abbildung 3.1: Strukturformel von 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II),
Summenformel $C_{48}H_{36}CoN_4O_4$

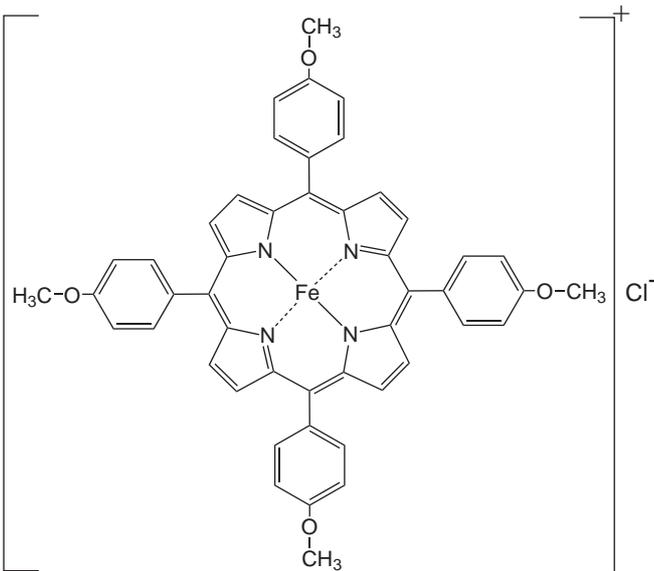


Abbildung 3.2: Strukturformel von 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin-
Fe(III) chlorid, Summenformel: $C_{48}H_{36}ClFeN_4O_4$

3.1.3 Strukturbilder der Precursoren

Zur Veranschaulichung der weiter unten diskutierten theoretischen Berechnungen der XAFS-Spektren werden im folgenden die Molekülstrukturen der Porphyrine vorgestellt.

Für den verwendeten Precursor 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II) (CoTMPP) konnten keine kristallographischen Parameter für eine Raumstruktur gefunden werden. Abb. 3.3 zeigt daher die Struktur von 5,10,15,20-Tetrakis-(2-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II). Es kann aber angenommen werden, dass die unterschiedliche Position der Methoxy-Liganden für die Berechnung der XAFS-Spektren nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Atompositionen zur Strukturdarstellung mit dem Programm Powdercell [Rec96] wurden [XJLX97] entnommen. Die Struktur einer Moleküleinheit ist in drei Blickrichtungen dargestellt. Aus den Abbildungen 3.3a und 3.3b ist zu entnehmen, dass die Methoxyphenyl-Gruppen nahezu senkrecht zur Ebene des Chelatrings stehen.

Auch vom eingesetzten Eisenporphyrin 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin-Fe(III) chlorid (FeTMPPCl) existieren keine Einkristallstrukturdaten. Es wurde daher auf die Struktur von 5,10,15,20-tetraphenyl-porphyrin-Fe(III) chlorid zurückgegriffen [SF89]. Abb. 3.4b zeigt, dass im Gegensatz zum CoTMPP das Eisen-Zentralion durch den Liganden Chlor aus der Ebene des aromatischen Ringes herausgezogen wird. Dies kann mit einer Abstoßung des negativ geladenen Chlorid-Ions durch den mesomeren Kohlenstoffring erklärt werden.

3.2 Analytische Techniken

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren wurden in früheren und laufenden Arbeiten umfangreich morphologisch charakterisiert [Her02, BHH⁺04, Her05]. Da Erkenntnisse aus diesen Arbeiten auch relevant für die Untersuchungen zur Struktur des katalytischen Zentrums sind, werden im folgenden repräsentative Ergebnisse dieser Messungen zusammengefasst.

3.2.1 Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Vorgänge während des Pyrolyseprozesses wurden durch DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry, Wärmestromkalorimetrie) und durch die Kombination von Thermogravimetrie (TG) gekoppelt mit Massenspektroskopie (MS) analysiert [BHH⁺04]. Die TG-Untersuchungen wurden an einem NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer STA 409C im Argonstrom (250 ml/min) bei einer Aufheizrate von 10 K/min unter Argonfluss durchgeführt.

geätzten Katalysator.

²Zur Präparation der Porphyrine s. [KWV88].

³Zur Nomenklatur der Porphyrine s. [Mos88].

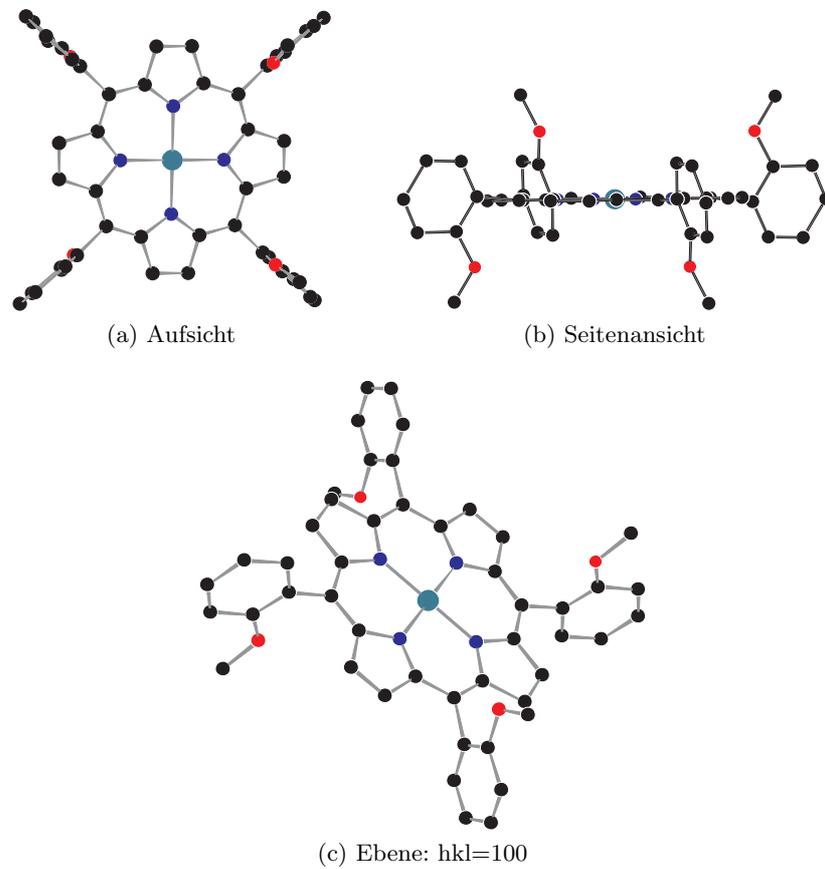


Abbildung 3.3: Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakis-(2-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II) (CoTMPP)

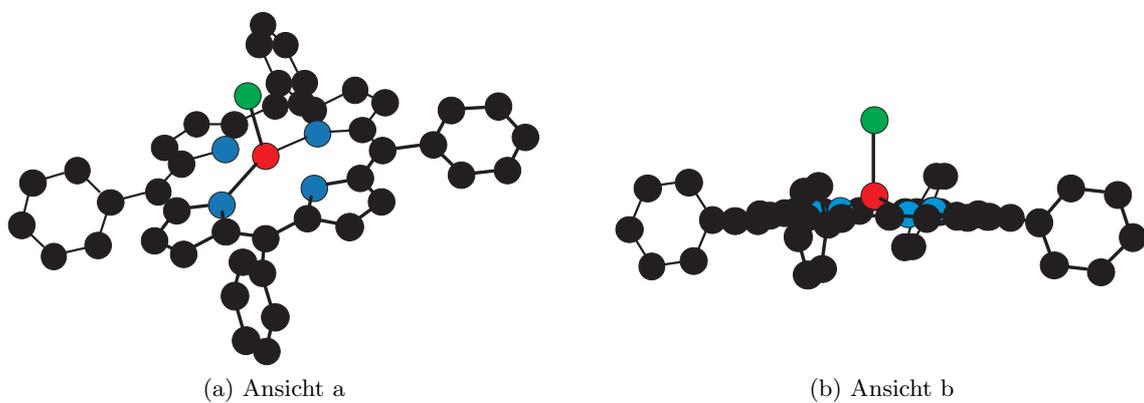


Abbildung 3.4: Darstellung von 5,10,15,20-tetraphenyl-porphyrin-Fe(III) chlorid (FeTPPCl)

In Abb. 3.5 sind die thermogravimetrischen (TG) Kurven von CoTMPP, Eisenoxalat und der Mischung beider Substanzen dargestellt. Im oberen Teil ist ein Teil der zur TG-Kurve der Mischung gehörenden Massenpeaks aufgetragen. Massen 18 und 44 entsprechen Kristallwasser bzw. Kohlendioxid aus dem thermischen Zerfall des Eisenoxalats und Masse 78 der Abgabe von Benzol (C_6H_6) während des Pyrolyseprozesses des CoTMPP. Die Messungen zeigen, dass bei Eisenoxalat ab $160^\circ C$ eine Abgabe von Kristallwasser stattfindet. Ab $350^\circ C$ beginnt dann die Zersetzung von FeC_2O_4 in CO , CO_2 und FeO .

Das reine CoTMPP schmilzt bei $400^\circ C$ gefolgt von zwei Abbaustufen bei $400^\circ C$ und $700^\circ C$. Der Nachweis von Benzol-Gruppen mit einem Peakmaximum bei $470^\circ C$ zeigt den Verlust der Liganden des Makrozyklus CoTMPP an, wie durch andere Arbeiten bestätigt wird [VBK81b]. Auf Black Pearls adsorbiertes CoTMPP zeigt nach Pyrolyse um $400^\circ C$ bereits eine nennenswerte katalytische Aktivität. Es wird daher davon ausgegangen, dass bei dieser Temperatur die Bildung des katalytisch aktiven Materials beginnt, die mit einer Polymerisation der Chelat-Moleküle einhergeht.

In Verbindung mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen (s. Kap. 3.2.2) wurde geschlossen, dass das Porphyrin nach dem Schmelzen die Oxalatpartikel umfließt. Während der Pyrolyse findet unter Abgabe der Methoxyphenylgruppen und Teilen des aromatischen Ringes eine Polymerisation der Porphyrine statt. Die Freisetzung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei der Zersetzung des Oxalats bewirkt ein Aufschäumen des entstehenden Polymers. Weiterhin bilden sich in Folge der Gasfreisetzung Poren in den Oxalatpartikeln, in die das Polymer hineinfließt. Aufgrund der reduzierenden Bedingungen liegt der größte Teil des freigesetzten Metalls nach der Pyrolyse in metallischer Form vor. Eine annähernd gleiche Zersetzungstemperatur der Ausgangsstoffe ist Voraussetzung für die Ausbildung des Katalysators, da Zersetzung des Oxalats und Polymerisation des Porphyrins gekoppelt stattfinden müssen [Her02].

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen können Erkenntnisse über die Morphologie der pulverförmigen Katalysatoren gewonnen werden. Durch Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) lässt sich zusätzlich die örtliche Verteilung der Elementzusammensetzung bestimmen. Abb. 3.6 zeigt die REM-Aufnahme eines nach Standardverfahren präparierten CoTMPP/ FeC_2O_4 /S-Katalysators. Nach der Pyrolyse liegen prismatische Partikel mit einer Größenverteilung von $2 - 10 \mu m$ vor, die im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehen. Es zeigt sich dabei eine Übereinstimmung von Größe und Form dieser Partikel mit denen des eingesetzten Oxalats. Daraus wird erkennbar, dass eine durch Pyrolyse des Oxalats entstehende Matrix als Träger des Katalysators dient. In Abbildungen 3.7a und 3.7b wird

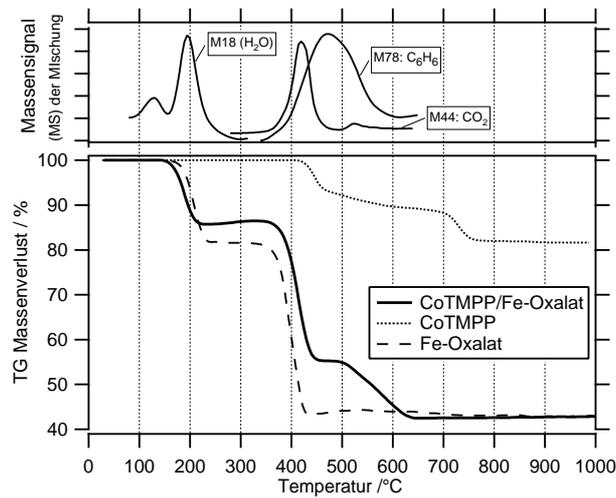


Abbildung 3.5: Thermogravimetrische Kurven von CoTMPP, Eisenoxalat und der Mischung beider Substanzen sowie Massenspektroskopie-Kurven der Mischung [BHH⁺04]

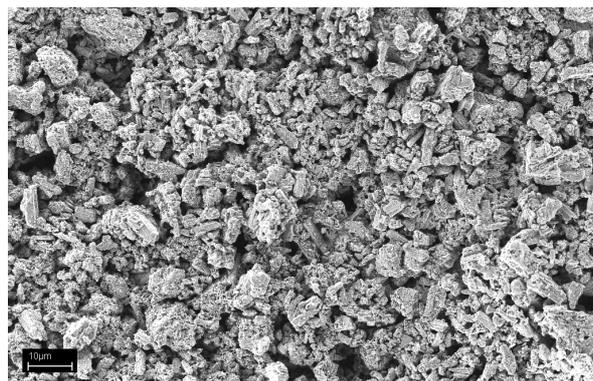
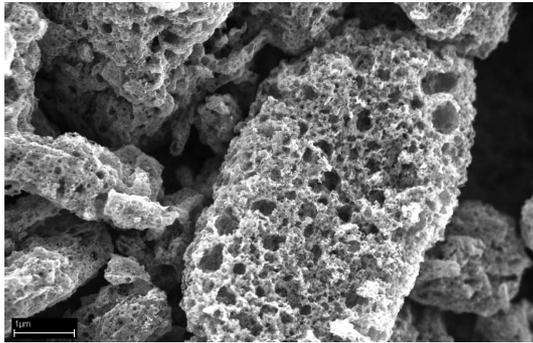
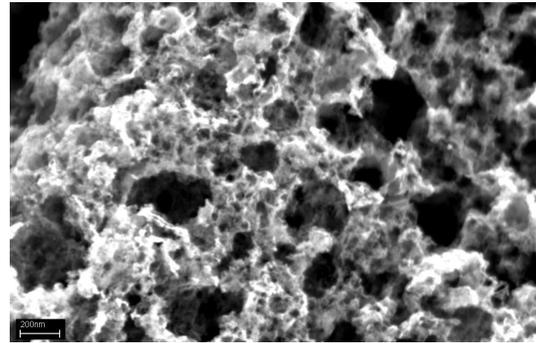


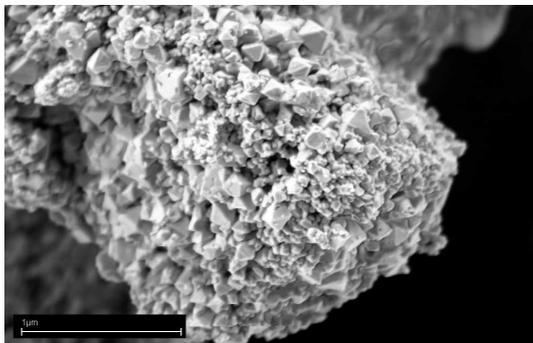
Abbildung 3.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines CoTMPP/FeC₂O₄/S-Katalysators, präpariert nach Standardverfahren (Balken 10 μm) [Her02]



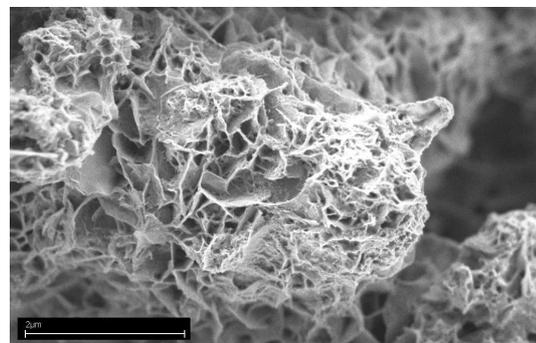
(a) CoTMPP/FeC₂O₄/S, mit HCl-Behandlung, Ausschnitt 1 (Balken 1 µm)



(b) CoTMPP/FeC₂O₄/S, mit HCl-Behandlung, Ausschnitt 2 (Balken 0,2 µm)



(c) CoTMPP/FeC₂O₄/S, ohne HCl-Behandlung (1) (Balken 1 µm)

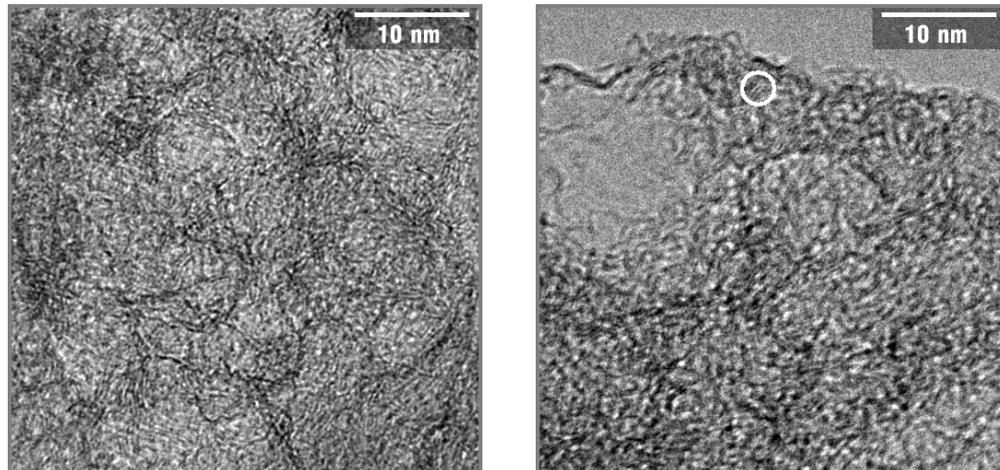


(d) CoTMPP/FeC₂O₄/S, ohne HCl-Behandlung (2) (Balken 2 µm)

Abbildung 3.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen thermisch behandelter CoTMPP/FeC₂O₄/S-Katalysatoren [Her02]

die hohe Porosität des geätzten Katalysatormaterials erkennbar. Die Aufnahmen an einer ungeätzten Probe (Abb. 3.7c und 3.7d) zeigen das Vorliegen von festen Zersetzungsprodukten der Pyrolyse, die von den beim Zerfall der Precursoren freigesetzten Metallen gebildet werden. Die abgebildeten Strukturen sind charakteristisch für zwei verschiedene Eisenoxidphasen (fächerförmige Struktur des Hämatits, Oktaeder des Maghemits). Anhand dieser Aufnahmen lässt sich der positive Effekt der Säurebehandlung auf die Entfernung dieser Fremdphasen zurückführen, die in den ungeätzten Proben zu einer Versiegelung der Poren führt.

Aus weiteren REM-Untersuchungen (nicht abgebildet) wird ersichtlich, dass die während der thermischen Behandlung entstehenden metallischen und oxidischen Partikel eine Struktur bilden, die als Gerüst für die entstehenden Kohlenstoff-Polymere dient. Das bedeutet, dass nicht ausschließlich die Gasentwicklung im Zuge des Zerfalls der Oxalate zu einer Porenbildung führt. Vielmehr verbleiben nach der Säureätzung die ursprünglichen kristallinen Phasen als poröse Zwischenräume (Mesoporen).



(a) Die abgebildeten Strukturen werden von Poren hervorgerufen

(b) Die Markierung zeigt geordnete Graphenschichten, die ein graphitähnliches Gitter bilden

Abbildung 3.8: TEM-Aufnahme von $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$, geätzt [Her05]

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM)

Anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich Informationen über die Struktur der Kohlenstoffmatrix gewinnen. Die Abbildungen 3.8a und 3.8b zeigen TEM-Aufnahmen eines pyrolysierten und geätzten $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$ -Katalysators. Die Strukturen in Abb. 3.8a lassen sich als längliche Poren deuten. Die in Abb. 3.8b sichtbaren runden Strukturen mit parallelen Netzebenen werden als Graphitanteile im amorphen Kohlenstoffgerüst gedeutet. Aus XRD-Messungen lässt sich schließen, dass der überwiegende Teil des Kohlenstoffs röntgen-amorph ist und nur ein geringer Teil in Graphitstruktur mit einer Teilchengröße < 2 nm vorliegt.

In einigen Proben sind von Graphenschichten umhüllte Metallpartikel sichtbar, die auch in geätzten Katalysatoren auftreten (Abb. 3.9). Die Bildung dieser Partikel wurde auch von anderen Autoren beschrieben. Durch die Umhüllung mit Graphenschichten sind diese Teilchen vor einem Säureangriff geschützt. Von einigen Autoren wurde diesen Partikeln eine katalytische Aktivität zugeschrieben (s. Kap. 4.1.3). In den hier untersuchten Katalysatoren treten sie aber nur in wenigen Proben auf. Zumindest für die hier untersuchten Katalysatoren kann die katalytische Aktivität daher nicht diesen Phasen zugeordnet werden.

3.2.4 Röntgendiffraktometrie

Durch Röntgendiffraktometrie (XRD) lassen sich Informationen über die Kristallstrukturen in den untersuchten Proben gewinnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden XRD-Messungen durchgeführt, um kristalline Phasen im Katalysatormaterial zu detektieren.

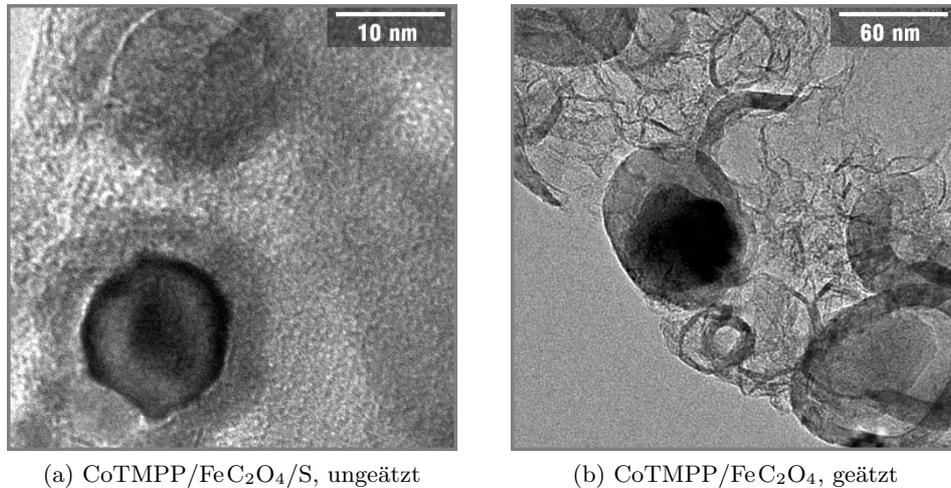


Abbildung 3.9: TEM-Aufnahme von Katalysatoren: Nachweis von mit Graphenschichten umhüllten metallischen Partikeln [Her05]

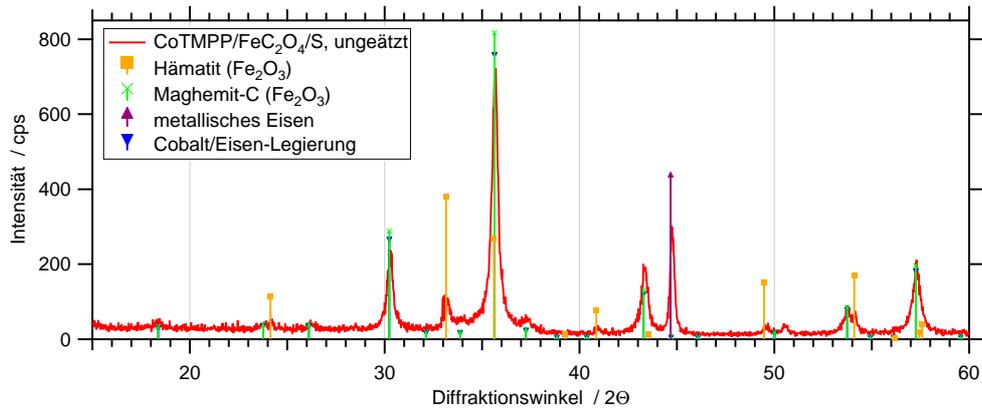
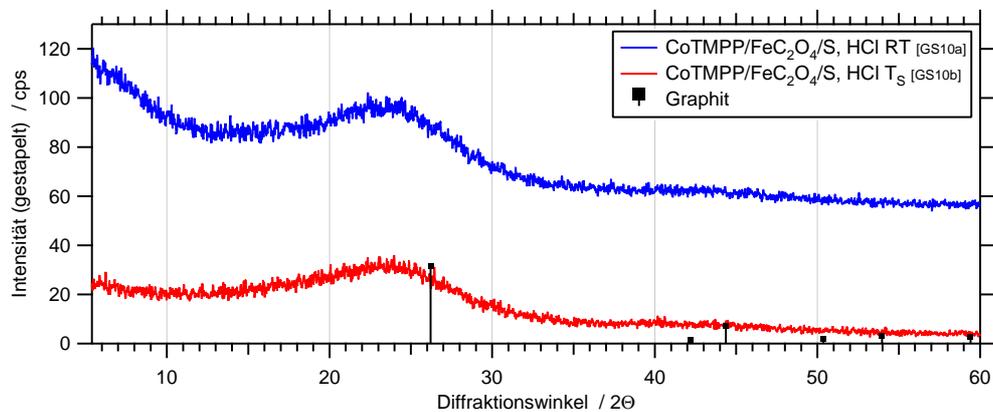
In der Röntgendiffraktometrie wird die Intensität und Richtung der an Atomen einer kristallinen Probe gebeugten Röntgenstrahlung gemessen. Abhängig von der Orientierung der kristallinen Probe zum Primärstrahl findet entsprechend des Bragg'schen Gesetzes eine positive (Beugungsmaxima) oder negative (Beugungsminima) Interferenz statt. Die erhaltenen Diffraktionsmuster sind abhängig von der Kristallstruktur und so für jede kristalline Phase charakteristisch. Durch Vergleich der Diffraktogramme unbekannter Proben mit kristallographischen Datenbanken (z. B. der Datenbank des Joint Committee on Powder Diffraction Standards) lassen sich daher kristalline Phasen eindeutig zuweisen. In amorphen Substanzen, die die Bragg-Bedingung nicht erfüllen, oder Substanzen mit Kristalliten kleiner als 2 nm sind keine Reflexe zu beobachten.

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Siemens D500/5000 Diffraktometer mit $\theta-2\theta$ -Kopplung aufgenommen.

Abb. 3.10 zeigt das Diffraktogramm eines ungeätzten Katalysators, der durch Pyrolyse von CoTMPP, Eisenoxalat und Schwefel hergestellt wurde. Die Auswertung zeigt das Vorliegen der Eisenoxide Hämatit und Maghemit, metallischen Eisens und einer Eisen-Cobalt-Legierung an.

Das Diffraktogramm eines geätzten Katalysators (Abb. 3.11) zeigt demgegenüber keine kristallinen Verbindungen der Metalle. Die XRD-Messungen bestätigen damit die auch durch REM-Aufnahmen gemachte Beobachtung, dass die durch den Zerfall der Precursoren freigesetzten Metalle nach der Pyrolyse teilweise in oxidischen, sulfidischen und metallischen Phasen vorliegen, welche durch den Ätzprozess entfernt werden können.

Die bei kleinen Diffraktionswinkeln (ca. $< 10^\circ$) gemessenen Intensitäten sind Effekte

Abbildung 3.10: Diffraktogramm von CoTMPP/FeC₂O₄/S, ungeätzt [Her02]Abbildung 3.11: Diffraktogramm von CoTMPP/FeC₂O₄/S, geätzt bei Raum- bzw. Siedetemperatur

der Kleinwinkelstreuung. Die zwischen $15 < 2\theta < 30$ auftretende breite Struktur lässt sich kohärent streuenden Anteilen graphitischen Kohlenstoffs zuweisen. Aus der Halbwertsbreite dieses Peaks lässt sich auf eine geringe Teilchengröße von etwa 2 nm schließen. Die Peaklage weist auf eine Aufweitung der Netzebenen in c -Richtung im Vergleich zum Graphit hin. Das Auftreten dieser Struktur ist typisch für alle untersuchten Katalysatoren.

Abb. 3.12 zeigt die kristallinen Phasen, die in einem Katalysator präpariert mit dem Fe-Porphyrin FeTMPPCl und Cobaltoxalat auftreten. Sämtliche Peaks lassen sich den Strukturen von Cobaltpentlandit Co₉S₈ und Moorhouseit CoSO₄·6H₂O zuweisen. Das Diffraktionsmuster von Co₈FeS₈ (nicht abgebildet) ist der des Cobaltpentlandits sehr ähnlich. Aufgrund der besseren Übereinstimmung des Co₉S₈ mit den experimentellen Daten ist aber eine hinreichend eindeutige Zuweisung zum Cobaltpentlandit möglich.

Der bei Siedetemperatur geätzte Katalysator zeigt erwartungsgemäß eine deutlich reduzierte Konzentration der Kristallite von Moorhouseit und Cobaltpentlandit. Überraschend

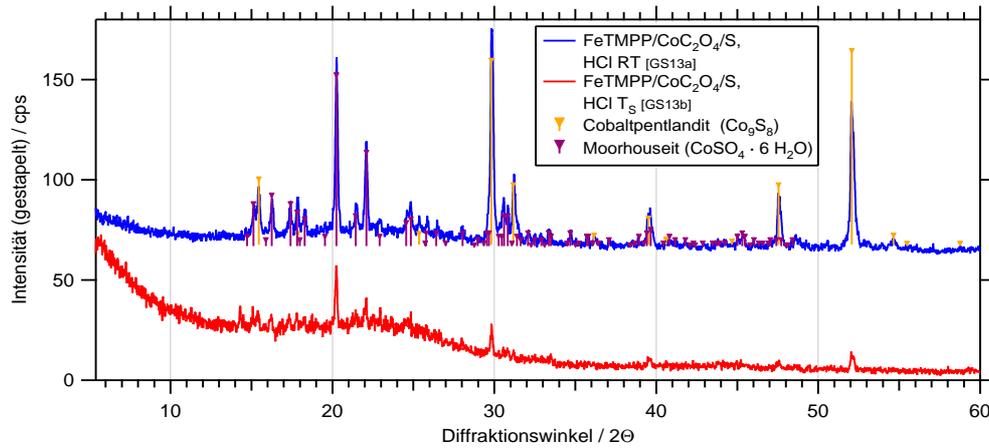


Abbildung 3.12: Diffraktogramm von FeTMPPCl/CoC₂O₄/S, geätzt bei Raum- bzw. Siedetemperatur

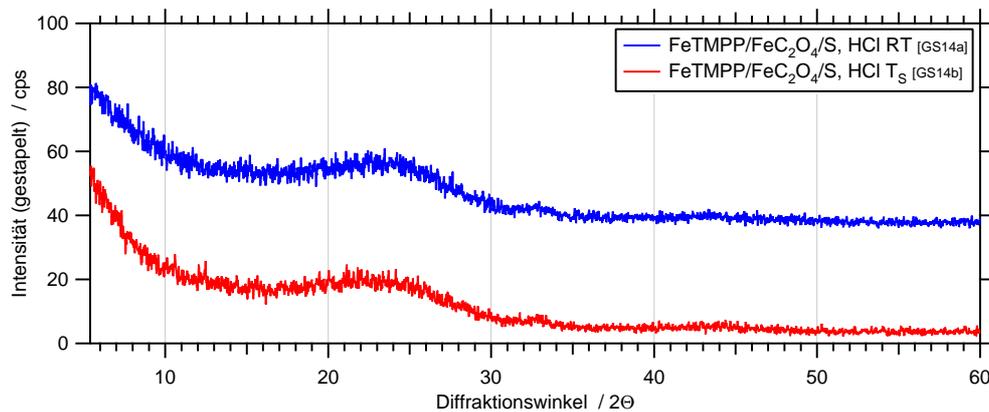


Abbildung 3.13: Diffraktogramm von FeTMPPCl/FeC₂O₄/S, geätzt bei Raum- bzw. Siedetemperatur

ist die Tatsache, dass Moorhouseit, obwohl isostrukturell zum außerordentlich gut löslichen Kupfersulfat, nur eine geringe Säurelöslichkeit besitzt. Eine gute Löslichkeit besteht jedoch in Laugen [Lid03]. Auch von Cobaltpentlandit ist die geringe Ätzbarkeit in Salzsäure bekannt [Klo80]. Möglich ist auch, dass ein Herauslösen der Partikel durch eine Umhüllung der kristallinen Partikel mit Graphenschichten erschwert wird.

In Abb. 3.13 ist das Diffraktogramm eines Katalysators dargestellt, der durch Pyrolyse von FeTMPPCl, Eisenoxalat und Schwefel synthetisiert wurde und daher kein Cobalt enthält. Hier sind bereits durch Ätzung bei Raumtemperatur außer graphitischen Anteilen keine kristallinen Phasen mehr nachweisbar. Dies zeigt, dass bei Anwesenheit von Cobalt eine schlechtere Ätzbarkeit der Fremdphasen gegeben ist.

Zum weiteren Verständnis des Pyrolyseprozesses ist in Abb. 3.14 das Diffraktogramm eines weiteren bei Raumtemperatur geätzten CoTMPP/FeC₂O₄/S-Katalysators gezeigt, in dem

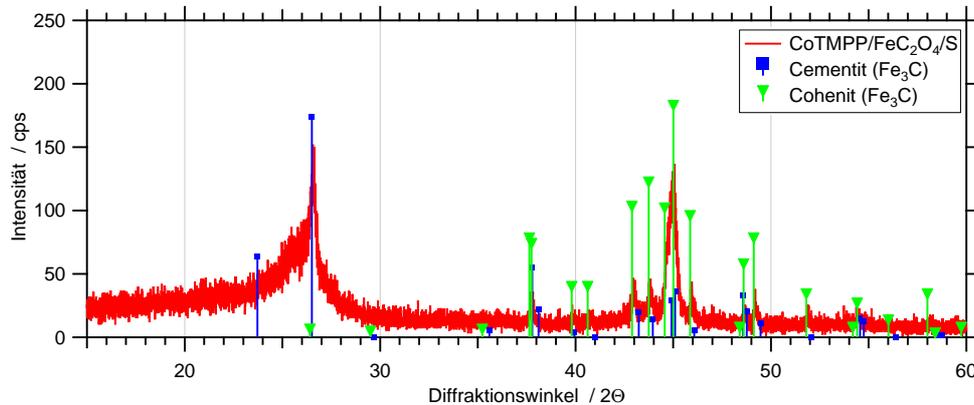


Abbildung 3.14: Diffraktogramm von CoTMPP/FeC₂O₄/S, geätzt bei Raumtemperatur; Nachweis von Eisencarbid

aber die Eisencarbide Cementit und Cohenit nachgewiesen werden konnten. Die Präparation wurde auf identische Weise durchgeführt wie für den Katalysator in Abb. 3.11, in dem durch XRD keine kristallinen Phasen nachgewiesen werden konnten. Offenbar variieren die Anteile der während der Pyrolyse gebildeten kristallinen Phasen. Dies zeigt, dass eine vollständige Reproduzierbarkeit der Katalysatorpräparation nicht gegeben ist.

Die XRD-Messungen zeigen, dass die katalytische Aktivität nicht von der Präsenz größerer Mengen an kristallinen Phasen abhängt. Dies unterstützt die Annahme, dass molekulare Zentren eingebettet in eine Kohlenstoffmatrix für die katalytische Wirkung verantwortlich sind. Allein anhand der XRD-Messungen kann aber die Präsenz von Kristalliten mit einer Größe < 2 nm nicht ausgeschlossen werden.

3.2.5 Neutronenaktivierungsanalyse

Durch Neutronenaktivierungsanalyse lässt sich die Elementzusammensetzung (als Massenanteil in Bezug zur Gesamtmasse) der Katalysatoren bestimmen. NAA-Messungen wurden am Neutronenreaktor BER II des Hahn-Meitner-Instituts Berlin GmbH durchgeführt. Die Methode basiert auf der Umwandlung der Elemente der Probe in Radionuklide in Folge der Anregung durch eine Neutronenquelle. Die relativen Anteile der Elemente lassen sich durch Messung der Intensität der charakteristischen γ -Strahlung bestimmen, die beim Zerfall der erzeugten Radionuklide emittiert wird.

NAA-Messungen wurden an den Katalysatoren für die Elemente Cobalt und Eisen durchgeführt. Eine Bestimmung der leichten Elemente (Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff) ist in NAA-Untersuchungen dagegen nicht möglich.

Für die nach Standardverfahren präparierten und bei Raumtemperatur geätzten Katalysatoren können über NAA-Messungen Anteile für Cobalt von 1–2% und für Eisen von 3–6%

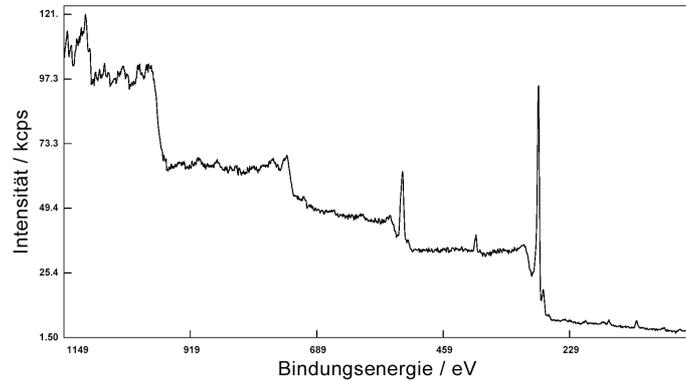


Abbildung 3.15: XPS-Messung am Katalysator CoTMPP/FeC₂O₄/S

bestimmt werden, wobei Schwankungen zwischen den Präparationen beobachtet werden. Es können damit auch erhebliche Anteile an Eisen und Cobalt in Katalysatoren nachgewiesen werden, in denen durch Röntgendiffraktometrie keine kristallinen Phasen nachweisbar sind.

Die Tatsache, dass trotz des Nachweises der Metalle durch NAA in XRD-Messungen z. T. keine kristallinen Phasen beobachtet werden, zeigt, dass Eisen und Cobalt entweder in molekularen Zentren vorliegen oder sehr kleine Kristallite bilden, deren Größe jenseits der Empfindlichkeit dieser Methode liegt (ca. 2 nm).

3.2.6 XPS-Messungen

Durch XPS-Messungen werden die Elektronen-Bindungsenergien der Elemente der Probe bestimmt. Daraus lässt sich die Elementzusammensetzung der Oberfläche und der chemische Bindungszustand dieser Elemente ermitteln. Dazu wird die Probe monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt, die eine höhere Energie als die Austrittsarbeit der zu beobachtenden Elektronen aufweist. Die aufgrund des äußeren Photoeffekts von der Probe emittierten Elektronen werden im Photoelektronenspektrometer energiedispersiv detektiert. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen ist die Methode äußerst oberflächensensitiv (s. S. 140).

XPS-Messungen wurden an einem Fisons ESCALAB220 iXL-System unter Verwendung einer Al K_α-Quelle ($E = 1486,6$ eV) durchgeführt.

Abb. 3.15 zeigt das Übersichtsspektrum und Abb. 3.16 das Detailspektrum an der S L₂/L₃-Kante eines geätzten CoTMPP/FeC₂O₄/S-Katalysators. Anhand von XPS-Messungen konnten auf der Kohlenstoffoberfläche die Liganden von Wasserstoff und Sauerstoff (C–H, C–O, C–OH, C–OOH), Schwefel (C–S, C–SO₄) und Stickstoff nachgewiesen werden.

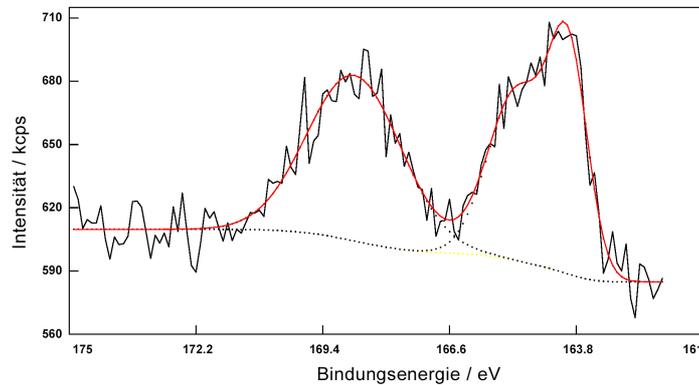


Abbildung 3.16: XPS-Messung an der S L_2/L_3 -Kante am Katalysator $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$

3.2.7 Gassorptionsmessungen (Porenverteilung und BET)

Durch Gassorptionsmessungen lassen sich Aussagen über Porenvolumen und -verteilung der Katalysatorpartikel treffen sowie die Gesamtoberfläche bestimmen, die sich aus innerer (innerhalb der Partikel liegender) und äußerer Oberfläche zusammensetzt. Ein wichtiger Parameter der Porosität ist der mittlere Porenradius. Allgemein üblich ist die Unterteilung in Mikroporen (< 2 nm Durchmesser), Mesoporen $2-50$ nm und Makroporen > 50 nm. Gassorptionsmessungen wurden mit einem Quantachrome Sorptionsgerät Typ Autosorb-1 durchgeführt.

Zur Messung werden zunächst auf der Oberfläche adsorbierte Verunreinigungen durch ein Ausheizen im Vakuum bei 200°C entfernt. Die Sorptionsmessung findet bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs (77 K) statt. Ausgehend von der evakuierten Probe wird kontinuierlich Stickstoff zum Messkolben dosiert und die Abhängigkeit der Druckzunahme vom zudosierten Stickstoffvolumen im Vergleich zu einem Referenzdruck bestimmt (Adsorptionsisotherme). Anschließend wird durch Temperaturerhöhung eine Desorption des an der Probenoberfläche adsorbierten Stickstoffs durchgeführt (Desorptionsisotherme). Die Erscheinung, dass der Desorptionszweig gegenüber der Lage des Adsorptionszweiges meist zu niedrigeren relativen Drücken hin verschoben ist, wird als Sorptionshysterese bezeichnet. Abb. 3.17 zeigt die Sorptionsisothermen des nach Standardverfahren präparierten $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$ -Katalysators. Die Sorptionsisothermen werden nach festgelegten Auswerteverfahren analysiert. Es ist zu beachten, dass die hierbei ermittelten Parameter (bspw. die Gesamtoberfläche) zwar zum relativen Vergleich verschieden präparierter Materialien geeignet sind, aber nicht exakt den wahren Wert wiedergeben. Daher ist die begleitende Angabe des Auswerteverfahrens zwingend erforderlich.

Aus einer Auswertung der Desorptionsisotherme nach der BET-Methode (DIN 66131) lässt sich die Gesamtoberfläche des Katalysators bestimmen. Aus der Messung in Abb. 3.17

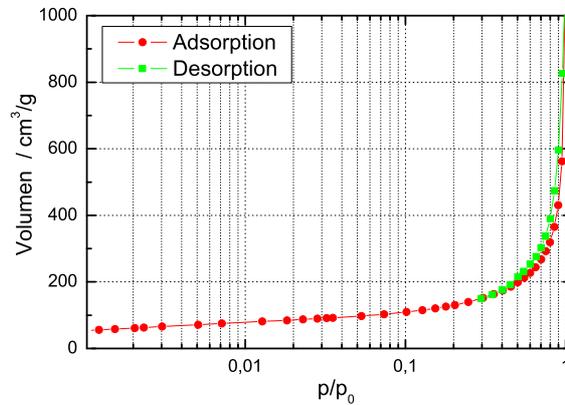


Abbildung 3.17: Sorptionsisothermen eines CoTMPP/FeC₂O₄/S-Katalysators

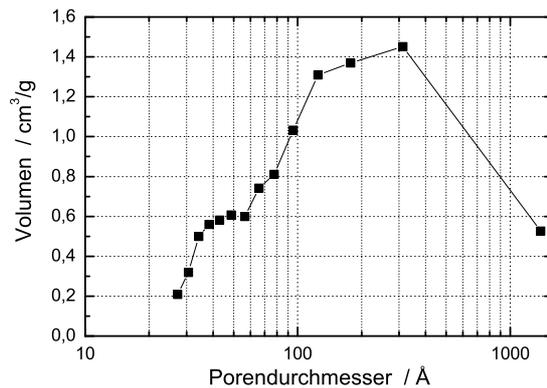


Abbildung 3.18: Porenverteilung des Katalysators CoTMPP/FeC₂O₄/S nach BJH-Methode

wurde ein für die Katalysatoren typischer Wert von 467 m²/g ermittelt.

Abb. 3.18 zeigt die Porenverteilung des gleichen Katalysators, die nach der BJH-Methode (DIN 66134) berechnet wurde. Erkennbar ist das Vorliegen von Meso- und Makroporen und das Fehlen von Mikroporen. Eine Mikroporenauswertung nach der t-Methode (de-Boer) zeigt ebenfalls das Fehlen von Mikroporen (Abb. 3.19).

3.2.8 Auswertung der Elektrochemischen Messungen

Die elektrochemischen Messungen wurden in dieser Arbeit in Schwefelsäure der Konzentration $c = 0,5$ mol/l durchgeführt. Die Elektroden bestanden aus einem in einem Teflonzylinder eingelassenen Glassy-Carbon Stift, der über einen Rotationsmotor der PINE Instruments Company mit regelbarer Umdrehungsgeschwindigkeit kontaktiert wurde. Zur Zellsteuerung

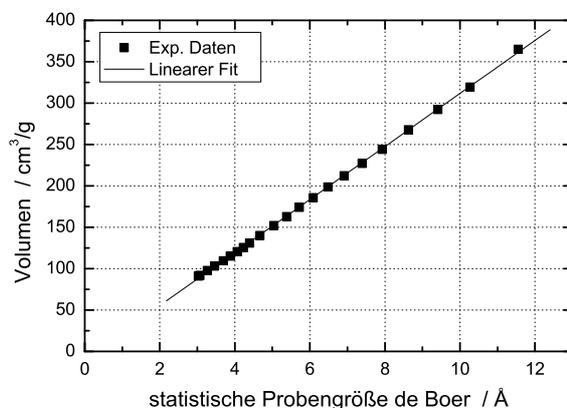


Abbildung 3.19: Mikroporenauswertung, t-Methode nach de-Boer

wurde ein Potentiostat PINE Bipotentiostat AFCBP1 eingesetzt. Die Gegenelektrode bestand aus Platindraht. Als Referenzelektrode wurde eine Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode (MSE) von Radiometer Analytical Ref621 eingesetzt. Zur Umrechnung auf die in dieser Arbeit verwendete Referenz der Normalwasserstoffelektrode (NHE) wurde zu den gemessenen Potenzialen ein Wert von $\Delta\varphi = 0,65 \text{ V}$ addiert.

Die Elektroden wurden nach folgendem Verfahren hergestellt: 5 mg des Katalysators wurden in 200 μl einer alkoholischen Nafion-Lösung mit einer Konzentration von 0,2 % dispergiert. Die Dispersion wurde 30 min im Ultraschallbad und 15 s mit einem Ultraschallhomogenisator behandelt. Dann wurden $2 \cdot 2,5 \mu\text{l}$ der Dispersion mit einer zwischengeschalteten Trocknung auf die Elektrode pipettiert.

Zur Aktivierung der Elektrode wurden stets Zyklovoltamogramme im stickstoffgesättigten Elektrolyten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s aufgenommen. Anschließend wurde der Elektrolyt mit Sauerstoff gesättigt und die RDE-Messung durchgeführt.

3.2.8.1 Zyklovoltametrie

Abb. 3.20 zeigt ein repräsentatives Zyklovoltamogramm der in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren. Dargestellt ist die Messung im Stickstoff-gesättigten Elektrolyten eines geätzten CoTMPP/ FeC_2O_4 /S-Katalysators.

Das Zyklovoltamogramm zeigt weder im negativen noch im positiven Durchlauf Stromwellen. Dies zeigt, dass keine elektrochemisch aktiven Redoxspezies an der elektrochemischen Grenzfläche zur Verfügung stehen. Der beobachtete Verlauf entspricht im wesentlichen einem kapazitiven Verhalten der Elektrode. Die ansteigende Stromdichte ab Potenzialen $< 0,1 \text{ V}$ vs NHE ist auf die einsetzende Reduktion von Protonen zurückzuführen.

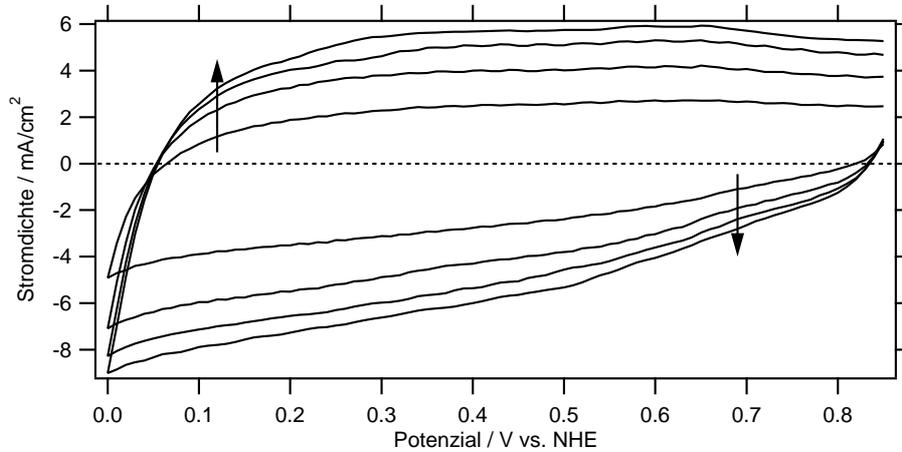


Abbildung 3.20: Zyklovoltamogramme des Katalysators CoTMPP/FeC₂O₄/S im Stickstoff-gesättigten Elektrolyten. Die Einzelkurven entsprechen in Pfeilrichtung ansteigenden Sweep-geschwindigkeiten von 50, 100, 150 und 200 mV/s.

3.2.8.2 RDE-Messungen

Die RDE-Messungen wurden im mit Sauerstoff gesättigten Elektrolyten durchgeführt. Eine typische RDE-Messung eines CoTMPP/FeC₂O₄/S-Katalysators ist in Abb. 3.21 dargestellt. Aus den von der Rotationsgeschwindigkeit abhängigen Einzelkurven der Gesamtstromdichte wurde die kinetische Stromdichte j_{kin} berechnet. Aus der logarithmischen Auftragung (Abb. 3.22) ist durch die Abweichung von der Linearität erkennbar, dass für Potenziale $\lesssim 0,74$ V vs NHE durch die Koutecky-Levich-Berechnung kein vollständiger Abzug der Diffusionslimitierung erfolgt. Dies lässt sich mit der Sauerstoffdiffusion in den Poren erklären, die nicht in linearer Weise von der Rotationsgeschwindigkeit abhängt. Die Bestimmung der kinetischen Stromdichte an porösen Katalysatoren ist ein generelles Problem, da hierfür kein geeignetes Messverfahren existiert.

Die Abweichung von der Linearität für Potenziale $\gtrsim 0,83$ V vs NHE lässt sich auf die bei diesen Potenzialen einsetzenden Oxidationsreaktionen zurückführen, insbesondere auf die Oxidation von Kohle. Denkbar ist aber auch ein Wechsel des Reaktionsmechanismus. Für den Vergleich der elektrochemischen Aktivität zwischen unterschiedlich präparierten Katalysatoren wird in dieser Arbeit die kinetische Stromdichte bei einem Potenzial von $\varphi = 0,70$ V vs NHE herangezogen. Dieses Potenzial wurde ausgewählt, da der Arbeitspunkt der Brennstoffzellen in diesem Bereich liegt. Weiterhin liegt dieses Potenzial in einem Bereich in dem keine Oxidationsreaktionen mehr auftreten, die kinetische Stromdichte aber noch annähernd einer Exponentialfunktion folgt.

Tab. 3.1 zeigt als Maß der katalytischen Aktivität die kinetische Stromdichte der Katalysatoren, deren kristalline Phasen in Abb. 3.11 bis 3.13 untersucht wurden. Grundsätzlich ist

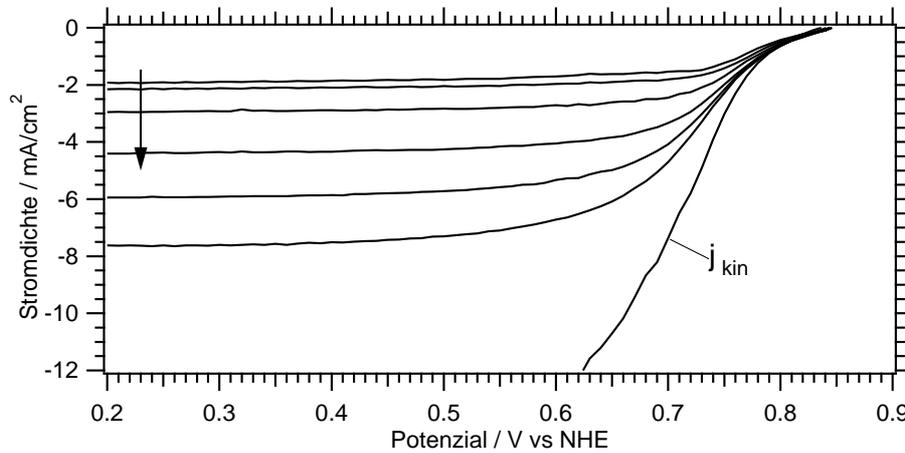


Abbildung 3.21: RDE-Messung des Katalysators $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$ im sauerstoffgesättigten Elektrolyten; Die Einzelkurven entsprechen in Pfeilrichtung ansteigenden Rotationsgeschwindigkeiten von $\omega = 100, 200, 400, 900, 1600$ und 2500 U/min; zusätzlich ist die berechnete kinetische Stromdichte dargestellt.

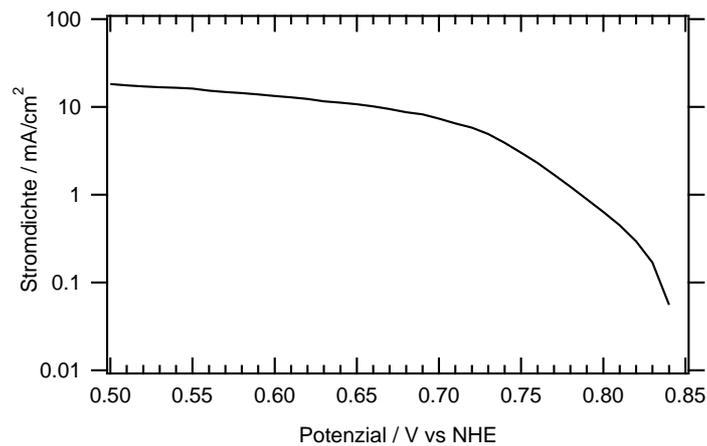


Abbildung 3.22: Logarithmische Auftragung der kinetischen Stromdichte; Katalysator $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$.

Tabelle 3.1: Stromdichte j_{kin} bei $\varphi = 0,7 \text{ V}$ vs NHE für Katalysatoren präpariert nach Standardverfahren (geätzt bei Raum- (RT), bzw. Siedetemperatur (T_S) in 0,5 M HCl.

	RT (in mA/cm ²)	T _S (in mA/cm ²)
CoTMPP/FeO _x /S (1)	4,3	3,1
FeTMPPCl/CoO _x /S (2)	1,8	2,4
FeTMPPCl/FeO _x /S (3)	2,9	2,5

die Tendenz erkennbar, dass die katalytische Aktivität durch Ätzung in Salzsäure bei höherer Temperatur abnimmt (1+2). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass unter korrosiven Bedingungen eine Zerstörung eines Teils der Zentren einsetzt. Das Material (2), in dem durch XRD der Verbleib größerer Anteile an Cobalt-Schwefel-Verbindungen nachgewiesen wurde, zeigt demgegenüber ein umgekehrtes Verhalten. Hier ist zwar ebenfalls ein Abbau katalytisch aktiver Zentren durch die Ätzung zu erwarten. Offensichtlich überwiegt aber der positive Effekt des Herauslösen der kristallinen Phasen mit einer damit verbundenen Freilegung von Poren.

Aus dem Potenzial, bei dem eine signifikante Sauerstoffreduktion einsetzt, lassen sich Schlüsse über den Sauerstoff-Reaktionsmechanismus ziehen. Dieses Potenzial liegt bei den betrachteten Katalysatoren bei etwa $\varphi \simeq 0,8 \text{ V}$ vs NHE. Näherungsweise berechnet sich das Potenzial der direkten Sauerstoffreduktion ($\varphi_{00} = 1,229 \text{ V}$ vs NHE) für die gegebenen Bedingungen (s. o.) bei Ansetzen einer Sauerstoffkonzentration von $c = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ [RBW00] und eines pH-Wertes von 0,3 [Lid03] zu $\varphi_0 = 1,17 \text{ V}$ vs NHE. Das Standard-Elektrodenpotenzial der Wasserstoffperoxidbildung (Glg. 2.1.14) liegt bei $\varphi_{00} = 0,67 \text{ V}$ vs NHE. Für die Berechnung des Gleichgewichts-Elektrodenpotenzials ist eine Abschätzung der Wasserstoffperoxid-Konzentration erforderlich. Für blanke Platin-Elektroden wird in [Ham67] ein Wert für die Aktivität von $a = 10^{-8}$ bis 10^{-10} angegeben. Setzt man diese Werte für die Berechnung des Ruhepotenzials bei $\mathcal{T} = 273,15 \text{ K}$ an, ergibt sich gemäß der Nernstschen Gleichung ein Wert von $\varphi_0 \approx 0,9 \text{ V}$ vs NHE. Aufgrund der Betrachtung der Potenziale ist damit sowohl ein 2- als auch ein 4-Elektronen-Transfer denkbar.

In RRDE-Messungen [Her05] wird für die hier untersuchten Katalysatoren die Bildung von Wasserstoffperoxid nachgewiesen. Dies spricht dafür, dass zumindest ein Teil der Sauerstoffreduktion über einen 2-Elektronen-Transfer abläuft. Denkbar wäre auch ein Vorliegen verschiedener katalytischer Zentren, die unterschiedliche Reaktionswege katalysieren.

3.2.9 Zusammenfassung

Wesentliches Merkmal der Präparation der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren besteht in der in-situ Erzeugung einer Kohlenstoffmatrix durch thermische Zersetzung

von Metallporphyrinen in Gegenwart von Metall-Oxalaten, die als Träger der katalytisch aktiven Zentren dient. Die Grundstruktur des Materials besteht aus Kohlenstoffpartikeln, deren Form von der Partikelstruktur des eingesetzten Oxalats abhängt. Das Material zeigt eine hohe katalytische Aktivität im Vergleich zu Katalysatoren, deren Präparation die Trägerung auf hochporösen Kohlenstoffträgern zugrunde liegt. Eine Ursache hierfür könnte eine günstige Porenstruktur und eine hohe Leitfähigkeit der erzeugten Kohlenstoffmatrix sein.

Die nach der Synthese vor Kontakt mit Luftsauerstoff geätzten Katalysatoren weisen nur einen geringen Metallgehalt auf. Nach Ätzung bei Raumtemperatur sind z. T. noch kristalline Phasen vorhanden, deren Anteil aber durch Ätzung bei höheren Temperaturen verringert werden kann.

Diese Erkenntnis ist für die strukturellen Untersuchungen von entscheidender Bedeutung. Da die eingesetzten physikalischen Messmethoden eine integrale Erfassung aller Metallspezies beinhalten, muss davon ausgegangen werden, dass bei Vorliegen hoher Konzentrationen inaktiver Phasen keine Identifizierung der katalytisch aktiven Komponente möglich ist. Es ist daher für diese Untersuchungen eine weitgehende Entfernung der kristallinen Phasen durch Ätzung bei hohen Temperaturen erforderlich. Unter diesen korrosiven Bedingungen findet zwar möglicherweise eine Degradation eines Teils der katalytischen Zentren statt, dennoch erlaubt dies erst eine sinnvolle Interpretation der Messergebnisse.