

# Kapitel 4

## Strukturelle Untersuchungen

### 4.1 Modelle des katalytischen Zentrums

Trotz der zahlreichen Arbeiten zur Strukturaufklärung, die in den vergangenen Jahren an pyrolysierten Makrozyklen vorgenommen wurden, ist noch kein Modell allgemein akzeptiert worden. Mögliche Erklärungen umfassen:

- Metall-Ionen in einem dem ursprünglichen Chelat-Material ähnlichem Me–N<sub>4</sub>-Zentrum,
- Aktivierter Kohlenstoff, der während des Pyrolyseprozesses entsteht. Eisenspezies aus den Makrozyklen fungieren als Promotoren der Kohlenstoffumwandlung,
- Metall-Stickstoff Verbindungen,
- Metallische (Nano-)Partikel, möglicherweise umhüllt von Graphenlayern,
- Metalloxid-Partikel,
- Wechselwirkung von zwei gleichartigen oder verschiedenen Zentren.

Es besteht Übereinstimmung in der Annahme, dass sich durch die thermische Behandlung ein Zentrum mit deutlich veränderten katalytischen Eigenschaften gegenüber dem Precursor bildet. Dies wird durch die erhöhte Aktivität und Stabilität sowie durch Betrachtung der veränderten CV-Diagramme deutlich. Die an nicht pyrolysierten Makrozyklen durchgeführten Arbeiten [KZB70, CMD<sup>+</sup>79, VB82, LACA85, JD90, SSYA97, AML<sup>+</sup>04] werden daher hier nicht diskutiert.

Kein Zweifel besteht an dem Verlust der äußeren Liganden der Makrozyklen während der Pyrolyse, der durch eigene und fremde TG-MS Messungen nachgewiesen wurde. Die Struktur des Kohlenstoffträgers unterscheidet sich je nach Art des angewendeten Präparationsverfahrens. Es wird davon ausgegangen, dass bei einer Trägerung auf hochporösen vorgefertigten Kohlenstoffen, keine wesentliche Modifikation des Kohlenstoffs durch

die thermische Behandlung eintritt. Nur wenige Arbeiten wurden an ungeträgerten Katalysatoren durchgeführt, da die beobachteten katalytischen Aktivitäten aufgrund einer niedrigen erzielbaren Oberfläche gering sind. Bereits die Arbeiten von Jahnke [JSZ76] kamen zur Annahme, dass hier eine Polymerisation des während der Pyrolyse der Makrozyklen freigesetzten Kohlenstoffs eintritt. Diese Beobachtung wurde auch für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren gemacht, jedoch kann durch das angewendete Verfahren ein hochporöses Material erzielt werden.

Im folgenden werden die verschiedenen diskutierten Erklärungen für die katalytische Aktivität und Stabilität der Zentren zusammengefasst. Tab. 4.1 gibt eine Auflistung eines Teils der Arbeiten, die über diese Stoffklasse veröffentlicht wurden; zur besseren Übersicht wurde eine Unterteilung in Forschungsgruppen vorgenommen.

#### 4.1.1 Erhalt der unveränderten Chelat-Zentren

Ein Erhalt der im wesentlichen unveränderten Makrozyklen wird allgemein für unwahrscheinlich gehalten. In einer frühen Arbeit wurde angenommen [Put86], dass die Verbesserung der Aktivität lediglich durch eine bessere Verteilung der Makrozyklen verursacht wird. Diesem Ansatz wird in [VCB88] auf der Basis von RDE-Messungen an Katalysatoren widersprochen, die mit unterschiedlich dispergiertem Precursor präpariert wurden. Auch die eigenen EXAFS-Messungen zeigen, dass eine erhebliche Veränderung der Struktur vorliegt.

#### 4.1.2 Aktivierter Kohlenstoff als katalytisches Zentrum

Eine frühe Annahme bestand in der Überlegung, dass die Präsenz von Metallpartikeln während der Pyrolyse zur Bildung einer katalytisch aktiven Kohlenstoff-Modifikation führt, jedoch selbst nicht an der Katalyse teilnimmt [GWG<sup>+</sup>83, Wie86]. Diese These lässt sich durch die bekannte Bildung von Carbon-Nanotubes motivieren, die ebenfalls mit Eisen als Promotor durchgeführt werden kann (s. u. a. [Bet93, HBA<sup>+</sup>98]). Auch ist die katalytische Aktivität von aktiviertem Kohlenstoff für verschiedene Oxidationsreaktionen im sauren Medium bekannt [SBS91].

Der Annahme, dass eine Kohlenstoff-Modifikation für die Aktivität pyrolysierter Makrozyklen verantwortlich ist, wird in [VCB88] mit der Argumentation widersprochen, dass diese neben einer guten Sauerstoffreduktion auch eine gute Aktivität für die elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid besitzen [BVW82]. Dass diese Reaktion hingegen durch eine spezielle Form des Kohlenstoffs katalysiert wird, erscheint als unwahrscheinlich.

Die Vermutung, dass Kohlenstoff als aktives Zentrum von Bedeutung ist, wird auch von anderen Autoren aufgegriffen (s. u.).

Tabelle 4.1: Übersicht über Veröffentlichungen zu Übergangsmetall-Katalysatoren für die elektrochemische Sauerstoffreduktion

<b>Tributsch et al.:</b> [BBF <sup>+</sup> 01, BFHB02, BFBT02, BRFE <sup>+</sup> 02, BFBT03, Her02, Sch02, SSS <sup>+</sup> 03, BHH <sup>+</sup> 04]
<b>van Veen, Bouwkamp-Wijnoltz et al.:</b> [VV79, VBK81b, VBK <sup>+</sup> 81a, VC81, VCB88, BVW82, BVE <sup>+</sup> 82, BWVV94, BWPVV96, BWVV98, BWVVT99, BWVV <sup>+</sup> 02, WVM88, JVS82, BVK <sup>+</sup> 91]
<b>Reviews:</b> [VB82]
<b>Dodelet, Lalande et al.:</b> [FLC <sup>+</sup> 96, FCG <sup>+</sup> 98a, FCG <sup>+</sup> 98b, FCD <sup>+</sup> 99, LDB00, LD02, LD03, CLG <sup>+</sup> 98, CLF <sup>+</sup> 98, LCT <sup>+</sup> 95, LTC <sup>+</sup> 95, LFC <sup>+</sup> 96, LCG <sup>+</sup> 97, LGD <sup>+</sup> 97, WBL <sup>+</sup> 95, DBTJ <sup>+</sup> 94, ADG <sup>+</sup> 92, LLG <sup>+</sup> 93, WCF <sup>+</sup> 99, HLF99, FLC <sup>+</sup> 97]
<b>Wiesener, Fuhrmann et al.:</b> [WF80, Wie86, WONF89, FWI <sup>+</sup> 81, OGT <sup>+</sup> 90]
<b>Tarasevich, Kaisheva, Iliev et al.:</b> [KGI82, IGK86, BTR <sup>+</sup> 78, RLT94, TRA77, TRZ04]
<b>Scherson, Yeager et al.:</b> [SGF <sup>+</sup> 83, SYY <sup>+</sup> 83, STG <sup>+</sup> 86, BS96, BTS98, BS98]
<b>Savinell, Savy, Gojković et al.:</b> [GGS98, GGS99a, GGS99b, GTZ <sup>+</sup> 98, GTB <sup>+</sup> 89, SWS98, GBC <sup>+</sup> 95, GBC <sup>+</sup> 97, GSR98, GS99, HHMS87, CDCSS99, AFS76, WWS00]
<b>Sandstede et al.:</b> [BCS77, BCS78, ABS73]
<b>Mocchi, Trasatti et al.:</b> [MTT <sup>+</sup> 01, MT03]
<b>Okada et al.:</b> [OGYS98, OGY <sup>+</sup> 99, OYH <sup>+</sup> 00]
<b>Weitere:</b> [WWFPH89, IFT86, DJ87, SIMU90, TCH96, AT96, KXA96, CALA98, Fuh75, FKD73, SK89, FHR <sup>+</sup> 92, BLLW92]

### 4.1.3 Metallische Partikel, umhüllt von Graphitschichten

Die Bildung von metallischem Eisen und Cobalt und ihrer Oxide ist neben den eigenen Untersuchungen auch vielfach in anderen Arbeiten beschrieben worden [Put86, WVM88, DBTJ<sup>+</sup>94].

In [ADG<sup>+</sup>92, LLG<sup>+</sup>93, WBL<sup>+</sup>95, LCT<sup>+</sup>95, LTC<sup>+</sup>95, FLC<sup>+</sup>96] wird die katalytische Aktivität mit metallischen Co-Partikeln in Verbindung gebracht, die durch Graphenschichten vor Korrosion geschützt werden. In [FLC<sup>+</sup>96] wird dabei die Vermutung geäußert, dass nicht das Metall selbst, sondern eine Graphitmodifikation für die katalytische Aktivität verantwortlich

ist. Wie in anderen Arbeiten wird durch Erhöhung der Pyrolysetemperatur ein Anstieg der katalytischen Aktivität beobachtet. Allerdings wird von einem breiten Optimum zwischen 700-900 °C berichtet. Ebenfalls auffallend ist der Nachweis einer signifikanten katalytischen Aktivität bis zu einer Temperatur von 1150 °C, die sogar die Aktivität der bei 500 °C präparierten Materialien übertrifft. Katalysatoren, die bei niedrigeren Temperaturen (< 700 °C) präpariert wurden, zeigen hier eine geringere Aktivität. Auf der Basis von EXAFS-Messungen [ADG<sup>+</sup>92] und TEM-Aufnahmen [DBTJ<sup>+</sup>94] kommen die Autoren zu der Ansicht, dass ab einer Pyrolysetemperatur von 600 °C vermehrt Co-Partikel entstehen. Bei 700 °C entstehen Partikel mit einer Größe von etwa 4 nm, die durch XRD-Messungen als  $\beta$ -Co identifiziert werden konnten. Bei höheren Temperaturen wachsen die Partikel an, ohne dass ein Verlust von Cobalt auftritt. Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Pyrolysetemperatur wird daher von den Autoren mit der Partikelgröße in Verbindung gebracht. Durch TEM-Aufnahmen wurde die Umhüllung der Co-Partikel durch Schichten aus Kohlenstoff nachgewiesen. Die Autoren erklären damit die Stabilität der Co-Partikel gegenüber dem sauren Elektrolyten. Die Bildung von in graphitischen Schichten eingebetteten Cobalt-Partikeln wurde auch durch Bogenverdampfung beobachtet [SYO<sup>+</sup>94, BSB<sup>+</sup>94].

Die Katalysatoren, die bei niedrigeren Temperaturen ([LCT<sup>+</sup>95] < 600 °C) bzw. ([FLC<sup>+</sup>96] 500-700 °C) präpariert wurden, enthalten weniger Cobaltoxide. Die Autoren vermuten, dass hier möglicherweise Me-N<sub>4</sub>-Zentren katalytisch aktiv sind, die im sauren Elektrolyten aber nicht stabil seien.

Möglicherweise bilden sich somit in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur grundsätzlich verschiedene katalytische Zentren: aktiver Kohlenstoff bei hohen Temperaturen und ein anderes Zentrum bei Temperaturen < 800 °C. In [VCB88] hingegen wird der Aktivität der von Graphit umhüllten Metallpartikeln widersprochen. Auch die Autoren der ursprünglichen Veröffentlichung haben in neueren Arbeiten diese These fallen gelassen [LCG<sup>+</sup>97, LGD<sup>+</sup>97, LDB00].

#### 4.1.4 Oxide und Oxidschichten

In [SGF<sup>+</sup>83] wird angegeben, dass durch Emissions-Mößbauerspektroskopie in pyrolysiertem CoTMPP vorwiegend Cobaltoxide nachgewiesen wurden. Daraus wird abgeleitet, dass diese Phasen für die katalytische Aktivität verantwortlich sind.

In [LCT<sup>+</sup>95] wird neben der Bildung von in Graphitschichten eingebetteten Metallpartikeln auch die Bildung oberflächlicher Cobaltoxide nachgewiesen. Dabei wird auch die Vermutung geäußert, diese Phase könnte an der Sauerstoffreduktion teilnehmen.

Für die Sauerstoffreduktion im *alkalischen Medium* wurde in [MTT<sup>+</sup>01] die Aktivität von auf verschiedenem Wege präparierten Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Partikeln untersucht. Es wurde gezeigt, dass

die Aktivität des Materials von dem verwendeten Precursor abhängt (Nitrate, Carbonate, Oxalate oder Citrate). In allen Fällen liegt deren Aktivität aber unter der von pyrolysiertem CoTMPP. Die Aktivität von Eisenspinellen für die Sauerstoffoxidation wurde in [SSS99] nachgewiesen. In [KT74] wird die Aktivität von  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  für die Sauerstoffreduktion in alkalischem Medium gezeigt. In [WVM88] wird daher geschlossen, dass metallische Co-Partikel im alkalischen Medium in Cobaltoxide oder -hydroxide umgewandelt werden und für einen Teil der katalytischen Aktivität verantwortlich sind.

#### 4.1.5 Me – N, aber nicht in vierfacher Koordination

In [STG<sup>+</sup>86] wird anhand thermogravimetrischer Untersuchungen belegt, dass bei Vorlage von metallfreien Porphyrinen während der Pyrolyse ein wesentlich größerer Teil an Stickstoff frei wird als bei Metall-Porphyrinen. Die Autoren kommen zu der Ansicht, dass das Metall als Promotor pyrolytischer Prozesse dient, in deren Folge Stickstoff an den Kohlenstoffträger gebunden wird. Bei Kontakt mit saurem Elektrolyten sollen sich dann Metallspezies an die Stickstoff-Oberflächengruppen binden und somit die katalytischen Zentren (oder ein Anteil) erst im Kontakt mit dem Elektrolyten entstehen.

Diese These wird anhand von XANES in-situ Messungen fortgeführt [BTS98]. Hier wurde FeTMPPCl, imprägniert auf Black Pearls und pyrolysiert bei 800 °C in Phosphorsäure als Elektrolyt untersucht. Aufgrund der Veränderung der Spektren in Folge des Kontakts des Katalysators mit der Säure wird die Bildung aktiver Fe-Komponenten durch Säureeinwirkung abgeleitet. Dieses Resultat konnte in eigenen in-situ Messungen (s. Kap. 4.3) mit Katalysatoren, nach Standardverfahren hergestellt, nicht bestätigt werden.

Eigene Beobachtung zeigen, dass bei vollständiger Entfernung metallischer Partikel eine Erhöhung, keine Erniedrigung der katalytischen Aktivität festgestellt wird. Dies spricht gegen die These einer Bildung aktiver Komponenten aus metallischem Eisen. Mit ähnlichen Argumenten wird in [VCB88] diese Erklärung zurückgewiesen.

In [LDB00] wird auf der Basis von ToF SIMS-Messungen auf die katalytische Aktivität von  $\text{MeN}_2\text{C}_4$  geschlossen. Die Stickstoff-Atome liegen dabei in pyridinischer Form vor. In [LD02] wird auf der Basis dieser Messungen die Existenz zweier verschiedener katalytischer Zentren angenommen.

#### 4.1.6 Metallion in einem Me – N<sub>4</sub>-Chelat

In [VBK81b, VBK<sup>+</sup>81a, VC81, VCB88, WL92, Wid93, BCS<sup>+</sup>94] wird die These vertreten, dass die Me – N<sub>4</sub>-Chelate während der Pyrolyse erhalten bleiben, durch ein unterschiedliches Ligandenfeld aber eine andere elektronische Umgebung aufweisen als die Precursoren.

Gestützt wird diese Aussage zum einen auf EXAFS-Messungen [JVS82, WVM88]. Die

hier detektierten interatomaren Abstände führen die Autoren auf Co–N-Bindungen zurück. Weiterhin unterstützt wird diese These durch Mößbauer-Messungen [BWVV<sup>+</sup>02] an pyrolysiertem FeTPPCL. Als ein wesentliches Argument gegen andere Modelle, führen die Autoren die Beobachtung an, dass alle Co-Phasen, die nicht auf N<sub>4</sub>-Zentren zurückgeführt werden, entfernt werden können, ohne dass die katalytische Aktivität leidet.

In [BWVVT99] wird beschrieben, dass durch Pyrolyse von Cobaltacetat und Polypyrrol ebenfalls ein Material hoher katalytischer Aktivität synthetisiert werden kann. Auf der Basis von EXAFS-Messungen und der Beobachtung, dass N-Donatoren ohne Pyrrol-Gruppe geringere Aktivität zeigen, kommen die Autoren auch hier zu der Ansicht, dass Co–N<sub>4</sub>-Zentren gebildet werden.

#### 4.1.7 Arbeiten ohne Metall-Chelate als Precursoren

Die Tatsache, dass während der thermischen Behandlung die komplexen Makrozyklen zerstört werden, hat mehrere Autoren veranlasst, zu versuchen, ähnliche katalytische Materialien aus einfacher aufgebauten Precursoren zu synthetisieren.

##### Metallfreie Chelate

Es wurden verschiedene Untersuchungen zur Aktivität von metallfreien, thermisch behandelten Chelaten durchgeführt. Die Beiträge zeigen, dass in Abwesenheit von Metallen nur ein sehr schwach aktives Material synthetisiert werden kann, das nur wenig stärker katalytisch aktiv ist als das unbehandelte Material [SGF<sup>+</sup>83, VBK81b]. Die Steigerung der katalytischen Aktivität durch die Pyrolyse wurde der Bildung von Oberflächengruppen zugeschrieben. Nur ein Beitrag [Wie86] berichtet über eine erhebliche katalytische Aktivität des erzielten Materials. Diese Beobachtung konnte aber nicht reproduziert werden und wurde in [VCB88] auf eine fehlerhafte Elektrodenpräparation zurückgeführt.

##### Präparation mit Metall- und Stickstoffdonatoren

In [MT03] wird die Aktivität der Sauerstoffreduktion von pyrolysiertem TMPP, Cobaltcarbonat (CoCO<sub>3</sub>) und Carbon Black im alkalischen Medium diskutiert. Die Autoren zeigen, dass das Material eine vergleichbare Aktivität wie pyrolysiertes CoTMPP besitzt. Sie kommen zu dem Schluss, dass der Einsatz der komplexen Makrozyklen nicht erforderlich ist und die gleichen katalytischen Zentren gebildet werden, wenn während der thermischen Behandlung gemeinsam Donatoren von Cobalt, Kohlenstoff und Stickstoff vorliegen.

Ähnliche Beobachtungen werden in [BWVVT99] für die Reaktion im sauren Medium beschrieben. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die katalytische Aktivität dabei entstehenden Me–N<sub>4</sub>-Zentren zugeschrieben werden kann.

In [GTB<sup>+</sup>89] wird von der Bildung eines katalytisch aktiven Materials mit Polyacrylnitril (PAN) als C- und N-Donator und Acetaten als Co- bzw. Fe-Donatoren berichtet. Die katalytische Aktivität wird hier in Verbindung gebracht mit an einer modifizierten Kohlenstoffoberfläche adsorbierten Metallen.

In [LCG<sup>+</sup>97] wird die Synthese aktiver Katalysatoren mit Polyvinylferrocen als Fe-Donator und Acetonitril als N-Donator beschrieben, Carbon Black dient als Trägermaterial. Auch hier zeigen die Autoren, dass die gleichzeitige Präsenz von Eisen und Stickstoff während der Pyrolyse erforderlich ist. In [LDB00, LD02] wird Fe(II)acetat als Fe-Donator, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid (PTCDA) als C-Donator und Ammoniak als N-Donator eingesetzt. Die Autoren kommen hier auf der Basis von ToF SIMS-Messungen zu dem Schluss, dass FeN<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Strukturen für die katalytische Aktivität verantwortlich sind. In [HLFD99] werden weitere Übergangsmetall-Acetate getestet. In [CLG<sup>+</sup>98] werden Eisen(II)-hydroxid, Carbon Black sowie als N-Donatoren Polyacrylonitril (PAN), 7,7,8,8-Tetracyano-1,4-chinodimethan (TCNQ), Phthalocyanin, Acetonitril und Ammoniak eingesetzt. In [WWS00] wird gezeigt, dass eine ähnliche katalytische Aktivität mit Einsatz von Cobalt-Donatoren anstelle von Eisen-Donatoren erzielt werden kann.

Die Arbeiten zeigen übereinstimmend, dass bei der Synthese aus weniger komplexen Substanzen ebenfalls katalytisch aktive Materialien entstehen. Es bestehen in analoger Weise divergierende Ansichten über die Natur des katalytischen Zentrums, da dieses von den einzelnen Autoren überwiegend als identisch mit bei der Pyrolyse von Makrozyklen erhaltenen Zentren erklärt wird. Übereinstimmung besteht in der Ansicht, dass zur Synthese katalytisch aktiver Substanzen eine Temperatur > 600°C erforderlich ist und die folgenden Stoffe während der Pyrolyse oder ggf. in einem Nachbehandlungsschritt vorhanden sein müssen:

- Ein Übergangsmetall (Fe, Co, Cr führen zu aktiven Zentren; Ni, Cu zeigen in einigen Arbeiten keine Aktivität).
- Ein Stickstoff-Donator (als Dampf (z. B. Ammoniak), adsorbiert auf dem Kohlenstoffträger oder als Feststoff (z. B. TMPP))
- Ein Kohlenstoffträger (als hochporöser Träger oder in-situ erzeugt)

#### 4.1.7.1 Zusammenfassung

Die Aussage von Scherson et al. [STG<sup>+</sup>86], dass „kein Konsens erreicht wurde, zentrale Punkte betreffend wie Oxidationszahl und Bindungsart des Übergangsmetalls nach der thermischen Behandlung“, ist auch heute noch gültig. Eine wesentliche Ursache hierfür ist die Schwierigkeit der Strukturaufklärung an nicht-kristallinen, stark verdünnten katalytischen Zentren in einer

Kohlenstoffmatrix. Zum anderen unterscheiden sich die Präparationswege der einzelnen auf dem Gebiet arbeitenden Gruppen.

In neueren Arbeiten findet sich vermehrt die Ansicht, dass im Temperaturbereich von 500-700 °C ein Material mit einem anderen katalytischen Zentrum entsteht als bei höheren Temperaturen. Letzteres Material ist dabei weniger aktiv aber stabiler im sauren Elektrolyten.

Es konnte durch die eigenen Untersuchungen gezeigt werden, dass ein Teil der Schlussfolgerungen anderer Autoren aufgrund anderer Präparationsverfahren nicht auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Katalysatoren zutreffen. Nimmt man an, dass die katalytischen Zentren pyrolysierter Makrozyklen trotz unterschiedlicher Präparationsbedingungen identisch sind, kann daraus abgeleitet werden, dass ein Teil dieser Ergebnisse generell in Frage gestellt werden muss.



## 4.2 Auswertung der EXAFS-Messungen

### 4.2.1 XAFS zur Untersuchung pulverförmiger Katalysatoren

Grundsätzlich eignen sich die in Kapitel 2.2.3 und 2.2.4 dargestellten Methoden zur Untersuchung praktisch aller Elemente des Periodensystems. Aufgrund der unterschiedlichen apparativen Voraussetzungen ergeben sich jedoch bestimmte Einschränkungen. Auch die Natur des Probenmaterials schränkt die Zweckmäßigkeit der Methoden für bestimmte Elemente ein. Prinzipiell liegen in den hier untersuchten Katalysatoren die Elemente Eisen, Cobalt, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel vor. Bei den Untersuchungen wurde in einigen Fällen eine Verunreinigung mit Nickel festgestellt.

EXAFS-Spektren lassen sich grundsätzlich nur an Elementen mit hoher Ordnungszahl auswerten. Bei den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel hingegen folgen die Absorptionskanten in so dichtem Abstand, dass keine entsprechende Auswertung des Spektrums möglich ist (es ist ein Abstand von ca. 500 eV zwischen den Kanten erforderlich). EXAFS-Messungen wurden daher ausschließlich an den K-Kanten der Elemente Eisen und Cobalt durchgeführt.

XANES-Messungen lassen sich dagegen prinzipiell für alle angeführten Elemente durchführen. Auch die im Rahmen der EXAFS-Untersuchungen an den K-Kanten von Eisen und Cobalt aufgenommenen Spektren lassen grundsätzlich eine Analyse des XANES-Bereiches zu. Allerdings ist das XANES der K-Kanten weniger aussagekräftig als das der  $L_{2,3}$ -Kanten, da im letzteren Bereich die Bindungselektronen das Spektrum wesentlich beeinflussen. Die Messungen an den  $L_{2,3}$ -Kanten erfordert genauso wie die Messung an der N K-Kante Strahlungsenergien von etwa 400 – 800 eV und damit eine Messung im Ultrahochvakuum.

Eine wesentliche experimentelle Schwierigkeit besteht in der Belegung des Fokussier spiegels mit Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Stickstoff, die sich trotz des hohen Vakuums nicht vermeiden lässt. Dies führt zu einer Überlagerung der Beiträge von Probe und Spiegelbelegung zu der gemessenen Absorption. Eine Korrektur ist mit erhöhtem experimentellen Aufwand prinzipiell über eine parallele Messung der Absorption an einer vollkommen reinen Referenzsubstanz möglich. Diese konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Eine Messung an der Kohlenstoff-Kante lässt grundsätzlich keine neuen Erkenntnisse erwarten, da Kohlenstoff dominant als graphitartige Trägerstruktur vorliegt. Eine spezifische Messung der an das katalytische Zentrum koordinierten Kohlenstoff-Atome ist damit unmöglich. Eine Beteiligung von Sauerstoff an der Struktur des katalytischen Zentrums wird u. a. aufgrund der reduzierenden Präparationsbedingungen als unwahrscheinlich angesehen, so dass auf Messungen an der Sauerstoff-Kante verzichtet wurde. Es wurden daher XANES-Messungen an den  $L_{2,3}$ -Kanten von Eisen, Cobalt und Schwefel, sowie an der K-Kante von

Stickstoff durchgeführt. Im Fall des Stickstoffes ist für die an diesem Element hoch konzentrierten Referenzsubstanzen kein signifikanter Beitrag der Untergrundabsorption durch die Belegung des Fokussierspiegels festgestellt worden. Für die schwach konzentrierten Katalysatoren kann ein derartiger Einfluss nicht ausgeschlossen werden. Dennoch ist ein Vergleich zwischen Proben bei denen die Präparationsparameter variiert wurden sinnvoll und aufschlussreich.

Ein wesentliches Merkmal der XANES-Messungen ist die geringe Eindringtiefe der Röntgenstrahlung im betrachteten Energiebereich. Dies macht die Methode stark oberflächensensitiv und kann in vielen Fällen genutzt werden, Aussagen über die räumliche Struktur der Probe zu treffen. In dieser Arbeit sind hingegen die Eigenschaften von Oberfläche und Bulk-Material als identisch anzusehen. Die Eigenschaft der Oberflächensensitivität macht sich daher nur bemerkbar durch die extreme Empfindlichkeit gegen Oberflächenverunreinigungen.

#### 4.2.2 Vergleich verschiedener Messaufbauten

EXAFS-Messungen wurden am Synchrotronstrahllabor BESSY GmbH, Berlin an der Beamline KMC-2 durchgeführt [EPH<sup>+</sup>00, EPG<sup>+</sup>01]. Der Doppelkristall-Monochromator der Beamline aus SiGe 111-Einkristallen stellt einen Energiebereich von 4 – 15 keV zur Verfügung.

Der Ringstrom des BESSY-Speicherrings variiert in einem Bereich von 100 – 240 mA. Ausgehend von einem Maximalwert nach der Injektion nimmt der Strom im Messverlauf kontinuierlich ab. Zur Konstanthaltung der Strahlungsintensität auf der Probe dient an der Beamline daher eine Stabilisierungseinheit (MOSTAB electronics). Diese beschränkt zu Beginn der Messung die Strahlungsleistung auf 75 % und hält diese durch ein Regelsystem in Abhängigkeit vom Ringstrom über einen Zeitraum von >60 min mit einer Genauigkeit von 3 % konstant. Der Strahlungsquerschnitt an der Probe beträgt 250  $\mu\text{m}$  horizontal und 600  $\mu\text{m}$  vertikal. Die Strahlungsstärke beträgt  $10^7 - 10^{10}$  Photonen/ $\text{s}^{-1}/100$  mA, die Energieauflösung  $E/\Delta E \simeq 4000$ . Zur Probenpositionierung dienen Goniometer (HUBER). Als Detektoren stehen drei Ionisationskammern zur Verfügung sowie für Fluoreszenz-Messungen eine Si-PIN Photodiode und ein energiedispersiver Detektor (Röntec X-flash).

##### 4.2.2.1 Auswahl der Detektoren

Zur Messung des Primärstrahls  $I_0$  und der transmittierten Strahlung  $I$  wurden Ionisationskammern, für Fluoreszenzmessungen die Photodiode sowie der energiedispersive Detektor eingesetzt. Im folgenden soll sowohl dargestellt werden, in welchen Fällen eine Bestimmung des Absorptionskoeffizienten eher durch Messung der transmittierten Strahlung bzw. der Fluoreszenz günstig ist, als auch die Auswahl eines geeigneten Fluoreszenzdetektors besprochen werden.

Tabelle 4.2: Elektronenbindungsenergien und Fluoreszenzenergien ausgewählter Elemente

Element	K-Kante / eV	$K_{\alpha,1}$ / eV	$K_{\alpha,2}$ / eV	$K_{\beta,1}$ / eV
Eisen	7112	6404	6391	7058
Cobalt	7709	6930	6915	7649
Nickel	8333	7478	7461	8265

**Besonderheiten der Eisen- und Cobalt-basierten Katalysatoren** Eine Besonderheit der hier untersuchten Katalysatoren besteht darin, dass die K-Kanten der untersuchten Elemente Eisen und Cobalt in einem geringem Abstand von 597 eV aufeinander folgen (s. Tab. 4.2). Bei Messung der Transmission an der Fe K-Kante setzt daher bereits ab einem Wert der Wellenzahl von  $k \simeq 12 \text{ \AA}^{-1}$  eine zusätzliche Absorption durch die Cobalt-Spezies im Material ein. Diese Tatsache erlaubt grundsätzlich nur eine Auswertung über einen relativ kleinen  $k$ -Bereich. Aufgrund des gleichen Effekts ist für Messungen an der Co K-Kante analog noch ein Einfluss der Modulationen der Eisenkante vorhanden.

**Energiedispersiver Detektor** In einer ersten Messreihe wurde daher eine Messung der Fluoreszenz mit einem energiedispersiven Detektor vorgenommen (Röntec X-Flash), um eine getrennte Messung der von Eisen- bzw. Cobaltatomen emittierten Fluoreszenzstrahlung zu ermöglichen. Dieser Detektor misst die Energie eines innerhalb eines definierten Zeitfensters durch die Ionisationskammer tretenden Photons und schreibt die Zählungen auf entsprechende Kanäle (s. Abb. 4.1). Die Länge des Zeitfensters wird durch die Trigger-Frequenz des Detektors bestimmt. Treten innerhalb eines Zeitfensters zwei Photonen durch den Detektor, ist keine Bestimmung der jeweiligen Photonenenergien möglich und das Zeitintervall wird verworfen. Die Gesamtzeit der Intervalle, die durch diesen Effekt verloren gehen, wird als Totzeit bezeichnet. Zur Erreichung einer möglichst geringen Totzeit wurde die Trigger-Frequenz auf den Maximalwert gesetzt (10 000 Hz). Zudem ist die Wahl des Abstands Detektor-Probe in Abhängigkeit von der Konzentration der untersuchten Spezies in der Probe zu wählen. Die Fluoreszenzstrahlung und damit die Totzeit steigt bei geringerem Abstand und mit zunehmender Konzentration an. In den Experimenten wurde durch Anpassung des Abstandes eine Totzeit von ca. 15 % angestrebt.

Da keine Überschneidung der  $FeK_{\alpha,1}$ -Linie mit anderen Fluoreszenzlinien vorliegt (s. Tab. 4.2), sollte mit dieser Messtechnik eine Trennung der Fluoreszenzsignale von Eisen und Cobalt möglich sein. Die Auswertung der Messergebnisse zeigt aber, dass eine vollständige Eliminierung einer wechselseitigen Beeinflussung nicht realisierbar ist (s. Abb. 4.2). Bei Einsetzen der Cobalt-Absorption kommt es zu einem Abfall der vom energiedispersiven Detektor gemessenen Fluoreszenzstrahlung. Der Effekt lässt sich auf zwei verschiedene Ursachen

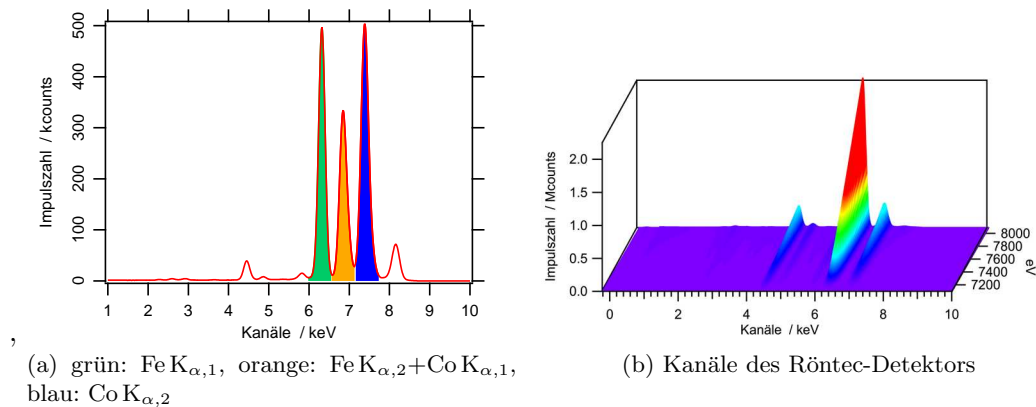


Abbildung 4.1: Energiedispersive Messung mit Röntec-Detektor

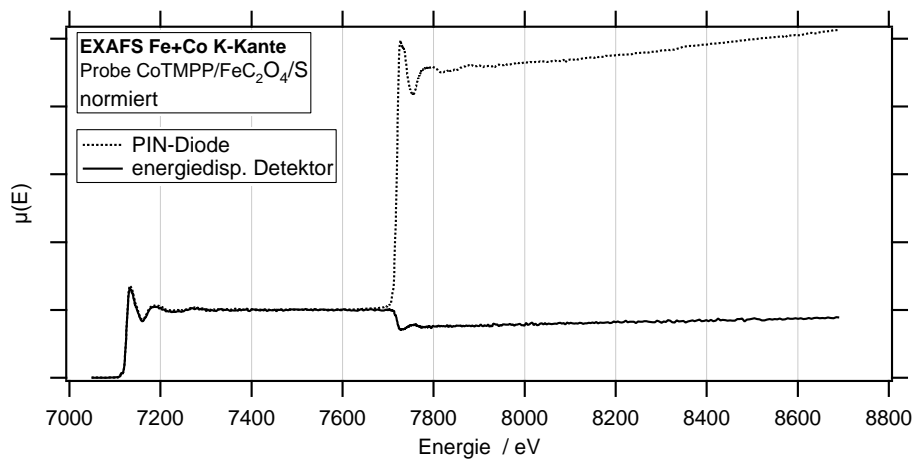


Abbildung 4.2: Vergleich von energiedispersivem Detektor und PIN-Diode

zurückführen. Zum einen steigt bei Einsetzen der Cobaltkante durch die erhöhte Fluoreszenzstrahlung die Totzeit des Detektors an, resultierend in einem geringeren Messsignal. Durch eine Veränderung der Detektorsoftware konnte dieser Effekt durch eine Normierung auf die Totzeit vermutlich weitgehend kompensiert werden. Die Tatsache, dass dadurch der Abfall nicht vollständig eliminiert wurde, zeigt, dass Absorptionseffekte im Probenmaterial nicht zu vernachlässigen sind. Diese führen durch die zusätzliche Absorption der Cobalt-Spezies ab einer Energie von etwa  $E = 7700$  eV zu einer Schwächung des Primärstrahls beim Eintritt in das Probenmaterial und infolgedessen zu einer geringeren Intensität der Fe  $K_{\alpha,1}$ -Linie.

Eine befriedigende Trennung der Beiträge von Eisen und Cobalt ließ sich daher durch den Einsatz des energiedispersiven Detektors nicht verwirklichen. Dies beschränkt die Auswertung der Messungen an der Eisenkante auf einen Bereich von ca. 580 eV oberhalb der K-Kante. Die Auswertung der Messergebnisse zeigt aber, dass die Eisen-Modulationen für den größten Teil der untersuchten Katalysatoren bereits 300 eV oberhalb der Fe K-Kante abgeklungen sind und somit im Bereich der Co K-Kante nur noch ein vernachlässigbarer Einfluss besteht. Dies ist auf

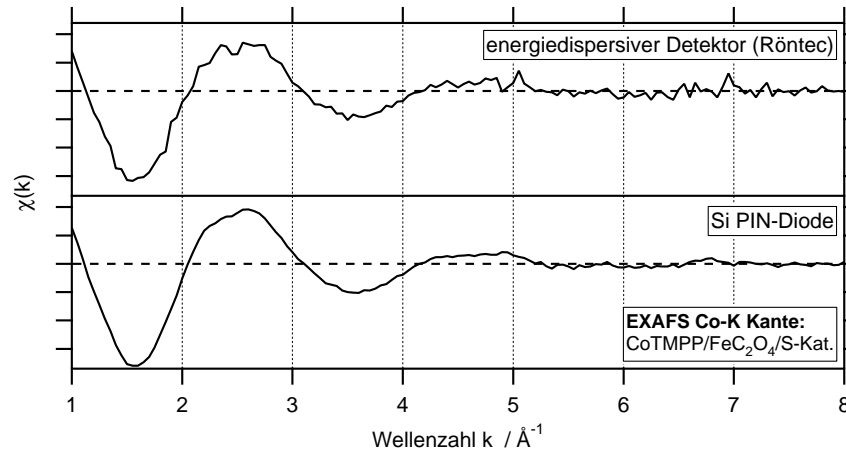


Abbildung 4.3: Vergleich der Messdaten von PIN-Diode und Röntec-Detektor

die während der Messungen festgestellte Tatsache zurückzuführen, dass in den untersuchten Katalysatorproben Eisen in der Regel ausschließlich an Elemente mit niedriger Ordnungszahl koordiniert ist. Aufgrund des geringen Debye-Waller-Faktors kommt es in diesen Fällen zu einem raschen Abklingen der Modulationen. Die fehlende Trennung der Signale wirkt sich somit weder für Messungen an der Eisen- noch an der Cobaltkante negativ aus.

**Vergleich von energiedispersivem Detektor und PIN-Diode** Für die weiteren Messzeiten wurde aufgrund der fehlenden Indikation zur energiedispersiven Messung der Einsatz einer PIN-Diode zur Fluoreszenzmessung getestet. Grundsätzlich sollte der energiedispersive Detektor ein deutlich besseres Signal/Rauschverhältnis aufweisen, da die Untergrundstrahlung nahezu vollständig eliminiert wird. Hingegen zeigte sich, dass das Signal- zu Rauschverhältnis der PIN-Diode günstiger ist (s. Abb. 4.3). Diese Tatsache ist auf die Charakteristik des Röntec-Detektors zurückzuführen, dessen gegenüber der PIN-Diode zusätzlich erforderliche Elektronik zur Messung der Photonenenergie ein hohes Rauschen induziert.

**Absorptionsmessungen** Für konzentrierte Proben ist es sinnvoll, die Messung des Absorptionskoeffizienten  $\mu$  in Transmission durchzuführen [Bun88]. Systematische Fehler, die durch zusätzliche Absorption durch Luft und die Kammerfenster entstehen sowie durch die abnehmende Sensitivität der Detektoren bei höherer Photonenenergie, gehen bei Messung in Transmission als multiplikative Faktoren in das Verhältnis  $I_0/I$  ein. Durch die Bildung des Logarithmus (Glg. 2.2.2) werden diese Fehler in einen langsam modulierenden *additiven* Hintergrund transformiert. Dadurch lassen sie sich bei der Datenauswertung mit hoher Genauigkeit eliminieren. Bei Messung in Fluoreszenz (Glg. 2.2.3) bleiben die systematischen Fehler hingegen als multiplikative Faktoren bestehen.

Zusätzliche Fehler bei Messung in Fluoreszenz entstehen durch die Messung der von der Probe elastisch reflektierten Strahlung. Aufgrund der horizontalen Polarisation des Primärstrahls an der Beamline ist es daher günstig, den Fluoreszenzdetektor auf gleicher Höhe wie die Probe anzubringen, um so die Intensität der reflektierten Strahlung zu minimieren. Weiterhin wird ein Minimum an Störstrahlung bei einer Positionierung der Probe  $45^\circ$  zum Eingangsstrahl erreicht.

Ein weiterer Fehler wird durch Selbstabsorptionseffekte<sup>1</sup> induziert. Zur Minimierung dieses Fehlers ist es erforderlich, die Dicke der Probe an die Konzentration des untersuchten Elementes anzupassen [Bun89], d. h. bei stärker konzentrierten Proben die Dicke zu verringern. Eine gute Vergleichbarkeit ist bei Messungen in Fluoreszenz nur gegeben, wenn die Materialien identische Reflektionseigenschaften aufweisen.

Trotz der stärker in Erscheinung tretenden systematischen Fehler ist die Messung in Fluoreszenz für die Mehrzahl der hier untersuchten Katalysatoren von Vorteil. Dies liegt an der sehr geringen Konzentration der untersuchten Elemente Eisen und Cobalt in den Proben. Bei Messung in Fluoreszenz ist der Untergrund gegenüber der Absorptionsmessung deutlich kleiner. Für die stark konzentrierten Referenzproben ist prinzipiell eine Messung in Transmission vorteilhafter. Um eine Vergleichbarkeit zwischen Referenzproben und Katalysatoren zu gewährleisten (bspw. zur Bestimmung des Amplitudenfaktors, s. Seite 78), wurde hier eine parallele Messung in Transmission und Fluoreszenz vorgenommen. Es zeigte sich, dass für die Referenzmaterialien durch Messung in Transmission ein wesentlich besseres Signal/Rauschverhältnis erreichbar war. Abgesehen von dem höheren Rauschen war aber kein systematischer Unterschied zur Messung in Fluoreszenz vorhanden.

### 4.2.3 Auswertung der EXAFS-Spektren

Die Auswertung von EXAFS-Spektren gliedert sich in folgende Abschnitte:

- Bestimmung der Untergrundfunktion,
- Berechnung der Fouriertransformierten (radiale Distributionsfunktion, RDF) mit Variablentransformation in den  $R$ -Raum,
- Ggf. Rücktransformation in den  $k$ -Raum.

Jeder Berechnungsschritt erfordert die Vorgabe mehrerer Parameter, deren sinnvolle Wahl von der jeweiligen Einzelmessung abhängig sein kann. Bei Spektren mit hohem Signal- zu

---

<sup>1</sup>Mit Selbstabsorption wird die Absorption der in tieferen Probenschichten entstehenden Fluoreszenzstrahlung durch die Probe selbst bezeichnet.

Tabelle 4.3: Parameter zur Auswertung der EXAFS-Spektren

Parameter	Wert
Berechnung des Untergrunds (BR):	
Algorithmus	Autobk
experimenteller Standard	nicht verwendet
Kantenenergie $E_0$	Normierung auf Tabellenwerte von Eisen- und Cobaltfolie
Grenzfrequenz $R_{\text{bkg}}$	1
Vorkanten-Energiebereich	abhängig von Messdaten
Nachkanten-Energiebereich	abhängig von Messdaten
Spline-Energiebereich	abhängig von Messdaten
Vorwärts-Fouriertransformation (FFT):	
Fensterfunktion	Hanning
k-Bereich	abhängig von Messdaten (Startwert $k=2$ )
k-Wert Multiplikator (k-weight)	0
Parameter $dk$ der Hanning-Funktion	0 - 1
Rückwärts-Fouriertransformation (BFT):	
Fensterfunktion	Hanning
R-Bereich	abhängig von Messdaten (meist $R = 1$ bis 6)
Parameter $dr$ der Hanning-Funktion	0 - 1

Rauschverhältnis ist die Festsetzung der meisten Parameter in der Regel unkritisch. Bei geringen Signalstärken hingegen, die bspw. bei geringer Konzentration des untersuchten Elements auftreten, lassen sich Spektren mit geringfügig anders gewählten Parametern nicht mehr vergleichen.

Zum Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Spektren ist insbesondere die Kenntnis der Wichtung der EXAFS-Funktion über den Parameter „k-weight“ entscheidend.

#### 4.2.4 Diskussion der Parameter zur EXAFS-Auswertung

Die im Rahmen dieser Arbeit im Normalfall gewählten Parameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt, Abweichungen sind bei den jeweiligen Datensätzen genannt. Im nachfolgenden wird die Bedeutung der Parameter und ihre sinnvolle Wahl beschrieben.

##### Parameter zur Bestimmung der Untergrundfunktion:

**Energie  $E_0$ :** Dies ist die Energie der Absorptionskante, die zur Berechnung der Wellenzahl  $k$  (s. Glg. 2.2.6) verwendet wird. Es ist sinnvoll, die Energieangaben des Monochromators durch Vergleich gemessener Referenzen (Metallfolien) mit tabellierten Werten zu normieren. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden auf Tabellenwerte [Exa] von Eisen- und Cobaltfolie normiert.

**Energiebereiche zur Berechnung der Kantenhöhe  $\Delta\mu_0$**  Zur Berechnung wird eine li-

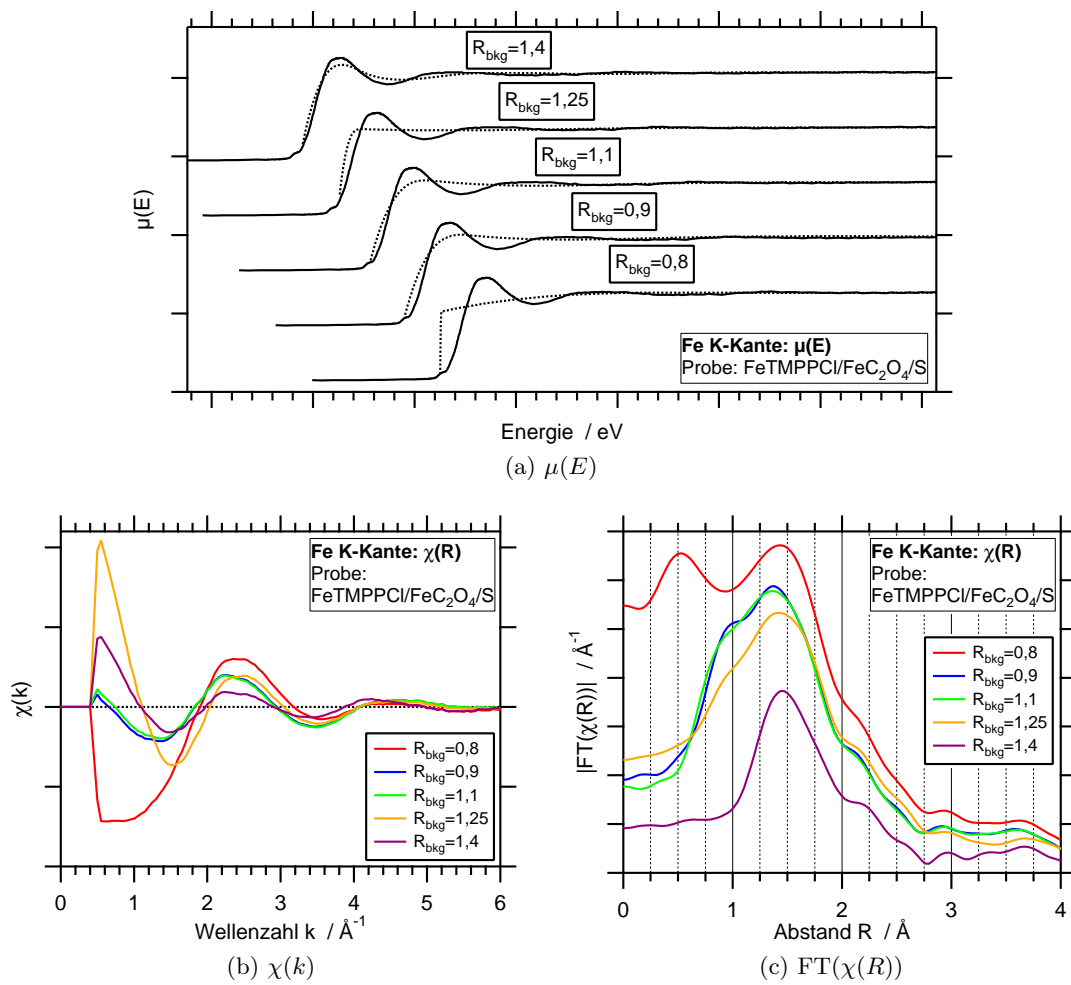


Abbildung 4.4: Variation des Parameters  $R_{bkg}$  (Probe: FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S), Parameter: Spline-Range:  $k=0,5$  bis  $11,9$ , FFT:  $k=2-11$



neare Regression des Vorkantenbereichs und eine Regression des Nach-Kantenbereichs mit einem Polynom 2. Grades durchgeführt. Die Kantenhöhe ergibt sich durch Subtraktion der auf die Energie der Absorptionskante  $E_0$  extrapolierten Werte. Sie wird damit durch die Wahl der Energiebereiche für die Regressionen beeinflusst. Die Kantenhöhe geht als multiplikativer Faktor in die Berechnung der EXAFS-Funktion  $\chi$  ein. Um Peakhöhen im  $R$ -Raum zwischen verschiedenen Messungen vergleichen zu können (z. B. zur Berechnung von Koordinationszahlen), ist daher eine sorgfältige Wahl der Energiebereiche erforderlich. Im Regelfall ist es dafür günstig, die Energiebereiche jeweils gleich zu setzen.

**Energiebereich für Spline-Berechnung:** Oberhalb der Absorptionskante wird der Untergrund über eine Spline-Funktion dargestellt. Die Wahl des Energiebereichs zur Berechnung der Spline-Funktion beeinflusst entscheidend die Berechnung der EXAFS-Funktion  $\chi$ . Als unterer Wert ist in der Regel ein Wert von  $k = 0,5$  günstig, der maximale obere Wert ist vom Signal-/Rauschverhältnis abhängig. Es hat sich als sinnvoll herausgestellt, bei Spektren mit schwacher Signalstärke den oberen Wert eher niedrig festzusetzen und für den Vergleich verschiedener Messungen jeweils identische Energiebereiche zu verwenden.

**Grenzfrequenz  $R_{\text{bkg}}$ :** Dies ist die Grenzfrequenz, die für die Optimierung der Fouriertransformation zur Bestimmung der Untergrundfunktion angesetzt wird: Die Untergrundfunktion wird so optimiert, dass der Anteil der Fouriertransformierten der EXAFS-Funktion zwischen Null und  $R_{\text{bkg}}$  minimal wird. Bei Spektren, die bis zu Wellenzahlen von  $k = 14 - 15$  auswertbar sind, ist die Festsetzung von  $R_{\text{bkg}}$  wenig kritisch. Bei veräuschten Spektren hingegen ist oft nur eine Auswertung bis  $k \approx 11$  möglich. Hier kann die Festsetzung von  $k$  die Peaklagen der Fouriertransformierten für kleine Werte von  $R$  deutlich beeinflussen.

Zu beachten ist, dass die EXAFS-Funktion (s. Glg. 2.2.5) für kleine Werte der Wellenzahl  $k$  noch nicht gültig ist (XANES-Bereich). Geht dieser Bereich in die EXAFS-Funktion ein (bei kleinen Werten von  $R_{\text{bkg}}$ ), steigt der niederfrequente Anteil im  $R$ -Raum.

In Abb. 4.4 ist eine Variation von verschiedenen Werten von  $R_{\text{bkg}}$  am Beispiel eines Katalysators, gemessen an der Fe K-Kante, dargestellt. Für diese Messung ergibt sich ein optimaler Wert von  $R_{\text{bkg}} = 1,25$ . Für  $R_{\text{bkg}} < 1,25$  steigt der niederfrequente Anteil der Fouriertransformierten (Abb. 4.4(c)), die Lage des Hauptpeaks verschiebt sich zu kleineren Werten. Erst für sehr kleine Werte ( $R_{\text{bkg}} = 0,8$ ) ist die Lage des Hauptpeaks wieder korrekt wiedergegeben, dafür tritt ein sehr hoher niederfrequenter Anteil auf.

Für große Werte ( $R_{\text{bkg}}=1,4$ ) lassen sich zwar die niederfrequenten Anteile im  $R$ -Raum vollständig unterdrücken, dafür gehen bereits EXAFS-Oszillationen höherer Frequenzen in den Untergrund über (Abb. 4.4(a)).

Die Festsetzung von  $R_{\text{bkg}}$  erfolgt somit als Abwägung zwischen der Minimierung niederfrequenter Anteile der Fouriertransformierten und der Minimierung von Schwingungen in der Untergrundfunktion. Der optimale Wert ist abhängig von der jeweiligen Einzelmessung. Die Diskussion zeigt, dass eine vollständige Unterdrückung niederfrequenter Anteile in der Fouriertransformierten nicht sinnvoll ist. Bei der Diskussion der transformierten Spektren im  $R$ -Raum ist daher zu beachten, dass diese Anteile (häufig als Schultern in der linksseitigen Flanke des ersten Peaks sichtbar) nur Resultat des unvollständigen Abzugs des Untergrunds sind.

Im Regelfall wurde für die Analysen ein Wert von  $R_{\text{bkg}}=1,0$  oder  $1,1$  verwendet.

#### **Parameter zur Berechnung der Fouriertransformierten (FFT):**

**Wellenzahl-Bereich:** Der zu transformierende Wellenzahl-Bereich wird über die maximalen und minimalen Werte der Wellenzahl  $k$  festgelegt, die als Parameter in die Fensterfunktion eingehen. Die Wahl der unteren Grenze hat dabei ähnliche Auswirkungen wie bei der Diskussion des Parameters  $R_{\text{bkg}}$  beschrieben. Für die Mehrzahl der Messungen hat sich ein Wert von  $k=2$  als sinnvoll herausgestellt. Eine Variation der maximalen Wellenzahl hat bei Messungen mit hoher Signalstärke nur eine geringe Auswirkung. Bei Messungen mit hohem Signalrauschen beeinflusst die Festlegung dieses Parameters hingegen in entscheidender Weise die Fouriertransformation. Grundlage für die Wahl ist die Beurteilung, wann das Messsignal von Rauschen dominiert wird. Bei Vergleich verschiedener Messungen mit niedriger Signalstärke hat es sich als wichtig herausgestellt, den  $k$ -Bereich jeweils gleich zu setzen.

**Fensterfunktion und Parameter  $dk$ :** Durch Multiplikation der EXAFS-Funktion mit der Fensterfunktion wird der transformierte Bereich festgelegt. Der Wert der Funktion innerhalb des gewählten Wellenzahl-Bereichs beträgt Eins, außerhalb des Bereichs Null. Der Übergangsbereich hängt von der Art der Fensterfunktion und von der Wahl des Parameter  $dk$  ab. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetztem Hanning-Fenster beschreibt  $dk$  die Breite des Übergangs am unteren und oberen Randbereich. In der Regel wurde in dieser Arbeit  $dk=0$  gesetzt, so dass kein Übergangsbereich entsteht.

**Phasenkorrektur:** Grundlage der Durchführung einer Phasenkorrektur sind mit FEFF 6 (s. [Reh02a]) berechnete Tabellenwerte für die Phasenverschiebung des Zentralatoms.

Allerdings sind diese Berechnungen nur näherungsweise möglich (s. Dokumentation [Rav04b]). Zudem lässt sich lediglich die Phasenverschiebung des Zentralatoms, nicht aber die zusätzliche Verschiebung aufgrund der benachbarten Atome berücksichtigen. Allgemein liegen die berechneten  $R$ -Werte bei einer Phasenkorrektur für das Zentralatom näher an den tatsächlichen Atomabständen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Phasenkorrekturen durchgeführt, da eine Bestimmung der wahren interatomaren Abstände wesentlich zuverlässiger über theoretische Berechnungen (Kap. 4.2.6, S. 79) möglich ist.

#### **Parameter zur Berechnung der Rück-Fouriertransformierten (BFT):**

**Wellenzahl-Bereich:** Es sind die maximalen und minimalen Werte von  $R$  anzugeben, die als Parameter der Fensterfunktion eingesetzt werden.

**Fensterfunktion und Parameter  $dr$ :** Diese Parameter wurden analog zur Vorwärts-Fouriertransformation gewählt.

#### **4.2.5 Diskussion des Informationsgehalts der EXAFS-Spektren**

Aus der Diskussion der Festlegung von Parametern der EXAFS-Auswertung werden die Grenzen der Methode deutlich. Zu beachten ist zum einen, dass die Peaklagen der Spektren im  $R$ -Raum nicht die tatsächlichen interatomaren Abstände wiedergeben, sondern aufgrund der Phasenverschiebung (Glg. 2.2.5) etwa 0,3 bis 0,6 Å darunter liegen. Weiterhin treten im  $R$ -Raum Peaks für niedrige Werte von  $R$  auf, die lediglich auf Unzulänglichkeiten der mathematischen Bestimmung des Untergrunds zurückzuführen sind.

Es ist zu beachten, dass die Peaks der radialen Distributionsfunktion nur für niedrige Werte von  $R$  und nur bei Reinstoffen eindeutig einer Koordinationsschale zuzuordnen sind. Für höhere Werte von  $R$  können Peaks hingegen auch durch Mehrfach-Streupfade verursacht werden. In Mischungen besteht kein linearer Zusammenhang zwischen den Beiträgen der einzelnen Phasen (dieser besteht nur für die EXAFS-Funktion  $\chi(k)$ ). Aufgrund der unterschiedlichen Phasenverschiebungen aller Streupfade ist das Signal komplex zusammengesetzt und lässt sich nur durch theoretische Berechnungen analysieren. Eine detaillierte Beschreibung dieser Vorgehensweise findet sich in Kap. 4.2.6.1, S. 76.

Eine weitere wesentliche Schwierigkeit der hier untersuchten Materialien liegt in der geringen Konzentration der untersuchten Elemente. Diese Tatsache führt zu einem insgesamt nur mäßigen Signal/Rauschverhältnis. Über den gesamten Bereich der Fouriertransformierten treten daher Peaks geringer Intensität auf, die sich auf Fehler in der Messung und der mathematischen Verfahren zurückführen lassen. Nur Peaks von ausreichender Intensität sind daher

für die Diskussion heranzuziehen. Als Kriterium für die Signifikanz einzelner Peaks lässt sich dabei die Reproduzierbarkeit in aufeinanderfolgenden Messungen heranziehen.

Die Analyse der EXAFS-Spektren lässt sich durch Simulationen (s. Kap. 4.2.6) verbessern. Dabei ist insbesondere eine Zuordnung von Peaks in der Fouriertransformierten zu tatsächlichen interatomaren Abständen möglich.

Die Untergrenze des Fehlers für die Bestimmung der wahren Atomabstände aufgrund theoretischer Berechnungen (s. Kap. 4.2.6.3) liegt für Proben mit idealer Konfiguration bei  $\pm 0,02 \text{ \AA}$  [Ros04]. Die Messung der Atomabstände von Referenzsubstanzen konnte im Rahmen dieser Arbeit mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 0,05 \text{ \AA}$  durchgeführt werden. Die untersuchten Katalysatoren hingegen lassen sich aufgrund der geringen Konzentrationen der untersuchten Spezies nur mit wesentlich ungünstigeren Signal- zu Rauschverhältnissen messen. Der Fehler kann hier mit etwa  $\pm 0,1$  bis  $\pm 0,3 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden. Dies betrifft aber nur die Bestimmung des tatsächlichen Atomabstands durch Simulation mit kristallographischen Daten. Ein Vergleich der Peaklagen im  $R$ -Raum zwischen unterschiedlichen Messungen ist mit wesentlich besserer Genauigkeit möglich und wird für die Katalysatorproben mit etwa  $\pm 0,05$  bis  $\pm 0,1 \text{ \AA}$  abgeschätzt.

Neben der Bestimmung der interatomaren Abstände ist für die vorliegende Arbeit insbesondere die Ermittlung von Koordinationszahlen von Interesse. Die Berechnung von Koordinationszahlen in EXAFS-Messungen ist aber prinzipiell von der Schwierigkeit betroffen, dass Koordinationszahl  $N$  und Amplitudenfaktor  $E_0^2$ , die EXAFS-Gleichung (Glg. 2.2.5) auf die gleiche Weise bestimmen (Kap. 4.2.6.2). Aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung des Faktors  $E_0^2$  sind die in dieser Arbeit berechneten Koordinationszahlen daher alle mit einem Fehler von schätzungsweise  $\pm 10 - 20 \%$  behaftet. Der Fehler in der Bestimmung der Koordinationszahl berührt jedoch nicht den Fehler in der Bestimmung der interatomaren Abstände, da nur eine sehr geringe Korrelation der beiden Variablen vorliegt.

#### 4.2.6 Anpassung von EXAFS-Spektren über theoretische Standards

Für das Anpassen experimenteller Daten und die damit verbundene theoretische Berechnung von EXAFS-Spektren wurde die Software Artemis [Rav03] eingesetzt, die teilweise auf Algorithmen der Programme IFEFFIT [New04b], FEFF [Reh02a] und Atoms [Rav04c] aufsetzt [RN05].

**Prinzip der Simulation** Artemis beruht auf der Verwendung theoretisch berechneter Pfadigenschaften. Darin unterscheidet es sich von anderen Möglichkeiten, gemessene EXAFS-Spektren anzufitten (s. [Rav04d]). Wesentliche Grundlage ist die Tatsache, dass sich die gemessene EXAFS-Funktion  $\chi$  aus der Summe der Beiträge aller vorhandenen Streupfade ergibt. Grundlagen zur Simulation finden sich u. a. in [New04a, Haa90].

Zur Simulation ist die Vorgabe der lokalen Umgebung des betrachteten Elementes erforderlich, d. h. Art und Position der Atome in der Umgebung des Zentralatoms. Für viele Referenzsubstanzen erhält man diese Daten aus kristallographischen Datenbanken. Für das Anpassen unbekannter Substanzen beginnt man sinnvollerweise mit kristallographischen Daten einer Substanz, von denen angenommen wird, dass sie denen des betrachteten Stoffs ähnlich sind. Mit dem Programm Atoms lässt sich aus kristallographischen Daten eine Eingabedatei erzeugen, die die Koordinaten der Atome in einem gegebenen Abstand um ein Zentralatom im Koordinatenursprung enthält. Das Programm FEFF berechnet aus diesen Informationen die möglichen Streupfade, d. h. die Beiträge jedes einzelnen Streupfades zur Funktion  $\chi$ , die durch Summenbildung aus den Einzelpfaden erhalten wird. Für die Summenbildung sind für jeden Einzelpfad die in Tabelle 4.4 angegebenen Parameter vorzugeben.

Das Prinzip der Simulation besteht darin, während der Anpassung freigegebene Parameter durch eine Anpassung der theoretischen Daten an das Messergebnis zu bestimmen. Die sinnvolle Wahl der Parameter hängt dabei von der jeweiligen Fragestellung ab. Bei temperaturabhängigen Messungen an einem Kristall werden sich bspw. die interatomaren Abstände bei Temperaturerhöhung aufweiten. Dies lässt sich durch Freigabe der Pfadlängendifferenz  $\Delta R$  simulieren. Als Kriterium, ob die Simulation die Messergebnisse korrekt wiedergibt, wird die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Spektren im  $k$ - oder  $R$ -Raum (s. Seite 76) herangezogen. Ist eine derartige Übereinstimmung gegeben, lässt sich der im Beispiel ermittelten Differenz der Pfadlänge die temperaturabhängige Aufweitung der Elementarzelle entnehmen. Lässt sich mit dem gegebenen Modell keine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreichen, deutet dies darauf hin, dass die angenommene Struktur nicht die wahren Verhältnisse wiedergibt. Im gegebenen Beispiel würde dies z. B. bei einer temperaturabhängigen Phasenumwandlung auftreten.

Die von Artemis für die Berechnung der Fouriertransformation erforderlichen Parameter sind

Tabelle 4.4: Pfadparameter, die zur Simulation in Artemis eingesetzt werden

Parameter	Beschreibung
$N$	Koordinationszahl
$S_0^2$	Amplitudenfaktor (passive electron red. factor)
$E_0$	Differenz zur Energiereferenz
$\Delta R$	Differenz des interatomaren Abstands
$\sigma^2$	Mittlere quadr. Abweichung des Abstands (Debye-Waller-Faktor)

identisch mit denen des Programm Athena (s. S. 68). Im folgenden werden die Parameter, die zur Anpassung der Einzelpfade erforderlich sind, besprochen (s. Tab. 4.4).

**Energieverschiebung des Kantensprungs  $\Delta E_0$ :** Es ist physikalisch sinnvoll, diesen Parameter für alle Pfade gleich zu setzen. Im Regelfall ist  $\Delta E_0$  von Null verschieden, so dass dieser Parameter zu Beginn einer Anpassung ermittelt werden sollte.

**Differenz des interatomaren Abstands  $\Delta R$ :** Dies gibt die Differenz des berechneten Abstands zu der von FEFF berechneten halben Pfadlänge an. Für Einfach-Streupfade entspricht die halbe Pfadlänge dem interatomaren Abstand. Als Modell für  $\Delta R$  kann es sich je nach Fragestellung anbieten, diesen gleich Null zu setzen, eine symmetrische Änderung für alle Atome vorzugeben oder bspw. nur eine Änderung für die Atome einer Koordinationsschale zuzulassen.

**Mittlere quadratische Abweichung des Abstands  $\sigma^2$ :** Diese beschreibt die Dämpfung der Pfadamplitude aufgrund der thermischen Schwingungen der Atome. Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $\sigma^2$  entweder für alle Atome gleich gesetzt oder eine Unterscheidung nach unterschiedlichen Koordinationsschalen vorgenommen.

**Koordinationszahl  $N$ :** Die Koordinationszahl bezeichnet die Anzahl der Atome, die einen identischen Streupfad aufweisen (s. Kap. 4.2.6.2).

**Amplitudenfaktor  $S_0^2$ :** Koordinationszahl und Amplitudenfaktor gehen auf identische Weise in die EXAFS-Funktion ein. Dies liegt daran, dass eine Erhöhung der Koordinationszahl zu einer einfachen multiplikativen Wichtung des Pfades führt. Der Amplitudenfaktor (passive electron reduction factor) beinhaltet demgegenüber alle übrigen Faktoren, die die Streuamplitude beeinflussen. Die Streuamplitude wird hauptsächlich durch die Eigenschaften des Zentralatoms bestimmt aber auch von experimentellen Bedingungen wie Detektorcharakteristik und Probenhomogenität. Es ist aus physikalischer Sicht sinnvoll, diesen Parameter für alle Pfade gleich zu setzen.

### Beurteilung des Fits

Als Kriterium zur Beurteilung der Plausibilität zwischen gefittetem und gemessenem Spektrum ist die Betrachtung der gewichteten mittleren quadratischen Abweichung am sinnvollsten [New98]:

$$\chi^2 = \frac{N_{\text{unab.}}}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{f_i}{\epsilon_i} \right) \quad (4.2.1)$$

Dabei ist  $N$  die Zahl der verglichenen Datenpunkte,  $N_{\text{unab.}}$  die Zahl der unabhängigen Datenpunkte,  $f_i$  die zu minimierende Funktion und  $\epsilon_i$  die Unsicherheit der zu minimierenden Funktion. Die zu minimierende Funktion ist die Differenz zwischen experimentellen Daten und Fit-Funktion. Je nachdem ob der Fit im  $k$ -Raum oder im  $R$ -Raum durchgeführt wird, lautet diese:

$$\text{Fit im } k\text{-Raum:} \quad f(k_i) = \chi_{\text{Exp}}(k_i) - \chi_{\text{Fit}}(k_i) \quad (4.2.2)$$

$$\text{Fit im } R\text{-Raum:} \quad f(R_i) = \chi_{\text{Exp}}(R_i) - \chi_{\text{Fit}}(R_i) \quad (4.2.3)$$

Weisen die Daten nur unsystematische Fehler (Messrauschen) auf, sollte ein guter Fit einen Wert von  $\chi^2 \approx 1$  erreichen. Grundsätzlich weisen aber alle hier gefitteten Daten auch einen systematischen Fehler auf, der auf der Unzulänglichkeit der FEFF-Berechnungen beruht. Daher werden für gute Fits Werte von  $\chi^2 \approx 100 - 500$  erzielt.

Artemis berechnet einen weiteren Qualitätsfaktor durch Skalierung der mittleren quadratischen Abweichung auf die Amplitude der Messung. Dieser  $R$ -Faktor sollte für gute Fits unter 0,02 liegen.

#### 4.2.6.1 Anpassung durch Summation der Einzelpfade in $\chi(k)$

Die theoretisch berechnete Funktion  $\chi(k)$  wird aus der Summe der Einzelpfade berechnet. Diese mathematische Operation entspricht im physikalischen Sinn einer Überlagerung der Beiträge der einzelnen Streupfade. Analog addieren sich bei Vorliegen einer Mischung aus mehreren Absorbieren die Beiträge der einzelnen Spezies in  $\chi(k)$ . In der Fouriertransformierten  $\text{FT}(\chi(R))$  ist aufgrund der Phasenverschiebung zwischen einzelnen Streupfaden hingegen keine einfache Linearität zwischen Einzelpfaden und resultierender Funktion gegeben. Abb. 4.5 und 4.6 veranschaulichen den Zusammenhang am Beispiel der theoretischen Berechnung des Eisennitrids  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Die Kristallstrukturdaten wurden [LJ97] entnommen. Der erste Peak wird dominant durch den Fe–N-Abstand der ersten Koordinationsschale gebildet, der zweite Peak durch etwas unterschiedliche Fe–N-Abstände der zweiten Koordinationsschale. Es zeigt sich hier bereits eine Verschiebung der Peaklage zwischen Einzelpfaden und Gesamtfunktion. Der dritte und vierte Peak hingegen lassen sich keinem interatomaren Abstand zuordnen, da in

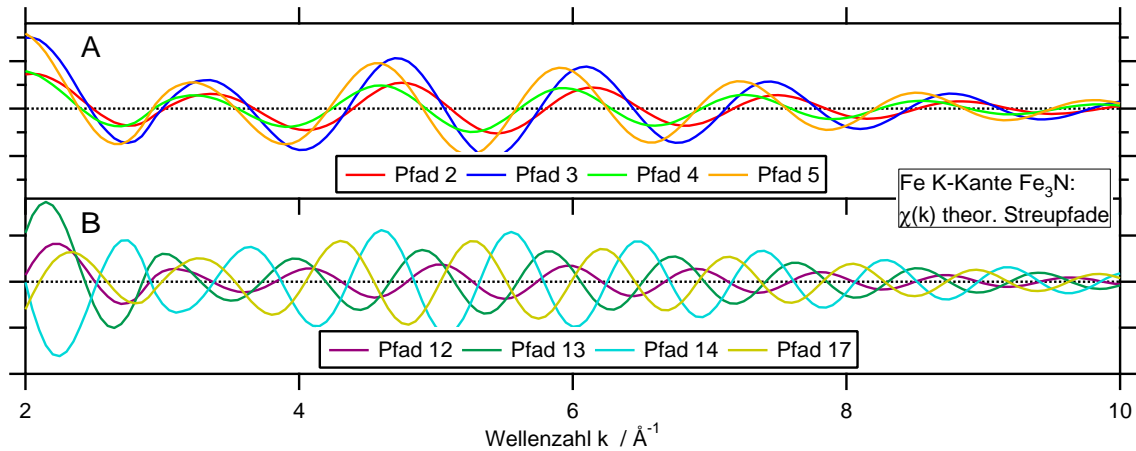


Abbildung 4.5: Theoretische Berechnung des EXAFS-Spektrums von  $\text{Fe}_3\text{N}$ : EXAFS-Funktionen  $\chi(k)$  der Einzelpfade, Tafel A: Pfade 2-5 (Peak 2), Tafel B: Pfade 12-14, 17 (Peaks 3 und 4)

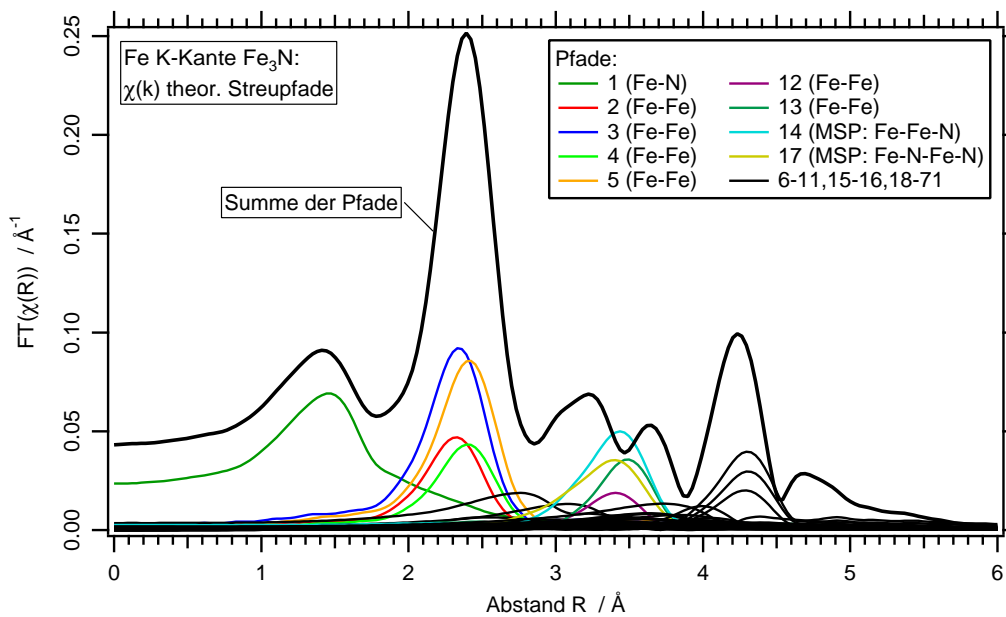


Abbildung 4.6: Theoretische Berechnung des EXAFS-Spektrums von  $\text{Fe}_3\text{N}$ : Fouriertransformationen der Einzelpfade und der Summe der Pfade (MSP: Multiple Scattering Paths)

diesem Frequenzbereich auch Mehrfachstreupfade (MSP) vorliegen. Aus Abb. 4.5B ist die unterschiedliche Phasenlage der Streupfade ersichtlich.

Auch bei Vorliegen einer Mischung aus mehreren Spezies ist eine qualitative Zuordnung der radialen Distributionsfunktionen der Reinstoffe aus diesem Grund häufig nur für die erste Koordinationsschale möglich. Grundsätzlich können Spektren von Mischungen daher nur durch theoretische Berechnungen angepasst werden. Dies erfordert die Kombination von Streupfaden aus mehrfachen FEFF-Berechnungen.



Weiterhin ist zu beachten, dass die Peaklagen stets tiefer liegen als die wahren interatomaren Abstände. Der Abstand zur ersten Koordinationsschale Fe–N beträgt bspw.  $A = 1,92 \text{ \AA}$ , die Peaklage hingegen liegt bei  $R = 1,41 \text{ \AA}$ .

#### 4.2.6.2 Bestimmung von Koordinationszahlen

Wie aus Gleichung 2.2.5 ersichtlich, beeinflussen Koordinationszahl und Amplitudenfaktor die EXAFS-Funktion in gleicher Weise, da sie beide als multiplikative Faktoren in die Streuamplitude eingehen. Aufgrund dieser vollständigen Korrelation besteht keine mathematische Möglichkeit der getrennten Bestimmung der Variablen. Für die Simulation bieten sich u. a. folgende Auswege an:

**Übernahme der Koordinationszahlen aus theoretischer Berechnung** Wird eine Referenzsubstanz bekannter kristallographischer Struktur berechnet, sind die Koordinationszahlen aus der FEFF-Rechnung bekannt. Die Streuamplitude lässt sich dann durch Freigabe des Amplitudenfaktors und Vorgabe der Koordinationszahl anpassen. Dieses Verfahren wurde zum Berechnen der Referenzsubstanzen angewandt.

**Bestimmung des Amplitudenfaktors durch Referenzsubstanzen** Soll die Koordinationszahl einer unbekanntes Substanz bestimmt werden, besteht eine Möglichkeit darin den aus Berechnung von Referenzsubstanzen bestimmten Amplitudenfaktor zu übernehmen. Grundsätzlich ist  $S_0^2$  eines Zentralatoms zwischen verschiedenen chemischen Umgebungen übertragbar, wenn die Messungen unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Eine vollständige Übertragbarkeit ist aber in der Regel z. B. aufgrund unterschiedlicher Probenhomogenität nicht gegeben. Dieses Verfahren wurde zur Bestimmung der Koordinationszahlen der Katalysatoren eingesetzt.

**Vorgabe eines Wertes von  $S_0^2 = 0,9$**  Die einfachste Möglichkeit die Koordinationszahl zu bestimmen, besteht darin  $S_0^2 = 0,9$  zu setzen, da dieser Wert für viele Stoffsysteme bei Messung in Transmission gültig ist. Der maximale Fehler, der durch diese Vorgehensweise induziert wird, liegt bei etwa  $\pm 15\%$  für den Wert von  $S_0^2$ .

Aus diesen Betrachtungen lässt sich ableiten, dass die Bestimmung von Koordinationszahlen nur mit einer großen Unsicherheit möglich ist. Unter idealen Bedingungen lässt sich der Fehler mit  $\pm 5\%$  abschätzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Streuamplituden nur zwischen Messungen in Transmission verglichen. Bei Messung in Fluoreszenz ergeben sich wesentlich kompliziertere Abhängigkeiten (u. a. von der Probenkonzentration aufgrund von Selbstabsorptionseffekten [Bun88]). Der zusätzliche Aufwand für eine Korrektur dieser Effekte schien im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll.

### 4.2.6.3 Bestimmung interatomarer Abstände

Aufgrund der Phasenverschiebung in Glg. 2.2.5 liegen die Peaks der radialen Distributionsfunktion-Funktion (RDF) stets etwa  $0,3-0,6 \text{ \AA}$  niedriger als die wahren interatomaren Abstände. Mittels theoretischer Berechnungen lassen sich durch Anpassung an die experimentellen Daten die wahren Abstände bestimmen. Die Bestimmung der interatomaren Abstände ist dabei wesentlich zuverlässiger möglich als die Bestimmung der Koordinationszahlen. Dies liegt an der geringen Korrelation der  $R$ -Werte mit den Amplitudentermen.

Zur besseren Unterscheidbarkeit werden in dieser Arbeit die Peaklagen der radialen Distributionsfunktion mit dem Symbol  $R$ , die wahren interatomaren Abstände mit dem Symbol  $A$  dargestellt.

### 4.2.7 EXAFS-Spektren der reinen Phasen an der Eisen K-Kante

Im folgenden werden die Spektren der Eisen-Referenzsubstanzen aufgeführt. Dargestellt werden die aus dem Verlauf der gemessenen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  berechneten EXAFS-Funktionen  $\chi(k)$  und radialen Distributionsfunktionen  $\text{FT}(\chi(R))$ . Alle Spektren konnten mit hohem Signal-/Rauschverhältnis aufgenommen werden. Die Transmissionsmessungen zeigten in der Regel ein etwas geringeres Rauschen als die Fluoreszenzmessungen der PIN-Diode. Im folgenden werden daher die Transmissionsmessungen dargestellt. Die Erkenntnisse, die aus diesen Spektren gezogen werden können, sind:

- Alle Spektren zeigen bis zu einem Wert von  $R=6$  gut aufgelöste Strukturen.
- Die Peaks, die den Abständen von Eisenatomen zu den Nachbarn Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff zuzuordnen sind, weisen eine ähnliche Peaklage auf.
- Im Eisenporphyrin FeTMPPCl hingegen ist der Eisen-Stickstoff Abstand aufgeweitet, entsprechend einer Peaklage von ca.  $R=1,6 \text{ \AA}$ .
- In den Sulfiden liegt der Eisen-Schwefel-Peak entsprechend des deutlich größeren Radius des Schwefel-Atoms gegenüber den leichteren Elementen bei  $R=1,8 \text{ \AA}$ .
- Die Eisen-Eisen Abstände im reinen Metall und den Verbindungen mit Kohlenstoff und Stickstoff sind ähnlich ( $R=2,1 - 2,4 \text{ \AA}$ ).
- Demgegenüber ist der Eisen-Eisen Abstand in den Verbindungen mit Schwefel und Sauerstoff deutlich aufgeweitet ( $R = 2,8 - 3,0$ ), da die Eisenatome hier nicht in der ersten Koordinationsschale vorliegen.

#### 4.2.7.1 EXAFS-Funktion $\chi$ der reinen Phasen im System Fe-N-C-S an der Fe K-Kante

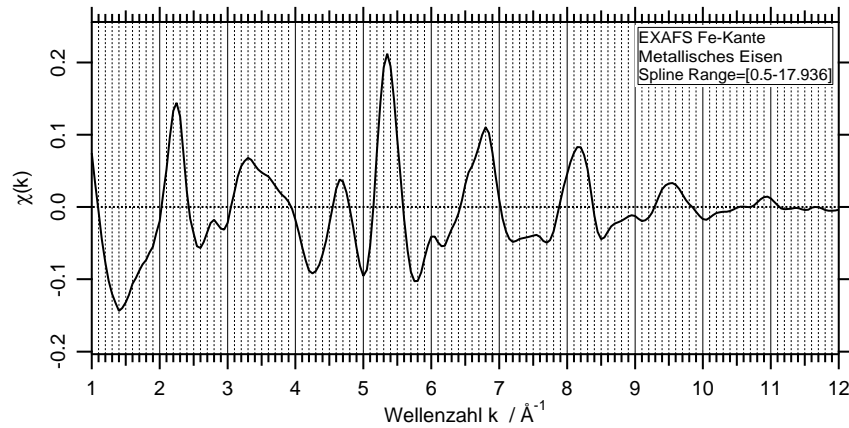


Abbildung 4.7: EXAFS Fe K-Kante:  $\chi$ -Funktion von metallischem Eisen

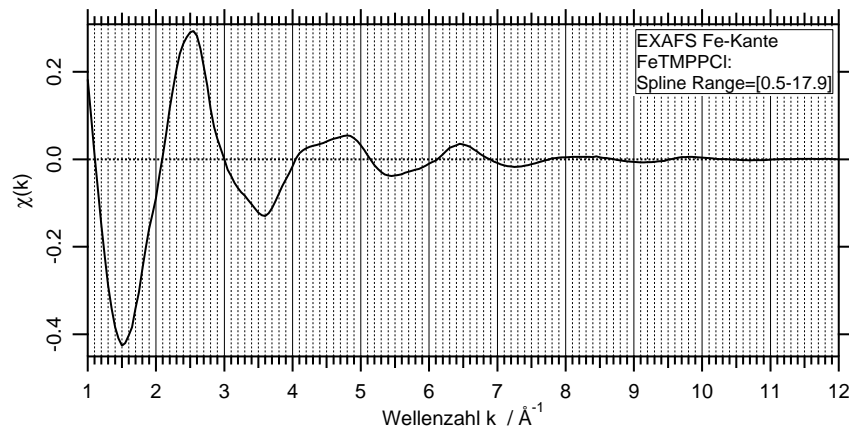


Abbildung 4.8: EXAFS Fe K-Kante:  $\chi$ -Funktion von FeTMPPCl (s. S. 35)

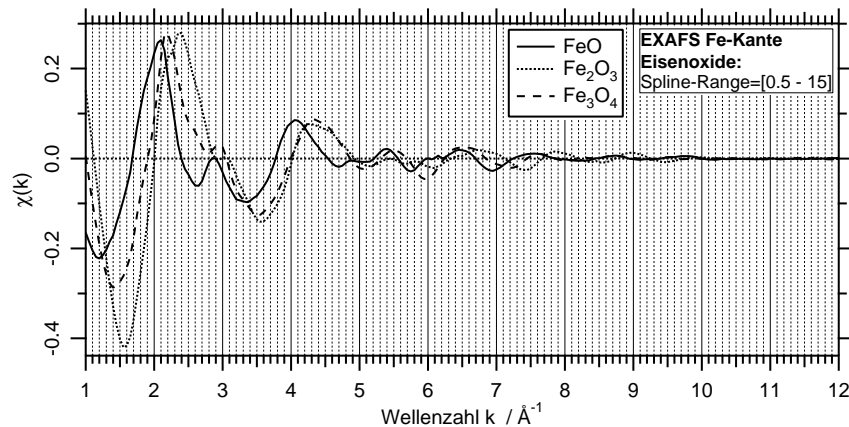


Abbildung 4.9: EXAFS Fe K-Kante:  $\chi$ -Funktion von Eisen(II)-oxid (FeO), Eisen(III)-oxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Eisen(II,III)-oxid (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

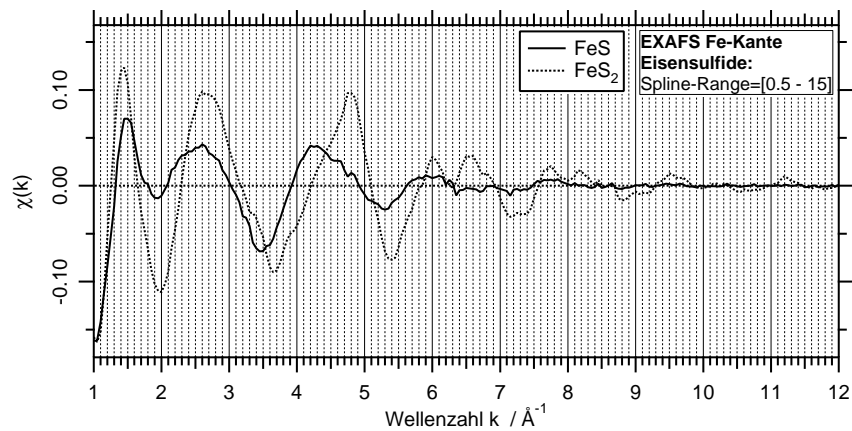


Abbildung 4.10: EXAFS Fe K-Kante:  $\chi$ -Funktion von Eisen(II)-sulfid (FeS), Eisendisulfid (FeS<sub>2</sub>)

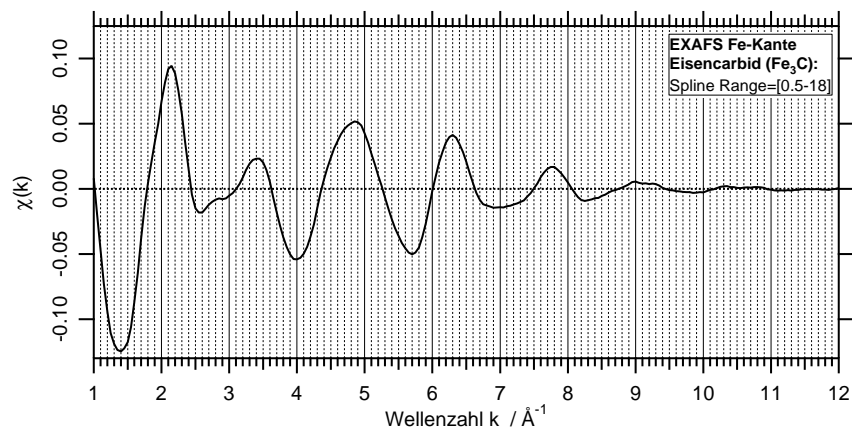


Abbildung 4.11: EXAFS Fe K-Kante:  $\chi$ -Funktion von Eisencarbid (Fe<sub>3</sub>C)

#### 4.2.7.2 Radiale Distributionsfunktion $FT(\chi)$ der reinen Phasen im System Fe-N-C-S an der Fe K-Kante

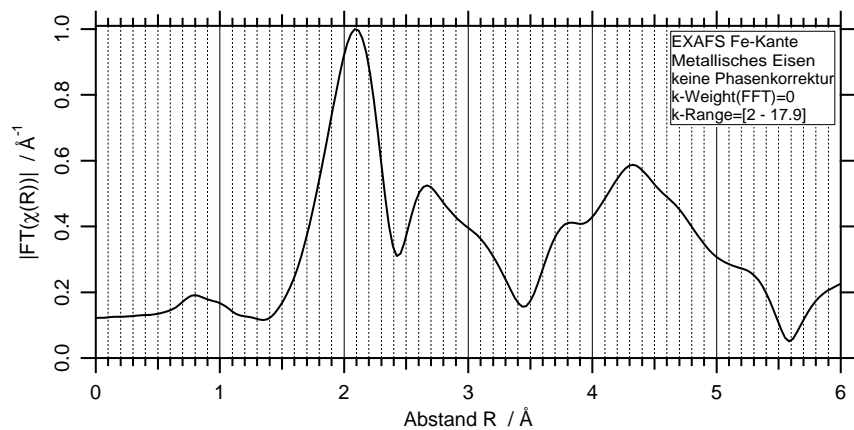


Abbildung 4.12: EXAFS Fe K-Kante: RDF von metallischem Eisen

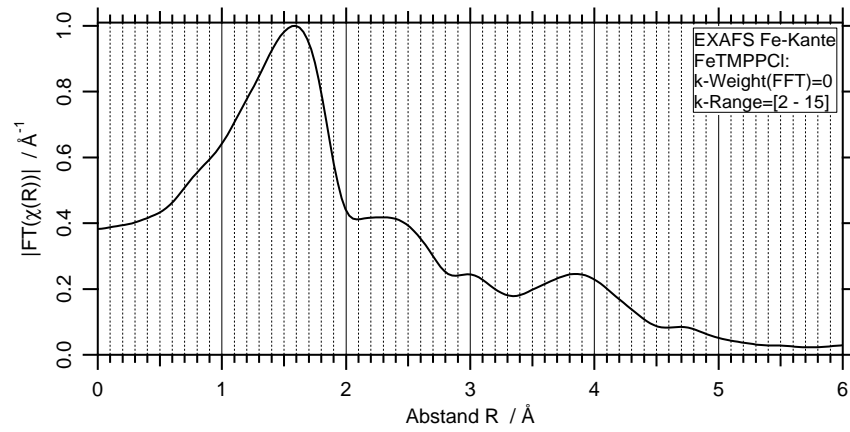
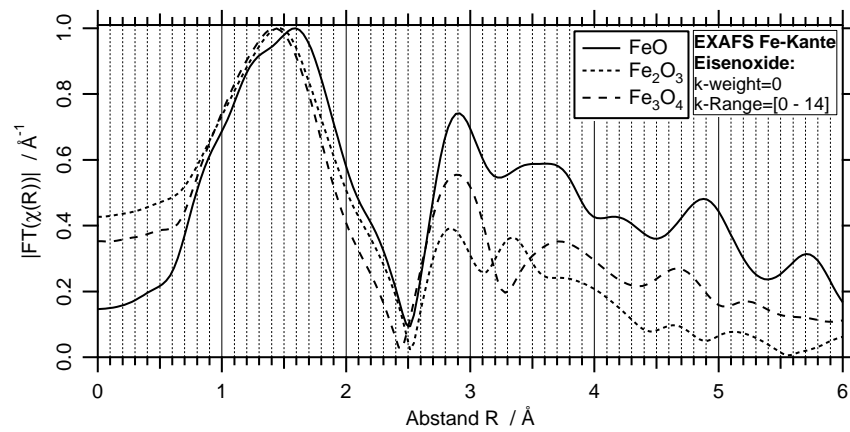
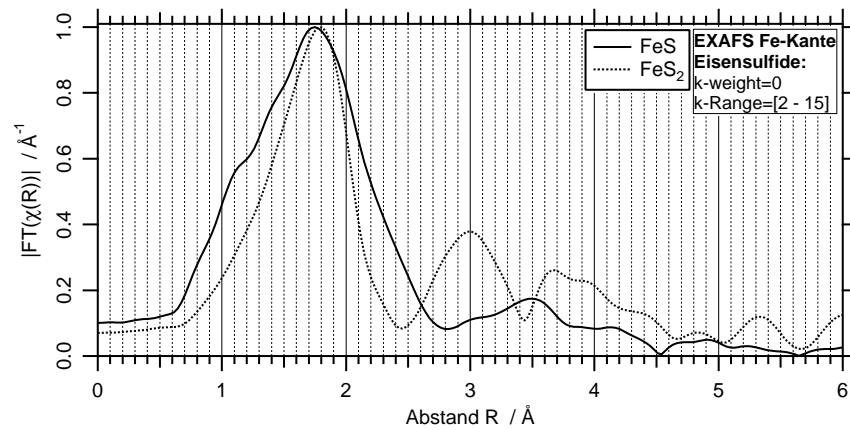
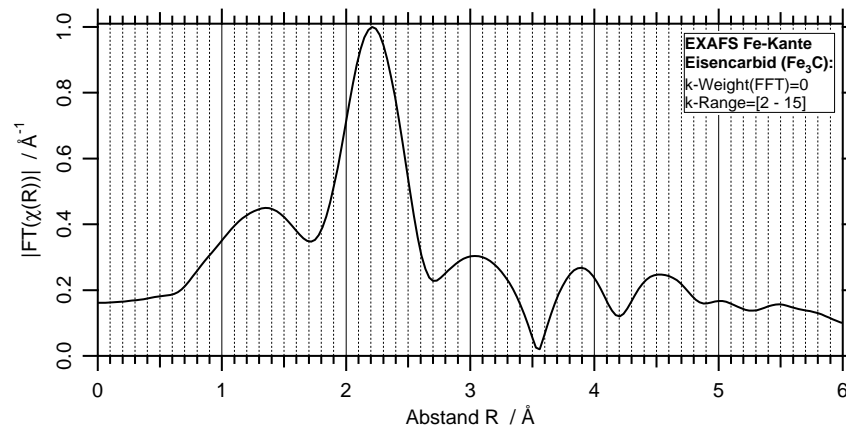


Abbildung 4.13: EXAFS Fe K-Kante: RDF von FeTMPPCl (s. S. 35)

Abbildung 4.14: EXAFS Fe K-Kante: RDF von Eisen(II)-oxid (FeO), Eisen(III)-oxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Eisen(II,III)-oxid (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)Abbildung 4.15: EXAFS Fe K-Kante: RDF von Eisen(II)-sulfid (FeS), Eisendisulfid (FeS<sub>2</sub>)

Abbildung 4.16: EXAFS Fe K-Kante: RDF von Eisencarbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )

#### 4.2.8 EXAFS-Spektren der reinen Phasen an der Co K-Kante

Im folgenden werden die Spektren der Cobalt-Referenzsubstanzen aufgeführt. Dargestellt werden die aus dem Verlauf der gemessenen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  berechneten EXAFS-Funktionen  $\chi(k)$  und radialen Distributionsfunktionen  $\text{FT}(\chi(R))$ . Analog zu den Messungen der Eisen-Referenzen konnten alle Spektren mit einem hohem Signal- zu Rauschverhältnis aufgenommen werden. Im folgenden werden die Transmissionsmessungen dargestellt, die ein etwas geringeres Rauschen als die Fluoreszenzmessungen aufwiesen. Die Betrachtung der Referenz-Spektren ergibt:

- Alle Spektren zeigen bis zu einem Wert von  $R=6$  gut aufgelöste Strukturen.
- Im Cobaltporphyrin CoTMPP ist im Gegensatz zum FeTMPPCl keine Aufweitung des Eisen-Stickstoff Abstandes zu erkennen.
- Die Peaks, die den Abständen von Eisenatomen zu den Nachbarn Stickstoff und Sauerstoff zuzuordnen sind, haben eine vergleichbare Lage.
- In den Sulfiden liegt der Eisen-Schwefel-Peak entsprechend des deutlich größeren Radius des Schwefel-Atoms gegenüber den leichteren Elementen bei  $R=1,84 \text{ \AA}$ .
- Der Co – Co-Abstand im Metall liegt bei  $R=2,2 \text{ \AA}$ .
- Demgegenüber ist der Co – Co-Abstand in den Verbindungen mit Schwefel und Sauerstoff deutlich aufgeweitet ( $R=2,8 - 2,9$ ), da die Co-Atome hier nicht in der ersten Koordinationsschale vorliegen.

#### 4.2.8.1 EXAFS-Funktion $\chi$ der reinen Phasen im System Co-N-C-S an der Co K-Kante

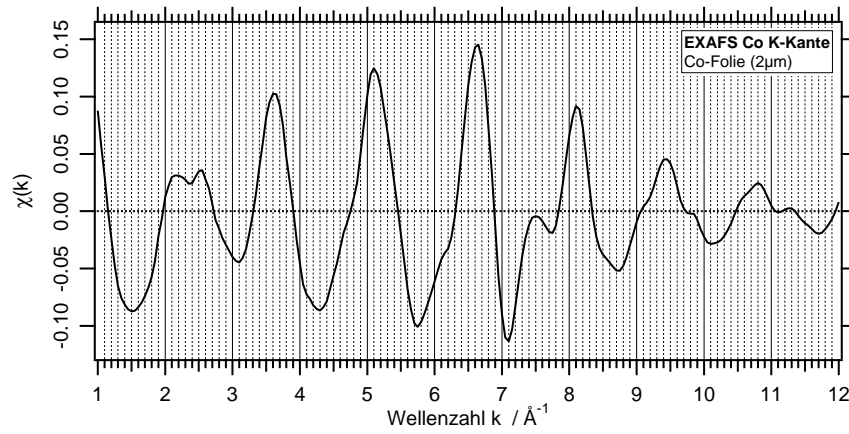


Abbildung 4.17: EXAFS Co K-Kante:  $\chi$ -Funktion von Co-Folie (2 μm)

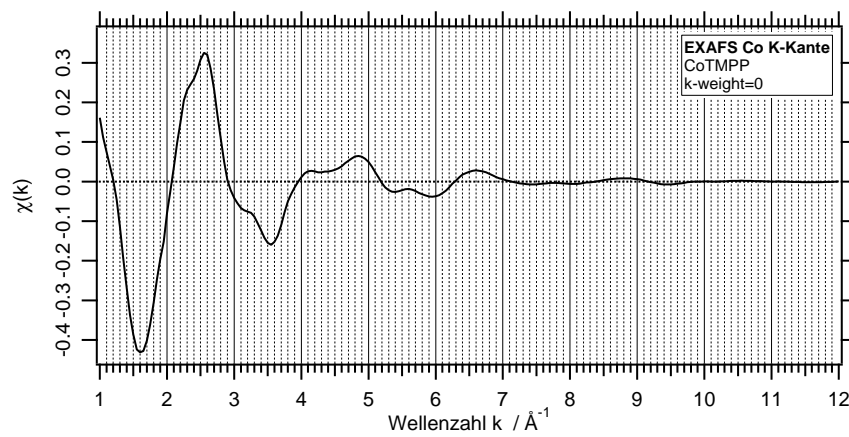


Abbildung 4.18: EXAFS Co K-Kante:  $\chi$ -Funktion von CoTMPP (s. S. 35)

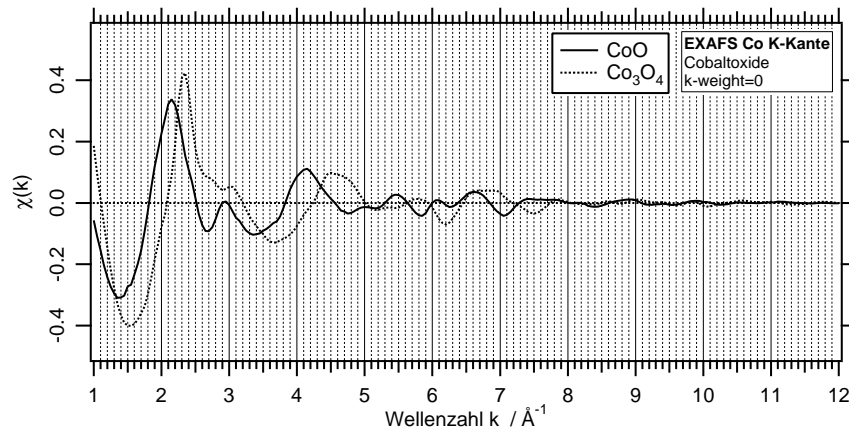
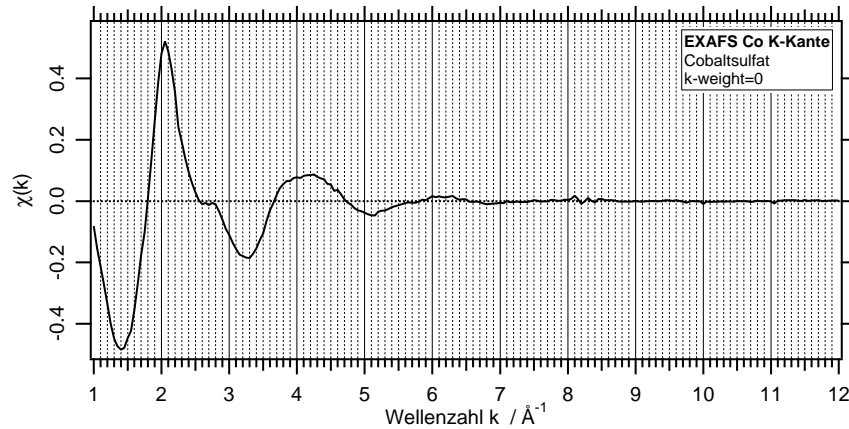
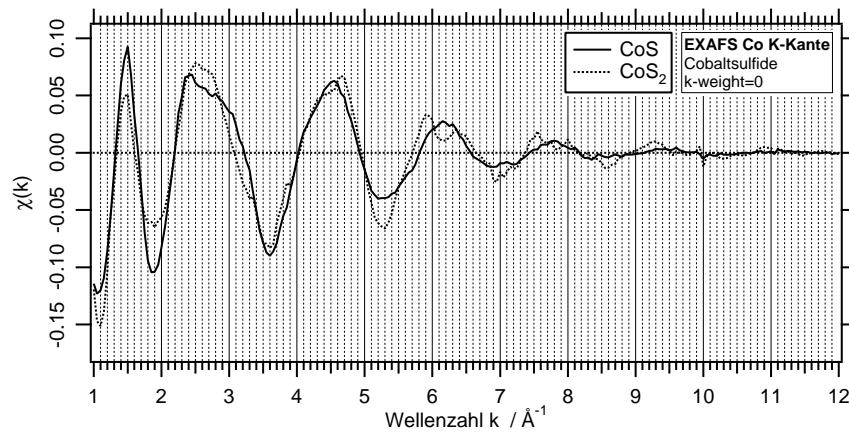
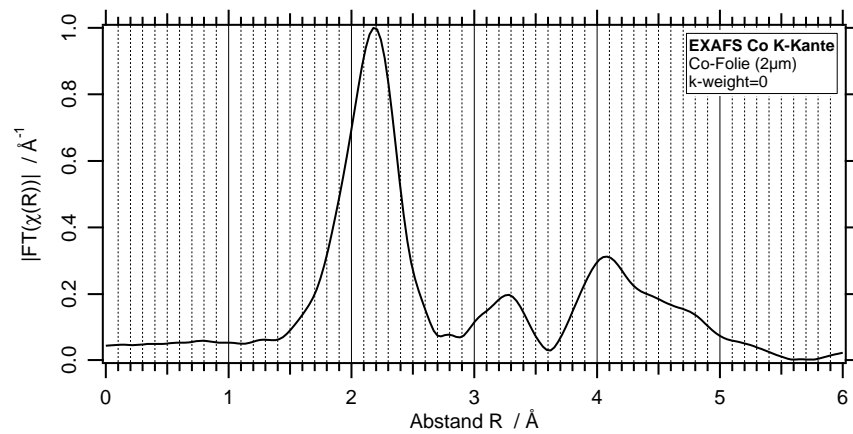


Abbildung 4.19: EXAFS Co K-Kante:  $\chi$ -Funktion der Cobaltoxide

Abbildung 4.20: EXAFS Co K-Kante:  $\chi$ -Funktion von CobaltsulfatAbbildung 4.21: EXAFS Co K-Kante:  $\chi$ -Funktion der Cobaltsulfide

#### 4.2.8.2 Radiale Distributionsfunktion $FT(\chi)$ der reinen Phasen im System Co-N-C-S an der Co K-Kante

Abbildung 4.22: EXAFS Co K-Kante: RDF von Co-Folie (2  $\mu\text{m}$ )



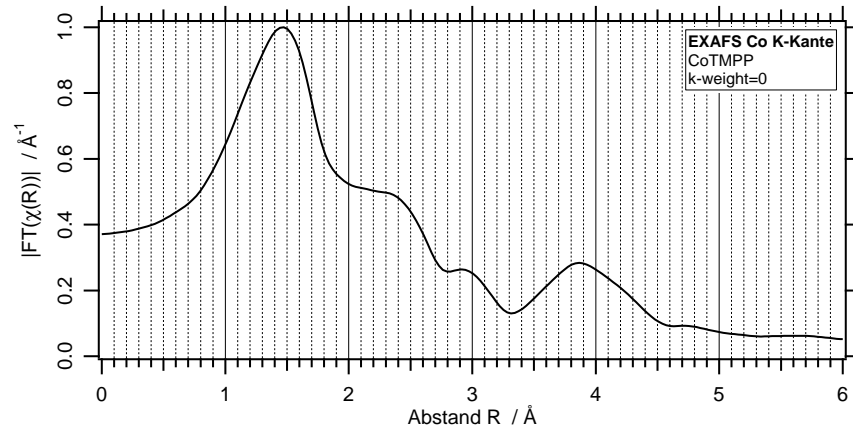


Abbildung 4.23: EXAFS Co K-Kante: RDF von CoTMPP (s. S. 35)

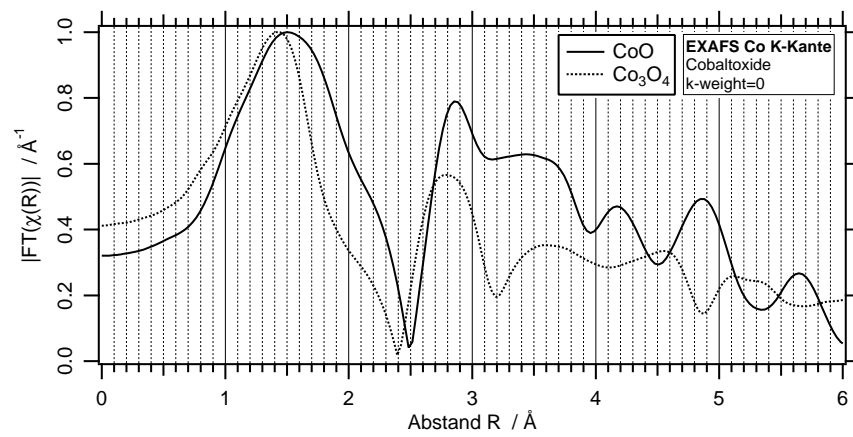


Abbildung 4.24: EXAFS Co K-Kante: RDF der Cobaltoxide

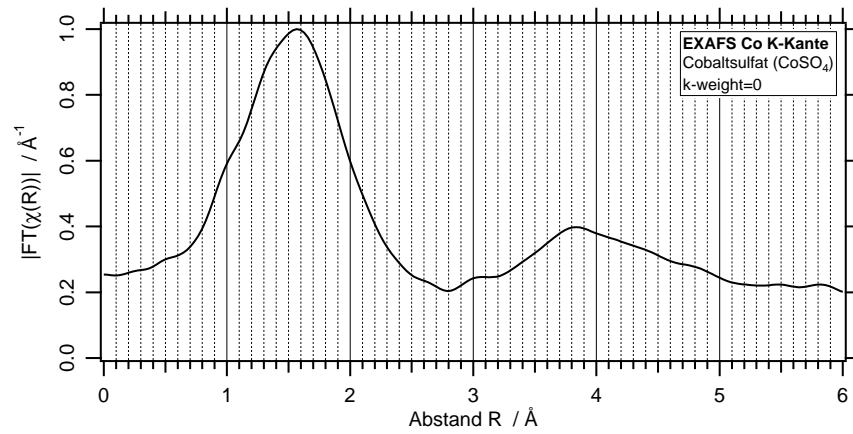
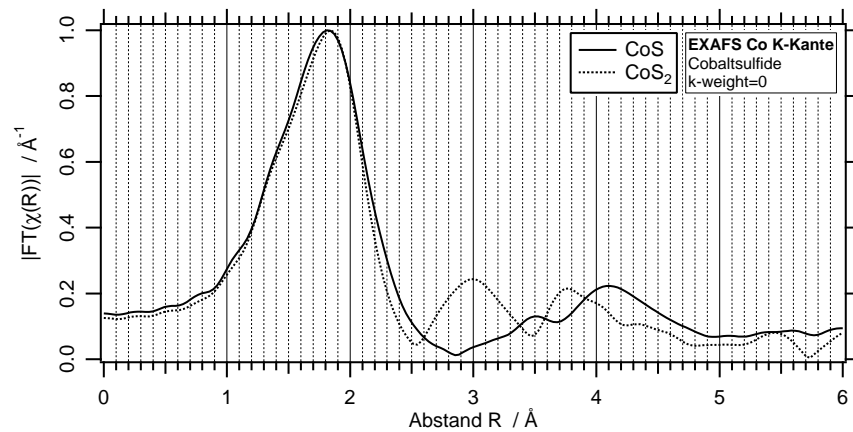


Abbildung 4.25: EXAFS Co K-Kante: RDF von Cobaltsulfat

Abbildung 4.26: EXAFS Co K-Kante:  $\chi$ -Funktion der Cobaltsulfide

#### 4.2.9 EXAFS-Spektren der reinen Phasen an der Cu K-Kante

Im folgenden sind die zur Analyse der Cu-Spektren des Kupfer-Abscheidungsversuch aufgenommenen Spektren der Referenzsubstanzen dargestellt. Dargestellt werden die aus dem Verlauf der gemessenen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  berechneten radialen Distributionsfunktionen  $\text{FT}(\chi(R))$ .

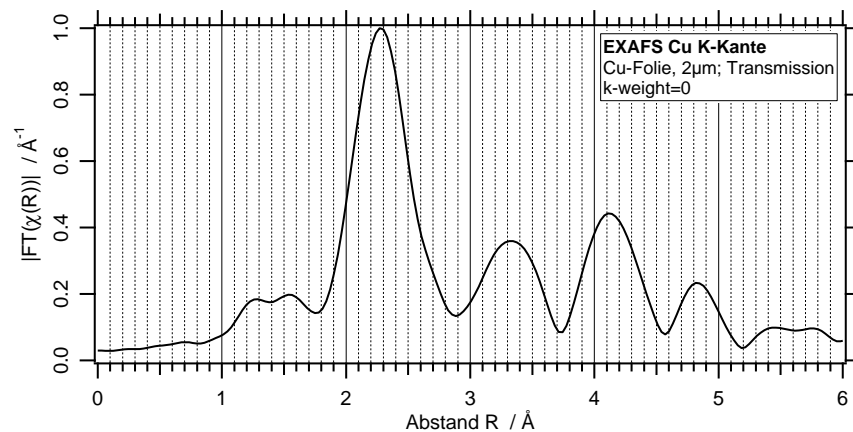


Abbildung 4.27: EXAFS Cu K-Kante: RDF von Cu-Folie

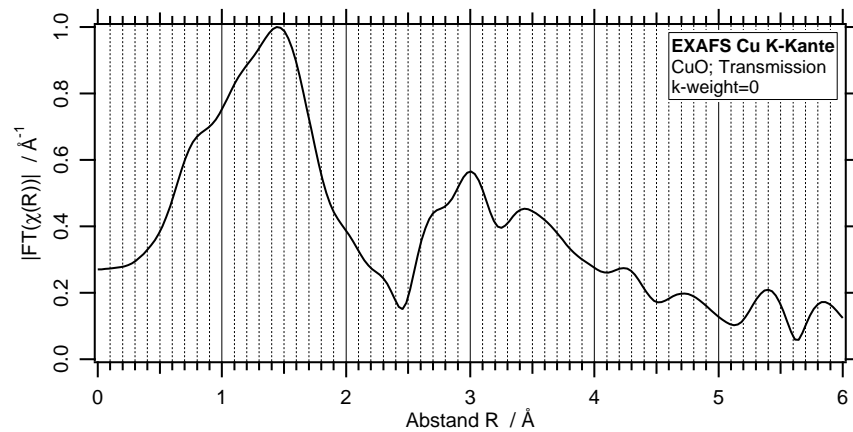


Abbildung 4.28: EXAFS Cu K-Kante: RDF von CuO, Quelle: [XAF05]

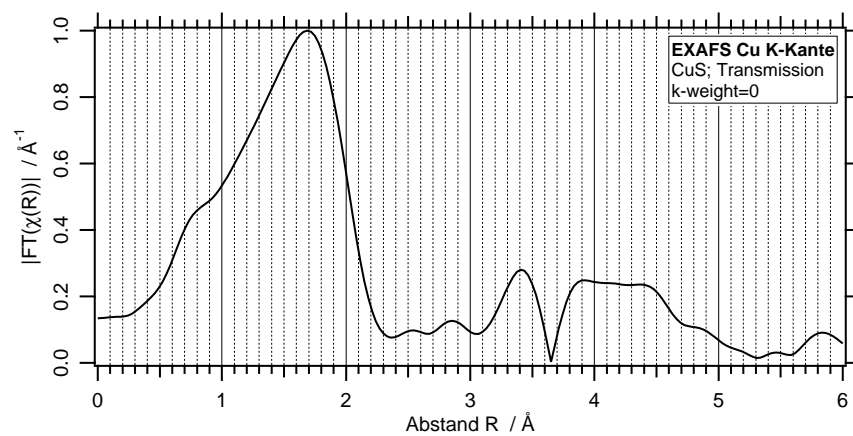
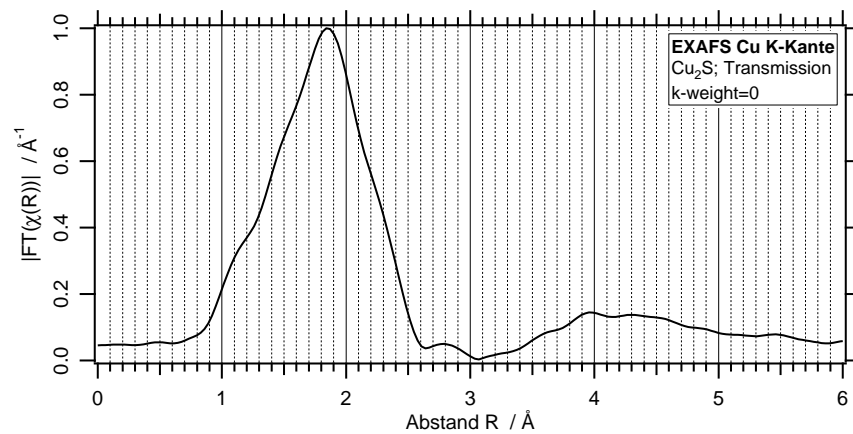


Abbildung 4.29: EXAFS Cu K-Kante: RDF von CuS, Quelle: [XAF05]

Abbildung 4.30: EXAFS Cu K-Kante: RDF von Cu<sub>2</sub>S, Quelle: [XAF05]

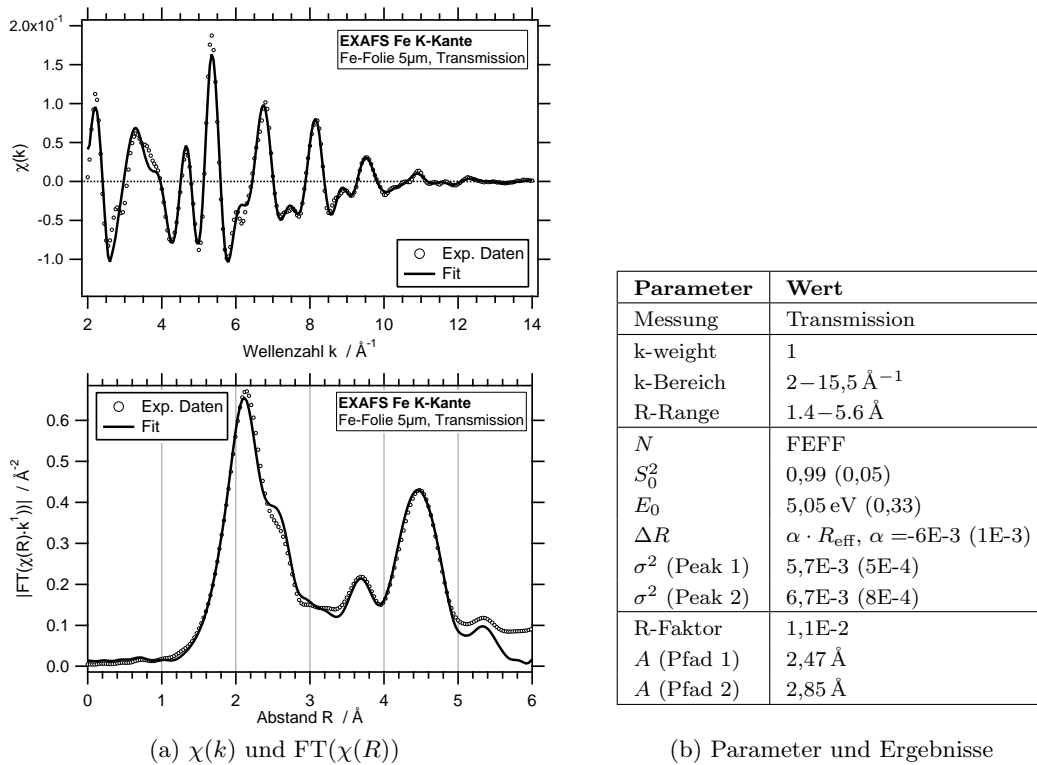


Abbildung 4.31: Simulation der EXAFS-Funktion von Eisenfolie an der Fe K-Kante (5 µm)

## 4.2.10 Anpassungen über theoretische Berechnungen, Fe K-Kante

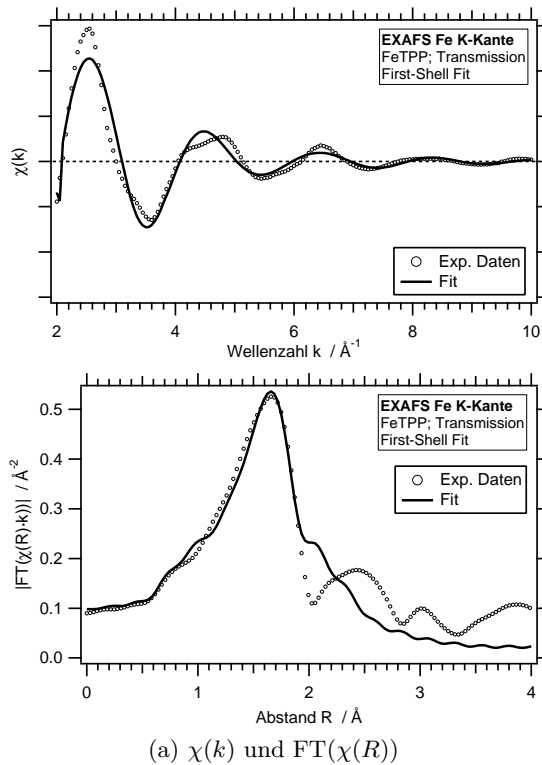
### 4.2.10.1 Eisen-Folie

Die Kristalldaten von Eisen wurden [Wyc63] entnommen. Die Qualität der experimentellen Daten lässt eine ausgezeichnete Anpassung bis  $R = 5 \text{ \AA}$  zu (Abb. 4.31).

Über die Anpassungen an der Eisenfolie wurde der Wert  $S_0^2 = 1$  für den Amplitudenfaktor in Transmission und  $S_0^2 = 0,26$  in Fluoreszenz für die weiteren Simulationen an der Eisenkante bestimmt.

### 4.2.10.2 Eisen-Porphyrin FeTPPCL

Es existieren keine kristallographischen Daten für den Precursor FeTMPPCL. Hingegen existiert eine Vielzahl an Strukturdaten für verwandte Porphyrine [SL87]. Für die Anpassung der FeTMPPCL-Messung wurde die Kristallstruktur von FeTPPCL (5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Porphyrin Eisen(III) Chlorid) verwendet [SF89, HCG67], die sich nur durch die fehlenden Methoxy-Gruppen von FeTMPPCL unterscheidet. Damit ist eine gute Anpassung der ersten Koordinationsschale (Fe–N-Bindungen) möglich, weitere Schalen lassen hingegen keine befriedigende Anpassung zu. Dies ist vermutlich nur zu einem geringen Teil auf die nicht exakt gleiche Kristallstruktur zurückzuführen, da der Einfluss der äußeren Liganden auf die



Parameter	Wert
Messung	Transmission
k-weight	1
k-Bereich	2–15 Å <sup>-1</sup>
R-Range	0.9–2.0 Å
<i>N</i>	FEFF
<i>S</i> <sub>0</sub> <sup>2</sup>	1,17 (0,16)
<i>E</i> <sub>0</sub>	16,1 eV (1,21)
<i>σ</i> <sup>2</sup>	2,1E-3 (2,2E-3)
<i>ΔR</i>	–0,02 Å (0,01)
<i>A</i>	2,06 Å (0,01)
R-Faktor	7,6E-3

(a)  $\chi(k)$  und  $\text{FT}(\chi(R))$ 

(b) Parameter und Ergebnisse

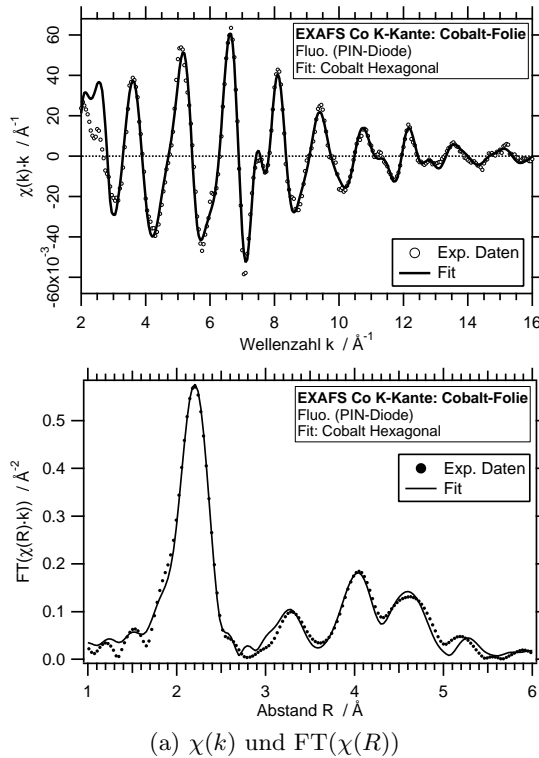
Abbildung 4.32: Simulation der EXAFS-Funktion von FeTMPPCl an der Fe K-Kante, kristallographische Daten von FeTPPCl, First-Shell Fit

Position der Kohlenstoffatome des Ringsystems zu gering ist. Eine bedeutendere Ursache ist das Auftreten einer Vielzahl von Mehrfach-Streupfaden für  $R > 2 \text{ \AA}$  und die damit verbundene Schwierigkeit der Ermittlung der Debye-Waller-Faktoren  $\sigma^2$ . Dennoch lässt die Anpassung der ersten Koordinationsschale (First-Shell Fit) eine gute Bestimmung der interatomaren Abstände der Fe–N-Bindungen zu. Diese wurden im Mittel zu  $R = 2,06 \text{ \AA}$  bestimmt. Aufgrund der Vernachlässigung aller weiterer Streupfade ist die Höhe der Amplitudenterme  $R$  und  $S_0^2$  nicht aussagekräftig.

## 4.2.11 Anpassungen über theoretische Berechnungen, Co K-Kante

### 4.2.11.1 Cobalt-Folie

Mit den Kristalldaten von hexagonalem Cobalt [Wyc63] konnte eine gute Anpassung der experimentellen Daten bis  $R = 5 \text{ \AA}$  durchgeführt werden (Abb. 4.33). Aus der Analyse wurden die Amplitudenfaktoren für Messungen in Fluoreszenz ( $S_0^2 = 0,32$ ) und in Transmission ( $S_0^2 = 0,80$ , Fit nicht abgebildet) bestimmt.



Parameter	Wert
Messung	Fluoreszenz
k-weight	1
k-Bereich	2–15,6 Å <sup>-1</sup>
R-Range	1.0–5.1 Å
$N$	FEFF
$S_0^2$	0,32 (0,014)
$E_0$	8,14 eV (0,38)
$\Delta R$	$\alpha \cdot R_{\text{eff}}$ , $\alpha = -2.8E-3$ (1E-3)
$\sigma^2$	6,7E-3 (j6,5E-4)
R-Faktor	1,5E-2
$A$ (Pfad 1)	2,49 Å
$A$ (Pfad 2)	2,50 Å

(a)  $\chi(k)$  und  $\text{FT}(\chi(R))$ 

(b) Parameter und Ergebnisse

Abbildung 4.33: Simulation der EXAFS-Funktion von Cobaltfolie an der Co K-Kante (2  $\mu\text{m}$ ), hexagonales Gitter

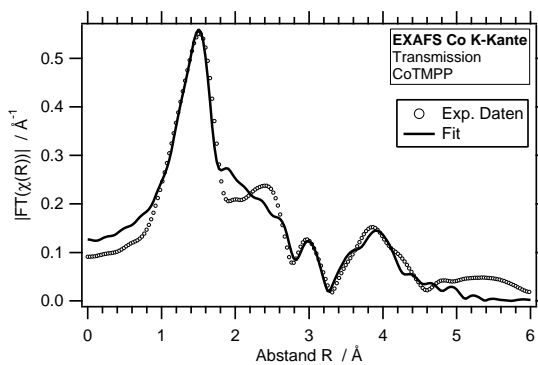
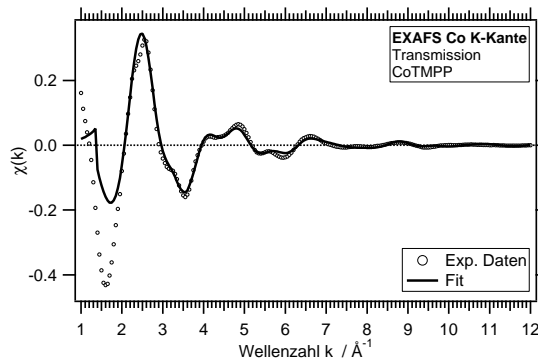
#### 4.2.11.2 CoTMPP

Für den eingesetzten Precursor 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II) (CoTMPP) existieren keine kristallographischen Strukturparameter. Für die XAFS-Berechnungen wurde auf Daten eines ähnlichen Porphyrins zurückgegriffen, das sich durch die Position der Methoxygruppen unterscheidet [XJLX97]: 5,10,15,20-Tetrakis-(2-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II).

Abb. 4.34 zeigt, dass eine gute Anpassung der ersten Koordinationsschale mit den experimentellen Daten möglich ist. Über die Anpassung wurde der interatomare Abstand Co–N zu  $A = 1,90 \text{ \AA}$  bestimmt.

#### 4.2.12 Auswertung der EXAFS-Spektren der Katalysatoren an der Fe K-Kante

Nachfolgend werden die EXAFS-Messungen an der Fe K-Kante ( $E = 7112 \text{ eV}$ ) diskutiert, die mit verschiedenen präparierten Katalysatoren durchgeführt wurden. In verschiedenen Experimenten wurden dabei die Präparationsbedingungen so variiert, dass Erkenntnisse über den Pyrolyseprozess gewonnen werden konnten.

(a)  $\chi(k)$  und  $FT(\chi(R))$ 

Parameter	Wert
Messung	Transmission
k-weight	1
k-Bereich	2–14,9 Å <sup>-1</sup>
R-Range	0.84–4.6 Å
$N$	FEFF
$S_0^2$	1,10 (0,09)
$E_0$	7,4 eV (0,47)
$\sigma^2$ (1. Schale)	1,0E-3 (7,3E-3)
$A$ (1. Schale)	1,90 Å (0,01)
R-Faktor	2,1E-2

(b) Parameter und Ergebnisse

Abbildung 4.34: Simulation der EXAFS-Funktion von CoTMPP an der Co K-Kante, Kristallographische Daten von Darstellung von 5,10,15,20-Tetrakis-(2-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II) (CoTMPP) [XJLX97]

Insgesamt zeigen alle Spektren ein vergleichsweise schlechtes Signal- zu Rauschverhältnis. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass die Konzentrationen der zu untersuchenden Eisenspezies in den Katalysatoren sehr niedrig sind. Die Anpassung theoretischer oder experimenteller Standards ist daher mit einer relativ hohen Unsicherheit belastet. Dennoch ist eine Bestimmung interatomarer Abstände mit befriedigender Genauigkeit möglich, da sich die entsprechende Information im gesamten Wellenzahlbereich widerspiegelt.

#### 4.2.12.1 Katalysatoren mit Precursor FeTMPPCl

Für diesen Versuch wurden verschiedene Katalysatoren nach Standardverfahren (s. Seite 34) synthetisiert. Als Metall-Chelat wurde stets FeTMPPCl eingesetzt, zugesetzt wurden Fe(II)-, Fe(III)- und Co-Oxalat. Weiterhin wurden Proben ohne Zusatz von Schwefel präpariert. Tab. 4.5 zeigt die durch RDE-Messungen ermittelten katalytischen Aktivitäten.

Die EXAFS-Messungen zeigen unabhängig von der Variation der Precursor stets einen dominanten Peak bei  $R = 1,4 \text{ \AA}$  (Abb. 4.35). Dieses Ergebnis wurde bei den meisten Ansätzen durch Messungen an mehrfach identisch präparierten Katalysatoren verifiziert. Die niederfrequenten Anteile ( $<1 \text{ \AA}$ ) sind auf einen unvollständigen Abzug des Untergrunds

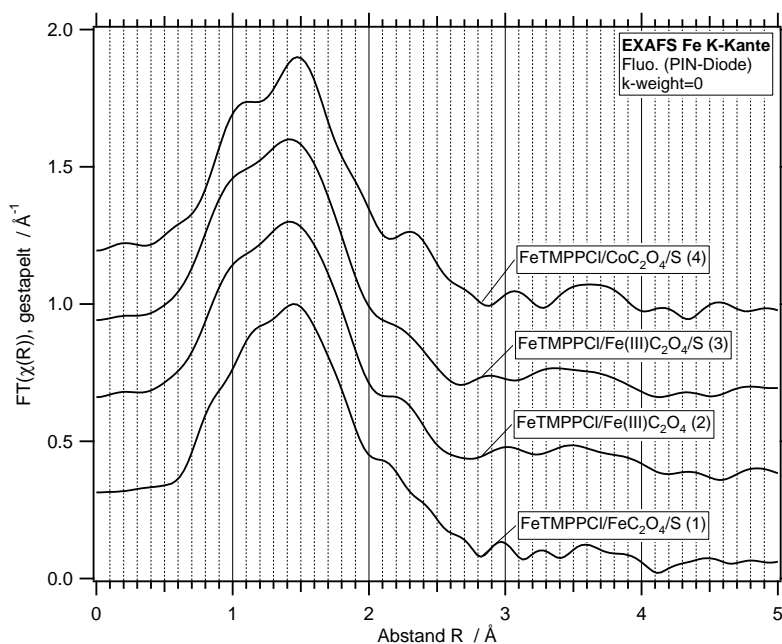


Abbildung 4.35: EXAFS-Spektrum von Katalysatoren mit FeTMPPCl-Precursor an der Fe K-Kante

zurückzuführen. Weitere Koordinationsschalen sind nicht präsent.

Aufgrund des Fehlens höherer Peaks zeigt sich unzweifelhaft, dass die Koordinierung der Kohlenstoffatome des FeTMPPCl-Ringsystems durch die Pyrolyse verloren geht. Während die Freisetzung der Liganden auch durch TG-MS-Messungen nachgewiesen wurde, sind die EXAFS-Messungen ein eindeutiger Hinweis, dass auch der aromatische Kohlenstoffring aufbricht. Weiterhin liegt der erste Peak niedriger als im Porphyrin ( $R=1,41 \text{ \AA}$  gegenüber  $1,59 \text{ \AA}$  im FeTMPPCl (s. Abb. 4.13)).

Die Betrachtung der Referenzsubstanzen (s. Kap. 4.2.7) zeigt, dass die interatomaren Abstände von Eisen zu den Liganden Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff in vielen Bindungen im Bereich um  $A = 1,85 - 1,95 \text{ \AA}$  liegen, was einem Peak um  $R \simeq 1,4 \text{ \AA}$  entspricht. Innerhalb des Fehlerbereichs ist daher in den EXAFS-Messungen eine Unterscheidung zwischen diesen Bindungsnachbarn nicht möglich, solange keine kristallinen Phasen gebildet werden, die auch höhere Abstände erkennen lassen. Bindungen zu Schwefel hingegen liegen bei signifikant höheren Abständen ( $A \simeq 2,25 \text{ \AA}$ , entsprechend  $R \simeq 1,75 \text{ \AA}$ ). Auch das Vorliegen metallischer Phasen in den Katalysatoren ist auszuschließen, da Fe–Fe- und Fe–Co-Bindungen bei Werten von  $R > 2,1 \text{ \AA}$  liegen. Das Vorliegen von Bindungsnachbarn mit hohen Ordnungszahlen lässt sich auch qualitativ durch Betrachtung der EXAFS-Funktion ausschließen (Abb. 4.36). Das schnelle Abklingen der Oszillationen ist typisch für Metall-Liganden-Abstände mit leichten Elementen.



Tabelle 4.5: RDE-Ergebnisse der Katalysatoren mit Precursor FeTMPPCl

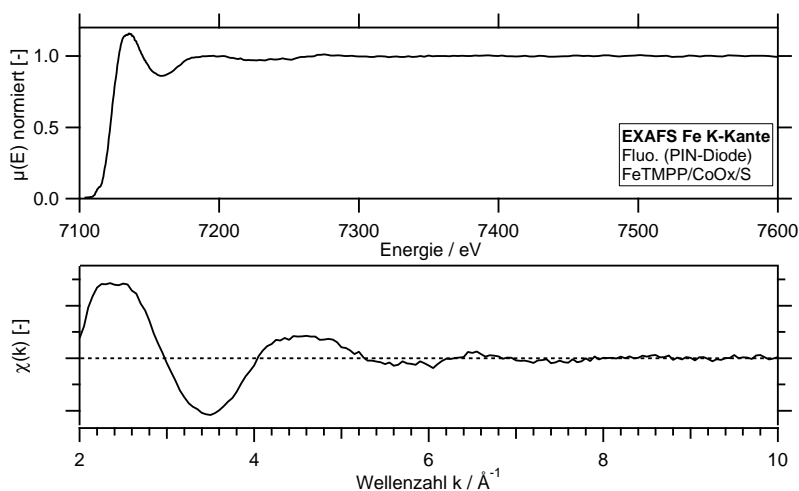
	Katalysator	$j_{ac}$ U=0,7 V, (in mA/cm <sup>2</sup> )
Abb. 4.35 (1)	FeTMPPCl/FeO <sub>x</sub> /S	2,5
Abb. 4.35 (2)	FeTMPPCl/Fe(III)O <sub>x</sub>	3,9
Abb. 4.35 (3)	FeTMPPCl/Fe(III)O <sub>x</sub> /S	5,3
Abb. 4.35 (4)	FeTMPPCl/CoO <sub>x</sub> /S	2,4
Abb. 4.40	FeTMPPCl/CoO <sub>x</sub> /S	5,9

Eine naheliegende Interpretation des dominanten Peaks ist die Annahme, dass die Eisen-Atome wie im Porphyrin-Precursor weiterhin an Stickstoff koordiniert sind und über die Stickstoff-Atome die Anbindung an eine Kohlenstoffmatrix erfolgt. Die Tatsache, dass keine weitere Schale sichtbar ist, lässt sich durch eine wesentlich größere Unregelmäßigkeit der Kohlenstoffstruktur aufgrund des Verlustes des aromatischen Rings erklären. In [VBK81b] wird auf der Basis vergleichbarer Experimente die Erhaltung von Pyrrol-Fragmenten vermutet, die aber aufgrund der verloren gegangenen meso-Kohlenstoff-Atome frei um ihre Achse rotieren können. Eine Vielzahl verschiedener Metall-Kohlenstoff Abstände führt zu einem Verwischen der entsprechenden Koordinationsschale.

Die Bildung von Eisenoxiden oder Eisencarbiden lässt sich aufgrund der fehlenden Fernordnung widerlegen, die bei der Präsenz dieser Phasen sichtbar sein müsste. Die Annahme von einem Erhalt der FeN<sub>x</sub>-Zentren muss aber unter dem Vorbehalt getroffen werden, dass ein Vorliegen anderer Bindungen zu Sauerstoff oder Kohlenstoff aufgrund der vergleichbaren Bindungslängen allein aufgrund der EXAFS-Messungen nicht ausgeschlossen werden kann. Die Tatsache, dass das FeN<sub>4</sub>-Chelatzentrum auch im intakten Porphyrin eine katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion zeigt, legt aber das Vorliegen von Bindungen zu Stickstoff nahe. Auch ist in neueren Untersuchungen an vergleichbaren Materialien anhand von ToF-SIMS-Messungen diese These durch den Nachweis der Präsenz von Fe – N-Bindungen erhärtet worden [LD02].

**Theoretische Berechnungen** Zur tiefgehenden Analyse wurden die experimentellen Daten durch Anpassen theoretischer Berechnungen analysiert. Basierend auf der Annahme, dass Eisen an Stickstoff koordiniert ist, wurden die FEFF-Berechnungen der Fe–N-Streupfade von FeTPPCl zugrundegelegt. Zur Bestimmung der Koordinationszahl wurde eine Anpassung der Transmissionsmessung durchgeführt, dabei wurde als Amplitudenfaktor der durch Anpassen der Eisenfolie ermittelte Wert von  $S_0^2 = 1$  gesetzt. Die Variation der Koordinationszahl ergibt unter dieser Vorgabe einen Wert von  $N = 4,5$ .

Für die Fluoreszenzmessung wurde dieser Wert der Koordinationszahl festgelegt und der Amplitudenfaktor variiert. Die Anpassung der Fluoreszenzmessung (Abb. 4.37) ergibt einen

Abbildung 4.36: EXAFS-Spektrum des Katalysators FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (1)

interatomaren Abstand von  $A = 1,98 \text{ \AA}$  gegenüber  $A = 2,06 \text{ \AA}$  im Porphyrin. Die Anpassung der Transmission führt hier zum gleichen Ergebnis. Als Amplitudenfaktor in Fluoreszenz ergibt sich ein Wert von  $S_0^2 = 0,98$ , der sich damit deutlich von dem für Eisenfolie ermittelten Wert unterscheidet. Dieser Effekt kann durch die veränderte Probenkonzentration erklärt werden (s. Kap. 4.2.6.2).

Der ermittelte Wert für die Koordinationszahl legt den Erhalt einer vierfachen Koordinierung nahe. Es ist aber zu beachten, dass die Bestimmung der Koordinationszahl mit einem erheblichen Fehler belastet ist und auch niedrigere oder höhere Koordinierungen auf der Basis dieser Messungen nicht ausgeschlossen werden können.

Die Verringerung des Abstandes im pyrolysierten Material im Vergleich zum Porphyrin lässt sich mit dem Verlust der Porphyrin-Ringstruktur und der dort vorliegenden Koordination des Eisens durch ein Chlor-Atom begründen. Im Porphyrin FeTMPPCl tritt das Fe-Ion dadurch aus der Ringebene heraus, was einen erhöhten Fe–N-Abstand zur Folge hat (vgl. Abb. 3.4). Nach der Pyrolyse liegt Eisen in einer Form vor, in der der Bindungsabstand vergleichbar mit anderen Eisen-/Stickstoffverbindungen ist (bspw. Fe<sub>3</sub>N).

#### 4.2.12.2 Katalysatoren mit Precursor CoTMPP und Eisenoxalat, gemessen an der Fe K-Kante

Die Zugabe von Oxalaten erfolgt mit dem Ziel, die Morphologie des Katalysators zu verbessern. Es wird angenommen, dass durch das Freisetzen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid während des Pyrolyseprozesses die Bildung von Poren induziert wird. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen kann dieser Effekt durch die Präsenz einer deutlich höheren Porosität des Materials nachgewiesen werden. Auch BET-Messungen zeigen eine Erhöhung der Pro-

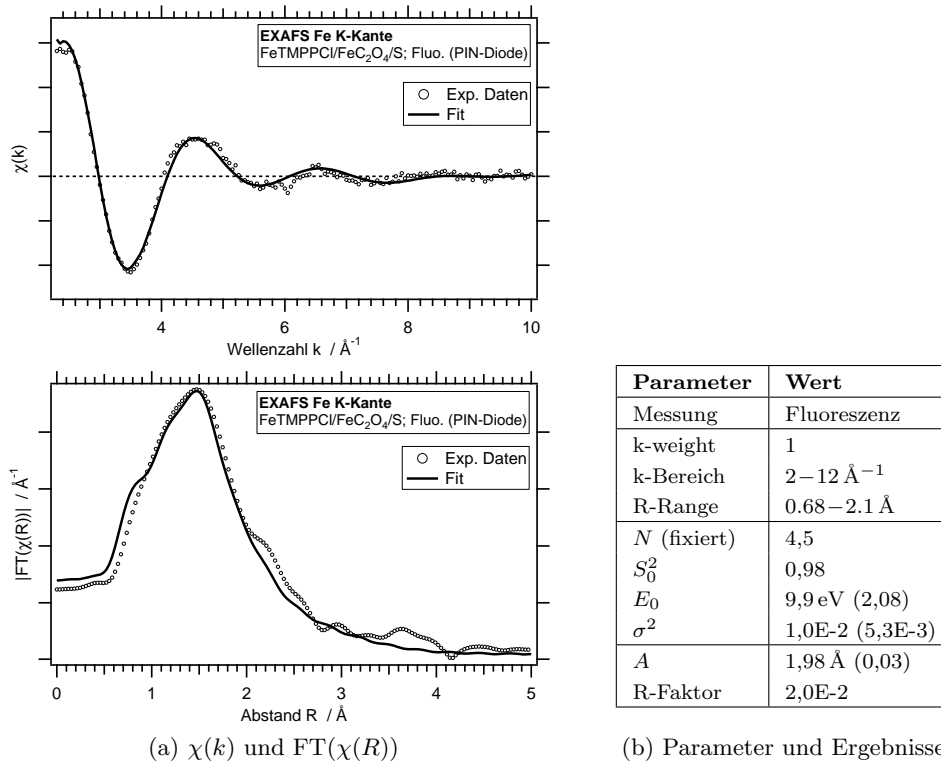
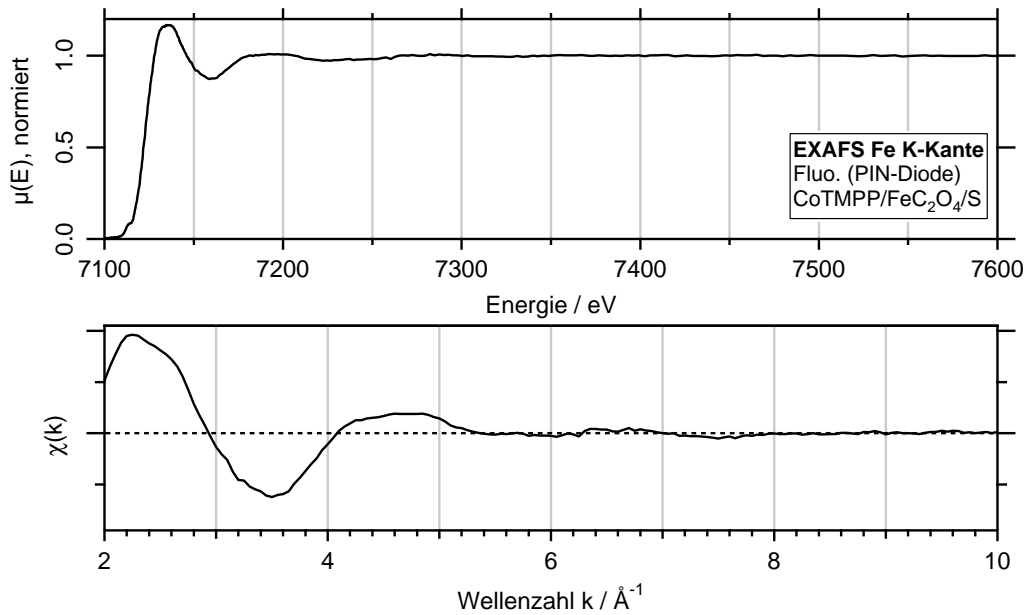
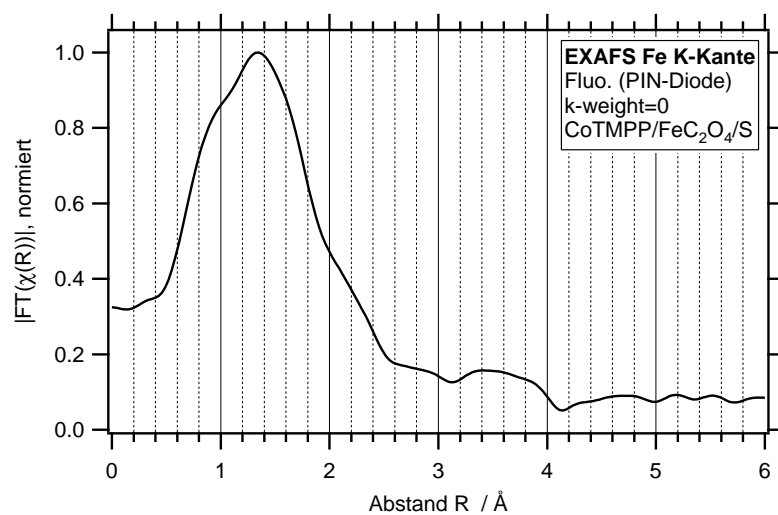


Abbildung 4.37: Simulation eines EXAFS-Spektrums gemessen an der Fe K-Kante für den Katalysator FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S; First-Shell Fit (FeTPPCL)

benoberfläche. NAA-Messungen zeigen, dass Katalysatoren, die im Precursor-Ansatz Eisen nur in Form von Eisenoxalat, nicht aber als Porphyrin enthalten, auch nach der Säureätzung noch Eisen enthalten. Durch XRD-Messungen konnten jedoch keine kristallinen Eisenphasen nachgewiesen werden. Die EXAFS-Messungen an den Fe-Kanten dieser Katalysatoren wurden durchgeführt, um aufzuklären, in welchem Bindungsabstand Eisen vertreten ist und so eine Identifizierung der Bindungsart zu erreichen.

Die nach Standardverfahren präparierten Katalysatoren zeigen im EXAFS ein Absorptionsverhalten, das erstaunlicherweise identisch ist mit dem von Katalysatoren, denen Eisen in Form von Eisen-Porphyrin zugesetzt wurde (vgl. Abb. 4.38 mit Abb. 4.36) und einen typischen Einzelpeak bei  $R = 1,41 \text{ \AA}$  aufweist (Abb. 4.39). Diese Beobachtung wurde durch eine Reihe wiederholter identischer Präparationen bestätigt (s. Abb. 4.41a).

Eine naheliegende Deutung dieses unerwarteten Ergebnisses liegt in der Annahme, dass in diesen Versuchen das Eisen während des Pyrolyseprozesses spontan die gleichen katalytischen Zentren ausbildet wie bei Zugabe in Form eines Porphyrins. Diese These wird von der Tatsache unterstützt, dass aktive Katalysatoren auch aus Nicht-Komplexverbindungen synthetisiert werden können (s. Kap. 4.1.7, S. 59). Es ist bekannt, dass ein großer Teil der Co-Porphyrine während des Pyrolyseprozesses zerfällt. Aufgrund der Tatsache, dass keine an-

Abbildung 4.38: EXAFS-Spektrum Fe K-Kante, CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S,  $\chi(k)$ Abbildung 4.39: EXAFS-Spektrum Fe K-Kante, CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, RDF der Messung von Abb. 4.38

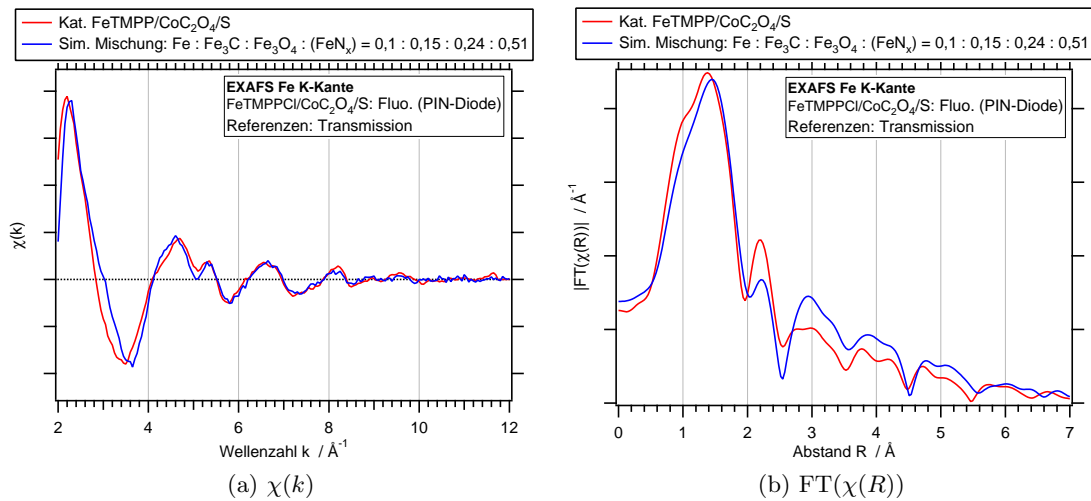


Abbildung 4.40: Anpassung FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S mit einer Mischung aus metallischem Eisen, Eisencarbid, Eisenoxid und Hauptkomponente (FeN<sub>x</sub>)

deren Stickstoffquellen während des Pyrolyseprozesses vorliegen, lässt sich folgern, dass der zum Aufbau des Zentrums benötigt Stickstoff bei dem Zerfall der Porphyrine freigesetzt wird.

### FeTMPPCl-Katalysator, Nachweis von Fremdphasen

Während die Mehrheit der EXAFS-Spektren für das System FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S ausschließlich einen dominanten Peak aufweist, traten bei einzelnen Katalysatoren trotz identischer Präparation auch weitere Peaks auf. In Abb. 4.40 (rote Kurve) ist ein Spektrum gezeigt, das einen zusätzlichen Peak geringerer Intensität bei  $R = 2,2 \text{ \AA}$  aufweist.

Durch eine Anpassung mit experimentellen Standards wurde die Zusammensetzung der Probe bestimmt (blaue Kurve). Das Vorliegen der Hauptkomponente mit der Peaklage bei  $R = 1,41 \text{ \AA}$  wurde durch die experimentellen Daten der Messung aus Abb. 4.35 simuliert (im Bild mit FeN<sub>x</sub> bezeichnet). Zusätzlich wurden experimentelle Daten von metallischem Eisen, Eisencarbid und Eisenoxid berücksichtigt. Die Anpassung zeigt neben der dominanten Hauptkomponente FeN<sub>x</sub> das Vorliegen von Eisenoxid sowie geringerer Mengen an Eisencarbid und metallischem Eisen an. Aufgrund der begrenzten Datenqualität sind die relativen Anteile der Komponenten aber nicht mit Sicherheit anzugeben. Offensichtlich zerfällt ein Teil der Fe-Makrozyklen während der Pyrolyse komplett und bildet Eisencarbid sowie aufgrund der reduzierenden Bedingungen metallisches Eisen. In Kontakt mit Luft kommt es dann zur Oxidation des metallischen Eisens.

Die RDE-Messungen ergeben für diese Probe Stromdichten vergleichbar mit Katalysatoren, in denen nur ein dominanter Abstand bei  $R = 1,41 \text{ \AA}$  nachgewiesen wurde (s. Tab. 4.5). Eine negative Auswirkung auf die katalytische Aktivität ist bei dieser Probe durch die

zusätzlichen Phasen damit nicht vorgefunden worden. Die Bildung zusätzlicher Phasen wie Fe, Fe<sub>3</sub>C und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zeigt, dass diese in unterschiedlichen Quantitäten je nach Ablauf des Pyrolyseprozesses als Funktion der geometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung der Precursoren gebildet werden. Die Reaktion liefert ein Phasengemisch, das sich noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Ist der Anteil der genannten Sekundärphasen zu hoch, sinkt auch die katalytische Aktivität deutlich. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass diese Phasen nach der Präparation eine Kruste bilden und die Porosität des Produktes behindern, die Voraussetzung ist, um eine hohe katalytische Aktivität zu beobachten. Im Katalysator von Abb. 4.40 liegt in der Tat ein so niedriger Anteil dieser Phasen vor, dass keine signifikante Behinderung der elektrokatalytischen Effekte zu beobachten ist.

Keineswegs unterstützt die Beobachtung von metallischen und oxidischen Phasen bei einzelnen Katalysatoren die von anderen Autoren vertretene These, dass diese für die katalytische Aktivität verantwortlich seien. In der Mehrzahl der untersuchten Katalysatoren können diese Anteile ohne Verlust der katalytischen Aktivität entfernt werden. Der Nachweis dieser Phasen nur in einigen Katalysatoren zeigt, dass eine vollkommene Reproduzierbarkeit in der Katalysatorpräparation aufgrund der Natur des Pyrolyseprozesses nicht gegeben ist.

### Variation des Schwefel-Anteils

Um die Rolle des Schwefels während des Pyrolyseprozesses zu klären, wurden Proben untersucht, die mit verschiedenen Schwefelanteilen synthetisiert wurden. Während der Standardansatz 0,2 mg Schwefel enthält, wurden hier Proben ohne Schwefel sowie mit Massen von 0,078 mg bis 0,39 mg präpariert. Zusätzlich wurde die Temperatur der Säureätzung variiert (jeweils 30 min Ätzung bei Raum- bzw. Siedetemperatur). Es zeigt sich, dass die EXAFS-Spektren aller Schwefel enthaltenden Präparate identisch sind und wiederum einen einzelnen dominanten Peak bei  $R = 1,41 \text{ \AA}$  aufweisen (Abb. 4.42). Zur Darstellung der Variationsbreite, die in den berechneten radialen Distributionsfunktionen auftritt, sind in Abb. 4.41b alle entsprechenden Spektren der Katalysatoren präpariert mit Schwefel dargestellt. Die ohne Schwefel präparierten Katalysatoren unterscheiden sich demgegenüber deutlich. Daraus lässt sich ableiten, dass bereits der Zusatz geringer Mengen an Schwefel ausreichend ist ( $m = 0,078 \text{ g}$  in Probe (1)), um die Bildung von Fremdphasen wie Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weitgehend zu unterdrücken. Wahrscheinlich führt die Bildung von FeS-artigen Phasen zu einer leichteren Entfernbarekeit von überschüssigem Eisen bei der nachgeordneten Ätzung (s. u.).

**Theoretische Berechnungen** Die Bestimmung der Fremdphasen in Proben (3) und (4) konnte durch Anpassung einer Mischung verschiedener Eisenspezies erfolgreich durchgeführt werden. Die qualitative Betrachtung der Peaklagen lässt das Vorliegen von metallischem Ei-

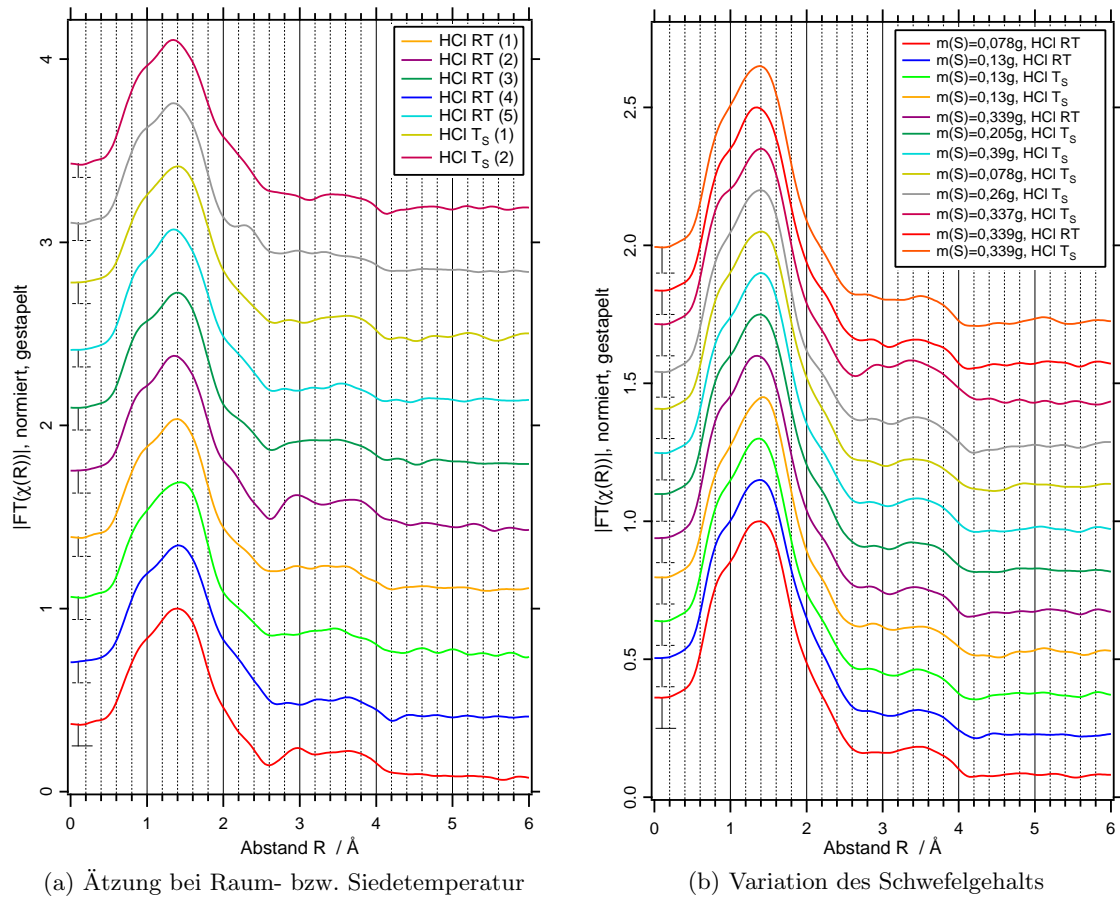


Abbildung 4.41: EXAFS-Spektren  $FT(\chi(R))$  an der Fe K-Kante, Katalysatoren CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Darstellung der Variationsbreite zwischen einzelnen Messungen

sen und Eisenoxid vermuten. Durch XRD-Messungen wurde in ähnlich präparierten Proben Eisencarbid nachgewiesen. Zur Simulation wurde der relative Anteil von Fe, Fe<sub>3</sub>C und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Fitten der experimentellen Daten ermittelt. Die ausgezeichnete Anpassung an die Daten in  $\chi(k)$  (Abb. 4.43a und 4.44a) zeigt, dass die Majorität des Eisens ohne Zusatz von Schwefel in der Form von Eisencarbid, Eisenoxiden und metallischem Eisen vorliegt.

Die Darstellung von Anpassungen ohne Eisencarbid (blaue Kurven), die nur eine schlechte Annäherung an die experimentellen Daten zulässt, soll verdeutlichen, dass über die EXAFS-Messungen ein zuverlässiger Nachweis von Eisencarbid möglich ist. Während bekannt ist, dass bei langsamer Abkühlung von Eisencarbid normalerweise eine Entmischung von Eisen und Kohlenstoff stattfindet, kommt es hier vermutlich aufgrund von Verunreinigungen zur Stabilität dieser Phase. Es ist aufgrund dieser Ergebnisse anzunehmen, dass die erhebliche Verbesserung der katalytischen Aktivität bei Zugabe von Schwefel auf die weitgehende Entfernung von inaktiven Nebenprodukten der Pyrolyse zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, dass bei Vorliegen von Schwefel, das durch den Zerfall der Precursoren frei werdende Eisen zu

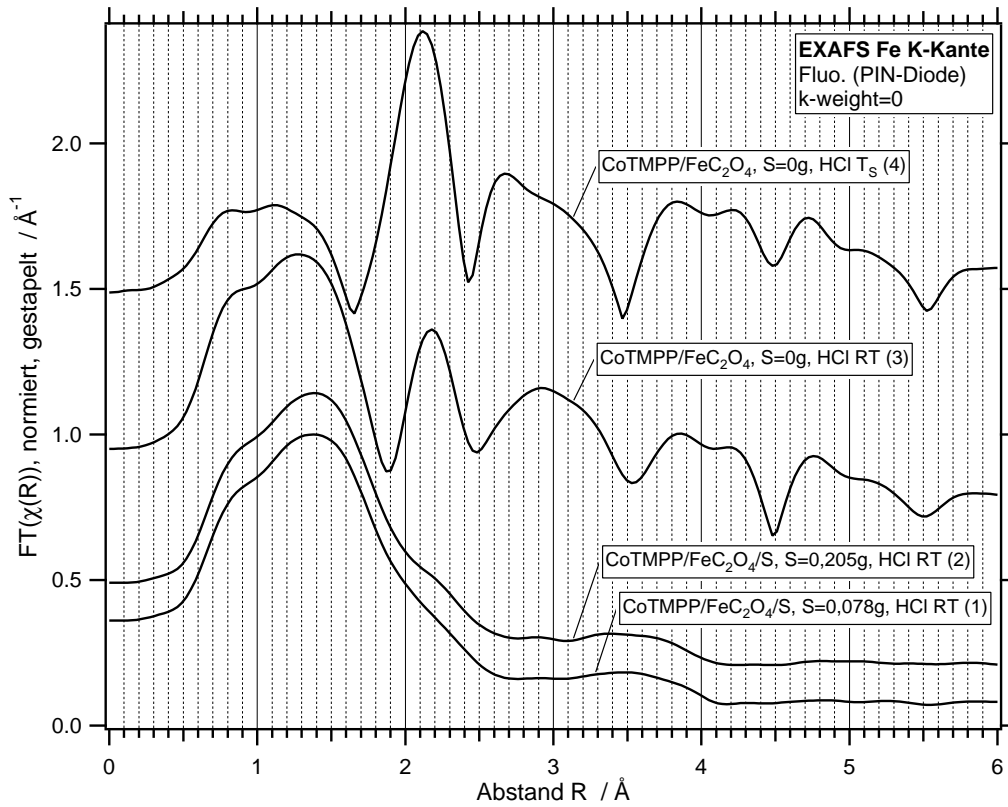


Abbildung 4.42: EXAFS-Spektren Fe K-Kante CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\pm$  S)

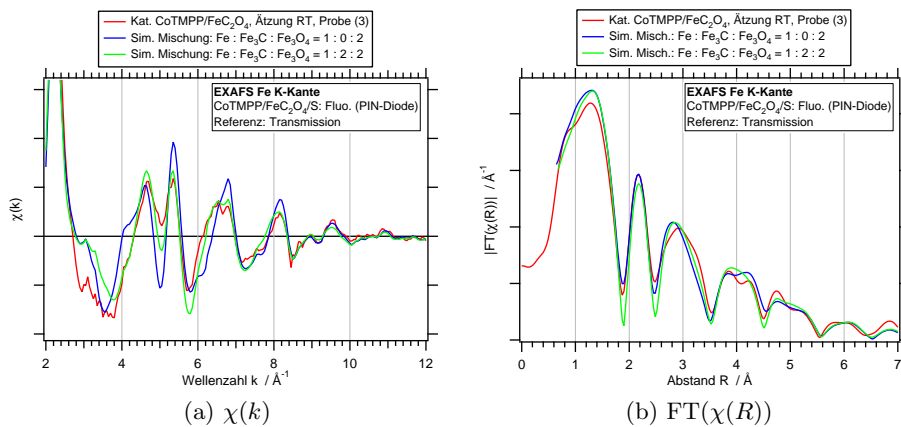


Abbildung 4.43: Anpassung von Probe (3), CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch eine Mischung von Fe, Fe<sub>3</sub>C und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



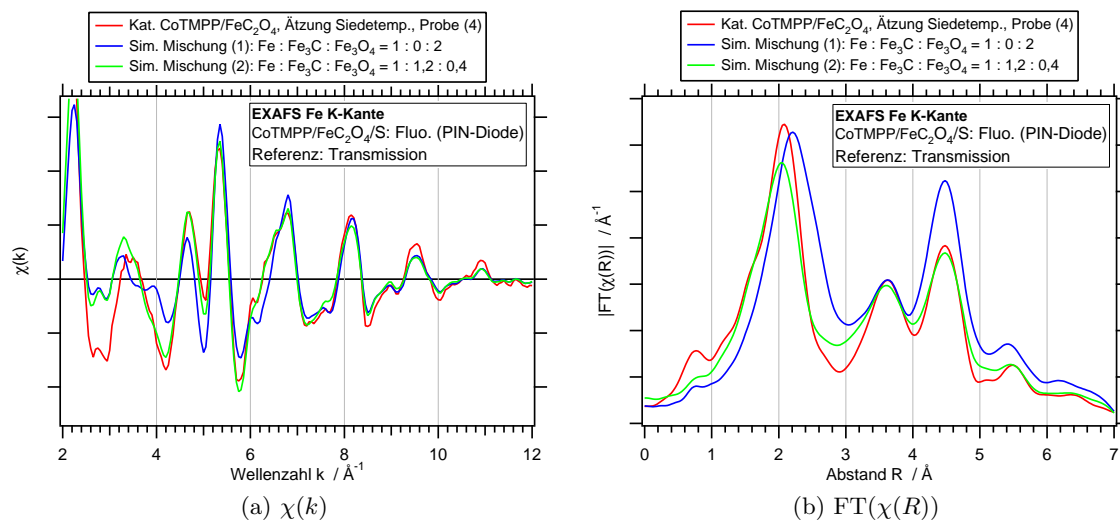


Abbildung 4.44: Anpassung von Probe (4), CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch eine Mischung von Fe, Fe<sub>3</sub>C und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Schwefelsulfiden weiter reagiert, die aufgrund der guten Säurelöslichkeit vollständig entfernt werden. Verbleiben hingegen größere Anteile inaktiver Komponenten im Katalysatormaterial, kommt es zu einer Verminderung der elektrokatalytisch zugänglichen Oberfläche.

Die Höhe des Kantensprungs des Absorptionskoeffizienten an der Elementkante variiert relativ zur jeweiligen Konzentration des Elementes. In Abb. 4.45 ist der Verlauf des Absorptionskoeffizienten für die Proben präpariert mit und ohne Schwefel aufgetragen. Es ist deutlich sichtbar, dass der Kantensprung für Proben präpariert ohne Schwefel wesentlich höher ist, entsprechend einem höheren Eisenanteil in diesen Proben. Diese Beobachtung belegt daher die vorangegangene Annahme der besseren Säurelöslichkeit der Eisenphasen in Anwesenheit von Schwefel. Weiterhin ist in Folge der Säureätzung eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff festzustellen, die ebenfalls das Vorliegen von Eisensulfiden anzeigt.

### Katalysatoren mit FeTMPPCl-Precursor, Einfluß der Säureätzung

Die Präparationstechnik der hier untersuchten Katalysatoren unterscheidet sich von ähnlichen Verfahren anderer Autoren u. a. durch die der Pyrolyse ohne vorherigen Luftkontakt angeschlossene Säureätzung. Durch RDE-Messungen konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität signifikant verbessert wird, wenn ein Kontakt mit Luftsauerstoff vor der Ätzung ausgeschlossen wird. Es bestand die Vermutung, dass sich im Kontakt mit Sauerstoff Oxide bilden, die im Ätzprozess nicht mehr entfernt werden können. Es ist vorstellbar, dass die geringere katalytische Aktivität mit einer damit verbundenen Versiegelung von Poren in Verbindung zu bringen ist.

Abb. 4.46 zeigt EXAFS-Spektren von Katalysatoren, die vor der Ätzung Luftsauerstoff

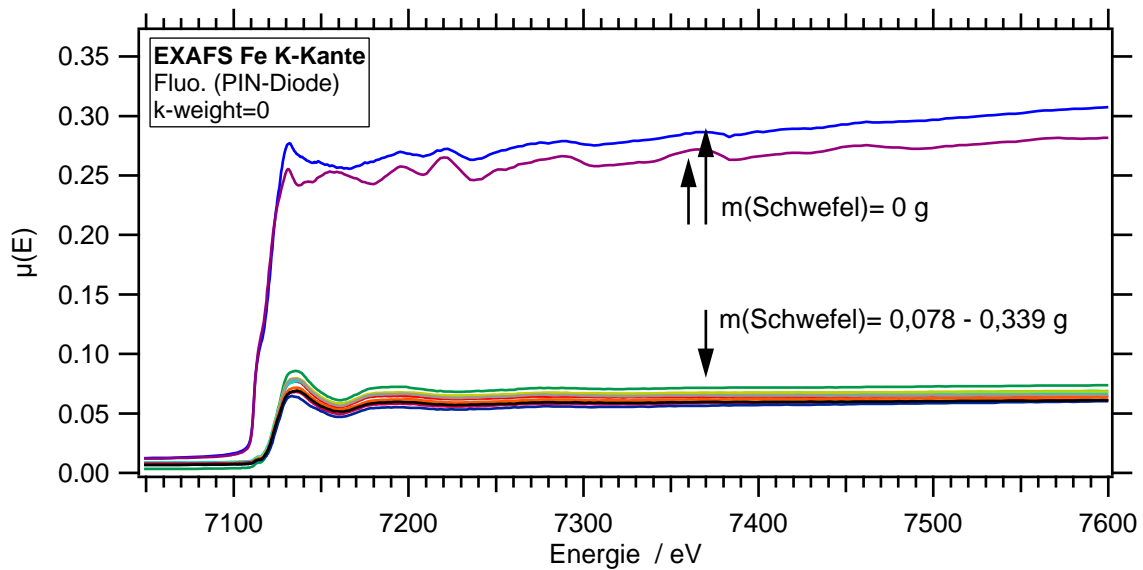


Abbildung 4.45: EXAFS-Spektren Fe K-Kante CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (± S): Variation des Schwefelanteils

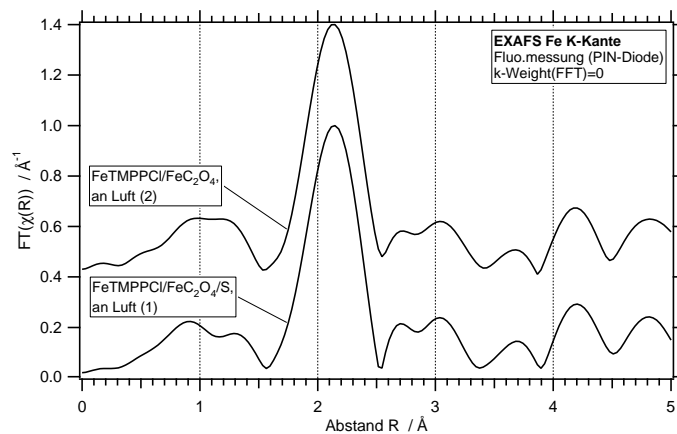


Abbildung 4.46: EXAFS-Spektrum von FeTMPPCl-Katalysatoren, Kontakt mit Luftsauerstoff und anschließender Ätzung

ausgesetzt wurden. Als Precursor wurden FeTMPPCl und Eisenoxalat eingesetzt, eine Probe wurde unter Zusatz von Schwefel präpariert. Durch Vergleich der Höhen der Kantensprünge mit Proben ohne Luftkontakt zeigt sich, dass in beiden Katalysatoren ein wesentlich höherer Eisenanteil vorliegt. Der in den anderen Messungen dominante Fe–N-Abstand ist hier nicht nachweisbar (s. u.). Die Hauptkomponente zeigt Fe–Fe-Abstände mit einer Peaklage von  $R = 2,12 \text{ \AA}$ . Dies deutet auf das Vorliegen von metallischem Eisen oder Eisencarbid hin. Durch Anpassen der Probe (2) mit experimentellen Standards mit Daten für Eisen, Eisenoxide, Eisencarbid, Eisensulfid und der FeN<sub>x</sub>-Komponente wurde der beste Fit durch eine Mischung mit Anteilen von 30 % Fe, 30 % Fe<sub>3</sub>C, 20 % FeO und 20 % der FeN<sub>x</sub>-Komponente

Tabelle 4.6: Löslichkeiten von Eisen- und Cobaltverbindungen in Säure [HW76, Roe05]

metallisches Eisen	leicht löslich <sup>a</sup>
FeS, FeS <sub>2</sub>	leicht löslich
hochgeglühtes Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	unlöslich
schwach erhitztes Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	löslich
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	kaum löslich
metallisches Cobalt	in nichtoxidierenden Säuren: schwer
metallisches Cobalt	Salpetersäure: leicht <sup>b</sup>
CoO	löslich
CoS, amorph	leicht löslich
CoS, kristallin	schwer löslich
Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	nicht löslich

<sup>a</sup>Eisen kann eine passivierende Oxidschicht bilden, die gegen konzentrierte Säuren beständig ist. Die Oxidschicht wird in CO<sub>2</sub>- oder lufthaltigem Wasser oder CO<sub>2</sub>- oder wasserhaltiger Luft durch Bildung von FeO(OH) angegriffen.

<sup>b</sup>In konzentrierter Salpetersäure wird Cobalt passiviert.

erhalten. Die Anpassung zeigt aber nur eine begrenzte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, was unter anderem auf das geringe Signal-/Rauschverhältnis zurückgeführt werden kann. Die Mößbauer-Messungen zeigen zudem, dass Eisen in einer 6-fach koordinierten Fe – N<sub>6</sub>-Komponente vorliegen könnte, für die zur Anpassung der EXAFS-Daten aber keine experimentellen Standards vorliegen. Der Abstand bei  $R=1,4 \text{ \AA}$  könnte daher anstelle von Eisencarbid auch durch diese Komponente hervorgerufen werden.

In Tabelle 4.6 sind die Löslichkeiten der Metalle Eisen und Cobalt und ihrer Oxide und Sulfide dargestellt. Die Messungen zeigen, dass bei vorherigem Kontakt mit Luftsauerstoff Nebenprodukte entstehen, die durch die Säureätzung bei Raumtemperatur nicht entfernt werden. Es ist möglich, dass eine gebildete dünne Oxidschicht metallisches Eisen vor dem Säureangriff bewahrt.

Es ist zu beachten, dass die Tatsache, dass kein dominanter Fe – N-Abstand beobachtet wird, nicht ein Fehlen dieser Komponente anzeigt. Vielmehr ist bei der hohen Konzentration an zusätzlichen Eisenphasen durch die Überlagerung der Absorptionen diese Komponente im EXAFS nicht mehr zu isolieren.

### Katalysatoren aus CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Einfluss des Ätzprozesses (Fe K-Kante)

Die RDE-Messungen zeigen, dass ungeätzte CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysatoren eine erheblich schlechtere katalytische Aktivität aufweisen als in Säure behandelte. Aus REM-Aufnahmen wurde geschlussfolgert, dass Eisenoxide, die sich während oder nach Ende des Pyrolyseprozesses durch Kontakt mit Luftsauerstoff bilden, zu einer Versiegelung der Poren

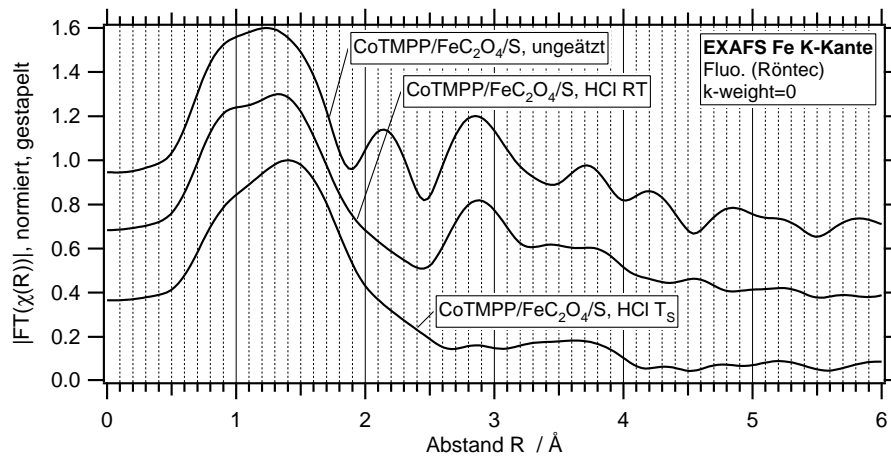


Abbildung 4.47: EXAFS an der Fe K-Kante  $\chi(R)$ , CoTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, unterschiedliche Nachbehandlung

führen. Es wurden daher EXAFS-Untersuchungen an ungeätzten Katalysatoren durchgeführt sowie an Katalysatoren, die erst nach Kontakt mit Luftsauerstoff einer Säurebehandlung bei Raum- bzw. Siedetemperatur unterzogen wurden. In Abschnitt 4.2.13.2 werden die entsprechenden Messungen an der Cobalt-Kante diskutiert.

Abb. 4.47 zeigt, dass im ungeätzten Katalysator eine Vielzahl von Peaks mit hoher Intensität auftreten. Eine Anpassung mit experimentellen Standards (Abb. 4.48) ergibt die beste Übereinstimmung für eine Mischung aus 65 % der FeN<sub>x</sub>-Komponente, 20 % metallischem Eisen, 10 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 5 % Fe<sub>3</sub>C. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist mäßig, was auf das schlechte Signal-/Rauschverhältnis aufgrund der Verwendung des energiedispersiven Detektors zurückzuführen ist (s. Kap. 4.2.2.1). Die angegebenen Verhältnisse stellen daher nur eine grobe Näherung dar.

Durch Säureätzung bei Raumtemperatur wird metallisches Eisen herausgelöst, während ein Großteil der gebildeten Phasen nicht entfernt wird (Abb. 4.47, Kurve 2). Erst durch Ätzung bei Siedetemperatur verbleibt ein einzelner dominanter Peak mit einer Lage bei  $R = 1,4 \text{ \AA}$ , der der Fe–N-Komponente zugewiesen werden kann.

Katalysatoren, die unter Vermeidung des Kontakts mit Luftsauerstoff geätzt wurden, weisen bereits nach Säurebehandlung bei Raumtemperatur nahezu keine Eisen-Fremdphasen mehr auf (s. Kap. 4.2.12.2). Es ist anzunehmen, dass Eisen, das nach der Pyrolyse aufgrund der reduzierenden Bedingungen metallisch vorliegt, im Kontakt mit Luftsauerstoff durch Oxidation Phasen mit geringerer Säurelöslichkeit bildet. Diese werden erst durch Säureätzung bei hohen Temperaturen nahezu vollständig entfernt, während bei tieferen Temperaturen im wesentlichen nur metallische Phasen herausgelöst werden. Aufgrund der korrosiven Bedingungen ist aber bei hohen Ätztemperaturen eine Zerstörung von katalytischen Zentren nicht auszu-

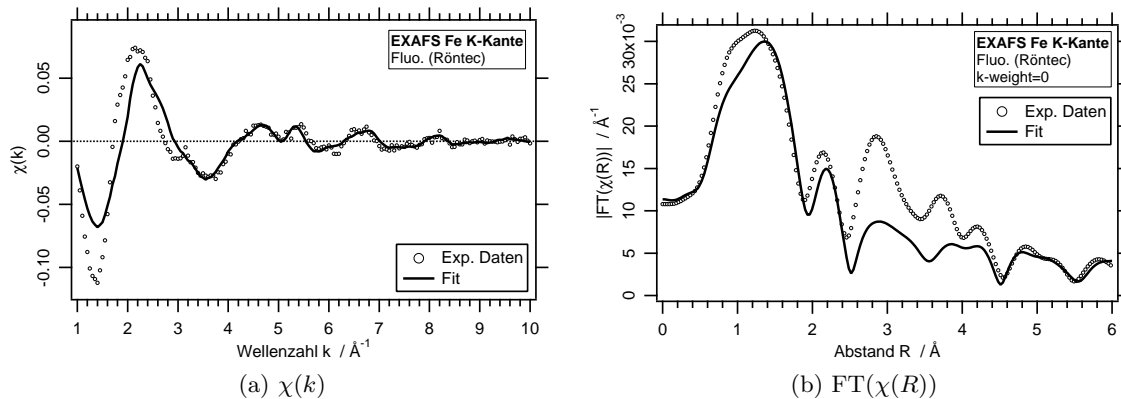


Abbildung 4.48: Anpassung der EXAFS-Funktion an der Fe K-Kante; Katalysator CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, ungeätzt

schließen. Daher stellt die Vermeidung des Kontakts mit Luftsauerstoff vor dem Ätzzvorgang eine wichtige Bedingung zur Herstellung von Katalysatoren mit hoher Aktivität dar.

#### 4.2.12.3 Katalysatoren CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Variation der Pyrolysetemperatur

Für diesen Versuch wurden Katalysatoren aus den Precursoren Co-Porphyrin (CoTMPP), Eisenoxalat und Schwefel bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen präpariert. Die Kombination von elektrochemischen Messungen und EXAFS-Spektren soll die Abhängigkeit der Bildung katalytischer Zentren von der Pyrolysetemperatur aufzeigen. Es wurden Präparationen bei 450, 750, 950 sowie 1100 °C durchgeführt sowie eine Nachbehandlung eines bei 750 °C präparierten Katalysators bei 1100 °C (unter Argonfluss) vorgenommen.

Tab. 4.7 zeigt, dass das Optimum hinsichtlich der katalytischen Aktivität bei einer Temperatur von 750 °C erreicht wird. Bei einer niedrigeren Temperatur besteht nur eine deutlich reduzierte Aktivität. Bei  $\vartheta = 950$  °C fällt die Aktivität drastisch ab und bei noch höheren Temperaturen ist das entstehende Material nahezu inaktiv.

Tabelle 4.7: Stromdichten (RDE), CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Variation der Pyrolysetemperatur

Pyrolysetemp.	$j_{ac}(U=0,7\text{ V}),$ (in mA/cm <sup>2</sup> )
450 °C	1,53
750 °C	5,10
950 °C	0,30
1100 °C	0,01
750 °C (Nachbhndl. 1100 °C)	0,08

Die Höhe der Kantensprünge (Abb. 4.49) der XAFS-Messungen kann zur Abschätzung der Eisenkonzentration herangezogen werden. Es zeigt sich, dass die Konzentration der Eisenspe-

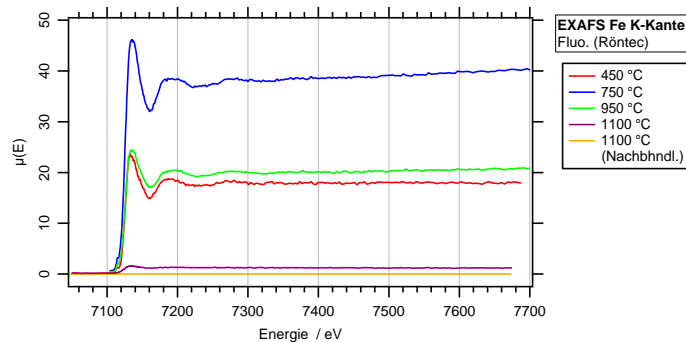


Abbildung 4.49: EXAFS-Spektren  $\mu(E)$ , CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Variation der Pyrolysetemperatur

zies mit der katalytischen Aktivität korreliert ist. Die höchste Konzentration liegt in dem bei 750 °C präparierten Katalysator vor. Die bei 450 und 750 °C getemperten Katalysatoren weisen vergleichbare Eisenkonzentrationen auf, während durch eine thermischen Behandlung bei  $\vartheta = 1100$  °C die Konzentration drastisch abnimmt.

Die Auswertung der EXAFS-Messungen (Abb. 4.50 und 4.51) zeigt für Katalysatoren präpariert zwischen 450 und 750 °C einen vergleichbaren Verlauf des Absorptionskoeffizienten. Es ist ein typischer Peak mit einer Lage bei  $R = 1,4$  Å sichtbar. Bei höheren Pyrolysetemperaturen ist eine Auswertung der Spektren aufgrund des sehr geringen Signal- zu Rauschverhältnisses nicht mehr möglich. Die schlechte Messqualität ist dabei der geringen Konzentration der Eisenspezies zuzuschreiben. Es wurde bereits die These aufgestellt, dass Eisen, obwohl ausschließlich in Form des Oxalats zugegeben, in katalytisch aktive Zentren eingebaut wird. Unter dieser Annahme können die Beobachtungen gut erklärt werden. Danach reicht eine Temperatur von 450 °C nicht aus, um einen Großteil des Eisens in der katalytisch aktiven Koordination zu binden. Das Eisen, das bei dem Zerfall des Oxalats entsteht (s. Kap. 3.2.1), wird daher im wesentlichen in Form von metallischen Phasen und Oxiden vorliegen und während des Ätzprozesses herausgelöst. Bei einer Temperatur von 950 °C zerfallen große Teile der katalytisch aktiven Komponente. Die Tatsache, dass das EXAFS-Spektrum dieses Katalysators (Abb. 4.50) mit dem des bei 750 °C präparierten Materials identisch ist, zeigt, dass die verbleibenden katalytischen Zentren keine Veränderung erfahren haben. Bei noch höheren Pyrolysetemperaturen werden während niedrigerer Temperaturen gebildete Zentren komplett zerstört. Das freigesetzte Eisen liegt hier aufgrund der reduzierenden Pyrolysebedingungen vermutlich im wesentlichen in Form metallischer Phasen vor und wird durch den Ätzprozess herausgelöst.

Die hier gemachten Beobachtungen unterscheiden sich deutlich von den in der Literatur berichteten Aktivitäten hochtemperierter Materialien [FLC<sup>+</sup>96]. Hier wurde bei ähnlichen Stoffsystemen eine signifikante Aktivität bis 1100 °C beobachtet. Dabei wird von einer höheren

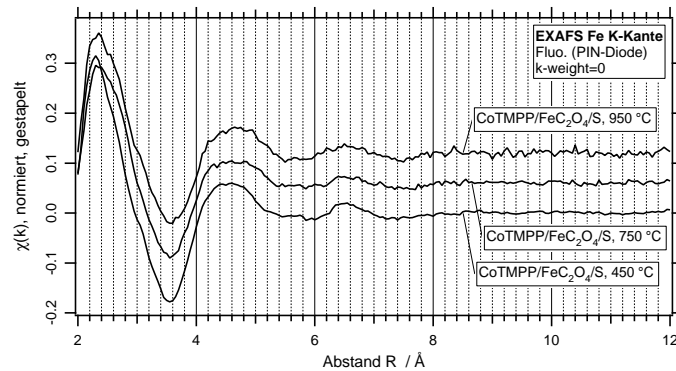


Abbildung 4.50: EXAFS-Spektren  $\chi(k)$ , CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Variation der Pyrolysetemperatur

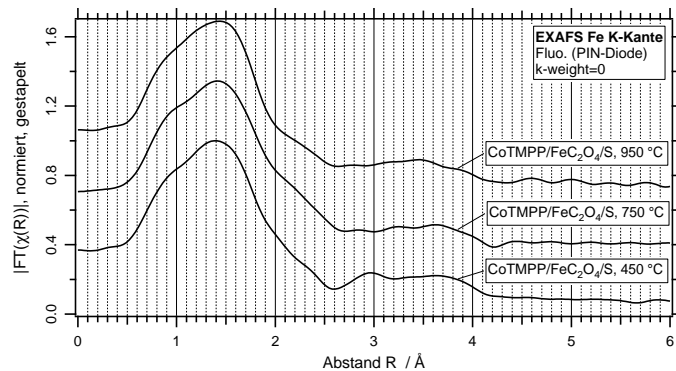


Abbildung 4.51: EXAFS-Spektren  $FT(\chi(R))$ , CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Variation der Pyrolysetemperatur

*katalytischen Aktivität* der bei niedrigeren, aber einer höheren *Stabilität* der bei hohen Temperaturen synthetisierten Materialien berichtet. Möglicherweise bilden sich unter etwas anderen Bedingungen katalytisch aktive Zentren, die nicht identisch sind mit den hier betrachteten Katalysatoren.

#### 4.2.13 Auswertung der EXAFS-Spektren der Katalysatoren an der Co K-Kante

Nachfolgend werden EXAFS-Messungen an der Co K-Kante von unterschiedlich präparierten Katalysatoren diskutiert.

Auch an der Co K-Kante ( $E = 7709$  eV) konnten vergleichbar mit den Messungen an der Fe K-Kante nur Spektren mit einem relativ niedrigen Signal- zu Rauschverhältnis aufgenommen werden. Dies lässt sich in analoger Weise mit der geringen Konzentration der Co-Spezies begründen. Aufgrund der in vielen Proben in der gleichen Größenordnung vorliegenden Eisenatome und der Lage der Eisenkante unmittelbar vor der Cobalt-Absorptionskante liegt in diesen Fällen jedoch im Vergleich zu den Messungen an der Eisenkante sogar ein noch höherer

Untergrund vor, der zu einem erhöhten Rauschanteil führt.

Bei der Vermessung der Absorptionsmodulationen oberhalb der Co-Kante bis zu einer Energie von  $E = 8700$  eV zeigte sich zudem, dass in vielen Proben geringe Mengen an Nickel detektiert werden konnten. Dies betraf insbesondere die Messungen in Fluoreszenz aufgrund der höheren Empfindlichkeit dieser Technik für schwach konzentrierte Spezies. In den Precursoren konnten durch Messungen an der Nickel-Kante keine Ni-Gehalte detektiert werden. Es ist zu vermuten, dass die Nickel-Verunreinigung durch die Verwendung Ni-gehärteter Spatel während des Ätzens zustande kommt. Die Verunreinigung ist für die EXAFS-Auswertung an der Cobalt-Kante aufgrund der Lage der Ni K-Kante bei  $E = 8333$  eV grundsätzlich von Nachteil. Eine Auswertung der Co-Spektren ist damit für Proben mit signifikantem Ni-Gehalt nur bis maximal  $k = 12,7 \text{ \AA}^{-1}$  möglich. Es zeigte sich, dass in Proben mit hoher Cobaltkonzentration der relative Nickelgehalt zu klein war, um eine signifikante Absorptionskante entstehen zu lassen. Für Proben mit geringer Co-Konzentration trat hingegen die Ni-Kante deutlich hervor. Wie nachfolgend ausgeführt wird, liegen in diesen Proben aber im wesentlichen Bindungen von Cobalt zu leichten Elementen vor. Aufgrund der hohen Dämpfungsfaktoren sind die Oszillationen daher bis  $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$  bereits stark abgeklungen, so dass die erforderliche Begrenzung des Auswertebereichs nur zu einer geringfügigen Beeinträchtigung der Aussagefähigkeit der Spektren führt. Ein Einfluss des Nickels auf die Ausbildung katalytischer Zentren oder eine Verstärkung der katalytischen Aktivität durch Nickel wird nicht vermutet.

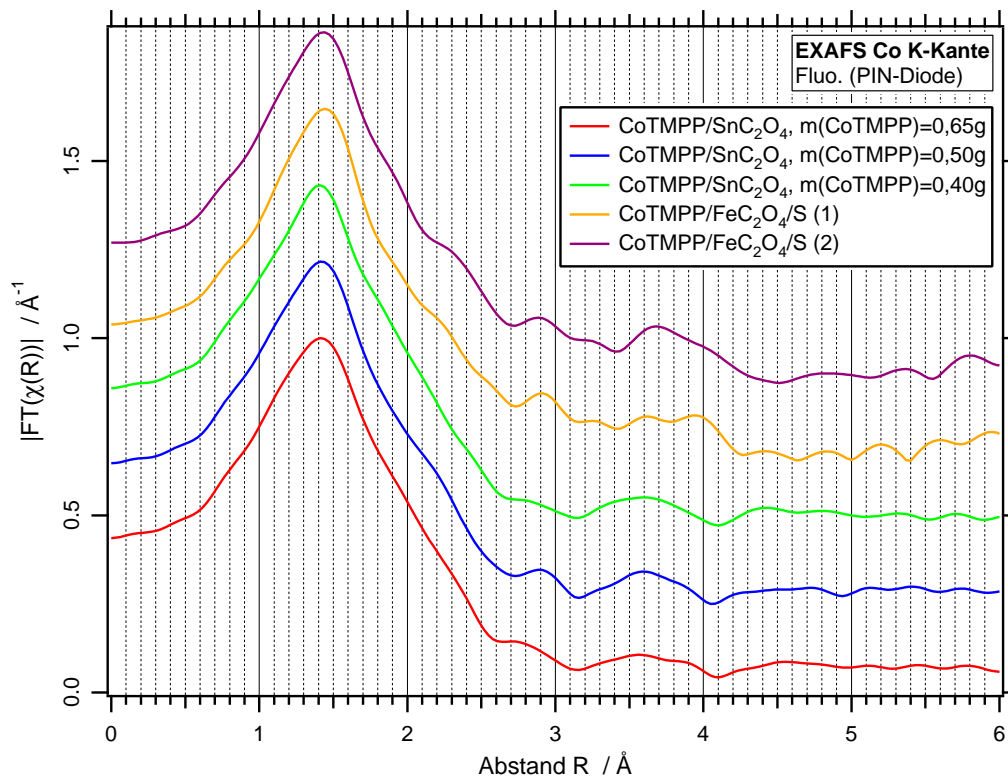
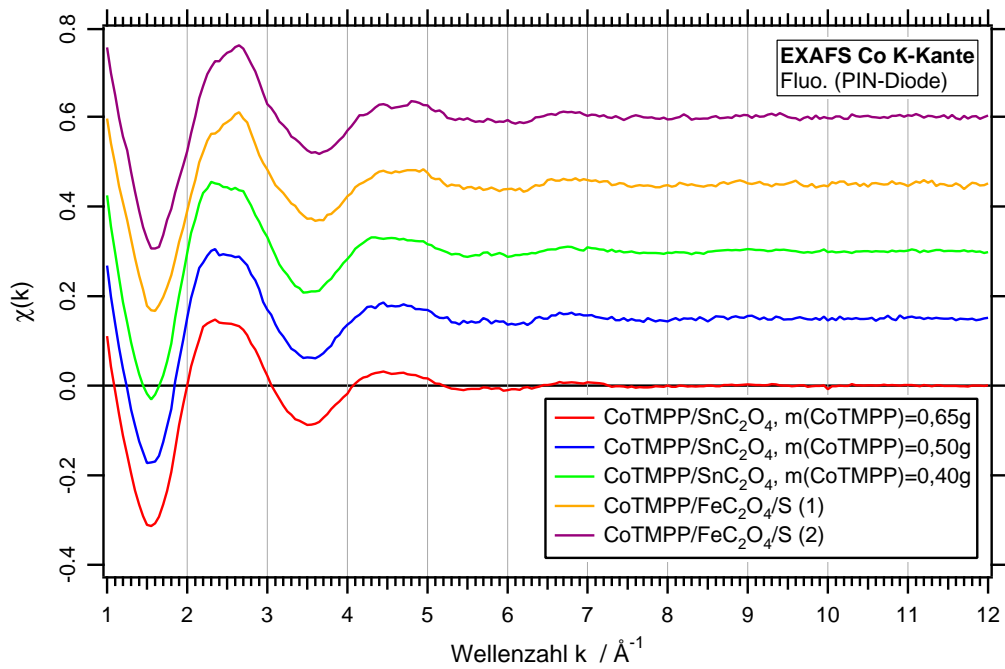
#### 4.2.13.1 Katalysatoren mit Precursor CoTMPP

Für diesen Versuch wurden Katalysatoren mit Co-Porphyrin (CoTMPP) nach Standardverfahren (s. Seite 34) synthetisiert. Der Ansatz enthielt Zinnoxalat oder eine Mischung aus Eisenoxalat und Schwefel, die Ätzung erfolgte bei Raumtemperatur.

Die durch RDE-Messungen ermittelten katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren sind von vergleichbarer Größe. Die EXAFS-Spektren (Abb. 4.52) zeigen das Vorliegen eines einzelnen dominanten Peaks mit einer Lage bei  $R = 1,4 \text{ \AA}$ . Es sind keine signifikanten höherfrequenten Anteile im Spektrum präsent. Diese Beobachtungen gleichen somit den Messungen an der Fe K-Kante.

Die Betrachtung der Referenzsubstanzen zeigt, dass die Länge der Bindungen von Cobalt zu den Liganden Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff mit den Bindungen von Eisen zu diesen Liganden vergleichbar ist. Die Bindungslängen zu den Schwefel-Atomen der ersten Koordinationsschale in den Sulfiden sind hingegen größer, entsprechend des größeren kovalenten Radius des Schwefels. Auch die Co-Co-Abstände im Metall und in den Oxiden bzw. Sulfiden liegen erheblich höher, entsprechend einer Peaklage von  $R > 2 \text{ \AA}$ . Der dominante Abstand bei  $R = 1,4 \text{ \AA}$  kann daher analog zu den Überlegungen, die für die Natur des Eisen-



Abbildung 4.52: EXAFS-Spektrum  $FT(\chi(R))$ , CoTMPP/MeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ± SchwefelAbbildung 4.53: EXAFS-Spektrum  $\chi(k)$ , CoTMPP/MeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ± Schwefel

zentrums gemacht wurden (s. Seite 92) gedeutet werden. Es ist wahrscheinlich, dass Cobalt auch nach der Pyrolyse weiterhin an Stickstoff koordiniert ist. Das Fehlen höherer Peaks kann mit der Zersetzung des aromatischen Rings des Porphyrins erklärt werden. Durch eine hohe Variabilität des Abstandes zu den Kohlenstoff-Atomen in der weiteren Umgebung der Zentren kommt es zu einem Verwischen der entsprechenden Wechselwirkung mit dem absorbierenden Co-Atom. Durch Betrachtung der EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  (Abb. 4.53) lässt sich ebenfalls qualitativ begründen, dass Bindungen zu Elementen niedriger Ordnungszahl vorliegen, da das rasche Abklingen der Oszillationen typisch für diese Liganden ist.

Auch hier muss die Annahme von einem Erhalt der  $\text{CoN}_4$ -Zentren unter dem Vorbehalt getroffen werden, dass ein Vorliegen von Co–O- oder Co–C-Bindungen allein auf der Basis der EXAFS-Messungen nicht ausgeschlossen werden kann. Dennoch erscheint diese These im Kontext der insgesamt zur Verfügung stehenden Informationen als die wahrscheinlichste.

**Anpassen theoretischer Standards** Zur weitergehenden Analyse wurde eine Anpassung des Katalysators  $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$  (1) mit theoretischen Standards durchgeführt (Abb. 4.54). Da für den eingesetzten Precursor keine kristallographischen Daten bekannt sind, wurden Strukturparameter der Verbindung 5,10,15,20-Tetrakis-(2-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II) verwendet, das sich durch die Lage der Methoxy-Liganden unterscheidet.

Die Berechnungen lassen eine gute Anpassung der ersten Koordinationsschale zu. Für die dominante Peaklage bei  $R = 1,4 \text{ \AA}$  wurde ein interatomarer Abstand von  $A = 1,97 \text{ \AA}$  bestimmt. Dieser Abstand ist vergleichbar mit den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen für die Stickstoff-Koordination der Eisenspezies (s. S. 94). Abweichend wird hier aber kein Unterschied in den Bindungslängen im Vergleich zum intakten Porphyrin festgestellt. Dies lässt sich mit der Tatsache erklären, dass im Co-Porphyrin CoTMPP kein zusätzlicher Chlor-Ligand vorliegt, der im FeTMPPCl eine Veränderung des Fe–N-Abstandes hervorruft. Bei einer Festlegung des Amplitudenfaktors auf  $S_0^2 = 0,8 \text{ \AA}$ , der aus der theoretischen Anpassung des EXAFS gemessen an einer Cobaltfolie ermittelt wurde, ergibt sich für das Cobalt im Katalysatormaterial eine Koordinationszahl von  $N = 5,6$ . Unter Berücksichtigung der hohen Fehlerbreite in der Bestimmung der Koordinationszahl unter den vorliegenden Messbedingungen, ist dieser Wert mit der Annahme eines Erhalts der vierfachen Koordinierung an Stickstoff vereinbar. Aber auch eine höhere oder niedrigere Koordinierung kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

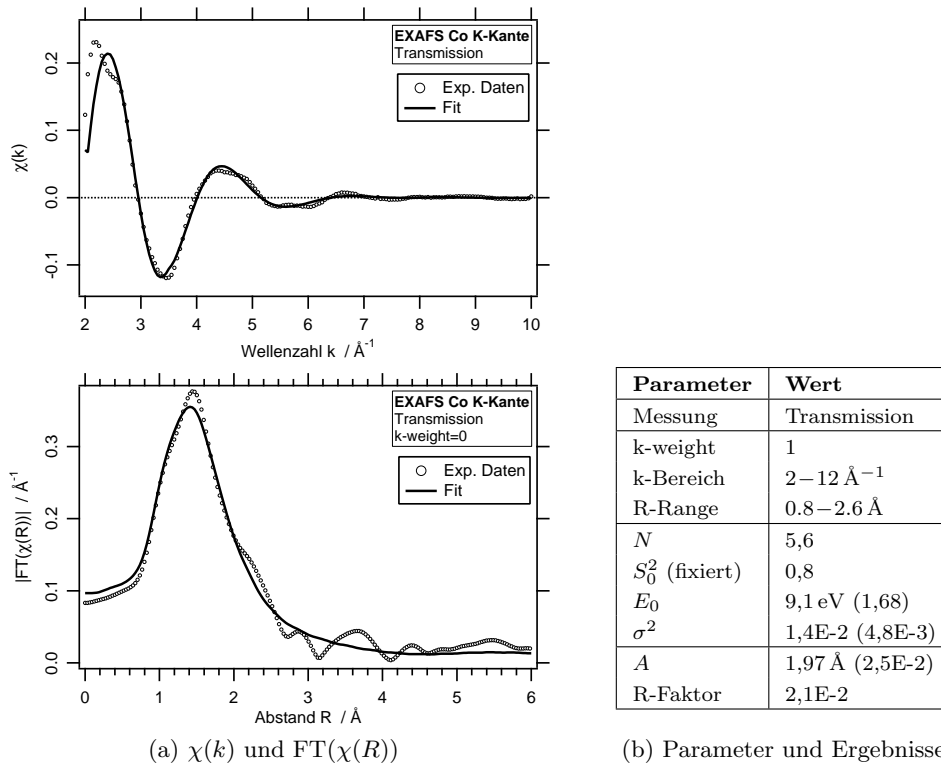


Abbildung 4.54: Anpassung des EXAFS-Spektrums gemessen an der Co K-Kante für den Katalysator CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S; First-Shell Fit

#### 4.2.13.2 Katalysatoren aus CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Einfluß des Ätzprozesses (Co K-Kante)

Ungeätzte CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysatoren zeigen eine erheblich schlechtere katalytische Aktivität als in Säure behandelte. Es wurden EXAFS-Untersuchungen an ungeätzten Katalysatoren durchgeführt sowie an Katalysatoren, die erst nach Kontakt mit Luftsauerstoff einer Säurebehandlung bei Raum- bzw. Siedetemperatur unterworfen wurden. In Abschnitt 4.2.12.2 wurden die entsprechenden Messungen an der Eisen-Kante diskutiert.

Die radiale Distributionsfunktion der ungeätzten Probe (Abb. 4.55) weist eine Vielzahl von Peaks mit hoher Intensität auch für hohe Werte von  $R$  auf. Der Peak bei  $R \simeq 2,15$  Å lässt sich auf Co – Co-Abstände zurückführen, die weiteren Peaks auf das Vorliegen von Oxiden oder Sulfaten. Durch eine Anpassung mit experimentellen Standards (Abb. 4.56) wurde der beste Fit durch die Simulation einer Mischung von 40 % CoO, 30 % CoS und CoS<sub>2</sub>, 20 % metallischem Cobalt sowie 10 % CoSO<sub>4</sub> erreicht. Das Signal-/Rauschverhältnis ist in diesen Messungen niedrig, was auf den Einsatz des Röntec-Detektors zurückgeführt werden kann. Die Berechnungen mit experimentellen Standards führen daher nur zu einer mäßigen Anpassung an die Messdaten. Die so bestimmten Mengenverhältnisse sind daher für diese

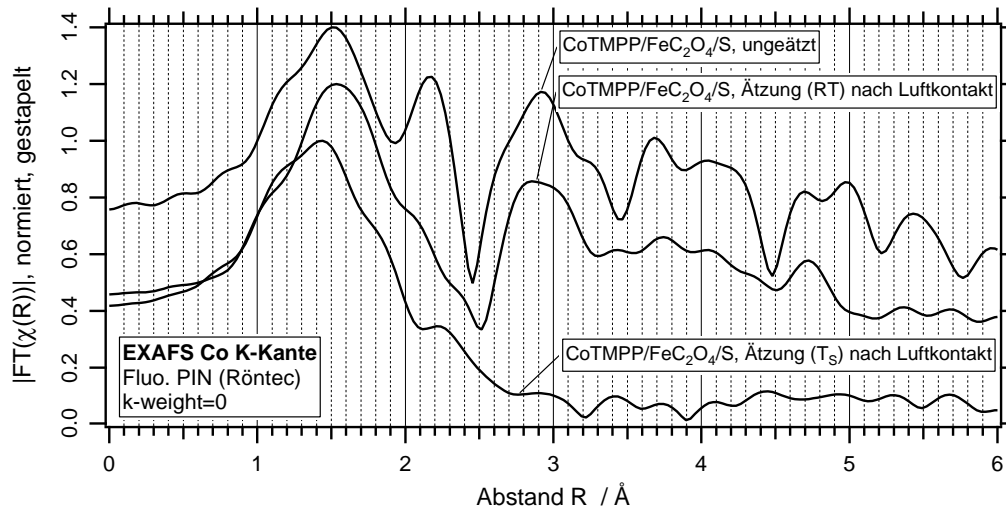


Abbildung 4.55: EXAFS-Spektren Co K-Kante; CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysatoren, ungeätzt und geätzt nach Kontakt mit Luftsauerstoff

Proben nur indikativ zu verstehen.

Nach Säureätzung bei Raumtemperatur sind keine Abstände, die auf metallisches Cobalt zurückgeführt werden können, mehr nachweisbar. Deutlich erkennbar ist weiterhin, dass ein großer Teil der gebildeten Phasen unter diesen Bedingungen nicht entfernt wird. Die Anpassung ergibt für diese Probe einen Anteil von etwa zwei Drittel CoO und einem Drittel CoSO<sub>4</sub>. Durch Säurebehandlung bei Siedetemperatur werden auch diese Anteile entfernt und es verbleibt ein dominanter Peak bei  $R=1,4 \text{ \AA}$ , der einem Co–N-Abstand zugeordnet werden kann. Die Co–N<sub>x</sub>-Komponente, die erst nach Ätzung bei Siedetemperatur identifizierbar ist, ist in den anderen Messungen aufgrund ihres geringen relativen Anteils vollständig durch andere Phasen überdeckt.

Analog wie bei den Messungen an der Eisen-Kante weisen Katalysatoren, die ohne vorherigen Kontakt mit Luftsauerstoff geätzt wurden, bereits nach Säurebehandlung bei Raumtemperatur nahezu keine Fremdphasen mehr auf (s. Kap. 4.2.13.1). Es ist anzunehmen, dass metallisches Cobalt genauso wie Eisen im Kontakt mit Luftsauerstoff schlecht säurelösliche Phasen bildet, die erst durch Säureätzung bei hohen Temperaturen nahezu vollständig entfernt werden können. Bei tieferen Temperaturen werden hingegen im wesentlichen die metallischen Phasen herausgelöst.

#### 4.2.13.3 Katalysatoren mit Precursor CoTMPP, Variation des Schwefelgehalts

Zur Aufklärung der Rolle des Schwefels im Pyrolyseprozess wurden Katalysatoren mit den Precursoren CoTMPP, Eisenoxalat sowie variierendem Schwefelanteil (0,078 mg bis 0,39 mg) bzw. ohne Schwefel synthetisiert. Die nachfolgende Ätzung wurde sowohl bei Raumtemperatur

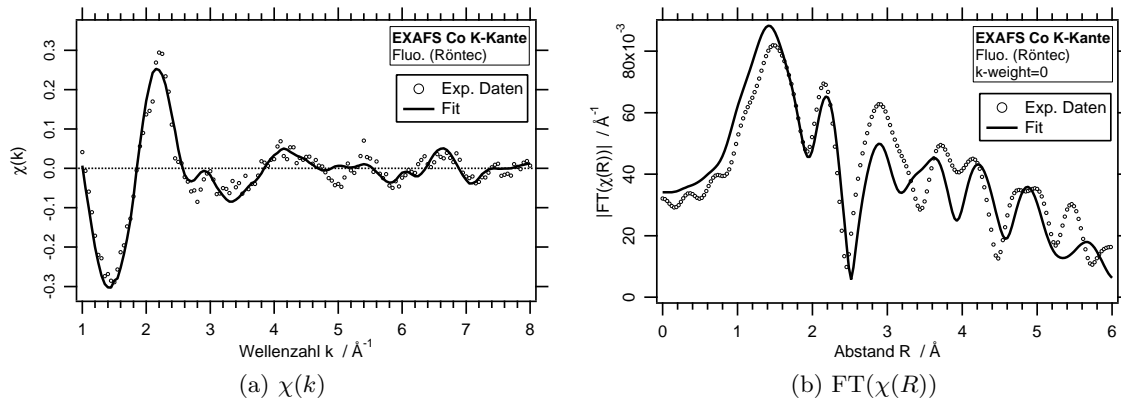


Abbildung 4.56: EXAFS Co K-Kante; Anpassung CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, ungeätzt mit Referenzsubstanzen

als auch bei Siedetemperatur in 1 M Salzsäure durchgeführt. Während in Kap. 4.2.12.2 die Messungen an der Fe K-Kante diskutiert wurden, werden nachfolgend die Messungen an der Co K-Kante dargestellt.

Abb. 4.57 zeigt die radialen Distributionsfunktionen der Messungen für Katalysatoren präpariert mit Schwefel. Es zeigt sich, dass sowohl unabhängig von der Schwefelkonzentration im Precursor-Ansatz als auch unabhängig von der Ätztemperatur stets ein dominanter Peak bei  $R = 1,44 \text{ \AA}$  vorliegt. Zusätzlich ist ein weiterer signifikanter Peak mit einer Lage von  $R = 2,24 \text{ \AA}$  sichtbar. Die Peaklage der zweiten Struktur deutet auf das Vorliegen von Co–Co-Abständen hin. Geringfügige Schwankungen in den Peaklagen, deuten nicht zwangsläufig auf einen variierenden Bindungsabstand hin. Zum einen ist die Größe der Differenz klein, zum anderen kann durch die Anwesenheit der zweiten Co-Komponente, eine leichte Verzerrung der radialen Distributionsfunktion verursacht werden.

**Anpassung mit experimentellen Standards** Zur Analyse der zweiten Co-Spezies wurde eine Anpassung mit experimentellen Standards durchgeführt. Dabei wurden die experimentellen Daten der Probe mit  $m(\text{Schwefel}) = 0,13 \text{ g}$ , geätzt bei Siedetemperatur, herangezogen, da hier ein sehr deutlich ausgeprägter zweiter Peak vorliegt (5. Kurve in Abb. 4.57). Als experimentelle Standards wurden die Cobaltoxide Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und CoO, die Cobaltsulfide CoS und CoS<sub>2</sub>, Cobaltsulfat CoSO<sub>4</sub> sowie metallisches Cobalt vorgegeben. Das Vorliegen der Spezies mit Stickstoffkoordinierung wurde durch die experimentellen Daten des Katalysators CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (1) in Abb. 4.52 berücksichtigt, da in diesem Material keine weiteren Phasen nachgewiesen wurden.

Abb. 4.58 zeigt die beste Anpassung, die für eine Zusammensetzung von 70 % der FeN<sub>x</sub>-Komponente, 20 % CoS und 10 % metallisches Cobalt erhalten wurde. Analog zu den in Kap. 4.2.12.2 diskutierten Fremdphasen des Eisens, liegen somit auch Co-Spezies teilweise in

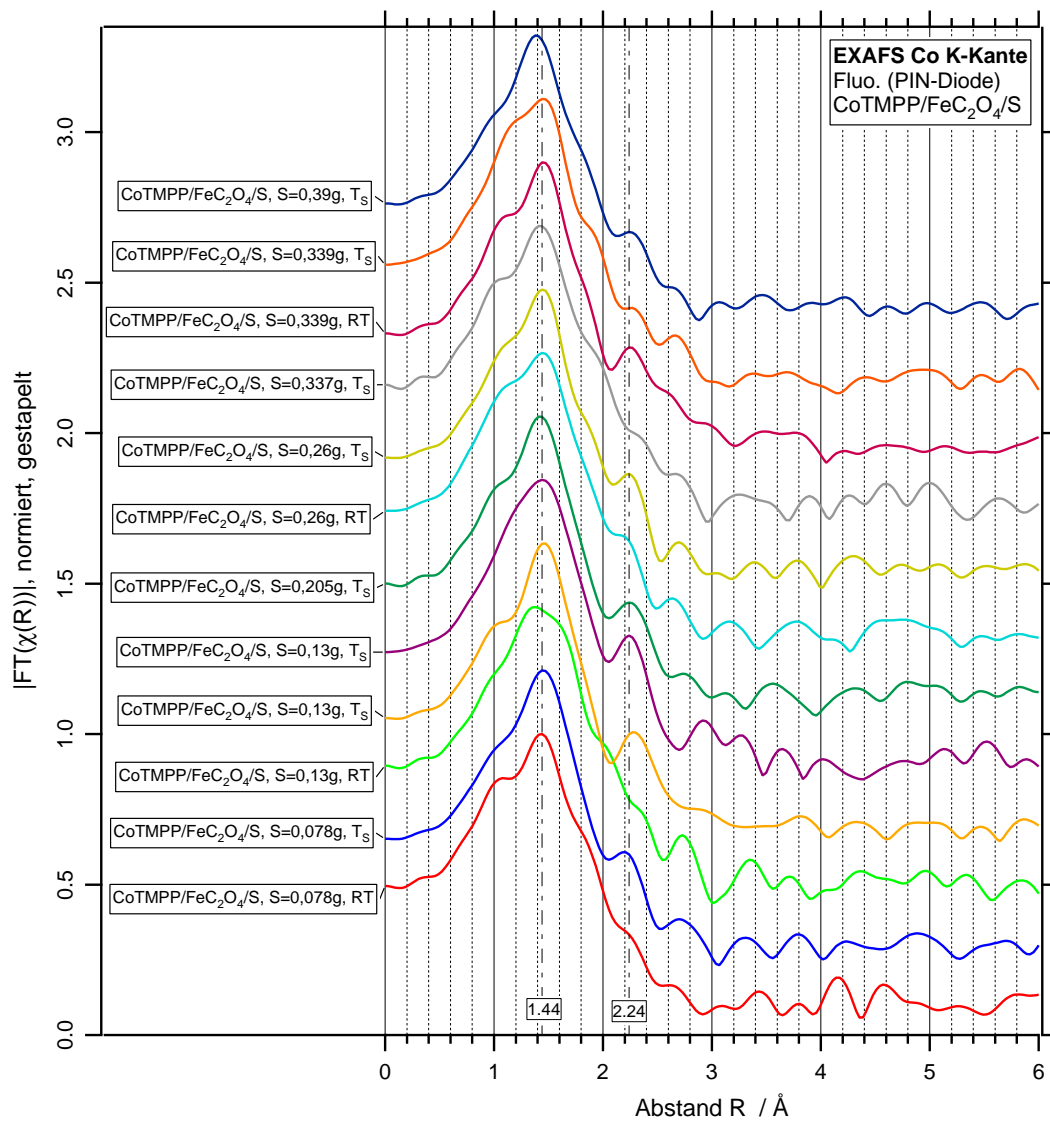


Abbildung 4.57: EXAFS-Spektrum  $FT(\chi(R))$ , CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Variation des Schwefelanteils

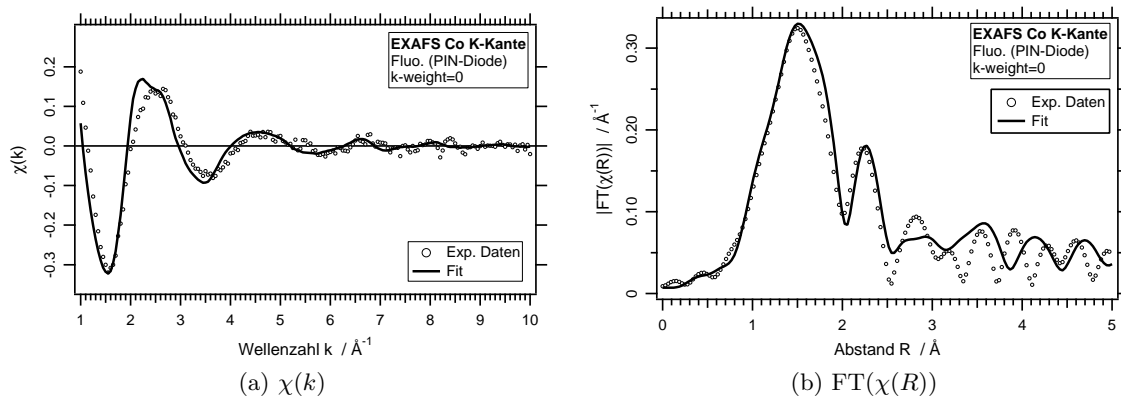


Abbildung 4.58: EXAFS Co K-Kante; Anpassung CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (m(S)=0,13 g, T<sub>S</sub>) mit Referenzsubstanzen

einer Form vor, die nicht einer Co–N-Komponente zugewiesen werden kann. Es ist offensichtlich, dass während der Pyrolyse ein Teil der Makrozyklen komplett zerfällt und zum einen Cobaltsulfid sowie zum anderen aufgrund der reduzierenden Bedingungen metallisches Cobalt entsteht. Im Unterschied zu den Eisenmessungen, bei denen nur in wenigen Proben Fe, Fe<sub>3</sub>C und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nachgewiesen wurden, liegen aber in der Mehrzahl der Co-haltigen Katalysatoren zusätzliche Phasen des Elementes vor. Dies lässt sich mit der schlechteren Säurelöslichkeit von metallischem Cobalt und kristallinem Cobaltsulfid erklären (s. Tab. 4.6).

Die Tatsache, dass keine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität oder der Bildung von Fremdphasen von der Schwefelkonzentration festgestellt werden kann, zeigt, dass in allen Synthesen Schwefel im Überschuss vorlag, wobei die Grenzkonzentration noch nicht bekannt ist. Die ohne Schwefel präparierten Proben zeigen ein drastisch verringertes Signal- zu Rauschverhältnis und lassen daher nur eine unpräzise EXAFS-Analyse zu (s. Abb. 4.60a). Die Betrachtung des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  (Abb. 4.59) zeigt, dass in diesen Proben im Vergleich zu den mit Schwefel präparierten Proben eine wesentlich höhere Untergrundabsorption vorliegt. Diese lässt sich durch die hohe Eisenkonzentration erklären, die in diesen Katalysatoren nachgewiesen wurde (Kap. 4.2.12.2). Aufgrund der unter diesen Umständen starken Selbstabsorption ist die den Detektor erreichende Fluoreszenzstrahlung geschwächt.

Der Vergleich der Kantensprünge an der Co-Kante zur Abschätzung der Co-Konzentration ist aufgrund der fehlenden Möglichkeit einer Korrektur der Selbstabsorptionseffekte nicht präzise möglich. Dennoch lässt sich die Aussage treffen, dass die Cobaltkonzentration von der Anwesenheit von Schwefel nicht in erheblicher Weise beeinflusst wird. Dies ist bereits mit der Tatsache zu erklären, dass nur ein vergleichsweise geringer Teil des Cobalts durch einen kompletten Zerfall der Makrozyklen Bindungen zu Schwefel eingehen kann. Das im aktiven Zentrum gebundene Cobalt wird von der Anwesenheit von Schwefels nicht beeinflusst.

Die Berechnung der radialen Distributionsfunktionen der ohne Schwefel präparierten Ka-

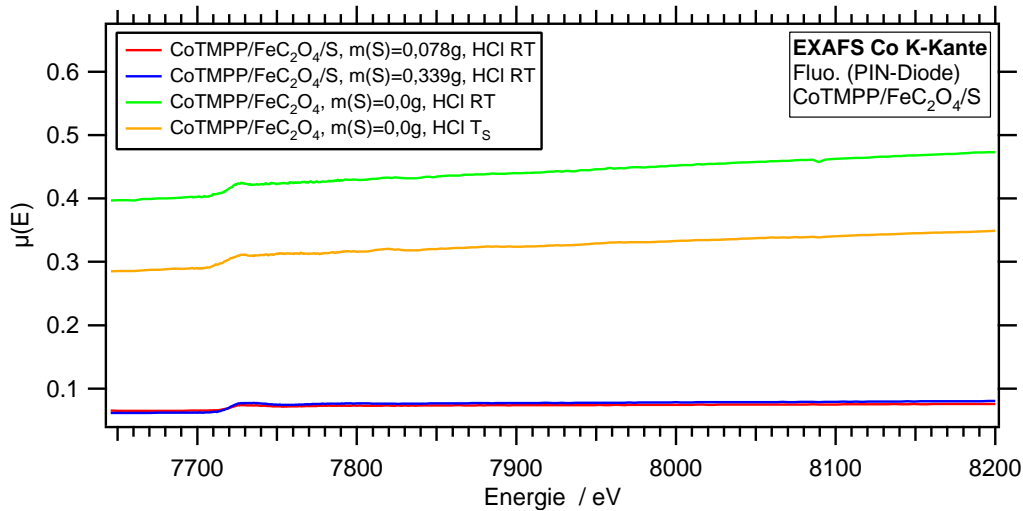


Abbildung 4.59: EXAFS-Spektrum  $\mu(E)$ , CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(+ S), Variation des Schwefelanteils

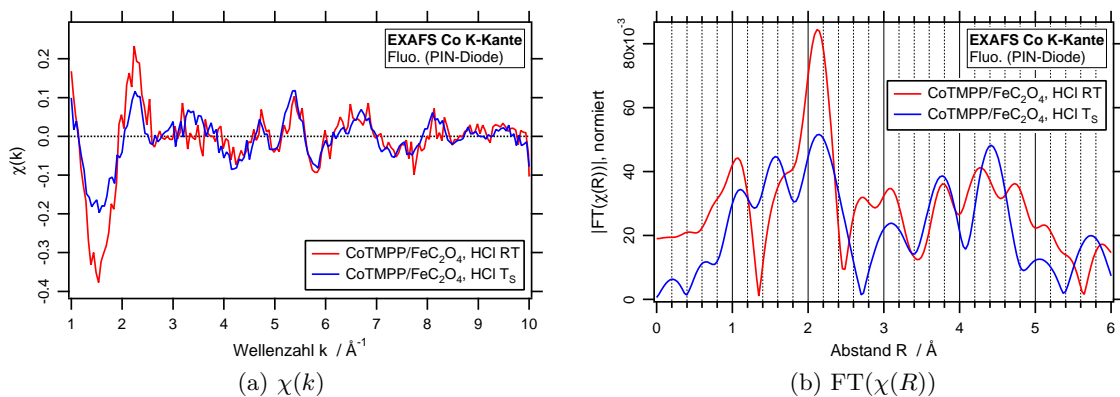


Abbildung 4.60: EXAFS-Spektren Co K-Kante; CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ohne Zusatz von Schwefel (RT: Raumtemperatur, T<sub>S</sub>: Siedetemperatur)

talysatoren zeigt aufgrund des hohen Rauschanteils eine Vielzahl von Peaks, die als nicht signifikant zu betrachten sind (Abb. 4.60b). Dennoch zeigt ein Vergleich der EXAFS-Funktionen der schwefelfreien (Abb. 4.60a) und schwefelhaltigen (Abb. 4.53) Katalysatoren mit hinreichender Signifikanz eine deutliche Veränderung des Spektrums. Eine Anpassung über experimentelle Standards ist bei der vorliegenden Signalqualität nicht sinnvoll. Der Verlauf der EXAFS-Funktion deutet aber aufgrund der nur schwachen Dämpfung auf die Präsenz von Cobalt in Bindungen mit Liganden hoher Ordnungszahlen hin. Aufgrund des hohen Eisengehalts ist daher die Bildung von Cobalt-Eisen-Legierungen wahrscheinlich. Auch die Peaklage des höchsten Peaks um  $R=2,1 \text{ \AA}$  deutet auf das Vorliegen von Co–Fe-Bindungen hin, da der Co–Co-Abstand des metallischen Cobalts etwas höher liegt (vgl. Abb. 4.7).



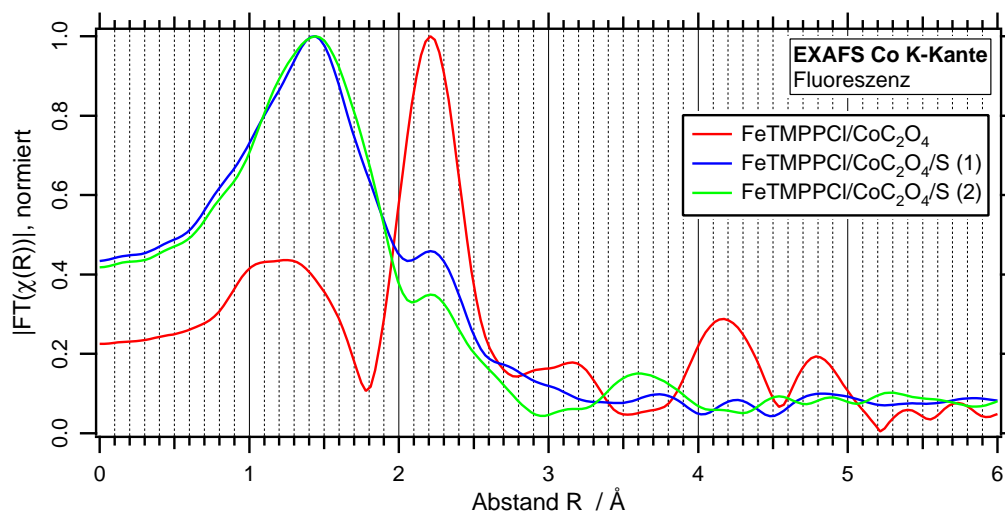


Abbildung 4.61: EXAFS-Spektren  $FT(\chi(R))$ , Co K-Kante, FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> präpariert mit und ohne Schwefel

#### 4.2.13.4 Katalysatoren mit Precursor FeTMPPCl, Messung an der Co K-Kante

Bei der Auswertung der Spektren an der Fe K-Kante wurde beobachtet, dass – unabhängig von der Art in der Eisen vorgelegt wurde (Porphyrin bzw. Oxalat) – Eisen nach der Synthese und dem Ätzen der Probe stets in einer identischen Koordination erscheint. Es war daher von hohem Interesse zu untersuchen, ob dieser Effekt auch für Cobalt nachgewiesen werden kann. Für diesen Versuch wurden Katalysatoren mit einer Mischung aus FeTMPPCl und Cobaltoxalat mit und ohne Schwefel nach dem oben beschriebenen Standardverfahren synthetisiert.

Abb. 4.61 zeigt die radialen Distributionsfunktionen von drei EXAFS-Messungen. Die Lage des Hauptpeaks für die mit Schwefel präparierten Proben legt die gleiche Interpretation wie für Eisen nahe: Cobalt, obwohl nicht in Form eines an Stickstoff koordinierten Zentrums zugegeben, liegt nach der Pyrolyse in derselben Struktur vor, wie bei Zugabe als Chelat. Die Gegenwart eines zweiten Peaks mit deutlich reduzierter Intensität, der eine Peaklage von  $R = 2,2 \text{ \AA}$  aufweist, zeigt zusätzlich das Vorliegen von Co–Co-Abständen an. Eine Anpassung mit experimentellen Standards ergibt für die Probe (2) neben der CoN<sub>x</sub> Hauptkomponente einen Anteil von 15 % metallischem Cobalt (Abb. 4.62).

Ein wesentlicher Unterschied zu den Katalysatoren präpariert mit CoTMPP und Eisenoxalat ist die Tatsache, dass bei Zugabe von FeTMPPCl und Cobaltoxalat eine wesentlich höhere Cobalt-Konzentration im Precursor vorliegt. Ein qualitativer Vergleich beider Präparationen zeigt aber, dass die Cobalt-Konzentrationen in beiden Katalysatoren von vergleichbarer Größenordnung sind. Offensichtlich liegt das nicht in katalytischen Zentren gebundene Cobalt nach der Pyrolyse in einer säurelöslichen Form vor, so dass nur ein geringer

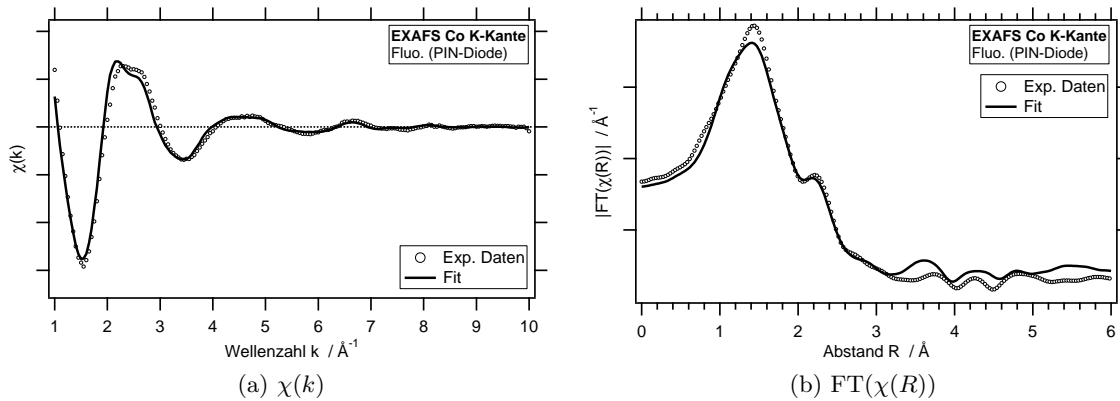


Abbildung 4.62: EXAFS Co K-Kante; FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Anpassung mit experimentellen Standards

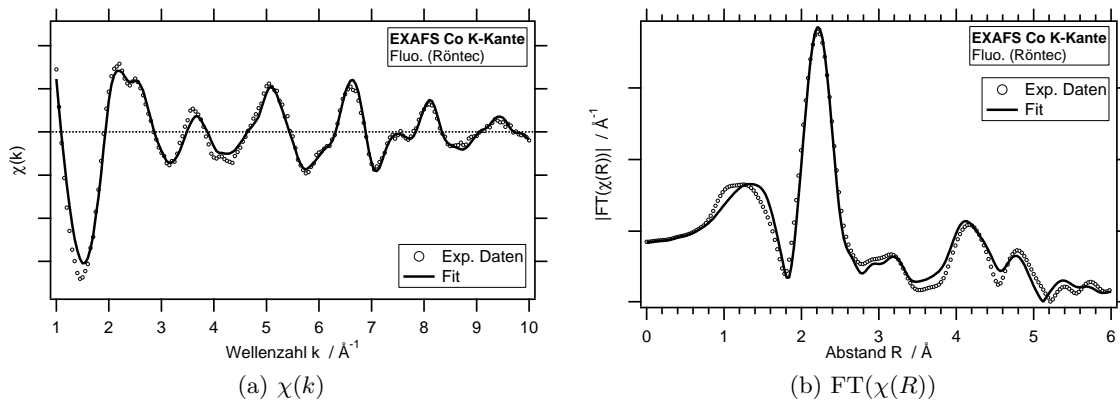


Abbildung 4.63: EXAFS Co K-Kante; FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Anpassung mit experimentellen Standards

Teil im Material verbleibt. Das in Co – N-Zentren gebundene Cobalt ist hingegen resistent gegenüber dem Säureangriff.

Der ohne Zusatz von Schwefel präparierte Katalysator zeigt demgegenüber das Vorliegen hoher Anteile metallischer Phasen (rote Kurve in Abb. 4.61). Eine Anpassung mit experimentellen Standards (Abb. 4.63) ergibt nur einen Anteil von etwa 40 % der CoN<sub>x</sub>-Komponente. Bei der metallischen Phase könnte es sich um metallisches Eisen oder eine Cobalt-Eisen-Legierung handeln. Die bisherige Analyse zeigt, dass bei schwefelfreien Katalysatoren große Anteile an Eisen im Katalysator verbleiben. Es ist unter diesen Umständen möglich, dass es zu einer Legierung von Cobalt und Eisen oder dem Einschluss von Cobaltpartikeln durch metallisches Eisen kommt. Die schlechte Lösbarkeit der Phasen von metallischem Eisen ist nicht vollständig geklärt. Möglicherweise kommt es zu einer Umhüllung mit graphitischen Schichten, die die Säurekorrosion verhindern (vgl. [FLC<sup>+</sup>96] und S. 56).

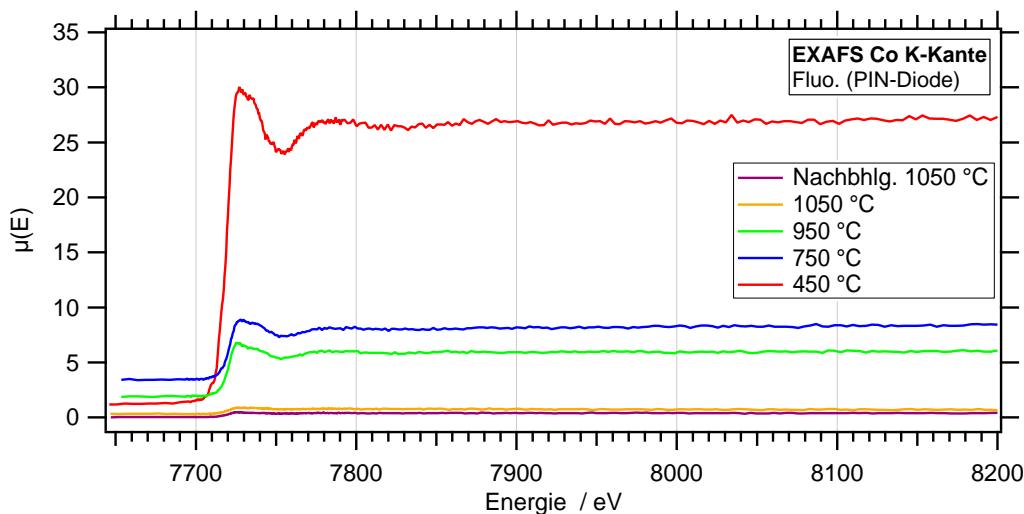


Abbildung 4.64: EXAFS-Spektren  $\mu(E)$  an der Co K-Kante,  $\text{FeTMPPCl}/\text{CoC}_2\text{O}_4/\text{S}$ , Variation der Pyrolysetemperatur

#### 4.2.13.5 Katalysatoren $\text{CoTMPP}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$ , Variation der Pyrolysetemperatur

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Bildung katalytischer Zentren von der Pyrolysetemperatur wurden Katalysatoren aus den Precursoren  $\text{CoTMPP}$ , Eisenoxalat und Schwefel bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert. In Kap. 4.2.12.3 wurden die erzielte katalytische Aktivität sowie die dazugehörigen EXAFS-Spektren an der Fe K-Kante diskutiert. Nachfolgend werden die Spektren, die an der Co K-Kante aufgenommen wurden, vorgestellt und diskutiert.

Die Betrachtung der Kantenhöhen des Absorptionskoeffizienten (Abb. 4.64) zeigt, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur die Cobalt-Konzentration im Katalysator nach Ätzen der getemperten Probe abnimmt. Dies lässt sich für die Temperaturen 450 und 750 °C mit einem bei höheren Temperaturen steigenden Anteil zunehmend komplett zerfallender Makrozyklen erklären, deren säurelöslichen Produkte später abgetrennt worden sind. Bei Pyrolysetemperaturen ab 950 °C werden dann auch die gebildeten katalytischen Zentren zerstört. Bei Temperaturen von 1050 °C findet eine nahezu komplette Zerstörung aller Zentren statt, was mit einem nahezu vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität einhergeht. Dabei ist es unerheblich, ob diese Temperatur in der ersten thermischen Behandlung erreicht wird oder ob ein bei 750 °C synthetisierter und geätzter Katalysator bei dieser Temperatur nachbehandelt wird. Das Maximum der katalytischen Aktivität wird bei 750 °C erreicht, während die höchste Konzentration an Cobalt bei einer thermischen Behandlung bei 450 °C vorgefunden wurde (s. Tab. 4.7). In Abb. 4.65 und 4.66 sind die dazugehörigen EXAFS-Spektren dargestellt. Bei allen Spektren ist ein dominanter Peak mit einer Peaklage bei  $R = 1,4 \text{ \AA}$  zu erkennen. Es stellt sich die Frage, wieso bei einer Pyrolysetemperatur von 450 °C trotz gleichartiger Grundstruktur kein Maximum in der katalytischen Aktivität erreicht wird, obwohl

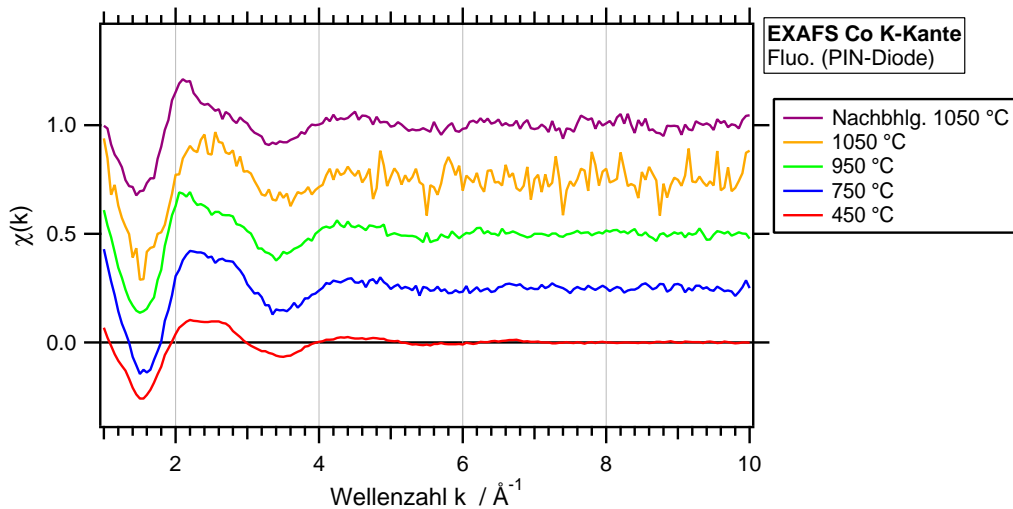


Abbildung 4.65: EXAFS-Spektren, Co K-Kante, FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S,  $\chi(k)$ , Variation der Pyrolysetemperatur

die Co-Konzentration hier am höchsten liegt. Eine naheliegende Erklärung besteht darin, dass bei diesen Temperaturen die Struktur des Kohlenstoff-Support noch nicht ausreichend ausgebildet ist.

#### 4.2.14 Experiment Nachbehandlung mit konzentrierter Salpetersäure

In diesem Experiment wurde versucht durch eine gezielte Deaktivierung der katalytisch aktiven Komponente, weitere Informationen über die Struktur der Katalysatoren zu ermitteln.

Dazu wurde ein nach Standardverfahren präparierter CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysator für 30 min bei Raumtemperatur in konzentrierter Salpetersäure gerührt. Danach wurde das Pulver über einem Acetatfilter mit viel destilliertem Wasser gespült. Abschließend wurde im Exsikkator getrocknet.

Die EXAFS-Messungen (Abb. 4.67) zeigen keine Veränderung der Struktur der Co-Spezies. Auch wurde durch RDE-Messungen keine signifikante Verschlechterung der katalytischen Aktivität festgestellt. Die gezielt angestrebte Deaktivierung der katalytischen Zentren ist somit also durch Behandlung in Salpetersäure nicht erreicht worden. Dieses Ergebnis beweist die hohe Beständigkeit der katalytischen Zentren gegenüber oxidierender Säure, zumindest für kurze Zeiten. Bei Kochen in konzentrierter Salpetersäure hingegen wird das Katalysatorpulver nahezu aufgelöst. Es ist anzunehmen, dass hierbei eine Oxidation der Kohle stattfindet. Eine gezielte Deaktivierung nur der katalytischen Zentren bei Erhalt der Kohlenstoffmatrix ist dabei jedoch nicht möglich.

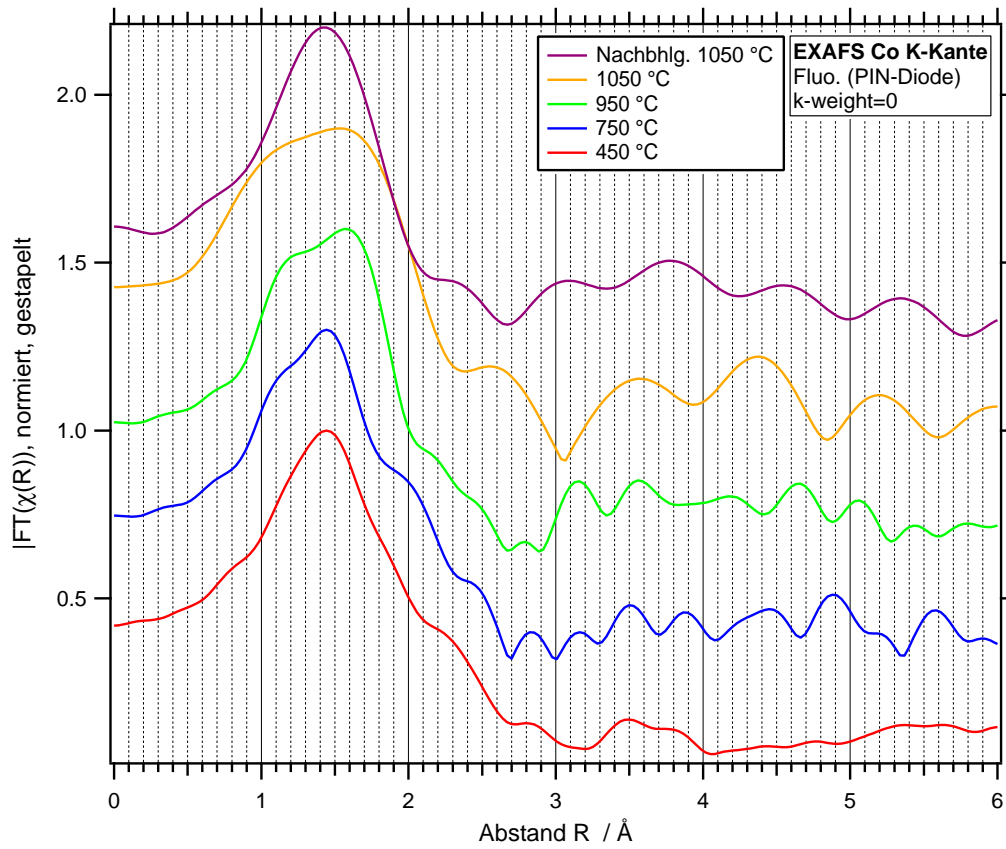


Abbildung 4.66: EXAFS-Spektren, Co K-Kante, FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S,  $\chi(R)$ , Variation der Pyrolysetemperatur

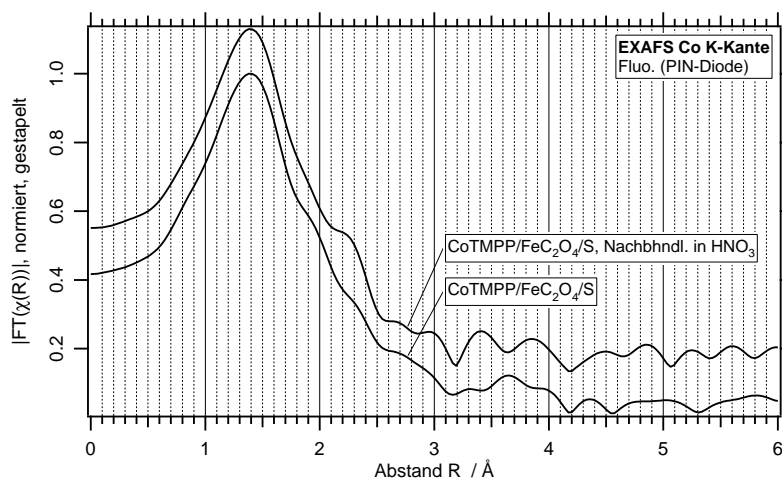


Abbildung 4.67: EXAFS-Spektrums an der Co K-Kante, FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, Nachbarbehandlung in Salpetersäure

#### 4.2.15 Experiment Kupferabscheidung

Um weitere Informationen über das katalytische Zentrum zu gewinnen, wurde in diesem Experiment versucht, Kupferionen am katalytischen Zentrum abzuscheiden. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass sich Kupfer zunächst vorzugsweise am zur Sauerstoffreduktion fähigen katalytischen Zentrum anlagern wird. Durch EXAFS-Messungen an den K-Kanten von Fe, Co und Cu könnten in diesem Fall durch Bestimmung der Bindungslängen Aussagen über die Struktur des Zentrums getroffen werden.

Es wurden zwei Katalysatoren untersucht, die nach Standardverfahren präpariert wurden: Probe 1: CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S und Probe 2: CoTMPP/SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Versuchsdurchführung** Die Abscheidung von Kupfer wurde aus Kupfersulfat-Lösung mittels einer Slurry-Elektrode durchgeführt (s. Abb. 4.68).

Der Vorteil einer Slurry-Elektrode gegenüber der direkten Trägerung des Katalysatorpulvers auf der Arbeitselektrode besteht in der Vermeidung von Stofftransporthemmungen. Bei nur kurzfristigem Erreichen eines reduzierenden Potentials durch Kontakt eines Partikels mit der Kohlelektrode ist der Abfall der Cu<sup>2+</sup>-Konzentration innerhalb des Porenvolumens wesentlich geringer.

Für den Versuch wurde eine saure Kupfersulfat-Lösung mit  $c(\text{Cu}^{2+}) = 20 \text{ mmol/l}$  aus 2,94 ml Schwefelsäure ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$ ) und 60  $\mu\text{l}$  Kupfersulfat-Lösung ( $c(\text{CuSO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$ ) hergestellt. In der Lösung wurden 10 mg Katalysatorpulver im Ultraschallbad dispergiert. Zur besseren Dispersion wurde ein Tropfen Ethanol auf die Flüssigkeitsoberfläche gegeben. Der Behälter mit der Slurry-Dispersion wurde über eine gesinterte Glasfritte mit der Anoden-Halbzelle verbunden. Als Elektrolyt diente 0,5 M Schwefelsäure. Als Gegenelektrode wurde eine Platinelektrode, als Referenzelektrode eine Quecksilbersulfat-Elektrode (MSE) eingesetzt. Als Arbeitselektrode wurde Kohlepapier (100  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Mit einem Motor (PINE Instruments) konnte die Rotationsgeschwindigkeit des Kohlepapiers eingestellt werden ( $\omega = 100 \text{ U/min}$ ). Der Elektrolyt wurde zur Entfernung von Sauerstoff 20 min mit Stickstoff gespült. Zur Cu-Abscheidung wurde für 30 min ein Potenzial von 50 mV vs NHE angelegt (-600 mV vs MSE). Danach wurde das Pulver mit viel destilliertem Wasser über einem Acetatfilter gespült, die Entfernung der Kupfersulfatlösung durch einen Kupfer-Reagenziensatz (Merck Aquaquant 14418) überprüft. Abschließend wurde im Exsiccator getrocknet.

**Charakterisierung** Durch Lichtmikroskopie ist eine Abscheidung von metallischem Kupfer auf der Kohlepapier-Arbeitselektrode zu erkennen. Die Abscheidung von Kupfer auf dem Katalysatorpulver wurde durch EDX-Messungen nachgewiesen. In der Probe 2 (CoTMPP/SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) wurde dabei ein Massenverhältnis Cu : Sn von 0,31 : 3,25 und Cu :

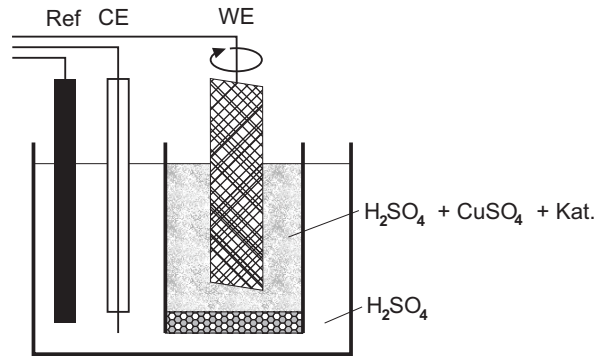
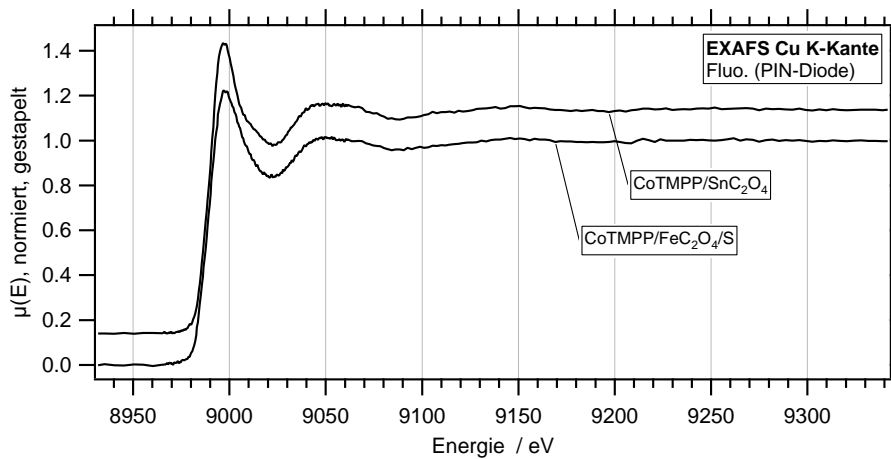


Abbildung 4.68: Schema der Slurry-Elektrode

Abbildung 4.69: EXAFS Absorptionskoeff.  $\mu(E)$  (normiert, gestapelt) an der Cu K-Kante, Cu elektrochemisch abgeschieden auf CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (Probe 1) und CoTMPP/SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Probe 2)

Co von 0,31 : 0,96 festgestellt.

### EXAFS-Messungen

Die EXAFS-Messungen an den K-Kanten von Eisen und Cobalt (nicht abgebildet) zeigen keine Änderung gegenüber dem unbehandelten Katalysator. An der Cu K-Kante tritt bei beiden Proben nur ein dominanter Peak bei  $R=1,45 \text{ \AA}$  auf sowie ein Peak mit deutlich geringerer Intensität bei  $R=3,47 \text{ \AA}$  (Abb. 4.70). Das Vorliegen von metallischem Kupfer kann ausgeschlossen werden, da der Cu – Cu-Abstand wesentlich höher liegt (s. Kap. 4.2.9). Aus dem gleichen Grund kann eine Koordinierung von Kupfer an Eisen- oder Cobaltatome widerlegt werden. Auch das rasche Abklingen der Modulationen (Abb. 4.69), zeigt das Fehlen einer Verbindung zu Atomen höherer Ordnungszahl. Die Betrachtung der Bindungslänge lässt das Vorliegen von Bindungen zu Stickstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff zu, eine eindeutige Unterscheidung ist auf der Basis der EXAFS-Messungen nicht möglich. Offensichtlich ist aber, dass

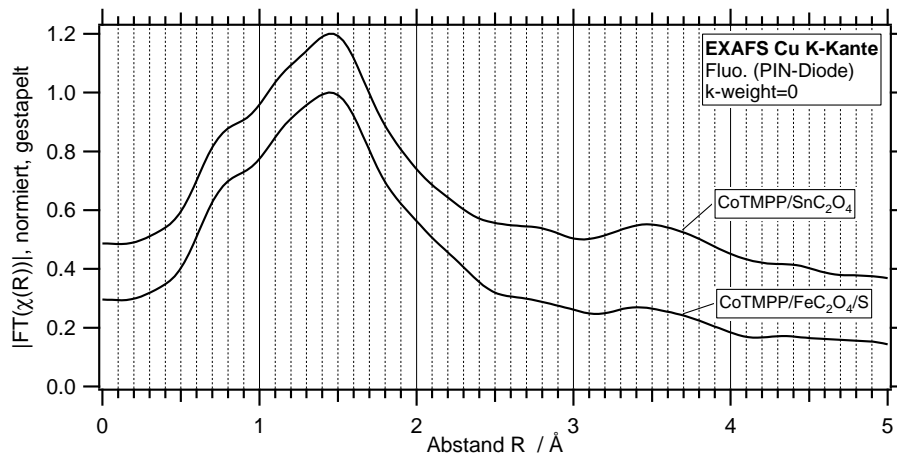


Abbildung 4.70: EXAFS RDF an der Cu K-Kante, Cu elektrochemisch abgeschieden auf CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (Probe 1) und CoTMPP/SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Probe 2)

sich Kupfer nicht am katalytischen Zentrum abgeschieden hat, sondern auf der Kohlenstoffoberfläche selbst oder an funktionellen Gruppen angelagert wurde. Die Möglichkeit, dass ein geringer Teil des Kupfers als nicht vollständig entferntes Kupfersulfat vorliegt, ist ebenfalls nicht auszuschließen.

Der Versuch zeigt, dass keine Begünstigung der Abscheidung von Kupfer am katalytischen Zentrum besteht. Eine Erlangung von Strukturinformationen ist auf diesem Wege daher nicht möglich. Allerdings kann diese Tatsache als Hinweis auf die Selektivität des katalytischen Zentrums dienen.

#### 4.2.15.1 Zusammenfassung

Es hat sich herausgestellt, dass für die hier vorliegenden Katalysatoren die Anpassung mit experimentellen Standards eine erfolgreiche Technik zur Analyse der EXAFS-Spektren darstellt. In vielen Fällen lassen sich auf diese Weise Mischungen aus kristallinen Phasen identifizieren.

Die Analyse über theoretisch berechnete Pfade ließ eine gute Anpassung an die Referenzsubstanzen zu, so dass aus diesen Berechnungen Parameter für die nachfolgende Anpassung der Katalysatoren bestimmt werden konnten. Hingegen hat sich herausgestellt, dass eine detaillierte Analyse der Katalysatoren, in denen ein Gemisch aus kristallinen Phasen vorliegt, über theoretische Berechnungen nicht sinnvoll ist. Eine hinreichend eindeutige Anpassung der hierbei vorzuziehenden großen Zahl an Parametern ist bei der erreichten Qualität der Messdaten nicht möglich. Für die Katalysatoren, in denen nur ein dominanter Hauptpeak vorliegt, konnten aber über theoretisch berechnete Standards interatomare Abstände zugewiesen werden.

Durch EXAFS-Messungen konnten wichtige Informationen über die Natur des kataly-



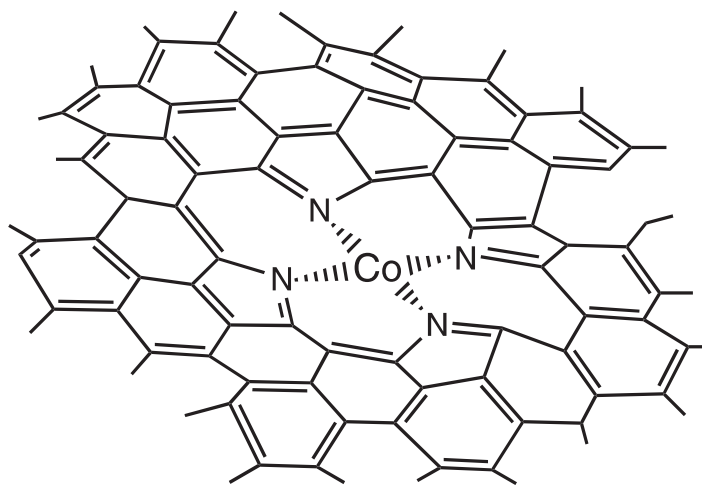


Abbildung 4.71: Modell des katalytischen Zentrums

tischen Zentrums gewonnen werden. An den Eisen- und Cobaltkanten wurden dabei vergleichbare Beobachtungen gemacht. Danach tritt in allen Spektren von Katalysatoren, die eine signifikante katalytische Aktivität aufweisen, ein einzelner dominanter Abstand hervor. Durch Anpassen mit theoretischen Standards konnte dieser Abstand, der durch einen Wert der radialen Distributionsfunktion von  $R \approx 1,4 \text{ \AA}$  gekennzeichnet ist, einem interatomaren Abstand von  $A \approx 1,98 \text{ \AA}$  zugeordnet werden. Dieser Abstand wird einer Me – N-Bindung zugerechnet. Die Bestimmung der Koordinationszahl legt das Vorliegen einer vierfachen Koordinierung nahe, die Qualität der Spektren ist aber nicht ausreichend um eine eindeutige Zuordnung treffen zu können.

Abhängig von den jeweiligen Präparationsbedingungen kommt es zur Ausbildung weiterer Phasen. Wie auch in anderen Arbeiten berichtet wird [ADG<sup>+</sup>92, FLC<sup>+</sup>96] liegen während der Pyrolyse aufgrund eines Überschusses an Kohlenstoff reduzierende Bedingungen vor, die die Ausbildung metallischer Phasen begünstigen. An der Eisenkante konnten weiterhin auch Eisenoxide und -sulfide nachgewiesen werden. Der Vergleich mit den durch RDE-Messungen ermittelten Aktivitäten zeigt, dass Katalysatoren mit einem hohen Anteil dieser Phasen eine geringe katalytische Aktivität aufweisen. Durch die Zugabe von Schwefel während des Pyrolyseprozesses bei Katalysatoren präpariert mit Eisen und durch die Vermeidung des Kontakts mit Luftsauerstoff vor der Säureätzung kann die Bildung dieser Phasen verringert werden.

Aufgrund der geringen Konzentration der Eisen- und Cobaltatome im Katalysatormaterial ist das erzielbare Signal- zu Rauschverhältnis begrenzt. Daher lässt sich das Vorliegen weiterer gering konzentrierter Spezies neben der dominanten  $\text{FeN}_x$ -Komponente nicht ausschließen.

Die eigenen Beobachtungen bestätigen damit die Arbeiten von van Veen et al. (s. Kap. 4.1), die die katalytische Aktivität ebenfalls Eisenatomen, koordiniert an Stickstoff, zuweisen.

Die von diesen Autoren vertretene Ansicht, dass es sich dabei um eine vierfache Me – N<sub>4</sub>-Koordination handelt kann durch die eigenen EXAFS-Messungen nicht eindeutig belegt werden. Für diese Annahme spricht vor allem, dass auch im Precursor eine vierfache Koordination vorliegt. Weiterhin zeigen die Messungen, dass die lokale Struktur der das Zentrum umgebenden Kohlenstoffmatrix eine hohe Unregelmäßigkeit aufweist. Dies erklärt, dass in den EXAFS-Spektren keine weitere Koordinationsschale sichtbar ist. Ausgehend von diesen Überlegungen kann ein vereinfachtes Modell des katalytischen Zentrums abgeleitet werden (Abb. 4.71): danach werden Eisen- bzw. Cobaltatome durch Stickstoffatome koordiniert, die ihrerseits an den Kohlenstoffträger angebunden sind. Das Zentrum ist eingebettet in die Graphenschichten des graphitartigen Kohlenstoffträgers, der eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist.

### 4.3 XAFS In-Situ Messungen an den K-Kanten von Eisen und Cobalt

Eine zusätzliche Möglichkeit Informationen über das katalytische Zentrum zu gewinnen, bietet seit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahl Laboren mit hoher Brillanz die Durchführung von XAFS-Messungen in elektrochemischen in-situ Zellen. Zur Untersuchung des aktiven Zentrums von pyrolysierten FeTMPPCl-Katalysatoren wurden von Bae, Tryk und Scherson erfolgreich durchgeführte in-situ Messungen beschrieben [BTS98]. Die Autoren konnten eine Änderung des XANES-Spektrums der Fe K-Kante im Kontakt des Katalysators mit dem Elektrolyten und bei unterschiedlichen Potenzialen nachweisen (s. Abb. 4.72). Es wurde der Schluss gezogen, dass sich das katalytische Zentrum oder ein Teil der Zentren erst durch Kontakt des Katalysators mit dem Elektrolyten bildet. Ein signifikanter Beitrag von Me – N<sub>4</sub>-Zentren für die katalytische Aktivität wurde hingegen für unwahrscheinlich gehalten. Die Präparation der Katalysatoren erfolgte durch eine konventionelle Imprägnierung auf Black Pearls mit anschließender thermischer Behandlung bei 800 °C unter Inertgas. Die Katalysatoren wurden nachfolgend keiner Säurebehandlung unterzogen.

Da diese Messungen den eigenen Schlussfolgerungen aus den ex-situ EXAFS-Messungen widersprachen, war es von großem Interesse, die Katalysatoren in in-situ XAFS-Messungen zu untersuchen.

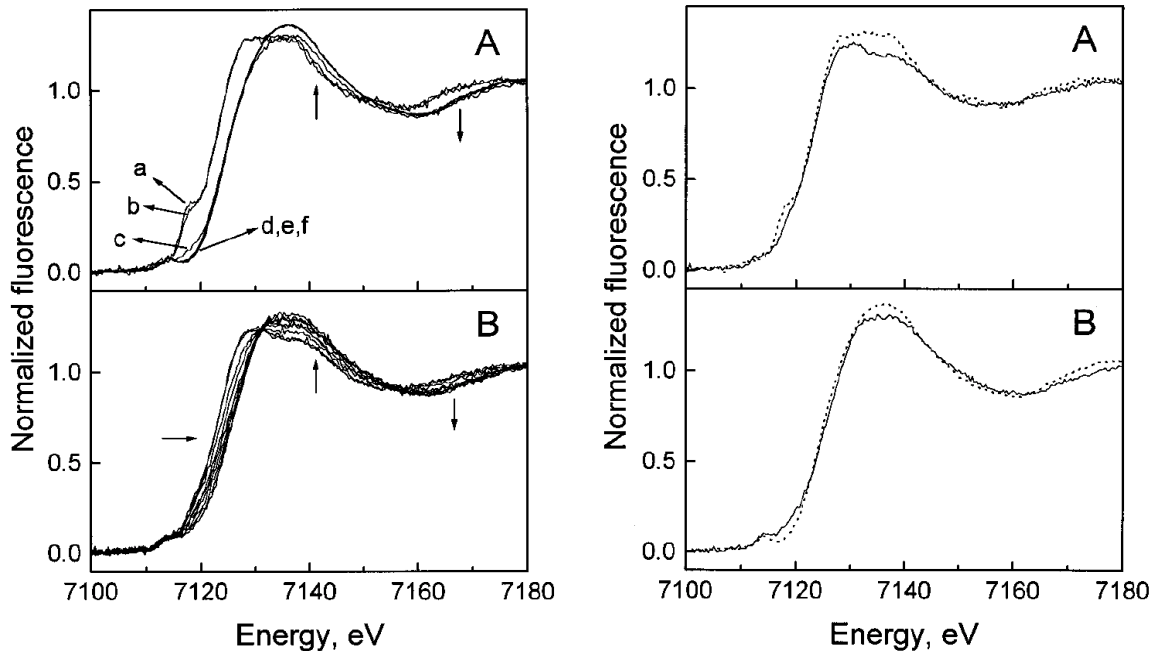
#### 4.3.1 Konstruktion der in-situ Zelle

Als Erschwernis der in-situ gegenüber den ex-situ Messungen sind zu nennen:

- Es entsteht eine zusätzliche hohe Absorption von Primärstrahl und Fluoreszenz durch den Elektrolytfilm und das Zellfenster.
- Es ist sicherzustellen, dass der überwiegende Teil der katalytischen Zentren an der Sauerstoffreduktion beteiligt ist. Daher lassen sich die Schichtdicken, die für die ex-situ Messungen verwendet wurden (1,5 bis 3 mm), nicht realisieren. Zum einen käme es aufgrund der Diffusionslimitierung zu einer Sauerstoff-Verarmung in tiefer liegenden Schichten, zum anderen könnte ein mangelhafter elektrischer Kontakt zu den äußeren Schichten entstehen.

Diese Überlegungen lassen grundsätzlich ein deutlich reduziertes Signal-/Rauschverhältnis erwarten. Es existieren eine Reihe verschiedener Veröffentlichungen zu XAFS in-situ Messungen mit unterschiedlichen Konstruktionen der Zellen:

- Für Messungen bei Photonenenergien  $> 10$  keV spielt die Absorption durch Elektrolyt, Kontaktierung und Fenstermaterialien eine weniger große Rolle. In-situ Messun-



(a) In-situ Messungen von FeTMPPCl/BP als Funktion des Potentials in 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , **Panel A**: Unbehandelt, (a) -0,35, (b) -0,20, (c) 0,00, (d) 0,30, (e) 0,60, (f) 0,90 V vs DHE, **Panel B**: Thermisch behandelt ( $800^\circ\text{C}$ ), die Pfeile zeigen in Richtung ansteigenden Potentials: -0,20; 0,00; 0,20; 0,30; 0,50; 0,60; 0,80; 0,90; 1,15 V vs DHE

(b) Vergleich zwischen in-situ Messungen von unbehandeltem (gepunktet) und thermisch behandeltem (durchgez.) FeTMPPCl/BP. **Panel A**: -0,2 V, **Panel B**: 0,9 V vs DHE. Daten aus 4.72a.

Abbildung 4.72: XANES In-situ Messungen, Fe K-Kante [BTS98].

gen bspw. an der  $L_3$ -Kante von Platin oder K-Kante von Ruthenium werden daher häufig in Transmission durchgeführt [HDP<sup>+</sup>92, MNS<sup>+</sup>02, MMR00], z. T. auch in Fluoreszenz [MAS00]. Für die in dieser Arbeit erforderlichen Messungen bei Photonenergien  $< 8500$  eV ist eine Messung in Transmission aufgrund der hohen parasitären Absorption beim Durchgang durch den Elektrolyten nicht erfolgversprechend. Zudem weisen bereits die ex-situ Messungen ein deutlich besseres Spektrum bei Messung in Fluoreszenz statt in Transmission auf.

- Ein Ansatz, um die Absorption durch den Elektrolyten so gering wie möglich zu halten, besteht in der Verwendung einer rotierenden Elektrode, die nur zur Hälfte in den Elektrolyten taucht [KH84]. Durch die Rotation wird die Bildung eines dünnen Elektrolytfilms auf der oberen Hälfte der Elektrode erreicht, ohne dass sich die elektrochemischen Bedingungen wesentlich ändern. Voraussetzung ist für diesen Ansatz jedoch das Vorliegen sehr homogener Proben und eine feste Verbindung der Probe mit der rotierenden Elektrode. Bei den untersuchten pulverförmigen Katalysatoren sind diese Bedingungen aber nicht gegeben.

- Als weiterer Ansatz wurde die Entfernung der Referenzelektrode nach durchgeführter Polarisierung und die dadurch ermöglichte Verkleinerung des Elektrolytfilms durch motorbetriebenes Zusammenpressen der Zellfenster beschrieben [KH84]. Die Voraussetzung hierfür ist, dass sich dennoch im Laufe der Messung, die 25 bis 40 min dauert, die Elektrochemie der Elektrode nicht ändert. Im beschriebenen Fall der Passivierung eines Eisenfilms konnte diese Tatsache durch eine während der Messung konstante Stromdichte (von  $\approx 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) nachgewiesen werden. Eine Variante besteht in der Verwendung einer Folien-Gegenelektrode und einer Kapillarverbindung zu einer externen Referenzelektrode, so dass ein einfacherer Aufbau möglich ist [FGH99]. Mit den vorliegenden Katalysatoren werden jedoch wesentlich höhere Stromdichten erreicht. In den Vorversuchen zur Konstruktion der in-situ Zelle für Thermographiemessungen wurde gezeigt, dass eine kontinuierliche Versorgung mit sauerstoffhaltigem Elektrolyt für das Aufrechterhalten einer konstanten Stromdichte erforderlich ist (s. Kap. 5.1.4.2).
- Die Autoren der eingangs besprochenen Veröffentlichung verwendeten für die Versuche eine Zelle mit kontinuierlicher Sauerstoffspülung des Elektrolyten [BS96]. Das Katalysatorpulver wurde mit einer Teflon-Emulsion vermischt und auf Kohlepapier gepresst. Das Kohlepapier wurde über Golddraht elektrisch kontaktiert. Die Elektrode wurde mit der Oberseite Richtung Elektrolyt eingebaut, so dass Primärstrahl und Fluoreszenzstrahlung ein Kaptonfenster und das Kohlepapier passieren, nicht jedoch den Elektrolyten. Als Elektrolyt wurde 1 M Phosphorsäure eingesetzt.

Eine Alternative für das Aufrechterhalten einer kontinuierlichen Sauerstoffversorgung besteht in der externen Sättigung des Elektrolyten mit Sauerstoff und einer Kreisführung durch ein Pumpsystem. Dieses Prinzip wurde bei der Konstruktion der in-situ Zelle für die nachfolgend diskutierten Messungen angewendet. Details der Konstruktion finden sich in Abb. 4.78 bis 4.80. Die Sauerstoffsättigung erfolgt in einer Waschflasche mit Glasfritte. Als Pumpe dient eine säureresistente Zahnradpumpe MS-Z von Ismatec SA Laboratoriumstechnik. Der Vorteil einer kontinuierlichen Elektrolytspülung besteht in der Vermeidung von Diffusionslimitierungen und damit einer konstanteren Sauerstoffkonzentration als bei interner Sauerstoffspülung. Weiterhin lässt sich so durch Austausch der Waschflasche schnell zwischen stickstoffgesättigtem (sauerstofffreiem) und sauerstoffgesättigtem Elektrolyten wechseln. Die Zelle wird über eine Teflonmatte abgedichtet. Als Fenster dient eine 60  $\mu\text{m}$  dicke Kaptonfolie. Zur Aufnahme von Messungen unter Ausschluss von Sauerstoff bietet die Zelle die Möglichkeit einer Stickstoffspülung von Dichtung und Fenster, da Teflon und Kapton stark sauerstoffdurchlässig sind.

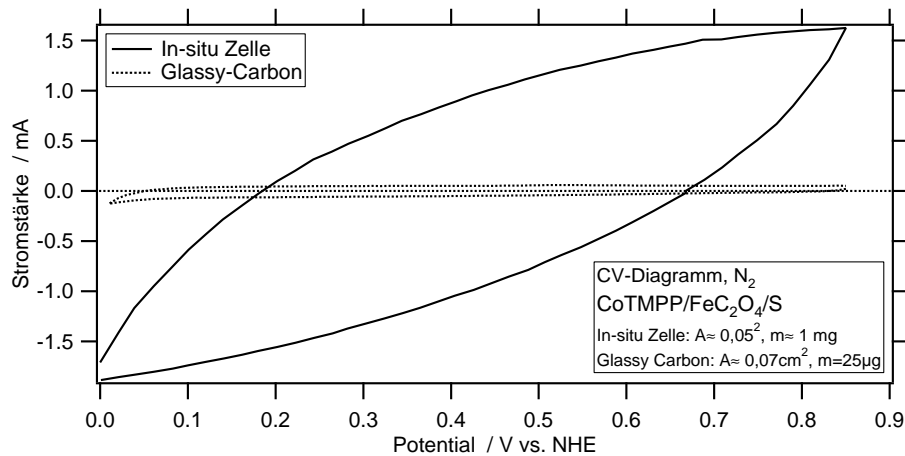


Abbildung 4.73: CV-Diagramm an pyrolysiertem  $\text{CoTMPP/FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$  in der XAFS in-situ Zelle,  $\text{N}_2$ -Spülung; zum Vergleich: CV mit Glassy Carbon-Elektrode (s. Seite 49)

Etwa 1 mg Katalysatorpulver wurde in 200 ml 0,2 % Nafionlösung im Ultraschallbad suspendiert und beidseitig auf Kohlepapier (Dicke 60  $\mu\text{m}$ ) pipettiert. Das Kohlepapier wird über Platindraht außerhalb des Elektrolyten kontaktiert. Die Gegenelektrode besteht aus einem um die Arbeitselektrode gelegten Platindraht. Als Referenzelektrode dient eine Mikro-Quecksilbersulfat-Elektrode (MSE), die im Elektrolytauslass positioniert ist.

Um eine bessere Signalstatistik zu erhalten, wurden jeweils zwei bzw. drei aufeinanderfolgende XAFS-Messungen unter identischen elektrochemischen Bedingungen durchgeführt.

### 4.3.2 Elektrochemische Messungen

Vor Beginn der in-situ XAFS-Messungen wurde jeweils ein ex-situ Spektrum der frisch präparierten Elektrode aufgenommen. Danach wurde die Zelle mit sauerstofffreiem Elektrolyten gespült und zehn Zyklovoltamogramme zur Aktivierung des Katalysators durchgeführt (s. Abb. 4.73). Der Verlauf des CV-Diagramms zeigt das Vorhandensein eines im Vergleich zur Kapazität des Katalysators hohen seriellen Widerstands. Dieser lässt sich auf die Kontaktwiderstände zwischen Kohlepapier, Platindraht und Klemmung des Platindrahts zurückführen. Weiterhin zeigt sich, dass die Eindiffusion von Sauerstoff durch die Zellkonstruktion erfolgreich verhindert wird.

### 4.3.3 XAFS-Messungen

#### 4.3.3.1 XAFS-Messungen an der Co K-Kante

An der Co K-Kante wurden Messungen mit einem  $\text{CoTMPP/FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$ -Katalysator durchgeführt, der nach dem Standardverfahren präpariert wurde.

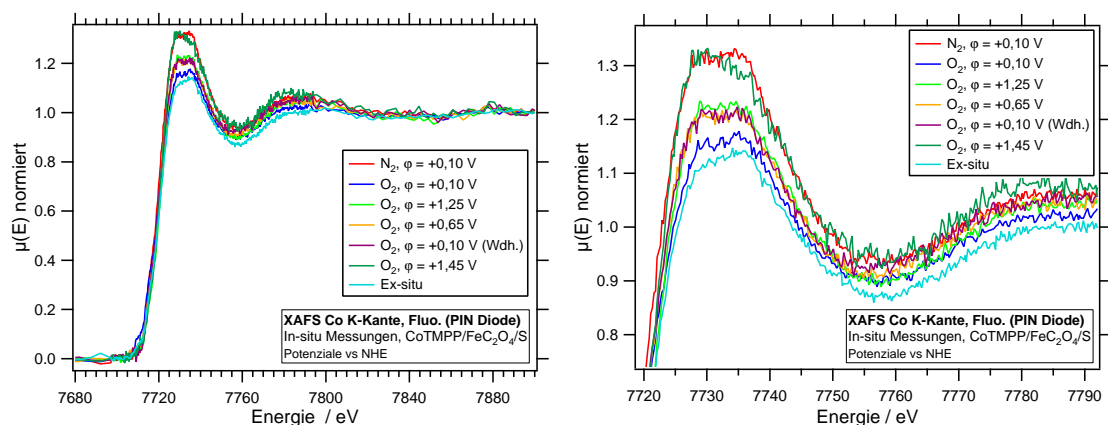


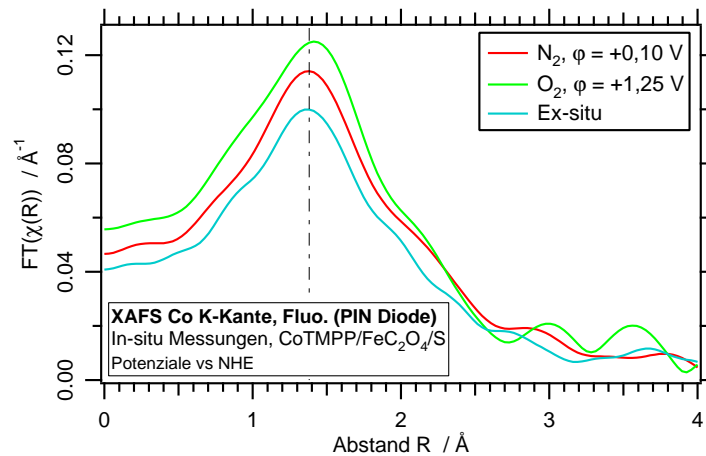
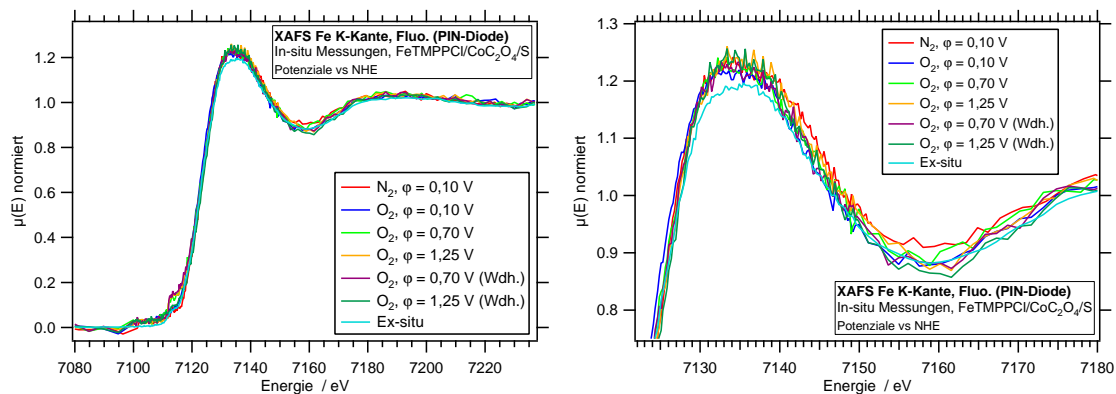
Abbildung 4.74: Co K-Kante, In-situ XANES an pyrolysiertem CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S

Die in-situ Messungen zeigen erwartungsgemäß ein gegenüber den ex-situ Spektren deutlich reduziertes Signal/Rauschverhältnis. In Abb. 4.74 sind die normierten XANES-Spektren bei unterschiedlichen Potenzialen und im Vergleich die ex-situ Messung dargestellt. Die einzelnen Messungen zeigen z. T. eine deutliche Anhebung des Signals im Nach-Kantenbereich im Vergleich zur ex-situ Messung. Die Variationen sind jedoch nicht reproduzierbar den Potenzialen zuzuordnen. Sie lassen sich durch eine uneinheitliche Subtraktion des Hintergrunds aufgrund der schlechten Signalqualität zurückführen. Davon abgesehen sind die Spektren im Potenzialbereich +0,10 bis +0,65 V vs NHE identisch. Bei einem hohen positiven Potenzial von +1,45 V vs NHE ist eine Veränderung der Absorption erkennbar. Die Abweichung ist deutlich größer als das Messrauschen. Aufgrund der Tatsache, dass zwei unabhängige XAFS-Messungen durchgeführt wurden, kann ausgeschlossen werden, dass die Abweichung auf eine einmalige Veränderung der Elektrode (z. B. Abplatzen eines Teils des Katalysators) zurückzuführen ist.

Die Signalqualität lässt eine Auswertung des EXAFS-Bereichs nur bis etwa  $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$  zu. Die Peaklage im  $R$ -Raum ist daher mit einem deutlichen Fehler belastet. Im Rahmen dieses Fehlers sind die Peaklagen zwischen verschiedenen Potenzialen und der ex-situ Messung identisch. Lediglich die Messung bei +1,45 V vs NHE zeigt einen zu höheren  $R$ -Werten verschobenen Peak (Abb. 4.75). Dieser Unterschied kann aber nicht eindeutig als signifikant beurteilt werden kann. Insgesamt zeigen die Messungen keine signifikante Änderung des Absorptionskoeffizienten, zumindest nicht im Potenzialbereich von +0,10 bis +0,65 V vs NHE.

#### 4.3.3.2 XAFS-Messungen an der Fe K-Kante

An der Fe K-Kante wurden Messungen mit einem nach Standardverfahren präparierten FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysator durchgeführt.

Abbildung 4.75: Co K-Kante, In-situ EXAFS an pyrolysiertem CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SAbbildung 4.76: Fe K-Kante, In-situ XANES an pyrolysiertem FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S

Die Messungen zeigen ein ähnliches Signal/Rauschverhältnis wie die Messungen an der Co-Kante. Im XANES-Bereich (Abb. 4.76) ist keine Veränderung der Absorption bei unterschiedlichen Potenzialen und gegenüber der Messung unter Stickstoff und ex-situ zu verzeichnen. Abbildung 4.77 zeigt die Fouriertransformation einiger Spektren. Auch hier zeigt sich im Rahmen der Fehlertoleranz keine Änderung.

#### 4.3.4 Diskussion

Es konnten keine signifikanten Änderungen der XAFS-Spektren der nach Standardverfahren präparierten Katalysatoren bei unterschiedlichen in-situ Bedingungen beobachtet werden. Dies steht im Gegensatz zu den Messungen an ungeätzten geträgerten FeTMPPCl-Katalysatoren (s. [BTS98]). Es stellt sich zunächst die Frage, ob diese Tatsache nur auf eine unzureichende Qualität der aufgenommenen Daten zurückzuführen ist. Der Vergleich mit den veröffentlichten Daten (Abb. 3 in [BTS98]) zeigt ein etwas geringeres Rauschen der



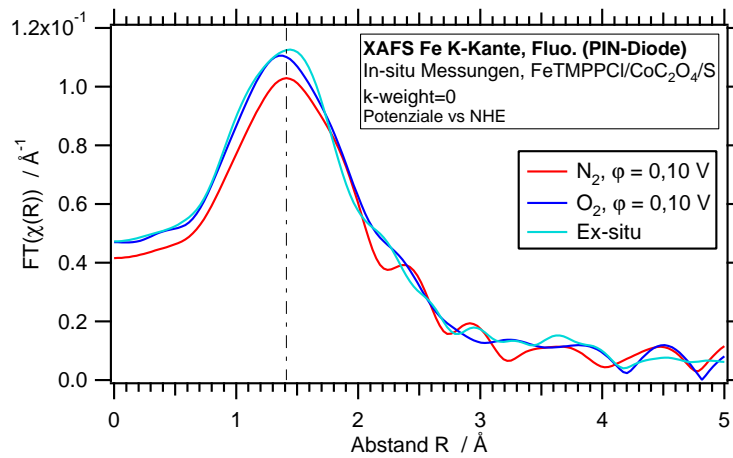


Abbildung 4.77: Fe K-Kante, In-situ EXAFS an pyrolysiertem FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S

dort vermessenen Spektren. Dies lässt sich vermutlich auf den größeren Strahlquerschnitt zurückführen, der an der eingesetzten Beamline realisierbar war und eine höhere Signalintensität erlaubt. Der Strahlquerschnitt am KMC-2, BESSY beträgt 650  $\mu\text{m}$  vertikal und 150  $\mu\text{m}$  horizontal gegenüber 1 mm vertikal und 7 mm horizontal an der in [BTS98] eingesetzten 4-1 SSRL Beamline. Dennoch übersteigen die beschriebenen Effekte bei weitem das Messrauschen der eigenen Messungen und hätten bei Vorliegen eines vergleichbaren Materialsystems auftreten müssen. Die Tatsache, dass in den eigenen Messungen keine potenzialabhängige Veränderung der XANES-Spektren beobachtet werden kann, ist möglicherweise auf die kurze Lebensdauer des aktivierten Zustands zurückzuführen. Insgesamt ergibt sich daraus, dass das Eisen in den von Bae et al. untersuchten Katalysatoren zumindest teilweise in einer anderen Modifikation vorliegen muss.

Die beschriebene Präparationsmethode lässt aufgrund der fehlenden Säurebehandlung das Vorliegen von Partikeln bestehend aus Eisenoxid und metallischem Eisen erwarten. Von den Autoren wird beschrieben, dass nach Kontakt mit Säure ein Teil des Eisens in Lösung geht, erkennbar an einer Verringerung des Kantensprungs. Die Autoren vermuten das Vorliegen metallischen Eisens im Katalysator. Eine Erklärung für die Veränderung des XANES kann daher einfach in der allmähliche Auflösung metallischer Eisenpartikel liegen. Weiterhin kann es bei niedrigen Potenzialen zu einer Reduktion von Eisenoxiden kommen. Ggf. wird dabei eine passivierende Eisenoxid-Schicht von Eisenpartikeln entfernt, so dass es in der Folge zu einer Auflösung weiterer Eisenpartikel kommt. Die hierbei beobachtete Änderung des Absorptionskoeffizienten deutet nicht notwendigerweise auf eine Beteiligung der im Kontakt mit der Säure umgewandelten Phasen hin. Eine vergleichbare Säureätzung wird bei den eigenen Katalysatoren bereits im Anschluss an die thermische Behandlung durchgeführt. Es zeigt sich dabei (s. Kap. 3.2), dass ein Herauslösen metallischen und oxidischen Phasen zu einer



Verbesserung der katalytischen Aktivität führt.

In [BWVV<sup>+</sup>02] werden in-situ Mößbauer-Messungen beschrieben, in denen ebenfalls keine signifikanten Veränderungen der Eisenspezies im Kontakt mit dem Elektrolyten nachgewiesen werden konnten. Auch hier kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die von Bae et al. beschriebenen Effekte auf eine Auflösung der metallischen Spezies zurückzuführen ist, die in dem eigenen Material nicht vorhanden sind.

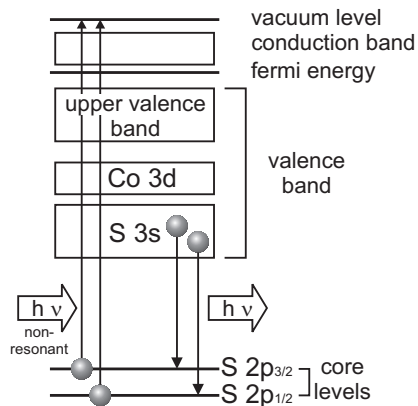


Abbildung 4.81: Prinzip der Röntgen-Emissionsspektroskopie (XES)

#### 4.4 Auswertung der XES-Messungen

Um Informationen über die Beteiligung des während der Pyrolyse vorliegenden Schwefels zu gewinnen, wurden Katalysatoren mit Röntgen-Emissionsspektroskopie (X-ray Emission Spectroscopy, XES) an der S  $L_{2,3}$ -Kante untersucht.

In Abb. 4.81 ist das Prinzip der XES-Messungen gezeigt: durch Anregung mit einem monochromatischen Röntgenstrahl werden in Folge des Photoeffekts kernnahe Elektronen aus den  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Niveaus in das Kontinuum angeregt (nicht-resonante Anregung). Die entstehenden Kernlöcher werden durch die Relaxation von Elektronen des Valenzbandes aufgefüllt. Die dabei emittierte Fluoreszenzstrahlung wird mit einem energiedispersiven Detektor gemessen.

XES-Messungen wurden an der Beamline U41-PGM des SynchrotronstrahlLABORS BESSY GmbH Berlin bei einem Druck  $< 5 \cdot 10^{-9}$  mbar durchgeführt. Zur Gewährleistung einer homogenen Probenoberfläche in Strahlrichtung wurden die pulverförmigen Katalysatorproben bei einem Druck von 0,4t zu Pillen verpresst. Für die Pillen mit einem Durchmesser von 3 mm wurden 3 mg Katalysator mit 7 mg Graphitpulver vermischt. Die Zugabe von Graphit war aufgrund der geringen Adhäsionskräfte der Katalysatoren erforderlich. Die so präparierten Pillen wurden mit einem Tropfen eines vakuumgeeigneten Klebers (TorrSeal) auf dem Probenhalter (Omicron) befestigt. Die Referenzsubstanzen wurden auf vakuumgeeignete Klebepads aufgedrückt und ebenfalls auf Omicron-Probenträgern befestigt. Tab. 4.8 listet die untersuchten Proben mit ihren zugehörigen durch RDE-Messungen ermittelten Stromdichten auf. Eine Probe wurde durch zusätzliche Zumischung von Black Pearls (BP) vor der thermischen Behandlung präpariert. Alle Proben wurden nach der Pyrolyse einer Säurebehandlung unterzogen.

Abb. 4.82 zeigt die bei einer Anregungsenergie von  $E = 200$  eV aufgenommenen XES-

Tabelle 4.8: Mit XES untersuchte Proben und durch RDE ermittelte Stromdichten

	$j_{\text{kin}}$ bei $U=0,7\text{ V vs NHE}$
CoTMPP/FeO <sub>x</sub> /S	5,4
FeTMPPCl/FeO <sub>x</sub> /S	11,5
FeTMPPCl/CoO <sub>x</sub> /S	6,6
CoTMPP/FeO <sub>x</sub> /S/BP	5,5

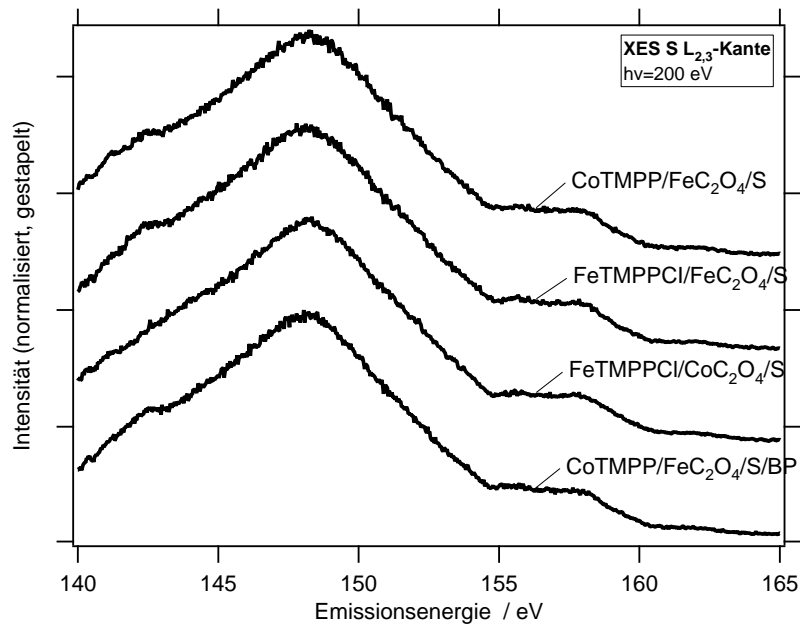


Abbildung 4.82: XES-Spektren der untersuchten Katalysatoren

Spektren. Unabhängig von der Art der eingesetzten Precursoren ist bei allen Proben eine gleichartige Struktur, gekennzeichnet durch einen breiten symmetrischen Peak erkennbar. Abb. 4.83 zeigt das typische Spektrum der Katalysatoren im Vergleich zu den in der gleichen Messreihe unter identischen Bedingungen aufgenommenen Referenzspektren der Sulfide von Eisen und Schwefel. Die Messung von  $\text{CoS}_2$  wurde bei einer Anregungsenergie von  $E = 171\text{ eV}$  durchgeführt, daher sind im Spektrum die elastischen Reflexe der Primärstrahlung sichtbar. Durch Messungen bei  $E = 200\text{ eV}$  wurde in dieser Probe eine oberflächliche Bildung von Cobaltsulfat detektiert. Durch Absenkung der Energie konnte eine Anregung der S–O-Bindungen unterdrückt werden.

Die Ähnlichkeit der Emissionsspektren der Eisensulfide ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass in beiden Sulfidstrukturen die Eisenatome oktaedrisch von Schwefel koordiniert sind. Es besteht aber keine Ähnlichkeit der Emissionsspektren der Referenzen mit denen des in den Katalysatoren gebundenen Schwefels.

Die typische breite Struktur, die in allen Katalysatoren auftritt, lässt sich unter der An-

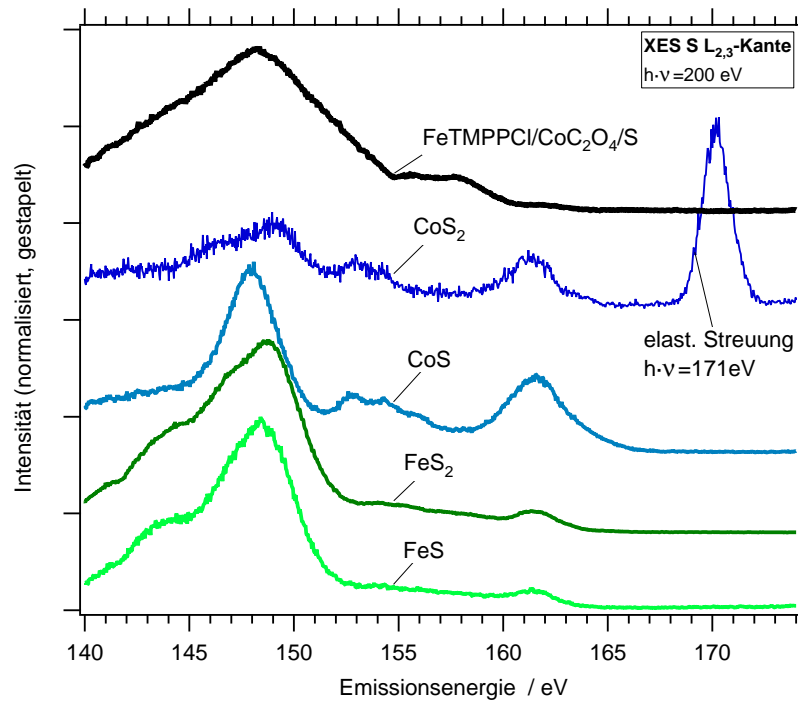


Abbildung 4.83: XES-Spektrum von FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S und Referenzsubstanzen

nahme erklären, dass Schwefel zu einem wesentlichen Anteil an Kohlenstoff gebunden ist. Das Vorliegen von Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen wurde bereits in XPS-Spektren nachgewiesen. Die Vielzahl unterschiedlicher S – C-Bindungszustände könnte zu den beobachteten breiten Emissionslinien führen.

Die XES-Messungen zeigen, dass Schwefel mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem überwiegenden Teil an Kohlenstoff gebunden ist. Bindungen von Schwefel an Eisen oder Cobalt als Teil eines katalytischen Zentrums konnten mit dieser Technik nicht nachgewiesen werden.

## 4.5 Auswertung der XANES-Messungen

Durch XANES-Messungen lassen sich Informationen über die elektronische Umgebung des betrachteten Elementes gewinnen. Die Durchführung dieser Messungen erschien im Rahmen dieser Arbeit vor allem deshalb von Interesse, weil hierbei selektive Messungen an den Stickstoff- und Schwefel-Spezies möglich sind, die durch EXAFS-Messungen nicht analysiert werden können.

Die XANES-Untersuchungen wurden an der Beamline UE46 PGM am Synchrotronstrahl-labor BESSY durchgeführt [ERM<sup>+</sup>01]. Es wurden Messungen an den L<sub>2,3</sub>-Kanten von Cobalt, Eisen und Schwefel und der K-Kante von Stickstoff vorgenommen.

Die Intensität des Primärstrahls wurde durch Messung des Spiegelstroms, die absorbierte Strahlung durch Messung des Probenstroms als Total Electron Yield (TEY) bestimmt. Die Absorption der Probe ergibt sich als Quotient von Proben- und Spiegelstrom. Der Druck in der Spektroskopie-Kammer des Messaufbaus betrug stets  $< 4 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Proben wurden in einem Winkel von 25° relativ zur Probenoberfläche zum Strahl positioniert, um eine Mittelung über eine größere Probenoberfläche zu erreichen.

Die mittlere freie Weglänge der Photonen beträgt in Kohlenstoff bei einer Anregungsenergie von  $E = 800$  eV (Bereich der Co L<sub>2,3</sub>-Kante) etwa 1000 nm und bei  $E = 400$  eV (Bereich der N K-Kante) etwa 200 nm. Diese Weglängen können als Abschätzung der Oberflächensensitivität für Messungen in Fluoreszenz dienen.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung als Total Electron Yield wird die Oberflächensensitivität hingegen von der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen bestimmt, da nur die Photoelektronen detektiert werden, die die Probenoberfläche verlassen. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist dabei im Gegensatz zu den Photonen nur wenig vom Material und der Energie des Primärstrahls abhängig. Die erfasste Schichtdicke kann mit etwa 5-10 Å abgeschätzt werden [Stö03]. Dies entspricht etwa 10-15 Atomlagen.

Die XANES-Messungen stellen hohe Anforderungen an das Vakuum während der Messung. Dies liegt an der starken Absorption der Synchrotronstrahlung durch Luftmoleküle in diesem Energiebereich. Zudem ist eine Verschmutzung der optischen Elemente durch das Ausgasen von flüchtigen Substanzen aus der Probe zu vermeiden, welches durch eine Erwärmung der Probe aufgrund des Energieeintrags des Primärstrahls gefördert wird. Die Katalysatoren wurden daher zunächst durch TG-MS Messungen bis zu einer Temperatur von 600°C auf das Ausgasen von Resten organischer Verbindungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass hierbei im wesentlichen auf der Kohlenstoffoberfläche gebundene Stoffe wie Wasser und Kohlendioxid desorbiert werden. Dieser Vorgang stellt für die Messungen kein Problem dar, da diese Stoffe bereits in dem der Messkammer vorgelagerten Probenmagazin durch das hier vorliegende

Vakuum entfernt werden.

#### 4.5.1 Probenpräparation

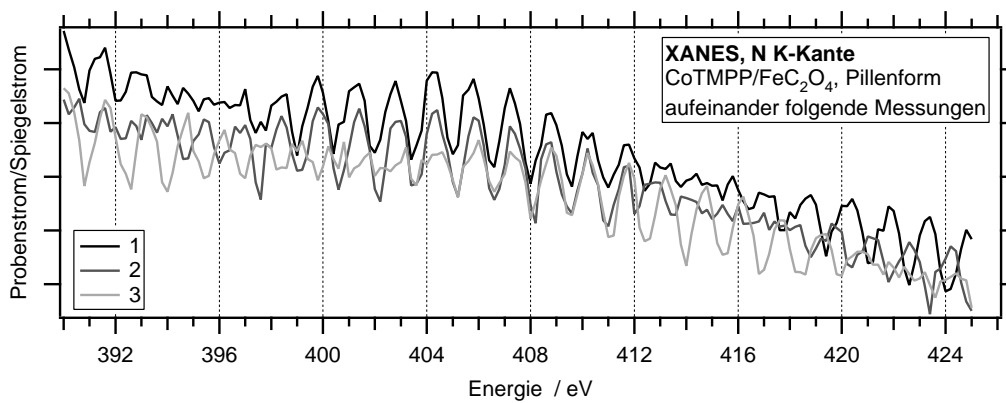
Die pulverförmigen Proben müssen aufgrund der Strahlführung der Beamline UE46 PGM so präpariert werden, dass für die Messung eine glatte Oberfläche in vertikaler Ausrichtung zur Verfügung steht. Dafür bieten sich verschiedene Verfahren an:

- Eine einfache Möglichkeit bietet das Aufkleben der Proben unter Verwendung vakuumgeeigneten Klebstoffes (z. B. TorrSeal) oder von Kohlenstoff-Pads. Aufgrund der Tatsache, dass es im Vakuum dennoch zu einem deutlichen Ausgasen der Klebstoffe kommt, wurde von dieser Möglichkeit abgesehen.
- Durch Verpressen der Proben können geeignete Pillen erhalten werden. Aufgrund der geringen Kohäsionskräfte der hier untersuchten Katalysatorpulver ist für diese Proben aber eine Zumischung von Graphit erforderlich. Nachteilig an dieser Methode ist der Aufwand, der betrieben werden muss, um eine oberflächliche Kontamination der Probe durch Abrieb von den Pressstempeln zu verhindern, da aufgrund der Oberflächensensitivität der Methode auch geringe Verunreinigungen zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen können. In den mit dieser Technik präparierten Proben wurde durch Abdecken der Stempel mit Wägepapier eine Kontamination vermieden.
- Eine weitere Möglichkeit besteht im Einpressen des Materials in Indiumfolie. Dieses Verfahren ist zwar insbesondere für kristalline Probe gut geeignet, mit den hier vorliegenden pulverförmigen Proben ist hingegen das Erzielen einer homogenen Schicht schwierig, da sich die Körner nicht einpressen lassen.

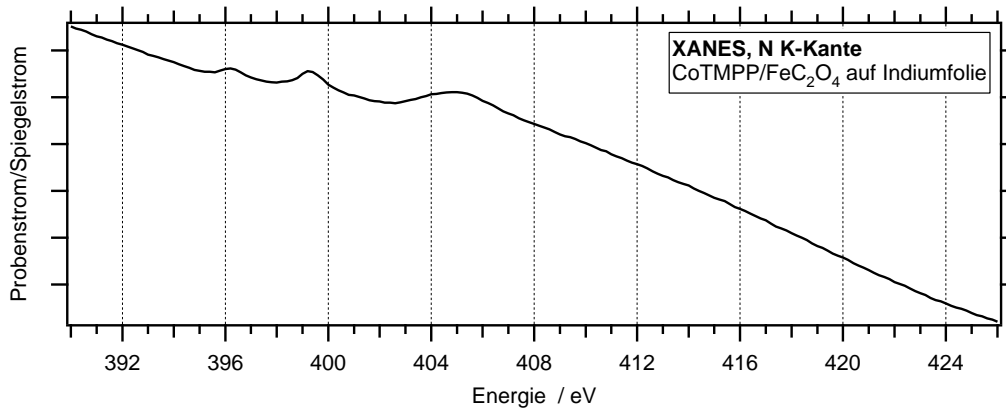
**Setup 1** In einer ersten Messreihe wurde zur Probenpräparation ein Verpressen der Katalysatoren zu Pillen vorgenommen. Dabei war es erforderlich dem Pulver (ca. 5 mg), eine gleich hohe Masse an Graphit zuzumischen, um eine ausreichende Festigkeit der Pillen zu erreichen. Die Proben wurden in kreisförmige Vertiefungen von Edelstahl-Probenträgern eingelegt und mit einer Tantal-Lochblende kleineren Durchmessers gesichert. Zur Schleusung innerhalb der Messkammer wurden die Träger auf Omicron-Probenblechen befestigt. Es wurde ein fokussierter Strahl (Querschnitt 64  $\mu\text{m}$  horizontal, 16  $\mu\text{m}$  vertikal) mit linearer Polarisierung eingestellt.

Unter diesen Bedingungen konnten nur wenige Proben mit akzeptabler Qualität vermessen werden. Das beste, aber für eine Auswertung dennoch unzureichende, Signal-/Rauschverhältnis wurde an den Fe- und Co-Kanten bei Proben mit hohem Metallgehalt erzielt. Bei der Mehrzahl der Messungen war eine Überlagerung des Messsignals durch





(a) Fokussierter Strahl, Pillenform



(b) Kollimierter Strahl, auf Indiumfolie

Abbildung 4.84: XANES-Spektren an der N K-Kante, Vergleich von Setup 1 und 2; Probe CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Oszillationen festzustellen, die in der gleichen Größenordnung wie die Variationen des Messsignals lagen (s. Abb. 4.84a). Aufgrund der unveränderten Periodizität der Oszillationen zwischen aufeinanderfolgenden Messungen war keine wesentliche Verbesserung des Signals durch Mittelung zwischen aufeinanderfolgenden Messreihen möglich. Die Quelle der Störungen konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Aufladungseffekte an den Proben aufgrund zu geringen elektrischen Kontakts der Pillen mit den Edelstahl-Probenträgern könnten zu den beobachteten Oszillationen geführt haben. Dagegen spricht aber die hohe Leitfähigkeit sowohl der Katalysatorpulver als auch des zugemischten Graphits. Da der Durchmesser des fokussierten Primärstrahls in der gleichen Größenordnung wie die Größe der Probenpartikel liegt, könnte auch eine leichte Variation der Strahlposition den Effekt verursacht haben. Beide Vermutungen können aber die Regelmäßigkeit der Schwingungen zwischen verschiedenen Messungen nicht ausreichend erklären. Da keine Oszillationen des Spiegelstroms festgestellt wurden, ist hingegen unwahrscheinlich, dass die Störquelle innerhalb des Speicherrings lokalisiert war.

**Setup 2** Zur Verbesserung der Signalqualität wurde in einer zweiten Messreihe ein kollimierter Strahl (Querschnitt 1 mm horizontal, 1 mm vertikal) mit 90% zirkularer Polarisation eingestellt. Dies hat den Vorteil einer Mittelung über eine größere Probenfläche. Weiterhin wurden für diese Versuche die Katalysatorpulver in einer dünnen Schicht auf Indiumfolie gepresst, um einen besseren elektrischen Kontakt zu erreichen. Aufgrund der geringen Partikelgröße ist dabei kein Einpressen in die Folie möglich; die Haftung kommt nur aufgrund der Adhäsion an der Oberfläche zustande. Die erzielten Schichten waren daher teilweise inhomogen.

Unter diesen Messbedingungen traten keine Oszillationen mehr auf (vgl. Abb. 4.84b). Zum Vergleich der beiden Präparationsmethoden wurde eine Probe sowohl in Pillenform als auch auf Indiumfolie gepresst untersucht (s. Abb. 4.85). Es zeigte sich, dass die Signalqualität in beiden Fällen vergleichbar ist. Die geringe Inhomogenität der Probenoberfläche führt nicht zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Messung. Aus der Übereinstimmung beider Spektren lässt sich schlussfolgern, dass die in der ersten Messzeit beobachteten Oszillationen nicht auf das Präparationsverfahren zurückzuführen sind bzw. nur aufgrund der Kombination von fokussiertem Strahl und Präparation als Pille auftraten. Aufgrund des einfacheren Verfahrens bietet sich die Präparation auf Indiumfolie an.

#### 4.5.2 Diskussion der Messungen

In den nachfolgend dargestellten Messungen wird die Energieskala der Grafiken entsprechend der Monochromatorskala der Beamline wiedergegeben, ohne dass ein Bezug auf eine Referenz stattfindet. Für einige Spektren wurde aufgrund des teilweise hohen Untergrunds mit dem

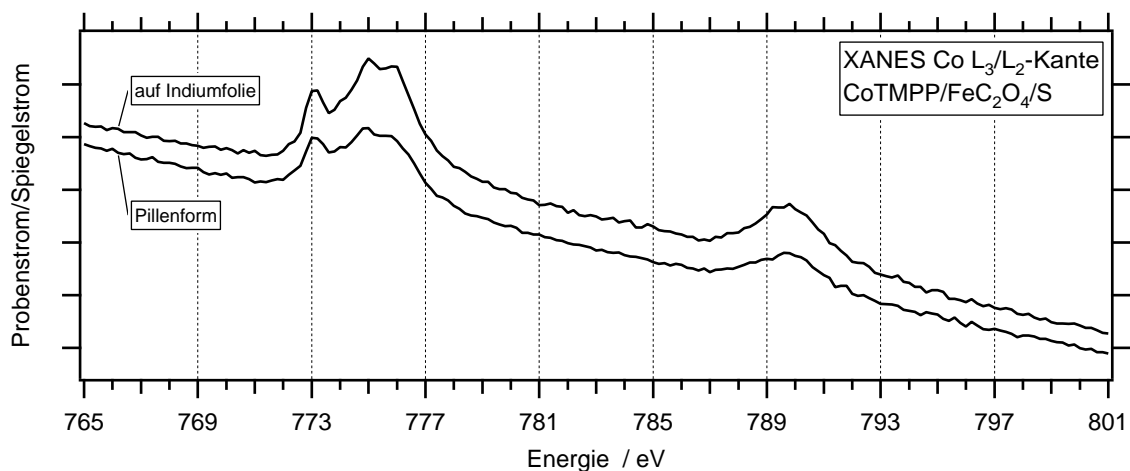


Abbildung 4.85: Vergleich verschiedener Präparationstechniken; CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S; Co L<sub>2</sub>/L<sub>3</sub>-Kante, kollimierter Strahl

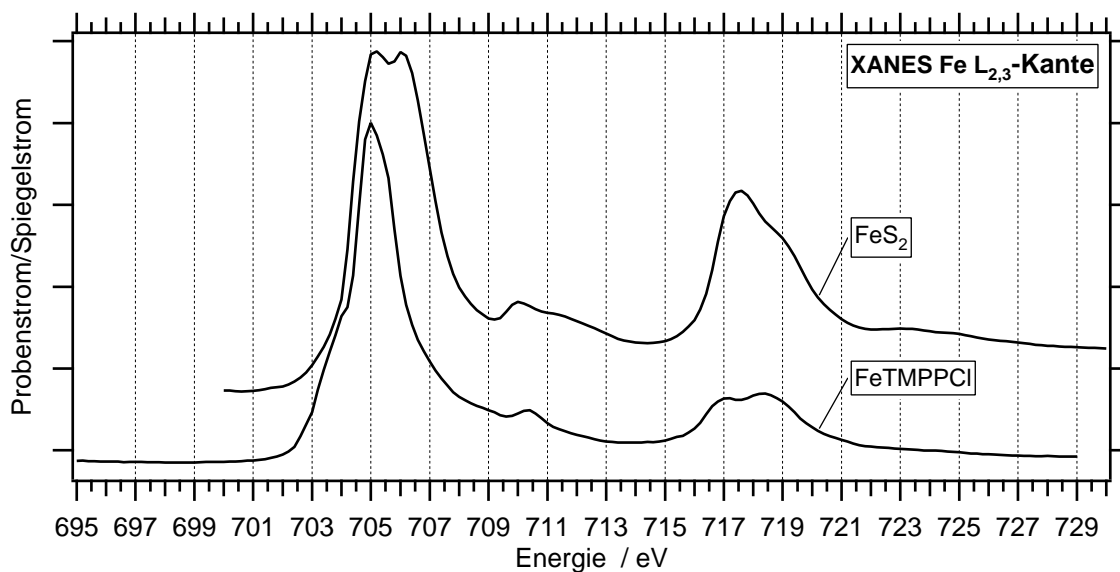
Programm Athena [Rav04b] eine Untergrund-Korrektur durch Anpassen von Geraden im Vor- und Nachkantenbereich durchgeführt.

Die Auswertung von XANES-Spektren erfolgt aufgrund des Fehlens einer geschlossenen mathematischen Theorie zur theoretischen Berechnung der Absorptionskoeffizienten wie allgemein üblich durch Vergleich mit Referenzsubstanzen. Im folgenden sind daher zunächst jeweils die Spektren der Referenzen dargestellt. Die Auswertung der XANES-Spektren kann im Rahmen dieser Arbeit insofern nur unvollständig erfolgen, da die zur Verfügung stehende Messzeit nicht zur Vermessung aller relevanten Referenzsubstanzen ausreichte.

XANES-Messungen wurden an Katalysatoren, präpariert aus den Vorläufersubstanzen CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S sowie FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, durchgeführt. Alle Katalysatoren wurden bei Siedetemperatur geätzt, da aus den EXAFS- und Mößbauer-Messungen bekannt ist, dass hierdurch eine wesentliche Reduzierung des Anteils katalytisch inaktiver Komponenten erreicht werden kann. In EXAFS-Messungen wurden in diesen Katalysatoren durch Messungen an den Eisen- und Cobaltkanten ausschließlich auf Me – N-Bindungen zurückgeführte Abstände nachgewiesen. Zusätzlich wurde eine Probe, präpariert aus CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, vermessen. Durch EXAFS-Messungen an der Eisenkante wurden in dieser Probe dominante Konzentrationen an Eisencarbiden, metallischem Eisen und Eisenoxid (vgl. Abb. 4.43) und an der Cobalt-Kante dominante Konzentrationen an Cobaltoxid und metallischem Cobalt nachgewiesen.

#### 4.5.2.1 XANES-Spektren an der Fe L<sub>2,3</sub> Kante

Abb. 4.86 und 4.87 zeigen die experimentellen Daten der Referenzsubstanzen für die Fe L<sub>2,3</sub>-Kante. Die Spektren in Abb. 4.87 wurden von den Autoren [ROS<sup>+</sup>01] zur Verfügung gestellt.

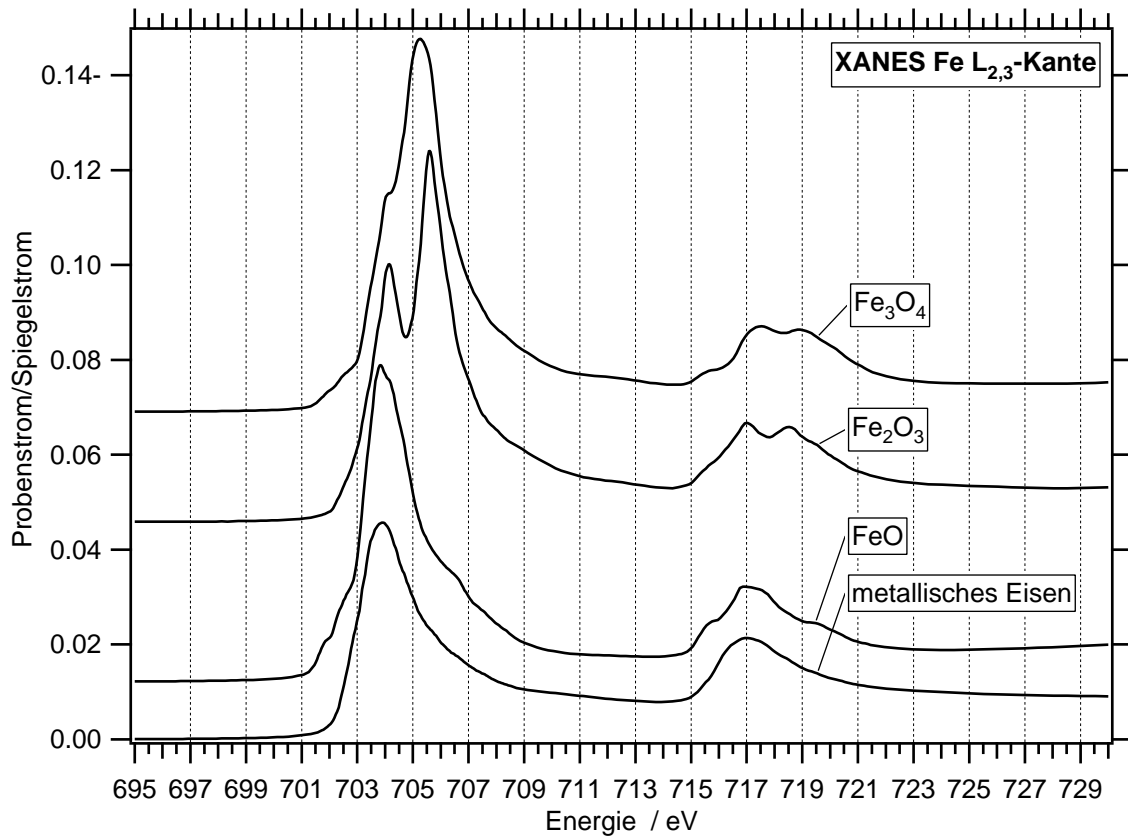
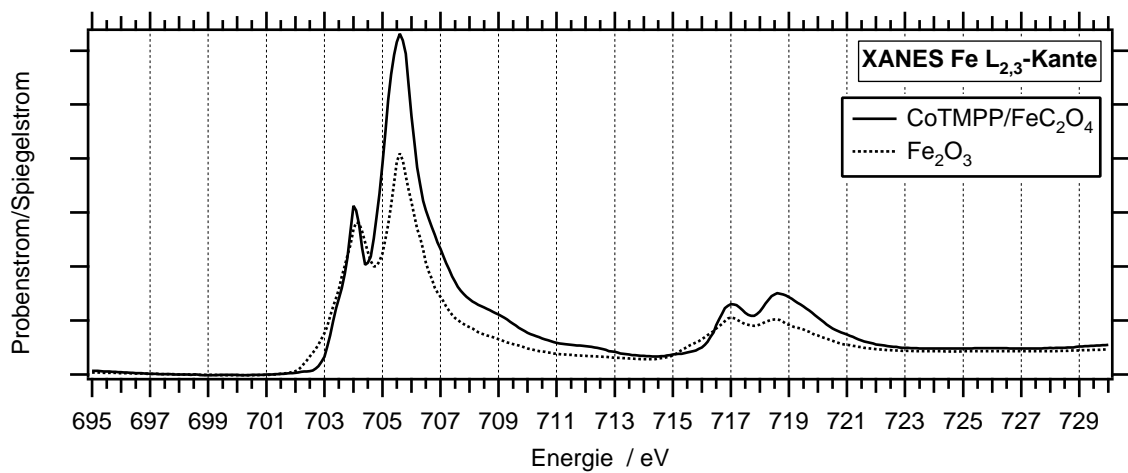
Abbildung 4.86: XANES Fe L<sub>2,3</sub>-Kante: FeTMPPCl und FeS<sub>2</sub>

### Katalysatoren mit hohen Anteilen an anorganischer Phasen

Abb. 4.88 zeigt das XANES-Spektrum des Katalysators präpariert mit CoTMPP und Eisenoxalat, in dem durch EXAFS-Messungen dominante Anteile an metallischem Eisen, Eisenoxid und -carbid nachgewiesen wurden. Da keine XANES-Daten von Eisencarbid zur Verfügung stehen, ist durch Anpassung mit den vorhandenen experimentellen Standards keine gute Näherung an die Messergebnisse zu erwarten. Mit den in Abb. 4.86 und 4.87 gezeigten Referenzen ergibt die Anpassung ein Optimum für reines Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die XANES-Spektren des Oxids und des Katalysators (Abb. 4.88, gestrichelte Kurve) stimmen in allen Peaklagen überein, die relativen Intensitäten sind aber verschoben. Während eine vollständige Zuweisung der Eisenspezies damit nicht möglich ist, deutet dieses Ergebnis dennoch darauf hin, dass innerhalb der von den XANES-Messungen erfassten oberflächennahen Schicht Eisenoxide gegenüber metallischem Eisen dominieren.

### FeTMPPCl adsorbiert auf Black Pearls

Abb. 4.89 zeigt das XANES-Spektrum von FeTMPPCl adsorbiert auf Black Pearls. Für diesen Versuch wurden 42 mg FeTMPPCl, 100 mg Black Pearls und 5 mg Schwefel in 40 ml THF gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wurde das THF abrotiert und die Substanz getrocknet. Der Vergleich mit reinem FeTMPPCl (gestrichelte Kurve) zeigt eine deutliche Übereinstimmung beider Spektren. Die beim Adsorbat ausgeprägtere Struktur bei  $E = 704$  eV

Abbildung 4.87: XANES Fe L<sub>2,3</sub>-Kante: Referenzen Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [ROS<sup>+</sup>01]Abbildung 4.88: XANES Fe L<sub>2,3</sub>, normiert; Katalysator CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Fit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

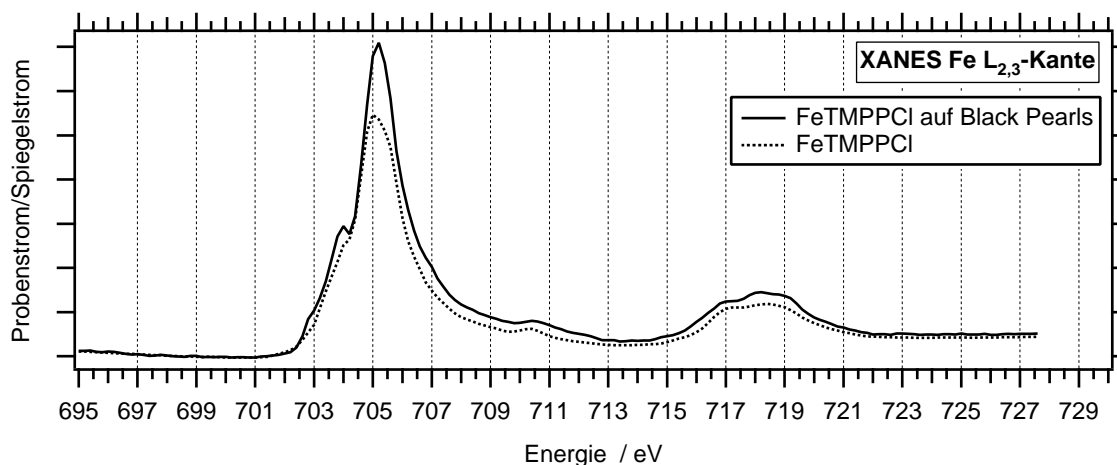


Abbildung 4.89: XANES Fe L<sub>2,3</sub>, normiert; Katalysator FeTMPPCl/S/BP und FeTMPPCl

könnte durch Wechselwirkungen des Porphyrins mit dem Kohlenstoff-Support verursacht werden.

### Katalysatoren, geätzt bei Siedetemperatur

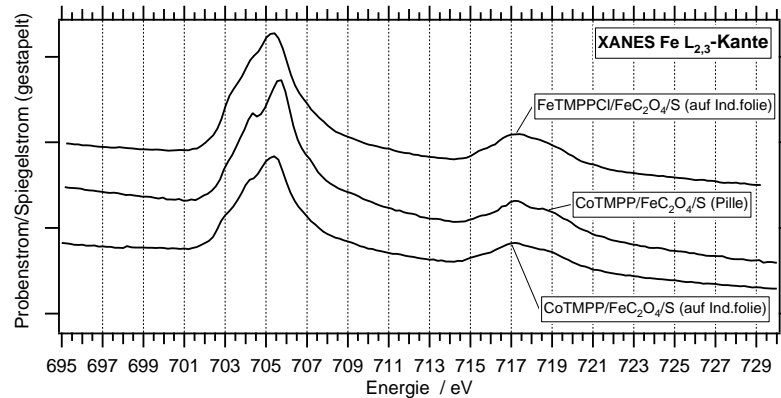
In Abb. 4.90 werden die XANES-Spektren an der Eisenkante der bei Siedetemperatur geätzten Katalysatoren dargestellt.

Die Spektren von Katalysatoren präpariert aus FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S und CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S weisen große Ähnlichkeiten auf. Der CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysator wurde sowohl präpariert auf Indiumfolie als auch in Pillenform vermessen. Es ist zu erkennen, dass bei der Präparation als Pille die bei 704 eV vorliegende Struktur deutlicher ausgeprägt ist. Das XANES-Spektrum des FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysators (Abb. 4.90b) unterscheidet sich von diesen Spektren durch einen deutlich ausgeprägteren Peak bei einer Energie von  $E = 704$  eV.

Zur Analyse wurde eine Anpassung der Spektren über experimentelle Standards durchgeführt. Abb. 4.91 zeigt, dass für CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S eine gute Anpassung der experimentellen Daten durch Simulation einer Mischung aus 25 % metallischem Eisen, 37 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 38 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> möglich ist.

Für das Spektrum des FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysators ergibt eine Anpassung die beste Übereinstimmung für Anteile von 30 % metallischem Eisen, 27 % FeO, 30 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und 13 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 4.92).

Anders als bei EXAFS-Spektren, in denen eine wesentlich zuverlässigere Bestimmung der Zusammensetzung möglich ist, können die über die Anpassungen ermittelten Anteile hier nur als Anhaltswerte interpretiert werden, da der Verlauf der XANES-Spektren keinen charakteri-



(a) Katalysatoren präpariert mit Eisenoxalat

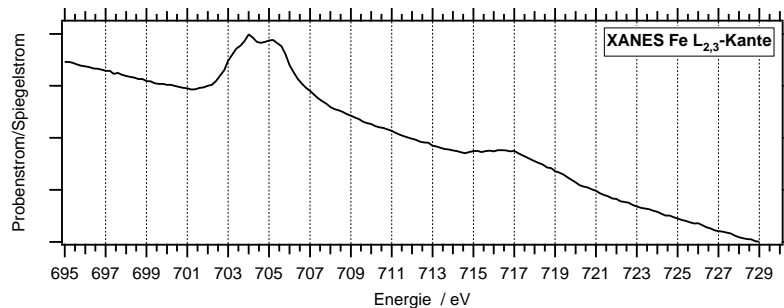
(b) Katalysator FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S

Abbildung 4.90: XANES Fe L<sub>2,3</sub>-Kante, Katalysatoren geätzt bei Siedetemperatur; präpariert als Pille bzw. eingebettet in Indiumfolie

stischen „Fingerabdruck“ darstellt. Insbesondere bei dem Vorliegen einer Mischung ist daher die Interpretation der Spektren mehrdeutig und in der Regel keine sichere Identifizierung einer einzelner Spezies möglich.

Eine Möglichkeit der Interpretation der Spektren an der Eisenkante ist die Annahme, dass Eisenoxide und metallisches Eisen in der durch XANES erfassten oberflächennahen Schicht vorliegen. Das Vorliegen von Fe–N-Bindungen lässt sich über die Spektren hingegen weder belegen noch ausschließen.

#### 4.5.2.2 XANES-Spektren an der Co L<sub>2,3</sub> Kante

Abb. 4.93 zeigt die XANES-Spektren der Katalysatoren und der Referenzsubstanzen, die an der Cobalt-Kante vermessen wurden.

In der bei Raumtemperatur geätzten Probe CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> konnten in EXAFS-Messungen, wie allgemein bei ohne Zusatz von Schwefel präparierten Katalysatoren beobachtet, als dominante Co-Phasen Cobaltoxide und metallisches Cobalt nachgewiesen werden. Das XANES-Spektrum des Katalysators zeigt eine Übereinstimmung aller Peaklagen

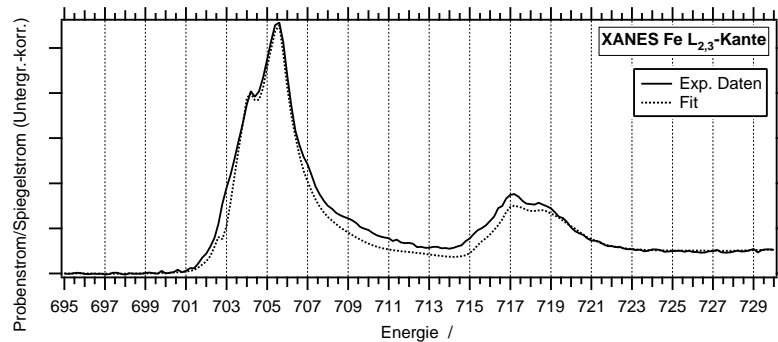


Abbildung 4.91: XANES Fe  $L_{2,3}$  (normiert); Anpassung von CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (Pille) mit einer Mischung von 25 % metallischen Eisens, 37 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 38 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

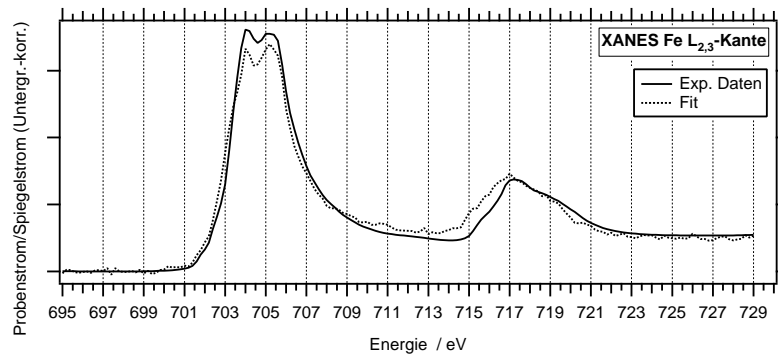


Abbildung 4.92: XANES Fe  $L_{2,3}$ -Kante (normiert); Katalysator FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S; Fit: 30 % Fe, 27 % FeO, 30 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 13 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

mit dem XANES-Spektrum des Cobaltoxids CoO. Eine prominente Struktur bei einer Energie von  $E = 774 \text{ eV}$ , die auf das Vorliegen von metallischem Cobalt hindeuten würde, tritt hingegen nicht auf. Diese Beobachtung wurde analog auch an der Eisenkante gemacht. Offenbar ist für Katalysatoren, die einen großen Anteil katalytisch inaktiver Phasen aufweisen, in einer oberflächennahen Schicht der Anteil der Oxide gegenüber den metallischen Phasen höher. Daraus lässt sich schließen, dass die Katalysatoren eine andere Zusammensetzung an der Oberfläche und im Inneren der Partikel aufweisen können. Für die Aussagefähigkeit der XANES-Messungen ist dies insofern von Nachteil, als dass die hieraus gezogenen Schlussfolgerungen, die für die Oberfläche der Katalysatoren gelten, nicht unbedingt repräsentativ für das gesamte katalytisch aktive Partikel sind. Es ist bspw. denkbar, dass der überwiegende Teil der katalytisch aktiven Zentren innerhalb der Partikel auf der Oberfläche der Poren vorliegt, so dass über XANES-Messungen keine Aussagen über das Zentrum getroffen werden können.

Die bei Siedetemperatur geätzten Katalysatoren CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S und FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S wiesen in EXAFS-Messungen nur einen einzelnen dominanten Abstand auf, der auf Me–N-Abstände zurückgeführt wurde. Die XANES-Messungen dieser



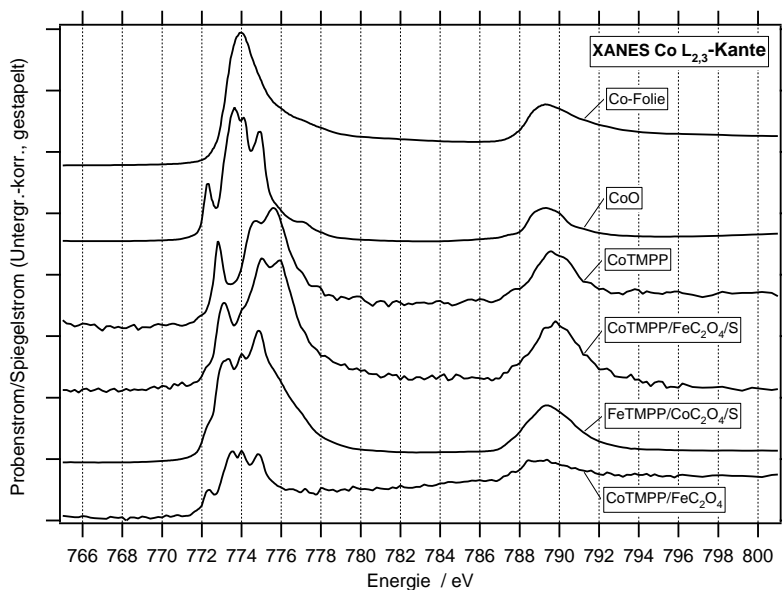


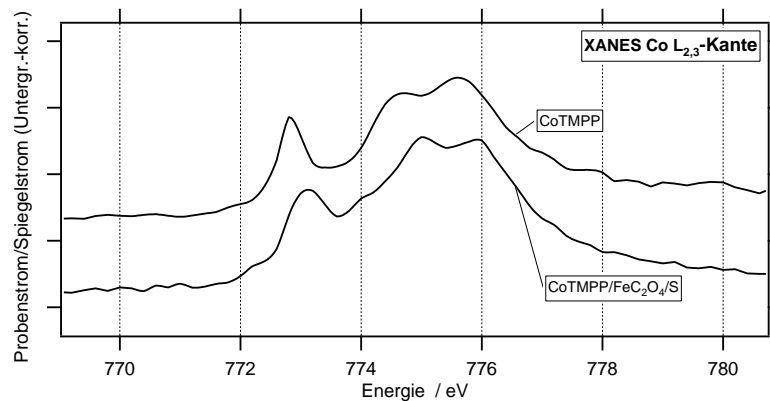
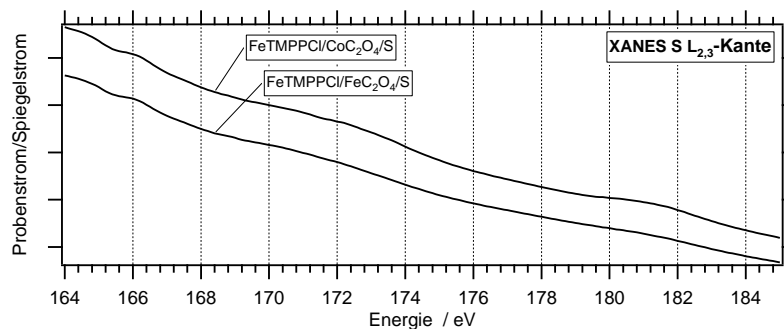
Abbildung 4.93: XANES Co  $L_{2,3}$ -Kante; Katalysatoren und Referenzsubstanzen

Katalysatoren unterscheiden sich hingegen im Gegensatz zu den EXAFS-Spektren deutlich. Der mit Cobaltoxalat präparierte Katalysator zeigt ein Spektrum, das dem des Oxides ähnlich ist. Das Spektrum des mit Eisenoxalat präparierten Katalysators ist hingegen dem des CoTMPP-Precursors ähnlich. Die Ausschnittsvergrößerung (Abb. 4.94) dieser beiden Substanzen zeigt aber, dass eine Verschiebung der Peaks vorhanden ist.

Eine mögliche Interpretation dieser Beobachtungen besteht in der Annahme, dass das XANES-Spektrum des Katalysators CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S in der Tat auf an Stickstoff koordiniertes Cobalt zurückzuführen ist. Die Unterschiede im Spektrum können unter dieser Annahme auf die veränderte Struktur des Fernfeldes im Vergleich zum Co-Porphyrin zurückgeführt werden. Die aus EXAFS- und Mößbauer-Messungen geschlussfolgerte Vermutung, dass auch Cobalt, das zu Beginn der Pyrolyse als Oxalat vorliegt, in Co–N-Zentren eingebaut wird, wird von den XANES-Messungen nicht bestätigt. Es ist aber denkbar, dass dieser Prozess nur im Inneren der Oxalat-Partikel stattfindet, während in der für XANES sensitiven oberflächennahen Schicht das Cobalt in einer anderen Form, möglicherweise als Oxid, vorliegt.

#### 4.5.2.3 XANES-Spektren an der S $L_{2,3}$ Kante

Die Messungen an der Schwefel  $L_{2,3}$ -Kante für die Katalysatoren präpariert mit FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S und FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S zeigen einen vernachlässigbar kleinen Kantensprung (Abb. 4.95). Dies deutet darauf hin, dass in der von den XANES-Messungen erfassten oberflächennahen Schicht nur geringe Anteile von Schwefel gebunden sind. Für den Katalysator CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S ist hingegen ein signifikanter Kantensprung festzustellen,

Abbildung 4.94: XANES Co L<sub>2,3</sub>-Kante; Katalysator CoTMPP/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S und CoTMPPAbbildung 4.95: XANES S L<sub>2,3</sub>-Kante; Katalysatoren FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S und FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S

der auf einen vergleichsweise höheren Schwefelanteil im Oberflächenbereich hinweist. Der Vergleich mit der Referenz CoS<sub>2</sub> zeigt bis auf eine im Katalysator weniger dominante ausgeprägte Struktur bei  $E = 171$  eV nur geringe Abweichungen im Verlauf des Absorptionskoeffizienten. Eine hinreichend belastbare Aussage, in welcher Form Schwefel im Katalysator gebunden ist, ist aber aufgrund der fehlenden Spektren weiterer Referenzsubstanzen nicht möglich. Auch für die Tatsache, dass nur in einem Katalysator ein signifikanter Anteil an Schwefel in der oberflächennahen Schicht auftritt, kann auf der Basis dieser Messungen keine befriedigende Erklärung gefunden werden.

#### 4.5.2.4 XANES-Spektren an der N K Kante

Abb. 4.97 zeigt das Untergrund-korrigierte XANES-Spektrum der Katalysatoren und der Referenzsubstanzen, gemessen an der Stickstoffkante. Die XANES-Spektren der Porphyrine, in denen ein Metallatom im Chelat-Zentrum gebunden ist (CoTMPP bzw. FeTMPPCl) weisen große Ähnlichkeit auf. Die vorhandenen Unterschiede können auf die unterschiedliche Elektronenkonfiguration des Zentralatoms (Fe<sup>3+</sup> high spin bzw. Co<sup>2+</sup> low spin) und die Präsenz des

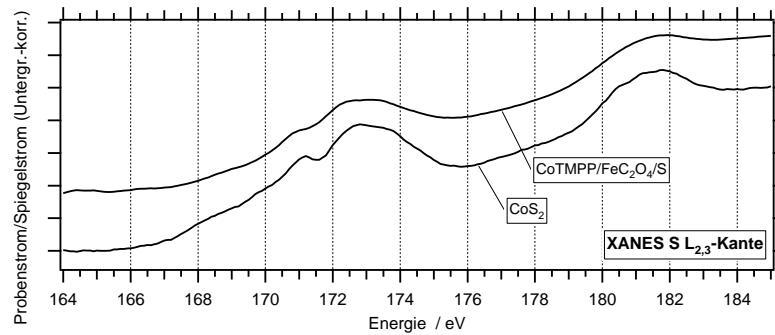


Abbildung 4.96: XANES S  $L_{2,3}$ -Kante; Katalysator CoTMPP/ $FeC_2O_4/S$ ,  $CoS_2$  als Referenzsubstanz

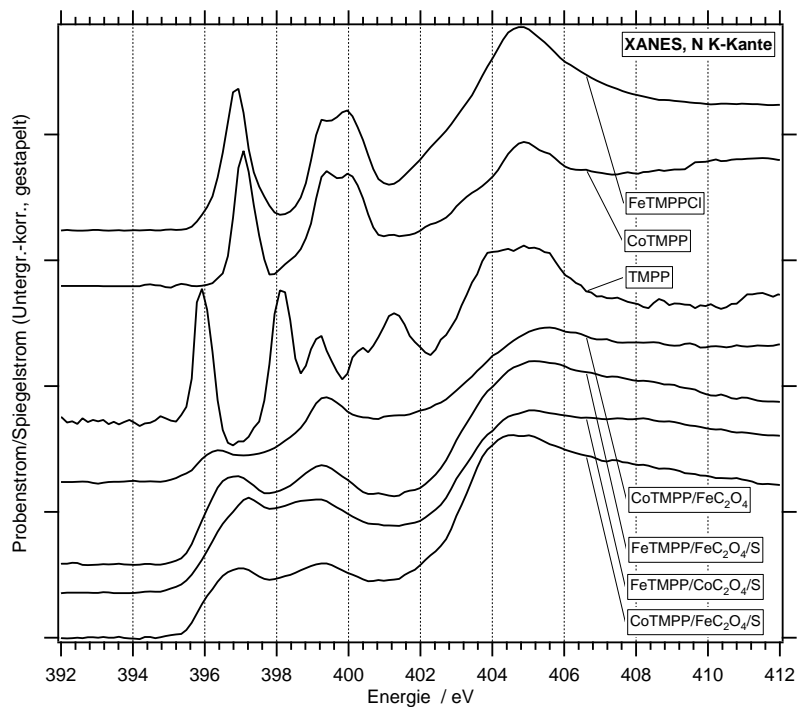


Abbildung 4.97: XANES N K-Kante; Katalysatoren und Porphyrin-Vorläufersubstanzen

Liganden Chlor am FeTMPPCl zurückgeführt werden. Das XANES-Spektrum des Porphyrins ohne Zentralatom (TMPP) zeigt demgegenüber einen deutlich veränderten Verlauf.

Die Spektren der Katalysatoren an der N-Kante sind untereinander ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich von den Spektren der Porphyrine. Diese Beobachtung kann darauf zurückzuführen sein, dass ein wesentlicher Teil des Stickstoffs auf der Oberfläche an den Kohlenstoffträger gebunden ist. Unter dieser Voraussetzung ist eine Identifizierung von Stickstoff, koordiniert an Metallatome, als Teil eines katalytischen Zentrums nicht möglich.

### 4.5.3 Zusammenfassung

Grundsätzlich erweist sich die hohe Oberflächensensitivität der XANES-Untersuchungen von Nachteil, da es fraglich ist, ob aus den gemessenen Spektren repräsentative Erkenntnisse für die Gesamtstruktur des Katalysators abgeleitet werden können. Zumindest die Messungen am ungeätzten Katalysator zeigen, dass ein Unterschied in der Oberflächenzusammensetzung gegenüber der Zusammensetzung der Gesamtpartikel besteht. Hier wurden durch XANES-Messungen in der oberflächennahen Schicht ausschließlich Oxide nachgewiesen, während durch EXAFS-Analysen in der Gesamtsubstanz auch das Vorliegen metallischer Anteile belegt werden konnte.

Während der Pyrolyse tragen die zerfallenden Oxalatpartikel zur Bildung poröser Kohlenstoffpartikel bei, die als Träger der sich ausbildenden katalytischen Zentren dienen. Es ist denkbar, dass sich katalytische Zentren in diesem Prozess nur innerhalb der Partikel auf der Oberfläche von Poren bilden. In diesem Fall wären die Strukturen der katalytischen Zentren nicht durch XANES-Messungen zugänglich. Während bei einer Übereinstimmung der Spektren von Porphyrin-Precursor und Katalysator auf eine vergleichbare Koordination der entsprechenden Elementspezies geschlossen werden könnte, ist im umgekehrten Fall keine weitergehende Aussage möglich.

Die Messungen zeigen, dass die XANES-Spektren der Katalysatoren an den untersuchten Absorptionskanten von Stickstoff, Schwefel, Eisen und Cobalt grundsätzlich einen anderen Verlauf aufweisen als die Spektren der Precursor-Substanzen. Nur für den Katalysator CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S wurde eine große Ähnlichkeit des Cobalt-Spektrums mit dem des Co-Porphyrins beobachtet. Diese Beobachtung könnte darauf hinweisen, dass in diesem Katalysator eine dem ursprünglichen Chelat-Komplex ähnliche Koordination des Cobalts dominant auf der Oberfläche vorliegt. Die Tatsache, dass diese Beobachtung nur für eine Probe gemacht wurde, lässt aber keine sichere Aussage zu. Während die Ergebnisse der XANES-Messungen nicht im Widerspruch zu den Schlussfolgerungen aus anderen Messungen stehen, stellen sie auch keine Erhärtung dieser Folgerungen dar.

## 4.6 Untersuchungen zur elektronischen Umgebung des katalytischen Zentrums

Die bisherige Diskussion zeigte, dass die lokale Struktur der Metallspezies in den Katalysatoren mit einer Koordinierung des Metallatoms an Stickstoff erklärt werden kann, ähnlich der Bindung im Porphyrin-Chelat. Im Vergleich zu den Vorläufersubstanzen besteht aber ein deutlicher Unterschied im Verlust der Fernordnung.

Um Aussagen darüber zu treffen, ob der Unterschied in der Fernordnung zu einer anderen elektronischen Struktur des katalytischen Zentrums führt, wurden Mößbauer-spektroskopische und Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an einzelnen Katalysatoren durchgeführt.

### 4.6.1 Auswertung der Mößbauer-Messungen

Mößbauer-Messungen lassen Aussagen über die chemische Bindung und die räumliche Verteilung von Liganden aufgrund ihres Einflusses auf die elektronische Umgebung des absorbierenden Kerns zu. Bei den hier betrachteten Katalysatoren können Mößbauer-Messungen nur für die Eisenspezies durchgeführt werden, da die anderen in den Katalysatoren vorliegenden Elemente keinen Mößbauer-Effekt aufweisen. Eine Vermessung der Cobalt-Spezies ist zwar prinzipiell durch Emissions-Mößbauerspektroskopie möglich [SGF<sup>+</sup>83], konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des hohen Aufwands bei Anwendung dieser Methode nicht durchgeführt werden.

#### 4.6.1.1 Messaufbau

Es wurden <sup>57</sup>Fe-Mößbauer-Spektren mit einer <sup>57</sup>Co/Rh-Quelle bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aktivität der Quelle betrug etwa  $A = 20 - 30$  mCi. Der Absorber wurde mit einem dreiecksförmigen Geschwindigkeitsprofil in einem Bereich von  $\pm 10$  mm/s bewegt. Die  $\gamma$ -Strahlung wurde in Transmissions-Geometrie mit einem 1024-Kanal Proportionalzähler gemessen. Alle Messungen werden in dieser Arbeit normiert auf  $\alpha$ -Eisen dargestellt. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Anpassung von Lorentz-Kurven nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Für die aus FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S präparierten Katalysatoren wurden aufgrund der geringen Signalstärke der mit natürlichem Eisen präparierten Proben Präparationen mit <sup>57</sup>Fe-angereichertem FeTMPPCl von Porphyrin Systems durchgeführt.

#### 4.6.1.2 Auswertung der Spektren

**Unbehandeltes FeTMPPCl** Abb. 4.98 zeigt das Mößbauer-Spektrum des unbehandelten FeTMPPCl-Precursors. Über Mößbauer-Spektren an Eisen-Porphyrinen existiert eine um-

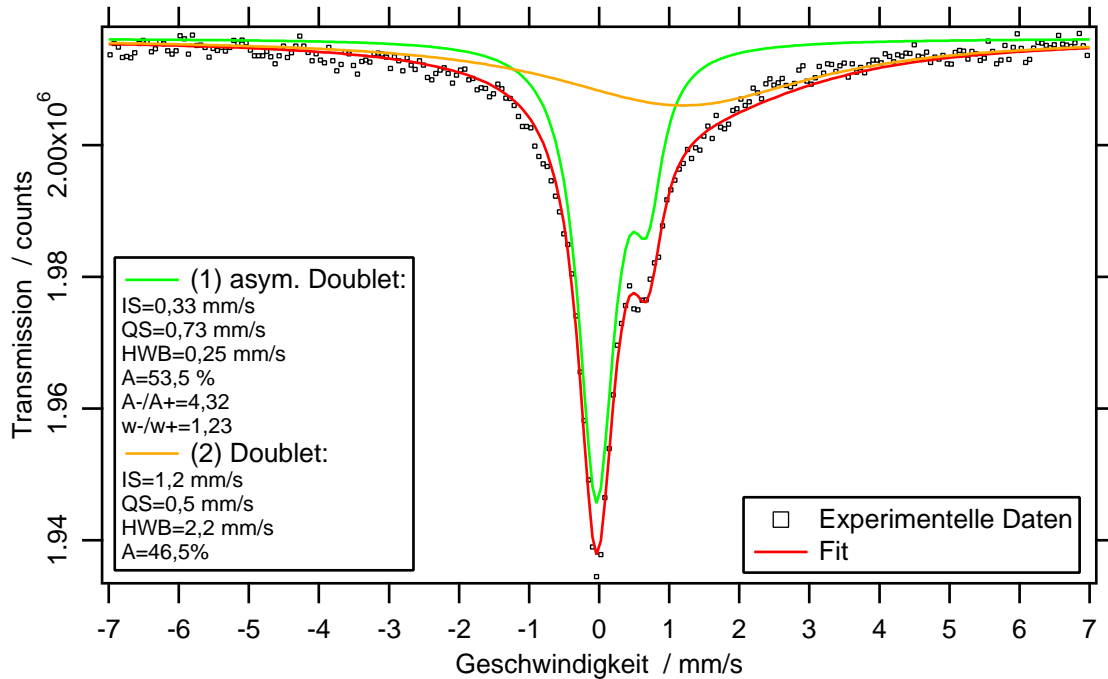
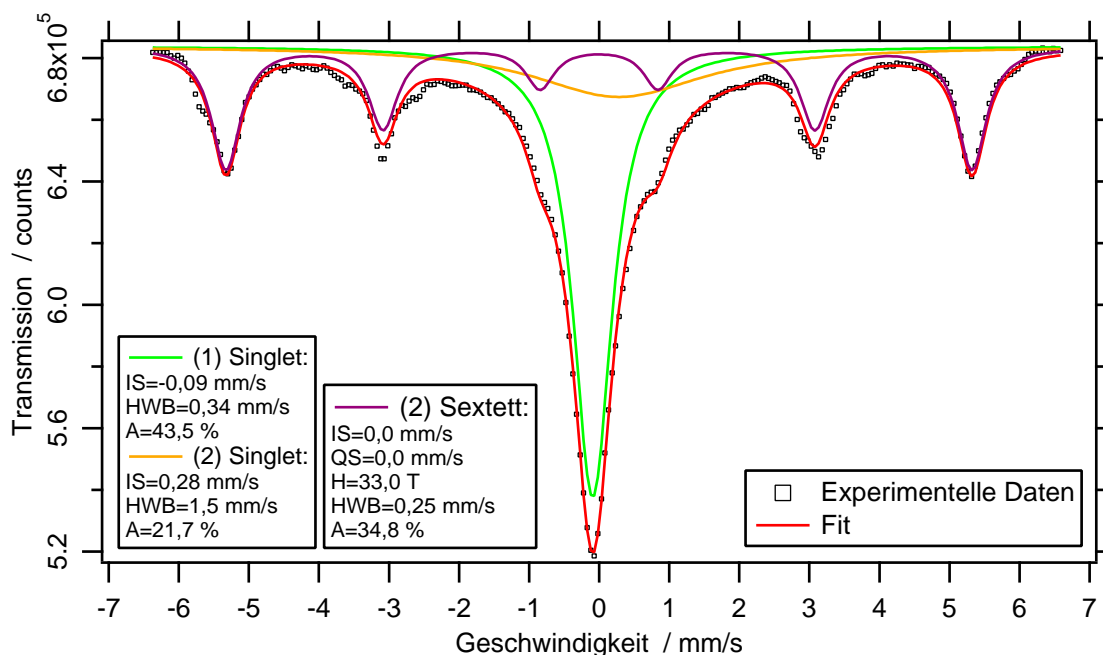


Abbildung 4.98: Mößbauer-Spektrum des FeTMPPCl-Precursors

fangreiche Literatur [DSTW76, Dol79, ST79, ESM67, TSE72a, OS96, DKJ03]. Das Spektrum des FeTMPPCl wird dabei als asymmetrisches breites Doublet identifiziert, das durch Spin-Spin Relaxations-Effekte entsteht [MSE72]. Das Eisen liegt hier als High-Spin  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S=\frac{5}{2}$ ) vor. Um eine gute Anpassung an die experimentellen Daten zu erreichen, ist die Anpassung eines weiteren Doublets erforderlich. Die bei Raumtemperatur gemessene Isomerieverschiebung des asymmetrischen Doublets von  $\delta = 0,33$  mm/s und die Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0,73$  mm/s ist vereinbar mit den bei 4,2 K gemessenen Literaturdaten [TSE72b].

**Mößbauer-Spektren der Katalysatoren** Abb. 4.99 bis 4.105 zeigen die Mößbauer-Spektren der untersuchten Katalysatoren. Die Isomerieverschiebungen aller Komponenten in den aufgenommenen Spektren sind klein (0,23-0,47). Die Eisenspezies können damit als low spin oder high spin-Zustände von  $\text{Fe}^{3+}$  oder als low spin-Zustände von  $\text{Fe}^{2+}$  gedeutet werden [GG71, Güt75]. Auszuschließen ist dagegen die Existenz von  $\text{Fe}^{2+}$ -high spin-Zuständen.

**Ungeätzter Katalysator** Das Spektrum eines ungeätzten FeTMPPCl/ $\text{FeC}_2\text{O}_4$ -Katalysators ist in Abb. 4.99 dargestellt. Durch EXAFS-Messungen konnte in dieser Probe metallisches Eisen nachgewiesen werden. Zusätzlich zeigte sich ein weiterer Peak, der auf Fe – N-Abstände zurückgeführt wurde. Die Parameter des Sextetts erlauben eine eindeutige Zuweisung zu metallischem Eisen, so dass die Mößbauer-Messungen das Vorliegen

Abbildung 4.99: Mößbauer-Spektrum FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

dieser Spezies bestätigen. Die Isomerieverschiebung des Singlets entspricht der von 6-fach an Stickstoff koordiniertem low spin-Fe<sup>2+</sup> in Komplexverbindungen [MBCM68, ISn68]. In [SSS<sup>+</sup>03] wurde eine vergleichbare Komponente hingegen superparamagnetischen metallischen Eisenpartikeln zugewiesen. Aufgrund des Vergleichs mit EXAFS-Messungen erscheint hier aber eine 6-fach an Stickstoff koordinierte Komponente wahrscheinlicher.

Eine Komponente mit einer dem Porphyrin-Precursor ähnlichen elektronischen Umgebung tritt in diesen Spektren nicht auf. Andere Autoren leiteten aus vergleichbaren Ergebnissen die vollständige Zerstörung der Fe–N-Bindungen des Chelats ab [SGF<sup>+</sup>83]. Von den Autoren wurden durch Emissions-Mößbauerspektroskopie an einem ungeätzten Katalysator, hergestellt durch thermische Behandlung von CoTMPP bei 850 °C, im wesentlichen Cobaltoxide nachgewiesen. Die Autoren gingen daher von einer Beteiligung dieser Phasen an der katalytischen Aktivität des Materials aus. Die nachfolgend dargestellten Mößbauer-Messungen an geätzten Katalysatoren zeigen aber in Übereinstimmung mit den EXAFS-Messungen, dass durch die Säureätzung diese Phasen herausgelöst werden. Die katalytische Aktivität nimmt dabei zu (vgl. Kap. 3.2.4). In ungeätzten Katalysatoren dominieren demnach katalytisch inaktive Komponenten das gemessene Signal und überdecken die aktive Komponente. Durch die Mößbauer-Messungen bestätigt sich damit die durch andere Messungen (XRD, EXAFS) gewonnene Erkenntnis, dass es sich bei den in ungeätzten Katalysatoren dominant auftretenden anorganischen Phasen um inaktive Produkte des vorangegangenen Pyrolyseprozesses handelt.

**Bei Raumtemperatur geätzte Katalysatoren** Die Abbildungen 4.100 und 4.101 zeigen die Mößbauer-Spektren von Katalysatoren, die nach der Pyrolyse einer Säurebehandlung bei Raumtemperatur unterzogen wurden.

In einem einzelnen nach Standardverfahren präparierten und geätzten CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysator, dargestellt in Abb. 4.100, wurden durch XRD- und EXAFS-Messungen Eisencarbide nachgewiesen (vgl. S. 45). Die Tatsache, dass diese Phasen in diesem Katalysator vorliegen, während nach dem angewendeten Präparationsverfahren üblicherweise Eisen nur in molekularen Strukturen nachgewiesen werden kann, wurde auf den komplexen Pyrolyseprozess zurückgeführt, der keine vollständige Reproduzierbarkeit zulässt. Da der Katalysator eine vergleichbare katalytische Aktivität aufweist, wie die Katalysatoren bei deren Präparation kein Carbide gebildet wurde, ist jedoch anzunehmen, dass die Ausbildung der katalytischen Zentren nicht beeinflusst wurde. Das Mößbauer-Spektrum unterscheidet sich aber erheblich von den nachfolgend abgebildeten Proben, in denen keine kristallinen Phasen nachgewiesen werden konnten. Das Sextett ist auf Eisencarbid zurückzuführen. Da die Eisenatome des Eisencarbids in zwei verschiedenen Positionen vorliegen, werden üblicherweise gemittelte Hyperfeinstruktur-Parameter angegeben [AAG98]. Zusätzlich tritt ein weiteres Doublet auf, dessen Parameter ebenfalls nicht mit einer Struktur der nachfolgenden Spektren übereinstimmen. Es ist offensichtlich, dass in diesem Fall das Spektrum von inaktiven Komponenten dominiert wird und Beiträge der Eisenatome des katalytischen Zentrums vollständig verdeckt werden.

Abb. 4.101 zeigt das Mößbauer-Spektrum eines bei Raumtemperatur geätzten CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S-Katalysators, in dem, wie unter diesen Präparationsbedingungen üblich, durch EXAFS-Messungen ausschließlich ein dominanter auf Fe–N-Bindungen zurückgeführter Abstand nachgewiesen wurde. Dennoch besteht eine deutliche Abweichung zu den Mößbauer-Spektren der bei Siedetemperatur geätzten Proben (s. u.). Aus XRD-Messungen ist bekannt, dass bei hohen Ätztemperaturen generell eine bessere Entfernung der katalytisch inaktiven Phasen stattfindet. Weiterhin zeigt das zuvor diskutierte Mößbauer-Spektrum, dass katalytisch inaktive Komponenten zu einer Überdeckung der Signale des aktiven Zentrums führen können. Es ist daher davon auszugehen, dass durch Ätzung bei Raumtemperatur eine für die Auswertung der Mößbauer-Spektren unzureichende Entfernung der inaktiven Phasen stattfindet. Für die weitere Diskussion sind daher vor allem die bei Siedetemperatur geätzten Katalysatoren von Interesse.

**Bei Siedetemperatur geätzte Katalysatoren** Die Abbildungen 4.101 bis 4.105 zeigen die Mößbauer-Messungen der bei Siedetemperatur geätzten Katalysatoren. Es ist erkennbar, dass die experimentellen Daten der Katalysatoren trotz unterschiedlicher Vorläufersubstanzen



sehr ähnlich sind. In allen Spektren lassen sich die Parameter eines dominanten Doublets mit einer Isomerieverschiebung um 0,33 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung zwischen 0,85 und 1,09 mm/s eindeutig ermitteln. Zusätzlich sind jeweils mindestens zwei weitere Doublets erforderlich, um eine befriedigende Anpassung an die experimentellen Daten zu erreichen. Der Verlauf der experimentellen Spektren lässt jedoch keine zweifelsfreie mathematische Bestimmung ihrer Parameter zu. Die in den Abbildungen gezeigten Anpassungen an die Verläufe der experimentellen Spektren haben deshalb nur vorläufigen Charakter. Nur umfassende temperaturabhängige Messungen könnten eine exakte Parameterbestimmung ermöglichen. Deshalb können Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen dieser Doublets auch nur bedingt miteinander verglichen werden. Dennoch zeigen die Mößbauer-Messungen zweifelsfrei, dass in den Katalysatoren Eisen in verschiedenen aber eindeutig definierten elektronischen Umgebungen vorliegt. Die Flächen unter den angepassten Lorentz-Kurven spiegeln annähernd die relativen Anteile dieser Umgebungen wider. Demnach dominiert in keinem der untersuchten Katalysatoren eine einzelne Komponente sondern es liegen stets erhebliche Konzentrationen mehrerer Spezies vor.

Ein Vergleich der Spektren von mit dem Vorläufer FeTMPPCl aber unterschiedlichen Oxalaten präparierten Katalysatoren FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (präpariert mit <sup>57</sup>Fe) und FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S zeigt eine hohe Ähnlichkeit. Die Parameter von Doublet (1) mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta \simeq 0,3$  mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q \simeq 0,9$  mm/s sind vergleichbar mit der Hauptkomponente, die in ähnlich präparierten Katalysatoren gefunden wurden [SSS<sup>+</sup>03]. Hier wurde FeTMPPCl, imprägniert auf Black Pearls und getempert bei einer Temperatur von 900 °C untersucht. Die genannte Komponente wurde von den Autoren Partikeln aus  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Größe < 10 nm zugewiesen [KBCL66, CLK65]. Allein ausgehend von den Mößbauer-Messungen scheint diese Zuordnung plausibel. Bei einer Gesamtbeurteilung der zur Verfügung stehenden Informationen erscheint das Vorliegen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den eigenen Katalysatoren jedoch eher unwahrscheinlich. Die angewendete Säurebehandlung bei Siedetemperatur unter Ausschluss des Kontakts mit Luftsauerstoff nach der thermischen Behandlung sollte keine Eisenoxide im Katalysatormaterial hinterlassen, insbesondere nicht bei einer geringen Partikelgröße. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass eine Umhüllung mit Graphenschichten eine Resistenz gegen einen Säureangriff bewirken könnte. Weiterhin repräsentiert diese Komponente aber etwa ein Drittel des Gesamt-Eisenanteils der Probe. In den EXAFS-Messungen ist jedoch keine Fe – Fe-Koordinierung einer zweiten Koordinationschale nachweisbar sondern es treten dominant nur Abstände zu leichten Elementen auf, die als Fe – N-Bindungen gedeutet wurden. Auch in den ESR-Messungen lassen sich keine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel nachweisen.

Die Betrachtung der umfangreichen Literatur zu Mößbauerspektren an Eisen in Chelat-

Verbindungen zeigt, dass ein erheblicher Einfluss der Liganden auf die elektronische Umgebung des an Stickstoff koordinierten Eisen-Atoms besteht. Für Eisen in der Chelat-Komplexverbindung Fe(III)-(Phäophytin a)-Cl werden in [HKF<sup>+</sup>90] Mößbauer-Parameter von  $\delta = 0,351$  mm/s und  $\Delta E_Q = 0.893$  mm/s angegeben. Diese stimmen gut mit den Werten von Doublet (1) überein. Phäopytin besitzt eine Porphyrin-Grundstruktur, in der ein high spin-Fe<sup>3+</sup>-Ion 5-fach koordiniert ist. Abweichend von den Eigenschaften des Doublets (1) weist das Doublet des Phäopytins allerdings ein asymmetrisches Doublet auf. Zudem wurde die Messung bei einer Temperatur von  $T = 77$  K durchgeführt. Dennoch spricht die Ähnlichkeit der Parameter dafür, dass es sich bei Komponente (1) um eine katalytisch aktive Fe–N-Struktur handeln könnte.

Abb. 4.104 zeigt den Katalysator FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S nach einer Nachbehandlung durch Temperung bei 750 °C unter Inertgas-Strom. Die Behandlung führte zu einem Massenverlust von etwa 8 %, ohne dass eine Verschlechterung der katalytischen Aktivität eintrat. Das Mößbauer-Spektrum zeigt eine Zunahme des relativen Anteils der Komponente (1) durch die Nachbehandlung. Diese Beobachtung ist mit der Vermutung, dass es sich hierbei um die katalytisch aktive Komponente handelt, gut vereinbar.

Das Mößbauer-Spektrum des Katalysators, präpariert aus CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S (Abb. 4.105), ist den Spektren der Katalysatoren, in denen Eisen zu Beginn der Pyrolyse in Form des Porphyrins vorlag, sehr ähnlich und weist vergleichbare Parameter des Doublets (1) auf. Aus den EXAFS-Messungen wurde geschlossen, dass Eisen auch bei Zugabe in Form des Oxalats nach der Pyrolyse in Fe–N-Bindungen vorliegt. Die Mößbauer-Messungen bestätigen diese These unter der Annahme, dass Doublet (1) auf eine Koordination des Eisens durch Stickstoff zurückzuführen ist.

**Schlussfolgerungen** Die Mößbauer-Messungen belegen, dass Katalysatoren, um Aussagen über die katalytisch aktive Komponente treffen zu können, in einer anderen Weise präpariert werden müssen als es zur Erzielung hoher Stromdichten erforderlich ist. Mit dieser Beobachtung lässt sich auch erklären, dass trotz vermutlich gleichartiger Zentren keine Ähnlichkeit mit den Mößbauer-Spektren von auf vergleichbare Weise präparierten Katalysatoren anderer Autoren besteht [BLLW92, BWVV<sup>+</sup>02]. Es ist davon auszugehen, dass in diesen Arbeiten katalytisch inaktive Komponenten die Spektren dominieren. Weiterhin zeigt sich, dass über Mößbauer-Messungen Unterschiede in der Zusammensetzung der Katalysatoren detektiert werden, die in EXAFS-Messungen nicht sichtbar sind. Es ist einerseits zu bedenken, dass die Empfindlichkeit der EXAFS-Messungen aufgrund des geringen Metallgehalt der Katalysatoren begrenzt ist. Da die einzelnen durch Mößbauer-Spektren nachgewiesenen Komponenten aber in der gleichen Größenordnung in den Katalysatoren vorliegen, sollte bei einem

Vorliegen anderer Bindungslängen eine Identifizierung durch EXAFS möglich sein. Eine Erklärungsmöglichkeit besteht daher in der Annahme, dass die verschiedenen in Mößbauer-Spektren auftretenden Komponenten vergleichbare Bindungslängen aufweisen. Möglich wäre bspw. das Auftreten von an Stickstoff koordinierten Eisenatomen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen. Eine andere Ursache könnte darin liegen, dass die weiteren Komponenten Variationen in den Bindungslängen zu Eisen aufweisen, die zu einem Verwaschen des entsprechenden EXAFS-Signals führen.

Die Mößbauer-Messungen zeigen, dass Eisen nach der Pyrolyse in einer veränderten elektronischen Umgebung im Vergleich zum Porphyrin-Precursor vorliegt. Diese Beobachtung ist kein Indiz für eine komplette Zerstörung der Fe – N-Struktur durch die thermische Behandlung. Vielmehr ist die auch auf der Basis der EXAFS-Messungen nachgewiesene Veränderung der lokalen Struktur ausreichend, um eine erhebliche Veränderung der Mößbauer-Spektren hervorzurufen.

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass in den Katalysatoren Eisen in verschiedenen definierten elektronischen Umgebungen vorliegt. Zumindest eine der Komponenten konnte mit einem an Stickstoff koordinierten Eisenatom in Verbindung gebracht werden. Um eine Zuordnung aller Komponenten der Spektren zu erreichen, wären aber zusätzlich temperaturabhängige Messungen oder Messungen unter Variation eines angelegtem Magnetfeldes erforderlich.

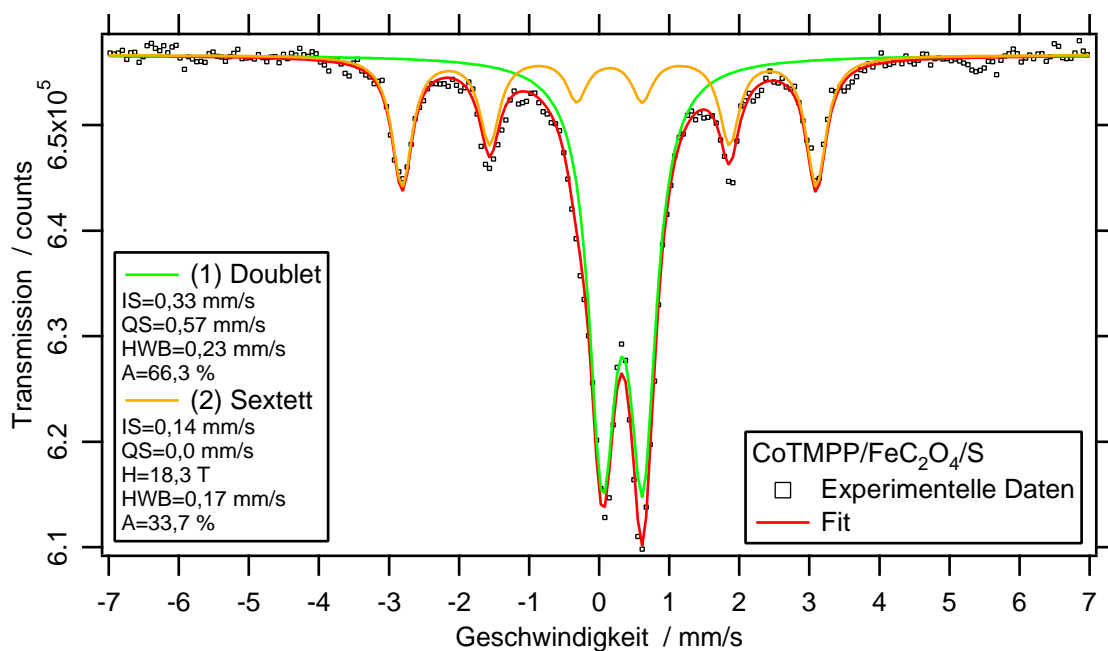


Abbildung 4.100: Mößbauer-Spektrum CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, geätzt bei Raumtemperatur in HCl, Bildung von Carbiden

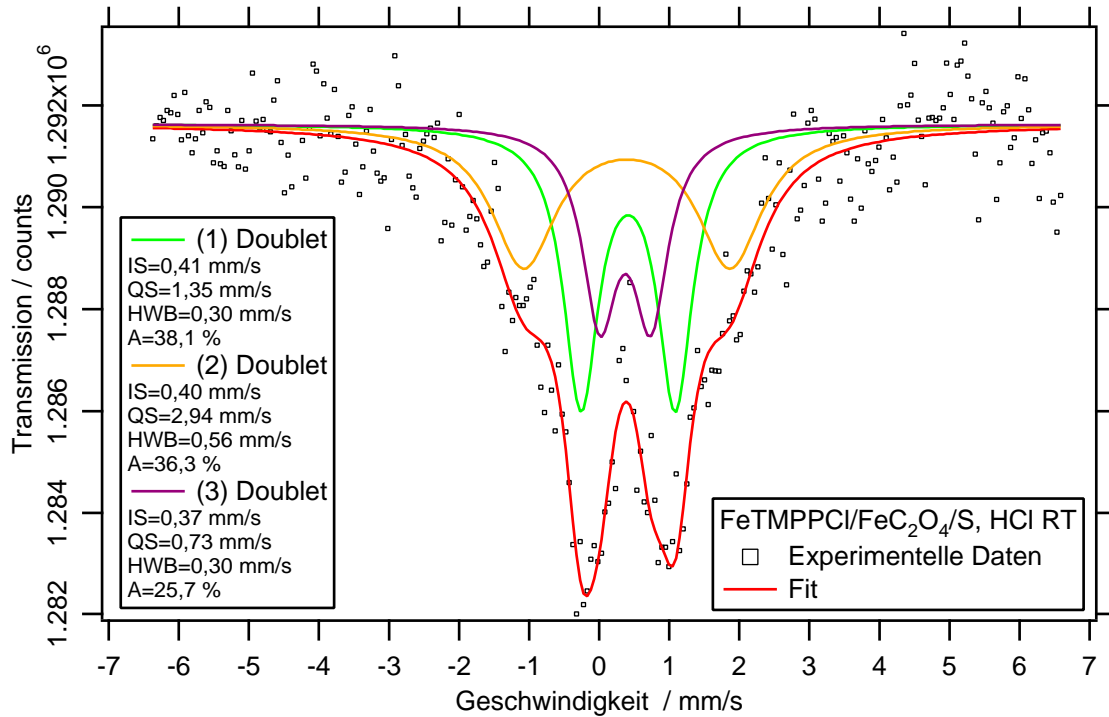


Abbildung 4.101: Mößbauer-Spektrum FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, geätzt bei Raumtemperatur in HCl

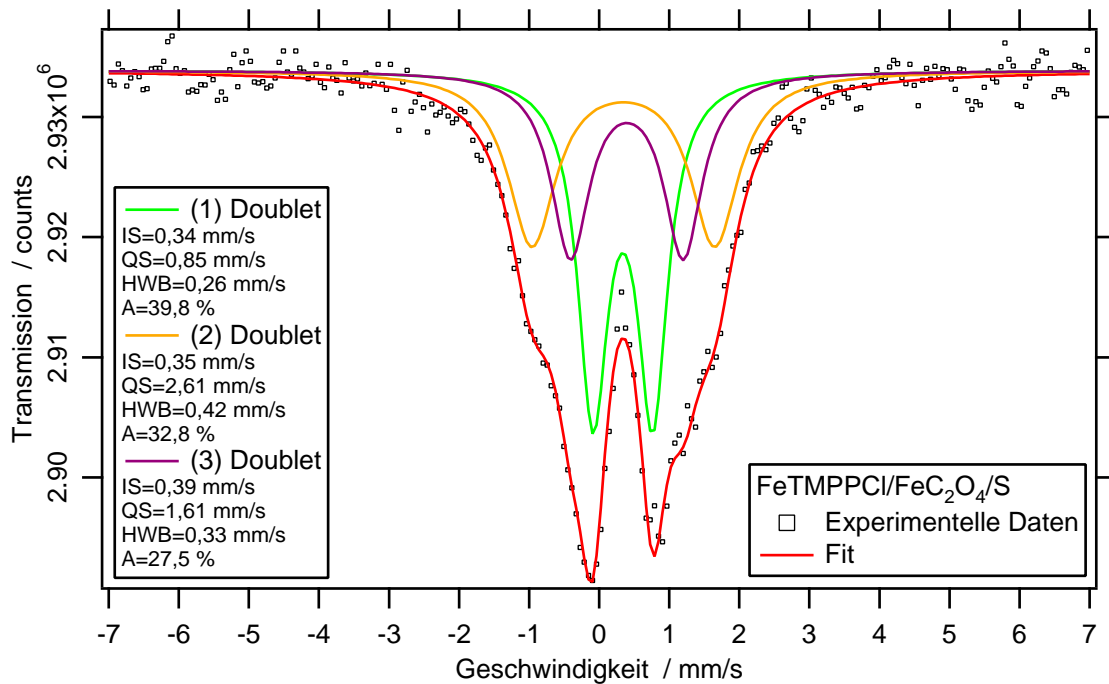


Abbildung 4.102: Mößbauer-Spektrum FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, geätzt bei Siedetemperatur in HCl

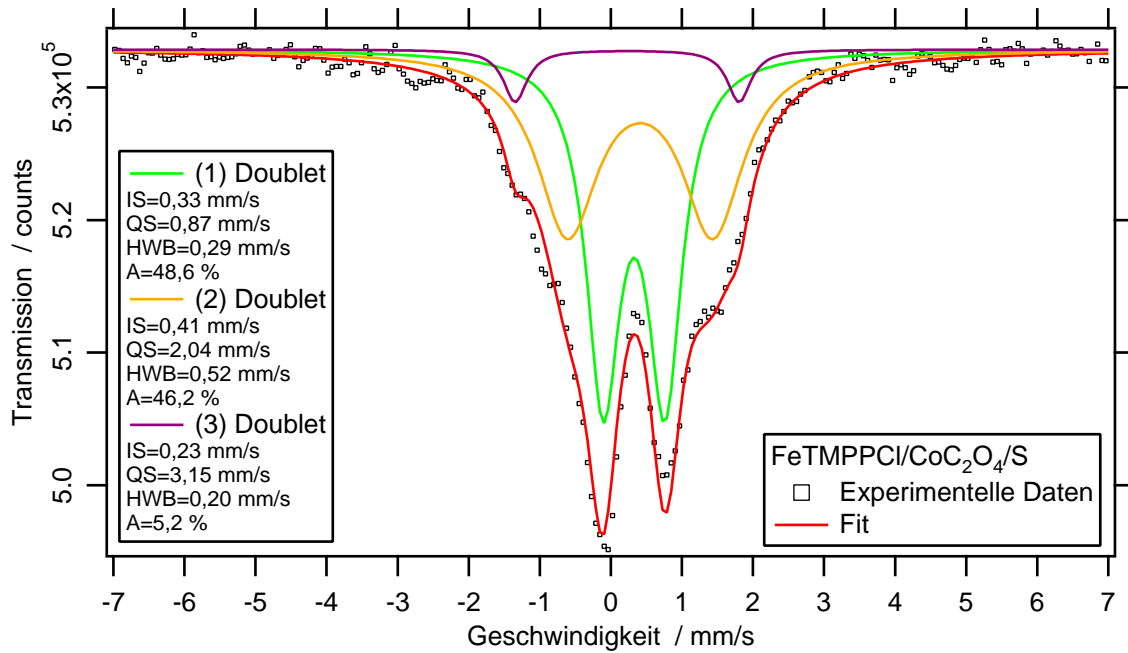


Abbildung 4.103: Mößbauer-Spektrum FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, geätzt bei Siedetemperatur in HCl (präp. mit <sup>57</sup>Fe)

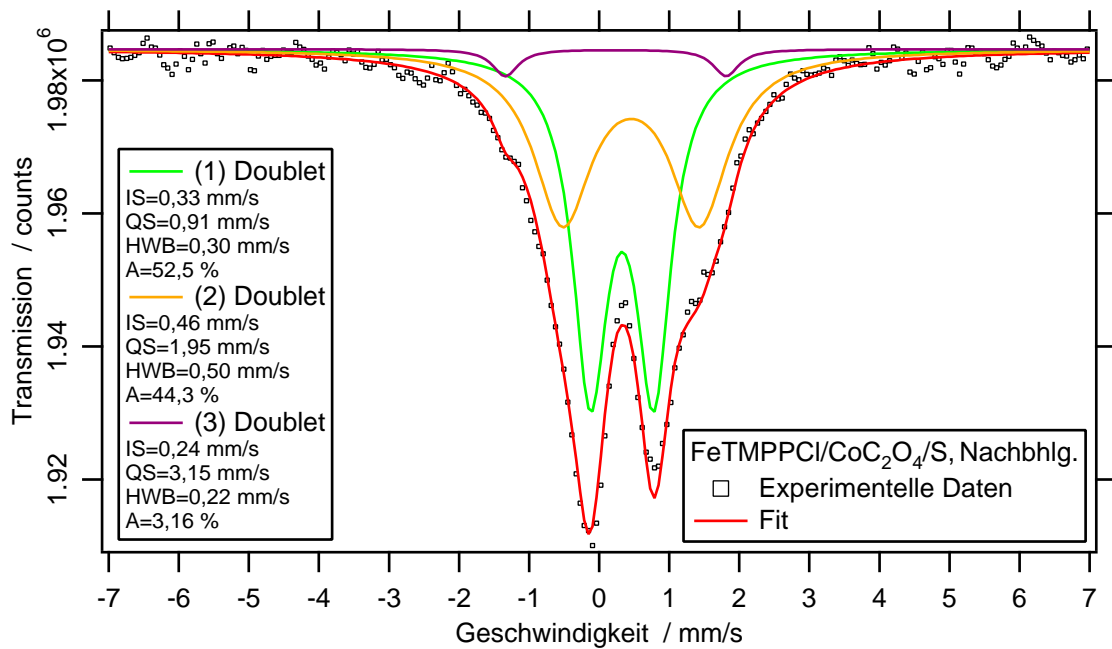


Abbildung 4.104: Mößbauer-Spektrum FeTMPPCl/CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, geätzt bei Siedetemperatur in HCl und nachbehandelt bei 750°C (präp. mit <sup>57</sup>Fe)

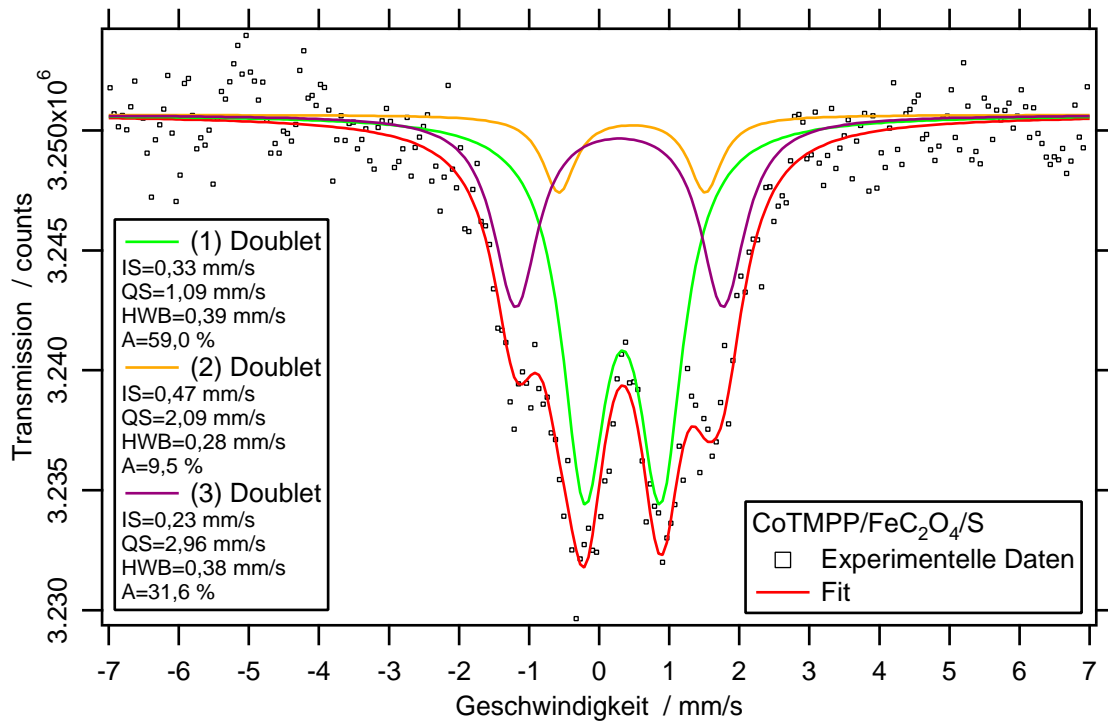


Abbildung 4.105: Mössbauer-Spektrum CoTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, geätzt bei Siedetemperatur in HCl

### 4.6.2 Auswertung der ESR-Messungen

Für die Aufnahme von ESR-Pulverspektren wurde ein Bruker Elexsys 580-Spektrometer eingesetzt. Die Mikrowellenfrequenz betrug  $\nu = 9,5$  GHz. Diese Frequenz erlaubt das Induzieren von Übergängen, die im Bereich um  $\Delta E = 10^{-4}$  eV separiert sind. Bei einem freien Elektron wird diese Energieaufspaltung bei einem Magnetfeld von  $B = 340$  mT erreicht. In den nachfolgenden ESR-Spektren wird wie allgemein üblich die erste Ableitung der Absorption dargestellt.

Abbildungen 4.106a und 4.106b zeigen die Spektren der unbehandelten Cobalt- bzw. Eisen-Porphyrine. Literaturdaten zu ESR-Messungen an Cobalt-Porphyrinen [Wal70, Wal74, Lin79, Wal99] und Phthalocyaninen [Ass65a, AK65, Ass65b] zeigen die große Abhängigkeit der ESR-Parameter von dem verwendeten Lösungsmittel und der kristallinen Umgebung (komplexe Bindung von Liganden). Diese Eigenschaft wird auf die Tatsache zurückgeführt, dass sich das ungepaarte Elektron bei der low-spin  $d^7$  Konfiguration des Co(II)-Atoms im  $d_{z^2}$ -Orbital befindet.

Der Paramagnetismus des FeTMPPCl wird von high-spin  $\text{Fe}^{3+}$  verursacht, während in Porphyrin-Komplexen mit 6-facher Koordination low-spin  $\text{Fe}^{3+}$  vorliegt [PBA73, LMW79]. Die ESR-Parameter des gemessenen FeTMPPCl sind ähnlich denen von Fe(III) Mesotetratolylporphyrin-chlorid (Fe(III)TTPCl), gemessen bei tiefen Temperaturen [SMH05].

Abb. 4.107 zeigt die Spektren von nach der thermischen Behandlung nicht oder nur bei Raumtemperatur geätzten Proben, in denen aufgrund von EXAFS-Messungen Anteile von metallischen und oxidischen Phasen identifiziert werden konnten. Ein wesentlicher Unterschied der Elektronenresonanzspektroskopie zu EXAFS- und Mößbauer-Messungen besteht in der fehlenden Elementspezifität, da die Summe der Signale aller paramagnetischen Spezies der Probe erfasst wird. Es ist offensichtlich, dass die paramagnetischen Resonanzen dieser Phasen das Spektrum dominieren, während keine Resonanzen, die auf Fe – N-Bindungen zurückführbar sind, auftreten. Die Resonanzen könnten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [KPG<sup>+</sup>01] oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [SW77] verursacht werden. Ähnliche Beobachtungen macht [VBK81b] an pyrolysierten Co-Phthalocyaninen, geträgert auf Norit BRX. Die Autoren berichten, dass das ESR-Spektrum von einer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Komponente dominiert wird, die als Verunreinigung des Kohlenstoff-Trägers vorliegt. Aufgrund der hohen Sensitivität der ESR-Messungen zeigt sich hier noch deutlicher als bei den EXAFS-Messungen, dass das Vorliegen von katalytisch inaktiven Restprodukten der thermischen Behandlung eine Aussage über das katalytische Zentrum erschwert.

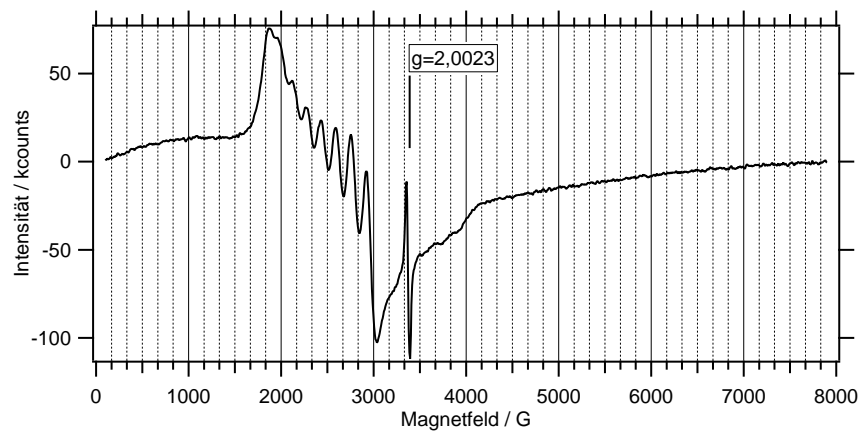
Die Spektren der Katalysatoren, in denen im EXAFS ausschließlich ein dominanter Abstand auftritt, der auf Fe – N-Bindungen zurückgeführt wurde, unterscheiden sich demgegenüber deutlich (Abb. 4.108). Eine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Komponente ist in keiner der Katalysatoren

nachweisbar. Dies unterstützt die Vermutung, dass das Doublet (1), das in den Mößbauer-Spektren aller Katalysatoren auftritt, nicht auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln zurückzuführen ist (vgl. Kap. 4.6.1.2).

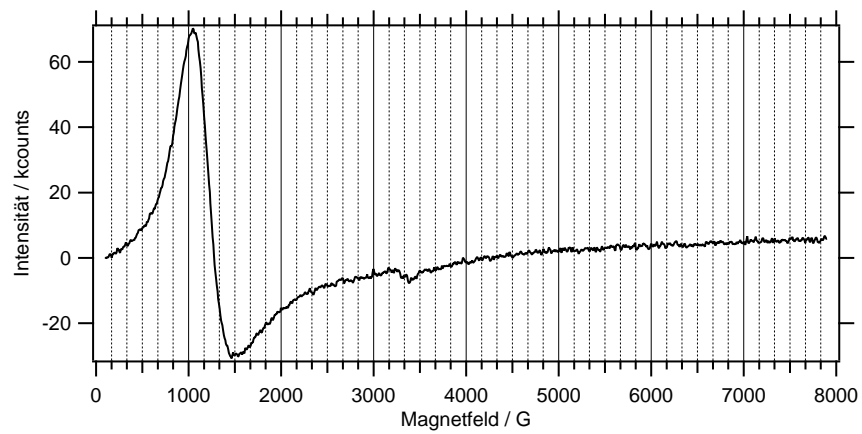
Abb. 4.108a und 4.108b zeigen die Spektren von Katalysatoren präpariert mit CoTMPP unter Zusatz verschiedener Metalloxalate (Eisen- bzw. Zinnoxalat). Die Spektren weisen keine gemeinsamen Resonanzen auf. Es ist aber anzunehmen, dass die Struktur und der Ladungszustand des Zentralatoms der katalytisch aktiven Cobalt-Komponente in beiden Katalysatoren identisch ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die ESR-Spektren trotz der weitgehend vollständigen Entfernung oxidischer und metallischer Phasen immer noch von katalytisch inaktiven Komponenten dominiert werden. Auch das ESR-Spektrum von  $\text{FeTMPPCl}/\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$  (Abb. 4.108c) repräsentiert daher vermutlich keine katalytisch aktive Komponente.

Die ESR-Messungen erweisen sich damit als eher ungeeignet, weitergehende Aussagen über die elektronische Struktur des katalytischen Zentrums zu treffen. Eindeutig zu belegen ist aber die auch durch Mößbauer-Untersuchungen gewonnene Erkenntnis, dass die elektronische Struktur der Zentren von denen der Porphyrin-Precursoren deutlich abweicht. Dies kann mit der aus EXAFS-Messungen gefolgerten fehlenden Fernordnung durch den Verlust des aromatischen Ringes begründet werden.





(a) 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin-Co(II) (CoTMPP)



(b) 5,10,15,20-Tetrakis-(4-methoxy-phenyl)-porphyrin-Fe(III) chlorid

Abbildung 4.106: ESR-Spektren der Porphyrin-Precursoren

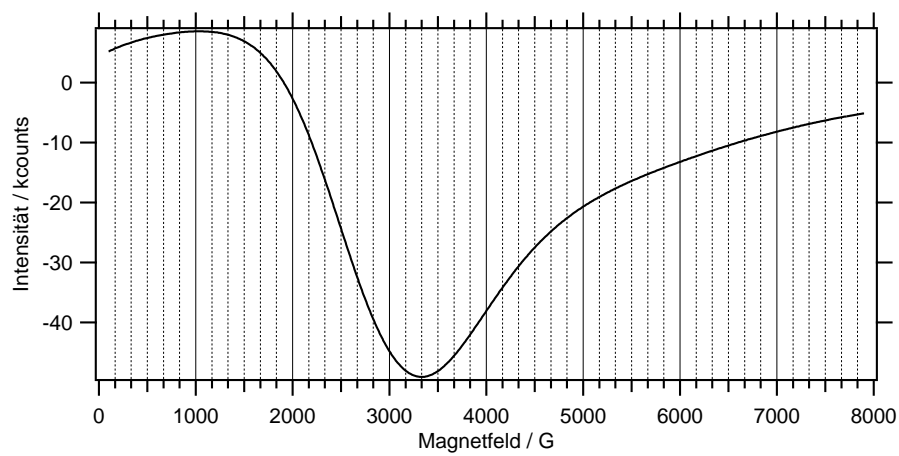
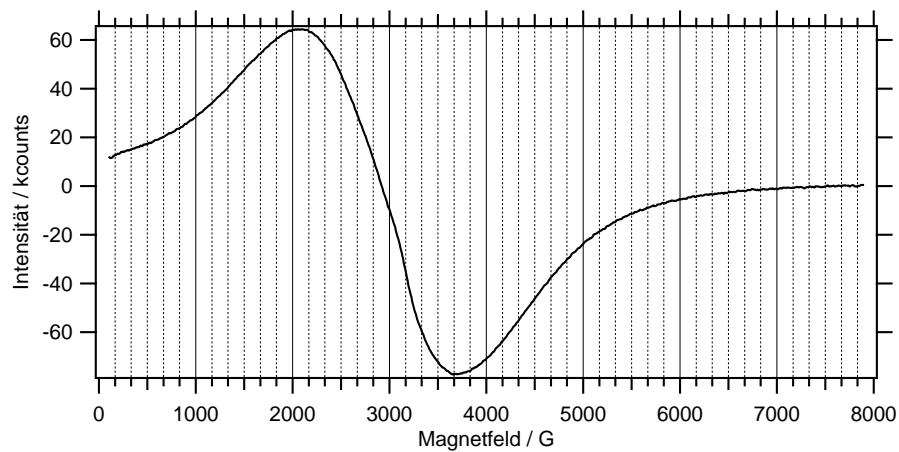
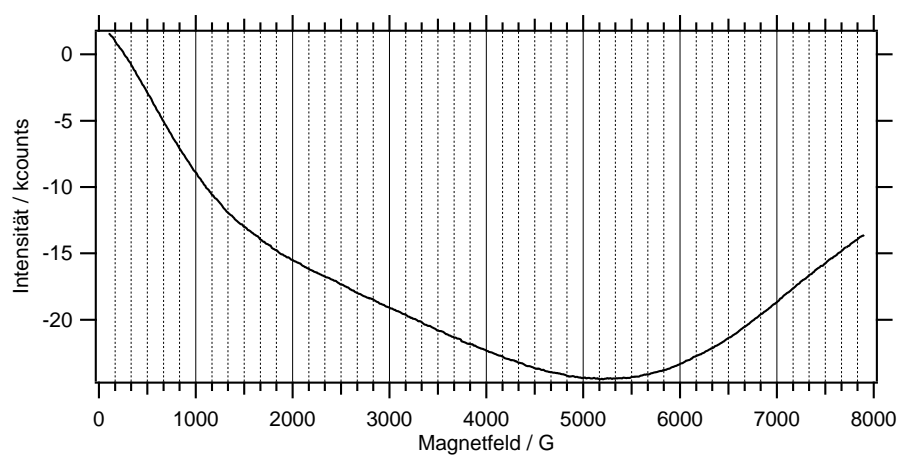
(a) CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, ungeätzt(b) CoTMPP/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, geätzt bei Raumtemperatur(c) FeTMPPCl/FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/S, ungeätzt

Abbildung 4.107: ESR-Spektren der Katalysatoren, geätzt bei RT und ungeätzt

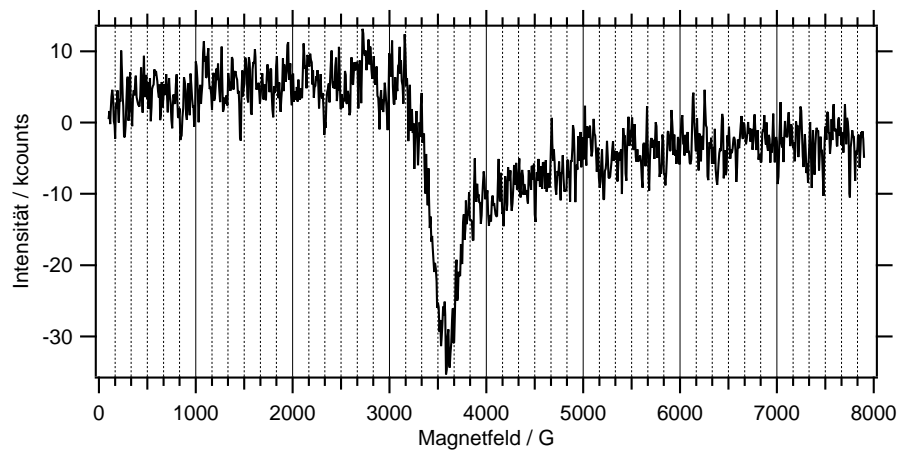
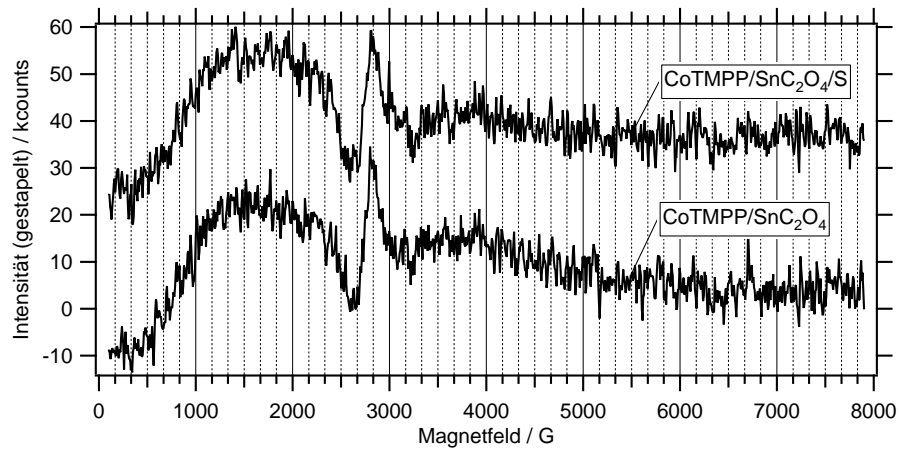
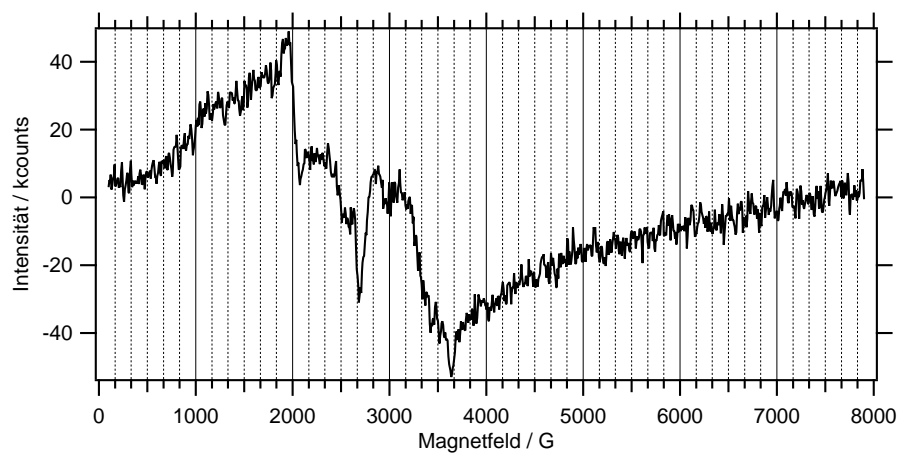
(a) CoTMPP/ $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$ , geätzt bei Siedetemperatur(b) CoTMPP/ $\text{SnC}_2\text{O}_4$  bzw. CoTMPP/ $\text{SnC}_2\text{O}_4/\text{S}$ (c) FeTMPPCl/ $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{S}$ 

Abbildung 4.108: ESR-Spektren der Katalysatoren frei von Fremdphasen gemäß EXAFS-Untersuchungen