

Die strukturelle Einbindung des Eisens in pyrolysierten
Eisenporphyrin-Elektrokatalysatoren -
eine ^{57}Fe mößbauerspektroskopische Studie

vorgelegt von
Dipl. Ing. Phys. Tech. (FH) Ulrike I. Kramm
Berlin, 20. März 2009

von der Fakultät VI – Planen, Bauen, Umwelt
der technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Heinrich

Berichter: Prof. Dr. G. Franz

Berichterin: Prof. Dr. I. Abs-Wurmbach

Berichter: Dr. habil. S. Fiechter (PD)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. Juni 2009

Berlin 2009

D83

„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.“

Galileo Galilei

für Sven

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse aus strukturellen und chemischen Analysen sowie elektrochemischen Untersuchungen zur Aufklärung eines katalytisch aktiven Zentrums in einer Elektrokatalysatorklasse vorgestellt, die auf pyrolysiertem Eisenporphyrin basiert. Diese Katalysatoren sollen zukünftig anstelle des teuren Platins für die kathodische Sauerstoffreduktion in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-BZ) eingesetzt werden.

Ausgehend von zwei unterschiedlichen Präparationsstrategien (Imprägnierungsmethode und Porphyrin-Oxalat-Methode (POM)) wurden die Katalysatoren strukturell und chemisch mittels ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie, Photoelektronenspektroskopie (XPS), Elementanalyse, X-Band EPR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert. Um die bei der Pyrolyse auftretenden strukturellen Änderungen des Porphyrins in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur zu lokalisieren, wurde die Pyrolyse der Ausgangssubstanzen mittels Thermogravimetrie, gekoppelt mit Massenspektroskopie (TG-MS), und teilweise Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie untersucht.

Bei den Imprägnierungskatalysatoren wurde auf der Grundlage von XPS- und Mößbauermessungen mit steigender Temperatur eine Zunahme der Elektronendichte an dem Eisen beobachtet, das mesomeren FeN_4 -Strukturen zugeordnet ist. Die steigende Elektronendichte kann mit einer zunehmenden katalytischen Aktivität korreliert werden. In der diesem Eisen zuzuordnenden FeN_4 -Struktur ist ein zweiwertiges Eisenion planar und gleichwertig zu vier Stickstoffatomen gebunden. Als Ursache der Aktivitätssteigerung wird eine Verringerung der Bindungsabstände zwischen dem Eisen und den umgebenden Stickstoffatomen bzw. eine bessere elektronische Rückbindung des Eisens in die stickstoffhaltige Kohlenstoffstruktur diskutiert.

Die POM wurde zur Herstellung poröser, hochaktiver Katalysatoren genutzt. Bei der Untersuchung des Pyrolyseprozesses wurde mittels TG-MS- und Hochtemperatur-XRD-Messungen nachgewiesen, dass eine Cementit- (Fe_3C)-Bildung oder eine damit verbundene Graphitisierung des Kohlenstoffs eine Zersetzung der aktiven FeN_4 -Zentren fördert. Eine solche Zersetzung kann durch Zugabe von Schwefel zur POM-Ausgangsmischung verhindert werden, da anstelle des Fe_3C nun Troilit gebildet wird. Aufgrund der guten Säurelöslichkeit kann diese inaktive Sekundärphase in einem nachfolgenden Ätzschritt vollständig aus dem Pyrolyseprodukt herausgelöst werden. Durch die Schwefelzugabe wird somit die Herstellung poröser, hochaktiver POM-Katalysatoren ermöglicht, mit einer homogenen Verteilung katalytischer Zentren in einer in-situ gebildeten Kohlenstoffmatrix.

Durch unterschiedliche Nachbehandlungen solcher schwefelhaltigen POM-Katalysatoren wurde die elektrochemische Aktivität gezielt beeinflusst. Es wurden die damit verbundenen strukturellen Änderungen der Materialien mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Dadurch konnte erstmals eine direkte Korrelation zwischen der Konzentration eines FeN_4 -Zentrums und der kinetischen Stromdichte bei der Sauerstoffreduktion nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der pyrolysetemperaturabhängigen Untersuchungen werden durch diese Resultate bestätigt. Dementsprechend wird als katalytisch aktives Zentrum eine mesomere, planare FeN_4 -Struktur mit zweiwertigem Eisen im Low-Spin-Zustand postuliert, der die Mößbauerparameter $\delta_{\text{iso}} = 0.3 \text{ mm/s}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 0.7 \text{ bis } 1.1 \text{ mm/s}$ zugeordnet sind. Zudem weisen in Ammoniak nachbehandelte POM-Katalysatoren die höchste Elektronentransferrate und Zentrensdichte (der untersuchten Materialien) auf. Mittels Mößbauerspektroskopie wurde für diese Proben außerdem eine Erhöhung der Quadrupolaufspaltung des aktiven FeN_4 -Zentrums gegenüber den nicht in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren beobachtet. Eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung ist für die vorliegende Elektronenkonfiguration dieser FeN_4 -Struktur mit einer Abnahme des elektrischen Feldgradienten verbunden. Auch die Ergebnisse bezüglich der Imprägnierungskatalysatoren deuten auf einen Zusammenhang zwischen der Quadrupolaufspaltung und der katalytischen Aktivität hin, dies wird in der vorliegenden Arbeit an zentraler Stelle diskutiert.

Durch mößbauerspektroskopische Analysen der Katalysatoren vor und nach elektrochemischen Langzeitmessungen konnten keine signifikanten Änderungen der als katalytisch aktiv postulierten Struktur nachgewiesen werden. Obwohl so erstmals eine ausreichende Langzeitstabilität auf Porphyrin basierender Katalysatoren demonstriert wurde, sind die bisher erzielten Elektronentransferraten und Zentrensdichten noch zu gering, um die Materialien in einer Brennstoffzelle wirtschaftlich sinnvoll einsetzen zu können.

Die in dieser Arbeit dargelegten Erkenntnisse zur Struktur und chemischen Zusammensetzung des Katalysators und deren Einfluss auf die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion können als Grundlage angesehen werden, die Aktivität und Selektivität dieser Elektrokatalysatoren in Zukunft bis zur Anwendungsreife zu steigern.

Abstract

In this thesis conclusions of structural and chemical analyses combined with electrochemical examinations were made to elucidate the nature of catalytically active centers in a catalyst class based on pyrolysed iron porphyrins. In the future these catalysts are supposed to be used for the cathodic oxygen reduction reaction (ORR) in Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel-Cells (PEM-FC), replacing the expensive platinum.

Catalysts based on two different preparation strategies (Impregnation Technique and Porphyrin-Oxalat-Method (POM)) were structurally and chemically characterized via ^{57}Fe Mößbauer spectroscopy, X-ray-induced photoelectron spectroscopy (XPS), elemental analysis, X-band electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). In order to investigate the porphyrin's structural changes with respect to pyrolysis temperature the precursors were analyzed by thermogravimetry coupled with mass spectroscopy (TG-MS) and partially by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD).

On the basis of XPS and Mößbauer measurements of the impregnation catalysts it was observed that with rising temperature an increasing electron density in such iron modifications was noticeable that are related to mesomeric FeN_4 -centers. In these FeN_4 -centers a bivalent iron is planar and equally linked to four nitrogen atoms. As the increasing electron density equals an increasing catalytic activity, a decreasing bond distance between the iron and the surrounding nitrogen atoms and an electronically improved back-bonding of the iron into the nitrogen-contained carbon matrix, respectively, both are discussed as reasons of the heightened activity.

The POM was used for the preparation of porous, highly active catalysts. In the investigation of the pyrolysis process it was proven via TG-MS and HT-XRD measurements that an iron carbide (Fe_xC) formation or the related graphitization of carbon assist the decomposition of FeN_4 -centers. Such decomposition can be avoided by the addition of sulfur to the original POM-precursor since iron monosulfide (FeS ; Troilit) is formed instead of Fe_xC . In a successive etching step this inactive secondary phase can be removed completely from the pyrolysis product due to its good acid solubility. Thus, with the addition of sulphur, the POM allows the preparation of an in-situ formed carbon-matrix with a large number of catalytic centres that are distributed homogeneously within the catalyst material.

Caused by different subsequent treatments of the sulfur-containing POM-catalyst, changes in the structural and catalytic activity towards the ORR are induced. Such changes were investigated via Mößbauer spectroscopy and rotating ring-disc electrode (RRDE) experiments, respectively.

Thereby, a direct correlation between the concentration of one of the FeN_4 -centers and the kinetic current density in oxygen reduction was proven, for the first time. The results of the pyrolysis-temperature-dependent investigations were verified with these results. A mesomeric, planar FeN_4 -center with bivalent iron in the low-spin-state is postulated as catalytically active center with the assigned Mößbauer parameters $\delta_{\text{iso}} = 0.3 \text{ mm/s}$ and $\Delta E_Q = 0.7 - 1.1 \text{ mm/s}$. Furthermore, if the POM catalysts are heat-treated subsequently in ammonia, highest turn-over frequencies and site densities of all investigated materials are obtained. Besides, the Mößbauer spectroscopy showed an increased quadrupole splitting of this center compared to that of catalysts without ammonia-treatment. Caused by the electron configuration of this FeN_4 -center an increased quadrupole splitting is induced by a decreased electric field gradient. Also the results obtained for the impregnation catalysts point to a relationship between the quadrupole splitting and the catalytic activity. This is part of a central discussion in this work.

Mößbauer spectroscopic analyses of the catalysts before and after electrochemical long-term stability tests revealed no significant changes of the center postulated as catalytically active. Even though this was the first time to demonstrate a sufficient long-term stability in porphyrin-based catalysts, the so far reached turn-over frequencies and site densities are still too low for an economically reasonable application of these materials in fuel cells.

The findings argued in this work concerning the structural and chemical composition of catalysts and their influence on the ORR can be considered as basis for enhancing activity and selectivity of these electrocatalysts to a stage of implementation in near future.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit hätte ohne die fachliche wie auch persönliche Unterstützung zahlreicher Personen in dieser Form nicht angefertigt werden können. Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle

- ❖ Prof. G. Franz für die Unterstützung meines Promotionsvorhabens, die Betreuung von Seiten des Fachbereichs und die Erstellung des Gutachtens.
- ❖ Prof. Irmgard Abs-Wurmbach für die Betreuung der Dissertation, das Zweitgutachten und insbesondere für ihren fachlichen Rat die Mößbauerspektroskopie betreffend. Des Weiteren für die vielen Stunden, in denen sie mit mir in den vergangenen drei Jahren verschiedene Ergebnisse diskutiert hat sowie für die verschiedenen Tipps und Verbesserungsvorschläge für die Dissertation.
- ❖ Dr. habil. Sebastian Fiechter für dieses spannende Dissertationsthema, das Drittgutachten, viele fachliche Ratschläge, den Freiraum, den er mir bei der Bearbeitung des Dissertationsthemas lies sowie für seine Korrektur- und Verbesserungsvorschläge. Insbesondere möchte ich mich noch mal für die Unterstützung meines Promotionsvorhabens bedanken, seine Unterstützung hat es erleichtert, die bürokratischen Hürden auf dem Weg vom Fachhochschulabsolventen bis zur Promotion zu nehmen.
- ❖ Dr. Peter Bogdanoff für die ausgiebigen Diskussionen der Ergebnisse und für die Hilfe beim Basteln einer temperierbaren Langzeitmesszelle wie auch für zahlreiche inhaltliche und stilistische Verbesserungsvorschläge für die Dissertationsschrift.
- ❖ Dr. Iris Herrmann und Dr. Gerald Zehl für inhaltliche, strukturelle und stilistische Verbesserungsvorschläge sowie für den Hinweis, dass überleitende Sätze das Lesen der Arbeit erleichtern würden.
- ❖ Iris Dorbandt für ihre Unterstützung und Ratschläge hinsichtlich aller erdenklichen Laborfragen und ihre uneingeschränkte Hilfsbereitschaft.
- ❖ Nona Herbig, Verena Kobitzsch und Bettina Neuschulz für die Durchführung der XRD-Messungen.
- ❖ allen jetzigen und ehemaligen Arbeitskollegen für das angenehme Arbeitsklima.
- ❖ Dr. Klaus Lips, Dr. Alexander Schnegg, Jan Behrends, Marc Gluba, Felice Friedrich und Jasmin Hoffstetter für die Einführung in die EPR-Spektroskopie, die Betreuung während der Messzeiten und die Diskussion der Ergebnisse.
- ❖ Dr. Ivo Zizak für die Betreuung der Hochtemperatur-XRD-Messungen an der KMC2-Beamline bei BESSY II sowie für die Kalibrierung der Messungen und Transformation der Daten in ein IGOR-kompatibles Format.
- ❖ Dr. J. Radnik für die Durchführung der XPS-Messungen sowie sein kritisches Auge auf die Auswertung der XPS-Messungen.
- ❖ Dr. Jörg Rappich für die Möglichkeit Ramanmessungen durchzuführen.
- ❖ Dr. habil. D. Klimm für seine schnelle Einsatzbereitschaft und Unterstützung, sodass ich - trotz Ausfall des eigenen Geräts - an der TG-MS-Apparatur des Instituts für Kristallzüchtung meine Messreihe abschließen konnte.
- ❖ Dr. D. Alber und ihrer Arbeitsgruppe für die NAA-Messungen, sowie Dr. C. Wolf für die Bestimmung der Eisenisotopenzusammensetzung in den angereicherten Proben.
- ❖ Mirjam Guerra, Dagmar und Brian Mock sowie Susann Schmidt für die nützlichen Hinweise hinsichtlich der Kurzzusammenfassung.

- ❖ Maïke Kramm, Malte Meinhardt und Ralf Menzel für sprachliche Korrekturen der Arbeit.
- ❖ vielen Doktoranden des Helmholtz-Zentrums für die schöne Doktorandenzeit.
- ❖ meinen Eltern, Schwiegereltern und vielen Freunden, die mich in meinem Promotionsvorhaben unterstützt haben, obwohl ich sie aufgrund der Arbeit in den letzten drei Jahren vernachlässigt habe.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mann, Sven-Thore Kramm, bedanken, der als persönlicher Coach mein Promotionsvorhaben immer unterstützt und wesentliche Teile der Arbeit Korrektur gelesen hat. Ohne ihn hätte ich dieses Projekt nicht bewältigen können, weil er dafür gesorgt hat, dass ich neben den Messergebnissen das normale Leben und die Liebe nicht aus den Augen verliere, insbesondere wenn ich manchmal aufgrund eines zu ausgeprägten Dickschädels – zum Leid aller – die Notwendigkeit von Denkpausen nicht einsehen wollte.

Gliederung

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Zielsetzung</i>	3
3	<i>Grundlagen zur elektrochemischen Sauerstoffreduktion</i>	5
3.1	Die elektrochemische Sauerstoffreduktion am Beispiel der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ)	5
3.2	Unpyrolysierte N ₄ -Metallomakrozyklen zur Reduktion von Sauerstoff	8
3.2.1	Sauerstoffreduktionsmechanismus an FeN ₄ -Strukturen	10
3.2.2	Zusammenstellung der Parameter, die die katalytische Aktivität des Makrozykluskomplexes signifikant beeinflussen	15
3.3	Katalytische Zentren nach einer Hochtemperaturbehandlung von N ₄ - Chelatstrukturen	16
3.3.1	Vorbetrachtung zur Herstellung der Katalysatoren ausgehend von auf Kohlenstoff geträgerten Makrozyklen	17
3.3.2	Kohlenstoffdominierte Zentren	20
3.3.3	Zentren bestehend aus Eisen und Stickstoff gebunden in einer Kohlenstoffmatrix	22
4	<i>Experimenteller Teil</i>	27
4.1	Katalysatorherstellungsmethoden	27
4.1.1	Imprägnierungsmethode	27
4.1.2	Porphyrin-Oxalat-Methode (POM)	28
4.1.3	Mikroporenmethoden	31
4.2	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	32
4.2.1	Zyklische Voltammetrie (CV)	32
4.2.2	Messungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode (RRDE)	34
4.2.3	Elektrochemische Langzeitmessungen	38
4.3	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	41
4.3.1	Allgemeine Grundlagen	43
4.3.2	Hyperfeinwechselwirkungen	45
4.3.3	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie an N ₄ -Chelatstrukturen	48
4.3.4	Mößbauermessungen von pyrolysierten und/oder kohlenstoffgeträgerten Chelatkomplexen	50

4.4	X-Band EPR-Spektroskopie.....	53
4.5	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	55
4.6	Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA)	57
4.7	Röntgendiffraktometrie (XRD), Hochtemperatur-XRD und Ramanspektroskopie .	58
4.7.1	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	58
4.7.2	Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD)	58
4.7.3	Ramanspektroskopie	59
4.8	Bestimmung der Elementzusammensetzungen der Katalysatoren über Verbrennungs- und Neutronenaktivierungsanalysen	61
4.8.1	Neutronenaktivierungsanalyse (NAA).....	61
4.8.2	Verbrennungsanalyse	62
4.8.3	Umrechnung der massenbezogenen Elementkonzentration auf die atomare Zusammensetzung...	62
4.9	N₂-Gassorptionsmessungen (Bestimmung der BET- und Mikroporenoberflächen). 	63
5	<i>Ergebnisse und Diskussion des Einflusses der Pyrolysetemperatur auf die Struktur der Imprägnierungskatalysatoren</i>	65
5.1	Präparation der auf Kohlenstoff geträgerten, FeTMPPCI basierenden Katalysatoren	65
5.2	Analyse des thermischen Verhaltens von FeTMPPCI in einer Inertgasatmosphäre .	67
5.2.1	Thermogravimetrische Analyse	67
5.2.2	Interpretation der Massenspektrometersignale.....	69
5.3	Elektrochemische Eigenschaften	71
5.4	Physikalische und Chemische Eigenschaften	76
5.4.1	Chemische Zusammensetzung	76
5.4.2	Spezifische Oberfläche	82
5.4.3	Untersuchung der Bindungszustände mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS)	83
5.4.4	Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie	91
5.4.5	X-Band EPR-Spektroskopie.....	94
5.4.6	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	101
5.5	Zusammenfassung.....	116
6	<i>Ergebnisse und Diskussion zur Struktur der über die Porphyrin-Oxalat- Methode hergestellten Katalysatoren</i>	119

6.1	Vergleichende Untersuchung der Katalysatoren mit und ohne Schwefelzugabe zum Porphyrin-Oxalat-Gemisch.....	119
6.1.1	Analyse der Pyrolyseschritte mittels thermogravimetrischer Untersuchungen gekoppelt mit Massenspektroskopie (TG-MS) sowie mit Hochtemperatur-XRD	119
6.1.2	Auswirkungen der Schwefelzugabe auf die katalytischen Eigenschaften der präparierten Katalysatoren	128
6.1.3	Strukturelle Untersuchungen der hergestellten Katalysatoren, Einfluss der Schwefelzugabe zur Ausgangsmischung.....	129
6.1.4	Vergleich der auf FeTMPPCl bzw. H ₂ TMPP basierenden Katalysatoren zu den kobalthaltigen (Co/Fe und Co/Fe/S).....	139
6.2	Behandlung des Katalysators zur Änderung der Zusammensetzung und Variation der katalytischen Aktivität.....	142
6.2.1	Nasschemische Nachbehandlungsverfahren.....	142
6.2.2	Thermische Nachbehandlungsverfahren.....	143
6.2.3	Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der nachbehandelten Fe/Fe/S-Katalysatoren	144
6.2.4	Potenzial der nachbehandelten Katalysatoren für den Einsatz in der Brennstoffzelle	150
6.3	Untersuchung des Einflusses einer Ammoniaknachbehandlung auf die strukturellen und katalytischen Eigenschaften	154
6.3.1	Untersuchung der Ammoniaknachbehandlung eines Fe/Fe/S-Katalysators bei Variation der Behandlungsdauer.....	157
6.3.2	Strukturelle und chemische Zusammensetzung der in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren	159
6.3.3	Diskussion der Ergebnisse zur Ammoniaknachbehandlung	167
6.4	Zusammenfassung – POM-Katalysatoren.....	168
7	<i>Untersuchungen zur Langzeitstabilität</i>	<i>171</i>
7.1	Potenziostatische Langzeitversuche zum Vergleich des Degradationsverhaltens porphyrinbasierender Katalysatoren mit einem 20%-Pt/C-Katalysator von ETEK (eine Woche bei 0.8 V)	173
7.2	Degradationsverhalten des Fe/Fe/S-Katalysators bei unterschiedlichen Potenzialen und während einer Vier-Wochen-Langzeitmessung	182
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Langzeitmessungen.....	188
8	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>189</i>

9	<i>Literaturverzeichnis.....</i>	197
10	<i>Anhang.....</i>	223
11	<i>Selbständigkeitserklärung.....</i>	225

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ). Auf anodischer Seite wird für die Oxidation des Wasserstoffs ein kohlenstoffgeträgerter Platinkatalysator (Pt/C) eingesetzt, kathodisch kann z.B. ein über die Porphyrin-Oxalat-Methode hergestellter Fe/Fe/S-Katalysator eingesetzt werden.	5
Abbildung 3-2: Räumliches Modell des in dieser Arbeit als Ausgangschelatkomplex verwendeten Chloroeisentetramethoxyphenylporphyrins (FeTMPPCI).....	10
Abbildung 3-3: Modelle für singuläre und bimolekulare Zentren zur Reduktion von Sauerstoff. Darstellung der in einem ersten Schritt erfolgten Sauerstoffankopplung an ein einzelnes MeN_4 - oder zwei MeN_4 -Zentren.	11
Abbildung 3-4: Sauerstoffreduktionsmechanismen jeweils abgeleitet vom <i>Side-on</i> -, <i>End-on</i> - und <i>Tanaka-Brücken</i> -Modell. Die N_4 -Chelatebene ist durch zwei Stickstoffatome, die über gestrichelte Linien zum Eisenatom gebunden sind, angedeutet.	12
Abbildung 3-5: Sauerstoffreduktionszyklus der direkten Sauerstoffreduktion am Fe^{2+}N_4 -Modellsystem; die dargestellten, mit römischen Ziffern bezeichneten Zwischenprodukte sind aus den von Anderson und Sidik berechneten Reaktionsschritten abgeleitet (Lit. 4).	14
Abbildung 3-6: Linke Ordinate: Verlauf des Sauerstoffreduktionsstroms (bestimmt für 0.73V in O_2 gesättigter 0.5 M H_2SO_4 , $A_{\text{RDE}} = 0.071 \text{ cm}^2$, Elektrodenbeladung: 0.35 mg/cm ²) in Abhängigkeit des CoTMPP-Anteils für bei 700 °C pyrolysierte CoTMPP/KB600-Ansätze (Heizrate 150 °C/h, $T_{\text{Ende}} = 700 \text{ °C}$, Haltezeit 30min, gesamter Pyrolyseprozess unter N_2). Auf der rechten Achse ist die nach der Pyrolyse erzielte BET-Oberfläche der Proben abzulesen.....	18
Abbildung 3-7: Übersicht der unterschiedlichen Arten der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungstypen. Mit angegeben ist die Zahl der Elektronen, die Stickstoff zum π -System des Kohlenstoffs beiträgt.	20
Abbildung 3-8: Modellstrukturen, der in die Graphenebene eingebetteten FeN_4 -Zentren, a) analog zur Porphyrinstruktur (vgl. Lit. 208), b) mit zwei C_5 - und zwei C_6 -Ringen oder c) mit vier C_6 -Ringen (vgl. Modellzentrum in Lit. 4).	23
Abbildung 3-9: Modellstrukturen der in den Mikroporen geformten FeN_{2+2} -Zentren, a) planares Modell entsprechend der von Charretre und Koautoren (Lit. 35) und b) aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen beider beteiligten Graphenebenen verzerrtes FeN_{2+2} -Zentrum.	24
Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle zur Durchführung der CV- und RRDE-Messungen.	32
Abbildung 4-2: Zyklisches Voltammogramm eines durch 1000°C-Pyrolyse hergestellten ungeätzten Katalysators (ausgehend vom FeTMPPCI/BP) aus der Publikation von Gojković und Koautoren (61).	33
Abbildung 4-3: RDE-Messung eines Fe/Fe/S-Katalysator bei dreifacher Elektrodenbeladung (75 μg). Gekennzeichnet sind die Kurvenbereiche die durch diffusive bzw. kinetische Prozesse dominiert werden.....	35
Abbildung 4-4: a) Koutecky-Levich-Darstellung und b) daraus berechnete kinetische Stromdichte j_{kin} als Funktion des Potentials.	37
Abbildung 4-5: a) Sicht auf die Ringscheibenelektrode und b) schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse.	37

Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Vorder- und Rückseite einer Elektrode für Langzeitmessungen..	39
Abbildung 4-7: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Durchführung der Langzeitmessungen.	39
Abbildung 4-8: Zerfallsschema von Co-57 (nach Lit. 60).....	43
Abbildung 4-9: Isomerieverschiebungen für unterschiedliche Eisenkonfigurationen. Oxidations- und Spinzahlen sind jeweils mit angegeben (nach Greenwood & Gibb, Lit. 69).	46
Abbildung 4-10: Auswirkung einer inhomogenen Ladungsverteilung auf das Kernschema (a) und dessen Erscheinungsform im Mößbauerspektrum (b).....	47
Abbildung 4-11: Aufspaltung der Energiezustände aufgrund des Kern-Zeeman-Effekts (nach Bethge, Lit. 16). In a) ist eine Darstellung des Energieschemas und in b) ein aus der Aufspaltung resultierendes Mößbauer- spektrum gegeben.....	47
Abbildung 4-12: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektrum des asymmetrischen Doublets vom Chloroeisentetramethoxyphenyl- porphyrin (hier geträgert auf KB600), Messung bei RT, mit angegeben ist die Zuordnung der beiden möglichen Übergänge (vgl. Abbildung 4-10).	51
Abbildung 4-13: Aufspaltung der Elektronenspinniveaus eines organischen Moleküls mit zunehmendem äußeren Magnetfeld (MPI-Lecture). Mit dargestellt sind die aus der jeweiligen Aufspaltung resultierenden EPR- Spektren für das X-Band ($f_{\text{EPR}} = 9.5 \text{ GHz}$) und das G-Band ($f_{\text{EPR}} = 180 \text{ GHz}$).	54
Abbildung 4-14: Beispielspektren verschiedener Porphyrinstrukturen mit dreiwertigem Eisen. Abhängig von der Stärke des Ligandenfeldes bildet sich ein Low-Spin-Komplex (a, Lit. 14), ein Mid-Spin-Komplex (b, Lit. 108) oder ein High-Spin-Komplex (c, Lit. 27) aus. Mit eingezeichnet sind die jeweiligen Lagen der Signal- beiträge für High-, Mid- und Low-Spin-Komplex.	54
Abbildung 4-15: a) XPS-N1s-Spektren vom H ₂ TPP und vom FeTPPCL (aus dem Forschungsbericht DOE/MC/ 26029-5271 (Fig. 9, S. 91, Lit.181) und b) die dazugehörigen Strukturbilder beider Porphyrine.....	56
Abbildung 4-16: Aufbau zur Durchführung der Hochtemperatur-XRD-Messungen, die an der Beamline KMC-2 vom BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Campus Wilhelm Conrad Röntgen) vorgenommen wurden.	59
Abbildung 4-17: Ramanspektrum des bei 750 °C pyrolysierten FeTMPPCLs und Zuordnung der Schwingungs- anteile zu den charakteristischen Ramanbanden.	60
Abbildung 5-1: a) Eisengehalte und b) kinetische Stromdichten (gemessen bei 0.75 V) ausgehend von drei gleich präparierten Ansätzen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Geätzte Proben aus dem 1. Ansatz (◇) wurden nach dem ultraschallunterstützten Ätzen noch einer 15-minütigen Siedetemperaturätzung zugeführt.	66
Abbildung 5-2: Im Stickstoffgasstrom aufgenommene thermogravimetrische Kurve des FeTMPPCL zur Bestimmung der Zersetzungstufen (Heizrate 10 K/min).	67
Abbildung 5-3: Thermogravimetrische Kurven von FeTMPPCL, CoTMPP und H ₂ TMPP als Funktion der Temperatur. Die Messungen wurden alle im N ₂ -Strom mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.	68
Abbildung 5-4: Thermogravimetrische Kurve des FeTMPPCLs. Auf der rechten Ordinate sind bei simultaner Analyse der freigesetzten Gasmoleküle die Ionenströme der Massensignale $m/q = 108$ (—), $m/q = 78$ (—), $m/q = 65$ (—), $m/q = 31$ (—), $m/q = 15$ (—) und der Massensignale $m/q = 35$ (—) und $m/q = 37$ (—) wiedergegeben.	69

Abbildung 5-5: Zyklische Voltammetrie in mit Stickstoff gesättigter 0.5 M H ₂ SO ₄ der Imprägnierungskatalysatoren. Dargestellt sind links die ungeätzten und rechts die geätzten Proben, jeweils nach der Pyrolysetemperatur sortiert.	71
Abbildung 5-6: Kinetische Stromdichte für die geätzten (a) und ungeätzten (b) Katalysatoren, sowie die relative Wasserstoffperoxidentwicklung der geätzten (c) und ungeätzten (d) Proben als Funktion des Potentials U (NHE).	73
Abbildung 5-7: Auftragung der a) kinetischen Stromdichte (♦ ungeätzt, ◇ geätzt) und b) der relativen Wasserstoffperoxidproduktion (▲ ungeätzt, Δ geätzt) für ein Potential von 0.75 V (NHE), vgl. Abbildung 5-6.	74
Abbildung 5-8: Vergleich der Einsatzpotenziale (Onset) zur Sauerstoffreduktion der geätzten (Δ) und ungeätzten (♦) Katalysatoren als Funktion der Pyrolysetemperatur mit Literaturdaten (Gojković, Lit. 62).....	75
Abbildung 5-9: Atomkonzentrationen der Elemente Eisen (a: ●, ○), Stickstoff (b: ▲, Δ), und Kohlenstoff (c: ♦, ◇) in den Imprägnierungskatalysatoren in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für geätzte (—) und für ungeätzte Proben (—).	78
Abbildung 5-10: Vergleich der N/Fe-Verhältnisse der hier diskutierten Katalysatoren mit Literaturdaten, die ebenfalls für FeTMPPCl (Sun, Lit. 183) bzw. FeTPPCL (Ikeda (91) und Faubert (46)) erzielt wurden.	81
Abbildung 5-11: Darstellung der BET-Oberfläche (geätzt: Δ, ungeätzt: ▲) und der DFT-Mikroporenoberfläche (< 22Å) (geätzt: ○, ungeätzt: ●) als Funktion der Pyrolysetemperatur. Mit eingezeichnet sind außerdem die BET-Oberfläche (▲) und die DFT-Mikroporenoberfläche (●) des Kohlenstoffträgers (KB600).	82
Abbildung 5-12: Aus den Cl2p-Spektren ermittelte Anteile der mit E _{Bind} ≈ 198.3 eV gebundenen Rumpfelektronen (denen eine Metall-Chlor-Bindung und wahrscheinlich eine weitere Bindung zugeordnet werden kann) als Funktion der Pyrolysetemperatur (geätzt: □, ungeätzt: ■). Mit einem Doppelpfeil ist die für die Probe KB600-HT800HCl bestimmte Chlorkonzentration gekennzeichnet (siehe Diskussion).	85
Abbildung 5-13: Cl2p-Spektren des kohlenstoffgeträgerten FeTMPP-Chlorids (a), der beiden bei 800 °C pyrolysierten Imprägnierungskatalysatoren (b, d) und des ebenfalls bei 800 °C pyrolysierten und geätzten Kohlenstoffträgers KB600-HT800HCl (c).	85
Abbildung 5-14: Fe2p- und N1s-Spektren der geätzten Imprägnierungskatalysatoren. Die Darstellung wurde so gewählt, dass für alle Proben die Intensitäten der Fe2p- und der N1s-Peaks jeweils miteinander verglichen werden können.	87
Abbildung 5-15: Aus den XPS-Daten ermitteltes N _{MeN} /Fe-Verhältnis (geätzt: Δ, ungeätzt: ▲) bzw. über die Elementanalyse bestimmtes N _{ges} /Fe-Verhältnis (geätzt: □, ungeätzt: ■) jeweils in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.	88
Abbildung 5-16: Aus den RRDE-Daten bestimmte kinetische Stromdichte bei der Sauerstoffreduktion als Funktion der Bindungsenergielage des den mesomeren MeN ₄ -Komplexen zugeordneten N _{Metall} -Peaks für die geätzten (○) und ungeätzten (♦) Katalysatoren.	89
Abbildung 5-17: Röntgendiffraktogramme der Imprägnierungspyrolyseserien (geätzt: —, ungeätzt: —) von auf KB600 geträgertem FeTMPPCL.	91
Abbildung 5-18: Röntgendiffraktogramme des FeTMPPCL (—) und zweier 750°C-Pyrolysefolgeprodukte, von denen die eine Probe ungeätzt (—) und die andere für 15 Minuten bei Siedetemperatur geätzt wurde (—).	92
Abbildung 5-19: Ramanspektren des ungeträgerten FeTMPPCLs, pyrolysiert bei 750 °C vor (a) und nach einem Siedetemperaturätzen in 1M HCl (b), vgl. Abbildung 5-18.	93

Abbildung 5-20: X-Band EPR-Spektren der geätzten Katalysatoren. (a) Auftragung wie gemessen und (b) Auftragung unter Normierung des Rauschens. Gekennzeichnet sind die detektierbaren Fe(III)-Spinzu- stände $S = 5/2$, $S = 3/2$, $S = 1/2$ und die Position der unabgesättigten Kohlenstoffbindungen bei etwa $g = 2$. Dort liegen außerdem Signalbeiträge der Fe(III)-Spinzustände, sodass es teilweise zu einer Überlagerung kommt (siehe z.B: <i>HT700HCl</i>).	96
Abbildung 5-21: X-Band EPR-Spektren der ungeätzten Katalysatoren. (a) Auftragung wie gemessen, (b) Auftra- gung unter Normierung des Rauschens. Gekennzeichnet sind die Positionen möglicher Fe(III)-Spinzu- stände $S = 5/2$, $S = 3/2$, $S = 1/2$ und die Position des Kohlenstoffsignalbeitrags bei $g \approx 2$. Bei diesem Wert liegen außerdem Fe(III)-Signalbeiträge, sodass es teilweise zu einer Überlagerung kommt (siehe z.B. <i>HT700_ohne</i> , <i>HT800_ohne</i>).	97
Abbildung 5-22: a) Darstellung der Rauschnormierungsfaktoren f_{R-Norm} (geätzt: Δ , ungeätzt: $\blacktriangle$) die für die Anpassung der Spektren in Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 verwendet wurden und b) des Intensitäts- verhältnisses vom Fe(III)- $S=5/2$ -Signals bezogen auf das mittlere Rauschen (geätzt: $\diamond$, ungeätzt $\blacklozenge$) jeweils in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.	98
Abbildung 5-23: Korrelation des Rauschnormierungsfaktors f_{R-Norm} mit dem reziproken Wert des elektrischen Widerstandes bei $p = 236$ MPa. Die Widerstandswerte stammen aus der Veröffentlichung von Sun (Lit. 62, 183), offene Dreiecke kennzeichnen die Rauschnormierungsfaktoren der geätzten (Δ) und gefüllte Symbole die der ungeätzten ($\blacktriangle$) Proben.	99
Abbildung 5-24: Korrelation des Logarithmus des kinetischen Stroms zur Sauerstoffreduktion zum Logarithmus des Rauschnormierungsfaktors. Offene Dreiecke (Δ) kennzeichnen die Rauschnormierungsfaktoren der geätzten und gefüllte ($\blacktriangle$) die der ungeätzten Proben.	100
Abbildung 5-25: Bei Raumtemperatur gemessene ^{57}Fe -Mößbauerspektren der Pyrolysetemperaturserie: a) Spektren der geätzten und b) der ungeätzten Katalysatoren. Die Kalibrierung der Geschwindigkeitsskala erfolgte in Bezug auf $\alpha\text{-Fe}$ bei RT. Im <i>HT700HCl</i> -Spektrum ist die Zuordnung der Mößbauerlinien gegeben. In Tabelle 5-4 ist die Zuordnung der Mößbauerparameter zu Eisenmodifikationen gegeben. ...	102
Abbildung 5-26: Eisenanteile, gebunden in den jeweiligen Mößbauerstrukturen der geätzten (offene Symbole) und ungeätzten (gefüllte Symbole) Imprägnierungskatalysatoren als Funktion der Pyrolysetemperatur (c: Fe_{D1} , d: Fe_{D3} , e: Fe_{D2} und f: $\text{Fe}_{\text{magn. Komponenten}}$). Mit angegeben sind außerdem der Gesamteisengehalt der jeweiligen Proben (a) und die kinetische Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff (b).	108
Abbildung 5-27: a) Darstellung des in D1 und D2 (geätzt: $\circ$, ungeätzt: $\bullet$) bzw. b) des in den drei Doublets (D1+D2+D3) (geätzt: $\square$, ungeätzt: $\blacksquare$) gebundenen Eisengehalts als Funktion der Pyrolysetemperatur. Mit eingezeichnet ist in beiden Graphen der über die Verbrennungsanalyse bestimmte Gesamtstickstoffgehalt der Katalysatoren (geätzt: Δ , ungeätzt: $\blacktriangle$) (vgl. Lit. 122). Die grünen Pfeile ($\uparrow$) im Abbildungsteil b) deuten den Anteil der Stickstoffheteroatomkonzentration in den jeweils geätzten Imprägnierungskatalysa- toren an (s.u.).	111
Abbildung 5-28: Relative Anteile an Stickstoff (bezogen auf die Stickstoffgesamtmenge) gebunden in einer der FeN_4 -Chelatstrukturen (Stickstoff in FeN_4) bzw. als Heteroatome in der Kohlenstoffmatrix (oxidisch und graphitisch) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für geätzte Katalysatoren. Die Werte wurden aus Mößbauermessungen kombiniert mit Elementanalyse (N_{FeN} : $\bullet$, $\text{N}_{\text{N-C}}$: $\bullet$) bzw. aus den XPS-Daten (N_{FeN} : $\blacktriangledown$, $\text{N}_{\text{N-C}}$: $\blacktriangledown$) ermittelt.	112

Abbildung 5-29: Eisenanteil gebunden in der D1 zugeordneten Modifikation bezogen auf Eisen gebunden in den drei FeN_4 -Zentren (aus den Mößbauerdaten) als Funktion des relativen Anteils des in mesomeren Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{Metall}) vorliegenden Stickstoffanteils bezogen auf den in der Summe aller FeN_4 -Konfigurationen (N_{MeN} , aus den XPS-Daten) gebundenen Stickstoffanteil für die geätzten (Δ) und ungeätzten ($\blacktriangle$) Imprägnierungskatalysatoren.	113
Abbildung 5-30: (a) Gehalt der in die Kohlenstoffmatrix eingebauten oxidischen und graphitischen Stickstoffheteroatome (N_R) (geätzt: Δ , ungeätzt: $\blacktriangle$) als Funktion der Pyrolysetemperatur. In (b) sind die kinetische Stromdichte (geätzt: $\circ$ ungeätzt: $\bullet$) und in (c) der aus den EPR-Daten bestimmte Rauschnormierungsfaktor $f_{R\text{-Norm}}$ (geätzt: $\square$ ungeätzt: $\blacksquare$) jeweils als Funktion des in die Kohlenstoffmatrix eingebauten Stickstoffheteroatomgehalts N_R aufgetragen.	115
Abbildung 6-1: Thermogravimetrische Untersuchungen (TG), kombiniert mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Massenspektroskopie, der jeweils schwefelfreien (a, c, e) bzw. schwefelhaltigen (b, d, f) POM-Ausgangsmischungen ($\text{FeTMPPCl} + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{S}$) als Funktion der Pyrolysetemperatur (a, b: DSC-Messungen, c, d: Thermogravimetrische Kurven und e, f: Massensignale). Die Farbkodierung der im Massenspektrometer registrierten Masse/Ladungs-Signale (m/q) ist zwischen den Abbildungsteilen e und f angegeben.	121
Abbildung 6-2: <i>in-situ</i> -HT-XRD-Messungen der ($\text{FeTMPPCl} - \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)-Ausgangsmischung. Dargestellt sind für unterschiedliche Temperaturen während des Pyrolyseprozesses in Ar aufgenommene Diffraktogramme. Die 2Θ -Werte sind auf die Energie der Cu- K_α -Strahlung umgerechnet.	124
Abbildung 6-3: <i>in-situ</i> -HT-XRD-Messungen der ($\text{FeTMPPCl} - \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{S}$)-Ausgangsmischung. Dargestellt sind für unterschiedliche Temperaturen während des Pyrolyseprozesses in Ar aufgenommene Diffraktogramme. Die 2Θ -Werte sind auf die Energie der Cu- K_α -Strahlung umgerechnet.	126
Abbildung 6-4: Über thermodynamische Berechnungen mit dem Programm CHEMSAGE für den Temperaturbereich 800 K bis 1200 K ermittelte Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten verschiedener anorganischer Phasen während der Pyrolyse des schwefelhaltigen Ausgangsgemisches.	127
Abbildung 6-5: a, c) Tafelgeraden und b, d) relativer Wasserstoffperoxidanteil des kinetischen Stroms für die ausgehend von schwefelfreien und schwefelhaltigen Ansatzmischungen (a, b: $\text{FeTMPPCl} + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{S}$ und c, d: $\text{H}_2\text{TMPP} + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{S}$) hergestellten Katalysatoren. Zum Vergleich mit eingezeichnet sind die für den Imprägnierungskatalysator <i>HT800HCl</i> bestimmte Tafelgerade (in a: $\bullet$) und die Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidproduktion vom Potenzial (in b: $\bullet$).	129
Abbildung 6-6: RT-Röntgendiffraktogramme der resultierenden, geätzten POM-Katalysatoren, präpariert ausgehend vom schwefelhaltigen (a) bzw. schwefelfreien (b) Ausgangsgemisch.	130
Abbildung 6-7: Ramanspektren der Katalysatoren, präpariert ausgehend von schwefelfreien (a, c) und schwefelhaltigen (b, d) Precursoransatz (a, b: $\text{FeTMPPCl} + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{S}$ bzw. c, d: $\text{H}_2\text{TMPPCl} + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{S}$). Die Zuordnung der vier Banden ist in Abbildung 4-17 gegeben.	131
Abbildung 6-8: Spektren der N1s-Bereiche der schwefelfreien (a, c, —) und schwefelhaltigen (b, d, —) POM-Katalysatoren ausgehend vom FeTMPPCl (a, b) bzw. H_2TMPP (c, d). Wie im experimentellen Teil erläutert (vgl. 4.5), werden unter MeN_x solche Anteile zusammengefasst, die von ihrer Ladungsverteilung verschiedenen FeN_4 -Zentren zugeordnet werden können, dies sind pyrrolische (N_{Pyrrol} , 400.5 eV), pyridinische (N_{Pyrid} , 398.2 eV) und mesomere Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{Metall} , 399.5 eV).	134

Abbildung 6-9: ^{57}Fe -Mößbauerspektren der Katalysatoren, ausgehend von den schwefelfreien (a, c) und schwefelhaltigen (b, d) Ansatzmischungen für die auf FeTMPPCl (a und b) bzw. H_2TMPP (c und d) basierenden POM-Katalysatoren. Die Zuordnung der Mößbauerlinien zu den Eisenmodifikationen ist in Tabelle 6-3 gegeben.	136
Abbildung 6-10: a, c) X-Band EPR-Spektren und b, d) ^{57}Fe -Mößbauerspektren eines Fe/Fe/S -Katalysators vor (a und b) und nach einer 800°C -Formiergasnachbehandlung mit daran anschließendem Ätzschritt ($\text{Fe/Fe/S} - (\text{N}_2/\text{H}_2)\text{-NBG} - 1\text{M HCl}$, c und d).....	138
Abbildung 6-11: Schema der unterschiedlichen Nachbehandlungen zur Variation der katalytischen Aktivität.	142
Abbildung 6-12: ^{57}Fe -Mößbauerspektren der Katalysatoren #A bis #H (vgl. Schema in Abbildung 6-11). Die Bezeichnung der Mößbauerlinien ist im Spektrum des Katalysators #E mit eingezeichnet, die Zuordnung zu Eisenmodifikationen ist in Tabelle 6-3, S. 137 gegeben und die Mößbauerparameter sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.....	146
Abbildung 6-13: Darstellung der dem Singlet $\blacklozenge$ (a) und den drei Doublets D1 $\blacktriangle$ (b), D2 $\blacksquare$ (c) bzw. D3 $\bullet$ (d) zugeordneten Eisengehalte jeweils als Funktion der kinetischen Stromdichte bei 0.75V	147
Abbildung 6-14: a) Korrelation des Eisengehalts Fe_{D1} und der Stromdichte der direkten Sauerstoffreduktion und b) Korrelation des Eisengehalts Fe_{D3} und der Stromdichte zur indirekten Sauerstoffreduktion. Mit angegeben sind die Steigungen s_{4e-} und s_{2e-} (s.u.).....	148
Abbildung 6-15: a) Eisengehalt $\text{Fe}_{\text{D1,Obfl.}}$ ($\blacktriangle$) als Funktion der Stromdichte zur direkten Sauerstoffreduktion $\text{J}(\text{H}_2\text{O})$ und b) Eisengehalt $\text{Fe}_{\text{D3,Obfl.}}$ ($\bullet$) als Funktion der Stromdichte zur indirekten Reduktion des Sauerstoffs $\text{J}(\text{H}_2\text{O}_2)$. Mit eingezeichnet sind die Werte des Imprägnierungskatalysators (#H), Fe_{D1} : Δ , Fe_{D3} : $\circ$	151
Abbildung 6-16: Abb. 3 aus Lit. 97; anhand der in der Abbildung eingezeichneten Steigungen wurden für die Mikroporenkatalysatoren die Elektronentransferraten (in der Lit. ATF) der Eisen- ($\blacksquare$) und Kobalt-Zentren ($\blacktriangle$) berechnet (Die Werte für die Eisenzentren sind in Tabelle 6-6 mit aufgeführt).....	154
Abbildung 6-17: RT- ^{57}Fe -Mößbauerspektren eines Fe/Fe/S -Katalysators vor und nach einer 30minütigen thermischen Nachbehandlung bei 800°C in Ammoniak (a: vorher, b: nachher). Die Farbzuordnung der Mößbauerlinien zu Eisengehalten ist in Tabelle 6-7 gegeben und die Zuordnung zu möglichen Eisenmodifikation findet sich in Tabelle 6-3.	156
Abbildung 6-18: Abhängigkeit der Ausbeute von der Nachbehandlungszeit in Ammoniak mit (Δ) und ohne anschließendem Ätzen ($\blacktriangle$). Mit eingezeichnet ist außerdem die Ausbeutedifferenz ($\text{Ausbeute}_{\text{HCl}} - \text{Ausbeute}_{\text{ohne}}$) zwischen beiden Nachbehandlungsarten ($\blacksquare$).	157
Abbildung 6-19a Kinetische Gesamtstromdichte (a) und kinetische Teilstromdichten der direkten (b) und indirekten (d) Sauerstoffreduktion und Verlauf der BET-Oberfläche (c) jeweils als Funktion der Ausbeute nach der thermischen Behandlung in Ammoniak.	158
Abbildung 6-20: Atomkonzentrationen der Elemente Eisen (a), Schwefel (b), Stickstoff (c) und Kohlenstoff (d) jeweils als Funktion der Ausbeute nach dem Ammoniakbehandlungsschritt.	159
Abbildung 6-21: ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators und der in Ammoniak bei 800°C nachbehandelten, nicht geätzten Katalysatoren.	161
Abbildung 6-22: ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators und zweier Katalysatoren, die für unterschiedliche Zeiten in Ammoniak nachbehandelt und anschließend geätzt wurden.	161

Abbildung 6-23: XRD-Messungen des Fe/Fe/S-Ausgangskatalysators ($\diamond$) und der mit der Ausbeute 53.7 % (150 min NH_3) hergestellten Katalysatoren (geätzt: Δ , ungeätzt: $\blacktriangle$). Mit angegeben ist das Diffraktionsmuster von Eisennitrid (Lit. 101).....	162
Abbildung 6-24: a) Korrelation des in D1 gebundenen Eisengehalts Fe_{D1} der in Ammoniak nachbehandelten Proben ($\blacktriangle$) und b) Korrelation des in D1 vorliegenden Eisengehalts Fe_{D1} der anderen Proben ($\blacklozenge$) (vergleiche Kapitel 6.2, Abbildung 6-11) jeweils als Funktion der kinetischen Stromdichte zur direkten Sauerstoffreduktion $J(H_2O)$	164
Abbildung 6-25: Potenzialabhängigkeit der relativen Wasserstoffperoxidentwicklung für Katalysatoren der Ammoniaknachbehandlungsreihe ($\blacktriangle$) und für nicht in Ammoniak nachbehandelte Proben,;vergleiche Kapitel 5.3 und 6.2.3 ($\blacklozenge$).	165
Abbildung 7-1: Stromdichte bei 0.8 V (NHE) in Abhängigkeit von der Laufzeit. Alle Messungen erfolgten bei RT, in kontinuierlich mit O_2 durchspülter 0.5 M H_2SO_4 , die Zuordnung der Abkürzungen #A1 bis #E1 ist Tabelle 7-1 zu entnehmen.	173
Abbildung 7-2: Auf die Anfangswerte normierte Stromdichten der bei 0.8 V potenziostatisch vermessenen Katalysatoren in Abhängigkeit von der Laufzeit. Die Zuordnung der Katalysatorbezeichnungen #A1 bis #E1 ist in Tabelle 7-1 gegeben.	174
Abbildung 7-3: RT- ^{57}Fe -Mößbauerspektren der vier untersuchten, eisenporphyrinbasierenden Katalysatoren. Auf der linken Seite ist jeweils das Ausgangsmaterial und auf der rechten Seite die Probe nach der Langzeitmessung dargestellt. Die Farbzurordnung und die Zuordnung zu den möglichen Eisenmodifikationen findet sich in Tabelle 7-3, im Anhang sind die Mößbauerparameter der Linien gegeben (Tabelle 10-1, S. 215).	177
Abbildung 7-4: Darstellung der Stromdichte während der Langzeitmessungen am Fe/Fe/S Katalysator #A bei den Potenzialen 0.6 V (#A3) und 0.8 V (#A1). Zum Vergleich sind die bei 0.8 V gemessenen Verläufe der Platinreferenz (#E1) und des in Ammoniak nachbehandelten Fe/Fe/S-Katalysators (#B1) mit eingezeichnet.	183
Abbildung 7-5: XPS-Spektren für die N1s-, C1s- und S2p-Bereiche des bei unterschiedlichen Potenzialen vermessenen Fe/Fe/S-Katalysators (siehe auch Tabelle 7-1). Die Zuordnung der MeN_x -Peaks ist im Kapitel 4.5 beschrieben. Bei den in den C1s-Teilspektren grau dargestellten Peaks handelt es sich um oxidierte Kohlenstoffspezies, wobei die Stärke der Verschiebung (ausgehend vom Peak bei 284.8 eV) ein Maß für die Elektronegativität des Kohlenstoffbindungspartners ist. Im S2p-Bereich wurde hier nur zwischen Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen bzw. oxidiertem Schwefel (als SO_4^{2-} gezeigt) unterschieden.	185
Abbildung 7-6: RT- ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators (#A0) und der durch die Langzeitmessungen bei den Potenzialen 0.6 V (#A3), 0.8 V (#A1) und 1.4 V (#A3) elektrochemisch konditionierten Elektrodenmaterialien, vergleiche auch Tabelle 7-1.	186
Abbildung 7-7: Langzeitstabilitätstest des Fe/Fe/S-Katalysators im Leistungsmaximum bei 0.6 V für eine Laufzeit von insgesamt 28 Tagen. Die Elektrode wurde vor Beginn der Messung über Nacht in Wasser eingeweicht, sodass das zum Binden verwendete PTFE bereits vor Messbeginn quellen konnte. Es wird deutlich, dass damit der für die anderen Proben registrierte Abfall in den ersten 12 h bis 24 h vermieden werden konnte.	187
Abbildung 7-8: Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators, nach einwöchiger Laufzeit (#A3) und nach vierwöchiger Laufzeit (#A5) bei einem Potenzial von 0.6 V.	188

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Pyrolyseparameter für die Katalysatorherstellung ausgehend vom auf KB600 geträgerten FeTMPPCL.....	28
Tabelle 4-2: Mischungsverhältnisse für den schwefelfreien und schwefelhaltigen POM-Pyrolyseansatz.	29
Tabelle 4-3: Pyrolysevorschrift zur Herstellung der schwefelfreien und schwefelhaltigen POM-Katalysatoren. ..	29
Tabelle 4-4: Schema für die in unterschiedlichen Gasen durchgeführten thermischen Nachbehandlungen eines Fe/Fe/S-Katalysators und Bezeichnung der aus den Nachbehandlungen resultierenden Katalysatoren.	31
Tabelle 4-5: Programm für die Langzeitmessungen.	40
Tabelle 5-1: Aus den Verbrennungsanalysen und der NAA bestimmte atomare Elementzusammensetzung (Fe, N, C, S, O, H) der geätzten (HCl) und ungeätzten (ohne) Imprägnierungskatalysatoren, hergestellt bei unterschiedlichen Pyrolyseendtemperaturen. Der relative Fehler liegt für H bei etwa 12 % und für die anderen Elemente bei etwa 7 %. Mit angegeben sind außerdem die Elementkonzentrationen des Kohlenstoffträgers (KB600) und des Kohlenstoffträgers nach einer 800-°C-Pyrolyse mit anschließendem Ätzschritt.	79
Tabelle 5-2: Aus den XPS-Daten ermittelte Oberflächenelementverteilung der bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen hergestellten, geätzten und ungeätzten Imprägnierungskatalysatoren. Mit angegeben sind außerdem die den verschiedenen Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{MeN}) bzw. graphitischen und oxidischen Stickstoffatomen (N_R) zugeordneten Stickstoffbindungsanteile.	84
Tabelle 5-3: Abschätzung der Menge an Fe(III) mit Spin $S = 5/2$. Zum Vergleich ist der mittels NAA bestimmte Gesamteisengehalt der Proben angegeben.	101
Tabelle 5-4: Zuordnung der Mößbauerstrukturen zu Eisenmodifikationen anhand eines Literaturvergleichs. In Klammern sind jeweils die durch die Pyrolysetemperatur hervorgerufenen Schwankungsbreiten der erzielten Parameter gegeben. Abkürzungszuordnung: OZ: Oxidationszahl, SZ: Spinzustand, δ_{ISO} : Isomeriever-schiebung ggü. α -Fe, ΔE_Q : Quadrupolaufspaltung, H_0 : internes Magnetfeld, fwhm: Halbwertsbreite.....	103
Tabelle 5-5: Zusammenfassung der Parameter der MBF-Kurvenanpassung inklusive der daraus abgeleiteten Eisengehalte für die jeweiligen Mößbauerlinien der einzelnen Proben.	107
Tabelle 5-6: Zusammenfassung der Mößbauerparameter bezüglich der magnetischen Komponenten und Abschätzung der dazugehörigen Eisenmengen für solche Proben, in deren Spektren diese magnetischen Sextettlinien hervortraten.	108
Tabelle 6-1: Vergleich der Ausbeuten, Elementzusammensetzungen und BET- bzw. Mikroporenoberflächen (bestimmt über NL-DFT) der mit und ohne Schwefelzugabe hergestellten POM-Katalysatoren (n.g.: nicht gemessen).	132
Tabelle 6-2: Eisen- und Stickstoffatomkonzentrationen der (Fe/Fe±S)- und (H ₂ /Fe±S)-Katalysatoren und prozentuale Anteile der aus den XPS-N1s-Spektren bestimmten Stickstoffbindungen. Die Bindungstypen sind in zwei Fraktionen geteilt (N_R : $N_{Graph} + N_{Ox}$, und N_{MeN} : $N_{Pyrid.} + N_{Pyrrol} + N_{Metall}$). Ausgehend vom relativen Anteil N_R bzw. N_{MeN} und dem über Verbrennungsanalyse bestimmten Gesamtstickstoffgehalt N_{ges} sind die Stickstoffatomkonzentrationen für N_R und N_{MeN} berechnet worden (z.B. für Fe/Fe: $N_R = 16 \% \cdot 0.81 \text{ at\%} = 0.1 \text{ at\%}$). Je nach limitierendem Faktor ergibt sich die Maximalkonzentration an in FeN ₄ -Zentren gebundenem Stickstoff aus dem Eisengehalt (schwefelhaltige Katalysatoren) oder dem Gehalt an	

Stickstoff in N _{MeN} (schwefelfreie Katalysatoren). Dieser Maximalwert ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben.	135
Tabelle 6-3: Zuordnung der Mößbauerlinien zu möglichen Eisenmodifikationen anhand eines Literaturvergleichs; in Klammern sind jeweils die Spannbreiten für die einzelnen Parameter angegeben (verwendete Abkürzungen: OZ: Oxidationszahl, SZ: Spinzahl, δ_{ISO} : Isomerieverschiebung ggü. α -Fe, ΔE_Q : Quadrupolaufspaltung, H_0 : internes Magnetfeld, fwhm: Halbwertsbreite).....	137
Tabelle 6-4: Eisengehalte, BET-Oberflächen und RRDE-Ergebnisse aller in Abbildung 6-11 aufgeführten Katalysatoren. Für die nachbehandelten Proben sind außerdem die Ausbeuten mit angegeben.....	145
Tabelle 6-5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der MBF-Linienentfaltung der Mößbauerspektren der Katalysatoren #A bis #H (die Zuordnung der Bez. #A - #H ist in Abbildung 6-11 gegeben). In Klammern ist jeweils der Fehler angegeben. Wurden für eine Anpassung Parameter fixiert, so sind diese mit (f) gekennzeichnet.....	147
Tabelle 6-6: Elektronentransferraten f_{TO} und Zentrenichten S_D der eigenen Katalysatoren und Vergleichsdaten aus der Literatur für Pt/C und weitere eisenbasierende Katalysatoren. Die Abkürzung ORR steht für die Art des Reduktionsmechanismus: d = direkte Sauerstoffreduktion und i = indirekte Sauerstoffreduktion.	153
Tabelle 6-7: Ergebnisse der kinetischen Stromdichten, der Eisengehalte und der den Mößbauerlinien jeweils zugeordnete Eisengehalte (in Gew%) eines Fe/Fe/S-Katalysators vor (vorher) und nach einer 30-minütigen thermischen Nachbehandlung in Ammoniak bei 800 °C(nachher). Eine Zuordnung der Mößbauerlinien zu Eisenmodifikationen ist in Tabelle 6-3 auf S. 137 gegeben.	155
Tabelle 6-8: Zusammenfassung der in den Mößbauerstrukturen gebundenen Eisengehalte des Ausgangskatalysators (Dauer t = 0 min) und der in Ammoniak nachbehandelten Proben. Mit angegeben sind außerdem die Ergebnisse der RRDE-Messungen dieser Proben (J_{kin} , $H_2O_2\%$, $J(H_2O)$ und $J(H_2O_2)$ jeweils für 0.75 V). 163	163
Tabelle 7-1: Übersicht der bei den potenziostatischen Langzeitexperimenten untersuchten Katalysatoren mit Angabe des Potentials, der Messdauer und der angewandten Analyseverfahren.	172
Tabelle 7-2: Eisengehalte der Katalysatoren #A und #B wie hergestellt und der jeweils mit PTFE präparierten Elektroden vor und nach Durchführung der Langzeitmessungen. Der Fehler bei der Bestimmung der Eisenkonzentrationen liegt bei etwa 5 %.	176
Tabelle 7-3: Über einen Literaturvergleich erfolgte Zuordnung der Mößbauerlinien zu Eisenspezies.	178
Tabelle 7-4: Ergebnisse aus den Langzeitmessungen für den bei unterschiedlichen Potentialen vermessenen Fe/Fe/S-Katalysator. Bei den angegebenen Strömen handelt es sich für die Potentiale 0.6 V und 0.8 V um Reduktionsströme und bei 1.4 V um einen Oxidationsstrom, zur besseren Unterscheidung sind die oxidativen Ströme extra mit * in der Tabelle gekennzeichnet.	184
Tabelle 10-1: Zusammenfassung der Mößbauerfitparameter der im Kapitel 7 vermessenen Katalysatoren vor und nach den elektrochemischen Langzeitversuchen. Die Zuordnung der Bezeichnungen #A0 bis #D1 ist in Tabelle 7-1 gegeben.	223

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Methoden, Apparatives und Chemikalien:

AE	Arbeitselektrode
BET	Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, benannt nach Brunnauer, Emmett und Teller
CoTAA	Kobalttetraazaannulen ($\text{CoC}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4$)
CoTMPP	Cobalttetramethoxyphenylporphyrin ($\text{CoC}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$)
CV	zyklische Voltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
EFG	elektrischer Feldgradient
EPR	paramagnetische Elektronenresonanzspektroskopie
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Feinstrukturanalyse (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
FeOEP	Chloroeisenoctaethylporphyrin ($\text{ClFeC}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4$)
FePc	Eisenphthalocyanin ($\text{FeC}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$)
FeTMPPCl	Chloroeisentetramethoxyphenylporphyrin ($\text{ClFeC}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$)
(FeTMPP) ₂ O	μ -oxo-Eisentetramethoxyphenylporphyrin ($\text{Fe}_2\text{C}_{96}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_9$)
FeTPP	Eisentetraphenylporphyrin ($\text{FeC}_4\text{H}_{28}\text{N}_4$)
FeTPPCL	Chloroeisentetraphenylporphyrin ($\text{ClFeC}_4\text{H}_{28}\text{N}_4$)
G-Band	EPR-Anregungsfrequenz von $f = 180 \text{ GHz}$
GE	Gegenelektrode
H ₂ TMPP	Tetramethoxyphenylporphyrin ($\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$)
H ₂ TPP	Tetraphenylporphyrin ($\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4$)
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie
JCPDS	Datenbank des Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KMC-2	Strahlrohrbezeichnung bei BESSYII
MBF	Fitprogramm zur Entfaltung der Mößbauerspektren
MCA	Vielkanalanalysator (Multi-Channel-Analyser)
N ₂ /H ₂	Formiergas (Wasserstoff-/Stickstoff-Gasgemisch) mit 10 % Wasserstoff
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
NHE	Normalwasserstoffstoffschelektrode
NL DFT	nicht lineare Dichtefunktionaltheorie
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (Oxygen Reduction Reaction)
potdyn	potenziodynamische elektrochemische Messung
potstat	potenziostatische elektrochemische Messung

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

PTFE	Polytetrafluorethylen
Q-Band	EPR-Anregungsfrequenz von $f = 34$ GHz
RDE	rotierende Scheibenelektrode (rotating disc electrode)
Ref.	Referenzelektrode
RRDE	rotierende Ring-Scheibenelektrode (rotating ring-disc electrode)
TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
TG-MS	Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektroskopie
THF	Tetrahydrofuran
ToF-SIMS	Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)
X-Band	EPR-Anregungsfrequenz von $f = 9.5$ GHz
XPS	röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

weitere Abkürzungen und Katalysatorbezeichnungen:

AM	Ausgangsmischung
Au/C	kohlenstoffgeträgerter Goldkatalysator
Ausg.	Ausgangskatalysator (für eine Nachbehandlung)
Ausg. Kat.	Ausgangskatalysator (für eine Weiter-/Nachbehandlung)
BP	Black Pearls 2000 (CarboCat), schwarzer Kohlenstoff
Co/Fe/S	schwefelhaltiger Katalysator, ausgehend von einem CoTMPP-Eisenoxalat-Schwefel-Gemisch
Fe/KB600	auf FeTMPPCl basierender kohlenstoffgeträgerter Imprägnierungskatalysator (hier <i>HT800HCl</i>)
Fe/Fe	schwefelfreier Katalysator, ausgehend von einem FeTMPPCl-Eisenoxalat-Gemisch
Fe/Fe/S	schwefelhaltiger Katalysator, ausgehend von einem FeTMPPCl-Eisenoxalat-Schwefel-Gemisch
FeN _x C _y	nicht weiter spezifizierte Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff-Verbindung
fwhm	Halbwertsbreite
H ₂ /Fe	schwefelfreier Katalysator, ausgehend von einem H ₂ TMPP-Eisenoxalat-Gemisch
H ₂ /Fe/S	schwefelhaltiger Katalysator, ausgehend von einem H ₂ TMPP-Eisenoxalat-Schwefel-Gemisch
KB600	Ketten Black EC-600 JD (AKZO NOBEL), schwarzer Kohlenstoff
m/q	Masse-/Ladungs-Verhältnis der im Quadrupolmassenspektrometer detektierten Ionen
POM	Porphyrin-Oxalat-Methode zur Herstellung von Katalysatoren
POM-Katalysator	ein über die Porphyrin-Oxalat-Methode hergestellter Katalysator
Pt/C	kohlenstoffgeträgerter Platinkatalysator
RB	schwarzer Kohlenstoff

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

RT	Raumtemperatur
SZ	Spinzahl
Z	Ordnungszahl
ZST	Zersetzungsstufe

Universelle Naturkonstanten:

c	Lichtgeschwindigkeit, $c = 2.998 \cdot 10^8$ m/s
e	Elementarladung, $e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C
F	Faradaykonstante, $F = 9.64853 \cdot 10^4$ A*s/mol
h	Planckkonstante, $h = 6.62608 \cdot 10^{-34}$ Js
μ_B	Bohr'sches Magnetron, $\mu_B = e \cdot h / (2m_e) = 9.2741 \cdot 10^{-24}$ J/T
N_A	Avogadrozahl, $N_A = 6.022136 \cdot 10^{23}$ /mol
p_0	Normaldruck, $p_0 = 1.01325$ bar
R	universelle Gaskonstante, $R = 8.31451$ J/(K*mol)

Formelsymbole:

$A_{\text{StrukturX}}$	(X)	relative Fläche der der Struktur X zugeordneten Mößbauerlinie im Mößbauerspektrum
α		Durchtrittsfaktor
B_0	(G)	externe Magnetfeld
C	(mF)	Kapazität
c_0	(mol/m ³)	Konzentration in der Lösung
Γ	(eV)	Linienbreite
d_0	(Å)	mittlere Korngröße
D	(m ² /s)	Diffusionskoeffizient
δ_{Iso}	(mm/s)	Isomerieverschiebung
δ_N	(m)	Nernst'sche Diffusionsschichtdicke
ΔE	(eV)	Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen
ΔE_Q	(mm/s)	Quadrupolaufspaltung
E_0	(V)	Gleichgewichtspotenzial
$E_{A, \text{Akzeptor}}$	(eV)	Elektronenaffinität des Elektronenakzeptors
$E_{\text{Bind.}}$	(eV)	Bindungsenergie
E_γ	(eV)	Energie des Gammaquants
$E_{K\alpha}$	(eV)	Energie der K_α -Strahlung
E_R	(eV)	Rückstoßenergie
f	(s ⁻¹)	Frequenz
$f_{\text{Debye-Waller}}$		Debye-Waller-Faktor
f_{EPR}	(s ⁻¹)	Mikrowellenfrequenz bei der EPR
$f_{R\text{-Norm}}$		Rauschnormierungsfaktor zur Anpassung der EPR-Spektren

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

f_{TO}	($e^-/(\text{Zentrum} \cdot s)$)	Elektronentransferrate
$\Delta Fe\%$	(%)	relativer Anteil an säurelöslichem Eisen für den bei $T_{pyr.}$ präparierten Imprägnierungskatalysator
$Fe^{3+}(S=5/2)_{HT(T_{pyr.})xxx}$	(Gew%)	Gehalt an dreiwertigem Eisen im High-Spin-Zustand in der Probe $HT(T_{pyr.})xxx$
Fe_{AM}	(Gew%)	Eisengehalt in der Ausgangsmischung
Fe_X	(Gew%)	Eisengehalt gebunden in der über die Mößbauerspektroskopie zugeordneten Struktur X
$Fe_{X,Obfl.}$	(Gew%)	an der Sauerstoffreduktion partizipierender, in der Struktur X gebundener Eisengehalt
Fe_{HCl}	(Gew%)	Eisengehalt im geätzten, bei $T_{pyr.}$ hergestellten, Imprägnierungskatalysator
$Fe_{Katalysator}$	(Gew%)	Eisengehalt im Katalysator
Fe_{ohne}	(Gew%)	Eisengehalt im ungeätzten, bei $T_{pyr.}$ hergestellten, Imprägnierungskatalysator
g_e		gyromagnetischer Faktor
H_0	(G)	Magnetfeld
$H_2O_2\%$	(%)	relativer Wasserstoffperoxidanteil am Gesamtstrom
i	(A)	Strom
i_0	(A)	Austauschstrom
i_D	(A)	Diffusionsstrom
$i_{D,lim}$	(A)	Diffusionsgrenzstrom
I_{Donor}	(eV)	Ionisierungspotenzial des Elektronendonators
i_{Farrad}	(A)	Farraday'scher Strom
i_{ges}	(A)	Gesamtstrom
I_K	(A/cm ³)	erzielte Stromdichte pro Katalysatorvolumen (BZ)
i_{Kapa}	(A)	kapazitiver Strom
i_{kin}	(A)	kinetischer Strom
i_{Ring}	(A)	Ringstrom
$i_{Scheibe}$	(A)	Scheibenstrom
$Int_{Ruaschen}$	(a.u.)	Intensität des Rauschens bei den EPR-Messungen für $T_{pyr.}$
$Int_{S=5/2}$	(a.u.)	Intensität des $Fe^{3+} S=5/2$ -Signals bei den EPR-Messungen für $T_{pyr.}$
j	(mA/cm ²)	flächenbezogene Stromdichte
j_{kin}	(mA/cm ²)	flächenbezogene kinetische Stromdichte
J	(A/g)	massenbezogene Stromdichte
$J(H_2O)$	(A/g)	massenbezogene kinetische Stromdichte der direkten Sauerstoffreduktion
$J(H_2O_2)$	(A/g)	massenbezogene kinetische Stromdichte der indirekten Sauerstoff-

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

		reduktion
J_{kin}	(A/g)	massenbezogene kinetische Stromdichte
λ	(nm)	Wellenlänge
L_{a}	(nm)	Graphenebenenausdehnung
m_{Ansatz}	(mg)	Masse des zur Pyrolyse verwendeten Ansatz
m_{Kat}	(g)	eingewogene Masse des Katalysators
$m_{\text{Kohlenstoff}}$	(g)	eingewogene Masse des Kohlenstoffs
$m_{\text{Makrozyklus}}$	(g)	eingewogene Masse des Makrozykluskomplexes
M_{X}	(g/mol)	Molmasse des Elements oder der Verbindung X
Δm_{S}	(eV)	Übergang zwischen zwei Elektronenspins
n_{e}		Anzahl der übertragenen Elektronen bis zum Geschwindigkeitslimitierenden Schritt
$N_{\text{X,Obfl.}}$	(Zentren/g)	Anzahl der bei der Sauerstoffreduktion partizipierenden Zentren der Struktur X pro Gramm Katalysator
N_{ElementX}	(Atome/g)	Anzahl der Atome des Elements X pro Gramm Katalysator
N_{graph}	(%)	Anteil graphitischer Stickstoffheteroatome am Gesamtstickstoffsignal
N_{MeN}	(%)	Anteil der Bindungen, die verschiedenen MeN _x -Strukturen zugeordnet werden können, am Gesamtstickstoffsignal
N_{Metall}	(%)	Anteil mesomer gebundener Stickstoffatome am Gesamtstickstoffsignal
$N_{\text{Pyrid.}}$	(%)	Anteil pyridinisch gebundener Stickstoffatome am Gesamtstickstoffsignal
$N_{\text{Pyrrol.}}$	(%)	Anteil pyrrolisch gebundener Stickstoffatome am Gesamtstickstoffsignal
N_{Ox}	(%)	Anteil oxidischer Stickstoffheteroatome am Gesamtstickstoffsignal
N_{R}	(%)	Anteil oxidischer und graphitischer Stickstoffheteroatome am Gesamtstickstoffsignal
N_{Total}	(Atome/g)	Gesamtanzahl der Atome in einem Gramm Katalysator
η_{DA}	(eV)	Molekülhärte
$ \eta_{\text{H}_2\text{O}} $	(V)	Überspannung zur direkten Sauerstoffreduktion (Abweichung vom Gleichgewichtspotenzial)
OCP	(V)	Leerlaufspannung
Onset	(V)	für einen Strom i definiertes Einsatzpotenzial
p	(bar)	Druck
P_{Max}	(mW/g)	maximal erzielte Leistungsdichte
Q, q	(C)	Ladung
R	(Ω)	elektrischer Widerstand
R_{AZ}	(Å)	Kernradius im angeregten Zustand
R_{GZ}	(Å)	Kernradius im angeregten Zustand

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\rho_{e-,A}$	(m^{-3})	Elektronendichte am Kernort im Absorber
$\rho_{e-,S}$	(m^{-3})	Elektronendichte am Kernort in der Quelle
ρ_{Kat}	(g/cm^3)	Dichte des Katalysators
s_{2e-}	(Gew%/(A/g))	Steigung der Korrelation Eisen =f(J(H ₂ O ₂)) für die indirekte Sauerstoffreduktion
s_{4e-}	(Gew%/(A/g))	Steigung der Korrelation Eisen =f(J(H ₂ O)) für die direkte Sauerstoffreduktion
S_D	(Zentren/cm ³)	Zentrendichte
S_{Tafel}	(mV/dec)	Anstieg der Tafelgeraden
t	(s)	Zeit
T	(°C)	Temperatur
T_H	(s)	Halbwertszeit
τ	(ns)	Lebensdauer eines angeregten Zustandes
U	(V)	Potenzial
$v_{Doppler}$	(mm/s)	Dopplergeschwindigkeit
v_{CV}	(mV/s)	Vorschubgeschwindigkeit
v_{kin}	(m ² /s)	kinematische Viskosität
ω	(min ⁻¹)	Rotationsgeschwindigkeit
$\langle x^2 \rangle$	(Å)	mittlere quadratische Auslenkung des Kerns

„Ich glaube, dass eines Tages Wasserstoff und Sauerstoff, aus denen sich das Wasser zusammensetzt, alleine oder zusammen verwendet eine unerschöpfliche Quelle von Wärme und Licht bilden werden.“

Kapitän Nemo in „Die geheimnisvolle Insel“ (Jules Verne, 1874)

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund der Endlichkeit fossiler Energieresourcen und eines ständig wachsenden Energiebedarfs der Menschheit ist die Suche nach emissionsarmen Alternativen in der Energieerzeugung von entscheidender Bedeutung. Im Automobilbereich bildet die mit Wasserstoff betriebene Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) die emissionsfreie Alternative zu den herkömmlichen Verbrennungsmotoren. In Forschung und Entwicklung konnten auf diesem Gebiet in den letzten Jahren deutliche Fortschritte erzielt werden. So berichtete z.B. die Toyota Motor Corporation 2008, dass die neueste Generation ihrer Brennstoffzellenfahrzeuge mit zusätzlichem Hybridantrieb Reichweiten von 830 km pro Tankfüllung (156 l H₂) erreichen (190).

In den heutigen Kleinserien- bzw. Testfahrzeugen werden standardmäßig Platin oder Platinlegierungen als Elektrokatalysatoren für die Wasserstoffoxidation wie auch für die Sauerstoffreduktion eingesetzt. Nach wie vor liefern diese Katalysatoren die mit Abstand besten Ergebnisse hinsichtlich der in der Brennstoffzelle erzielten Leistungsdichte. Bei einer Spannung von $U = 0.9\text{V}$ (46 % Pt/C) liegt sie z.B. im Bereich von 100 A/g (99). Doch behindern die hohen Kosten (der Weltmarktpreis dieses Edelmetalls betrug am 11.2.2009 1070 US Dollar pro Feinunze) wie auch die generellen Eigenschaften des Platins eine Einführung der PEM-BZ im großen Stil. So bewirken z.B. die Platinnanopartikel während des Betriebs auch eine Oxidation des Kohlenstoffträgermaterials. Außerdem kommt es zu einer Aggregation der Platinpartikel (Koaleszenz), die zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche führt. Für den mobilen Einsatz der Brennstoffzelle wäre es vorteilhaft, die Zelle mit Sauerstoff aus zuvor angesaugter Umgebungsluft zu betreiben. Die katalytische Oberfläche der Platinteilchen wird jedoch schon durch geringe Gaskonzentrationen von z.B. Stickoxiden vergiftet (41). Dieses Verhalten sowie die Verringerung der Oberfläche des aktiven Metalls durch Koaleszenz führen zu deutlichen Leistungsverlusten im Langzeitbetrieb der Brennstoffzellen.

Um diese Probleme zu umgehen, wird nach alternativen Katalysatoren geforscht, die preiswert zu erhalten sind, eine hohe katalytische Aktivität und ausreichende Langzeitstabilität aufweisen sowie unempfindlich auf Gasverunreinigungen reagieren (59,196).

Auf dem Gebiet der Kathodenkatalysatoren für die Sauerstoffreduktion zeigen z.B. N_4 -Metallomakrozyklen viel versprechende Ergebnisse. Diese Chelatkomplexe ähneln in ihrer Struktur der Hämgruppe im Hämoglobin, die für den Sauerstofftransport im Blut verantwortlich ist. Charakteristisch ist hierbei die planare Koordination eines zentralen Metallatoms durch vier Stickstoffatome (MeN_4 -Zentren).

Bereits 1964 konnte Jasinski am Beispiel des Cobaltphthalocyanins (CoN_4) zeigen, dass solche Chelatkomplexe auch als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion eingesetzt werden können (100). Für unpyrolysierte Chelatkomplexe ist anerkannt, dass die Sauerstoffreduktion an den MeN_4 -Zentren abläuft. Diese Makromoleküle weisen jedoch verhältnismäßig geringe Aktivitäten und unbefriedigende Stabilitäten auf.

1976 zeigten Jahnke und Koautoren, dass durch eine thermische Modifizierung (600 °C bis 1000 °C) dieser Komplexe die katalytische Aktivität zur Reduktion von Sauerstoff wie auch die Stabilität verbessert werden können (92). Im Gegensatz zu den unpyrolysierten Chelaten wird die Natur des katalytischen Zentrums dieser so genannten Pyrochelat nach wie vor kontrovers diskutiert. Dies liegt an dem Widerspruch, dass während der Pyrolyse zwar nachweislich MeN_4 -Zentren zerstört werden, die Materialien durch die Hochtemperaturbehandlung jedoch wesentlich höhere Stromdichten und eine bessere Stabilität erreichen (10,18,23, 26,29,32,91,115,169,170,173,183,187,199,200, 204,206,207). Doch auch die bisher erzielten Stromdichten mit diesen verbesserten Materialien reichen nicht für einen Austausch des Platins durch diese pyrolysierten Komplexe aus.

Um die katalytische Aktivität weiter gezielt steigern zu können, ist es wichtig, die Natur des katalytischen Zentrums zu kennen. Erst dann kann in einem nächsten Schritt versucht werden, die Zentrendichte gezielt zu erhöhen. Die damit verbundene Stromdichtesteigerung sollte neue Perspektiven für einen zukünftigen Austausch des Platins durch auf pyrolysierte Makrozyklen basierende Elektrokatalysatoren aufweisen.

2 Zielsetzung

Die vorangegangenen Überlegungen zeigen, wo die Ansatzpunkte zur Verbesserung der katalytischen Aktivität zu finden sind: zum einen in der Kenntnis der aktiven Struktur und zum anderen in neuen Präparationswegen (um die Dichte der aktiven Zentren zu steigern).

In Arbeiten zum Thema der katalytischen Aktivität dieser Materialien wird bis heute kontrovers diskutiert, ob in Katalysatoren, basierend auf pyrolysierten Makrozyklen, aktive, metallhaltige Zentren vorliegen oder ob die Aktivität durch eine modifizierte Kohlenstoffstruktur erzielt wird.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher am Beispiel pyrolysierter, eisenporphyrinbasierter Elektrokatalysatoren mit der Aufklärung der Rolle des Eisens bzw. möglicher Eisenverbindungen. Die damit verbundenen Untersuchungen sollen klären, inwieweit eisenhaltige Modifikationen in diesen Katalysatoren im Sauerstoffreduktionsprozess der Pyrochelateteilnahme beteiligt sind.

Durch gezielte Variation der Präparationsparameter soll evaluiert werden, welche Faktoren zu einer Aktivitätssteigerung führen können und ob diese mit der Zunahme einer bestimmten Eisenmodifikation korreliert.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag daher bei elektrochemischen und ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen verschiedener Präparationsreihen. Die Kombination dieser beiden Methoden ermöglicht es, zu evaluieren, in welchem Umfang Eisenzentren am Sauerstoffreduktionsprozess beteiligt sind: Erfolgt die Sauerstoffreduktion an einem eisenhaltigen Zentrum, so sollte die katalytische Aktivität zur Reduktion von Sauerstoff mit dem Gehalt dieser Konfiguration korrelieren. Aus einer solchen Korrelation kann in einem nächsten Schritt abgeschätzt werden, wie aktiv die einzelnen Eisenzentren sind.

Da für die Anwendbarkeit in der Brennstoffzelle außerdem die Stabilität der katalytischen Zentren eine entscheidende Rolle spielt, soll durch Langzeitversuche geklärt werden, inwieweit eine Stromdichteabnahme mit einer Veränderung eines aktiven Zentrums zusammenhängt.

Die Beantwortung dieser Aspekte ermöglicht schließlich die Bewertung, welche Rolle pyrolysierte Makrozyklen zukünftig als alternative Katalysatoren für die Anwendung in der Brennstoffzelle spielen können.

3 Grundlagen zur elektrochemischen Sauerstoffreduktion

3.1 Die elektrochemische Sauerstoffreduktion am Beispiel der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ)

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde bereits 1839 von dem Engländer Sir W. R. Grove beschrieben (71). Doch erst in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde die Idee zur Energiegewinnung wieder aufgegriffen, als mit dem Beginn der Raumfahrtforschung nach dort geeigneten Energiequellen gesucht wurde. Bei der Brennstoffzelle handelt es sich um eine galvanische Zelle zur Umwandlung chemischer Energie, unter Oxidation eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffes, in elektrische Energie. Es gibt verschiedene Arten, die sich hinsichtlich der Betriebstemperaturen, der Wahl des Brennstoffs, des Oxidationsmittels und der Art des Elektrolyten unterscheiden.

Für die Anwendung in der Automobilindustrie ist die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) derzeit prägend, jedoch gewinnen auch alkalische Brennstoffzellen wieder zunehmend an Bedeutung. In Abbildung 3-1 ist eine schematische Darstellung der PEM-BZ gegeben.

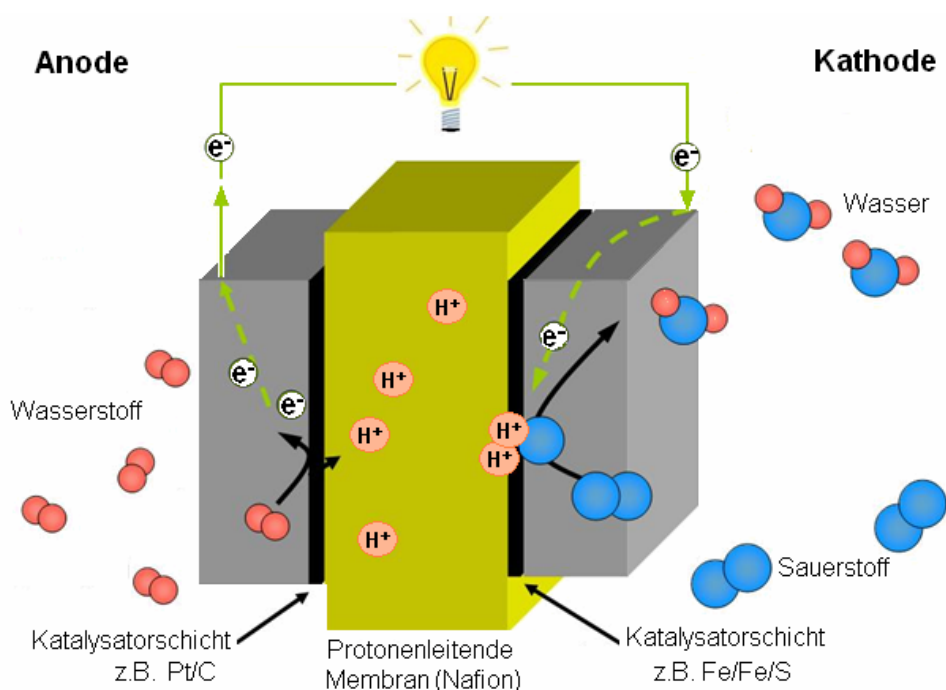


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ). Auf anodischer Seite wird für die Oxidation des Wasserstoffs ein kohlenstoffgeträgerer Platinkatalysator (Pt/C) eingesetzt, kathodisch kann z.B. ein über die Porphyrin-Oxalat-Methode hergestellter Fe/Fe/S-Katalysator eingesetzt werden.

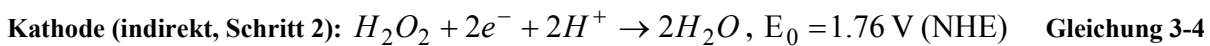
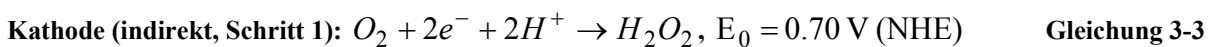
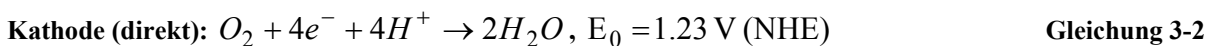
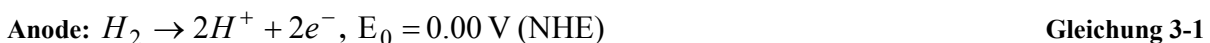
In der PEM-BZ wird Wasserstoff als Brennstoff und Sauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt. Um die dabei freiwerdende Energie nutzen zu können, müssen die beiden ablaufenden Teilreaktionen durch eine Membran räumlich voneinander getrennt werden.

Der an der Anode zugeführte Wasserstoff wird an dem Anodenkatalysator oxidiert, die dabei freigesetzten Elektronen fließen über den äußeren Stromkreis mit dem angeschlossenen elektrischen Verbraucher (Last) zur Kathode. Dort läuft am Kathodenkatalysator die Reduktion des Sauerstoffs mit den Elektronen und den durch die Nafionmembran diffundierten Protonen zu Wasser oder Wasserstoffperoxid ab. Bei Nafion handelt es sich um eine Feststoffelektrolytmembran, die im befeuchteten Zustand eine sehr gute Protonenleitfähigkeit besitzt. Da sie Elektronen nicht leiten kann, ist sichergestellt, dass diese nur über den äußeren Stromkreis zur Kathode fließen können.

Die in dieser Arbeit charakterisierten Materialien wurden als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion entwickelt. Durch Katalysatoren wird die Aktivierungsenergie spezifisch bzw. selektiv für chemische Reaktionen herabgesetzt, sodass diese beschleunigt ablaufen können.

Im Gegensatz zu anderen chemischen Reaktionen in denen z.B. ein Konzentrations-, Druck- oder Temperaturgradient zur Einleitung der Reaktion genutzt wird, wird die elektrochemische Reaktion über einen Potenzialgradienten eingeleitet.

In den folgenden Gleichungen sind die an der Anode und Kathode jeweils ablaufenden Teilreaktionen gegeben. Über die molaren freien Enthalpien der Produkte abzüglich jener der Edukte können die Gleichgewichtspotenziale E_0 für beide Prozesse berechnet werden.



Je größer die Potenzialdifferenz zwischen den beiden Teilreaktionen ist, desto größer ist die erzielbare Leistung. Die elektrokatalytische Reduktion von Sauerstoff kann direkt über einen 4-Elektronentransfermechanismus (Gl. 3-2) oder indirekt über zwei 2-Elektronentransferprozesse (Gl. 3-3 und 3-4), mit Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt, erfolgen. Doch Wasserstoffperoxid wirkt stark oxidierend und kann damit eine Degradation des Katalysators bewirken. Außerdem führt die Bildung von Wasserstoffperoxid zu Leistungsverlusten im Betrieb der Brennstoffzelle, weil die Potenzialdifferenz zwischen den dann ablaufenden Teil-

reaktionen (Gl. 3-1 und 3-3) geringer ist als bei einer direkten Reduktion. Beide genannten Aspekte machen deutlich, warum eine direkte Sauerstoffreduktion angestrebt wird (32,172, 199,206).

Nach dem heutigen Stand der Forschung kann davon ausgegangen werden, dass die direkte Reduktion mit Protonen zu Wasser sequenziell erfolgt. Das heißt, es werden nicht alle vier Elektronen und Protonen gleichzeitig auf den Sauerstoff übertragen, sondern es werden Zwischenprodukte im Reduktionsprozess gebildet (4). Auch die direkte Sauerstoffreduktion kann somit nur modellhaft als 4-Elektronentransferreaktion verstanden werden. Sie unterscheidet sich dadurch von der indirekten, dass alle gebildeten Zwischenprodukte eine ausreichend feste Bindung zum katalytischen Zentrum aufweisen (vergleiche Abbildung 3-5) und damit direkt weiter zu Wasser reduziert werden können.

Im Folgenden wird der Begriff 4-Elektronentransfer zur Charakterisierung der direkten Reduktion verwendet, wobei es sich, wie erläutert, wahrscheinlich auch hier um einen sequenziellen Elektronentransfer ohne Desorption der Zwischenprodukte handelt (s.o.).

Welcher Sauerstoffreduktionsweg genutzt wird, hängt stark von dem verwendeten Katalysator ab, da dieser selektiv einzelne Reaktionen beschleunigt. Bei den in Brennstoffzellen üblichen Potenzialen (0.8 V) katalysieren kohlenstoffgeträgerte Platinnanopartikel (Pt/C) selektiv die direkte Sauerstoffreduktion, während z.B. kohlenstoffgeträgerte Goldnanopartikel (Au/C) die indirekte Sauerstoffreduktion beschleunigen.

An den meisten Katalysatoren findet eine Überlagerung beider Reaktionen (Gl. 3-2 und Gl. 3-3) statt, sodass sich für die Leerlaufspannung ein Mischpotenzial aus der Überlagerung der direkten mit der indirekten Reduktion des Sauerstoffs einstellt.

Wie in der Einleitung bereits erläutert, werden heute durch kohlenstoffgeträgerte Nanopartikel aus Platin (Pt/C) oder Platinlegierungen die höchsten Leistungen erzielt. Diese Katalysatoren zeichnen sich im Allgemeinen durch eine sehr hohe Leerlaufspannung (0.95 – 1.00 V) nahe dem Gleichgewichtspotenzial aus. Außerdem führt die hohe Selektivität für die direkte Sauerstoffreduktion zu einer geringen Wasserstoffperoxidproduktion, wodurch unter anderem eine gute Langzeitstabilität erreicht werden kann (41,59).

Doch auch die Einsetzbarkeit des Platins ist begrenzt: bedingt durch seine Knappheit und seine breite Einsatzfähigkeit als Katalysator auch anderer Reaktionen, wie z.B. der Schadgasentfernung aus den Automobilabgasen, ist die Platinnachfrage hoch und damit die Anwendung von Platin sehr teuer. Ferner neigen die fein verteilten Nanopartikel während des Betriebs zu einer Aggregation, wodurch die aktive Oberfläche sinkt. Außerdem besitzt Platin eine geringe Toleranz gegenüber Gasverunreinigungen. So führen zum Beispiel geringe

Mengen an Stickoxiden oder Schwefelverbindungen in den Reaktionsgasen zu einer Degradation des Katalysators. Neuere Untersuchungen zeigten, dass Pt/C-Katalysatoren nicht nur die Sauerstoffreduktion, sondern zusätzlich die Oxidation des Kohlenstoffträgers beschleunigen. Sowohl Oxidation als auch Aggregation und mögliche Schadgasverunreinigungen begrenzen daher die Langzeitstabilität (41).

Diese Schwierigkeiten erklären die Suche nach alternativen, kostengünstigen Katalysatoren. Da an der Anode wesentlich weniger Katalysator erforderlich ist und es hier hinsichtlich der katalytischen Leistung auch keine Alternative zu Platin gibt, konzentriert sich die Forschung auf die Entwicklung alternativer, preisgünstiger (also möglichst nicht edelmetallhaltiger) Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion an der Kathode. Als mögliche Alternativen werden auf Chalkogeniden basierende Katalysatoren wie kohlenstoffgeträgertes RuSe_x oder eben thermisch behandelte N_4 -Metallomakrozyklen diskutiert (44,50, 59, 209, 215).

Aufgrund der Verwendung von preiswerten Übergangsmetallen zur Herstellung dieser pyrolysierten, chelatbasierten Katalysatoren bieten sie ein hohes Potenzial für eine kostengünstige Produktion. Da das Problem besteht, dass die tatsächliche Natur des katalytischen Zentrums dieser Pyrochelat nicht bekannt ist, soll im Folgenden ein Literaturüberblick über den Stand der Forschung zur Struktur des katalytischen Zentrums in N_4 -Metallomakrozyklen vorgestellt werden. Es wird erläutert, welche Faktoren bei unpyrolysierten Chelatkomplexen Aktivitätssteigerungen bewirken können, da ähnliche Einflussfaktoren eventuell auch für die Pyrolysefolgeprodukte gelten können.

Bei den Katalysatoren, die durch die Pyrolyse der Makrozyklen entstehen, beeinflussen bestimmte Herstellungsparameter wesentlich die erzielbaren Ergebnisse mit Blick auf die katalytische Aktivität und die strukturellen Untersuchungen. Diese für die Katalysatorherstellung kritischen Parameter werden diskutiert. Es folgt ein Überblick der in der Literatur beschriebenen Zentrenmodelle für pyrolysierte auf N_4 -Metallomakrozyklen basierende Katalysatoren. Zunächst wird mit Betrachtungen zur Sauerstoffreduktion an unpyrolysierten N_4 -Chelatkomplexen begonnen.

3.2 Unpyrolysierte N_4 -Metallomakrozyklen zur Reduktion von Sauerstoff

Wie in der Einleitung erwähnt, spielen verschiedene N_4 -Chelatstrukturen beim Stoffwechsel pflanzlicher und tierischer Organismen eine wesentliche Rolle. So sind z.B. im menschlichen Organismus FeN_4 -Einheiten im Hämoglobin und Myoglobin für den Transport des Sauerstoffs im Blut bzw. im Muskelgewebe verantwortlich. In beiden Fällen liegt das Eisen zwei-

wertig vor. Während des Stoffwechsels bindet der Sauerstoff reversibel an das Metallzentrum dieser FeN_4 -Struktureinheit. Im Gegensatz dazu sind für die Sauerstoffreduktion die Anforderungen an ein katalytisches Zentrum komplexer: in einem ersten Schritt muss die Bindung zwischen den Sauerstoffatomen des O_2 -Moleküls ausreichend geschwächt werden, damit schrittweise Elektronen auf das Molekül übertragen und dann mit den Protonen Zwischenprodukte gebildet werden können. Für die direkte Sauerstoffreduktion ist es wichtig, dass alle Zwischenprodukte eine ausreichend feste Bindung zum katalytischen Zentrum aufweisen, damit sie nicht vorzeitig abgelöst werden. Schließlich darf jedoch die Bindung zum final gebildetem Wasser nicht zu groß sein, weil ansonsten dieses nicht abgelöst werden kann und dann die Zentren für weitere Reduktionsprozesse blockiert werden.

Trotz dieser komplexen Anforderungen konnte Jasinski 1964 am Beispiel des Kobaltphthalocyanins (CoN_4 -Zentrum) zeigen, dass diese Art von Zentrum für die kathodische Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium geeignet ist (100). In zahlreichen Folgearbeiten wurde diese Anwendbarkeit experimentell und theoretisch auf diverse N_4 -Makrozyklen mit Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ru^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} jeweils als Zentralion auch im sauren Elektrolyten ausgedehnt (10,13,31,92,103,107,110,118,131,198,202,216,217).

Unpyrolysierte Zentren weisen jedoch nur eine sehr geringe Stabilität auf. Van Veen und auch Wiesener begründeten die geringe Stabilität mit einem negativen Einfluss des teilweise gebildeten Wasserstoffperoxids: Aufgrund seiner stark oxidativen Wirkung soll Wasserstoffperoxid zu einer Schwächung bzw. zum Aufbrechen der Bindungen zu den Makrozyklus-substituenten führen, sodass die elektronische Rückbindung der MeN_4 -Chelate verschlechtert und damit die katalytische Aktivität reduziert wird (200,207). Für die Anwendung in der Brennstoffzelle sind somit unpyrolysierte Makrozyklen nicht relevant. Doch sie können als Modellstrukturen betrachtet werden: die erzielbare katalytische Aktivität dieser Komplexe hängt nämlich nicht alleine von der Art des Zentralions ab, sondern von noch weiteren Faktoren (212). Bei der Frage nach einem aktiven Eisenzentrum helfen die diese Faktoren beschreibenden Publikationen zu verstehen, welche Parameter auch bei den Pyrochelaten eventuell zu einer Steigerung der katalytischen Aktivität führen können. Erst im anschließenden Teilkapitel 3.3 wird auf eine Hochtemperaturbehandlung der Makrozyklen eingegangen.

3.2.1 Sauerstoffreduktionsmechanismus an FeN₄-Strukturen

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3-2 das räumliche Modell des in dieser Arbeit als Ausgangsmaterial verwendeten Chloreisentetramethoxyphenylporphyrins (FeTMPPCl) gezeigt.

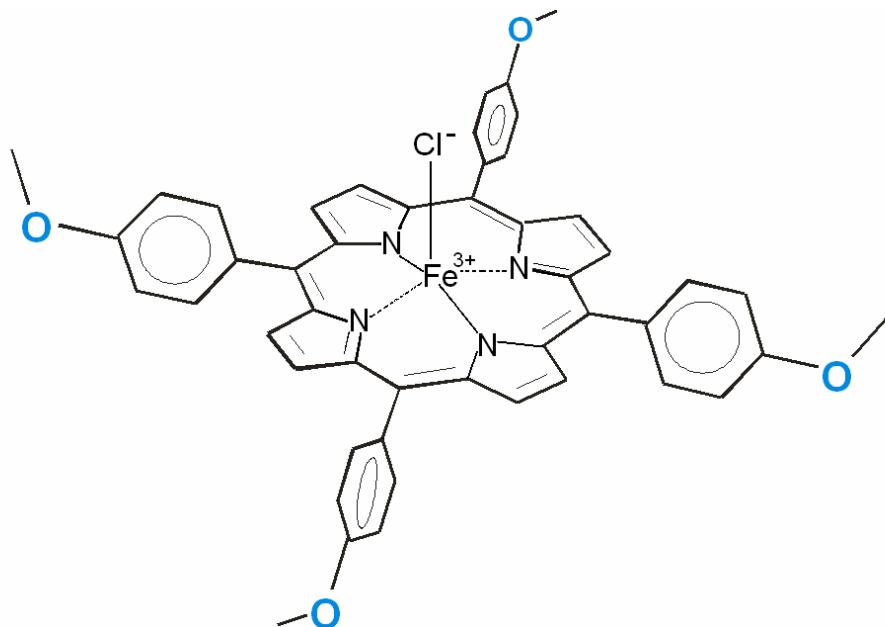


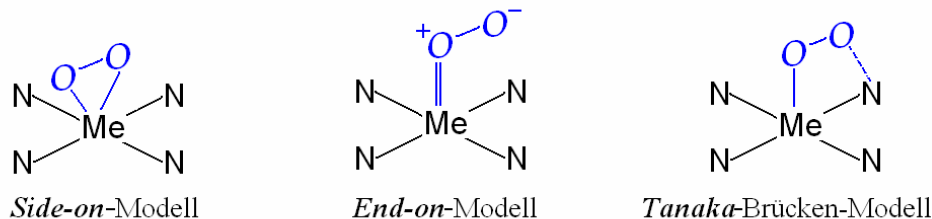
Abbildung 3-2: Räumliches Modell des in dieser Arbeit als Ausgangschelatkomplex verwendeten Chloreisentetramethoxyphenylporphyrins (FeTMPPCl).

Bedingt durch die Koordination des Chlors in axialer Richtung ist das Eisen leicht aus der Stickstoffebene herausgerückt. In dem Komplex ist es dreiwertig und im High-Spin-Zustand gebunden. Wie auch andere fünffach koordinierte Chelatkomplexe weist das FeTMPPCl eine axiale Kristallstruktur auf (128). Der Abstand des Eisens zu den umgebenden Stickstoffatomen beträgt etwa 2 Å (55).

Die Ähnlichkeit zu biologischen Systemen ist offensichtlich: auch in der Hämgruppe des Hämoglobins ist das Eisen planar durch vier Stickstoffatome und axial durch das Globin koordiniert. Aus diesem Grund leiten sich die Modelle, die für die Sauerstoffreduktion an MeN₄-Komplexen entwickelt wurden, auch teilweise aus dem Kenntnisstand der Biochemie ab. Während in der Hämgruppe über die Bindung des Sauerstoffs der Transport ermöglicht werden muss, stellt, wie bereits erläutert, die Reduktion jedoch komplexere Anforderungen an das Zentrum. Am Beispiel der in der Literatur beschriebenen Modellzentren soll dies nun diskutiert werden.

Die unterschiedlichen Modelle sind in Abbildung 3-3 dargestellt, wobei die beiden Ersten (*Side-on* und *End-on*) ursprünglich für die Anbindung des Sauerstoffs an die Hämgruppe entwickelt wurden.

Singuläre Zentrenmodelle



Bimolekulare Zentrenmodelle

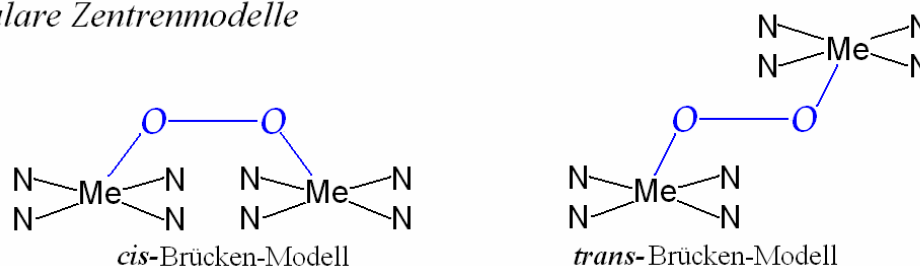


Abbildung 3-3: Modelle für singuläre und bimolekulare Zentren zur Reduktion von Sauerstoff. Darstellung der in einem ersten Schritt erfolgten Sauerstoffankopplung an ein einzelnes MeN_4 - oder zwei MeN_4 -Zentren.

Das Sauerstoffmolekül wird im *Side-on*- und *End-on*-Modell jeweils über eine Bindung in die d-Orbitale des Metalls an das MeN_4 -Zentrum gebunden und beeinflusst damit die Elektronendichte dieser Orbitale. Die Hauptwechselwirkung besteht zwischen den σ - und π -bindenden Orbitalen des Metallions mit dem antibindenden π^* -Orbital des Sauerstoffmoleküls. (70,150, 151,214)

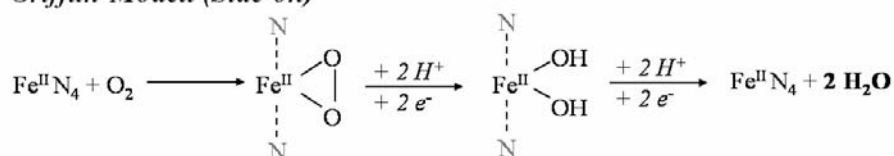
Im *Side-on*-Modell von Griffith wird die Rückbindung zwischen Metall und dem Sauerstoffmolekül durch die Wechselwirkung des σ -Orbitals mit dem π^* -Orbital des Sauerstoffs gestärkt. Es handelt sich jeweils um Einfachbindungen zwischen den beiden Sauerstoffatomen bzw. Sauerstoff und dem Metall. Laut Pauling führt dies zu hohem Stress innerhalb dieser Dreiereinheit, weshalb er diese Art der Bindung im Hämoglobin für unwahrscheinlich hielt (150).

Im *End-on*-Modell, das 1964 von ihm postuliert wurde, erfolgt die Rückbindung über die Wechselwirkung zwischen dem π -Orbital des Zentrums und dem π^* -Orbital des Sauerstoffmoleküls ($\text{Me } d_{yz}$ und $1\pi_g^a$). Außerdem überträgt das Zentrum partiell Elektronen vom σ -Orbital in das π^* -Orbital des Sauerstoffmoleküls ($\text{Me } 3d_{z^2}$ und π_g^s) (34,70,151,214).

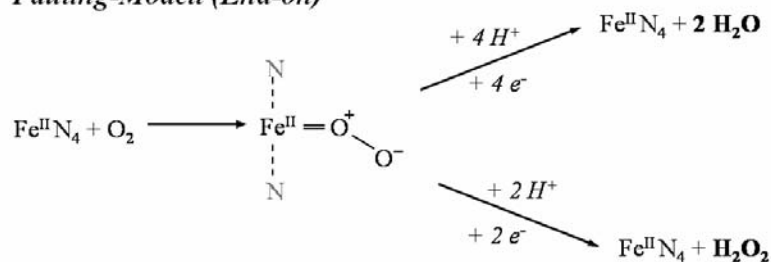
Um nach erfolgter Anbindung des Sauerstoffs jedoch auch die direkte Reduktion zum Wasser zu katalysieren, ist ein Aufbrechen der starken Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung notwendig. Eine solche würde z.B. in beiden bimolekularen Brückenstrukturen in Abbildung 3-3 begünstigt, da die Elektronen, die von den Metallionen auf das Sauerstoffmolekül übertragen wer-

den, ein antibindendes π^* -Orbital besetzen und so eine Schwächung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung bewirken würden (214). Dass dies in der *trans-Brückenstruktur* funktioniert, wurde von Collman und Koautoren am Beispiel cofacialer Porphyrine gezeigt und ausführlich diskutiert (38). Hingegen findet sich keine Literatur, die die *cis-Brückenstruktur* bei N_4 -Metallomakrozyklen mit experimentellen Daten unterlegt. Diese Ankopplung wird häufig beim Platinkatalysator als Modell erwägt. Für unpyrolysierte Makrozyklen ist diese Art von Zentrum jedoch aufgrund des geforderten Abstandes zwischen den beiden Metallzentren (etwa 3.4 Å) schwer vorstellbar.

Griffith-Modell (Side-on)



Pauling-Modell (End-on)



Tanaka-Modell (Fe-O-O-N-Brücke)

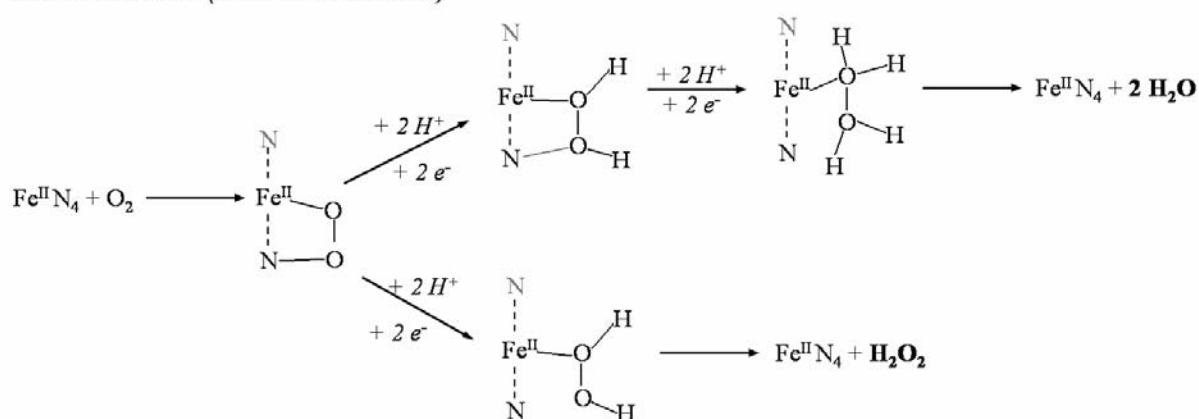


Abbildung 3-4: Sauerstoffreduktionsmechanismen jeweils abgeleitet vom *Side-on*-, *End-on*- und *Tanaka-Brücken-Modell*. Die N_4 -Chelatebene ist durch zwei Stickstoffatome, die über gestrichelte Linien zum Eisenatom gebunden sind, angedeutet.

Wenn für den Reduktionsmechanismus bisher auch nur Modelle existieren, so ist für FeN_4 -Chelatstrukturen anerkannt, dass bereits ein einzelnes Zentrum in der Lage ist, Sauerstoff direkt zu reduzieren (197,198,211,212). Aus diesem Grund sollen im Folgenden bimetallische

Brückenbindungen vernachlässigt werden. Die möglichen Reduktionsprozesse angelehnt an die drei singulären Zentrenmodelle sind schematisch in Abbildung 3-4 dargestellt.

Eine nicht bimetallische Brückenbildung diskutieren Tanaka und Koautoren: hier übernimmt eines der vier Stickstoffatome die Rückbindung zum zweiten Sauerstoffatom. Diese Struktur bildet daher ein Übergangsmodell zwischen der *cis-Brückenstruktur* und den singulären Zentren. Damit eine solche Sauerstoffbrückenbindung funktionieren kann, muss das beteiligte Stickstoffatom eine ausreichende Elektronegativität aufweisen, da sich sonst das im Reduktionsprozess sequenziell gebildete Wasserstoffperoxid ablösen würde (s.o.).

Bei den im Brennstoffzellenbetrieb üblichen Potenzialen liegt diese starke Elektronegativität vor, sodass eine Rückbindung vom Makrozyklus zu den antibindenden Orbitalen des Sauerstoffs oder zum Wasserstoffperoxid begünstigt ist (186). Bei niedrigen Potenzialen hingegen wäre keine ausreichende Rückbindung zum Wasserstoffperoxid mehr gewährleistet, sodass es freigesetzt würde.

Während die Bindung in der *End-on*-Struktur relativ stabil ist, steht die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung im Griffith-Modell bereits unter Stress, was ein Aufbrechen der Bindung begünstigen und so eine direkte Sauerstoffreduktion ermöglichen könnte.

Über DFT-Berechnungen für diverse FeN_4 -Makrozyklen zeigten Shi und Koautoren, dass rein rechnerisch lediglich am FeTPP eine *Side-on*-Struktur möglich ist, allerdings wäre auch hier die *End-on*-Bindung stabiler (174). In der Veröffentlichung diskutierten die Autoren jedoch lediglich diese beiden Modelle, während das *Tanaka*-Modell unberücksichtigt bleibt.

Möglich ist auch, dass z.B. abhängig von Faktoren wie dem Bindungsabstand zwischen dem Zentralion und den umgebenden Stickstoffatomen (Me-N) oder der Elektronenkonfiguration des Metalls verschiedene Mechanismen mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten ablaufen.

Um eine Aussage treffen zu können, welcher Oxidationszustand für die direkte Sauerstoffreduktion günstig ist, führten Anderson und Sidik DFT-Berechnungen am FeN_4 -Zentrum mit wahlweise zweiwertigem oder dreiwertigem Eisen durch (4). In den Berechnungen ist das Eisen überkreuz durch jeweils zwei NH_2^- und zwei NH_3 -Moleküle koordiniert. Um den Oxidationszustand +3 zu erzielen, wurde in den Berechnungen eine OH-Gruppe als fünfter Ligand in axialer Position angenommen. In diesen Berechnungen wurde das Eisenzentrum jeweils vollständig losgelöst von jeglicher Porphyrin- bzw. Kohlenstoffumgebung betrachtet. In Übereinstimmung mit anderen theoretischen Berechnungen wurde für das Anbinden des Sauerstoffs die *End-on*-Struktur gewählt (4,147,163,174).

Als Ergebnis zeigt sich für die Fe^{3+}N_4 -Modellstruktur, dass Wasser irreversibel anbindet, sodass die Zentren inaktiviert werden. Außerdem würde wahrscheinlich bereits vorher

Wasserstoffperoxid freigesetzt werden, da dieses zu schwach an das Zentrum binden soll. An Fe^{3+}N_4 -Strukturen ist laut den Berechnungen daher nur ein 2-Elektronentransfer möglich. Für die Fe^{2+}N_4 -Zentren gilt aber, dass Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt fest genug an das Eisenzentrum bindet (siehe Position IV in Abbildung 3-5) und so weiter zu Wasser reduziert werden kann. Damit die Bindung in diesem Schritt ausreichend fest ist (IV in Abbildung 3-5), ist jedoch eine zusätzliche Koordination zum Stickstoff erforderlich. Im Gegensatz zum *Tanaka*-Modell (siehe Abbildung 3-3, S. 11) erfolgt in diesen Berechnungen die Anbindung an das Stickstoffatom über eine Wasserstoffbrückenbindung statt einer Sauerstoff-Stickstoff-Bindung (4). Ob auch diese Art der Anbindung an das Stickstoffatom nur für einen eingeschränkten Potenzialbereich möglich ist, ist nicht bekannt.

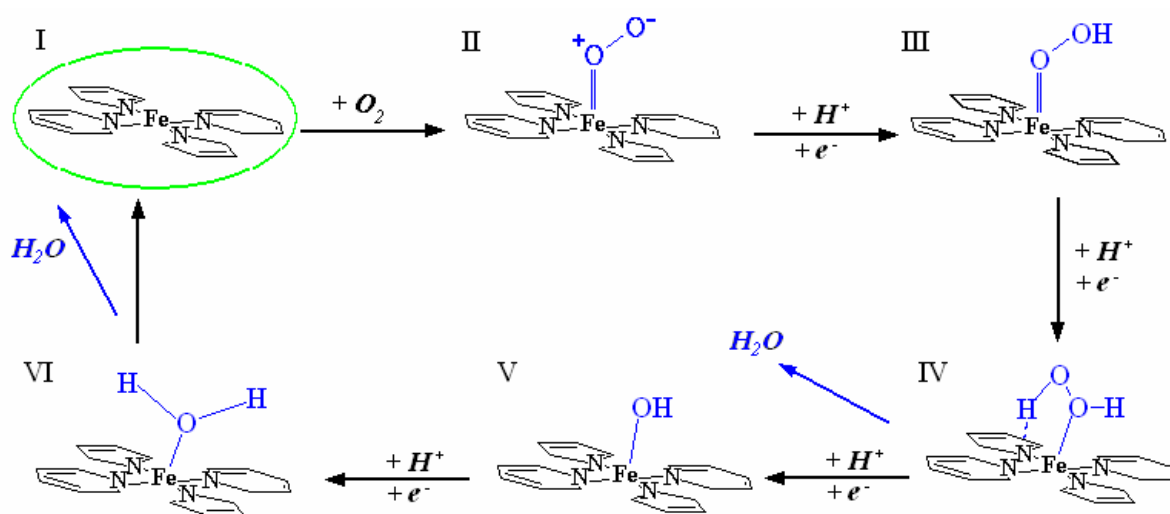


Abbildung 3-5: Sauerstoffreduktionszyklus der direkten Sauerstoffreduktion am Fe^{2+}N_4 -Modellsystem; die dargestellten, mit römischen Ziffern bezeichneten Zwischenprodukte sind aus den von Anderson und Sidik berechneten Reaktionsschritten abgeleitet (Lit. 4).

In Abbildung 3-5 sind die Koordinationen, die ausgehend vom Fe^{2+}N_4 -Zentrum (römisch I) zwischen den einzelnen Reduktionsschritten eingenommen werden, graphisch analog zu den Anderson'schen Berechnungen dargestellt.

Im Gegensatz zu der von Pauling postulierten *End-on*-Struktur weisen die meisten neueren Berechnungen der Sauerstoffanbindung für das Häm eher auf eine nominelle Oxidation des Eisens hin: Anstelle des Pauling'schen $[\text{Fe}^{2+}\text{N}_4]\text{-O}_2$ -Komplexes würde als Zwischenprodukt eine $[\text{Fe}^{3+}\text{N}_4]\text{-O}_2^-$ -Struktur gebildet werden, wie sie bereits 1964 von Weiß publiziert wurde (4,147,151,163,203). In den Berechnungen von Anderson und Sidik würde allerdings der Pauling'sche Komplex die Sauerstoffreduktion begünstigen und das Einsatzpotenzial zu kleineren Überspannungen verschieben. DFT-Berechnungen von Rovira (1997) und Koautoren verdeutlichen, dass eine solche Verschiebung für eine Struktur mit vier planar

koordinierten und einem axialen Stickstoffliganden möglich sein sollte (mit Sauerstoff sechsfach koordiniert) (163). Neuere Kalkulationen von Shi und Zhang zeigen, dass beim Anbinden des Sauerstoffs an das Eisenphthalocyanin der Komplex nominell als $[\text{Fe}^{2+}\text{N}_4]\text{-O}_2$ -Struktur vorliegt, weil die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen nicht ausreichend geschwächt wird. Eine derartige Bindung deutet auf einen Zwei-Elektronen-Transfer hin (163,174). Die Diskussion zeigt, dass bei den theoretischen Arbeiten durchaus widersprüchliche Ergebnisse erzielt wurden, wahrscheinlich abhängig davon, welche Randbedingungen an das System und den Komplex gestellt wurden.

3.2.2 Zusammenstellung der Parameter, die die katalytische Aktivität des Makrozykluskomplexes signifikant beeinflussen

Sowohl aus dem Vergleich verschiedener N_4 -Metallmakrozyklen mit demselben Zentralion als auch gleicher Komplexe mit unterschiedlichen Zentren kann auf Faktoren geschlossen werden, die einen 4-Elektronentransferprozess an einem singulären Zentrum begünstigen: Steiger und Koautoren stellten bei der Untersuchung verschiedener Kobaltporphyrine fest, dass eine stärkere Rückbindung des Metalls in die Porphyrinstruktur eine Zunahme der direkten Sauerstoffreduktion bewirkt. Als Maß für die Rückbindung wurde dort das Redoxpotenzial $\text{Me}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ betrachtet, dieses stieg proportional zur katalytischen Aktivität (177).

Mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit des Makrozykluskomplexes nimmt die Fähigkeit Sauerstoff zu reduzieren zu (6). Für kohlenstoffgeträgerte Makrozyklen zeigt sich eine Verbesserung, wenn mehr Oberflächengruppen auf dem Kohlenstoff-träger vorhanden sind; als Beispiele wurden Quinon- und Carboxylgruppen genannt. Es wird vermutet, dass diese in axialer Position an das Zentrum binden und so die elektronische Ankopplung des Sauerstoffs an das Zentrum verbessern (36,111,198).

Eine starke Wechselwirkung zwischen dem angebundenen Sauerstoff und dem Zentrum begünstigt einen „Mehrelektronentransfer“. Eine effizientere Aktivierung des Sauerstoffs und der damit verbundene Elektronentransfer erfolgen daher, wenn die Zahl der konjugierten Elektronen im Komplex steigt (3,197,214). Die damit verbundene hohe Elektronendonorkapazität der Substituenten bewirkt nämlich auch eine Zunahme der Elektronendichte am Zentralion. Angelehnt an den Begriff der Molekülhärte η_{DA} , lässt sich ein vergleichbarer Wert für die Ankopplung des Sauerstoffs an ein MeN_4 -Zentrum berechnen.

$$\text{Molekülhärte (System } \text{MeN}_4 - \text{O}_2\text{): } \eta_{DA} = \frac{1}{2} (E_{A, \text{Akzeptor}}(\text{O}_2) - I_{\text{Donor}}(\text{MeN}_4)) \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Mit η_{DA} wird die Molekülhärte bezeichnet, die normalerweise die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten einer organischen Reaktion beschreibt (152,214). Diese berechnet sich im vorliegenden Fall aus dem Ionisierungspotenzial des MeN_4 -Komplexes I_{Donor} und der Elektronenaffinität des Sauerstoffmoleküls $E_{A,\text{Akzeptor}}$. Steigt dieser Wert, so deutet dies auf eine Zunahme der Stabilität und eine Abnahme der Reaktivität hin. Da sich an der Elektronenaffinität des Sauerstoffs nichts ändert, wird die Aktivität in diesem speziellen Fall maßgeblich durch das Ionisierungspotenzial des MeN_4 -Zentrums beeinflusst. In der Arbeit von Zagal lag das Maximum beim Vergleich unterschiedlicher Ionen beim zweiwertigen Eisen ($3d^6$) (213,214). Mit einem hohen Ionisierungspotenzial des Makrozyklus steigt die Wahrscheinlichkeit für die direkte Sauerstoffreduktion (13,162).

Zusammenfassend zeigt sich also eine Zunahme der katalytischen Aktivität, wenn

- ❖ die **elektronische Anbindung** des Metallions im Komplex an den Kohlenstoffträger verstärkt wird. Dies kann zum Beispiel durch eine Verbesserung der Rückbindung des Metallions in den Komplex oder auch der Ankopplung an die Kohlenstoffstruktur erreicht werden.
- ❖ die **Wechselwirkung zwischen Zentralion und Sauerstoff** gesteigert wird, zum Beispiel durch eine **hohe Elektronendonoreigenschaft** des Zentralions zum Sauerstoff oder auch der Substituenten zum Zentralion.
- ❖ ein **hohes Ionisierungspotenzial** des Makrozykluskomplexes vorliegt.

Als nächstes wird erläutert, welche kritischen Pyrolyseparameter die Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Struktur signifikant beeinflussen und es werden die möglichen katalytischen Zentren in pyrolysierten Chelatstrukturen diskutiert.

3.3 Katalytische Zentren nach einer Hochtemperaturbehandlung von N_4 -Chelatstrukturen

Bereits 1976 konnten Jahnke und Koautoren zeigen, dass durch eine thermische Behandlung der Metallomakrozyklen die katalytische Aktivität und die Stabilität – insbesondere auch im sauren Elektrolyten – verbessert werden kann (92).

Seitdem haben zahlreiche Arbeitsgruppen den Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die katalytische Aktivität untersucht und an der Aufklärung der Struktur des katalytischen Zentrums dieser so genannten Pyrochelat gearbeitet. (10,18,19,22,23,29,30,39,43,46,47,61-63,73,74,84,91,115-117,120,121,164,166,170,173,182,183,185,187,198-200,204,205)

3.3.1 Vorbetrachtung zur Herstellung der Katalysatoren ausgehend von auf Kohlenstoff geträgerten Makrozyklen

Ein Problem, das sicherlich zu den im Folgenden vorgestellten und teilweise recht kontrovers diskutierten Zentrenmodellen beigetragen hat, ist die Beschaffenheit des Katalysator- und des Trägermaterials. Es handelt sich um ein schwarzes, elektrisch leitendes Kohlenstoffpulver mit nur einem geringen Anteil möglicher katalytischer Zentren. Darin sind sich nahezu alle Autoren mit ihren unterschiedlichen Modellen einig.

Durch diese Eigenschaften werden die Charakterisierungsmöglichkeiten begrenzt. Eine Vielzahl spektroskopischer Untersuchungsmethoden können gar nicht oder nur qualitativ genutzt werden, andere Methoden stoßen an ihre Nachweisgrenzen. Diese Vorbetrachtung führt in die Problematik bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf die strukturellen Änderungen (siehe Kapitel 5) ein.

In seinem 1989 erschienen Artikel analysiert Wiesener die bis dato veröffentlichte Literatur und erörtert die daraus abzuleitenden möglichen Ursachen für eine verbesserte katalytische Aktivität und Langzeitstabilität der pyrolysierten kohlenstoffgeträgerten Makrozyklen gegenüber den unpyrolysierten. Als ein wesentlicher Aspekt für die gesteigerte Aktivität wird eine durch die Pyrolyse verbesserte Leitfähigkeit genannt, weil dadurch ein effektiveres Agieren der katalytischen Zentren ermöglicht werden soll. Durch die Polymerisation der Kohle sind die Zentren in einem größeren π -Elektronensystem gebunden. (183,206,207).

Je nach Wahl der Versuchsparameter können für das System Makrozyklus-Kohlenstoff ganz unterschiedliche katalytische Aktivitäten erreicht werden. Auch beeinflussen sie die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen. Wiesener hat die wichtigsten Einflussgrößen wie folgt zusammengefasst (207):

- ❖ Endtemperatur des Pyrolyseschritts
- ❖ Haltezeit bei der Endtemperatur
- ❖ Heiz- und Abkühlrate

Widelöv fügte diesen Parametern 1992 noch den Anteil Makrozyklus im Ausgangsgemisch hinzu (204):

- ❖ Makrozyklusanteil ($m_{\text{Makrozyklus}} / (m_{\text{Kohlenstoff}} + m_{\text{Makrozyklus}})$).

Wird die vorhandene Literatur hinsichtlich dieser vier genannten Parameter verglichen, wird deutlich, warum in den Arbeiten zu diesem Thema – auf den ersten Blick – teilweise widersprüchliche Ergebnisse beschrieben wurden, da je nach Wahl der Parameter ein Maximum der

katalytischen Aktivität mit unterschiedlichen Haltezeiten, Endtemperaturen etc. verbunden sein kann.

Insbesondere der Makrozyklusanteil in der Ausgangsmischung hat einen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität (26,30,49,182,183). Ist der Makrozyklusanteil zu hoch gewählt, kommt es zu Sintereffekten der Ausgangsmischung, ähnlich der Pyrolyse ohne Kohlenstoff. Dieser Effekt liegt darin begründet, dass die Porphyrine kurz vor der Karbonisierung schmelzen und bei zu hohen Beladungen zusammenfließen. In diesem Fall können natürlich nur solche Zentren an der Sauerstoffreduktion teilnehmen, die dem Elektrolyten zugänglich sind. Dieser Effekt steht im direkten Bezug zur gebildeten Oberfläche: mit zunehmendem Makrozyklusanteil sinkt die spezifische Oberfläche (183).

Rein rechnerisch müssten sich als „optimale Beladung“ eine oder eventuell mehrere Monolagen Porphyrin auf der Oberfläche des eingesetzten Kohlenstoffträgers ergeben. Da durch die Pyrolyse teilweise Zentren zersetzt werden, um die Karbonisierung zu ermöglichen, handelt es sich wahrscheinlich um mehrere Schichten. Außerdem zeigt diese Überlegung, dass der optimale Makrozyklusanteil auch von der Größe der Oberfläche des Kohlenstoffträgers abhängt. Am Beispiel des ungeätzten CoTMPP/KB600-Systems (Kobalttetramethoxyphenylporphyrin auf Ketjen Black 600) soll dies im Folgenden kurz erläutert und die Belegung der Kohlenstoffoberfläche abgeschätzt werden. Diese Katalysatoren sind von der Autorin entsprechend der Imprägnierungsmethode hergestellt worden.

In Abbildung 3-6 ist auf der linken Ordinate die Stromdichte des CoTMPP/KB600-Systems als Funktion des CoTMPP-Anteils gegeben.

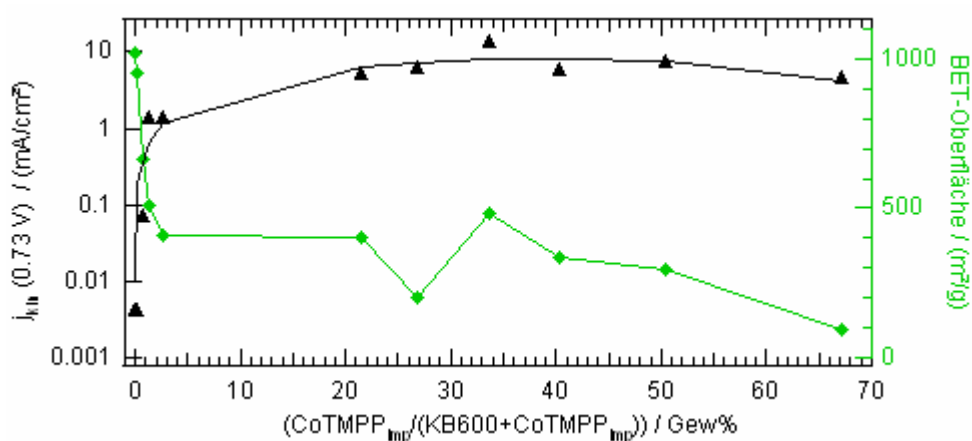


Abbildung 3-6: Linke Ordinate: Verlauf des Sauerstoffreduktionsstroms (bestimmt für 0.73V in O₂ gesättigter 0.5 M H₂SO₄, A_{RDE} = 0.071 cm², Elektrodenbeladung: 0.35 mg/cm²) in Abhängigkeit des CoTMPP-Anteils für bei 700 °C pyrolysierte CoTMPP/KB600-Ansätze (Heizrate 150 °C/h, T_{Ende} = 700 °C, Haltezeit 30min, gesamter Pyrolyseprozess unter N₂). Auf der rechten Achse ist die nach der Pyrolyse erzielte BET-Oberfläche der Proben abzulesen.

Es ist ersichtlich, dass oberhalb der „optimalen Beladung“ (hier 30 Gew% CoTMPP in der Ausgangsmischung) keine weitere Verbesserung in der Stromdichte erzielt werden kann, sondern diese sogar wieder leicht absinkt. Der Verlauf der Größe der Oberfläche, gezeigt auf der rechten Ordinate, legt nahe, dass oberhalb dieser 30 Gew% CoTMPP die Kohlenstoffstruktur im Volumen stark vernetzt, was zu einer Abnahme der Oberfläche und damit zur Abnahme der Anzahl zugänglicher Zentren führt.

Bei einer mittleren Ausdehnung des CoTMPP-Moleküls von etwa 20 Å ergibt sich eine etwa quadratische Fläche von ca. $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ pro Molekül. Den 30 Gew% CoTMPP entsprechen etwa $2.5 \cdot 10^{20}$ Moleküle pro Gramm Ausgangsmischung. Rein rechnerisch, ausgehend von der oben genannten Ausdehnung eines Moleküls, ergibt sich damit eine Fläche von insgesamt etwa $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Es kann vorausgesetzt werden, dass gar nicht die gesamte BET-Oberfläche des Kohlenstoffs belegt wird. Bei der Imprägnierung bleibt mindestens die Oberfläche in solchen Poren ungenutzt, die einen Durchmesser $d < 20 \text{ Å}$ (entspricht der CoTMPP-Molekülgröße) haben. Über die von Quantachrome mitgelieferte Autosorb-1.25-Software kann mittels nicht linearer Dichtefunktionaltheorie (NL-DFT) aus der N_2 -Gassorptionsmessung des Kohlenstoffs KB600 die Oberfläche in Poren mit $d < 20 \text{ Å}$ zu $450 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt werden (BET-Oberfläche ca. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Zur Belegung stehen daher bei der Imprägnierung lediglich $550 \text{ m}^2/\text{g}$ zur Verfügung. Diese Abschätzung zeigt, dass – bei einer „optimalen Beladung“ von 30 Gew% CoTMPP – die zugängliche Oberfläche des KB600-Kohlenstoffs etwa mit einer Doppelschicht Porphyrin belegt ist.

Für strukturelle Untersuchungen sollte die Beladung im idealen Fall der „optimalen Beladung“ entsprechen, damit gewährleistet wird, dass durch einen möglichen Ätzschritt alle inaktiven Sekundärphasen entfernt werden können. Leider wurde gerade dieser Aspekt bei vielen strukturellen Untersuchungen nicht beachtet. Demzufolge werden Röntgendiffraktogramme, SEM-Bilder und spektroskopische Verfahren durch metallische bzw. oxidische Komponenten dominiert – welche fälschlicherweise teilweise der katalytischen Aktivität zugeordnet wurden (9,43,46,115,116,132,166,170). Verschiedene Autoren konnten für solche Strukturen mittlerweile eindeutig nachweisen, dass diese (im sauren Medium) katalytisch inaktiv sind (117,120,121,175).

Untersuchungen von Schmithals zeigten, dass ein Ätzschritt dringend erforderlich ist, wenn Aussagen zur Struktur der katalytischen Zentren getroffen werden sollen (171).

Es werden nun die in der Literatur beschriebenen möglichen katalytischen Zentren dieser Pyrochelat diskutiert.

3.3.2 Kohlenstoffdominierte Zentren

Bereits seit den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wird von verschiedenen Autoren immer wieder aufgegriffen, dass eine leitende Kohlenstoffmatrix (oder dotiert mit Stickstoff) das aktive Zentrum im Sauerstoffreduktionsprozess der pyrolysierten Makrozyklen ist (206,207, 211). Vielfach begründet wird diese Vermutung mit der Tatsache, dass die MeN_4 -Strukturen während der Temperaturbehandlung (teilweise) zerstört werden, aber eine Zunahme der katalytischen Aktivität zu beobachten ist. Außerdem wurde gezeigt, dass Ätzschritte die Aktivität nicht signifikant beeinflussen, obwohl ein Herauslösen von Metall nachgewiesen werden konnte. Der Umstand, dass immer signifikant höhere Aktivitäten erzielt werden, wenn die Materialien Kobalt oder Eisen enthalten, wird als katalytische Wirkung der Metalle bei der Formation der aktiven kohlenstoffdominierten Zentren interpretiert (207).

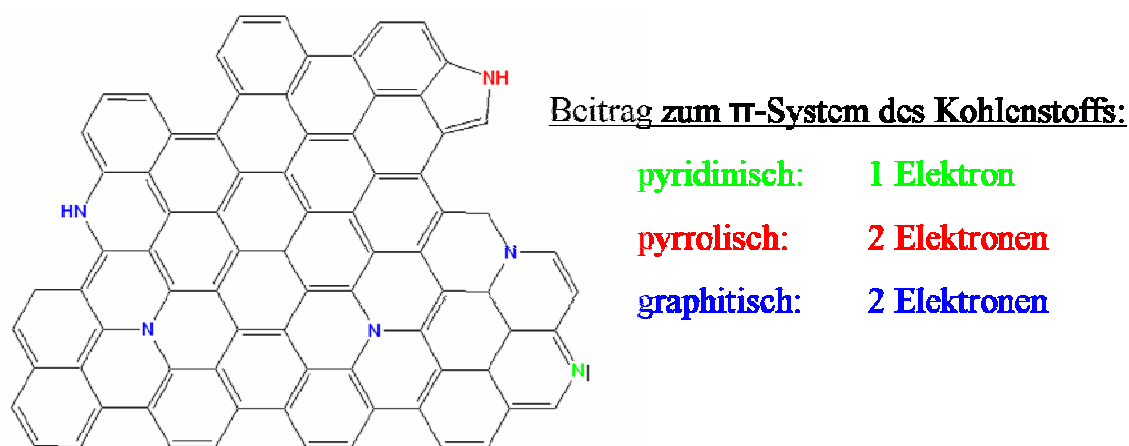


Abbildung 3-7: Übersicht der unterschiedlichen Arten der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungstypen. Mit angegeben ist die Zahl der Elektronen, die Stickstoff zum π -System des Kohlenstoffs beiträgt.

Durch den Einbau von Heteroatomen in die Graphenebenen wird die elektronische Struktur des Kohlenstoffs gestört. Solche Bereiche stellen damit potenzielle Ansatzpunkte für die Adsorption des Sauerstoffs dar. Dieser Zusammenhang führte dazu, dass gerade solche Strukturen als mögliche Zentren für die Sauerstoffreduktion diskutiert werden. In Abbildung 3-7 sind die unterschiedlichen Bindungsformen des Stickstoffs im Kohlenstoff dargestellt.

Im Gegensatz zum pyridinischen Heteroatom tragen die pyrrolischen und graphitischen Stickstoffheteroatome jeweils mit zwei Elektronen zum π -System des Kohlenstoffs bei. Während der pyrrolische Stickstoff im C_5 -Ring gebunden ist, kann der graphitische drei unterschiedliche Positionen im C_6 -Ring innerhalb der Graphenebene einnehmen. Die Positionen unterscheiden sich bezüglich der Anzahl der umgebenden Benzolringe (153).

In den diskutierten Zentrenstrukturen wird der Stickstoff entweder als graphitisch oder pyridinisch in die Kohlenstoffmatrix eingebunden betrachtet. Die in der Literatur diskutierten

kohlenstoffdominierten Zentren unterscheiden sich somit bereits in der Elektronenkonfiguration des Stickstoffs und dessen Position in der Kohlenstoffmatrix.

Graphitische Stickstoffatome (in der Graphenebene)

Hauptbefürworter dieser Art von Zentrum war die Gruppe um Popov. In einer gemeinsamen Publikation mit Sidik u.a. wurden schließlich die experimentellen Daten mit DFT-Berechnungen korreliert. Die Ergebnisse zeigten, dass nicht Stickstoff als katalytisches Zentrum agiert, sondern ein benachbartes Kohlenstoffatom (C-N-Zentrum). In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten legten die Berechnungen jedoch nahe, dass an diesen Strukturen die Reduktion zu Wasserstoffperoxid überwiegt. Energetisch soll eine direkte Reduktion des Sauerstoffs nicht möglich sein. Die Autoren stellten fest, dass höhere Aktivitäten erzielt werden können, wenn die Zentren innerhalb der Graphenebene, statt nahe den Abbruchkanten liegen (175). Dies würde – bei gleicher Menge eingebauter Stickstoffheteroatome – für eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit zunehmender Graphenebenenausdehnung sprechen, da dann das Verhältnis der in die Graphenebenen eingebauten Stickstoffatome zu den randständigen stiege.

Pyridinische Stickstoffatome (an den Abbruchkanten)

Die Charakteristik des zuvor diskutierten katalytischen Zentrums unterscheidet sich deutlich von dem hier diskutierten. Statt in der Graphenebene sind die Stickstoffatome randständig mit einer pyridinischen Elektronenkonfiguration gebunden.

Ein Vergleich der Publikationen zeigt, dass im Allgemeinen gerade mit zunehmendem Stickstoffgehalt ein hoher Anteil an randständigen Schwingungen im Raman-Spektrum beobachtet werden kann (D-Bande). Dieser Zusammenhang deutet auf eine Abnahme der Graphenebenenausdehnung hin (siehe auch Kapitel 4.7.3 bzw. 6.1.3). Mit einer solchen Abnahme verbunden steigen der Anteil an pyridinischem Stickstoff und auch die Aktivität. Dieser Zusammenhang wird von den Verfassern als eindeutiges Indiz für an den Kanten der Graphenebenen eingebaute katalytische C-N-Zentren pyridinischer Bindung angesehen. Die Autoren schließen explizit eine Metallkoordination aus, obwohl diese Materialien neben Stickstoff auch signifikante Mengen an Eisen oder Kobalt aufweisen und teilweise sogar ausgehend von Chelatstrukturen präpariert worden sind (17,126,127,133-136,144,156,194).

Die Charakterisierung der Katalysatoren beschränkte sich meistens auf TEM- und EXAFS-Untersuchungen. Diese wurden jedoch vor eventuell durchgeführten Ätzschritten vorgenommen. Als Begründung für den Ausschluss des Metalls als Bestandteil des katalytischen Zen-

trums werden meistens ältere Arbeiten genannt, die mittlerweile durch neuere Publikationen widerlegt bzw. neu interpretiert werden konnten. Wie bereits erläutert, konnte Schmithals in seinen EXAFS-Untersuchungen zeigen, dass bei unzureichender Aufbereitung der Proben die Spektren durch oxidische und metallische Strukturen dominiert werden, während der Metall-Stickstoff-Bindungsabstand erst nach erfolgter Ätzung – dann jedoch deutlich – hervortrat (171).

Es soll darauf hingewiesen werden, dass ein Teil der an dieser Stelle diskutierten Ergebnisse für Kohlenstoffnanoröhrchen (Carbon-Nanotubes, CNT) erzielt wurden. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur und den physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich von planar gestapelten Kohlenstoffatomen. Daher ist möglich, dass in Kohlenstoffnanoröhrchen tatsächlich andere Zentren, als in den hier vorgestellten Katalysatoren, eine direkte Sauerstoffreduktion bewirken können. Es gibt jedoch auch Arbeiten an CNTs, die eindeutig FeN_4 -Zentren nachweisen bzw. zeigen, dass nach einer „Makrozyklus-Temperatur-Nachbehandlung“ signifikant bessere Aktivitäten erreicht werden können als ohne diese Nachbehandlung (157,210).

3.3.3 Zentren bestehend aus Eisen und Stickstoff gebunden in einer Kohlenstoffmatrix

In die Graphenebenen eingebaute FeN_4 -Komplexe

Die Gruppe um van Veen schloss bereits 1988 aus EXAFS-Untersuchungen, dass auch bei einer Hochtemperaturbehandlung die FeN_4 -Struktur teilweise erhalten bleibt, wobei die Fernordnung der Ausgangsstruktur verloren geht. Ein Großteil der Zentren wird zwar bei der Pyrolyse zerstört (66 % bis zur optimalen Pyrolysetemperatur von 700-800 °C), die restlichen verbleiben aber in ihrer ursprünglichen FeN_4 -Struktur (200).

Van Veen zufolge ist die erhöhte Aktivität einer deutlich verbesserten elektronischen Anbindung der FeN_4 -Zentren in den Kohlenstoff zuzuschreiben. Diese muss immerhin einen Verlust von zwei Dritteln der Ausgangszentren kompensieren. Eingeleitet durch die Abgabe der Substituenten können die Stickstoffliganden fest in die sich ausbildende Kohlenstoffstruktur eingebaut werden. Damit werden die pyrolysierten Makrozyklen vor einem oxidativen Angriff des Wasserstoffperoxids geschützt. Ob der Stickstoff nach wie vor in einem C_5 -Ring oder nun in einem C_6 -Ring eingebaut vorliegt, wird kontrovers diskutiert (23,29,30,44,104, 200,204,205). Die möglichen Modelle planarer FeN_4 -Zentren sind in Abbildung 3-8 dargestellt.

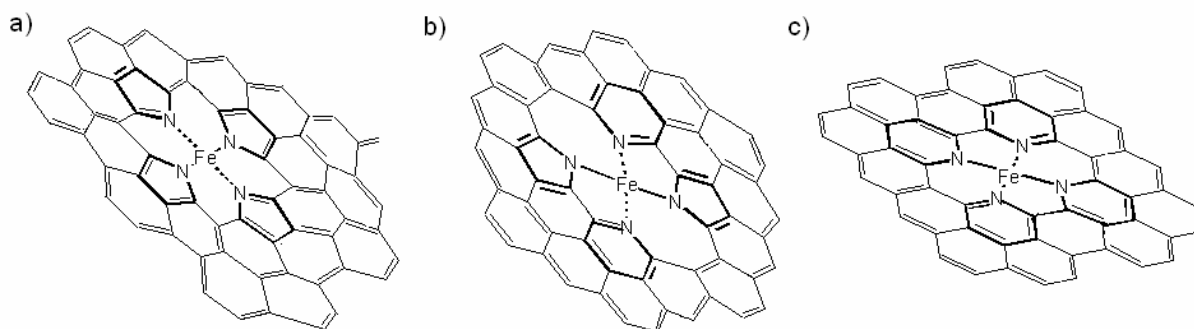


Abbildung 3-8: Modellstrukturen, der in die Graphenebene eingebetteten FeN_4 -Zentren, a) analog zur Porphyrinstruktur (vgl. Lit. 208), b) mit zwei C_5 - und zwei C_6 -Ringen oder c) mit vier C_6 -Ringen (vgl. Modellzentrum in Lit. 4).

Bezüglich des Oxidationszustandes des Eisens vor der Anbindung des Sauerstoffs deuten sowohl die experimentellen Daten als auch theoretische Überlegungen (siehe Kapitel 3.2.1) auf einen Fe^{2+} -Spin-Zustand hin. Bouwkamp-Wijnoltz fand in ihren elektrochemischen Untersuchungen, dass die katalytische Aktivität mit der Menge an elektrochemisch angesprochenem Fe^{2+} korreliert (30,208).

Auch die Arbeitsgruppe um Dodelet ordnet dem in eine Kohlenstoffmatrix eingebetteten FeN_4 -Zentrum eine katalytische Aktivität zu. Diese Struktur wird von den Autoren allerdings eher bei niedrigen Pyrolysetemperaturen als Hauptzentrum angesehen. Bei hohen Temperaturen sollen zwar noch geringe Anteile dieser Zentren vorhanden sein, die Hauptaktivität gehe in diesem Temperaturbereich jedoch von einem FeN_{2+2} -Zentrum aus (s.u.). Ferner wird in diesen Arbeiten der hier diskutierten FeN_4 -Modifikation eine überwiegend indirekte Sauerstoffreduktion, eine geringere Umsatzrate und geringere Stabilität unterstellt als den FeN_{2+2} -Zentren (35,44,94,121,122).

$\text{Fe-N}_x/\text{C}$ -Struktur gebildet während des Ätzschriffs

Diese Struktur konnte mittlerweile eindeutig als katalytisches Zentrum ausgeschlossen werden. Da von diesem Zentrenmodell die Präparation der Mikroporenkatalysatoren (vergleiche Kapitel 4.1.3) abgeleitet wurde, soll der Grundgedanke der Autoren trotzdem kurz erläutert werden.

Durch die Pyrolyse kommt es zu einer (teilweisen) Zersetzung der FeN_4 -Komplexe, die mit der Ausbildung von metallischen Partikeln verbunden ist. Die Arbeitsgruppen um Scherson bzw. Yeager vermuteten, dass solche Eisenpartikel in einem sich anschließenden Ätzschriff gelöst und an den in der Kohlenstoffmatrix verbliebenen Stickstoff anbinden würden, um so neue FeN_x/C -Zentren zu bilden (8,9,73,170). Diese Vermutung konnte mittlerweile widerlegt

werden. Die Zentren werden nicht während des Ätzschritts, sondern schon vorher im Verlauf der Hochtemperaturbehandlung gebildet, sofern Kohlenstoff, Eisen und Stickstoff gleichzeitig zugänglich sind (117).

FeN₂₊₂-Zentren, gebildet in Mikroporen (T ≥ 800 °C)

Wie kurz angesprochen, publizierte die Arbeitsgruppe um Dodelet, dass es neben einem FeN₄-Zentrum ein weiteres Hochtemperaturzentrum geben müsse, bei dem Eisen durch mindestens zwei Stickstoffatome koordiniert vorliegt. In den ersten Publikationen zu diesem Zentrum wurde es noch als FeN_{2+X}/C-Struktur mit wahrscheinlich zwei weiteren Koordinationen diskutiert. Die Autoren hielten Stickstoff- oder Kohlenstoffatome für die wahrscheinlichsten Koordinationspartner. Über weitere Arbeiten, größtenteils basierend auf ToF-SIMS-, XPS- und Ramanmessungen, konnte die Struktur des Zentrums weiter präzisiert werden: das Eisen wird vierfach durch pyridinischen Stickstoffe koordiniert, wobei jeweils zwei der Stickstoffatome zu zwei benachbarten Graphenebenen gebunden sind (daher FeN₂₊₂).

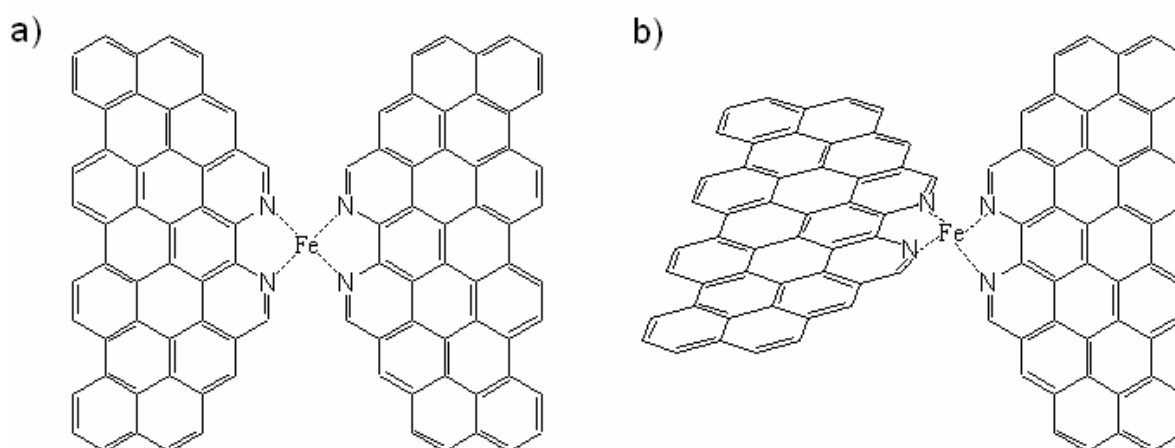


Abbildung 3-9: Modellstrukturen der in den Mikroporen geformten FeN₂₊₂-Zentren, a) planares Modell entsprechend der von Charreteur und Koautoren (Lit. 35) und b) aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen beider beteiligten Graphenebenen verzerrtes FeN₂₊₂-Zentrum.

In Abbildung 3-9a ist das postulierte Modellzentrum gezeigt (35). Denkbar wäre auch eine durch unterschiedlich orientierte Graphenebenen verzerrte Zentrenstruktur, wie sie im Abbildungsteil b dargestellt ist. Die Zentren sind also nicht in die Graphenebenen eingebettet, sondern bilden sich zwischen den Graphenebenen aus. Die Stickstoffatome sind, wie es auch schon bei den pyridinischen C-N-Zentren der Fall war (s.o., S. 21), auch hier an den Abbruchkanten der Graphenebene gebunden. In dem Modell der Arbeitsgruppe wird von einem Einbau dieser Zentren in die während der Pyrolyse geformten Mikroporen ausgegangen. Bei der Diskussion der Ergebnisse werden solche Katalysatoren daher als Mikroporenkatalysatoren

bezeichnet. Im experimentellen Teil (Kapitel 4.1.3) wird auch diese Herstellungsmethode kurz erläutert (35,40,44,49,79,95,96,117,120-122).

Um abzuschätzen, in wie weit eine solche Struktur möglich ist, wurden DFT-Berechnungen durchgeführt. Im Jahr 2006 publizierten Jain und Koautoren, dass prinzipiell eine solche Art der Zentrenformation an den Kanten der Graphenebenen möglich ist. Laut Publikation müssen im ersten Schritt parallel zum Einbau der Stickstoffheteroatome diese mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden, damit später das Eisen anbinden kann. Folglich würde der Stickstoff vor der Anbindung des Eisens graphitisch vorliegen; mit der Koordination zum Eisen ergäbe sich dann die postulierte pyridinische Koordination mit nur einem zum π -System der Graphenebene beitragenden Elektron.

Ohne Absättigung durch Wasserstoff sollte ein direkter Einbau als pyridinischer Stickstoff an den Kanten möglich sein. In diesem Fall wäre die Bildung einer $\text{FeN}_{2+2}/\text{C}$ -Struktur allerdings energetisch sehr ungünstig. An solchen Stickstoffatomen würden eher $\text{FeN}_2\text{C}_2/\text{C}$ -Zentren gebildet werden (93). Das Eisen wäre dann jeweils zu einem Stickstoff- und Kohlenstoffatom der beiden anbindenden Graphenebenen koordiniert.

4 Experimenteller Teil

4.1 Katalysatorherstellungsmethoden

Bei der Pyrolyse von Porphyrinen ohne jegliche Zusätze entsteht ein glasartiger Kohlenstoff, bei dem nur ein geringer Anteil der katalytischen Zentren der Sauerstoffreduktion zugänglich ist. Der glasartige Kohlenstoff wird durch ein Schmelzen der Porphyrinmoleküle kurz vor dem Karbonisierungsschritt herbeigeführt: die Moleküle fließen zusammen und versintern. Um diesen Effekt zu umgehen und einen möglichst großen Anteil der Zentren für die Sauerstoffreduktion zugänglich zu machen, wurden die Imprägnierungstechnik und die Porphyrin-Oxalat-Methode (POM) entwickelt.

Bei der Imprägnierungsmethode wird die aktive Oberfläche „künstlich“ durch das Aufziehen des Porphyrins auf einen Kohlenstoffträger vergrößert (siehe Kapitel 5). Die POM arbeitet hingegen ohne die Zugabe eines Kohlenstoffträgers. Das heißt, die hier gebildete Kohlenstoffmatrix entsteht *in-situ* durch die während der Pyrolyse ablaufende Karbonisierung der Porphyrine.

Beide Präparationen haben jedoch gemeinsam, dass bereits in den Ausgangsmischungen eine vierfache Koordination des Eisens durch Stickstoffatome vorliegt.

4.1.1 Imprägnierungsmethode

Für die Herstellung solcher Imprägnierungskatalysatoren werden 311 mg Chloroeisentetramethoxyphenylporphyrin (FeTMPPCl, von TriPorTech) in ca. 200 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 910 mg Ketjen Black EC-600JD (von AKZO NOBEL), im Folgenden KB600, versetzt. Diese Suspension wird für mindestens eine Stunde im Ultraschallbad behandelt, um eine möglichst homogene Verteilung zu erzielen. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das verbleibende Produkt bei 80 °C getrocknet und ausgewogen. Auch nach dem Trocknungsschritt sind in der Regel noch geringfügige Reste des Tetrahydrofurans vorhanden. Für die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie an Imprägnierungskatalysatoren wurde mit auf 54 % an Fe-57 angereichertem FeTMPPCl gearbeitet.

An den Imprägnierungsschritt schließt sich die Pyrolyse der Ausgangsmischung an. Zur Aufklärung der strukturellen Änderungen während der Pyrolyse (siehe Kapitel 5) wurden einzelne Teilproben zu unterschiedlichen Endtemperaturen hochgeheizt. Die Wahl dieser erfolgte nach Analyse der mittels Thermogravimetrie bestimmten Zersetzungsstufen (siehe Kapitel 5.2). Diese Pyrolysetemperaturen waren $T = 300, 400, 600, 700, 800, 900$ und 1000 °C . Für die

Pyrolyse wurden definierte Mengen der Ausgangsmischung in ein Quarzglasschiff gefüllt, mittig in einem Durchflussofen platziert und, entsprechend der in Tabelle 4-1 gegebenen Bedingungen, pyrolysiert.

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der Pyrolyseparameter für die Katalysatorherstellung ausgehend vom auf KB600 geträgerten FeTMPPCl.

	Bez.	m_{Ansatz} / mg	Gas	Heizrate (°C/h)	T / °C	Haltezeit / min	Weiterbehandlung
ungeätzt	ohne	80 – 90	N ₂	350	300 - 1000	30	abkühlen und herausnehmen
geätzt	HCl	90 - 100					abkühlen und überführen in 1M HCl (unter Luftausschluss)

Die zu ätzenden Imprägnierungskatalysatoren wurden im direkten Anschluss an die Pyrolyse für mindestens eine Stunde in 1M HCl im Ultraschallbad behandelt. Anschließend erfolgte eine Filtration, Waschen der Probe mit destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität und Trocknen bei 80 °C.

Die Ausbeuten (bezogen auf m_{Ansatz}) lagen, abhängig von der Pyrolysetemperatur, für die geätzten Proben zwischen 82 und 99 % und für die ungeätzten zwischen 85 und 98 %.

Bei der Diskussion der temperaturabhängigen Ergebnisse im Kapitel 5 werden die Proben durch die Nomenklatur $HT(T_{\text{Pyr.}})HCl$ bzw. $HT(T_{\text{Pyr.}})ohne$ gekennzeichnet. Dabei entspricht beispielsweise $HT300ohne$ einem ungeätzten Katalysator, der bis 300 °C pyrolysiert wurde und $HT900HCl$ einem solchen, der bis 900 °C pyrolysiert und anschließend in 1M HCl geätzt wurde.

Beim Vergleich mit der Porphyrin-Oxalat- oder der Mikroporenmethode (siehe Kapitel 6 und 7) werden die über Imprägnierung hergestellten Katalysatoren allgemein als Fe/KB600 bezeichnet. Sofern nicht ausdrücklich anders angegeben, handelt es sich dann immer um eine bei 800 °C pyrolysierte und anschließend geätzte Probe ($HT800HCl$).

4.1.2 Porphyrin-Oxalat-Methode (POM)

Wie der Name bereits sagt, erfolgt bei der am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie entwickelten Porphyrin-Oxalat-Methode die Pyrolyse des Porphyrins in Gegenwart eines Oxalats (26,87,89). In der vorliegenden Arbeit wurden POM-Katalysatoren ausschließlich mit Eisenoxalat (Anmerkung: prinzipiell wäre auch die Verwendung anderer Oxalate möglich, vgl. Lit. 87) präpariert. Dieses wird etwa in demselben Temperaturbereich zersetzt, in dem das Porphyrin zu schmelzen und schließlich zu karbonisieren beginnt. Die freigesetzten gasförmigen Zersetzungsprodukte bewirken ein Aufschäumen der Struktur. Außerdem bil-

den die Festphasenprodukte der Oxalatzersetzung ein Gerüst, das im anschließenden Ätzschritt entfernt wird und so als Gerüst ebenfalls zur Porenbildung beiträgt (87).

Bei der Herstellung der Proben wird i.d.R. Schwefel zu den Porphyrin-Eisenoxalat-Mischungen gegeben. Wie von Herrmann am Beispiel der auf CoTMPP basierenden Katalysatoren gezeigt wurde, führt die Zugabe von Schwefel zu einer besseren Entfernbarekeit anorganischer Sekundärphasen, so dass höhere spezifische Oberflächen und wesentlich höhere Stromdichten erreicht werden (84,86). Um den Einfluss des Schwefels während der Pyrolyse auf die Ausbildung der Eisenstrukturen zu untersuchen, wurden zum Vergleich auch schwefelfreie Präparationen durchgeführt (Kapitel 6.1). Die meisten strukturellen Untersuchungen sowie die thermischen Nachbehandlungen wurden jedoch ausschließlich an POM-Katalysatoren durchgeführt, die unter Schwefelzugabe zur Ausgangsmischung hergestellt worden waren (siehe Kapitel 6.2 und 6.3). In Tabelle 4-2 sind die molaren Verhältnisse zur Herstellung der POM-Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Mischungsverhältnisse für den schwefelfreien und schwefelhaltigen POM-Pyrolyseansatz.

Bez.	FeTMPPCI /	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O /	S ₈ /	Bezeichnung des Katalysators
	mmol			
schwefelfrei	0.8	18.6	-	Fe/Fe
schwefelhaltig	0.8	18.6	0.8	Fe/Fe/S

Der Pyrolyseablauf inklusive des anschließenden Ätzschritts ist für beide Ansätze identisch. Das Ätzen wurde genauso durchgeführt, wie auch bei den geätzten Imprägnierungskatalysatoren. Die Pyrolysevorschrift ist in Tabelle 4-3 zusammengefasst. Das Temperaturprogramm wurde von vorhergehenden Arbeiten übernommen.

Tabelle 4-3: Pyrolysevorschrift zur Herstellung der schwefelfreien und schwefelhaltigen POM-Katalysatoren.

Gas	Heizrate 1 / (°C/h)	T ₁ / °C	t ₁ / min	Heizrate 2 / (°C/h)	T ₂ / °C	t ₂ / min	Bemerkung
N ₂	450	450	15	450	800	30	abkühlen und überführen in 1M HCl (unter Luftausschluss)

Die Ausbeute der schwefelfreien auf FeTMPPCI basierenden POM-Katalysatoren bezogen auf die Masse des gesamten, eingesetzten Ausgangsgemischs beträgt mehr als 15 % (bezogen auf m_{Porphyrin} mehr als 90%). Diese hohen Ausbeuten können nicht entfernten Sekundärphasen zugeordnet werden, die auch strukturell nachgewiesen wurden (vergleiche Kapitel 6.1.3) (26,83,84,171). Die Ausbeute der unter Schwefelzugabe hergestellten Katalysatoren liegt bei 8 % (bezogen auf m_{Porphyrin} bei etwa 51 %).

In Tabelle 4-2 sind die Bezeichnungen der POM-Katalysatoren, ausgehend vom FeTMPPCl und mit bzw. ohne Schwefelzugabe zur Ausgangsmischung gegeben. Alternativ zum FeTMPPCl wurden teilweise auch andere Porphyrine verwendet. Dies waren das Kobalttetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) und die freie Base des Tetramethoxyphenylporphyrins H₂TMPP. Das molare Verhältnis vom Porphyrin zum Eisenoxalat wurde bei den Präparationen beibehalten.

Bei der Nomenklatur der POM-Katalysatoren kennzeichnet die erste Position die Art des Zentralions im Makrozyklus (z.B.: Fe beim FeTMPPCl bzw. H₂ beim H₂TMPP), die zweite Position charakterisiert die Art des Oxalats (hier Fe für Eisenoxalat-Dihydrat) und, sofern Schwefel zur Ausgangsmischung zugesetzt wurde, folgt als dritte Position noch das chemische Symbol für Schwefel S.

Ein Co/Fe/S-Katalysator wurde also ausgehend von einem CoTMPP-Eisenoxalat-Dihydrat-Schwefel-Gemisch und ein H₂/Fe-Katalysator ausgehend von einem H₂TMPP-Eisenoxalat-Dihydrat-Precursor hergestellt.

Um die vergleichende Diskussion zwischen Imprägnierungskatalysatoren und über die POM hergestellter Katalysatoren im Schriftbild zu erleichtern, werden über die POM präparierten Katalysatoren auch verkürzt als POM-Katalysatoren bezeichnet.

Thermische Nachbehandlung (NBG) der Fe/Fe/S Katalysatoren

Durch eine thermische Nachbehandlung wird eine Steigerung der katalytischen Aktivität zur Reduktion von Sauerstoff erreicht (112,113). Abhängig von der verwendeten Gasart (Ar, N₂, CO₂, N₂/H₂ oder NH₃) werden unterschiedlich starke Verbesserungseffekte erzielt. In den Kapiteln 6.2 und 6.3 wird beschrieben, in wieweit diese Zunahme der katalytischen Aktivität mit Änderungen der strukturellen Eigenschaften korreliert. In Tabelle 4-4 sind die unterschiedlichen Nachbehandlungsvorschriften schematisch zusammengefasst.

Das verwendete Formiergas bestand zu 90 % aus N₂ und zu 10% aus H₂.

Im Gegensatz zu allen anderen Nachbehandlungen erfolgten der Heizschritt und die Abkühlphase bei der Ammoniaknachbehandlung im Stickstoffgasstrom, außerdem wurde für in Ammoniak nachbehandelte Proben die Haltezeit bei T = 800 °C variiert (vgl. Kapitel 6.3). Diese ist bei der Katalysatorbezeichnung in Klammern dem „NH₃“ nachgestellt (siehe Tabelle 4-4). Je nach verwendeter Gasart und Dauer liegen die Ausbeuten zwischen 60-90 % bezogen auf die Menge an eingesetztem Fe/Fe/S-Katalysator. In den jeweiligen Kapiteln (6.2 und 6.3) werden die Ausbeuten näher spezifiziert.

Tabelle 4-4: Schema für die in unterschiedlichen Gasen durchgeführten thermischen Nachbehandlungen eines Fe/Fe/S-Katalysators und Bezeichnung der aus den Nachbehandlungen resultierenden Katalysatoren.

Nachbehandlungsvorschrift		Bezeichnung
100 - 200 mg Fe/Fe/S Katalysator	600 °C/h in Ar → 800 °C, 30 min in Ar	Fe/Fe/S - Ar-NBG
	600 °C/h in N ₂ → 800 °C, 30 min in N ₂	Fe/Fe/S - N ₂ -NBG
	600 °C/h in CO ₂ → 800 °C, 30 min in CO ₂	Fe/Fe/S - CO ₂ -NBG
	600 °C/h in N ₂ /H ₂ → 800 °C, 30 min in N ₂ /H ₂	Fe/Fe/S - N ₂ /H ₂ -NBG
	600 °C/h in N ₂ /H ₂ → 800 °C, 30 min in N ₂ /H ₂ → Ätzschritt	Fe/Fe/S - N ₂ /H ₂ -NBG-HCl
	600 °C/h in N ₂ → 800 °C, 30 - 150 min in NH ₃	Fe/Fe/S - NH ₃ (t/min)-NBG
	600 °C/h in N ₂ → 800 °C, 30 - 150 min in NH ₃ → Ätzschritt	Fe/Fe/S - NH ₃ (t/min)-NBG-HCl

Die Herstellung hochaktiver Katalysatoren ist neben einer auf N₄-Chelatkomplexen basierenden Methode auch über einfach strukturierte Ausgangsmaterialien möglich, nämlich über die hier als „Mikroporenmethode“ bezeichnete Herstellungsmethode: Bei der Diskussion der Zentrenstrukturen wurde schon darauf hingewiesen (vergleiche Kapitel 3.3), dass zur Zentrenausbildung lediglich während eines Hochtemperaturschritts eine Kohlenstoff-, Stickstoff- und Metallquelle (i.d.R. Fe, Co) gleichzeitig vorhanden sein müssen. Da auch solche Katalysatoren in der Diskussion der strukturellen Ergebnisse einen relativ großen Raum dieser Arbeit einnehmen, soll auch diese Methode kurz vorgestellt werden (44).

4.1.3 Mikroporenmethoden

Der Name des hier als „Mikroporenmethode“ diskutierten Verfahrens ist von der Charakteristik der Präparationsmethode abgeleitet: Die katalytischen Zentren werden in Mikroporen eingebaut, die erst während des Pyrolyseschritts entstehen (96,123).

Eine hohe katalytische Aktivität solcher Materialien wird erreicht, wenn ein Kohlenstoffträger (mit hohem Anteil an ungeordneter Struktur) mit einer geringen Menge an Eisenacetat (< 1 Gew%) imprägniert und dann bei 900-1000 °C unter Ammoniak pyrolysiert wird. Da die Autoren davon ausgehen, dass die gesamte Menge an Eisen während der Pyrolyse zu katalytischen Zentren umgesetzt wird, erfolgt kein anschließender Ätzschritt (35,95,97,158).

Mikroporenansätze mit Eisengehalten > 1 Gew% führen erst zu weniger aktiven Materialien und schließlich ab > 2 Gew% zu einem signifikanten Einbruch der katalytischen Aktivität.

4.2 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

4.2.1 Zyklische Voltammetrie (CV)

Zur Präparation der CV- bzw. RRDE-Elektroden wurden jeweils 1 mg Katalysator mit 200 μl Nafion-Lösung (0.2 Gew% Nafion in H_2O /Ethanol) versetzt. Nach 30 Minuten im Ultraschallbad, wurde die Suspension mittels Ultraschalldesintegrator (Firma Heinemann) homogenisiert. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden für die Messungen 5 μl dieser Suspension auf die Elektrode ($d_0 = 0.5 \text{ cm}$) pipettiert und getrocknet. Die daraus resultierende Elektrodenbeladung beträgt 0.13 mg/cm^2 . (Zu Beginn der Arbeit wurden auch teilweise CV- und RDE-Messungen mit kleineren Elektrodenflächen durchgeführt ($d_0 = 0.07 \text{ cm}$), die resultierende Beladung lag dort bei 0.34 mg/cm^2 . Solche Messungen werden im Folgenden jedoch explizit gekennzeichnet.)

Die Zyklische Voltammetrie und die Messungen mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE) wurden in konventioneller Dreielektrodenanordnung mit Geräten der Firma Pine Instruments getätigt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4-1 dargestellt.

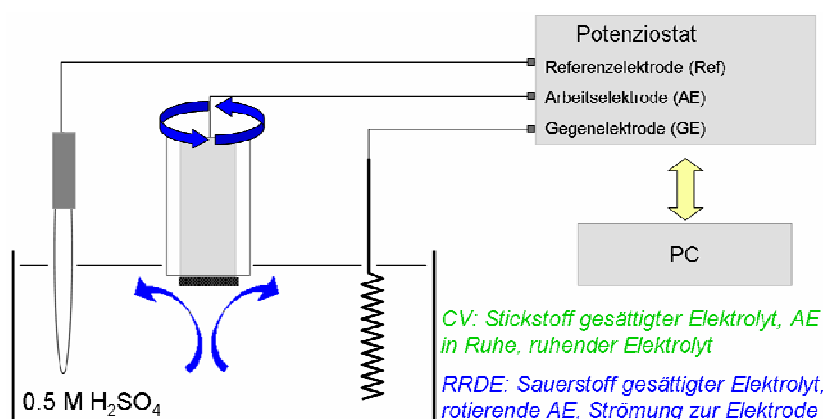


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle zur Durchführung der CV- und RRDE-Messungen.

Die CV-Messungen erfolgten in N_2 gespülter $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit einer Quecksilber-Quecksilbersulfat-Referenzelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$), einem Platindraht als Gegen- und dem Katalysator als Arbeitselektrode (für die angewendeten Versuchsparameter $+0.68 \text{ V}$ gegenüber NHE). Diese Messmethode erlaubt es Aussagen zur Kapazität und über die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse (z.B. Korrosion) zu machen. In der vorliegenden Arbeit wurde bei den CV-Messungen die an die Arbeitselektrode (AE) angelegte Spannung dreieckförmig mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit in einem Potenzialbereich von $0.88\text{-}0.03 \text{ V}$ variiert und die daraus resultierende Stromstärke gemessen.

Der Gesamtstrom setzt sich dabei aus dem Faraday'schen i_{Farrad} , dem adsorptiven i_{Ads} und dem kapazitiven i_{Kapa} Strom zusammen. Faraday'sche Ströme beruhen auf Oxidations- oder Reduktionsprozessen, der adsorptive Strom wird durch Oberflächengruppen verursacht, und der kapazitive Anteil beschreibt das Auf- und Entladen der elektrochemischen Doppelschicht. Für den kapazitiven Strom gilt die in Gleichung 4.1 gegebene Gesetzmäßigkeit:

$$i_{\text{Kapa}} = C \frac{\partial U}{\partial t}, \text{ und damit } C = \frac{\partial i}{\partial v_{\text{CV}}} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Mit C ist dabei die Kapazität und mit v_{CV} die Vorschubgeschwindigkeit bezeichnet. Werden bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (hier: 50, 100, 150, 200 und 300 mV/s) CV-Messungen durchgeführt, kann aus dem Anstieg des Stroms über die Vorschubgeschwindigkeit die Kapazität berechnet werden. Die Größe der Kapazität ist daher ein Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche.

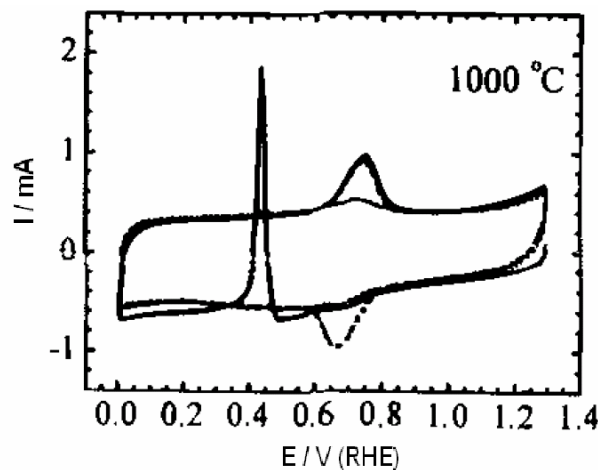


Abbildung 4-2: Zyklisches Voltammogramm eines durch 1000°C-Pyrolyse hergestellten ungeätzten Katalysators (ausgehend vom FeTMPPCl/BP) aus der Publikation von Gojković und Koautoren (61).

Als weiteren Aspekt kann z.B. bei der Zyklischen Voltammetrie ungeätzter Katalysatoren im ersten Zyklus nach Elektrolytkontakt eine anodische Stromwelle im Bereich zwischen 0.5-0.2 V beobachtet werden. Eine solche wurde von Gojković und Koautoren auf das Herauslösen metallischer Komponenten zurückgeführt (61,62). Dabei werden mit fortschreitend negativerem Potenzial Metalloxide reduziert. Das so entstandene Eisen oxidiert anschließend unter Freisetzung von Protonen und wird aus dem Elektrodenmaterial herausgelöst:



daher ist der anodische Peak nur im ersten Zyklus sichtbar. In Abbildung 4-2 ist dies für den bei 1000 °C hergestellten, ungeätzten, eisenporphyrinbasierten Katalysator aus der Arbeit von Gojković gezeigt (61).

Wie im Folgenden noch zu sehen sein wird, weisen in dieser Arbeit bei Temperaturen oberhalb 800 °C präparierte ungeätzte Imprägnierungs- (vergleiche Kapitel 5.3) sowie schwefelfreie POM-Katalysatoren und teilweise nachbehandelte Proben diesen anodischen Peak ebenfalls auf.

4.2.2 Messungen mit der rotierenden Ringscheibenelektrode (RRDE)

Die für RRDE-Messungen angewandte Elektrodenpräparation und der Messaufbau sind identisch zu denen der zyklischen Voltammetrie. Im Gegensatz zu den CV-Messungen wird bei den RRDE-Messungen die Arbeitselektrode mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten (200, 400, 576, 729 und 900 Umdrehungen pro Minute) rotiert. RRDE-Messungen eignen sich für eine verhältnismäßig schnelle Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität eines Katalysators bei der Sauerstoffreduktion. Die Messungen wurden in Sauerstoff gesättigter 0.5 M H₂SO₄ durchgeführt. Das an die Arbeitselektrode angelegte Potenzial wird für jede der Rotationsgeschwindigkeiten ausgehend von 0.88 V bis auf 0.03 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s durchgeführt.

Bestimmung der kinetischen Stromdichte

In Abbildung 4-3 ist eine solche RDE-Messreihe für einen Fe/Fe/S-Katalysator dargestellt. Diese Messung wird im Folgenden diskutiert. Im vorliegenden Fall ist der Betrag der Überspannung $|\eta_{H_2O}|$ wesentlich größer als der Faktor $(R \cdot T / n_e \cdot F)$, sodass in der folgenden Betrachtung die oxidative Gegenreaktion vernachlässigt werden kann.

Als Überspannung der direkten Sauerstoffreduktion η_{H_2O} wird die Abweichung des Potenzials vom Gleichgewichtspotenzial der direkten Sauerstoffreduktion bezeichnet (vergleiche Gl.3-2):

$$\text{Überspannung der direkten Sauerstoffreduktion: } |\eta_{H_2O}^-| = U(NHE) - E_0(H_2O) \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Die Gesamtstromstärke i_{ges} lässt sich aus dem kinetischen Strom i_{kin} und dem Diffusionsstrom i_D gemäß Gl. 4-4 berechnen:

$$\frac{1}{i_{ges}} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{i_D} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

In Abbildung 4-3 sind zwei unterschiedliche Bereiche gekennzeichnet: Der kinetisch kontrollierte Bereich erfüllt im idealen Fall die Beziehung $i_D \ll i_{kin}$, sodass der diffusive Anteil vernachlässigt und entsprechend der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 4-5) ein exponentieller Anstieg des Reduktionsstroms mit abnehmendem Potenzial erwartet werden kann:

vereinfachte Butler-Volmer-Gleichung: $i_{ges} = i_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{H_2O}^-\right)$ **Gleichung 4-5**

In der Gleichung bezeichnet α den Durchtrittsfaktor. Ausgehend vom Gleichgewichtspotenzial für die direkte Sauerstoffreduktion liegt der kinetisch kontrollierte Bereich bei kleinen Überspannungen $|\eta_{H_2O}|$.

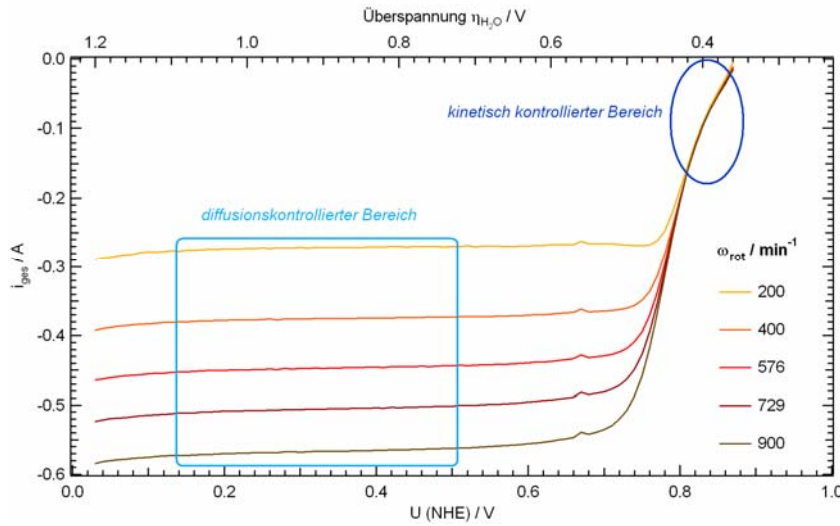


Abbildung 4-3: RDE-Messung eines Fe/Fe/S-Katalysator bei dreifacher Elektrodenbeladung (75 µg). Kennzeichnet sind die Kurvenbereiche die durch diffusive bzw. kinetische Prozesse dominiert werden.

Wie der Name schon sagt, wird im diffusionskontrollierten Bereich die Gesamtstromstärke durch den Stofftransport des Sauerstoffs an die Arbeitselektrode bestimmt. Bei hohen Überspannungen kommt es zu einer Sauerstoffverarmung und dadurch zu Diffusionsprozessen, die den kinetischen Strom limitieren. Durch die Rotation der Arbeitselektrode wird der Stofftransport verbessert. Die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht δ_N nimmt entsprechend der Gleichung 4-6 mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit ω ab.

$$\delta_N = 1.61 \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} \cdot \nu_{kin}^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

In der Gleichung bezeichnet ν_{kin} die kinematische Viskosität und D den Diffusionskoeffizienten. Da die Konzentration des Sauerstoffs im Elektrolyten c_0 an der Elektrodenoberfläche für hohe Überspannungen gegen Null geht, vereinfacht sich unter Berücksichtigung des ersten

Fick'schen Gesetzes die Beschreibung der Diffusionsstromstärke gemäß Gleichung 4-7. Dieser Strom wird als Diffusionsgrenzstrom $i_{d,lim}$ bezeichnet.

$$i_{D,lim} = n_e \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta_N} \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Wird Gleichung 4-6 in 4-7 eingesetzt, ergibt sich die *Levich-Gleichung*, welche die Abhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms von der Rotationsgeschwindigkeit beschreibt. Der Faktor B wird als *Levich-Konstante* bezeichnet.

$$\text{Levich-Gleichung: } i_{D,lim} = \frac{1}{1.61} \cdot n_e \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot c_0 = B \cdot \omega^{1/2} \cdot c_0 \quad \text{Gleichung 4-8}$$

$$\text{Levich-Konstante: } B = \frac{1}{1.61} \cdot n_e \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \quad \text{Gleichung 4-9}$$

Eingesetzt in Gleichung 4-4 ergibt sich die folgende Beziehung.

$$\frac{1}{i_{ges}} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{B \cdot \omega^{1/2} \cdot c_0} \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Wird nun, wie in Abbildung 4-4 gegeben, der reziproke Wert des im diffusionskontrollierten Bereich gemessenen Stroms (vgl. Abbildung 4-3) als Funktion des reziproken Werts der Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit dargestellt, entspricht die Steigung dem Faktor $1/B \cdot c_0$. Auf diese Weise kann der kinetische Strom i_{kin} bzw. die massenbezogene kinetische Stromdichte J_{kin} ermittelt werden.

$$\text{massenbezogene kinetische Stromdichte: } J_{kin} = \frac{i_{kin}}{m_{Kat.}} \quad \text{Gleichung 4-11}$$

Mit $m_{kat.}$ ist dabei die auf der Elektrode befindliche Masse des Katalysators bezeichnet, dies waren in der Regel 25 µg.

Aufgrund der logarithmischen Auftragung der kinetischen Stromdichte entspricht die in Abbildung 4-4b eingezeichnete Tafelgerade (Gl. 4-12) dem Exponenten in der Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 4-5).

$$\text{Anstieg der Tafelgeraden: } S_{Tafel} = \frac{(1 - \alpha) \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 4-12}$$

Aus dieser Gleichung kann die Zahl der bis zum geschwindigkeitslimitierenden Schritt übertragenen Elektronen n_e bestimmt werden.

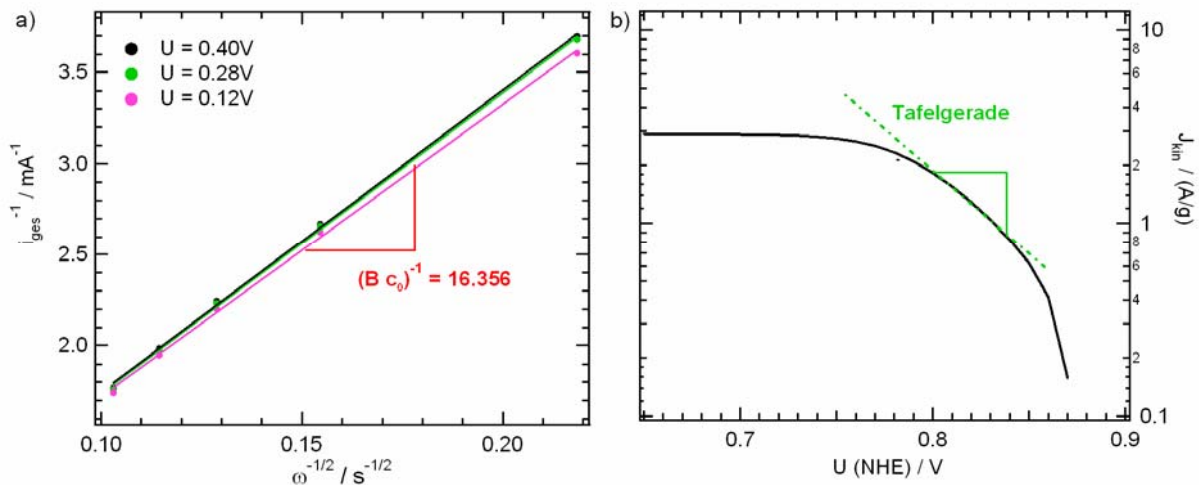


Abbildung 4-4: a) Koutecky-Levich-Darstellung und b) daraus berechnete kinetische Stromdichte j_{kin} als Funktion des Potentials.

Bestimmung der relativen Wasserstoffperoxidentwicklung

Zur Bestimmung der relativen Wasserstoffperoxidentwicklung wird neben dem Strom an der mit dem Katalysator beladenen Scheibe i_{Scheibe} auch der Strom am umgebenden Ring i_{Ring} gemessen. In Abbildung 4-5 sind schematisch in a) die Sicht auf die Ringscheibenelektrode und in b) die bei Rotation an der Scheibe bzw. dem Ring ablaufenden Reaktionen gegeben.

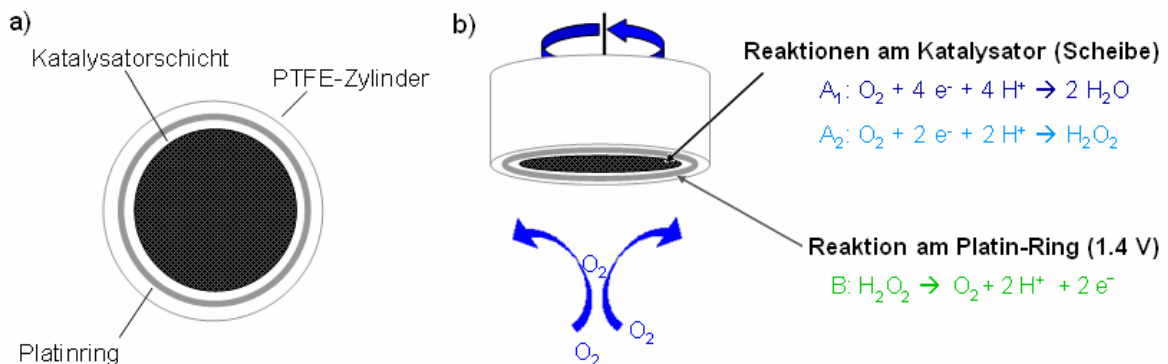


Abbildung 4-5: a) Sicht auf die Ringscheibenelektrode und b) schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse.

Real laufen am Katalysator die beiden Prozesse der direkten (A_1) und indirekten (A_2) Sauerstoffreduktion mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten ab (vergleiche Gl. 3-2 und 3-3). Durch die Rotation der Elektrode werden die gebildeten Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche abtransportiert. Entstandenes Wasserstoffperoxid kann nun am potenziostatisch bei 1.4 V gehaltenen Ring unter Freisetzung von Sauerstoff oxidiert werden. Dabei wird entsprechend Reaktion B in Abbildung 4-5 nicht jedes Wasserstoffperoxidmolekül oxidiert, sondern nur mit einer Umsetzungswahrscheinlichkeit von hier 22 %, die von Herrmann (81) für die in dieser Arbeit verwendete Ring-Scheiben-Elektrode ermittelt wurde. Für ein

gegebenes Potenzial U kann über die an der Scheibe $i_{Scheibe}$ und am Ring i_{Ring} gemessenen Stromstärken die relative Wasserstoffperoxidentwicklung $H_2O_2\%$ entsprechend Gleichung 4-13 bestimmt werden:

$$\text{relative Wasserstoffperoxidentwicklung: } H_2O_2\% = \frac{2 \cdot \frac{i_{Ring}}{0.22}}{\frac{i_{Ring}}{0.22} + i_{Scheibe}} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 4-13}$$

Der an der Scheibe gemessene Gesamtstrom setzt sich aus den Einzelkomponenten der direkten Sauerstoffreduktion $i(H_2O)$ und der indirekten $i(H_2O_2)$ additiv zusammen. Diese beiden Teilkomponenten können über folgende Gleichungen berechnet werden.

$$\text{indirekte Sauerstoffreduktion: } i(H_2O_2) = i_{Scheibe} \cdot H_2O_2\% / 100\% \quad \text{Gleichung 4-14}$$

$$\text{direkte Sauerstoffreduktion: } i(H_2O) = i_{Scheibe} - i(H_2O_2) \quad \text{Gleichung 4-15}$$

Es soll darauf hingewiesen werden, dass im Potenzialbereich größer 0.75 V auch anodische Ströme den Reduktionsströmen überlagert sein können. Dadurch erscheint der gemessene Strom $i_{Scheibe}$ vom Betrag her kleiner als der tatsächliche Reduktionsstrom. Da zur Bestimmung der relativen Wasserstoffperoxidproduktion unter anderem durch den an der Scheibe gemessenen Strom $i_{Scheibe}$ geteilt wird, kann es zu einer Überbewertung der Wasserstoffperoxidentwicklung kommen.

4.2.3 Elektrochemische Langzeitmessungen

Um die untersuchten Katalysatoren zur Reduktion von Sauerstoff in der Brennstoffzelle einsetzen zu können, spielt neben der bei einem bestimmten Potenzial erzielten Stromdichte bzw. Leistung auch die Langzeitstabilität der Materialien eine entscheidende Rolle. Um diese zu untersuchen und Aufschlüsse über mögliche strukturelle Änderungen zu erhalten, wurden die Messungen durchgeführt.

Die Herstellung der Langzeitelektroden wurde entsprechend der folgenden Präparationsvorschrift vollzogen. 75 mg Katalysator wurden mit 1000 μ l H_2O und 500 μ l Isopropanol versetzt. Nach mindestens einer Stunde im Ultraschallbad wurde die Suspension für 30 Sekunden mit einem Ultraschalldesintegrator (s.o.) homogenisiert. Die so erhaltene Suspension wurde mit 31 μ l PTFE-Emulsion versetzt (50 % PTFE), wenige Sekunden geschüttelt und möglichst vollständig und homogen auf ein Kohlenstoffpapier in einem Bereich von 20-25 cm^2 aufpipetiert und an Luft mindestens über Nacht getrocknet. Die exakte, auf diese Elektroden aufgebraachte Masse wurde über Auswägen bestimmt.

Um das Kohlenstoffpapier als Elektrode anwenden zu können, wurde dieses mit Ethanol gereinigt und anschließend auf ein Rechteck von etwa $h = 10 \text{ cm}$ mal $b = 8 - 9 \text{ cm}$ zugeschnitten. Im oberen Bereich wurde das Kohlenstoffpapier über eine Krokodilklemme kontaktiert. Um einen Kurzschluss durch aufsteigenden Elektrolyten und Spritzwasser zu vermeiden, war es wichtig, dass das Kohlenstoffpapier im Zwischenbereich isoliert wurde, sodass lediglich Stromfluss über die Kohlenstofffasern möglich war. In Abbildung 4-6 ist schematisch die Vorder- und Rückseite einer solchen Langzeitelektrode gezeigt.

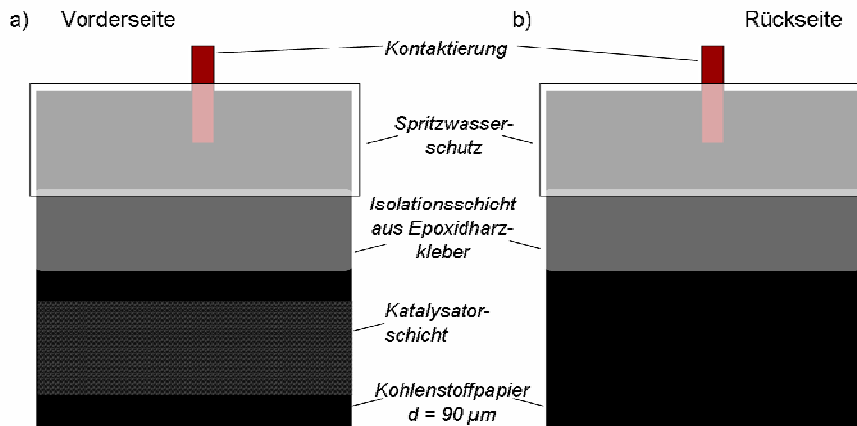


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung der Vorder- und Rückseite einer Elektrode für Langzeitmessungen.

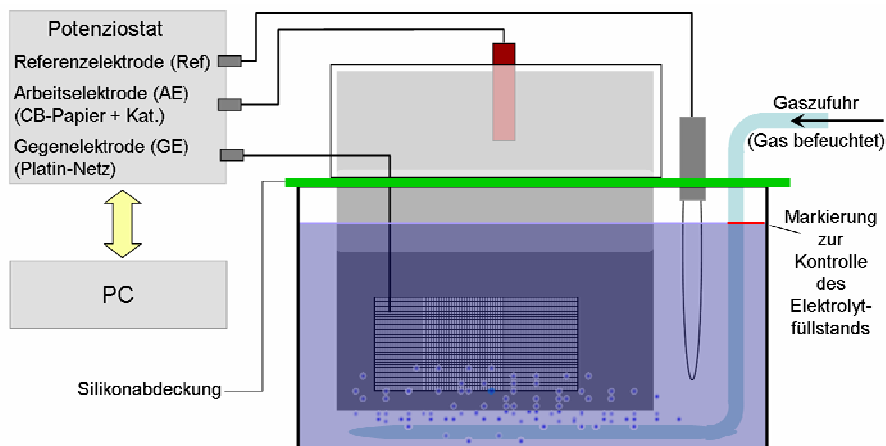


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Durchführung der Langzeitmessungen.

Die erhaltenen Elektroden hatten einen PTFE-Gewichtsanteil von etwa 20 % und eine Elektrodenbeladung zwischen 3.2 und 4.6 mg/cm^2 .

Tabelle 4-5: Programm für die Langzeitmessungen.

Gas		v_{CV} / (mV/s) bzw. Pkte/s	Scans	Bereich U (NHE) / V	Dauer	Name
N ₂	CV	10	12	0.85 → 0.00	34'	cv10-N ₂ _akt
	CV	2	1	0.85 → 0.00	14'10"	cv2-N ₂
	CV	4	1	0.85 → 0.00	7'5"	cv4-N ₂
	CV	6	1	0.85 → 0.00	4'44"	cv6-N ₂
	CV	8	1	0.85 → 0.00	3'33"	cv8-N ₂
	CV	10	1	0.85 → 0.00	2'50"	cv10-N ₂
O ₂	OCP		1		20'	OCP_start
	CV	10	2	0.85 → 0.00	5'40'	cv10-O ₂ -A
	Potdyn	1	1	OCP → 0.80	2'	pd-1mVs-08V-O ₂ _A
	Potstat	0.2 Pkte/s		0.80	1h	ps08V-O ₂ -A
	OCP		1		20'	OCP_A
	CV	10	2	0.85 → 0.00	5'40'	v10-O ₂ -B
	Potdyn	1	1	OCP → 0.80	2'	pd-1mVs-08V-O ₂ _B
	Potstat	0.2 Pkte/s		0.80	168h	ps08V-O ₂ -B
	OCP		1		20'	OCP_B
	CV	10	2	0.85 → 0.00	5'40'	v10-O ₂ -C
	Potdyn	1	1	OCP → 0.80	2'	pd-1mVs-08V-O ₂ _C
	Potstat	0.2 Pkte/s		0.80	1h	ps08V-O ₂ -C
	OCP		1		20'	OCP_C
	CV	10	2	0.85 → 0.00	5'40'	v10-O ₂ -D
	OCP		1		20'	OCP_D
	Potdyn	0.2	1	OCP → 0.00	1h15'	pd-1mVs-08V-O ₂ _D
	OCP		1		20'	OCP_last
	CV	10	2	0.85 → 0.00	5'40"	cv10-O ₂ -last

Die Langzeitmessungen werden im Kapitel 7 diskutiert. Dort sind alle Stromdichten massenbezogen dargestellt. Über beladungsabhängige Messungen wurde in Vorversuchen sichergestellt, dass der Strom linear mit den vorliegenden Elektrodenbeladungen steigt. Abbildung 4-7 stellt den Versuchsaufbau schematisch dar. Während der gesamten Langzeitmessung wurde der Elektrolyt (0.5 M H₂SO₄) kontinuierlich mit Gas gespült. Obwohl das eingeleitete Gas jeweils befeuchtet und die Zelle mit einer Silikonmatte abgedeckt wurde, kam es zu Elektrolytverlusten. Um eine Aufkonzentration des Elektrolyten zu vermeiden, wurde durchschnittlich einmal pro Messzeit destilliertes Wasser bis zur Kontrollmarkierung nachgefüllt. Wie in Abbildung 4-7 dargestellt, wurden die Elektroden jeweils mit der Rückseite zum Platinnetz durch einen Schlitz in der Silikonabdeckung in der Zelle positioniert.

Zu Beginn einer jeden Messung wurden CV-Messungen in stickstoffgespülter 0.5 M H₂SO₄ durchgeführt. Aufgrund der wesentlich größeren Beladung im Vergleich zu den Standard-CV-Messungen (vergleiche Kapitel 4.2.1) mussten reduzierte Vorschubgeschwindigkeiten verwendet werden. Diese lagen zwischen 2 und 10 mV/s. Nach Abschluss der CV-Messungen wurde auf Sauerstoff umgeschaltet. In Tabelle 4-5 ist das angewandte Messprogramm zusammengefasst. Nach etwa drei Stunden Laufzeit ab Messstart wurde der Katalysator für 168 Stunden potenziostatisch bei 0.8 V (NHE) gehalten und der resultierende Strom registriert. Aufgrund des permanenten Spülens mit Sauerstoff kam es teilweise zu Schwankungen im Stromverlauf. Etwa 2 ½ Stunden nach Beendigung der 168-h-Langzeitmessung wurde ausgehend von der Leerlaufspannung bis 0 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.2 mV/s zyklisiert. Im Anschluss an jede Messung wurde die Elektrode getrocknet und nahezu das gesamte elektrochemisch konditionierte Material zeitnah mittels ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie analysiert. Ein paar Proben wurden nach den Langzeitmessungen auch mittels XPS untersucht. Diese Messungen wurden direkt an der Elektrolyt-Elektroden-Kontaktfläche durchgeführt.

Bei den Diskussionen der elektrochemischen Messungen wurden die gegenüber der Quecksilber-Quecksilbersulfat-Referenzelektrode (Hg/Hg₂SO₄/SO₄²⁻) gemessenen Potenziale für eine bessere Vergleichbarkeit auf das Potenzial der Normalwasserstoffelektrode (NHE) umgerechnet:

$$U(NHE)/V = U(Hg(Hg_2SO_4 / SO_4^{2-})/V + 0.65V + 0.03V$$

Gleichung 4-16

4.3 ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie verschiedene auf pyrolysierten Porphyrinen basierende Elektrokatalysatoren untersucht.

Die Messungen erfolgten alle ausschließlich bei Raumtemperatur mit einem 1024-Viel-Kanal-Analysator (MCA). Die Probe wurde vor einem Proportionalzählrohr fixiert und frontal durchstrahlt. Die Quelle ist in eine Mößbauer-Drive-Einheit der Firma Halder Electronics eingebaut und wurde mit konstanter Frequenz bewegt. Die meisten Spektren wurden im Bereich ± 4 mm/s vermessen, Proben mit magnetischen Beiträgen zusätzlich im Bereich ± 10 mm/s.

Die mittels Mößbauerspektroskopie untersuchten Imprägnierungskatalysatoren (vergleiche Kapitel 5.4.6) wurden mit angereichertem ⁵⁷FeTMPPCl präpariert (54 % Fe-57, siehe Kapitel 4.1.1). Es wurde jeweils etwa so viel Katalysatorpulver in einen eisenfreien Aluminiumring

($d = 13 \text{ mm}$, $h = 1.5$ bzw. 3 mm) gefüllt, dass die resultierende Menge des ^{57}Fe -Isotops während der Messung zwischen 150 bis $300 \text{ }\mu\text{g}$ betrug. Die POM-Katalysatoren wurden ohne ^{57}Fe -Anreicherung präpariert (vgl. Kapitel 4.1.2). Die Menge an Fe-57 lag in der Regel zwischen $40 \text{ }\mu\text{g}$ und $75 \text{ }\mu\text{g}$. Die Qualität der Spektren war dennoch in den meisten Fällen gleichwertig zu denen der angereicherten Imprägnierungskatalysatoren.

Die Kalibrierung der Geschwindigkeitsskala und die Bestimmung der Nullpunktslage der Isomerieverschiebung erfolgte gegenüber einer α -Eisen-Folie (Reinheit 99.99%).

Den Mößbauerlinien wird als Spektralfunktion eine Lorentzverteilung zugeordnet. Diese Gesetzmäßigkeit berücksichtigend wurden die Spektren mit dem MBF-Programm dekonvo-
liert (1,143). In der Regel wurden für den Anpassungsschritt keine Beschränkungen der Parameter der einzelnen Teilspektren vorgegeben. In einigen Fällen war jedoch eine Fixierung notwendig. Solche sind bei der Ergebnisdiskussion dann mit einem nachgestellten (f) gekennzeichnet. Die in dieser Arbeit erfolgte Zuordnung der Mößbauerparameter zu möglichen Eisenkonfigurationen erfolgte über den Vergleich zu Literaturdaten. Wie noch diskutiert wird (Kapitel 4.3.3, ab S. 48), sind bei N_4 -Metallomakrozyklen, abgesehen vom zweiwertigen Eisen im High-Spin-Zustand, die Elektronenkonfigurationen des Eisens nur schwer voneinander zu unterscheiden. Durch eine Kombination mit X-Band EPR-Messungen wurde die Interpretation der Mößbauerparameter hinsichtlich möglicher Elektronenkonfigurationen erleichtert.

Als nächstes wird ein kurzer, allgemeiner Einblick in die (^{57}Fe -)Mößbauerspektroskopie gegeben, um anschließend auf die Besonderheiten bei der Vermessung von N_4 -Metallomakrozyklen einzugehen.

Gute Übersichtsartikel zur allgemeinen Einführungen in die Mößbauerspektroskopie sind zum Beispiel von Güttlich, Gibb & Greenwood und Fluck verfasst worden (56,60,69,75,76). Die Arbeiten von Hambright und Straub (78,178) geben einen ersten Einblick in die Mößbauerspektroskopie an N_4 -Metallomakrozyklen.

Bei den Messungen wurde eine $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle verwendet. Das Zerfallsschema von ^{57}Co ist in Abbildung 4-8 wiedergegeben. Über einen Elektroneneinfang geht das Kobalt-57 mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen in den $I = 5/2$ angeregten Zustand des Eisen-57 über. Aus diesem wird entweder direkt der Grundzustand oder mit einer Wahrscheinlichkeit von 85% der angeregte $I = 3/2$ -Zustand erreicht. Von hier geht der Kern in seinen Grundzustand über und emittiert dabei das mößbauerrelevante γ -Quant der Energie 14.4 keV mit einer Lebensdauer von $\tau = 100 \text{ ns}$.

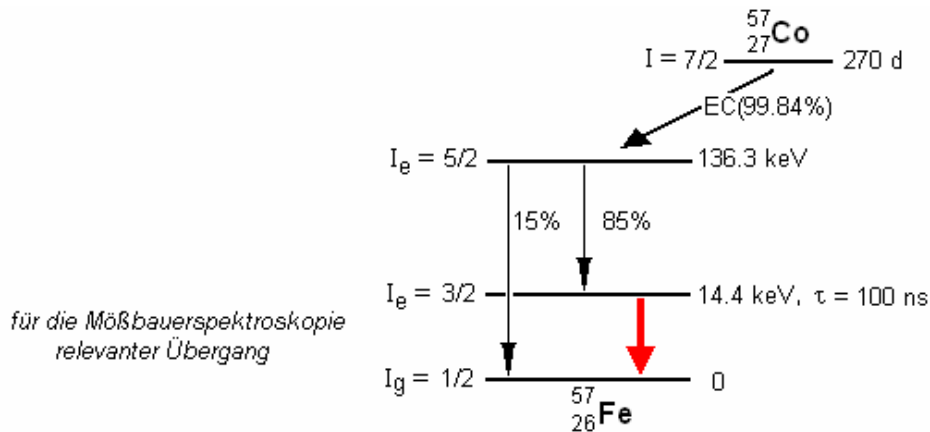


Abbildung 4-8: Zerfallsschema von Co-57 (nach Lit. 60).

4.3.1 Allgemeine Grundlagen

Heinz Maier-Leibnitz postulierte, dass ähnlich der Spektroskopie von Elektronen- oder Spin-übergängen auch resonante Absorption und die damit verbundene Spektroskopie an Kern-übergängen möglich sein sollte (12). 1958 konnte schließlich sein Doktorand Rudolf L. Mößbauer die rückstoßfreie Resonanzabsorption von γ -Strahlung am Beispiel des Isotops ^{191}Ir nachweisen (141). Der wesentliche Unterschied zu anderen spektroskopischen Verfahren liegt in der hohen Energie zwischen den Kernübergängen. Während bei anderen spektroskopischen Verfahren der Impulsübertrag zu vernachlässigen ist, beeinflusst dieser wesentlich die Durchführbarkeit der Kernresonanzabsorption. In der folgenden Gleichung ist der Zusammenhang zwischen der Energie des emittierten γ -Quants E_γ und der Rückstoßenergie E_R gegeben.

$$\text{Energie des Rückstoßes: } E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad \text{Gleichung 4-17}$$

Mit M ist in diesem Fall die Masse des Absorbers bezeichnet. Damit die Resonanzbedingung erfüllt wird, muss die Rückstoßenergie wesentlich kleiner sein als die durch die Heisenberg'sche Unschärferelation bedingte Linienbreite Γ_0 ($E_R \ll \Gamma_0$).

$$\text{Linienbreite: } \Gamma_0 = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\tau} \quad \Gamma_0[\text{eV}] = \frac{4,562 \cdot 10^{-16}}{T_H[\text{s}]} \quad \text{mit } \tau = \frac{T_H}{\ln 2} \quad \text{Gleichung 4-18}$$

In der Gleichung bezeichnet T_H die Halbwertszeit und τ die Lebensdauer des relevanten angeregten Zustandes. Um einen möglichst hohen Anteil an rückstoßfreier Absorption zu erhalten, sollte die Masse des Absorbers möglichst groß sein. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn der Kern des absorbierenden Atoms in einem Kristallgitter oder Molekülverband gebunden ist. Dann muss nicht allein die Masse des Kerns bzw. Atoms, sondern die

Gesamtmasse des Festkörpers als Absorbermasse M betrachtet werden. Dadurch wird die Rückstoßenergie um den Faktor 10^{15} vermindert, sodass diese vernachlässigbar klein wird. Es kommt zwar trotzdem zu einem Rückstoßimpuls, jedoch erreicht das Atom noch innerhalb der Zerfallszeit wieder seine Ruhelage. Die Mößbauerspektroskopie ist daher nur für Festkörper anwendbar.

Neben der Minimierung der Rückstoßenergie werden an die zu untersuchenden Kernübergänge noch folgende Anforderungen hinsichtlich der Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Energie des γ -Quants gestellt:

- ❖ Energie des γ -Quants: $5 \text{ keV} < E_\gamma < 180 \text{ keV}$
- ❖ Halbwertsbreite: $10^{-11} \text{ s} < T_H < 10^{-6} \text{ s}$

Liegt die Energie außerhalb des genannten Bereichs, führen entweder zu starke Rückstreuungseffekte zur Zerstörung der Resonanz ($E_\gamma > 180 \text{ keV}$) oder die Strahlung wird bereits vollständig in der Probe absorbiert und erreicht nicht den Detektor ($E_\gamma < 5 \text{ keV}$). Ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes größer als 10^{-6} Sekunden, resultieren zu schmale Absorptions- und Emissionslinien, sodass die Linien nicht zur Überlappung gebracht werden können. Ist die Lebensdauer kürzer als 10^{-11} Sekunden werden die Linien zu breit und überlappen sich fast vollständig, sodass keine Informationen mehr über die Bindungseigenschaften gewonnen werden können. Dies erklärt, warum die Mößbauerspektroskopie nur für eine begrenzte Zahl von Elementen anwendbar ist.

Aus den vorangegangenen Überlegungen ist abzuleiten, dass die Wahrscheinlichkeit der rückstoßfreien Absorption umso größer ist, je geringer die Energie der γ -Strahlung und die Auslenkung des Kerns aus seiner Ruhelage sind. Der Debye-Waller-Faktor $f_{\text{Debye-Waller}}$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit der rückstoßfreien Absorption:

$$\text{Debye-Waller-Faktor: } f_{\text{Debye-Waller}} = \exp\left(\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) = \exp\left(\frac{-E_{\gamma,em}^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right) \quad \text{Gleichung 4-19}$$

Die mittlere quadratische Auslenkung des Kerns $\langle x^2 \rangle$ ist dabei abhängig von der Bindungsenergie und der Temperatur. Für tiefe Temperaturen und hohe Bindungsenergien ist die mittlere Auslenkung klein, weshalb dann eine rückstoßfreie Resonanzabsorption am wahrscheinlichsten wird.

4.3.2 Hyperfeinwechselwirkungen

Die Hyperfeinwechselwirkung beschreibt die physikalischen und chemischen Einflüsse auf die Lage und Anzahl von Resonanzlinien im Mößbauerspektrum. Es wird zwischen elektrischer Monopol-, elektrischer Quadrupol- und magnetischer Dipol-Wechselwirkung unterschieden.

Isomerieverschiebung δ_{ISO} (Elektrische Monopolwechselwirkung)

Die elektrische Monopolwechselwirkung zwischen einem Atomkern und den umgebenden Elektronen lässt sich über die folgende Gleichung beschreiben:

$$\text{Isomerieverschiebung: } \delta_{ISO} = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{2}{3} \pi Z e^2 (\rho_{e^-,A} - \rho_{e^-,S}) \cdot (R_{AZ}^2 - R_{GZ}^2) = \frac{v_{Doppler}}{c} \cdot E_\gamma$$

Gleichung 4-20

In der Gleichung wird die Isomerieverschiebung mit δ_{iso} , die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand in der Quelle bzw. im Absorber mit ΔE_S („Source“) bzw. ΔE_A („Absorber“) bezeichnet. Ferner entspricht Z der Ordnungszahl des mößbaueraktiven Elements und $\rho_{e^-,S}$ bzw. $\rho_{e^-,A}$ der Elektronendichte am Kernort der Quelle bzw. des Absorbers und R_{AZ} bzw. R_{GZ} sind die Kernradien im angeregten bzw. im Grundzustand.

Da lediglich die s-Elektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort besitzen, haben diese den größten Einfluss auf die Isomerieverschiebung. Indirekt bewirken jedoch auch Änderungen der p-, d- und f-Elektronendichten eine Modulation der Isomerieverschiebung, da sie die s-Elektronen gegenüber dem Kern abschirmen. Im Fall des Eisens bewirken Änderungen der 3d-Elektronendichte eine Abschirmung der 4s-Elektronen. Der in Gleichung 4-20 gegebene Term ($R_{AZ}^2 - R_{GZ}^2$) ist für das Isotop Fe-57 negativ, sodass eine Abnahme der 4s-Elektronendichte zu einer Zunahme der Isomerieverschiebung gegenüber dem Nullpunkt der Geschwindigkeitsskala $v_{Doppler}$ führt.

Die Ausführung zeigt, dass lediglich dann resonante Absorption auch ohne Dopplerbewegung der Quelle (bzw. des Absorbers) eintritt, wenn Absorber und Quelle hinsichtlich ihrer chemischen Umgebung vollkommen identisch sind. In jedem anderen Fall muss die Energiedifferenz durch den Dopplereffekt ausgeglichen werden. Da Mößbauerquellen sich bezüglich der chemischen Umgebung unterscheiden, wird die Isomerieverschiebung normalerweise gegenüber einem Standard angegeben, in der vorliegenden Arbeit handelte es sich um eine α -Eisen-Folie.

Über die Isomerieverschiebung kann je nach Lage der Linien im Spektrum auf den Oxidations- und teilweise auch bereits auf den Spinzustand geschlossen werden. In Abbildung 4-9 sind die Isomerieverschiebungen δ_{ISO} für die unterschiedlichen Eisenoxidations- und Spinzustände wiedergegeben.

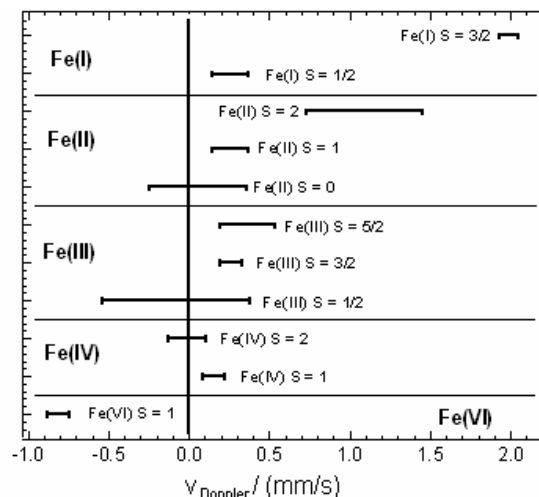


Abbildung 4-9: Isomerieverschiebungen für unterschiedliche Eisenkonfigurationen. Oxidations- und Spinzahlen sind jeweils mit angegeben (nach Greenwood & Gibb, Lit. 69).

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass z.B. allein über die Isomerieverschiebung eine eindeutige Identifizierung von einwertigem Eisen im High-Spin-Zustand möglich ist.

Elektrische Quadrupolwechselwirkung (ΔE_Q)

Liegt eine inhomogene Ladungsverteilung am Kernort vor, so führt diese zu einer Quadrupolaufspaltung der Absorptionslinie. Aufgrund des dadurch hervorgerufenen elektrischen Feldgradienten kommt es zu einer Degenerierung des angeregten $I=3/2$ -Zustandes, sodass dann zwei Übergänge, jeweils von den beiden Subzuständen ausgehend, möglich sind. Die Größe der Aufspaltung gibt daher die energetische Differenz zwischen diesen beiden angeregten Zuständen wieder. Eine schematische Darstellung der durch den elektrischen Feldgradienten (EFG) hervorgerufenen Änderung im Kernschema ist in Abbildung 4-10a gezeigt und die daraus resultierende Aufspaltung der Linie im Abbildungsteil b.

Der elektrische Feldgradient setzt sich aus einem Gitterbeitrag aufgrund von Ladungen oder Dipolen entfernter Ionen in nicht kubischer Umgebung und einem Valenzelektronenbeitrag zusammen. Letzterer entsteht, wenn eine anisotrope Elektronenverteilung in den Valenzschalen vorliegt.

Abgesehen von Kernen mit hoher intrinsischer Symmetrie (z.B. Fe^{3+} (d^5)) liefert der Valenzterm normalerweise den Hauptbeitrag zum EFG. Die Quadrupolaufspaltung gibt daher u.a.

Informationen über die Ligandenfeldaufspaltung, die Molekülsymmetrie und den Oxidationszustand.

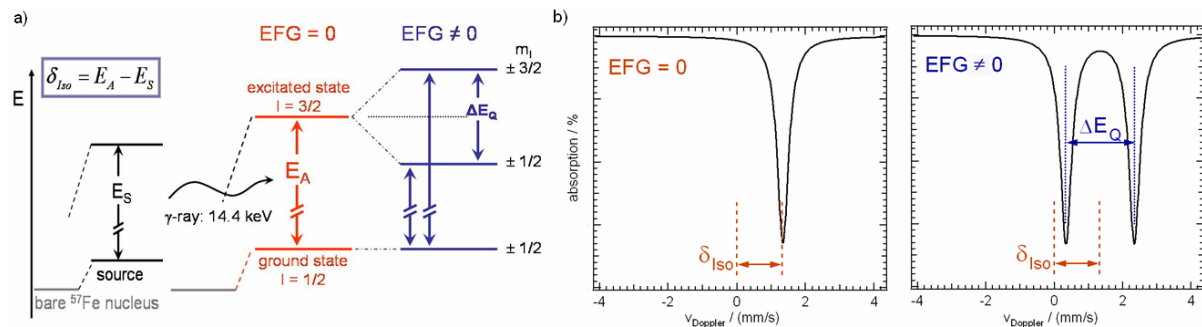


Abbildung 4-10: Auswirkung einer inhomogenen Ladungsverteilung auf das Kernschema (a) und dessen Erscheinungsform im Mößbauerspektrum (b).

Magnetische Dipolwechselwirkung (H_0)

Der Kern-Zeeman-Effekt beschreibt die Wechselwirkung eines magnetischen Feldes mit einem magnetischen Dipolmoment. Dies ist immer dann gegeben, wenn $I > 0$ ist. Das heißt, im Falle des Eisens ist eine vollständige Aufhebung der Entartung der Energieniveaus ($I = 1/2$ und $I = 3/2$) durch ein internes oder ein externes Magnetfeld möglich.

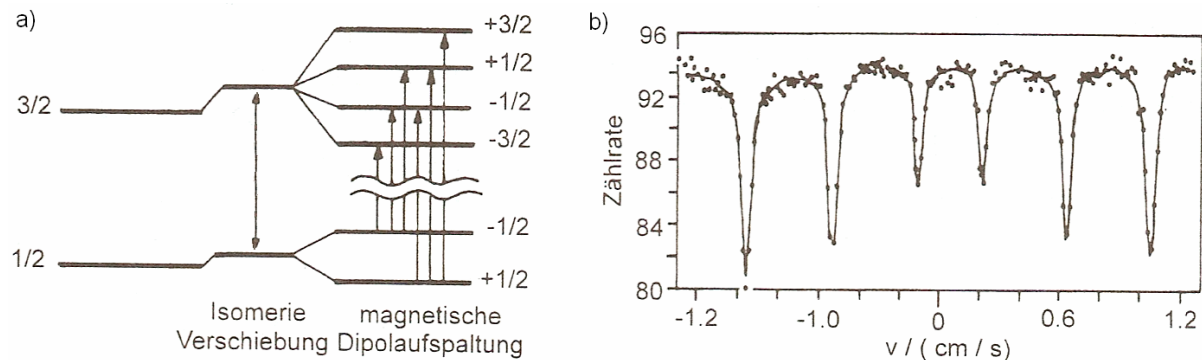


Abbildung 4-11: Aufspaltung der Energiezustände aufgrund des Kern-Zeeman-Effekts (nach Bethge, Lit. 16). In a) ist eine Darstellung des Energieschemas und in b) ein aus der Aufspaltung resultierendes Mößbauerspektrum gegeben.

Aufgrund der Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge ($\Delta I = \pm 1, \Delta m_I = 0, \pm 1$) gibt es sechs verschiedene Möglichkeiten für den Übergang von einem der angeregten Zustände in einen der Grundzustände. Bei isotroper Ausrichtung im Magnetfeld treten die Teillinien im Intensitätsverhältnis 3:2:1:1:2:3 auf. In Abbildung 4-11 sind im Teil a) die möglichen Übergänge im Kernschema eingezeichnet. Im Teil b) ist ein typisches Sextettspektrum dargestellt. Über magnetische Dipolwechselwirkungen können Aussagen zum Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus der Probe getroffen werden.

Das Anlegen eines externen Magnetfeldes ermöglicht im Fall der FeN₄-Chelatverbindungen die Unterscheidung zwischen Strukturen mit dreiwertigem Eisen im High-Spin- und zweiwertigem Eisen im Low-Spin-Zustand. Beide können bezüglich der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung sehr ähnlich sein (78).

4.3.3 ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie an N₄-Chelatstrukturen

Die ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie eignet sich gut zur Erfassung der elektronischen Umgebung von Eisen in FeN₄-Makrozyklen, da hier - im Gegensatz zur X-Band EPR-Spektroskopie - auch zweiwertige Eisenverbindungen (und insbesondere das diamagnetische Low-Spin-Fe²⁺) untersucht werden können. Generell wirkt sich bei Chelatkomplexen eine Änderung des Oxidationszustandes wesentlich geringer auf die Isomerieverschiebung aus als es bei ionogenen Verbindungen der Fall ist (dort beträgt die Änderung teilweise ± 0.8 mm/s). Dass sich bei einer Änderung des Oxidationszustandes des Eisens im Makrozyklus die Elektronendichte am Kernort nur geringfügig ändert, ist auf einen Kompensationseffekt durch die umgebenden Stickstoffliganden zurückzuführen (188). Eine schlechte Unterscheidbarkeit zwischen den einzelnen FeN₄-Strukturen war ja auch der Grund für zusätzlich durchgeführte X-Band EPR-Messungen. Lediglich zweiwertige High-Spin-Verbindungen lassen sich mittels Mößbauerspektroskopie in den meisten Fällen von anderen Fe²⁺N₄- und Fe³⁺N₄-Strukturen unterscheiden, da sie für gewöhnlich eine wesentlich größere Isomerieverschiebung δ_{Iso} aufweisen (vgl. Abbildung 4-9) (78).

Die Elektronenkonfiguration des Übergangsmetalls in FeN₄-Makrozyklen wird deutlich durch die Wechselwirkung mit den umgebenden Liganden beeinflusst. In der Regel sind dies bei Porphyrinen und Phthalocyaninen stark gebundene Liganden, sodass die Ausbildung eines Low-Spin-Zustandes zu erwarten ist. Welche Elektronenkonfiguration jedoch tatsächlich eingenommen wird, hängt von der Zahl und Art möglicher axialer Liganden ab. In einem Übersichtsartikel von 2003 hat Walker für FeN₄-Makrozyklen Regeln zur Ausbildung der Elektronenkonfiguration in Abhängigkeit vom Ligandenfeld formuliert (201).

Der Literatur zufolge bilden Makrozyklen mit einem axialen Liganden (fünffach koordiniertes Eisen) im Allgemeinen High-Spin-Komplexe aus, während sechsfach koordiniertes Eisen einen Low-Spin-Zustand bevorzugt und Makrozyklen ohne axiale Liganden im Mid-Spin-Zustand vorliegen. Wie ein Literaturvergleich jedoch zeigt, gibt es diverse Abweichungen von dieser Regel. Im Folgenden soll, unterteilt nach der Anzahl der Valenzelektronen, kurz die bestehende Literatur diskutiert werden.

Zweiwertiges Eisen ($3d^6$) in FeN_4 -Strukturen

Die elektronische Struktur und damit auch die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung in zweiwertigen FeN_4 -Makrozyklen wird sowohl durch die Größe und Art der axialen Liganden als auch durch die Phenylsubstituenten beeinflusst (146).

Sechsfach koordinierte Eisen- N_4 -Chelate bilden i.d.R. Low-Spin-Komplexe aus, wobei die Größe der Isomerieverschiebung durch die Art der axialen Liganden beeinflusst wird. Aufgrund der Elektronenkonfiguration sollte die Quadrupolaufspaltung in einer solchen nahezu kugelsymmetrischen Umgebung sehr klein sein, da lediglich der Gitterbeitrag zur Größe des elektrischen Feldgradienten beiträgt (178).

Daher ist die Größe der Quadrupolaufspaltung bei Low-Spin-Komplexen ein direktes Maß für die Abweichung von der kugelsymmetrischen Struktur, wobei eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung auf eine Abnahme des elektrischen Feldgradienten zurückzuführen ist (69).

Planare FeN_4 -Komplexe weisen typischerweise große Quadrupolaufspaltungen von etwa 2.7 mm/s auf und bilden eine Mid-Spin-Elektronenkonfiguration aus (146).

Generell ist hier die Isomerieverschiebung größer als beim dreiwertigen Low-Spin-Komplex (178). Da Komplexe mit zweiwertigem Eisen eine sehr große Nullfeldaufspaltung haben, ist die Quadrupolaufspaltung im Gegensatz zum dreiwertigen Eisen nahezu temperaturunabhängig (siehe auch Kapitel 4.4) (45,178,188).

FeN_4 -Makrozyklen mit dreiwertigem Eisen ($3d^5$)

Für dreiwertige High-Spin-Komplexe diskutieren Torrens und Koautoren, dass die Größe der Isomerieverschiebung Aufschluss über die Anzahl der Koordinationspartner gibt, wobei die Isomerieverschiebung mit zunehmender Anzahl steigt (192). Außerdem steigt die elektrische Monopolwechselwirkung mit abnehmendem π -Bindungsanteil, da dies zu einer Zunahme der 3d-Elektronendichte führt (193). Für Komplexe (mit zwei axialen Liganden) bedeutet dies, dass die Isomerieverschiebung bei Low-Spin- geringer ist als bei High-Spin-Konfiguration.

Generell weisen die High-Spin-Komplexe wesentlich geringere Quadrupolaufspaltungen im Vergleich zu den beiden anderen Konfigurationen ($S = 1/2$ und $S = 3/2$) auf. Für diese Komplexe ist der Valenzelektronenbeitrag aufgrund der gleichwertigen Besetzung aller 3d-Orbitale gleich Null, sodass die Größe des elektrischen Feldgradienten lediglich durch einen Gitterbeitrag bestimmt wird (45,129,178,192).

Valenzelektronen- und Gitterkonfiguration tragen mit jeweils unterschiedlichen Vorzeichen zum elektrischen Feldgradienten bei. Beim Übergang zu tiefen Temperaturen wird der Feldgradient signifikant durch die Valenzelektronenverteilung beeinflusst, sodass es zu einer Zu-

nahme der Quadrupolaufspaltung kommt (58). Besonders in fünffach koordinierten High-Spin-Komplexen findet sich eine starke Temperaturabhängigkeit: je nach Art des axialen Liganden steigt die Quadrupolaufspaltung beim Temperaturwechsel von 300 K auf 4.2 K um 10 % bis 15 % (78). Abhängig von den Bindungseigenschaften des fünften Liganden werden unterschiedlich große Nullfeldaufspaltungen ausgebildet. Iod^- bewirkt eine starke Kovalenz und damit eine große Nullfeldaufspaltung des Eisens, während zum Beispiel die Bindung zu Fluor^- stark ionischen Charakter hat und Eisen daher nur eine geringe Nullfeldaufspaltung besitzt. Je größer die Nullfeldaufspaltung, desto geringer die Temperaturabhängigkeit (vgl. zweiwertiges Eisen).

Eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung lässt sich bei einer stärkeren π -Donatorwirkung der Liganden beobachten (78), wobei die Größe zusätzlich von der Art möglicher Phenyl-substituenten abhängt (192).

4.3.4 Mößbauermessungen von pyrolysierten und/oder kohlenstoffgeträgerten Chelatkomplexen

Während im vorangegangenen Abschnitt lediglich die Mößbauerspektroskopie an unpyrolysierten Chelaten diskutiert wurde, soll nun der Stand der Forschung bezüglich der kohlenstoffgeträgerten Makrozyklen und der Pyrochelat resümiert werden.

Verschiedene Autorengruppen untersuchten das kohlenstoffgeträgerte, unpyrolysierte Eisenphthalocyanin (Fe^{2+}Pc). In Übereinstimmung beobachteten die Gruppen, dass durch die Imprägnierung neben dem FePc -Doublet ($\delta_{\text{Iso}} = 0.36 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.6 \text{ mm/s}$) ein weiteres Doublet wesentlich geringerer Quadrupolaufspaltung (im Mittel $\sim 0.9 \text{ mm/s}$) die Mößbauerspektren dominierte. Die jeweiligen Interpretationsansätze zur Beschreibung der Natur dieses Doublets unterscheiden sich jedoch (20,21,137,167,185).

Melendres und Koautoren fanden eine deutliche Abnahme ausgehend von $\Delta E_Q = 2.63 \text{ mm/s}$ für das FePc auf $\Delta E_Q = 0.4\text{--}1.2 \text{ mm/s}$ für die kohlenstoffgeträgerten Komplexe. Bereits Änderungen der Vorgehensweise bei der Imprägnierung führten zu Variationen in der Quadrupolaufspaltung des neuen Doublets. Da ausgehend vom monomeren Phthalocyanin eine geringere Quadrupolaufspaltung für das neue Doublet beobachtet wurde als ausgehend vom polymeren, führten die Autoren das Doublet auf eine Wechselwirkung des Eisenphthalocyanins mit der Kohlenstoffstruktur zurück (137).

Blomquist und Koautoren beschrieben die Änderung als Oxidation des Phthalocyanins. Da die Intensität des Doublets bei den dort durchgeführten elektrochemischen Langzeitmessungen zu- und die Quadrupolaufspaltung weiter abnahm, interpretierten die Autoren

diesen Effekt mit einer zunehmenden Oxidation der Ausgangsstruktur. Auch wurde bei einer Verringerung der Ausdehnung von polykristallinem FePc eine Zunahme der diesem Doublet zugeordneten Fläche im Mößbauerspektrum beobachtet (20,21).

Scherson und Koautoren deuteten dieselben Mößbauerparameter mit einer nun vorliegenden axialen Koordination des FeN_4 -Zentrums. Als Koordinationspartner wurde eine Sauerstoffgruppe des Kohlenstoffträgers erwägt (167).

Die Gruppe um Tanaka ordnete dem Signal, ähnlich der Melendres-Gruppe, mikrokristallines FePc zu (185).

Die mit einer Quadrupolaufspaltungsabnahme von zweiwertigem Eisen einhergehende Zunahme des elektrischen Feldgradienten wird unterschiedlich interpretiert. Eine Oxidation des FePc zu einem dreiwertigen Eisen erscheint fraglich, da für dreiwertige FeN_4 -Strukturen bei Raumtemperatur in der Regel ein asymmetrisches Doublet beobachtet wird (24,25).

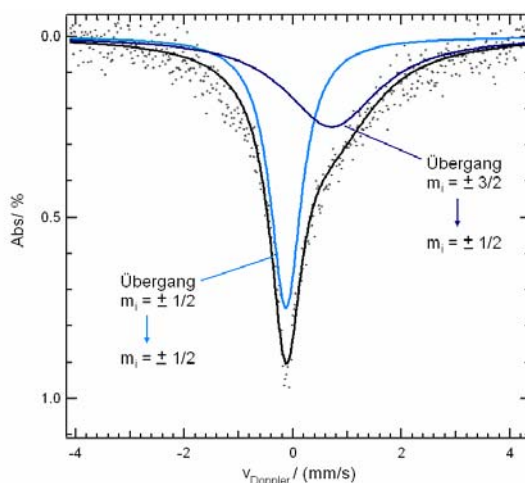


Abbildung 4-12: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum des asymmetrischen Doublets vom Chloroeisentetramethoxyphenylporphyrin (hier geträgert auf KB600), Messung bei RT, mit angegeben ist die Zuordnung der beiden möglichen Übergänge (vgl. Abbildung 4-10).

Ein solches ist in Abbildung 4-12 zu sehen, in der das Mößbauerspektrum des auf Kohlenstoff geträgerten Chloroeisentetramethoxyphenylporphyrins (FeTMPPCl) dargestellt ist. Dieses Porphyrin wurde bei den hier diskutierten Untersuchungen als Ausgangschelatkomplex für die Herstellung der Katalysatoren verwendet.

Das asymmetrische Doublet lässt sich über Spin-Spin-Relaxationseffekte erklären (24,25). Die höherenergetische Doubletlinie beschreibt den Übergang vom angeregten $m_l = \pm 3/2$ -Zustand in den $m_l = \pm 1/2$ -Grundzustand und die niederenergetische Linie den vom $m_l = \pm 1/2$ -Zustand in den Grundzustand mit $m_l = \pm 1/2$. Wie Blumes Messungen mit externem Magnetfeld zeigten, ist die Spin-Spin-Relaxationszeit für den ersten der beiden Übergänge bei Raumtemperatur größer als für den zweiten. Dieser Effekt wird an den unterschiedlichen

Halbwertsbreiten beider Teillinien deutlich: die höherenergetische Linie weist etwa die dreifache Halbwertsbreite auf, wobei die Flächen beider Teillinien gleich groß sind. Bei dem Übergang zu tiefen Temperaturen wird das Doublet mehr und mehr symmetrisch, da sich die Relaxationszeiten beider Übergänge mit abnehmender Temperatur angleichen (25). Aus der Tatsache, dass die höherenergetische Linie die größere Halbwertsbreite aufweist, geht hervor, dass das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten positiv ist (78,140).

Der Vergleich des kohlenstoffgetragerten Porphyrins zu den Literaturdaten des FeTMPP-Chlorids zeigt, dass hier keine Änderung der elektronischen Struktur des Eisens durch das Trägern auf Kohlenstoff eintrat. Während hier bereits das Eisen einen axialen Koordinationspartner besitzt, ist ausgehend vom Fe(II)Pc (s.o.) eine deutliche Änderung feststellbar gewesen. Vorstellbar ist, dass das FeTMPPCl eventuell aufgrund der anderen Elektronenkonfiguration nicht auf die gleiche Weise mit dem Kohlenstoffträger in Wechselwirkung tritt. Während im FePc das Eisen zweiwertig im Mid-Spin-Zustand vorliegt, besitzt das Eisen im FeTMPPCl eine dreiwertige High-Spin-Konfiguration.

Die Literatur zu pyrolysierten Makrozyklen konzentriert sich im Wesentlichen auf kohlenstoffgetragerte Komplexe, wobei diese nach der Pyrolyse in der Regel nicht geätzt wurden (vgl. Kapitel 5, ab S. 65, Lit. 23,30,172,187,200,208). Dementsprechend dominieren häufig Eisencarbid- oder nachträglich oxidierte Eisenphasen die Mößbauerspektren, insbesondere bei den höheren Pyrolysetemperaturen ($T \geq 800 \text{ °C}$) (23,172,187).

In einigen Fällen finden sich jedoch auch Doubletparameterpaare, die für die hier diskutierten Katalysatoren typisch sind. In den Veröffentlichungen erfolgte jedoch keine einheitliche Zuordnung der Mößbauerparameter zu Elektronenkonfigurationen der Eisenstrukturen (23, 30). Allerdings stimmten die Autoren überein, dass es sich um FeN₄-Strukturen handelt. Teilweise wurden den Parameterpaaren Strukturen zugeordnet, die aufgrund der in dieser Arbeit ebenfalls durchgeführten X-Band EPR-Messungen ausgeschlossen werden können (23,30).

Bei der Auswertung der Spektren erfolgte in den meisten Fällen die Umrechnung der relativen Absorptionsflächen $A_{StrukturX}$ auf den in einer bestimmten Struktur gebundenen Eisengehalt $Fe_{StrukturX}$.

$$Fe_{StrukturX} (Gew\%) = \frac{A_{StrukturX} (\%) \cdot Fe_{Katalysator} (Gew\%)}{100\%} \quad \text{Gleichung 4-21}$$

Diese Umrechnung ist dann gerechtfertigt, wenn davon ausgegangen werden kann, dass für alle Komponenten innerhalb eines Mößbauerspektrums ähnliche Debye-Waller-Faktoren gelten.

4.4 X-Band EPR-Spektroskopie

Um eine Zuordnung der Mößbauerparameter zu ermöglichen bzw. zu erleichtern, wurden die Katalysatoren auch mittels X-Band EPR-Spektroskopie charakterisiert.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen erfolgten mit einem Bruker Elexsys 580 Spektrometer im X-Band mit einer Mikrowellenanregungsfrequenz von etwa 9.5 GHz, einer Modulationsamplitude von 10 G und einer Modulationsfrequenz von 100 kHz bei einer Temperatur von 5 K. Die Kalibrierung des Magnetfeldes erfolgte bei RT mit einem N@C60-Standard. Für die Messungen wurden 2 – 3 mg Katalysator in ein X-Band EPR-Röhrchen (Suprasil) gefüllt. Anschließend wurde dieses dreimal mit Helium gespült und unter Helium zugeschweißt. Aufgrund der großen Nullfeldaufspaltung und zu kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei zweiwertigem Eisen ist im X-Band lediglich die Messung von Fe^{3+} - (und theoretisch Fe^{+} - und Fe^{4+} -) Spinzuständen möglich (180,201).

In der folgenden Gleichung ist die Resonanzbedingung für die EPR-Spektroskopie gegeben, wobei f_{EPR} die eingestrahlte Mikrowellenfrequenz ist und Δm_S den Übergang zwischen den Elektronenspins beschreibt. Mit g_e ist der gyromagnetische Faktor und mit B_0 das externe Magnetfeld bezeichnet:

$$\text{Resonanzbedingung (EPR): } \Delta E = h \cdot f_{\text{EPR}} = \Delta m_S \cdot (g_e \cdot \mu_B \cdot B_0) \quad \text{Gleichung 4-22}$$

Für die EPR-Untersuchungen besteht entweder die Möglichkeit, das Magnetfeld B_0 konstant zu halten und die Mikrowellenfrequenz f_{EPR} zu variieren oder die Mikrowellenfrequenz konstant zu halten und das Magnetfeld zu variieren. Von den technischen Anforderungen lässt sich die letzte Methode einfacher realisieren, sodass sich diese Vorgehensweise in der EPR-Spektroskopie durchgesetzt hat.

Ausgehend von der eingestrahlten Mikrowellenfrequenz werden verschiedene Bänder unterschieden die sich hinsichtlich der Mikrowellenfrequenz unterscheiden. Mit zunehmender Mikrowellenfrequenz steigt der Informationsgehalt. In Abbildung 4-13 ist exemplarisch am Beispiel eines organischen Moleküls der Einfluss dieser auf das erzielte EPR-Spektrum für das X-Band ($f_{\text{EPR}} = 9.5 \text{ GHz}$) und G-Band ($f_{\text{EPR}} = 180 \text{ GHz}$) dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht sehr gut, dass mit zunehmender Mikrowellenfrequenz der über die Probe zu erhaltende Informationsgehalt steigt.

Während Strukturen mit zweiwertigem Eisen mittels X-Band EPR-Spektroskopie nicht erfasst werden können, eignet sich die EPR-Spektroskopie gut, um dreiwertige Eisenstrukturen hinsichtlich ihres Spin-Zustandes zu unterscheiden, dies wird in Abbildung 4-14 mit Literaturbei-

spielen verdeutlicht. Je nach Ligandenfeldstärke werden unterschiedliche Spinzustände ausgebildet, die sich von der Lage des Signalbeitrags im Spektrum gut voneinander unterscheiden lassen.

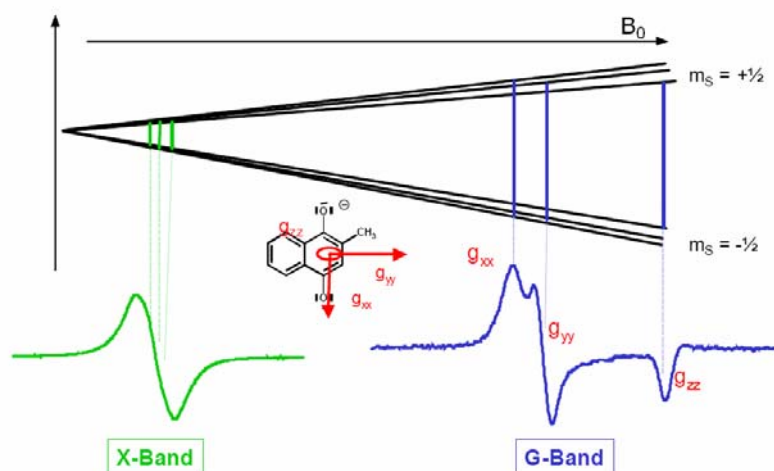


Abbildung 4-13: Aufspaltung der Elektronenspinlevels eines organischen Moleküls mit zunehmendem äußeren Magnetfeld (MPI-Lecture). Mit dargestellt sind die aus der jeweiligen Aufspaltung resultierenden EPR-Spektren für das X-Band ($f_{\text{EPR}} = 9.5 \text{ GHz}$) und das G-Band ($f_{\text{EPR}} = 180 \text{ GHz}$).

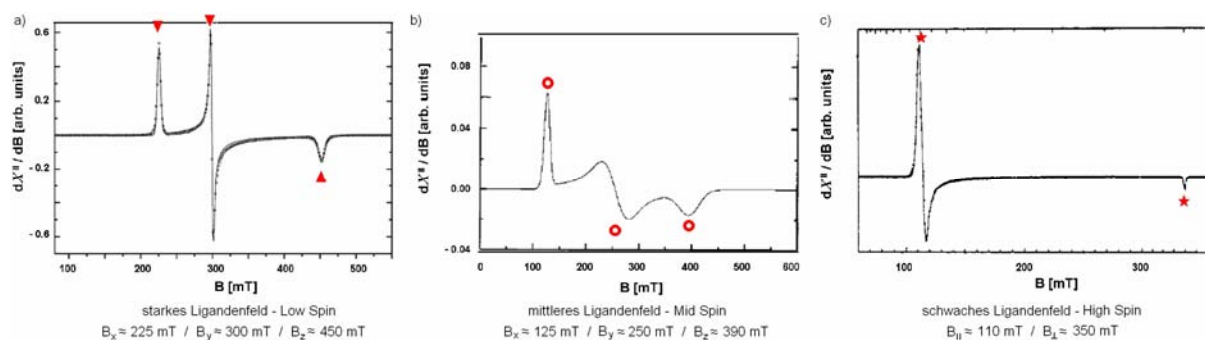


Abbildung 4-14: Beispielspektren verschiedener Porphyrinstrukturen mit dreiwertigem Eisen. Abhängig von der Stärke des Ligandenfeldes bildet sich ein Low-Spin-Komplex (a, Lit. 14), ein Mid-Spin-Komplex (b, Lit. 108) oder ein High-Spin-Komplex (c, Lit. 27) aus. Mit eingezeichnet sind die jeweiligen Lagen der Signalbeiträge für High-, Mid- und Low-Spin-Komplex.

Bei der Durchführung der eigenen Messungen erwies sich die hohe Leitfähigkeit der Katalysatoren als problematisch, da die Güte der Mikrowelleneinkopplung infolgedessen erheblich eingeschränkt wurde. Außerdem führte dies zu einer Übersättigung des Spinsystems, sodass eine quantitative Bestimmung der Spinkonzentration nicht möglich war. Allerdings konnte über die Anpassung des Rauschens aus dem Signal/Rausch-Verhältnis die relative Intensitätsänderung des im Ausgangsmaterial noch vorliegenden High-Spin-Zustandes abgeschätzt werden (124), siehe dazu Kapitel 5.4.5.

Um trotz der großen Nullfeldaufspaltung Aussagen zu zweiwertigem Eisen (HS, MS) treffen zu können, sollten die Proben auch im Q-Band (Mikrowellenfrequenz $f \sim 34$ GHz) vermessen werden. Wie in Abbildung 4-13 gezeigt, steigt der Informationsgehalt der EPR-Spektroskopie beim Wechsel zu einer höheren Mikrowellenfrequenz, sodass beim Wechsel zum Q-Band auch zweiwertiges Eisen erfassbar sein sollte. Die Messungen waren jedoch aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Katalysatoren nicht möglich. Bei einer Mikrowellenfrequenz von 34 GHz ist offensichtlich der Skineffekt bereits so groß, dass keine reproduzierbaren Messungen durchgeführt werden können.

4.5 Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Bestimmung der Bindungsanteile (im wesentlichen N1s) und der oberflächennahen Elementzusammensetzung erfolgten XPS-Messungen. Diese wurden am Leibniz-Institut für Katalyse von Dr. Radnik mit einem ESCALAB iXL der Firma Fisons mit monochromatischer Magnesium- K_{α} -Strahlung ($E_{\text{Mg-}K_{\alpha}} = 1253.5$ eV) durchgeführt.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Unifit2005 (88). Zur Korrektur der Bindungsenergieskala aufgrund von Aufladungseffekten wurde der C1s-Hauptpeak per Definition auf $E_{\text{Bind.}} = 284.8$ eV gelegt. Die Aufladungen der Proben lagen zwischen 0.25 eV und 0.65 eV.

Die Bindungsenergien der Elektronen im Festkörper sind elementspezifisch und von der Struktur der Molekülorbitale abhängig. Über den Vergleich der Bindungsenergien mit Literaturdaten können so Aussagen über mögliche Bindungszustände getroffen werden.

Wie in der Arbeit von Karweit (1976) diskutiert, lassen sich Änderungen in den σ -Bindungen zwischen Metall und Stickstoff (bzw. den π -Bindungen zum Kohlenstoff) sehr gut über die Bindungsenergien der Elektronen in den N1s-Spektren verfolgen. Im Gegensatz dazu geben die Spektren der Metallbereiche aufgrund der geringen Empfindlichkeit keine Informationen über Änderungen in der Symmetrie bzw. in den Metall-Stickstoff-Bindungsabständen (106). Aus diesem Grund wurde das Fe2p-Spektrum lediglich für eine Abschätzung des Eisenanteils an der XPS-sensitiven Oberfläche ausgewertet. Die wesentlichen Informationen zur Änderung der Bindungscharakteristik zwischen Eisen und Stickstoff sollten daher über die N1s-Spektren gewonnen werden. Im Folgenden wird ein kurzer Literaturüberblick zu den Charakteristiken der N1s-Spektren unterschiedlicher N_4 -Makrozyklen gegeben.

Abgesehen von dem im Fünfring eingebauten pyrrolischen Stickstoff, werden in der Literatur alle anderen möglichen Elektronenkonfigurationen des Stickstoffs im Allgemeinen in Sechs-

ringen veranschaulicht (vergleiche Abbildung 3-7 und Lit. 99,153). Wie noch gezeigt wird, stellt diese Zuordnung eine Vereinfachung dar. Dies wird mit Blick auf die in Abbildung 4-15 dargestellten XPS-N1s-Spektren des H₂TPP und des FeTPP-Chlorids und den dazugehörigen Strukturbildern deutlich.

Werden zunächst das N1s-Spektrum und die Struktur der freien Base des Porphyrins (H₂TPP) betrachtet, so weist das Spektrum zwei unterschiedliche Peaks auf, von denen der eine den Bindungsenergien der Rumpfelektronen des pyrrolisch gebundenen Stickstoffatoms (N_{Pyrrol} , 400.2 eV) und der andere denen des pyridinisch gebundenen Stickstoffatoms (N_{Pyrid} , 398.2 eV) zugeordnet werden kann.

Das Vorliegen einer Bindungsenergie, die an sich typisch für pyridinische Stickstoffatome ist, ist überraschend, weil pyridinische Stickstoffatome in der Literatur eigentlich immer als in einem C₆-Ring eingebaute Stickstoffatome diskutiert werden (siehe auch Abbildung 3-7). Werden die Bindungsverhältnisse betrachtet, so zeigt sich, dass elektronisch formal die gleiche Ladungsverteilung wie im Pyridin besteht. In beiden Fällen ist der Stickstoff als „C=N=C“ gebunden und trägt, im Gegensatz zum pyrrolischen Stickstoff mit nur einem Elektron zum π -System des umgebenden Kohlenstoffs bei.

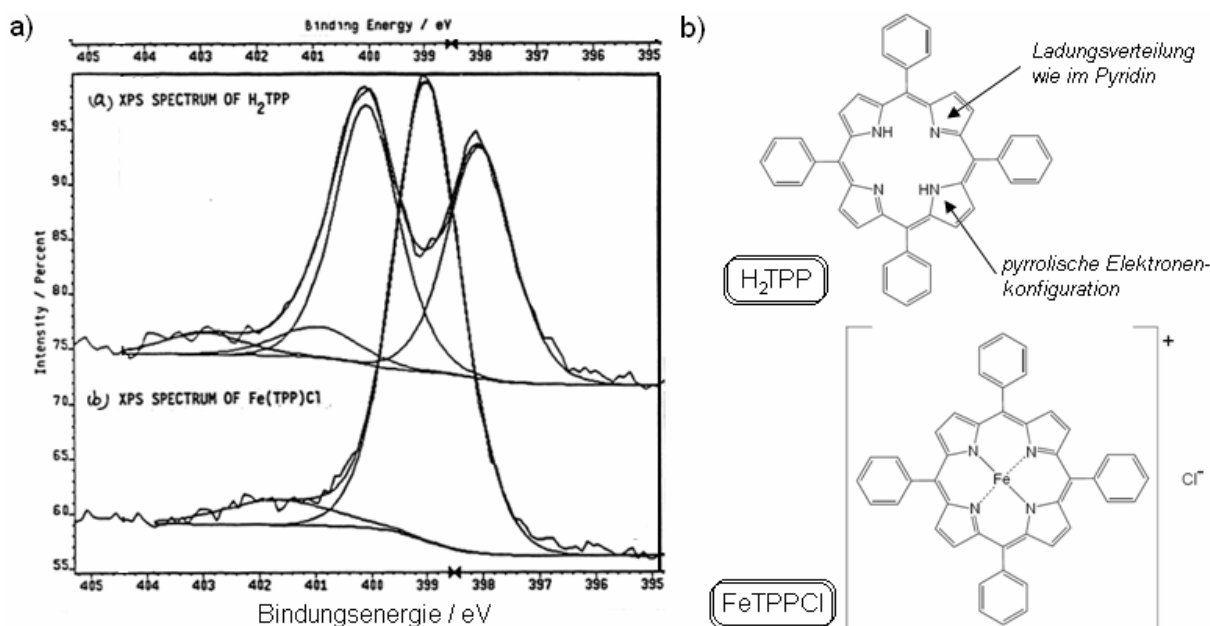


Abbildung 4-15: a) XPS-N1s-Spektren vom H₂TPP und vom FeTPP-Cl (aus dem Forschungsbericht DOE/MC/ 26029-5271 (Fig. 9, S. 91, Lit.181) und b) die dazugehörigen Strukturbilder beider Porphyrine.

Beim FeTPP-Cl-Molekül verhält es sich anders: Betrachtet man die statische Struktur dieses Moleküls in Abbildung 4-15b, so tragen formell auch hier zwei der Stickstoffatome mit zwei Elektronen und die beiden anderen mit nur einem Elektron zum π -System des Kohlenstoffs bei. Aufgrund der Gleichwertigkeit der Bindungen sind hier jedoch alle Stickstoffatome mit

derselben Wahrscheinlichkeit zum Eisen gebunden bzw. nicht gebunden (mesomeres Verhalten). Daher wird für mesomere N_4 -Chelatkomplexe im N1s-XPS-Spektrum nur ein „Summenpeak“ N_{Metall} gemessen, der energetisch zwischen den beiden für das H_2TPP gefundenen Peaks mit etwa der doppelten Intensität erscheint. In den Arbeiten der Gruppe um Winograd wurde dieser Effekt eingehend untersucht: Je nach Konfiguration des MeN_4 -Zentrums verschiebt sich die Lage dieses N_{Metall} -Peaks im Spektrum, unter anderem in Abhängigkeit von der Bindungslänge zwischen dem Metallzentrum und den umgebenden Stickstoffatomen (105,106,119). Dies ist naheliegend, da durch solche Änderungen auch die Bindungsenergien der Rumpfelektronen des Stickstoffs beeinflusst werden. Ferner wird in den Arbeiten gezeigt, dass für Porphyrine mit unsymmetrischer Struktur (z.B. das Chloro-N-Methyl-porphyrinato-Co(II)) zwei Peaks im Spektrum erscheinen, die von ihrem Intensitätsverhältnis die Asymmetrie der Ladungsverteilung widerspiegeln (119).

Es kann davon ausgegangen werden, dass in den hier diskutierten auf FeTMPPCl basierenden Katalysatoren, bedingt durch die Pyrolyse, auch Strukturen mit nicht gleichwertiger Ladungsverteilung bzw. Metall-Stickstoff-Bindungsabständen entstehen. Wie die Daten aus der Literatur zeigen, können je nach Art des FeN_x -Zentrums in den XPS-Spektren Peaks identifiziert werden, die formal einer pyrrolischen (N_{Pyrrol}), pyridinischen ($N_{Pyrid.}$) oder mesomeren Metall-Stickstoff-Bindung (N_{Metall}) entsprechen. Aus diesem Grund wird im Folgenden bei der Interpretation der XPS-Messungen die Summe dieser drei Peaks als mögliche MeN_x -Bindungen diskutiert (N_{MeN} , Energiebereich: $\sim 398 \text{ eV} < E_{Bind} < 400.9 \text{ eV}$). Neben diesen MeN_x -Bindungen können in den N1s-Spektren auch graphitische (N_{graph} , 401 – 403 eV) oder oxidierte (N_{ox} , 404- 405 eV) Stickstoffbindungen vorhanden sein, die Summe dieser Heteroatome wird im Diskussionsteil als N_R gekennzeichnet (153).

4.6 Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA)

Mit einem Simultaneous Thermal Analyzer STA 409C der Firma NETZSCH wurden im Stickstoffgasstrom mit einer Heizrate von 10K/min das Pyrolyseverhalten von FeTMPPCl, CoTMPP und H_2TMPP untersucht. Außerdem wurden zur Untersuchung der Reaktionen während des Pyrolysevorgangs thermogravimetrische und massenspektroskopische Messungen an den auf FeTMPPCl basierenden POM-Ausgangsmischungen im Inertgasstrom mit einer Heizrate von 7.5 K/min durchgeführt. Die Ergebnisse sollen zusammen mit den Hochtemperatur-XRD-Messungen (s.u.) Aufschluss über die während der Pyrolyse ablaufenden Prozesse geben.

4.7 Röntgendiffraktometrie (XRD), Hochtemperatur-XRD und Ramanspektroskopie

4.7.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Identifikation kristalliner Phasen in den Katalysatoren wurden Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich $8^\circ < 2\Theta < 60^\circ$ in Bragg-Bretano-Geometrie mit einem Siemens-D500/5000-Diffraktometer und später mit einem D8-Diffraktometer von AXS-Bruker, ausgerüstet mit einem Göbelspiegel, aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente eine Kupfer- K_α -Kathode ($\lambda_{\text{Cu-}K_\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$). Die Röntgendiffraktometrie eignet sich zur Identifizierung kristalliner Phasen mit einer Domänengröße $> 1000 \text{ \AA}^3$.

In der Regel verhielten sich die Katalysatoren nahezu röntgenamorph, lediglich sehr breite, dem Kohlenstoff zuzuordnende Strukturen erschienen in den Diffraktogrammen. Für ungeätzte Imprägnierungskatalysatoren, schwefelfreie POM-Katalysatoren und einige nachbehandelte Proben konnten Diffraktionsmuster gefunden werden, die verschiedenen definierten Kristallstrukturen zugeordnet werden konnten. Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe der JCPDS-Datenbank (101).

Über die folgende, an die Scherrer-Gleichung angelehnte Beziehung kann für Cu- K_α -Strahlung über die Lage des Reflexes k_{Max} und dessen Halbwertsbreite $fwhm$ die mittlere Korngröße d_ϕ einer Phase bestimmt werden:

$$\text{mittlere Korngröße: } d_\phi / \text{\AA} = \frac{0.5 \cdot 1.5406}{\cos\left(\frac{k_{\text{Max}}}{2}\right) \cdot \sqrt{fwhm^2 - \frac{0.192 \cdot \pi}{180^\circ}}} \quad \text{Gleichung 4-23}$$

4.7.2 Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie (HT-XRD)

Zur Untersuchung des Pyrolyseprozesses bei der Herstellung der POM-Katalysatoren wurden an schwefelfreien und schwefelhaltigen Ausgangsmischungen HT-XRD-Messungen am KMC-2-Strahlrohr der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II durchgeführt. Der Messaufbau ist in Abbildung 4-16 skizziert.

Detektor, Probenhalter und Synchrotronstrahl sind in Bragg-Bretano-Geometrie zueinander ausgerichtet. Die Kammer besteht aus Edelstahl mit zwei Kaptonfenstern jeweils beim Strahlein- und -austritt. Die Probe wurde auf dem Probentisch platziert und mit einem in pyrolytisches Bornitrid eingelassenen Graphit-Heizelement der Firma Tectra GmbH ausgehend von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 7.5 K/min bis auf 800°C geheizt. Die Messungen erfolgten unter konstantem Argonfluss mit 200 ml/min , wobei das Gas seitlich unterhalb des

Probenhalters in das System eingespeist und oberhalb wieder abgeführt wurde. Dadurch befand sich die Probe in einem permanenten Inertgasstrom, was einen kontinuierlichen Abtransport gasförmiger Zersetzungsprodukte ermöglichte.

Um Streueffekte der Synchrotronstrahlung durch in der Kammer befindliches Gas bzw. gasförmige Reaktionsprodukte zu vermindern, wurde über ein der Vakuumpumpe vorgeschaltetes Regelventil ein Druck von 400 mbar eingestellt. Die Energie des Strahls entsprach 8.731 keV ($\lambda = 1.42 \text{ \AA}$). Die Kalibrierung der 2Θ -Winkel wurde von Dr. Zizak mit einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Standard durchgeführt.

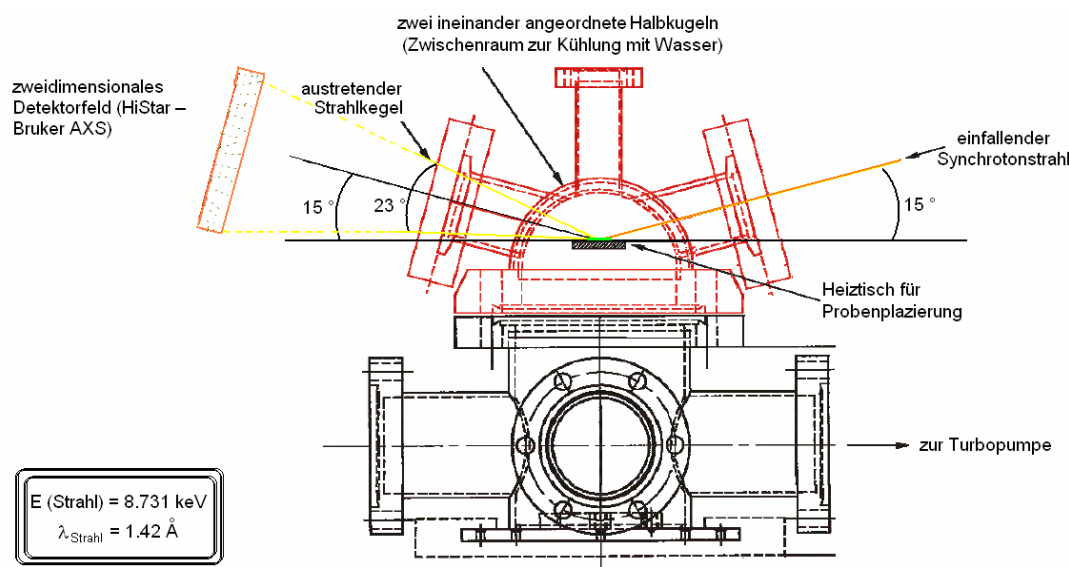


Abbildung 4-16: Aufbau zur Durchführung der Hochtemperatur-XRD-Messungen, die an der Beamline KMC-2 vom BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Campus Wilhelm Conrad Röntgen) vorgenommen wurden.

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen XRD-Messungen und mit der Literatur zu ermöglichen, wurden für die Darstellung der Spektren alle 2Θ -Winkel auf die Energie der $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung umgerechnet.

4.7.3 Ramanspektroskopie

Zur Untersuchung der Kohlenstoffstruktur sind mit einem LabRam-Spektrometer der Firma JobinYvon für verschiedene Proben Ramanspektren in einem Bereich von 800 bis 1750 cm^{-1} aufgenommen worden. Zur Anregung wurde ein He/Ne-Laser ($\lambda = 632 \text{ nm}$) verwendet. Über ein optisches Mikroskop ($\times 100$) wurde die Oberfläche der Probe fokussiert. Um die Ramanstreuung von der übrigen Streuung zu separieren, wurde ein Monochromatorgitter (1800 Spalte/cm) eingesetzt.

Für die Probenpräparation wurden die Katalysatoren mit etwas Wasser aufgeschlämmt, auf einen Objektträger pipettiert und getrocknet. Diese Vorgehensweise ermöglichte die Präparation homogener Oberflächen ausreichender Ausdehnung. Für die untersuchten Katalysatoren wurden jeweils an zwei unterschiedlichen Stellen der Probe Spektren aufgenommen und der Mittelwert dieser Messungen gebildet. Nach Abzug des Untergrundes wurden die Spektren mit vier Peaks dekonvolviert, für die jeweils eine Lorentz-Verteilung angenommen wurde. In Abbildung 4-17 ist ein typisches Ramanspektrum einer pyrolysierten Porphyrinprobe wiedergegeben. Außerdem findet sich in der Abbildung eine Zuordnung der charakteristischen Banden.

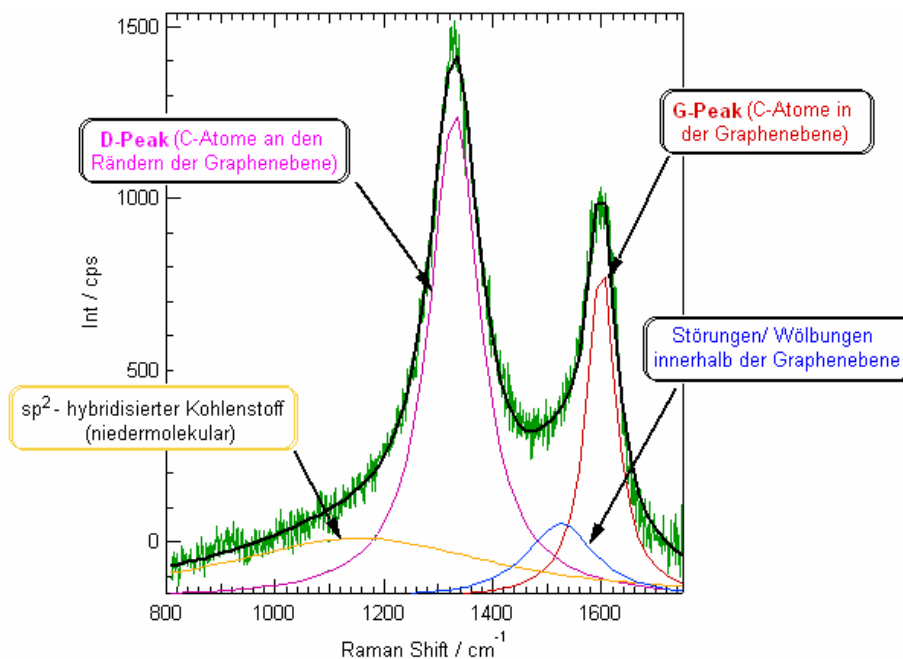


Abbildung 4-17: Ramanspektrum des bei 750 °C pyrolysierten FeTMPPCIs und Zuordnung der Schwingungsanteile zu den charakteristischen Ramanbanden.

Spektren graphitischer Kohlenstoffe weisen die als G- und D-Peaks bezeichneten Banden auf. Der G-Peak bei etwa 1575 cm^{-1} beschreibt den Schwingungsanteil der in der Graphenebene störungsfrei gebundenen Kohlenstoffatome. Für Kohlenstoffatome, die randständig gebunden sind (D-Peak), verschiebt sich die Bandenlage zu etwa 1350 cm^{-1} . Systematische Untersuchungen von Tuinstra und König zeigten, dass aus dem Intensitätsverhältnis dieser beider Peaks entsprechend der folgenden Beziehung die Ausdehnung der Graphenebenen abgeschätzt werden kann (195).

Graphenebenenausdehnung:
$$L_a = \frac{I_{1575}}{I_{1355}} \cdot 4.35 \text{ nm}$$

Gleichung 4-24

Im Gegensatz zu graphitischen Kohlenstoffen weisen die Spektren pyrolysierten Porphyrinstrukturen bei einer Dekonvolution des Spektrums neben diesen beiden Hauptpeaks zwei weitere Signale auf, die typisch für amorphe Kohlenstoffstrukturen sind. Aus dem Vergleich mit der Literatur lassen sich diesen Peaks niedermolekularer, sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff (ca. 1170 cm^{-1}) und in die Graphenebenen eingebaute Störstellen bzw. Wölbungen (ca. 1510 cm^{-1}) zuordnen (160,161,195).

In vorangegangenen Arbeiten konnte für pyrolysierte Katalysatoren, basierend auf CoTMPP, gezeigt werden, dass die kinetische Stromdichte bei der Reduktion von Sauerstoff mit zunehmender Graphenebenenausdehnung steigt (84,158). Proietti und Koautoren nahmen für Katalysatoren mit FeN_{2+2} -Zentren (vergleiche Abbildung 3-9) Gegenteiliges an. Ausgehend von einem graphitischen Kohlenstoff wurde eine Zunahme der Aktivität mit abnehmender Graphenebenenausdehnung im Kohlenstoffträger diskutiert (158).

4.8 Bestimmung der Elementzusammensetzungen der Katalysatoren über Verbrennungs- und Neutronenaktivierungsanalysen

4.8.1 Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)

Neutronenaktivierungsanalysen wurden zur Bestimmung der Eisenkonzentration in den Katalysatoren am Neutronenreaktor BER II des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie von der Arbeitsgruppe von Dr. Alber durchgeführt. Bei dieser Methode wird ^{58}Fe über Neutroneneinfang in das radioaktive, in der Natur nicht existierende ^{59}Fe -Isotop umgewandelt. Dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von $T_H = 45.1$ Tagen.

Um über die Intensität des Materials Rückschlüsse auf die Menge an Eisen-58 zu erhalten, ist eine zeitgleiche Messung von Standards notwendig, um zunächst die Aktivierungsrate des Eisen-58 zu bestimmen. Über die natürliche Häufigkeit von diesem Isotop (0.282 %) lässt sich schließlich der Gesamteisengehalt in den Proben berechnen. Der Fehler der Methode liegt bei etwa 5 %.

Wurde bei der Herstellung der Katalysatoren mit angereichertem Eisen-57 gearbeitet, musste jeweils zuvor die relative Häufigkeit des ^{58}Fe -Isotops ermittelt und darüber der für diese Proben geltende Korrekturfaktor bestimmt werden. Die Ermittlung der Isotopenverteilung wurde mittels ICP-MS von Dr. Wolf durchgeführt.

4.8.2 Verbrennungsanalyse

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung (C, N, S, H) der Katalysatoren wurden Verbrennungsanalysen an der Universität Potsdam (Arbeitsgruppe Prof. Linker) in Auftrag gegeben. Die Analyse erfolgte mit einem Elementar Vario EL III der Firma Elementar.

Durch einen quantitativen Hochtemperaturaufschluss werden die Proben in gasförmige Verbindungen überführt und das Gasgemisch einem Detektorsystem zugeführt. Über die dort registrierte Verteilung erfolgte die Ermittlung der Elementzusammensetzung. Für jede Probe wurden Doppelbestimmungen für die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff vorgenommen. Der aus den Doppelbestimmungen resultierende Fehler liegt für Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel bei etwa 5 % und für Wasserstoff bei etwa 10 %.

4.8.3 Umrechnung der massenbezogenen Elementkonzentration auf die atomare Zusammensetzung

Aus den Daten der Neutronenaktivierungs- und Verbrennungsanalyse wurden die Masseanteile der Elemente Eisen, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestimmt. Die Summe der Masseprozent (Gew%) der genannten Elemente ist kleiner als 100 Gew%. Unter der Annahme, dass der zu hundert Prozent fehlende Gewichtsanteil von Sauerstoff gebildet wird, lässt sich die atomare Zusammensetzung der Katalysatoren ermitteln. Wird über die Gleichung

$$O / (\text{Gew}\%) = 100 \text{ Gew}\% - (\text{Fe} + \text{N} + \text{C} + \text{S} + \text{H}) / (\text{Gew}\%) \quad \text{Gleichung 4-25}$$

der Masseanteil an Sauerstoff bestimmt, so können die Stoffmengen N_{ElementX} der Elemente Eisen, Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und Wasserstoff pro Gramm Katalysator berechnet werden:

$$N_{\text{ElementX}} = N_A \cdot \frac{\text{ElementX}(\text{Gew}\%)}{100 \cdot M_{\text{ElementX}}} \quad \text{Gleichung 4-26}$$

Dabei steht N_A für die Avogadro'sche Zahl und M_{ElementX} für die molare Masse des Elements X. Die Summe der partiellen Stoffmengen entspricht der Gesamtzahl der Atome pro Gramm Katalysator:

$$N_{\text{Total}} = \sum_X N_{\text{ElementX}} \quad \text{Gleichung 4-27}$$

Die Atomkonzentration der einzelnen Elemente ergibt sich schließlich über die folgende Beziehung:

$$Element(at\%) = \frac{N_{Element}}{N_{Total}} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 4-28}$$

Diese Vorgehensweise kann aufgrund folgender Überlegung gerechtfertigt werden: Theoretisch ist die Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe auch mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) möglich. Gerade für die leichten Elemente liegt hier jedoch nur eine geringe Nachweisempfindlichkeit vor. Außerdem kommt es zu einer partiellen Überlagerung der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff, sodass die Kombination aus Verbrennungs- und Neutronenaktivierungsanalyse zuverlässigere Ergebnisse liefert. Im Gegensatz zu diesen beiden Methoden kann über EDX gegebenenfalls jedoch auch Chlor identifiziert werden. Die Untersuchung verschiedener Katalysatoren zeigte, dass aufgrund des normalerweise an die Pyrolyse sich anschließenden Ätzschritts in Salzsäure die Proben bei der EDX-Analyse Chlorkonzentrationen bis maximal 1.5 Gew% aufwiesen. Durch die hier diskutierten thermischen Nachbehandlungen konnte Chlor jedoch vollständig entfernt werden. Da solche Proben wesentlich höhere Aktivitäten aufweisen, kann als gesichert gelten, dass Chlor keine Rolle im Prozess der Sauerstoffreduktion spielt. Aus diesem Grund wurde dessen Betrachtung in der folgenden Diskussion der Elementverteilungsergebnisse vernachlässigt. In Anbetracht der Messgenauigkeiten der beiden Methoden liegt der zusätzliche Fehler bei Nichtberücksichtigung von Chlor bis ≤ 3 Gew% in der Bestimmung der atomaren Zusammensetzung für die Elemente Eisen, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Wasserstoff bei < 1.5 %.

4.9 N_2 -Gassorptionsmessungen (Bestimmung der BET- und Mikroporenflächen)

N_2 -Gassorptionsmessungen wurden mit einem Autosorb1-Gerät der Firma Quantachrome durchgeführt. Dazu wurden in der Regel etwa 50 mg des Katalysatorpulvers in eine Messzelle gefüllt und bei 200 °C unter Vakuum für mindestens zwölf Stunden ausgegast und anschließend der Messung zugeführt. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden bei 77 K im Bereich $0.01 < p/p_0 < 1$ aufgenommen. Abhängig vom relativen Druck adsorbiert der Stickstoff in den unterschiedlichen Poren erst mit einer Monolage, bei weiterer Stickstoffzugabe bildet sich schließlich eine mehrlagige Stickstoffadsorptionsschicht aus.

Aus dem Volumen an adsorbiertem Stickstoff und dem relativen Druck lässt sich nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller die spezifische BET-Oberfläche des untersuchten Materials bestimmen (33).

Außerdem wurden für einige Proben über die V-t-Methode bzw. die nicht-lineare Dichte-Funktional-Theorie (NL DFT) die Mikroporenoberfläche bestimmt (159). Sofern nicht anders angegeben werden als Mikroporen solche Poren mit einem Durchmesser kleiner 22 Å betrachtet.

5 Ergebnisse und Diskussion des Einflusses der Pyrolysetemperatur auf die Struktur der Imprägnierungskatalysatoren

5.1 Präparation der auf Kohlenstoff geträgerten, FeTMPPCl basierenden Katalysatoren

Wie bereits bei den Grundlagen diskutiert, sollte die Porphyrinbeladung maximal der optimalen Beladung entsprechen (vergleiche Abbildung 3-6, S. 18). So kann für eine definierte Pyrolysetemperatur eine hohe katalytische Aktivität erreicht werden und alle nicht aktiven, säurelöslichen Sekundärphasen können durch einen Ätzschritt entfernt werden. Wie aus Abbildung 3-6 hervorgeht, liegt die optimale Beladung für das CoTMPP/KB600-System bei einem CoTMPP-Anteil von etwa 30 %. Da das CoTMPP und das FeTMPPCl in ihrer planaren Ausdehnung etwa gleich sind, ist dieser Wert hinreichend, um eine sinnvolle FeTMPPCl-Beladung abzuschätzen. Da eine vollständige Entfernbarekeit der Nebenprodukte gewährleistet werden soll, wurde die Beladung an FeTMPPCl niedriger als die optimale Beladung gewählt. Sie betrug etwa 70 mol% des oben genannten CoTMPP-Anteils. Diesem Wert entsprechen 25.5 Gew% FeTMPPCl mit einem Eisengehalt von 1.7 Gew%. Bereits für einen solchen Porphyrinanteil ist eine gute Stromdichte bei der Sauerstoffreduktion zu erwarten.

Die Wahl der untersuchten Pyrolyseendtemperaturen erfolgte nach Analyse der mittels Thermogravimetrie bestimmten Zersetzungsstufen (siehe S. 67ff), die TG-Messung wird im Teilkapitel 5.2 eingehend diskutiert. Zur Untersuchung wurden Proben bis $T = 300, 400, 600, 700, 800, 900$ und $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pyrolysiert. Um die Unterschiede in der strukturellen Zusammensetzung geätzter und ungeätzter Katalysatoren aufzuzeigen, werden im Folgenden beide Systeme vergleichend dargestellt. Bei der Beschreibung der Imprägnierungskatalysatorherstellung wurde bereits die Nomenklatur $HT(T_{\text{Pyr.}})HCl$ bzw. $HT(T_{\text{Pyr.}})\text{ohne}$ erklärt; in dem genannten Teilkapitel finden sich auch Beispiele für die Nomenklatur (siehe Kapitel 4.1.1). Es wurden insgesamt drei Ansatzreihen präpariert. In Abbildung 5-1 sind für alle Ansätze der Eisengehalt und die kinetische Stromdichte in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur dargestellt. Geätzte Proben aus dem ersten Ansatz (Symbol $\diamond$) wurden nach dem Ätzen im Ultraschallbad noch einer 15-minütigen Siedetemperaturätzung zugeführt. Für die anderen Ansatzreihen wurde die Ätzung, wie beschrieben, nur im Ultraschallbad vorgenommen. Alle drei Präparationsreihen zeigen die gleichen Ergebnisse mit Bezug auf den Eisengehalt und qualitativ den gleichen Verlauf der kinetischen Stromdichte als Funktion der Pyrolysetemperatur.

Ungeätzte Proben enthalten noch Sekundärphasen und werden deshalb in diesem Kapitel mit gefüllten Symbolen dargestellt. Bei den geätzten Proben wurden die Sekundärphasen entfernt, daher sind solche Proben mit offenen Symbolen gekennzeichnet.

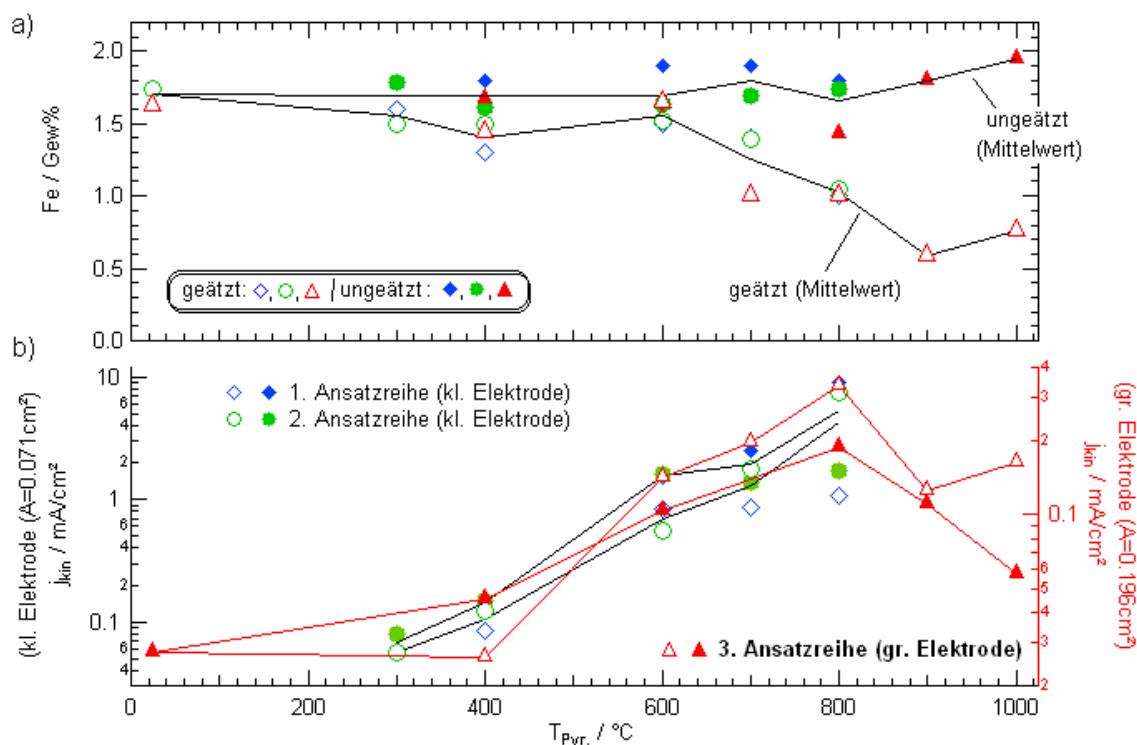


Abbildung 5-1: a) Eisengehalte und b) kinetische Stromdichten (gemessen bei 0,75 V) ausgehend von drei gleich präparierten Ansätzen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Geätzte Proben aus dem 1. Ansatz ($\diamond$) wurden nach dem ultraschallunterstützten Ätzen noch einer 15-minütigen Siedetemperaturätzung zugeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass offensichtlich ein Ätzen im Ultraschallbad für eine Stunde bereits ausreicht, um alle anorganischen Sekundärphasen des Eisens herauszulösen, sodass bei einer zusätzlichen Siedetemperaturätzung kein weiteres Eisen mehr entfernt werden kann. Dass die Stromwerte der geätzten Proben aus Ansatzreihe 1 ($\diamond$) tendenziell niedriger liegen, deutet auf einen negativen Effekt des Siedetemperaturätzens hin, am wahrscheinlichsten erscheint hier ein negativer Einfluss auf die Kohlenstoffmatrix, da der Eisengehalt unverändert blieb.

Sofern strukturelle Eigenschaften mit Resultaten aus elektrochemischen Untersuchungen verglichen werden, sind dies immer Sauerstoffreduktionsstromdichten und Wasserstoffperoxidanteile der dritten Ansatzreihe, da ausschließlich diese Proben mittels RRDE und großer Elektrode vermessen wurden. Dies scheint gerechtfertigt, da der Hauptteil struktureller Untersuchungen auch an dieser Reihe durchgeführt wurde. In Abbildung 5-1 sind diese Proben rot hervorgehoben.

Da die diskutierten strukturellen Änderungen im Wesentlichen thermisch induziert sind, soll zuerst das thermische Verhalten vom Chloroeisentetramethoxyphenylporphyrin (FeTMPPCl) untersucht werden.

5.2 Analyse des thermischen Verhaltens von FeTMPPCl in einer Inertgasatmosphäre

5.2.1 Thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 5-2 ist die thermogravimetrische Kurve von FeTMPPCl als Funktion der Temperatur gezeigt. Zur Verdeutlichung der Abbaustufen ist zusätzlich die Ableitung des Masseverlaufs nach der Temperatur als rote Kurve mit dargestellt.

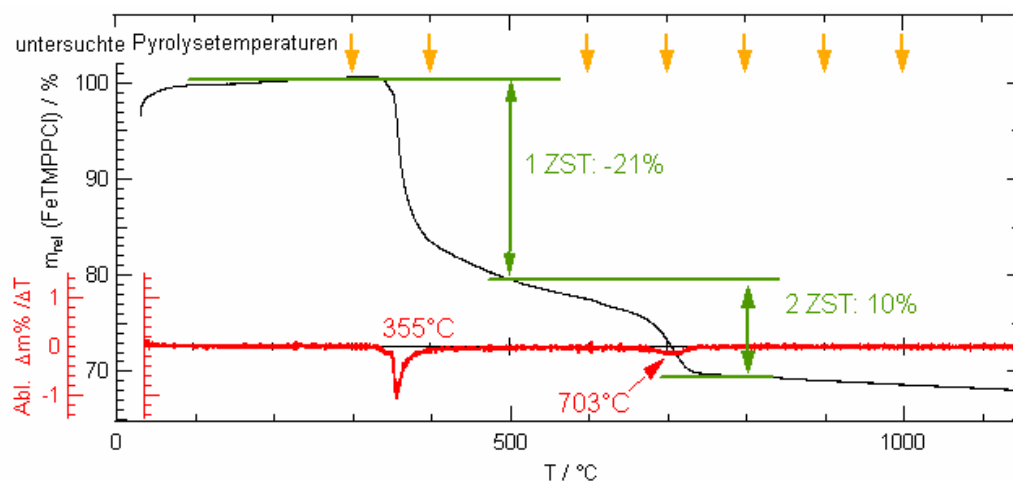


Abbildung 5-2: Im Stickstoffgasstrom aufgenommene thermogravimetrische Kurve des FeTMPPCl zur Bestimmung der Zersetzungsstufen (Heizrate 10 K/min).

Das FeTMPPCl weist zwei Zersetzungsstufen (ZST) auf. Die 1. ZST ist mit einem Masseverlust von etwa 21 % verbunden und setzt bei etwa 330 °C ein. Diese geht nahezu direkt in die 2. ZST über, die bei 700 °C ihr Maximum hat und mit einem Masseverlust von 10 % verbunden ist. Bis 1000 °C beträgt der Gesamtmasseverlust des Porphyrins etwa 32 %. Thermogravimetrische Analysen zum Zersetzungsverhalten von Eisenporphyrinen wurden auch von anderen Autoren durchgeführt (91,170,173,187).

Der Gewichtsverlust während der 1. ZST liegt in derselben Größenordnung wie für andere Eisenporphyrine, z.B. 16 % beim (FeTMPP)₂O und 18 % beim FeTPP. Der Verlust entspricht etwa einer Abgabe von 50 % der Methoxyphenylsubstituenten (vergleiche Abbildung 3-2) (170,173). Daher scheint die 1. ZST des Eisenporphyrins unabhängig von der Art des 5. Liganden und den Mesosubstituenten zu sein.

Außerdem zeigte sich in der Literatur übereinstimmend für die unterschiedlichen Eisenporphyrine die Lage der 1.ZST bei etwa 350 °C. Die erste ZST setzt demnach für alle eisenhaltigen Porphyrine früher ein als für andere Porphyrine. Zum Vergleich sind in Abbildung 5-3 die TG-Messungen am FeTMPPCl, CoTMPP und H₂TMPP zusammengestellt.

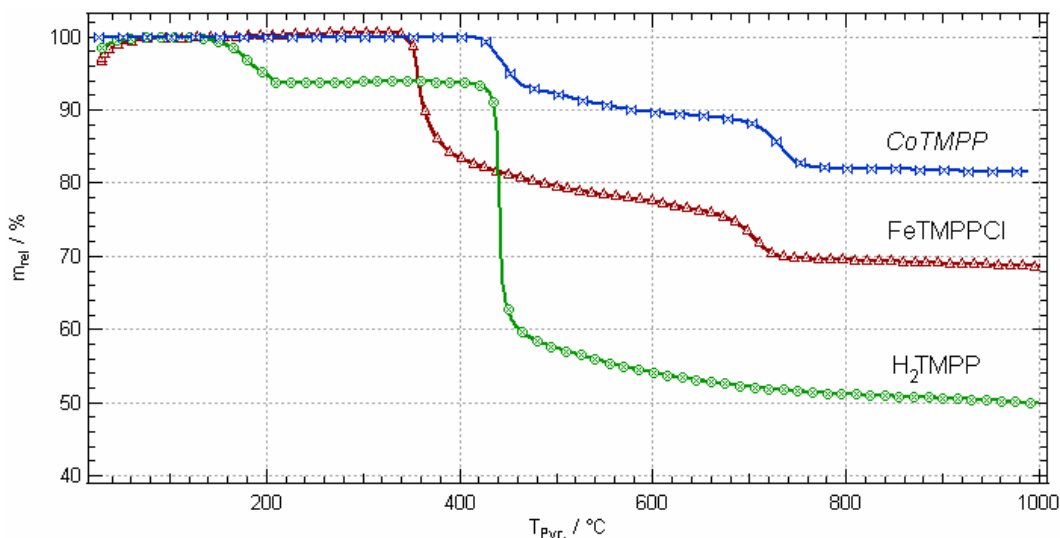


Abbildung 5-3: Thermogravimetrische Kurven von FeTMPPCl, CoTMPP und H₂TMPP als Funktion der Temperatur. Die Messungen wurden alle im N₂-Strom mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

Es wird deutlich, dass die Zersetzung der Metalloporphyrine jeweils in zwei Stufen erfolgt. Die erste Zersetzungsstufe des FeTMPPCl beginnt bereits bei niedrigeren Temperaturen als beim CoTMPP (1.ZST: 420 °C; 2.ZST: 730 °C) und H₂TMPP (1. ZST: 420 °C).

In Ramanmessungen zur Untersuchung der temperaturabhängigen Ausbildung der Kohlenstoffmatrix konnte Herrmann bereits ab 450 °C die Ausbildung von Graphenebenen in pyrolysiertem CoTMPP nachweisen (84). Das heißt, bereits mit Abgabe der Mesosubstituenten beginnt die Karbonisierung des CoTMPPs. Wird dieser Zusammenhang auf das FeTMPPCl übertragen, ist vermutlich bereits zwischen 350 °C und 400 °C eine Karbonisierung zu erwarten.

Im Gegensatz zu metallhaltigen Porphyrinen zeigt die freie Base des Porphyrins (H₂TMPP) keine 2. ZST. Dafür ist die 1. ZST wesentlich ausgeprägter und erreicht erst bei hohen Temperaturen ein Plateau.

Tarasevich und Koautoren (1989) korrelierten den großen Masseverlust mit einer deutlichen Abnahme der H₂N₄-Struktur (187). Sie erklärten dies damit, dass durch den Einbau der Metallzentren der Stickstoff fester gebunden wird. Da bereits kontinuierlich mit Beginn der 1. ZST Stickstoff als HCN und CN gasförmig abgegeben und die Makrozykluseinheit zerstört wird, bleibt beim H₂TMPP auch eine 2. ZST aus. Ein höherer Stickstoffverlust im metallfreien Porphyrin wurde auch von Scherson nachgewiesen (170).

Um zu untersuchen, welche strukturellen Änderungen mit den jeweiligen Zersetzungsstufen verbunden sind, sollen im Folgenden die simultan zur Thermogravimetrie im Quadrupolmassenspektrometer detektierten Signale diskutiert werden.

5.2.2 Interpretation der Massenspektrometersignale

In Abbildung 5-4 (s.u.) sind die thermogravimetrische Kurve des FeTMPPCl (linke Ordinate) und die simultan in einem Quadrupolmassenspektrometer detektierten Signale (rechte Ordinate) dargestellt.

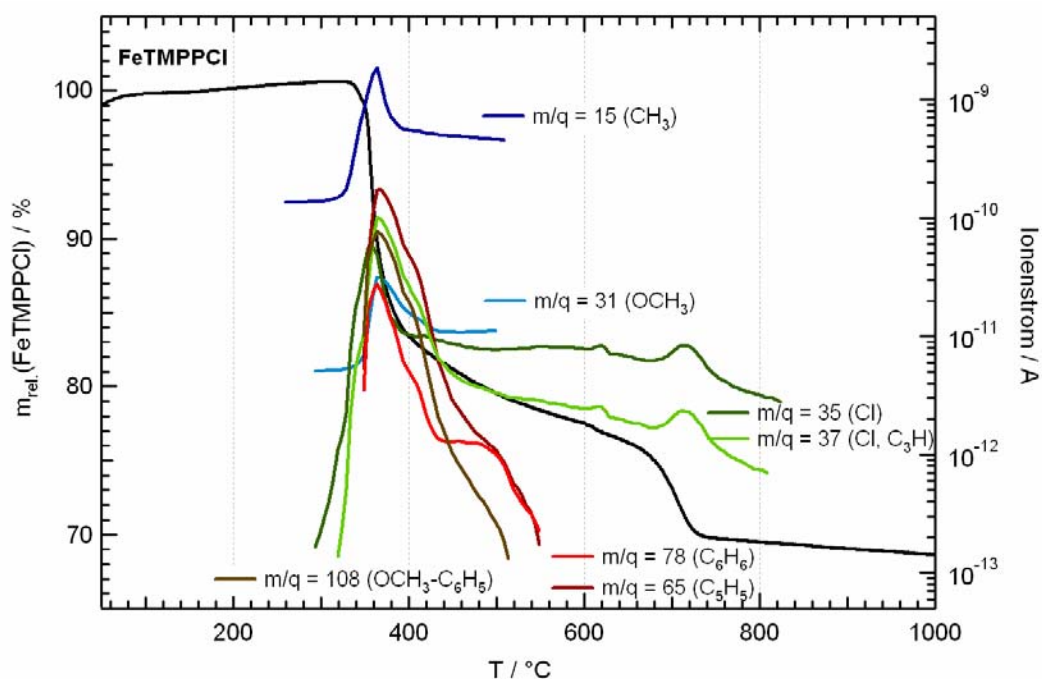


Abbildung 5-4: Thermogravimetrische Kurve des FeTMPPCl. Auf der rechten Ordinate sind bei simultaner Analyse der freigesetzten Gasmoleküle die Ionenströme der Massensignale $m/q = 108$ (—), $m/q = 78$ (—), $m/q = 65$ (—), $m/q = 31$ (—), $m/q = 15$ (—) und der Massensignale $m/q = 35$ (—) und $m/q = 37$ (—) wiedergegeben.

Während der 1. ZST werden die Signale $m/q = 108$, $m/q = 15$, $m/q = 31$ sowie $m/q = 78$, $m/q = 65$ detektiert. Diese kennzeichnen den Verlust der Methoxyphenylgruppen, die als äußere Substituenten ($\text{OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$: $m = 108$ OCH_3 : $m = 31$, $m = 15$ und C_6H_6 : $m = 78$, $m = 65$) ein Maximum in der Zersetzung bei 370°C erfahren (vergleiche Abbildung 3-2) (170).

Außerdem wurden Signale $m/q = 35$ und $m/q = 37$ detektiert, welche auf den ersten Blick dem Verlust des axialen Chlorliganden zugeschrieben werden könnten. Allerdings zeigen die beiden Massensignale für den Bereich der 1. ZST nicht die dem Chlorisotopenverhältnis entsprechenden Intensitäten. Während $m/q = 35$ ein singuläres Maximum bei $\sim 360^\circ\text{C}$ aufweist,

ist das Maximum für $m/q = 37$ eher zu $T = 370\text{ °C}$ verschoben. Außerdem sind auch Schultern bei etwa 360 °C und 410 °C erkennbar. Das $m/q=37$ -Signal hat im Temperaturbereich $350\text{--}450\text{ °C}$ etwa die doppelte Intensität des $m/q=35$ -Signals ($M_{37} : M_{35} = 2 : 1$). Zu erwarten wäre ein Isotopenverhältnis $^{37}\text{Cl} / ^{35}\text{Cl} = 25 / 75$.

Welche anderen Fragmente könnten noch das $m/q=37$ -Signal erklären? Denkbar ist, dass es sich hier um ein Fragment des Phenylsubstituenten handelt (C_3H^+ oder $\text{C}_6\text{H}_2^{++}$). Tatsächlich zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Verläufen der den Methoxyphenylgruppen zugeordneten Signalen. Diese haben bei 370 °C ihr Maximum und eine Schulter bei 410 °C , sodass vermutlich die Intensität des $m/q=37$ -Signals mit $\text{C}_6\text{H}_2^{++}$ oder C_3H^+ erklärt werden kann.

Nach Abschluss der 1. ZST sinkt der Ionenstrom der Massenspektrometersignale von $m/q = 35$ und $m/q = 37$ auf $8 \cdot 10^{-12}\text{ A}$ bzw. $3 \cdot 10^{-12}\text{ A}$ und fällt bis 800 °C auf $2 \cdot 10^{-12}\text{ A}$ bzw. $7 \cdot 10^{-13}\text{ A}$. Ab etwa 500 °C nähert sich das Intensitätsverhältnis (78:22) dem Isotopenverhältnis des Chlors.

Unter der Annahme, dass über den gesamten Temperaturbereich dem Signal $m/q = 35$ lediglich ^{35}Cl zugeordnet werden kann, kann aus der Fläche unter der Kurve abgeleitet werden, wie viel Chlor bei den jeweiligen Zersetzungsstufen abgegeben wurde. Demnach wird während der 1. ZST etwa 50 % des gesamten Chlors freigesetzt. Es folgt eine weitere kontinuierliche Abgabe mit zwei weiteren, wesentlich schwächeren Peaks bei 620 °C bzw. 720 °C . Diesen Peaks können etwa 18 % und 32 % des Chlors zugeordnet werden. Ein Verlust des Chlors, das als axialer Ligand an das Eisen gebunden ist, würde mit einer Änderung der Koordinations- und auch der Oxidationszahl des Eisens (von Fe^{3+} zu Fe^{2+}) einhergehen. Das Eisen wäre anschließend zweiwertig, lediglich planar durch vier Stickstoffatome gebunden (Fe^{2+}N_4). Wie später noch gezeigt wird, kann mittels X-Band EPR-Spektroskopie (Kapitel 5.4.5) tatsächlich für eine Pyrolysetemperatur $\geq 300\text{ °C}$ eine Änderung bzw. Intensitätsabnahme des High-Spin-Signals des dreiwertigen Eisens erfasst werden. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur verschiebt sich dort das Verhältnis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ weiter zu Gunsten des zweiwertigen Eisens.

Laut Literatur ist die 2. ZST charakteristisch für den Beginn der Zersetzung der FeN_4 -Struktur. Zu erwarten wären daher auch solche Massefragmente, die auf die Zersetzung der inneren Chelatstruktur hindeuten (wie z.B. CN , HCN mit $m/q = 26$, $m/q = 27$) (91,187). Solche Massefragmente wurden jedoch nicht registriert. Außer den Signalen $m/q = 35$ und $m/q = 37$ konnten der 2. ZST keine weiteren Massenspektrometersignale zugeordnet werden.

5.3 Elektrochemische Eigenschaften

An den Imprägnierungskatalysatoren wurden, wie im experimentellen Teil beschrieben (vgl. Kapitel 4.2.1 und 4.2.2), CV- und RRDE- Messungen durchgeführt. In Abbildung 5-5 sind für die Proben jeweils der erste und zehnte Scan aus der zyklischen Voltammetrie in mit Stickstoff gespülter Schwefelsäure dargestellt.

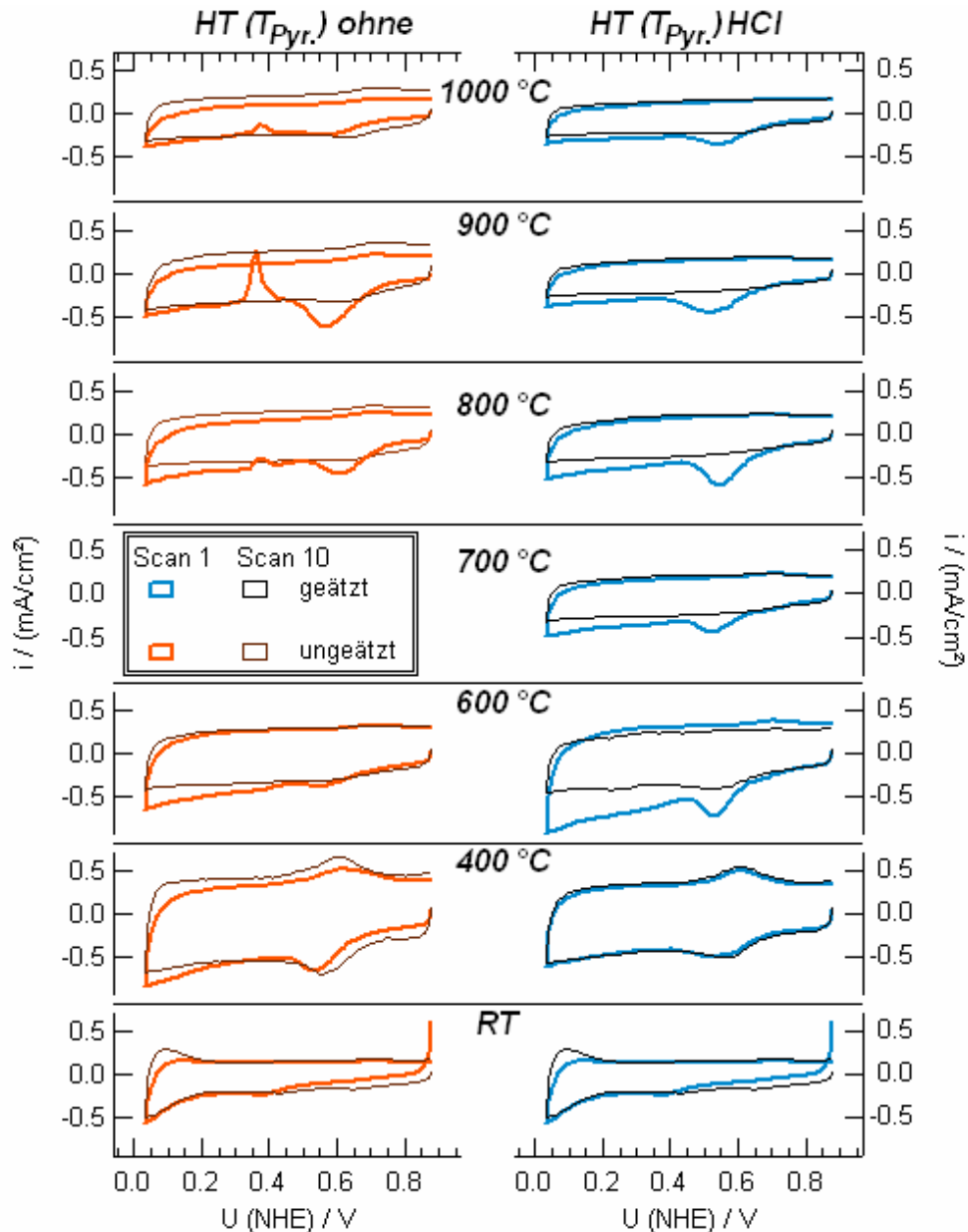


Abbildung 5-5: Zyklische Voltammetrie in mit Stickstoff gesättigter 0.5 M H_2SO_4 der Imprägnierungskatalysatoren. Dargestellt sind links die ungeätzten und rechts die geätzten Proben, jeweils nach der Pyrolysetemperatur sortiert.

Um die Änderung der Kapazitäten direkt aus der Abbildung entnehmen zu können, sind die Stromdichten auf den y-Achsen jeweils gleich skaliert. Für das imprägnierte Ausgangs-

material (RT) ergibt sich nur eine geringe Kapazität, diese steigt jedoch mit zunehmender Pyrolysetemperatur.

Bei den bis 400 °C pyrolysierten Proben zeigt sich bereits eine deutliche Änderung in der CV-Charakteristik: bei etwa 0.6 V erscheint ein Redoxpeak, dessen Intensität sich während der Messung nur geringfügig verändert. Dieses Signal kann wahrscheinlich auf der Oberfläche befindlichen Quinongruppen zugeordnet werden (61,62,139). Aus der Literatur ist bekannt, dass Kohlenstoffe bei einer Temperaturbehandlung von 400 °C bis 500 °C ein Maximum an Sauerstoffoberflächengruppen aufweisen (109). Dies erklärt auch den mit zunehmender Pyrolysetemperatur zu beobachtenden Rückgang dieses Redoxpeaks. Ab 600 °C zeigt sich im kathodischen Bereich ein Sauerstoffreduktionspeak, der in der Regel bereits beim zweiten Scan verschwunden ist. Da die Messungen im sauerstofffreien Elektrolyten getätigt wurden, muss dieser auf die Reduktion von an der Kohlenstoffoberfläche adsorbiertem Sauerstoff zurückgeführt werden. In der Tat kann erst beim Anlegen eines Potentials (Startpotential: 0.88 V) eine vollständige Benetzung der Elektrodenoberfläche beobachtet werden, daher verschwindet der Peak auch bereits mit dem zweiten Scan.

Es soll darauf hingewiesen werden, dass die Menge an adsorbiertem Sauerstoff für die einzelnen Proben unterschiedlich groß ist und somit aus der Intensität des Peaks nicht auf den absoluten Wert der katalytischen Aktivität geschlossen werden kann.

Bei Potentialen < 0.43 V (NHE) zeigt sich für die ungeätzten Proben ab einer 800-°C-Pyrolyse eine Abnahme des Reduktionsstroms in Form eines anodischen Peaks. Die stärkste Ausprägung findet sich bei der Probe *HT900ohne*. Auch dieser Peak ist bereits im zweiten Scan verschwunden. Wie bereits im experimentellen Teil beschrieben (siehe Gl. 4-2), machten auch Gojković und Koautoren für ungeätzte pyrolysierte, porphyrinbasierende Katalysatoren dieselben Beobachtungen. Dieser anodische Peak könnte mit einer Oxidation von Fe^0 zu Fe^{2+} erklärt werden. Das zweiwertige Eisen wird dabei aus dem Katalysator gelöst und geht in den Elektrolyten über (61,62).

Interessanterweise spiegeln die Peakflächen unter diesen Oxidationspeaks etwa die Menge an Eisen wieder, die durch eine direkte Säureätzung entfernt wurde. Dieser Zusammenhang wird beim Vergleich der Eisengehalte beider Messreihen in Tabelle 5-1 (s.u.) und mit Blick auf Abbildung 5-1a deutlich. Es zeigt sich ein maximal entfernbarer Eisenanteil für die 900 °C-Pyrolyse. Dass oberhalb dieser Temperatur die Menge wieder sinkt, lässt sich wie folgt erklären: Während der Pyrolyse der FeTMPPCl/KB600-Mischung werden (wie im Folgenden noch gezeigt wird, vgl. Abbildung 5-26) ab einer Temperatur größer 600 °C die FeN_4 -Komplexe teilweise zerstört; Es kommt aufgrund der reduktiven Bedingungen während der

Pyrolyse zur Bildung elementaren Eisens. Dieses katalysiert – noch verstärkt durch die hohen Temperaturen – über die Bildung von Fe_xC als Zwischenprodukt eine Graphitisierung der umgebenden Kohlenstoffmatrix (68).

Beim Abkühlen im Anschluss an den Pyrolyseprozess zerfällt das zuletzt vorliegende Fe_xC – wie auch thermodynamisch erwartet – zu Eisen und Graphit. Da es sich hier bei der Pyrolyse des kohlenstoffgeträgerten Porphyrins jeweils nur um sehr kleine Mengen an Eisen bzw. Fe_xC handelt, werden die sich bildenden Eisennanoteilchen dabei vom Kohlenstoff umgeben und eingekapselt. In der Tat zeigen TEM-Aufnahmen der Dodelet-Gruppen (43) an pyrolysierten Porphyrinen, dass teilweise bereits bei 800 °C eingekapselte Metallpartikel vorliegen. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur konnte in den dortigen Untersuchungen eine Zunahme des Metallpartikelanteils beobachtet werden (43,61,116,132).

In Abbildung 5-6 sind potenzialabhängig die kinetischen Stromdichten und relative Wasserstoffperoxidentwicklung der geätzten und ungeätzten Katalysatoren für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen dargestellt.

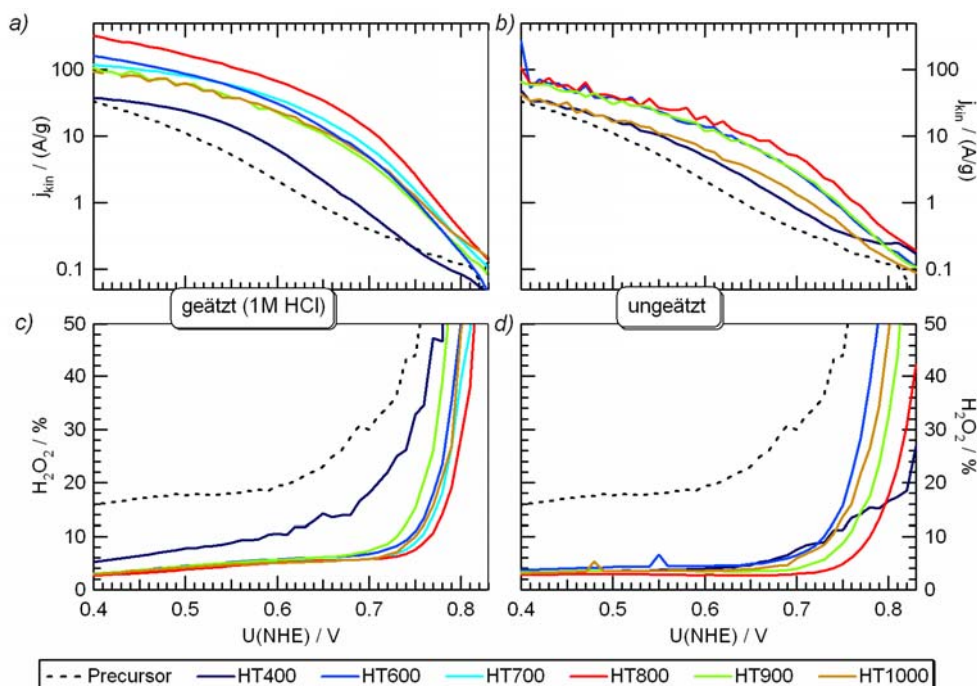


Abbildung 5-6: Kinetische Stromdichte für die geätzten (a) und ungeätzten (b) Katalysatoren, sowie die relative Wasserstoffperoxidentwicklung der geätzten (c) und ungeätzten (d) Proben als Funktion des Potentials U (NHE).

Mit zunehmender Pyrolysetemperatur zeigen sich eine deutliche Verbesserung der kinetischen Stromdichte (a, c) und eine Abnahme der relativen Wasserstoffperoxidproduktion (c, d) im gesamten untersuchten Potenzialbereich. Außerdem verschiebt sich das Einsatzpotenzial zu höheren Werten (und damit geringeren Überspannungen). Im idealen Fall sollte dieses theore-

tisch beim Gleichgewichtspotenzial für die direkte Sauerstoffreduktion liegen (vergleiche Gl. 3-2, $E_0 = 1.23\text{V}$). Aufgrund kinetischer Hemmung ist das Potenzial jedoch zu kleineren Werten verschoben. Dass das Einsatzpotenzial der pyrolysierten Katalysatoren zu höheren Werten tendiert, zeigt, dass durch die Pyrolyse die kinetische Hemmung offensichtlich abnimmt. Parallel verringert sich der Anteil an Wasserstoffperoxid. Beide Faktoren liegen wahrscheinlich in einer Erhöhung des Anteils an direkter Sauerstoffreduktion in Konkurrenz zur indirekten. Für das Ausgangsmaterial liegt der Anteil des Wasserstoffperoxids am Reduktionsstrom noch bei etwa 20 % ($U < 0.65\text{V}$), die temperaturbehandelten Katalysatoren zeigen hingegen nur etwa ein Fünftel davon ($< 4\% \text{H}_2\text{O}_2$, $U < 0.65\text{V}$).

In Abbildung 5-7a sind die kinetische Stromdichte und in b die prozentualen Anteile der Wasserstoffperoxidbildung am kinetischen Strom in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur bei einem Potenzial von 0.75V dargestellt.

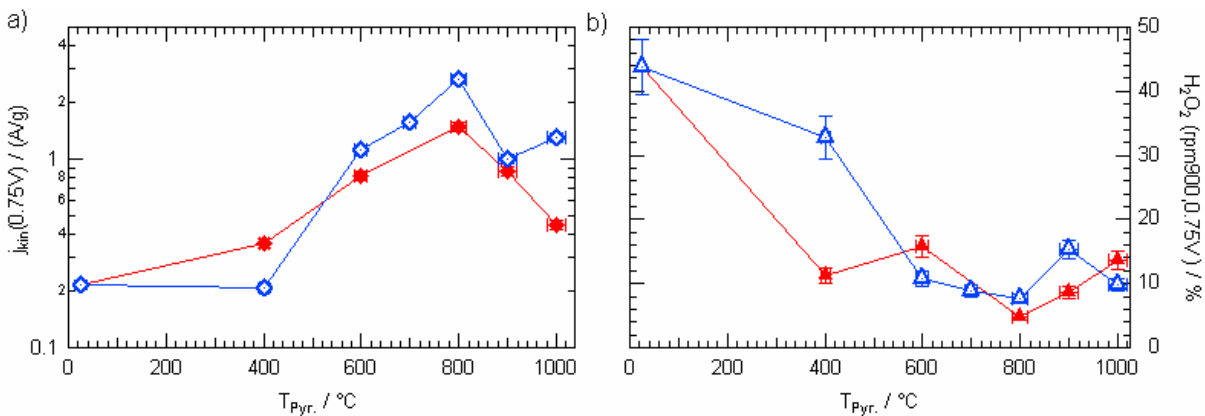


Abbildung 5-7: Auftragung der a) kinetischen Stromdichte (♦ ungeätzt, ◇ geätzt) und b) der relativen Wasserstoffperoxidproduktion (▲ ungeätzt, △ geätzt) für ein Potenzial von 0.75V (NHE), vgl. Abbildung 5-6.

Im kinetisch kontrollierten Bereich ($U > 0.75\text{V}$) ist nur bedingt die Interpretation der Wasserstoffperoxidproduktion möglich. Wie im Kapitel 4.2.2 beschrieben, kann es bei Potenzialen $U > 0.75\text{V}$ zu einer Überlagerung mit anodischen Strömen kommen. Diese bewirken, dass die bestimmten relativen Wasserstoffperoxidentwicklungen in diesem Bereich höher erscheinen als sie real sind. Der temperaturabhängige Trend entspricht dessen ungeachtet dem bei niedrigen Potenzialen.

Es ist ersichtlich, dass für eine Pyrolysetemperatur von 800°C ein Maximum in der katalytischen Aktivität erreicht wird. Ab etwa 600°C kann die Wasserstoffperoxidbildung durch die Temperung drastisch – von fast 45 % für das Ausgangsmaterial – auf etwa 10 % reduziert werden. Qualitativ sind die Verläufe der Stromdichte für die geätzten und ungeätzten Proben gleich, wobei die Absolutwerte für die geätzten um bis zu 30 % größer sind.

Vergleich zu Literaturdaten

Angaben zur katalytischen Aktivität finden sich in nahezu allen Publikationen, die pyrolysierte Chelatstrukturen diskutieren. Da nahezu übereinstimmend von unterschiedlichen Arbeitsgruppen berichtet wird, dass die Art des Zentralatoms einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität (und Stabilität) des Katalysators hat (und während der Herstellung auf das Zersetzungsverhalten des Porphyrins), werden die elektrochemischen Ergebnisse nur mit Katalysatoren verglichen, die auf der Pyrolyse eisenhaltiger Makrozyklen beruhen (30,46,91, 187,198,207,208).

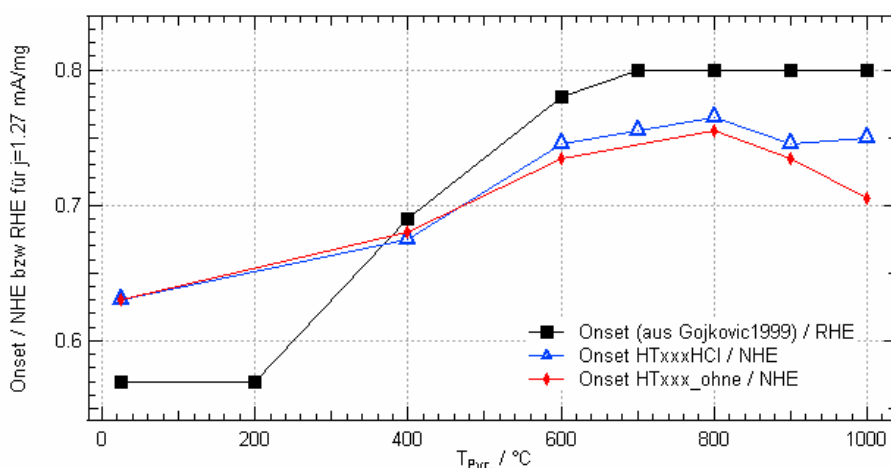


Abbildung 5-8: Vergleich der Einsatzpotenziale (Onset) zur Sauerstoffreduktion der geätzten (Δ) und ungeätzten ($\blacklozenge$) Katalysatoren als Funktion der Pyrolysetemperatur mit Literaturdaten (Gojković, Lit. 62).

Interessanterweise ist bei der Publikation von Goyković und Koautoren für ein sehr ähnliches Ausgangsgemisch der Einfluss der Temperatur auf die katalytische Sauerstoffreduktion untersucht worden (Beladung 24 Gew% FeTMPPCl auf BP2000, was einem Eisengehalt von 1.63 Gew% Fe im Precursor entspricht). Die Haltezeit bei den jeweiligen Endtemperaturen betrug jeweils zwei Stunden, an die Pyrolysen schloss sich kein Ätzschritt an. Bei den elektrochemischen Messungen verschiebt sich das Einsatzpotenzial (Onset) der Sauerstoffreduktion auch dort zu höheren Werten. Gojković und Koautoren haben das Einsatzpotenzial in ihrer Arbeit für einen Strom von 0.1 mA definiert (was gemäß deren Angaben zur Elektrodenbeladung einer Stromdichte von 1.27 A/g entspricht). In Abbildung 5-8 findet sich ein Vergleich der dort bestimmten Werte mit den eigenen Resultaten. Es zeigt sich qualitativ derselbe Trend: mit zunehmender Pyrolysetemperatur verschiebt sich das Einsatzpotenzial zu höheren Spannungen; allerdings konnte Gojković insgesamt eine größere Verbesserung bezogen auf das Einsatzpotenzial des Precursors erzielen als es in den eigenen Untersuchungen der Fall war (62). Eigene, bisher nicht publizierte Untersuchungen am kohlenstoffgeträgerten CoTMPP zeigten in Übereinstimmung mit der Literatur, dass der Kohlenstoffträger bzw.

dessen Vorbehandlung eine wichtige Rolle bei der Anbindung der Porphyrinstruktur während der Pyrolyse hat bzw. dass bestimmte Kohlenstoffstrukturen die Zentrenformation begünstigen (94,198). Es kann davon ausgegangen werden, dass eine Änderung der Kohlenstoffträgerstruktur eventuell die verschiedenen Einsatzpotenziale bzw. Stromwerte erklärt. Auch andere Publikationen zeigten für ungeätzte Katalysatoren die gleichen Abhängigkeiten der Stromdichte und der relativen Wasserstoffperoxidproduktion von der Pyrolysetemperatur (23,30, 48,62,117,166,172,187,208).

Um die Frage zu klären, ob die geringere Wasserstoffperoxidproduktion und die verbesserte Sauerstoffreduktion eventuell indirekt die Folge eines thermisch modifizierten Kohlenstoffträgers sind, wurde auch dieser mittels RRDE untersucht. Die Messungen erfolgten zum einen am KB600, so wie das Material vom Hersteller bezogen wurde, und außerdem nach einer 800°C-Temperaturbehandlung mit anschließendem Ätzen in 1M HCl. Da die Proben nahezu identische Stromdichten und Wasserstoffperoxidproduktionen aufweisen, kann ausgeschlossen werden, dass alleine eine thermische Modifizierung des Kohlenstoffträgers die Verbesserung der Stromdichte bzw. Verminderung der Wasserstoffperoxidproduktion der Imprägnierungskatalysatoren bewirkt.

5.4 *Physikalische und Chemische Eigenschaften*

5.4.1 Chemische Zusammensetzung

Mittels Verbrennungsanalyse wurden die Gewichtsanteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff (jeweils per Doppelbestimmung) und mittels Neutronenaktivierungsanalyse der Eisengehalt der Proben bestimmt (vergleiche Kapitel 4.8). Die Summe dieser Gewichtsanteile ist immer kleiner hundert Prozent. Die Differenz zu 100 Gew% wird im Wesentlichen durch Sauerstoff in den Proben (und teilweise durch Chlor) verursacht. Chlor ist zum einen als axialer Ligand im FeTMPPCl und zum anderen durch die Säureätzung im Stoffsystem vorhanden. Die Anteile bei den vorliegenden Proben betragen jedoch in jedem Fall deutlich < 1 at%. Wie bereits im experimentellen Teil erläutert, können – unter der Voraussetzung, dass die Differenz der Summe der Gewichtsprozent von Eisen, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff zu hundert Prozent durch Sauerstoff gegeben ist (Gl. 4-25) – diese Masseprozentwerte (Gew%), wie im Kapitel 4.8 beschrieben, auf Atomprozent (at%) umgerechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-1, S.79 zusammengefasst. Außerdem zeigt Abbildung 5-9 die temperaturabhängigen Konzentrationsverläufe der Anteile Eisen, Stickstoff und Kohlenstoff.

Eisengehalte in den Katalysatoren

Aus der Abbildung ist direkt zu entnehmen, dass der Eisengehalt der ungeätzten Proben bis 800 °C im Mittel konstant bei etwa 0.36 at% liegt und dann ansteigt (0.44 at% bei 1000 °C). Auch die geätzten Katalysatoren haben bis etwa 600 °C einen konstanten Eisengehalt von 0.34 at%, also etwa identisch zu den ungeätzten Proben. Im Gegensatz zu den ungeätzten nimmt hier jedoch bei höheren Pyrolysetemperaturen der Gehalt ab. Mit der folgenden Gleichung kann für die einzelnen Pyrolysetemperaturen bestimmt werden, wie viel Prozent Eisen $\Delta Fe\%$ durch den Ätzschritt herausgelöst werden konnte.

$$\text{Anteil säurelöslichen Eisens: } \Delta Fe\% = \frac{Fe_{ohne} - Fe_{HCl}}{Fe_{ohne}} \cdot 100\%, \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Fe_{HCl} und Fe_{ohne} bezeichnen dabei die Eisengehalte in den geätzten bzw. ungeätzten Proben. Da bereits gezeigt wurde, dass die Aktivität für geätzte Katalysatoren geringfügig höher liegt als für ungeätzte, ist es nahe liegend, dass es sich beim entfernbaren Eisen ausschließlich um inaktive Sekundärphasen handelt. Für Temperaturen kleiner 600 °C ist der Anteil säurelöslichen Eisens quasi gleich Null. Dies bedeutet, dass bis zu dieser Temperatur entweder noch keine Zersetzung der FeN_4 -Zentren eingetreten ist oder dass die bis zu dieser Temperatur geformten Zersetzungsprodukte nicht säurelöslich sind. Deshalb erzielten beide Messreihen bis 600 °C auch etwa gleich große Stromdichten (63,206,207).

Bei den ungeätzten Proben steigt der Eisenanteil ausgehend vom Precursor bis 1000 °C um etwa 25 % an. Aus den thermogravimetrischen Untersuchung des FeTMPPCI (vgl. Abbildung 5-2) und dem prozentualen FeTMPPCI-Anteil von 25 % im Ausgangsmaterial lässt sich der aufgrund der Porphyrinzersetzung zu erwartende Masseverlust zu 6 % berechnen (22 % Masseverlust zwischen RT bis 1000 °C bei der Pyrolyse reinen FeTMPP-Chlorids). Dass der Anstieg im Eisengehalt wesentlich höher ausfällt, zeigt, dass es außerdem zu einem partiellen Abbrand des Kohlenstoffträgers gekommen sein muss. Denkbar wäre eine Reaktion von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen des Kohlenstoffträgers mit diesen (dies könnte durch den Eisengehalt noch beschleunigt worden sein). Auch die XPS-Messungen am reinen Kohlenstoffträger weisen auf Sauerstoffgruppen (überwiegend als Carbonyl und ads. Wasser) hin. In Übereinstimmung mit den CV-Messungen zeigt sich auch hier, dass beim Übergang von der 900°C- zur 1000°C-Pyrolyse offensichtlich Eisen eingekapselt wird, sodass es bei einem anschließenden Ätzschritt nicht mehr entfernt werden kann. Daher enthält die Probe *HT1000HCl* mehr Eisen als *HT900HCl* (vgl. Abbildung 5-5).

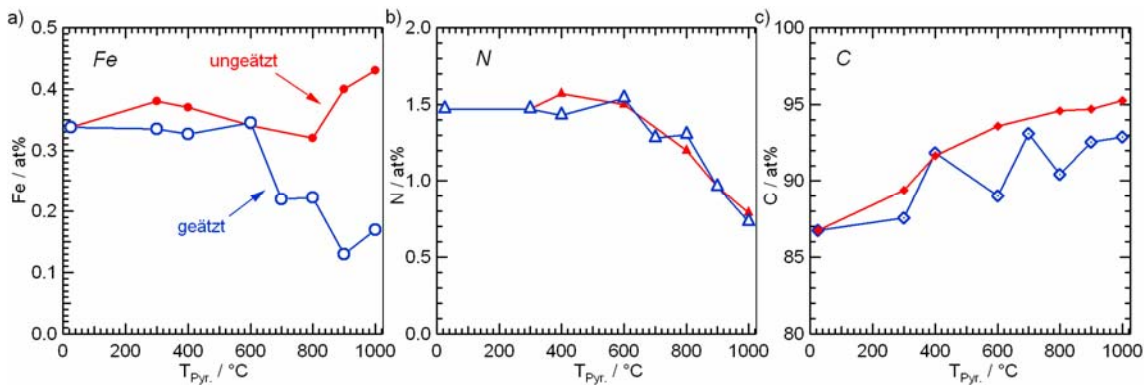


Abbildung 5-9: Atomkonzentrationen der Elemente Eisen (a: ●, ○), Stickstoff (b: ▲, △), und Kohlenstoff (c: ◆, ◇) in den Imprägnierungskatalysatoren in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für geätzte (○, △, ◇) und für ungeätzte Proben (●, ▲, ◆).

Stickstoff

Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich sind die Stickstoffgehalte der geätzten Proben mit denen der ungeätzten identisch. Das heißt, der während der Katalysatorherstellung verlorengelassene Anteil an Stickstoff, verlässt während der Pyrolyse gasförmig das System. Für *HT700HCl* wurde eine Abnahme des Eisengehalts (bezogen auf das Ausgangsmaterial) um 0,1 at% gemessen. Würde proportional dazu der Anteil an Stickstoff abnehmen, müsste für die Zersetzung der dazugehörigen FeN_4 -Komplexe eine Abnahme der Stickstoffkonzentration um 0,4 at% zu beobachten sein. Stattdessen sinkt der Wert aber nur um 0,16 at%. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass bis 800 °C nur etwa ein Drittel des Stickstoffs bei der Zersetzung freigesetzt wird und gasförmig das System verlässt, während die restlichen Stickstoffatome in die Kohlenstoffmatrix eingebaut werden.

Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff

Der Gehalt an Kohlenstoff nimmt kontinuierlich mit steigender Pyrolysetemperatur zu, wobei die Werte der geätzten Proben durchschnittlich um 2 at% niedriger liegen als die der ungeätzten. Werden in Tabelle 5-1 die Elemente Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff betrachtet, lässt sich diese Zunahme wie folgt erklären. Die Atomkonzentrationen an Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff liegen jeweils für die geätzten Katalysatoren ab 600 °C höher als für die ungeätzten. Offensichtlich führt die Säurebehandlung zu einer erhöhten Adsorption von Wassermolekülen auf der Katalysatoroberfläche, was durch einen qualitativ gleichartigen Verlauf der Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentrationen im Temperaturbereich oberhalb 600 °C sichtbar wird. Wahrscheinlich binden während des Ätzschritts oder bei der anschließenden Trocknung Sauerstoffgruppen an die vorhandenen Fehlstellen im

Kohlenstoffnetzwerk, die vormalig durch Eisen besetzt waren. Durch diese partielle Oxidation wird der Kohlenstoff der geätzten Katalysatoren im Vergleich zu den ungeätzten hydrophiler, sodass mehr Wassermoleküle auf der Oberfläche adsorbieren (41,109).

Tabelle 5-1: Aus den Verbrennungsanalysen und der NAA bestimmte atomare Elementzusammensetzung (Fe, N, C, S, O, H) der geätzten (HCl) und ungeätzten (ohne) Imprägnierungskatalysatoren, hergestellt bei unterschiedlichen Pyrolyseendtemperaturen. Der relative Fehler liegt für H bei etwa 12 % und für die anderen Elemente bei etwa 7 %. Mit angegeben sind außerdem die Elementkonzentrationen des Kohlenstoffträgers (KB600) und des Kohlenstoffträgers nach einer 800-°C-Pyrolyse mit anschließendem Ätzschritt.

T _{Pyr.} / °C	Ätzschritt	Elementkonzentration / at%						N/Fe	
		Fe	N	C	S	H	O		
RT (KB600)	ohne	0.02	0.16	96.62	0.15	2.60	0.44	6.96	
800 (KB600)	HCl	0.01	0.12	96.03	0.06	2.73	1.04	9.46	
25 (AM)	ohne	0.34	1.47	86.76	0.10	3.95	7.39	4.35	
300	HCl	0.34	1.47	87.58	0.20	5.77	4.65	4.39	
	ohne	0.38	1.47	89.37	0.11	6.20	2.47	3.87	
400	HCl	0.33	1.43	91.82	0.12	4.17	2.13	4.38	
	ohne	0.37	1.57	91.65	0.12	2.53	3.76	4.24	
600	HCl	0.35	1.54	89.00	0.12	3.78	5.23	4.46	
	ohne	0.34	1.50	93.57	0.06	1.52	3.01	4.41	
700	HCl	0.22	1.28	93.10	0.13	1.69	3.58	5.82	
800	HCl	0.22	1.30	90.43	0.11	3.00	4.93	5.84	
	ohne	0.32	1.20	94.59	0.06	1.38	2.45	3.75	
900	HCl	0.13	0.96	92.56	0.18	1.93	4.24	7.38	
	ohne	0.40	0.96	94.70	0.07	1.39	2.48	2.40	
1000	HCl	0.17	0.73	92.86	0.20	2.36	3.68	4.29	
	ohne	0.43	0.79	95.26	0.06	1.39	2.07	1.84	

Für den Wasserstoff zeigt sich bei den ungeätzten Proben zwischen 300 °C und 400 °C eine deutliche Abnahme von etwa 6 at% auf etwa 2 at%. Dieser Wasserstoffverlust ist auf die Abgabe der Methoxygruppen in diesem Temperaturbereich zurückzuführen, wie es bereits bei der TG-MS-Messung verifiziert wurde (vergleiche Abbildung 5-4).

Der Schwefel liegt in allen Proben als Verunreinigung vor, wobei die Werte im selben Größenbereich wie die des Kohlenstoffträgers liegen. Da der Schwefel weder bei der Temperatur-

behandlung noch bei den durchgeführten Ätzschritten entfernt werden konnte, ist davon auszugehen, dass er an den Kohlenstoff gebunden ist. Die Tatsache, dass das in Tabelle 5-1 gegebene N/Fe-Verhältnis für alle geätzten Proben immer größer als vier ist, weist darauf hin, dass hier theoretisch für das gesamte Eisen FeN_4 -Strukturen möglich wären. Im Gegensatz dazu müssen die ungeätzten Proben ab 800 °C mindestens eine weitere Eisenphase enthalten. Wie im Weiteren durch die strukturellen Untersuchungen noch gezeigt wird, liegt auch in den geätzten Proben eine weitere Eisenphase vor, jedoch zu einem weit geringeren Anteil als es bei den ungeätzten Proben der Fall ist.

Als nächstes sollen die hier erzielten Elementzusammensetzungen mit Literaturdaten verglichen werden.

Diskussion der Elementzusammensetzung

Van Veen (200) zeigte in seinen Untersuchungen, dass bis zu der Pyrolysetemperatur, bei der die maximale katalytische Aktivität erreicht wurde, etwa zwei Drittel der eigentlichen Zentren zerstört werden. In meiner Arbeit wird die maximale katalytische Aktivität bei einer 800-°C-Pyrolyse erreicht. Bei dieser Temperatur ist etwa ein Drittel des im Ausgangsmaterial enthaltenen Eisens durch den Säureschritt entfernbar. Dies ist nur die Hälfte von van Veen's angegebenem Wert. Die entfernbar Menge ist jedoch in Übereinstimmung mit neueren Ergebnissen der van-Veen-Arbeitsgruppe (200). Schulenburg (30) löste aus seinem bei 900 °C pyrolysierten Katalysator durch ein 100-h-Ätzen in 0.5 M H_2SO_4 etwa 77 % des Eisens heraus. Der Vergleich zu den eigenen 900-°C-Daten zeigt, dass der Großteil bereits mit einer einstündigen Ätzung (67 %) entfernbar gewesen wäre (30).

In Übereinstimmung mit den hier vorliegenden Ergebnissen wird in der Literatur von einem drastischen Abfall der Stickstoffkonzentration in ungeätzten, porphyrinbasierenden Katalysatoren ab einer Pyrolysetemperatur von 600 °C berichtet, während im Niedertemperaturbereich nur eine leichte Stickstoffabnahme beobachtet wurde (46,91,170,172,183).

Wie bereits erklärt, ist die augenscheinliche Übereinstimmung der Stickstoffgehalte der geätzten und ungeätzten Proben hoch interessant. Derzeit gibt es leider keine anderen Veröffentlichungen in denen ebenfalls temperaturabhängig geätzte und ungeätzte Katalysatoren verglichen wurden. Die Übereinstimmung der Stickstoffgehalte ist als ein deutlicher Hinweis anzusehen, dass die Zersetzung der FeN_4 -Strukturen durch das Aufbrechen der Eisen-Stickstoff-Bindungen eingeleitet wird, wohingegen die Bindungen des Stickstoffs zum Kohlenstoffträger bzw. zu der entstehenden Kohlenstoffmatrix (zumindest vorläufig) erhalten bleiben. Oberhalb 600 °C steigt für die geätzten Katalysatoren das N/Fe-Verhältnis ausgehend

von $N/Fe = 4$ auf einen Wert von $N/Fe = 7.5$ zwischen 700 °C und 900 °C . Für die Probe *HT1000HCl* geht der Wert dann wieder deutlich zurück. Bei Blomquist wurde die beste katalytische Aktivität für ein hohes Oberflächen- N/Fe -Verhältnis erreicht (46,91,116,170, 183). In Abbildung 5-10 werden die eigenen N/Fe -Verhältnisse mit Literaturdaten verglichen, bei denen die Katalysatoren ausgehend vom $FeTMPPCl$ bzw. $FeTPPCL$ präpariert wurden. Die Daten von Ikeda und Faubert sind, wie auch die hier vorliegenden, über integrale Analysemethoden bestimmt worden. In der Publikation von Sun wurde das Verhältnis anhand der Oberflächenelementkonzentration aus XPS-Daten bestimmt (46,91,183).

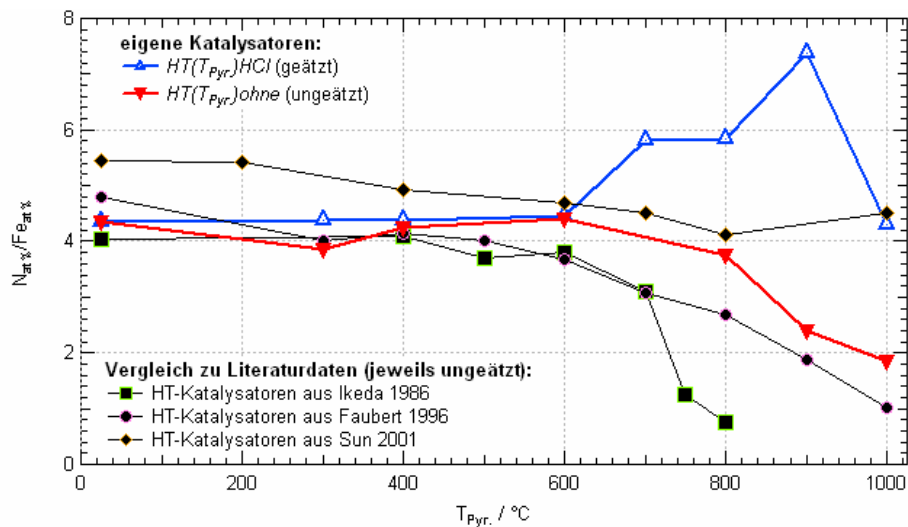


Abbildung 5-10: Vergleich der N/Fe -Verhältnisse der hier diskutierten Katalysatoren mit Literaturdaten, die ebenfalls für $FeTMPPCl$ (Sun, Lit. 183) bzw. $FeTPPCL$ (Ikeda (91) und Faubert (46)) erzielt wurden.

Alle ungeätzten Proben zeigen mit zunehmender Pyrolysetemperatur eine Abnahme des N/Fe -Verhältnisses, wobei der Abfall jeweils oberhalb einer Temperatur von etwa 600 °C steiler erfolgt. Eine Ausnahme bilden die Daten von Sun, die eher auf einen linearen Trend und ein generell höheres N/Fe -Verhältnis hinweisen. Da dort nur oberflächennah die Elementzusammensetzung bestimmt wurde, könnte dies bedeuten, dass die Konzentration an Stickstoff auf der Oberfläche größer ist, während Eisenteilchen eventuell durch Kohlenstoff verdeckt bzw. eingekapselt werden.

Für seine 800-°C -Probe (*HT800ohneSun*) bestimmte Sun auch integral die Elementzusammensetzung. Das daraus abgeleitete N/Fe -Verhältnis liegt bei $N/Fe(HT800ohneSun) = 3.9$. Es zeigt sich daher eine gute Übereinstimmung mit den hier erzielten Ergebnissen ($N/Fe(HT800_ohne) = 3.75$), was die Gleichartigkeit der vorliegenden ungeätzten Katalysatoren mit denen von Sun bekräftigt. Auch die von Sun gegebenen Sauerstoffkonzentrationen liegen im selben Bereich wie in den vorliegenden ungeätzten Proben.

Die erstmals parallel erfolgte Analyse von geätzten und ungeätzten Proben über den gesamten Temperaturbereich ermöglicht das Abschätzen des säurelöslichen Eisenanteils für eine spezifische Temperatur. Außerdem ergibt sich ein nahezu identischer Verlauf der temperaturabhängigen Verläufe der Stickstoffgehalte der geätzten und ungeätzten Katalysatoren. Dies deutet auf das Aufbrechen der Stickstoff-Eisen-Bindung während der Pyrolyse als (Haupt-) Ursache für die teilweise Zersetzung der FeN_4 -Einheit hin.

Im Folgenden soll diskutiert werden, wie sich die Temperaturbehandlung auf die Bindungsverhältnisse auswirkt.

5.4.2 Spezifische Oberfläche

In Abbildung 5-11 ist die aus N_2 -Gassorptions-Messungen ermittelte BET-Oberfläche und die über nicht lineare DFT-Simulation bestimmte Mikroporenoberfläche als Funktion der Pyrolysetemperatur dargestellt.

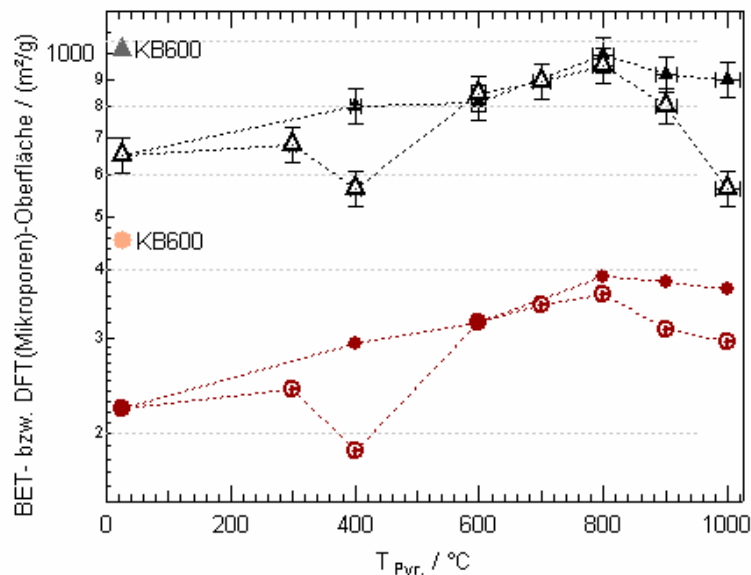


Abbildung 5-11: Darstellung der BET-Oberfläche (geätzt: Δ , ungeätzt: $\blacktriangle$) und der DFT-Mikroporenoberfläche ($< 22\text{\AA}$) (geätzt: $\circ$, ungeätzt: $\bullet$) als Funktion der Pyrolysetemperatur. Mit eingezeichnet sind außerdem die BET-Oberfläche ($\blacktriangle$) und die DFT-Mikroporenoberfläche ($\bullet$) des Kohlenstoffträgers (KB600).

Werden die Oberflächen des auf Kohlenstoff geträgerten Porphyrins ($T_{\text{Pyr.}} = 25\text{ }^\circ\text{C}$) mit den Oberflächen des eigentlichen Kohlenstoffträgers (BET-Obfl. ($\blacktriangle$) etwa $1020\text{ m}^2/\text{g}$ und Mikroporen-Obfl. ($\bullet$) etwa $460\text{ m}^2/\text{g}$) verglichen, zeigt sich, dass durch die Imprägnierung teilweise die Oberfläche des Trägers abgedeckt wird. Die Gesamtoberfläche verringert sich um $350\text{ m}^2/\text{g}$ auf $650\text{ m}^2/\text{g}$, wobei der größte Anteil der Oberflächenabnahme durch ein Abdecken der Mikroporenoberfläche verursacht wird. Hier verringert sich die Oberfläche um $250\text{ m}^2/\text{g}$ für das imprägnierte Ausgangsmaterial. Dieser Effekt kann wahrscheinlich darauf

zurückgeführt werden, dass das Porphyrin –bedingt durch seine Ausdehnung – Poren mit einem Durchmesser kleiner 20 Å abdeckt.

Mit zunehmender Pyrolysetemperatur steigt sowohl die BET-Oberfläche als auch die DFT-Mikroporenoberfläche. Katalysatoren, die bei 800 °C pyrolysiert wurden, erreichen annähernd (~95 %) der BET-Oberfläche des Kohlenstoffträgers. Im Wesentlichen wird dies durch das Freilegen der Mikroporen erreicht, wie aus der Abbildung ersichtlich ist. Die Probe *HT400HCl* weist unerwartet niedrige Oberflächen auf. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Ausreißer, deshalb bleibt sie in der folgenden Diskussion unberücksichtigt.

Bis etwa 800 °C zeigt sich kein signifikanter Unterschied in der BET- bzw. Mikroporenoberfläche der geätzten und ungeätzten Katalysatoren. Tendenziell sind die Oberflächen der ungeätzten Katalysatoren etwas größer als die der geätzten.

Wie die Ergebnisse zeigen, wird die Oberfläche maßgeblich durch das Wiederfreilegen des Kohlenstoffträgers bestimmt. Da die ungeätzten Proben etwas größere Oberflächen haben, wäre denkbar, dass ohne Ätzen die Zersetzungsprodukte der Pyrolyse (vgl. Kapitel 5.4.6, S. 101ff) mit ihrer eigenen Oberfläche zur Gesamt-BET-Oberfläche beitragen. Ähnliche Ergebnisse für den pyrolysetemperaturabhängigen Verlauf erzielte Wiesener für auf P33-Kohlenstoff geträgertes CoTAA (206,207).

5.4.3 Untersuchung der Bindungszustände mittels Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Um Aufschluss über die Bindungszustände und über die Elementverteilung auf der Oberfläche des Katalysators zu erhalten, wurden an der gesamten Temperaturabhängigkeitsreihe der geätzten Proben ($400\text{ °C} < T < 1000\text{ °C}$) und zum Vergleich an drei ungeätzten Proben (*HT400ohne*, *HT800ohne* und *HT1000ohne*) XPS-Messungen durchgeführt.

Wie bereits im experimentellen Teil geschildert, sind die dargestellten Spektren in erster Näherung auf die energetische Lage der C1s-Rumpfelektronenbindungsenergie normiert, die sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff zugeordnet wird. Diese liegt bei 284.8 eV (145). Für die Proben lassen sich in Abhängigkeit der Bindungszustände energetische Veränderungen in den Rumpfniveaus der Elementorbitale Fe 2p, N 1s, Cl 2p, C 1s und O 1s messen.

In Tabelle 5-2 sind die Elementzusammensetzungen (C, N, Fe, Cl und O) und die Bindungsanteile des Stickstoffs N_{MeN} und N_R sowie das Verhältnis N_{MeN}/Fe für die pyrolysierten Katalysatoren und das Ausgangsmaterial angegeben.

Tabelle 5-2: Aus den XPS-Daten ermittelte Oberflächenelementverteilung der bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen hergestellten, geätzten und ungeätzten Imprägnierungskatalysatoren. Mit angegeben sind außerdem die den verschiedenen Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{MeN}) bzw. graphitischen und oxidischen Stickstoffatomen (N_R) zugeordneten Stickstoffbindungsanteile.

Referenzen	C / at%	O / at%	Cl / at%	Fe / at%	N_{MeN} / at%	N_R / at%	$N_{MeN}/at\%$	N_{MeN}/Fe
KB600	96.05	3.96						
800 (KB600) – 1M HCl	95.02	4.56	0.25		0.16	0.03	0.13	
Fe/KB600								
Precursor	96.34	2.23	0.40	0.17	0.86	0.19	0.67	3.94
HT400HCl	93.40	5.91	0.17	0.08	0.44	0.03	0.41	5.13
HT400ohne	95.81	3.20	0.30	0.07	0.62	0.31	0.31	4.43
HT600HCl	93.59	5.16	0.60	0.11	0.54	0.06	0.48	4.36
HT700HCl	95.45	3.00	0.70	0.10	0.74	0.24	0.5	5.00
HT800HCl	96.74	2.24	0.38	0.05	0.58	0.19	0.39	7.80
HT800ohne	94.93	3.75	0.20	0.08	1.02	0.41	0.61	7.63
HT900HCl	95.33	3.83	0.36	0.03	0.44	0.25	0.19	6.33
HT1000HCl	95.79	3.21	0.35	0.02	0.61	0.27	0.34	17.00
HT1000ohne	97.99	1.08	0.05	0.08	0.79	0.39	0.4	5.00

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass das Cl/Fe-Verhältnis für nahezu alle Katalysatoren > 1 ist. Theoretisch sollte das Verhältnis allerdings etwa eins entsprechen. Dies Ergebnis spricht dafür, dass Chlor nicht nur axial an die FeN_4 -Zentren gebunden sein kann (s.u.).

Theoretisch sollten aus den Bindungsenergien der 2p-Elektronen des Chlors auch die Bindungszustände abgeschätzt werden können. Für Metall-Chlor-Bindungen, bei denen das Chlor als fünfter Ligand in MeN_4 -Strukturen vorliegt, sind laut Literatur Bindungsenergien der $Cl2p$ -Rumpfelektronen von etwa $E_{Bind} = 198.4$ eV typisch. Höherenergetische Peaks kennzeichnen hingegen eine Bindung des Chlors an den Kohlenstoff (200-200.5 eV und auch 202-203 eV) bzw. eine Adsorption des Chlors gebunden in HCl (202-202.5 eV) (197).

Aufgrund der TG-MS-Messungen wäre prinzipiell eine deutliche Abnahme des Chloranteils mit zunehmender Pyrolysetemperatur erwartet worden. Eine solche kann jedoch nur für die ungeätzten Proben beobachtet werden, doch auch dort verschoben zu höheren Temperaturen (im Vergleich zu den TG-MS-Ergebnissen), wie aus Abbildung 5-12 ersichtlich wird.

Für die 400°C-Proben beträgt die Abnahme des Chlorgehalts tendenziell dem aus den TG-MS-Messungen (S. 69ff) erwarteten Wert. Die Annahme, dass durch eine Pyrolyse bei $T > 400$ °C die Kohlenstoffoberfläche so konditioniert wird, dass während des Ätzschritts Chlor auf der Oberfläche adsorbieren kann, würde die wieder steigenden Chloranteile der geätzten Proben (□) erklären. In der Literatur wird tatsächlich beschrieben, dass bereits der Kontakt von Kohlenstoffen mit wässriger Chlorklösung bei RT ausreicht, um eine Adsorption der Chlorionen an der Kohlenstoffoberfläche zu bewirken. Diese Adsorption erfolgt bevor-

zugt an unabgesättigten Positionen in der Kohlenstoffmatrix. Zum Aufbrechen der Cl-C-Bindungen sind Temperaturbehandlungen bis zu $T \approx 1000\text{ °C}$ notwendig (105,148,149,154).

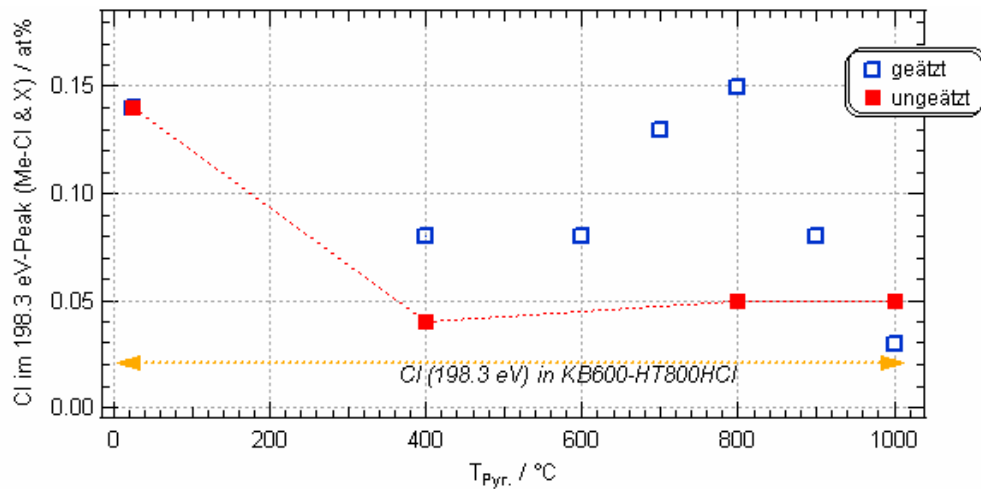


Abbildung 5-12: Aus den Cl2p-Spektren ermittelte Anteile der mit $E_{\text{Bind}} \approx 198.3\text{ eV}$ gebundenen Rumpfelektronen (denen eine Metall-Chlor-Bindung und wahrscheinlich eine weitere Bindung zugeordnet werden kann) als Funktion der Pyrolysetemperatur (geätzt: $\square$, ungeätzt: $\blacksquare$). Mit einem Doppelpfeil ist die für die Probe *KB600-HT800HCl* bestimmte Chlorkonzentration gekennzeichnet (siehe Diskussion).

Mit Ausnahme der Ausgangssubstanz lassen sich in der Cl2p-Region der in Abbildung 5-13 dargestellten Proben drei für Chlor charakteristische Peaks finden.

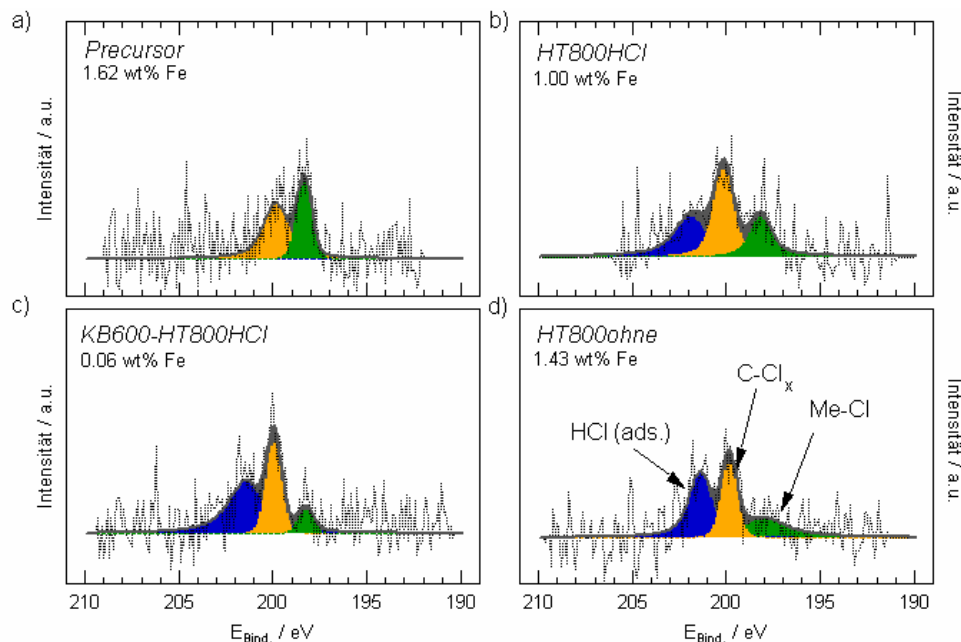


Abbildung 5-13: Cl2p-Spektren des kohlenstoffgeträgerten FeTMPP-Chlorids (a), der beiden bei 800 °C pyrolysierten Imprägnierungskatalysatoren (b, d) und des ebenfalls bei 800 °C pyrolysierten und geätzten Kohlenstoffträgers *KB600-HT800HCl* (c).

Obwohl die Kohlenstoffreferenz im Vergleich zu den anderen Proben nahezu eisenfrei ist (0.06 Gew% Fe), zeigt sich auch hier deutlich ein Peak bei 198.2 eV , dessen Intensität, im

Vergleich zu den anderen Proben, nicht oder nur zu einem sehr geringen Anteil mit einer Anbindung des Chlors am Metall erklärt werden kann.

Außerdem sollte für die Katalysatoren das Verhältnis Cl/Fe etwa eins betragen, da jeweils nur ein Chloratom als fünfter Ligand im FeTMPPCl an das Eisen gebunden ist. Stattdessen schwankt, bei alleiniger Betrachtung des Chloranteils im 198.3eV-Peak, das Verhältnis zwischen 0.6 und 2.5. Der Peak kann aber zur Diskussion der temperaturabhängigen Chlorabgabe leider nicht berücksichtigt werden, weil offensichtlich eine andere Chlorverbindung mit der gleichen Elektronendichteverteilung dem Metall-Chlor-Peak überlagert ist. Die in Abbildung 5-13 dargestellten XPS-Kurven zeigen also, dass nach dem Ätzen mit HCl Chlor als C-Cl-Bindung in der Kohlenstoffmatrix gebunden vorliegt und auch als HCl an der Kohle adsorbiert wird. Es ist durch die Bindungsenergie bei 198.3 eV aber nicht auszuschließen, dass Chlor partiell auch axial am FeN₄-Zentrum gebunden vorliegt.

In Abbildung 5-14 sind die N1s- und Fe2p-Spektren der geätzten Imprägnierungskatalysatoren dargestellt. Der Blick auf das N1s-Spektrum des auf Kohlenstoff geträgerten Porphyrins (N1s-RT-Spektrum) zeigt, dass neben dem ausschließlich erwarteten N_{Metall}-Peak auch geringfügige Anteile anderer Stickstoffbindungen vorliegen. Hier handelt es sich wahrscheinlich nicht um eine mit der Imprägnierung verbundene strukturelle Änderung der FeN₄-Struktur, sondern lediglich um die Reste niedermolekularer Verbindungen die zur Porphyrinherstellung verwendet wurden. Eine mit der Imprägnierung verbundene strukturelle Änderung sollte sonst auch mittels Mößbauerspektroskopie erfassbar sein. Dort konnte jedoch keine Änderung gegenüber dem kristallinen FeTMPPCl, wie es vom Hersteller bezogen wurde, beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.3.4).

Bleiben diese Verunreinigungen in einer Näherung unberücksichtigt, findet sich für das Ausgangsmaterial ein Peak mit einer Bindungsenergie von $E_{\text{Bind}} = 398.5 \text{ eV}$, der energetisch zwischen denen des pyrrolischen (400.5 eV) und des pyridinischen (398.2 eV) Stickstoffs liegt. Die energetische Lage ist typisch für mesomere Porphyrinstrukturen (105,106,119,145). Weil für die Katalysatoren neben mesomeren FeN₄-Strukturen auch verzerrte FeN₄-Zentren denkbar sind, wurden unter N_{MeN} alle Stickstoffanteile zusammengefasst, die in der Literatur für diverse N₄-Chelatkomplexe beschrieben wurden (siehe z.B. Lit. 105,119). Dies sind einerseits pyridinische (N_{Pyrid.}, 398.2 eV) und pyrrolische (N_{Pyrrol.}, 400.5 eV) Bindungen und andererseits Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{Metall}, 399.3 eV). Außerdem können graphitische (N_{graph.}, 401 – 403 eV) und oxidische (N_{ox}, etwa 405 eV) Stickstoffbindungen auftreten, diese werden gebündelt als N_R diskutiert.

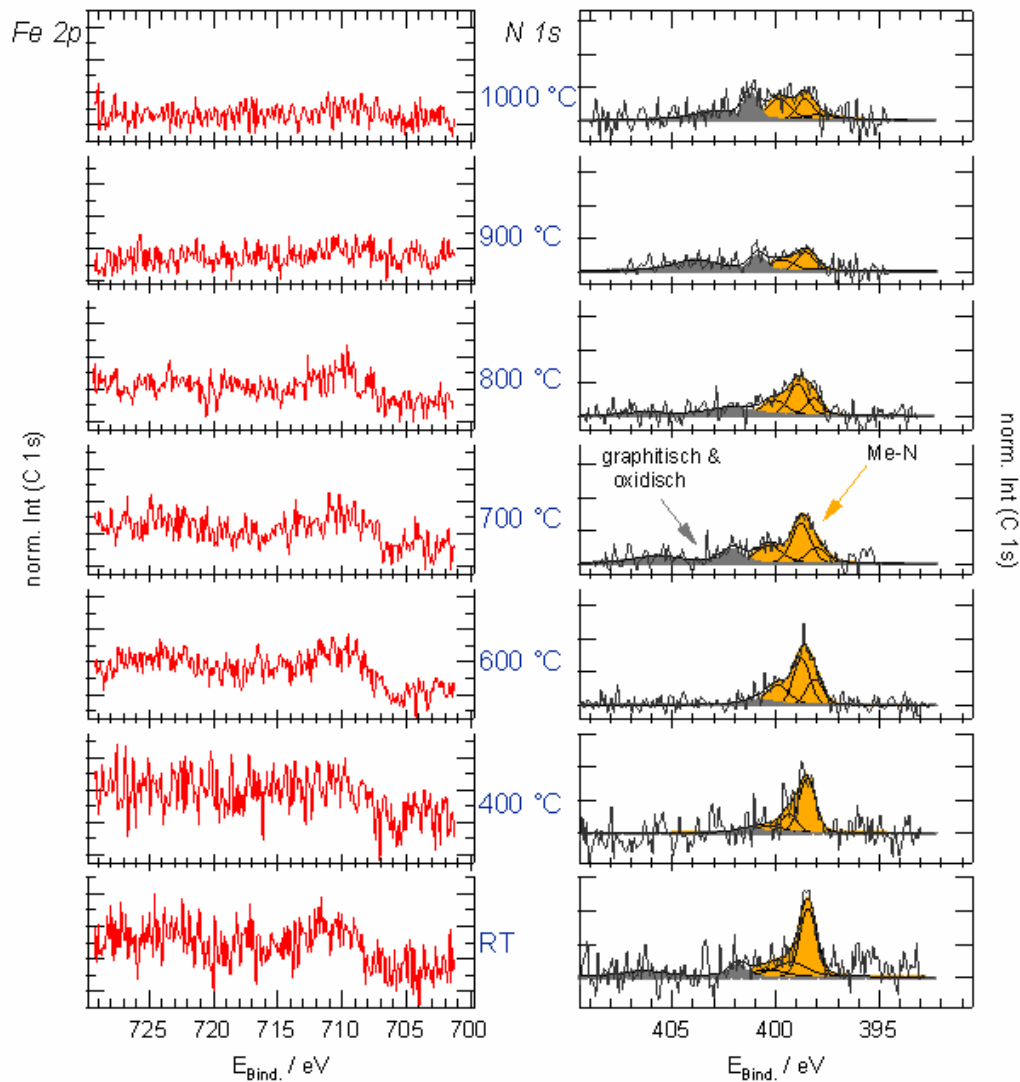


Abbildung 5-14: Fe2p- und N1s-Spektren der geätzten Imprägnierungskatalysatoren. Die Darstellung wurde so gewählt, dass für alle Proben die Intensitäten der Fe2p- und der N1s-Peaks jeweils miteinander verglichen werden können.

Wie aus Abbildung 5-14 ersichtlich ist, ist für einige Proben ein Signalbeitrag des Eisens nur andeutungsweise zu erkennen. Die Peakintensitäten liegen an der Nachweisgrenze, sodass eine Zuordnung zu Fe^{2+} und Fe^{3+} nicht möglich ist. Die Abnahme des Stickstoffgehalts mit zunehmender Pyrolysetemperatur ist jedoch gut erkennbar.

In Abbildung 5-15 ist das aus den XPS-Messungen ermittelte Verhältnis N_{MeN}/Fe und das über die Elementanalyse bestimmte Verhältnis N_{ges}/Fe graphisch in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur dargestellt.

Für das Ausgangsmaterial beträgt das N_{MeN}/Fe -Verhältnis nahezu vier, wie es auch für FeN_4 -Strukturen erwartet würde. Bis etwa 600 °C verlaufen die vier dargestellten Kurven parallel.

Dies bestätigt die bereits diskutierten Elementanalyseergebnisse: die durch die Pyrolyse bedingte, teilweise Zersetzung der FeN_4 -Strukturen beginnt erst oberhalb 600 °C.

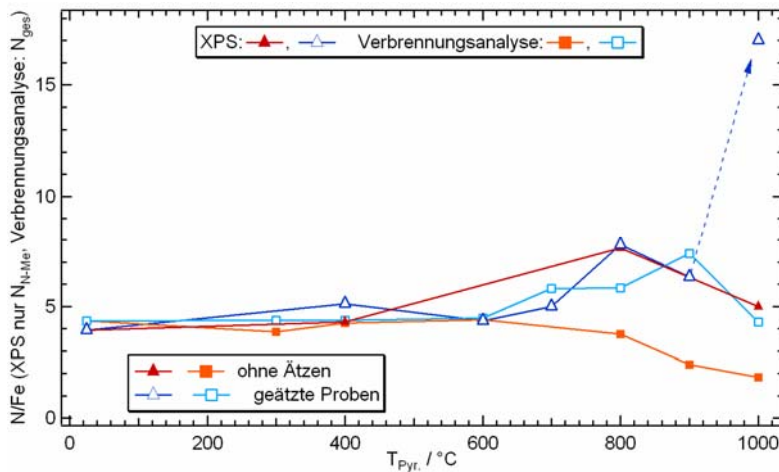


Abbildung 5-15: Aus den XPS-Daten ermitteltes N_{MeN}/Fe -Verhältnis (geätzt: ▲, ungeätzt: ▲) bzw. über die Elementanalyse bestimmtes N_{ges}/Fe -Verhältnis (geätzt: □, ungeätzt: ■) jeweils in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Bei den XPS-Ergebnissen nimmt das N_{MeN}/Fe -Verhältnis mit steigender Pyrolysetemperatur deutlich stärker zu als bei den Ergebnissen der Elementanalyse. Für die ungeätzten Proben liegen oberhalb 600 °C die Werte aus den XPS-Daten (▲) über denen der Elementanalyse (■). Theoretisch wäre zu erwarten, dass das Verhältnis absinkt, da noch nicht entfernte Eisenkomponenten zum $\text{Fe}2p$ -Signal beitragen sollten. Auch finden sich in Tabelle 5-2 keine Hinweise auf eine gegenüber den geätzten Katalysatoren erhöhte Sauerstoffkonzentration, die z.B. ein Abdecken des Eisens durch Oberflächenoxide erklären könnte.

Zwischen 900 und 1000 °C steigt für die geätzten Proben das N_{MeN}/Fe -Verhältnis bestimmt aus den XPS-Daten drastisch an. Sehr wahrscheinlich führt die geringe Nachweisempfindlichkeit bei den XPS-Messungen des Eisens zu einer Überinterpretation des Eisenanteils in diesen Proben.

Wird der gesamte Anteil an Stickstoff gebunden in den drei N_{MeN} -Peaks betrachtet, wird eine Zunahme der mittleren $\text{N}1s$ -Rumpfelektronenbindungsenergie (Schwerpunktslage dieser drei Peaks) mit steigender Pyrolysetemperatur deutlich.

Wie bereits im experimentellen Teil angesprochen, kann die energetische Lage der $\text{N}1s$ -Peaks unter bestimmten Voraussetzungen mit dem Abstand zwischen Metall und Stickstoff Me-N korreliert werden (105,106,119). Da sich die Bindungsenergielage zu höheren Werten verschiebt, wird die Elektronendichte am Stickstoff vermindert. Wie bei den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie noch gezeigt wird, ist diese Elektronendichteabnahme offensichtlich

mit einem Anstieg der Elektronendichte am Eisen verbunden. Dieses Verhalten deutet daher auf eine Verringerung des mittleren Bindungsabstandes hin (23).

Bei genauer Betrachtung der N1s-Spektren wird ersichtlich, dass der den mesomeren FeN₄-Strukturen zuzuordnende Metall-Stickstoff-Bindungsbeitrag (N_{Metall}) zu höheren Bindungsenergien verschoben wird. Wird die kinetische Stromdichte als Funktion der Bindungsenergielage dieses mesomeren FeN₄-Beitrags dargestellt, ergibt sich eine lineare Korrelation, wie in Abbildung 5-16 veranschaulicht.

Es ist zu beachten, dass der den N1s-Rumpfelektronen zugeordnete Bindungsenergiebereich lediglich mit einer Auflösung von 0.1 eV gemessen wurde, sodass die tatsächliche Messgenauigkeit mindestens diesem Wert entspricht. Daher liegt bereits die zweite Nachkommastelle innerhalb des Fehlerbalkens. Nichtsdestotrotz würde auch dann der aufgezeigte Trend sichtbar werden.

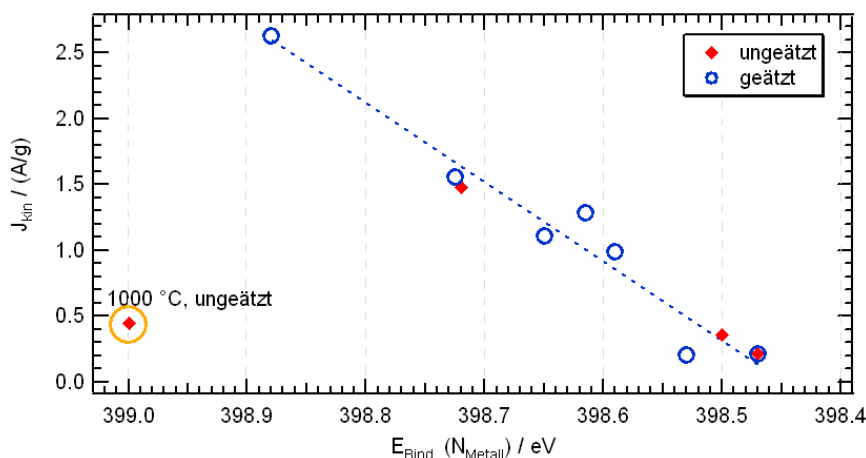


Abbildung 5-16: Aus den RRDE-Daten bestimmte kinetische Stromdichte bei der Sauerstoffreduktion als Funktion der Bindungsenergielage des den mesomeren MeN₄-Komplexen zugeordneten N_{Metall} -Peaks für die geätzten (○) und ungeätzten (♦) Katalysatoren.

Wie oben bereits erwähnt wird die Verschiebung auf eine Verminderung des Bindungsabstandes zwischen Eisen und den umgebenden Stickstoffatomen zurückgeführt. Da für alle hier diskutierten Fälle, der Hauptanteil des Eisens pyrolysebedingt zweiwertig vorliegt (vgl. EPR-Ergebnisse, Tabelle 5-3), erscheint eine Verringerung des Bindungsabstandes zunächst widersprüchlich, da Fe^{2+} einen größeren Ionenradius hat (78 pm) als Fe^{3+} (65 pm). Mit Blick auf die in Abbildung 3-2 dargestellte Ausgangsstruktur wird jedoch deutlich, dass im unpyrolysierten FeTMPPCl das Eisen aus der N₄-Ebene heraus gehoben ist, was auf die axiale Koordination des Chlors zurückzuführen ist. Damit verbunden ist eine Aufweitung des Metall-Stickstoff-Bindungsabstandes im Vergleich zur planaren FeN₄-Struktur. Mit Abgabe

des Chlors kehrt das Eisen offenbar in die N_4 -Ebene zurück, sodass damit die diskutierte Abnahme der Bindungsabstände zu den umgebenden Stickstoffatomen erklärt werden könnte. Insbesondere geht aus Abbildung 5-16 hervor, dass der Anteil der in mesomeren MeN_4 -Strukturen gebundenen Stickstoffatome bei der Sauerstoffreduktion involviert ist. Wie bereits diskutiert, liegt auch eine Zunahme der Elektronendichte am Eisen vor, sodass resümiert werden kann, dass sich eine höhere Elektronendichte am Eisen offensichtlich günstig auf die katalytischen Eigenschaften auswirkt.

Tatsächlich deckt sich dieses Ergebnis mit der Literatur zu unpyrolysierten Makrozyklen. Dort fanden Steiger und Koautoren, dass eine höhere Elektronendichte am Zentralatom die Sauerstoffreduktion begünstigt, da dadurch die Elektronendonoreigenschaft des Metalls zum Sauerstoff steigt. Dieses Ergebnis leiteten sie aus dem Befund ab, dass die Lage des Redox-peaks im CV-Diagramm mit der katalytischen Aktivität korreliert (177).

XPS-Untersuchungen am Eisenporphyrin bzw. Phthalocyanin (und deren Pyrolysefolgeprodukte) sind von zahlreichen Gruppen durchgeführt worden. Dem eigenen System am nächsten kommen die Messungen am pyrolysierten FeTPPCL von Widelöv und Koautoren. Aufgrund der höheren Porphyrinbeladung finden sich für Eisen, Stickstoff und Chlor jeweils um einen Faktor drei bis zehn höhere Atomkonzentrationen. Daher sind die Spektren prägnanter und erleichtern die Interpretation der Daten (46,61,65,115,116,142,145,173,183,204,205). Generell zeigt sich in den anderen Arbeiten ebenfalls ein Maximum im Stickstoffanteil bzw. N/C-Verhältnis zwischen 400 und 700/800 °C (204,205).

Der Cl2p-Bereich des Porphyrins bzw. der pyrolysierten N_4 -Metallomakrozyklen ist nur von wenigen Autoren untersucht worden (46,115,116,183,204). In Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur zeigt sich in den genannten Arbeiten eine deutliche Abnahme des Chloranteils mit steigender Pyrolysetemperatur. So beträgt der Gesamtchloranteil bei 490 °C nur noch etwa 50 % vom eingangs vorliegenden Anteil. Für dieselbe Probe zeigt sich außerdem eine Verschiebung des Chlorsignals zu höheren Bindungsenergien, wie sie auch in den eigenen Messungen mit zunehmender Pyrolysetemperatur verstärkt auftritt. Bei 520 °C weisen die in der Literatur diskutierten Spektren nahezu kein Chlor mehr auf (0.1 at% von ursprünglich 1.16 at%). Das heißt im Gegensatz zu den hier diskutierten Ergebnissen, wird in der Literatur bereits für 520 °C eine vollständige Chlorabgabe beschrieben.

Bei den hier präsentierten Ergebnissen wurde eine wesentlich geringere Abgabe des axialen Chlorliganden gefunden, die außerdem zu höheren Temperaturen verschoben war. Dass, wie später noch gezeigt wird, die EPR-Messungen eher die Literaturdaten bestätigen, legt die

bereits geäußerte Vermutung nahe, dass das oberhalb 500 °C mittels XPS gemessene Chlor in einer Chlor-Kohlenstoff-Bindung ihren Ursprung hat.

5.4.4 Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie

In Abbildung 5-17 sind die Röntgendiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen behandelten Imprägnierungskatalysatoren dargestellt.

Die Diffraktogramme werden vom Erscheinungsbild des Kohlenstoffträgers (KB600) dominiert. Die für das Porphyrin typischen Reflexe (s.u., Abbildung 5-18) sind durch den Imprägnierungsschritt nicht mehr sichtbar. Auch mit zunehmender Pyrolysetemperatur ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in den Diffraktogrammen der geätzten und ungeätzten Proben. Für ein paar Katalysatoren sind ansatzweise Reflexe zu erkennen, die auf Cohenit oder Eisen hindeuten könnten (z.B. *HT1000HCl*, *HT800ohne*). Generell sind jedoch aufgrund der Dominanz des Kohlenstoffträgers keine Aussagen möglich.

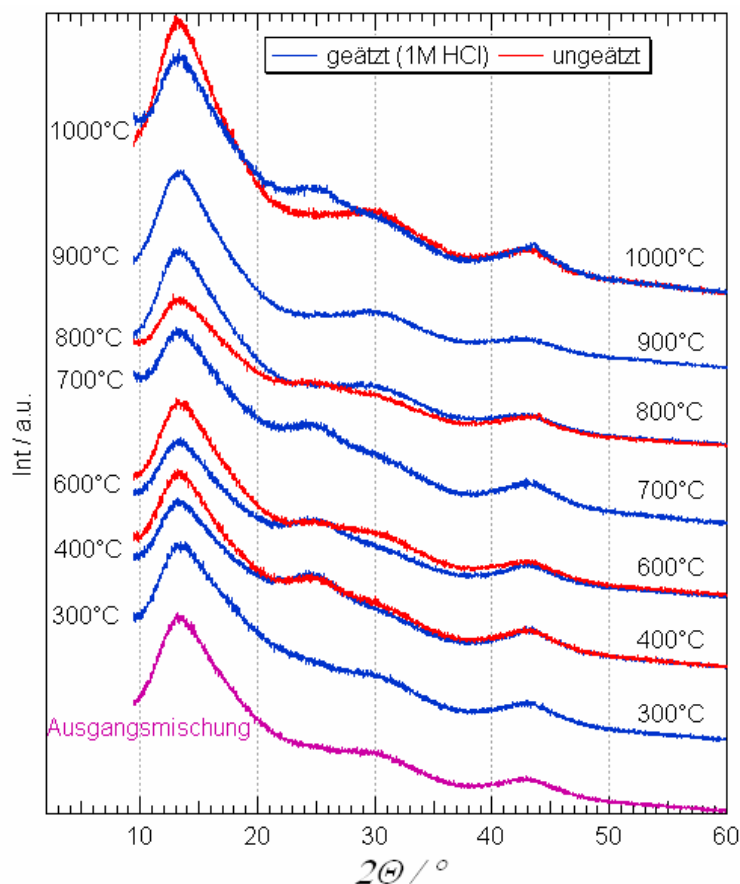


Abbildung 5-17: Röntgendiffraktogramme der Imprägnierungspyrolyseserien (geätzt: —, ungeätzt: —) von auf KB600 geträgertem FeTMPPCl.

Anders verhält es sich, wenn in Abbildung 5-18 die Diffraktogramme des reinen FeTMPPCl und zweier Pyrolysefolgeprodukte desselben betrachtet werden. Beide Proben wurden ausgehend vom reinen FeTMPPCl über eine 750°C-Pyrolyse hergestellt, wobei die eine Probe

anschließend direkt einem Ätzschritt in 1M HCl für 15 Minuten bei Siedetemperatur (*HT750_FeTMPPCIHCl*) zugeführt wurde. Für die ungeätzte Probe *HT750_FeTMPPCIohne* sind im Bereich von $2\Theta = 40 - 48^\circ$ deutlich die Reflexe des Cohenits (Fe_3C , JCPDS: 23-1113) zu erkennen. Neben diesen treten in beiden Proben breite Strukturen bei 2Θ gleich 13.1° , 26° und bei 44° auf.

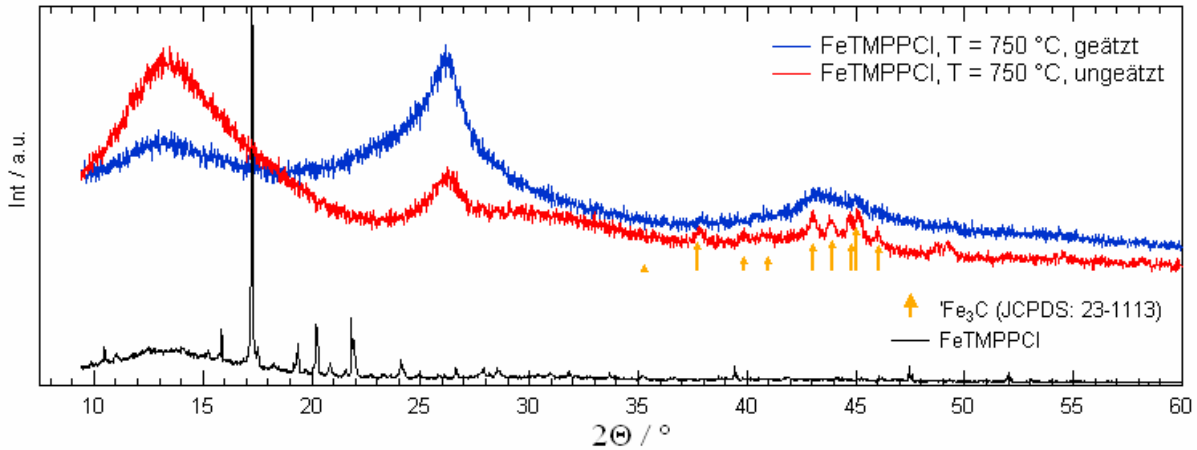


Abbildung 5-18: Röntgendiffraktogramme des FeTMPPCI (—) und zweier 750°C-Pyrolysefolgeprodukte, von denen die eine Probe ungeätzt (—) und die andere für 15 Minuten bei Siedetemperatur geätzt wurde (—).

Diese drei Reflexe sind wahrscheinlich graphitartigen Phasen zuzuordnen, vermutlich durch Eisen (und über die Bildung von Cementit als Hochtemperaturzwischenprodukt) in ihrer Entstehung katalysiert. Während der Reflex bei $2\Theta = 44^\circ$ charakteristisch für die Abstände innerhalb der Graphenebenen ist, kennzeichnen die beiden anderen Reflexe die Stapelfolge der Graphenebenen parallel zur hexagonalen C-Achse.

Dass neben dem 26° -Reflex auch das Signal bei $2\Theta = 13^\circ$ gemessen wurde, ist untypisch für Graphit und unterscheidet das pyrolysierte FeTMPPCI deutlich vom pyrolysierten CoTMPP. Bei Herrmann wurde ausführlich die Ausbildung der Kohlenstoffmatrix in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur untersucht (81). Während dort die beiden Reflexe bei 2Θ gleich 26° und 44° in etwa umgekehrten Intensitätsverhältnissen gefunden wurden, konnte ein Reflex bei 13° nicht beobachtet werden. Die Peaklage des Signals bei $2\Theta = 26^\circ$ entspricht dem (200)-Reflex des hexagonalen Graphits, der in der Raumgruppe $P6_3mc$ kristallisiert. Der dazugehörige d-Wert entspricht der halben Höhe der hexagonalen Elementarzelle (in c-Richtung). Die Kennzeichnung „ 6_3 “ im Raumgruppensymbol beschreibt eine Schraubenachse in c-Achsen-Richtung mit einer Translationskomponente von $c/2$ nach Drehung um 60° . Aus dieser Symmetrioperation resultiert ein Gesetz für Nichtauslöschung, das für alle Reflexe des

Typs (00l) mit $l=2n$ gilt. Das heißt, der (001)-Reflex darf symmetriebedingt nicht auftreten (51).

Offenbar sind in den karbonisierten Porphyrinproben die Netzebenen auf Höhe 0 und $c/2$ so stark gestört, dass eine destruktive Interferenz, wie sie normalerweise beim Graphit auftritt, nicht gewährleistet ist. Eine mögliche Ursache könnte in einer starken Verzerrung der Graphenebenen liegen, die evtl. auf Fehlbesetzungen zurückzuführen ist. Die verzerrte Struktur bewirkt außerdem eine ungleichmäßige Ladungsverteilung, wodurch die Abstoßung zwischen den Graphenebenen größer wird. Tatsächlich entspricht dem 13.1° -Reflex ein Netzebenenabstand von $6.75 \text{ \AA}$, für Graphit wird ein Abstand von $6.7 \text{ \AA}$ beschrieben.

Die durch die Säurebehandlung hervorgerufenen Unterschiede sind im Einklang mit den Ergebnissen der Ramanmessungen des ungeträgerten, bei 750°C pyrolysierten FeTMPPCl, die in Abbildung 5-19 dargestellt sind.

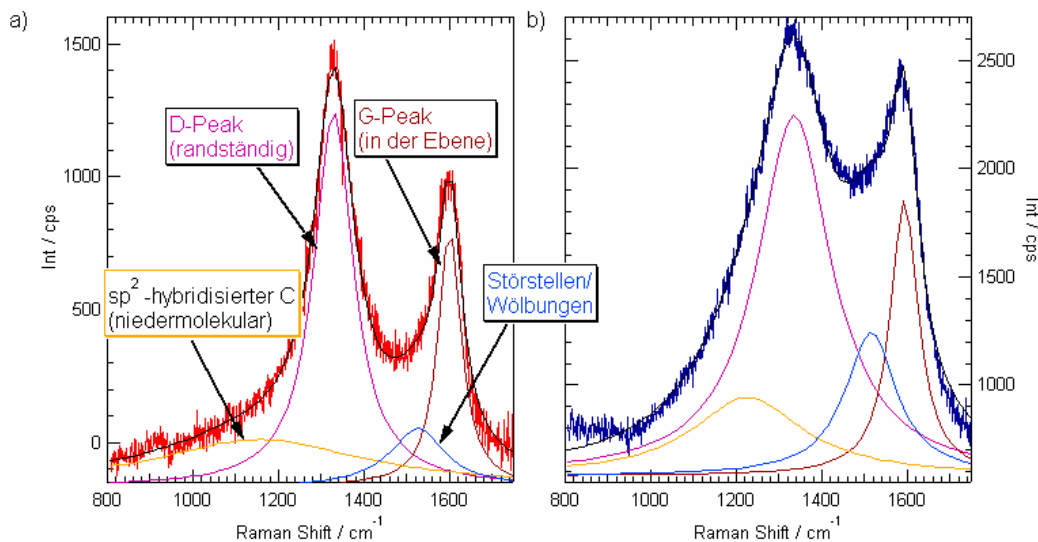


Abbildung 5-19: Ramanspektren des ungeträgerten FeTMPPCl, pyrolysiert bei 750°C vor (a) und nach einem Siedetemperaturätzen in 1M HCl (b), vgl. Abbildung 5-18.

Hier zeigt sich bedingt durch den Ätzschritt ($HT750_FeTMPPCl/HCl$) deutlich ein vermehrter Einbau von Störstellen und von niedermolekularem Kohlenstoff in die Graphenebenen. Die Störstellen entstehen vermutlich größtenteils an solchen Stellen, wo Eisen aus dem Pyrolyseprodukt geätzt werden konnte. Durch die Säureätzung konnte der Eisenanteil von 9.9 Gew% auf 1.5 Gew% verringert werden.

Auffällig ist eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite des D-Peaks nach Ätzung. Einen ähnlichen Effekt fanden verschiedene Autoren für Kohlenstoffe, die bei $T = 900\text{--}950^\circ\text{C}$ in Ammoniak behandelt wurden: die Halbwertsbreite des D-Peaks steigt mit zunehmendem Einbau von Stickstoffatomen an den Rändern der Graphenebenen (17,35). Übertragen auf die dargestellten Messungen, befinden sich nach der Säureätzung offensichtlich mehr Hetero-

atome an den Rändern der Graphenebenen eingebaut. Ein solcher Zusammenhang erscheint plausibel, da gerade in den Randpositionen der Graphenebenen unabgesättigte Bindungen vorliegen.

5.4.5 X-Band EPR-Spektroskopie

Wie in der Beschreibung der Untersuchungsmethoden (Kapitel 4.4) bereits erläutert, eignet sich die X-Band EPR-Spektroskopie aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit sehr gut zur Untersuchung von Fe^{3+} -Spinzuständen, wohingegen (leider) keine Aussagen zu Fe^{2+} -Spinzuständen getroffen werden können. Auch verhindert die hohe Leitfähigkeit der Katalysatoren Aussagen über die quantitativen Anteile der einzelnen Spinzustände. Hier ist lediglich über eine Anpassung des Rauschens eine Abschätzung der jeweiligen Spin-Konzentrationen möglich (124). In Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 sind die Spektren der geätzten bzw. der ungeätzten Katalysatoren für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen, gemessen bei 5 K, dargestellt. In beiden Abbildungen ist jeweils im Teil a) die Skalierung so gewählt, dass die Charakteristika der einzelnen Katalysatoren möglichst deutlich hervortreten, während der Abbildungsteil b) so skaliert wurde, dass das Rauschen, bezogen auf die dargestellte Intensität, etwa konstant bleibt.

Die Intensität des Rauschens setzt sich im Wesentlichen aus zwei Faktoren zusammen: zum einen aus einem gerätespezifischen Anteil, der für alle Messungen gleich groß ist, und zum anderen aus einem Anteil, der durch die Güte der Mikrowelleneinkopplung gegeben ist. Diese ist abhängig von den Eigenschaften der Probe, wie z.B. deren elektrische Leitfähigkeit und Partikelgröße. Da die Partikelgröße hauptsächlich durch die Wahl des Kohlenstoffträgers bestimmt wird und sich bei den Pyrolyse- und Ätzschritten nicht wesentlich ändert, ist die elektrische Leitfähigkeit der Proben der maßgebliche Faktor, der das beobachtete Rauschverhalten der Proben bestimmt. Im Folgenden wird noch näher darauf eingegangen. Zunächst sollen die temperaturabhängigen Verläufe diskutiert werden.

Für das Ausgangsmaterial (FeTMPPCl/KB600) sieht das EPR-Spektrum qualitativ identisch zum gemessenen Spektrum des reinen FeTMPPCl aus; ein Signalbeitrag des Kohlenstoffträgers oder eine Änderung des Oxidations- oder Spinzustandes konnte nicht festgestellt werden. Das Spektrum ist charakteristisch für eine FeN_4 -Chelatstruktur mit dreiwertigem Eisen im High-Spin-Zustand (180).

Aus Abbildung 5-20 (geätzte Katalysatoren) geht hervor, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur der Anteil an Fe^{3+} im High-Spin-Zustand deutlich zurückgeht. Für 600 °C und 700 °C sind geringe Anteile des Fe^{3+} -Mid-Spin-Zustandes ($S = 3/2$) detektierbar, außerdem zeigt sich

das für Kohlenstoff charakteristische Signal einer sehr kleinen Halbwertsbreite bei ~ 3370 G (einem g-Wert entsprechend von etwa $g = 2.0023$, in der Abbildung mit „CB“ (= Carbon Black) gekennzeichnet).

Für *HT700HCl* kann außerdem dreiwertiges Eisen im Low-Spin-Zustand ($S = 1/2$) erfasst werden. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur sind anfangs noch Hinweise auf den Low-Spin-Zustand zu registrieren (*HT800HCl*), im Weiteren verschwinden auch diese. Stattdessen zeigen die Spektren eine breite Struktur um $B = 3370$ G, deren Signalbreite mit zunehmender Pyrolysetemperatur steigt. Dieses breite Störsignal ist typisch für magnetische Anteile (z.B. Fe_2O_3 oder Fe^0), wobei die Linienbreite bei konstanter Temperatur mit der Konzentration dieser Spezies steigt. Außerdem ist bei konstanter Konzentration eine Zunahme der Linienbreite mit abnehmender Temperatur zu beobachten (176).

Bezogen auf die rauschnormierte Darstellung in Abbildung 5-20b zeigt sich eine drastische Abnahme des Fe^{3+} -Anteils mit zunehmender Pyrolysetemperatur, für *HT800HCl* kann kein Fe^{3+} mehr detektiert werden.

Im Gegensatz zur Probe *HT800HCl* kann für die *HT800ohne*-Probe (siehe Abbildung 5-21a) nach wie vor der High-Spin- und Mid-Spin-Zustand des Eisens detektiert werden. Auch zeigt sich für *HT800ohne* das bereits beschriebene Störsignal. Aufgrund der größeren Signalbreite dieser Struktur für die ungeätzten, bei $T \geq 800$ °C hergestellten Katalysatoren wird deutlich, dass diese Proben einen stärkeren magnetischen Beitrag aufweisen, als die bei gleicher Temperatur hergestellten und geätzten Proben. Bezogen auf das Rauschen (5-21b) ist das Verhalten ähnlich der geätzten Proben. Dass für ungeätzte Proben tendenziell mehr Fe^{3+} -High-Spin- und Mid-Spin-Zustände detektiert werden, deutet bereits darauf hin, dass es sich eher um Signale handelt, die auf Sekundärphasen (bzw. säurelösliche Komponenten) zurückgehen.

Für unter etwa denselben Präparationsbedingungen wie hier hergestellte Imprägnierungskatalysatoren haben Gojković und Koautoren (61,62) ab einer Pyrolysetemperatur größer 700 °C metallische Partikel mittels TEM nachgewiesen. Der Anteil dieser Partikel stieg dort mit zunehmender Pyrolysetemperatur, wobei durch ein elektrochemisches Ätzen (0.1 M H_2SO_4) die metallischen Anteile nur teilweise entfernbar waren. Die Autoren vermuteten, dass das restliche Eisen durch den Kohlenstoff eingekapselt wurde. Wie bereits erläutert, zeigt sich bei ungeätzten Proben mit Pyrolysetemperaturen ≥ 800 °C auch in eigenen CV-Diagrammen (Kapitel 5.3, S. 71) ein anodischer Peak. Dies stimmt mit Gojkovićs Daten überein und bestätigt die Zuordnung der in den EPR-Spektren, der bei hohen Temperaturen pyrolysierten Proben gefundenen Struktur (61,62).

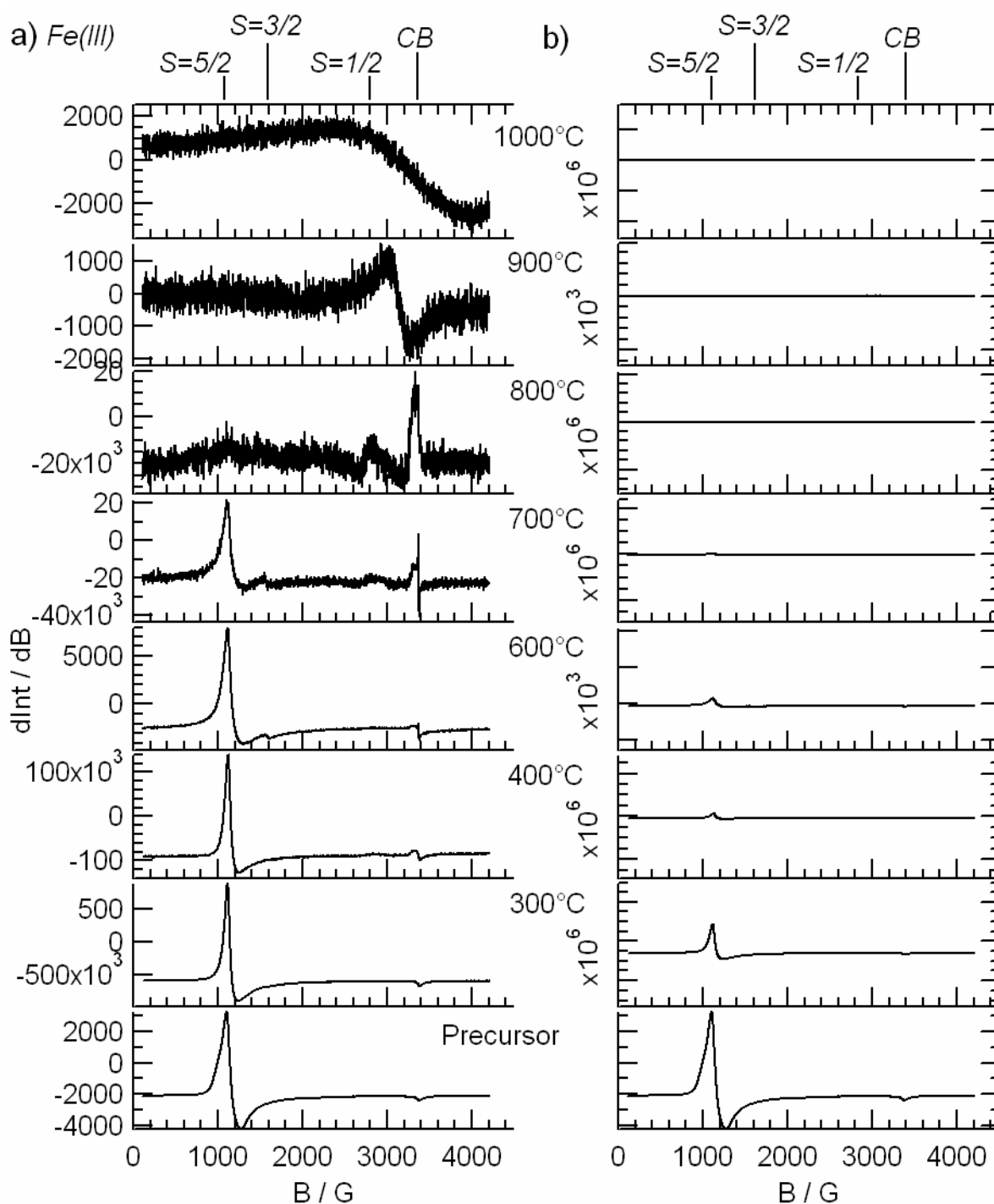


Abbildung 5-20: X-Band EPR-Spektren der geätzten Katalysatoren. (a) Auftragung wie gemessen und (b) Auftragung unter Normierung des Rauschens. Gekennzeichnet sind die detektierbaren Fe(III)-Spinzustände $S = 5/2$, $S = 3/2$, $S = 1/2$ und die Position der unangesättigten Kohlenstoffbindungen bei etwa $g = 2$. Dort liegen außerdem Signalbeiträge der Fe(III)-Spinzustände, sodass es teilweise zu einer Überlagerung kommt (siehe z.B.: *HT700HCl*).

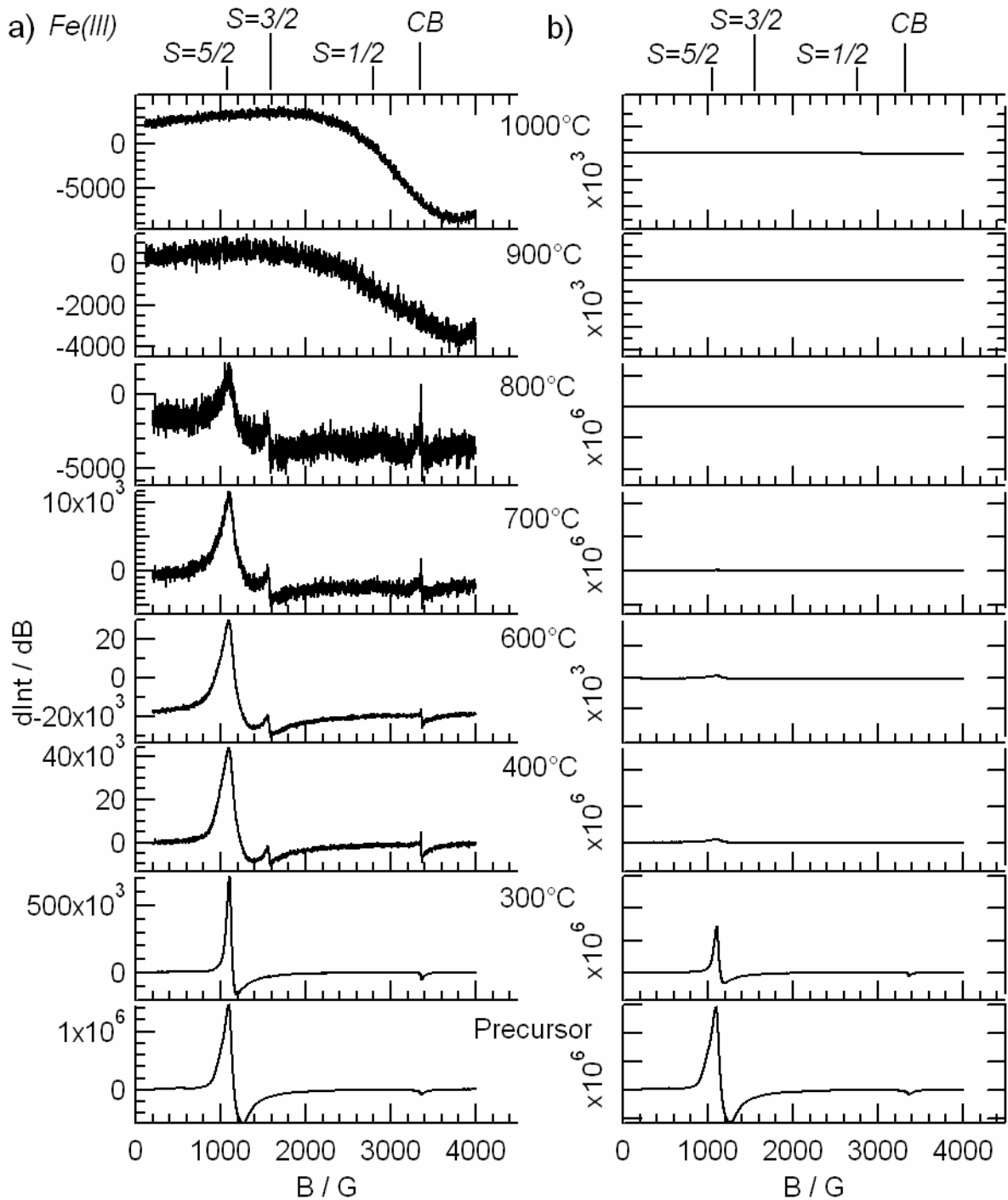


Abbildung 5-21: X-Band EPR-Spektren der ungeätzten Katalysatoren. (a) Auftragung wie gemessen, (b) Auftragung unter Normierung des Rauschens. Gekennzeichnet sind die Positionen möglicher Fe(III)-Spin-zustände $S = 5/2$, $S = 3/2$, $S = 1/2$ und die Position des Kohlenstoffsignalbeitrags bei $g \approx 2$. Bei diesem Wert liegen außerdem Fe(III)-Signalbeiträge, sodass es teilweise zu einer Überlagerung kommt (siehe z.B. *HT700_ohne*, *HT800_ohne*).

Eine Abnahme des Porphyrinsignals mit zunehmender Pyrolysetemperatur wurde auch von Ikeda und Koautoren beobachtet, die EPR-Messungen bei 77 K durchführten. Erklärt wurde diese Abnahme mit einer „Superaustauschwechselwirkung“ des dreiwertigen Eisens mit dem Chlor, was einen Elektronendonoreffekt am zentralen Fe^{3+} -Ion bewirken sollte (91). Auch wenn eine komplette Abgabe des Chlors erst bei 800 °C gewährleistet zu sein scheint, wirkt die bei Ikeda postulierte Superaustauschwechselwirkung nicht nachvollziehbar. Wie der Vergleich verschiedener FeN_4 -Strukturen zeigt, kann der Übergang des fünffach koordinierten Eisens (vier Stickstoffe planar plus ein Chloratom als axialer Ligand des Eisens) zum planar vierfach koordinierten Eisen (nach Abgabe des Chloratoms) den Übergang vom Fe^{3+} -High-Spin-Zustand zum zweiwertigen Eisen im Low-Spin-Zustand begründen.

Für Abbildung 5-20b und Abbildung 5-21b wurden die dargestellte Intensität jeweils so angepasst, dass das Rauschen unabhängig von den jeweiligen Proben etwa gleich groß war. In Abbildung 5-22a sind die dafür verwendeten Rauschnormierungsfaktoren $f_{\text{R-Norm}}$ der geätzten und ungeätzten Proben als Funktion der Pyrolysetemperatur dargestellt. In Abbildung 5-22b findet sich die Signalintensität der Fe^{3+} -High-Spin-Komponente bezogen auf die Signalintensität des Rauschens, auch hier als Funktion der Pyrolysetemperatur. Interessanterweise zeigt sich für beide Darstellungen ein Verlauf, der die Charakteristik der thermogravimetrischen Messung mit den zwei Zersetzungstufen widerspiegelt (vgl. Abbildung 5-2, S. 67).

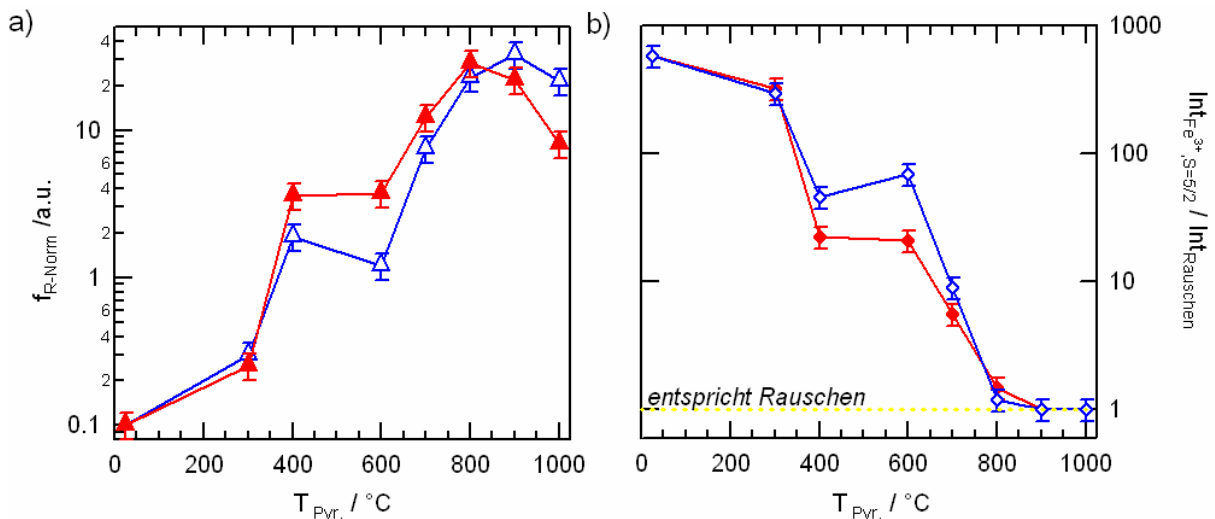


Abbildung 5-22: a) Darstellung der Rauschnormierungsfaktoren $f_{\text{R-Norm}}$ (geätzt: Δ , ungeätzt: $\blacktriangle$) die für die Anpassung der Spektren in Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21 verwendet wurden und b) des Intensitätsverhältnisses vom Fe(III)-S=5/2 -Signals bezogen auf das mittlere Rauschen (geätzt: $\diamond$, ungeätzt $\blacklozenge$) jeweils in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Die Rauschintensität nimmt aufgrund des Skineffekts mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit zu. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Intensität des Rauschens mit der elektrischen Leitfähigkeit korreliert.

In der Tat zeigt sich beim Vergleich zur Literatur (Abbildung 5-23, s.u.) ein Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Rauschnormierungsfaktors und dem reziproken Wert des gemessenen elektrischen Widerstandes (183). Wie bereits bei der Diskussion der katalytischen Aktivität und Elementzusammensetzung gezeigt wurde, weisen die hier untersuchten Materialien eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten der Savinell-Arbeitsgruppe auf. Aus diesem Grund scheint die in Abbildung 5-23 dargestellte Korrelation zwischen dem Rauschnormierungsfaktor und der von Sun gemessenen elektrischen Leitfähigkeit gerechtfertigt (61-63,74,182,183). Über die aus den EPR-Daten ermittelten Rauschnormierungsfaktoren kann also tatsächlich indirekt die elektrische Leitfähigkeit der Proben abgeschätzt werden.

In der Publikation von Sun und Koautoren wurde die elektrische Leitfähigkeit der Proben über eine Vierpunktmessung bestimmt, die jeweils bei verschiedenen Drücken durchgeführt wurde. Mit zunehmendem Druck stieg die Leitfähigkeit, da die Kontaktierung verbessert wird. Der Trend des Leitfähigkeitsverlaufs in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur war dort jedoch unabhängig vom Druck immer derselbe.

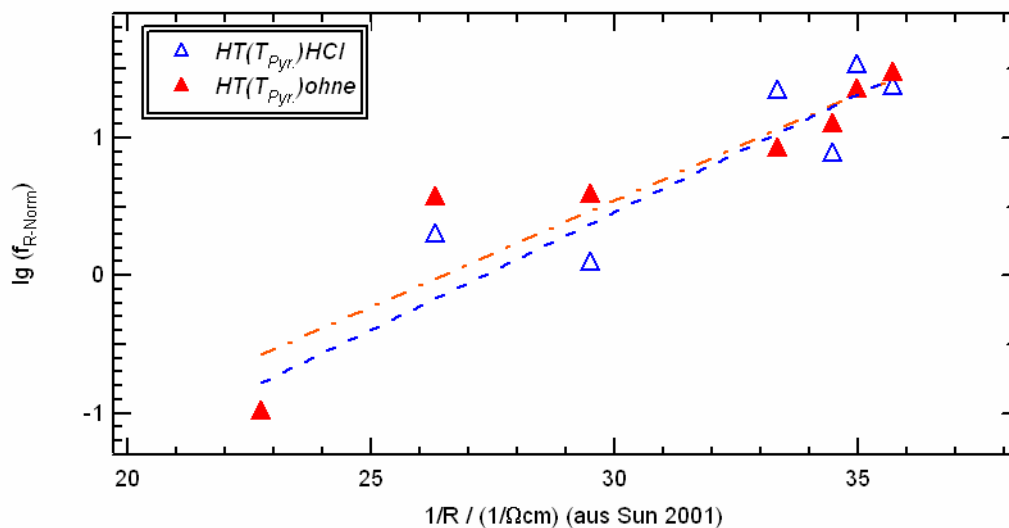


Abbildung 5-23: Korrelation des Rauschnormierungsfaktors f_{R-Norm} mit dem reziproken Wert des elektrischen Widerstandes bei $p = 236$ MPa. Die Widerstandswerte stammen aus der Veröffentlichung von Sun (Lit. 62,183), offene Dreiecke kennzeichnen die Rauschnormierungsfaktoren der geätzten (Δ) und gefüllte Symbole die der ungeätzten ($\blacktriangle$) Proben.

In Abbildung 5-24 ist der kinetische Strom als Funktion des Rauschnormierungsfaktors gezeigt. Die Achsen sind jeweils logarithmisch skaliert. Es weisen solche Katalysatoren die

höchsten Rauschnormierungsfaktoren auf, die auch die höchste katalytische Aktivität erzielen. Da der Rauschnormierungsfaktor ein indirektes Maß für die elektrische Leitfähigkeit der Proben ist, bestätigen die hier diskutierten EPR-Messungen in Übereinstimmung, dass durch eine gute elektronische Anbindung der katalytischen Zentren die Aktivität zur Reduktion von Sauerstoff erhöht wird (183).

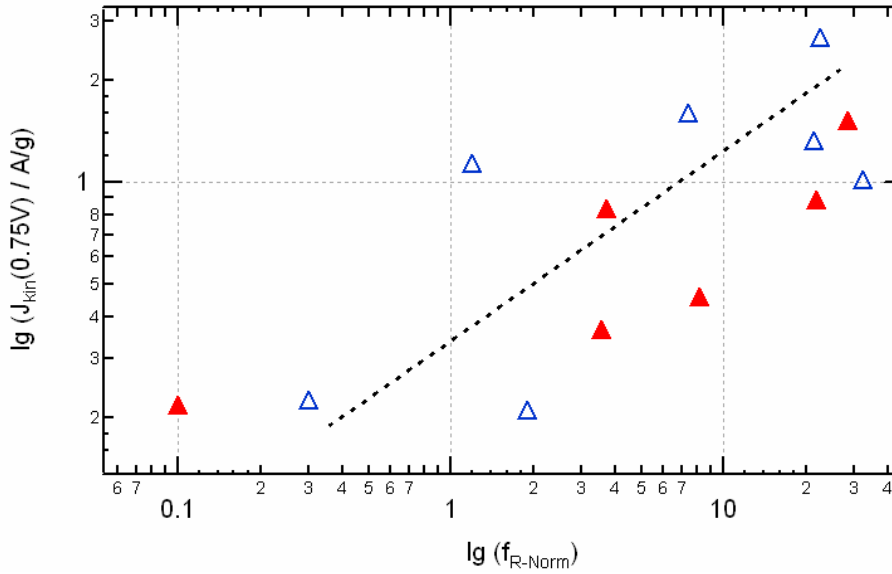


Abbildung 5-24: Korrelation des Logarithmus des kinetischen Stroms zur Sauerstoffreduktion zum Logarithmus des Rauschnormierungsfaktors. Offene Dreiecke (Δ) kennzeichnen die Rauschnormierungsfaktoren der geätzten und gefüllte (▲) die der ungeätzten Proben.

Für die Ausgangsmischung (AM) sollte theoretisch das $\text{Int}_{S=5/2}/\text{Int}_{\text{Rauschen}}$ -Intensitätsverhältnis in Abbildung 5-22b dem Eisengehalt von 1.62 Gew% entsprechen, da in der Ausgangsmischung 100 % des Eisens als dreiwertiges Eisen im High-Spin-Zustand gebunden vorliegt. Unter der Annahme, dass die Menge an dreiwertigem Eisen dieser Elektronenkonfiguration linear mit dem $\text{Int}_{S=5/2}/\text{Int}_{\text{Rauschen}}$ -Verhältnis korreliert ist, lässt sich der Anteil an Fe(III) mit einem $S=5/2$ -Zustand auch in den anderen Proben anhand folgender Gleichung abschätzen:

$$Fe^{3+} (S = \frac{5}{2})_{HT(T_{pyr.})_{xxx}} / Gew\% = \frac{\left(\frac{\text{Int}_{S=5/2}}{\text{Int}_{\text{Rauschen}}} \right)_{HT(T_{pyr.})_{xxx}}}{\left(\frac{\text{Int}_{S=5/2}}{\text{Int}_{\text{Rauschen}}} \right)_{AM}} \cdot Fe_{AM} / Gew\% \quad \text{Gleichung 5-2}$$

In Tabelle 5-3 sind die Ergebnisse zur Übersicht zusammengefasst. Aufgrund der teilweise geringen Qualität der Spektren ist diese Abschätzung mit einem Fehler von etwa 30 % behaftet. Dennoch sollte es möglich sein, einen Trend zu erfassen. Die Ergebnisse zeigen, dass bereits für bei 300 °C hergestellte Proben eine Verringerung des Fe^{3+} -High-Spin-Anteils vorliegt. Für die nach einer Pyrolyse bei 400 und 600 °C geätzten Proben beträgt der Anteil

an Fe^{3+} im High-Spin-Zustand (angenommen als Cl-FeN_4) weniger als die anhand der TG-MS-Daten zu erwartenden 50 % des Precursors (S. 69ff). Für Temperaturen $\geq 800^\circ\text{C}$ kann kein Fe^{3+} mit einem $S=5/2$ -Spinzustand mehr mittels EPR-Spektroskopie detektiert werden. Interessanterweise geht der Anteil an dreiwertigem High-Spin-Eisen für die ungeätzten Proben etwas schneller zurück als für die geätzten.

Tabelle 5-3: Abschätzung der Menge an Fe(III) mit Spin $S = 5/2$. Zum Vergleich ist der mittels NAA bestimmte Gesamteisengehalt der Proben angegeben.

$T_{\text{Py.}} / ^\circ\text{C}$	25	300	400	600	700	800	900	1000
$\text{Fe}_{\text{ges}} (\text{HCl}) / \text{Gew}\%$	1.62	1.55	1.44	1.65	1.00	1.00	0.59	0.76
$\text{Fe}^{3+}, S = 5/2 (\text{HCl}) / \text{Gew}\%$	1.62	0.83	0.13	0.19	0.03	0.00	0.00	0.00
$\text{Fe}_{\text{ges}} (\text{ohne}) / \text{Gew}\%$	1.62	1.69	1.67	1.54	1.80	1.40	1.80	1.95
$\text{Fe}^{3+}, S = 5/2 (\text{ohne}) / \text{Gew}\%$	1.62	0.89	0.07	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00

Bei den XPS-Messungen wurde bereits diskutiert, dass der dort einer Metall-Chlor-Bindung zugeordnete $\text{Cl}2\text{p}$ -Peak offensichtlich durch eine andere Chlor-Bindung gleicher Elektronendichteverteilung überlagert wird (vgl. Abbildung 5-13). Diese Vermutung scheint nun durch die EPR-Messungen bestätigt zu werden, da hier gezeigt wird, dass ab 800°C kein nennenswerter Anteil dreiwertigen Eisens mehr vorliegt.

5.4.6 ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie

In Abbildung 5-25 sind die bei Raumtemperatur gemessenen ^{57}Fe -Mößbauerspektren und die dazugehörigen Subspektren der geätzten (a) und der ungeätzten (b) Katalysatoren für die unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen als Funktion der Dopplergeschwindigkeit (kalibriert ggü. $\alpha\text{-Fe}$) dargestellt. Genauere Informationen zur Durchführung der Messungen sind im experimentellen Teil beschrieben (Kapitel 4.3).

Das Spektrum des Ausgangsmaterials ist charakterisiert durch ein breites, asymmetrisches Doublet, das typisch für Fe(III) -High-Spin-Chelatstrukturen ist. Ursache für das asymmetrische Doublet sind Spin-Spin-Relaxationseffekte. Dies wurde im experimentellen Teil bereits näher erläutert (25,78). Die Spektren der zwischen 400°C und 800°C pyrolysierten Proben lassen sich mit drei symmetrischen Doublets und einer Singletstruktur anpassen. Für die Hochtemperaturpyrolysen ($T \geq 900^\circ\text{C}$) treten außerdem magnetische Sextetts in Erscheinung. Die Zuordnung zu den Literaturdaten ist in Tabelle 5-4 wiedergegeben.

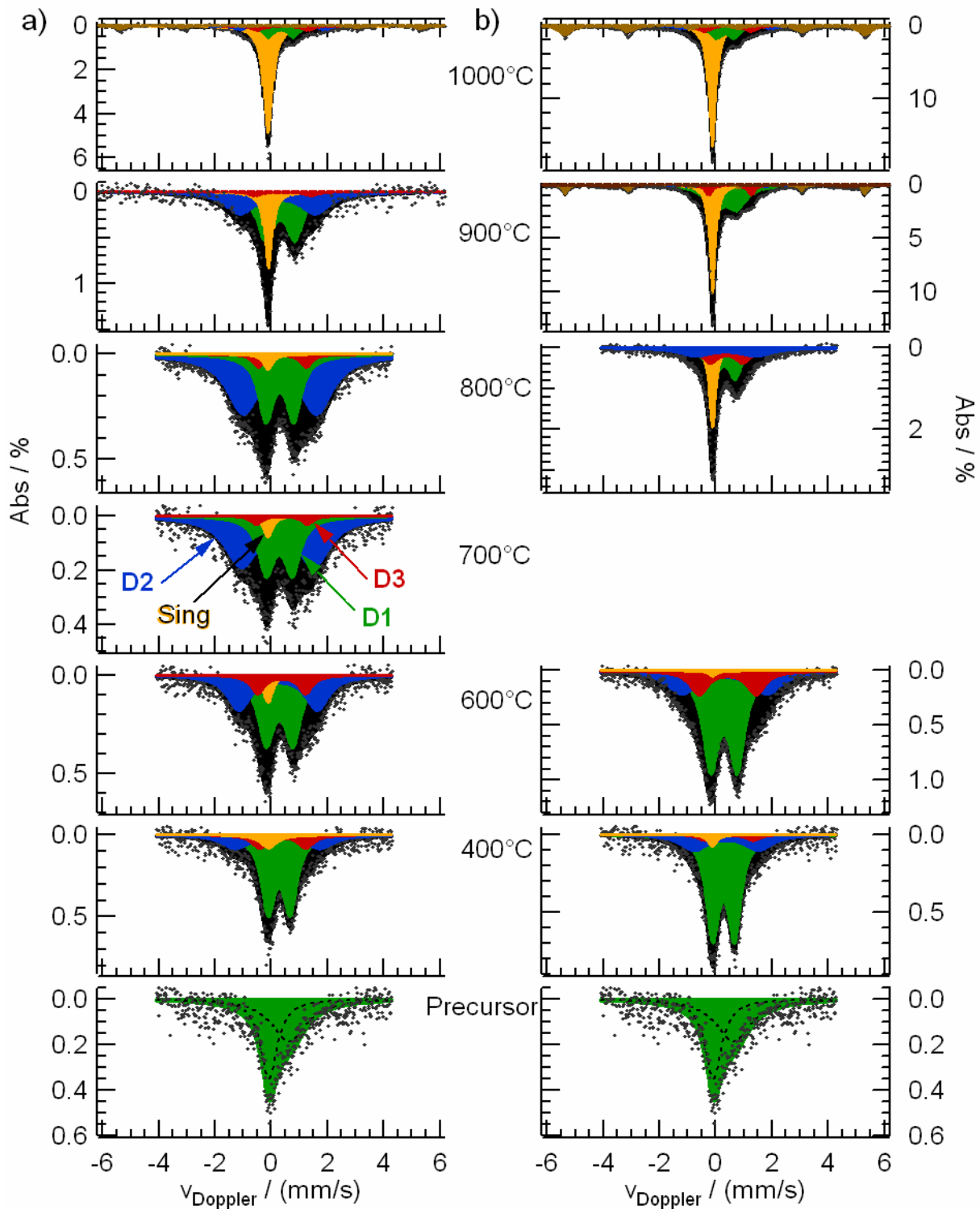


Abbildung 5-25: Bei Raumtemperatur gemessene ^{57}Fe -Mössbauerspektren der Pyrolysetemperaturserie: a) Spektren der geätzten und b) der ungeätzten Katalysatoren. Die Kalibrierung der Geschwindigkeitsskala erfolgte in Bezug auf $\alpha\text{-Fe}$ bei RT. Im *HT700HCl*-Spektrum ist die Zuordnung der Mössbauerlinien gegeben. In Tabelle 5-4 ist die Zuordnung der Mössbauerparameter zu Eisenmodifikationen gegeben.

Wie die EPR-Messungen zeigten, liegen bereits ab etwa 400 °C nur noch 0.1 Gew% des Eisens dreiwertig vor. Bei Betrachtung der rauschnormierten EPR-Spektren (vgl. Abbildung

5-20b und Abbildung 5-21b) wird ferner deutlich, dass auch andere dreiwertige Eisenkomponenten als Verunreinigung enthalten sind. Da bei den Mößbauermessungen der zwischen 400 °C und 800 °C pyrolysierten Proben keine wesentlichen Änderungen der Doublets eintreten, können offensichtlich für alle Proben signifikante Beiträge von Strukturen mit dreiwertigem Eisen ausgeschlossen werden. Diese Überlegung wird durch Ergebnisse bestätigt, die für POM-Katalysatoren erzielt wurden. Dort wird gezeigt, dass die Katalysatoren auch so präpariert werden können, dass kein Signalbeitrag im EPR-Spektrum vorliegt (vergleiche Kapitel 6.1.3).

Tabelle 5-4: Zuordnung der Mößbauerstrukturen zu Eisenmodifikationen anhand eines Literaturvergleichs. In Klammern sind jeweils die durch die Pyrolysetemperatur hervorgerufenen Schwankungsbreiten der erzielten Parameter gegeben. Abkürzungszuordnung: OZ: Oxidationszahl, SZ: Spinzustand, δ_{ISO} : Isomerieverschiebung ggü. α -Fe, ΔE_Q : Quadrupolaufspaltung, H_0 : internes Magnetfeld, fwhm: Halbwertsbreite

	$\delta_{\text{ISO}} /$ (mm/s)	$\Delta E_Q /$ (mm/s)	$H_0 /$ G	fwhm / (mm/s)	Zuordnung	OZ, SZ	Lit.
Doublet 1	0.30 (0.03)	0.87 (0.12)	-	0.64 (0.11)	FeN ₄ (planar)	2+, LS	23, 30, 78, 137
Doublet 2	0.31 (0.08)	2.70 (0.32)	-	1.15 (0.36)	FeN ₄ wie in FePc	2+, MS	21-23, 137, 188
Doublet 3	0.41 (0.04)	1.70 (0.24)	-	0.59 (0.12)	A: CFeN ₂ B: FeN ₄ wie in [FePc] ²⁻	A: 2+, 2 B: 0, LS	A: 5 B: 189
Singlet	-0.12 (0.01)	-	-	0.39 (0.12)	superparamagn. α -Eisen	0, ?	172, 200
Sextett 1	-0.04 (0.03)	-	331.6 (2.2)	0.40 (0.17)	α -Eisen	0, ?	7
Sextett 2	0.49 (0.03)	-0.01 (0.06)	453.0 (1.9)	0.92 (0.10)	A: Fe ³⁺ -Cluster B: Fe-N-O	A: 3+, ? B: 3+, ?	A: 11 B: 28

Theoretisch wäre bei niedrigen Pyrolysetemperaturen ein Signalbeitrag des asymmetrischen Doublets – dem Ausgangsmaterial entsprechend – denkbar. Da die EPR-Untersuchungen zeigten, dass für Temperaturen ≥ 400 °C nur noch etwa 10 % des Gesamteisens (*HT400HCl*) im Fe³⁺-High-Spin-Zustand vorliegen und der Anteil mit zunehmender Pyrolysetemperatur weiter zurückgeht, wurde dieser Anteil in den Kurvenanpassungen vernachlässigt. Im Spektrum von *HT700HCl* ist die Zuordnung der einzelnen Mößbauerlinien gezeigt.

Im Folgenden wird in der gesamten Arbeit zur Kennzeichnung der einzelnen Mößbauerstrukturen jeweils dieselbe Farbe, wie auch in Tabelle 5-4 verwendet. Die Zuordnung zu den Literaturdaten wird im Folgenden erläutert.

Die in der Literatur beschriebenen Mößbauermessungen an pyrolysierten (kohlenstoffgeträgerten) Chelatkomplexen wurden i.d.R. ohne ein an die Pyrolyse anschließendes Ätzen durchgeführt (23,30,172,187,199). Teilweise findet sich in den Publikationen die Durch-

führung eines Ätzschritts, jedoch wurde das Ätzen nicht zur Entfernung inaktiver Sekundärphasen durchgeführt, sondern um die Säurestabilität der Katalysatoren zu testen. Diese Ergebnisse zeigten jeweils, dass durch den Ätzschritt zuvor existierende Sextettstrukturen aus den Spektren entfernt werden konnten. Obwohl die Aktivität in allen Fällen mit Durchführung des Ätzschritts besser wurde oder zumindest unverändert blieb, deutete lediglich Bouwkamp-Wijnoltz ihre Mößbauerergebnisse in Kombination mit EXAFS-Messungen dahingehend, dass die verbleibenden FeN_4 -Strukturen die Aktivität bewirken. Eine Korrelation des FeN_4 -Gehalts mit der kinetischen Stromdichte konnte sie jedoch nicht finden. Ihre Mößbauerspektren interpretierte sie als eine Überlagerung von drei unterschiedlichen FeN_4 -Chelatstrukturen und einer unbekannten Fe^{4+} -Struktur (30).

Blomquist und Koautoren hatten zwei bei ihren Messungen auftretenden Doublets jeweils FeN_4 -Strukturen zugewiesen, wobei axiale Koordinationen und die Oxidationszustände des jeweiligen Eisenzentrations nicht eindeutig geklärt wurden. Beide Strukturen hatten Parameter, entsprechend den hier als Doublet D1 und D2 diskutierten. Die als Doublet D1 bezeichnete Struktur wurde einer Low-Spin- Fe^{2+}N_4 -Modifikation zugeordnet. Das dem Doublet D2 entsprechende Zentrum sollte ein Fe^{3+}N_4 -Komplex im Low-Spin-Zustand mit zwei axialen Liganden (vermutlich Sauerstoff) sein. Dieselbe Struktur wurde von Bouwkamp-Wijnoltz als *out-of-plane* (oder zumindest verzerrte Struktur) interpretiert. Im Gegensatz zu Blomquist ordnete sie diesem ein zweiwertiges Eisen im Low-Spin-Zustand zu. Sie schloss jedoch auch ein Fe^{3+} mit High-Spin-Konfiguration nicht aus (24,25,78). Da durch die eigenen EPR-Untersuchungen eine signifikante Präsenz von Fe^{3+} ausgeschlossen werden kann, wurde für beide Doublets die Zuordnung zu einem zweiwertigen Eisen vorgenommen.

In einer älteren Publikation von Blomquist am polymeren Eisenphthalocyanin finden sich ebenfalls zwei FeN_4 -Strukturen mit Parametern entsprechend den Doublets D1 und D2. Die Autoren ordneten den unterschiedlichen Mößbauercharakteristiken zwei verschiedene Positionen innerhalb des Polymers zu: im Inneren des Polymers (entsprechend D2) und an den Randpositionen (entsprechend D1). Als Fortführung dieses Interpretationsansatzes sollte die Umgebung von der Struktur, die das Doublet D1 erzeugt, gestörter sein als die von D2 (23,30,78,199). Die Halbwertsbreiten verhalten sich hier jedoch eher umgekehrt.

Taube hat eingehend das Eisenphthalocyanin (FePc) in Abhängigkeit von seinen Elektronenkonfigurationen mößbauerspektroskopisch untersucht. Das als D2 diskutierte Doublet entspricht demnach einem zweiwertigen Eisen im Mid-Spin-Zustand ohne weitere Koordinationspartner (188). Auch andere Autoren publizierten ähnliche Werteparameter für FePc (137,167).

In einer anderen Arbeit von Taube, ebenfalls am FePc, findet sich ein Wertepaar entsprechend dem hier als Doublet D3 diskutierten. Dort handelte es sich um ein zweifach negativ geladenes Eisenphthalocyanin ($[\text{FePc}]^{2-}$), dass mit zwei weiteren axialen Liganden in einem Low-Spin-Zustand vorliegen soll (189). Denkbar wäre theoretisch auch eine von Andres publizierte High-Spin-Struktur, in der das zweiwertige Eisen dreifach koordiniert durch zwei Stickstoffatome und ein Kohlenstoffatom vorliegt (5).

Anhand der bereits diskutierten Ergebnisse ist jedoch eine Elektronenkonfiguration, wie sie im $[\text{FePc}]^{2-}$ -Ion vorliegt, für die dem D3-Doublet zugeordnete Struktur wahrscheinlicher, was im Folgenden noch gezeigt werden wird.

Im Gegensatz zu der eigenen Interpretation, dass FeN_4 -Strukturen auch bei einer Pyrolyse erhalten bleiben, stehen die Aussagen von Tarasevich und Schulenburg. Die Mößbauerparameter des Doublets 1 werden von Schulenburg und Koautoren dem Fe_2O_3 zugeordnet. Bei Tarasevich tritt diese Struktur interessanterweise erst nach dem Ätzen deutlich in Erscheinung, während sie vorher durch magnetische Komponenten verdeckt wird. Der Ursprung dieser Struktur wird jedoch nicht diskutiert. Die dort gefundenen (magnetischen) Subspektren werden (soweit eine Zuordnung gemacht wird) Eisenoxid und Eisencarbidphasen zugeordnet (187).

Der Literaturvergleich zeigt, dass in den meisten Fällen die Zuordnung der Mößbauerparameter nur mit einer gewissen Unsicherheit erfolgen kann, da trotz der über EPR-Spektroskopie definierten Ausschlusskriterien häufig mehrere Interpretationsmöglichkeiten vorliegen. Wie in Kapitel 4.3.4 beschrieben, kann unter der Voraussetzung einheitlicher Debye-Waller-Faktoren die prozentuale Absorptionsfläche der den einzelnen Strukturen zugeordneten Mößbauerlinien in die Eisenanteile umgerechnet werden, die in dieser Struktur gebunden sind (siehe Gleichung 4-21). Die dafür notwendigen Bedingungen scheinen bis zu den bei 800°C präparierten Proben erfüllt zu sein, da die Spektren durch die drei Doublets dominiert werden, denen jeweils ähnliche Strukturen mit kovalent gebundenen Eisenzentren zugeordnet wurden. In Tabelle 5-5 sind die Daten zur Kurvenanpassung und die berechneten Eisenanteile der Doublets und des Singlets am Gesamteisengehalt zusammengefasst. Die Daten der Sextett-Strukturen finden sich in Tabelle 5-6.

Die Probe *HT800ohne* und die Hochtemperaturproben ($T \geq 900^\circ\text{C}$) sollten bezüglich der berechneten Eisenanteile mit Vorsicht betrachtet werden, da hier der Anteil an ionisch gebundenen Eisenstrukturen (Singlet und beide Sextett-Strukturen) signifikant die Spektren beeinflusst. Für diese Strukturen sind aufgrund der festeren Bindung höhere Debye-Waller-Faktoren anzunehmen und damit ein größerer rückstoßfreier Anteil zu erwarten. Das heißt, im

Vergleich zu den kovalent gebundenem Eisen zuzuweisenden Doublets besteht eine größere Ereigniswahrscheinlichkeit für das Eintreten der rückstoßfreien Resonanzabsorption. Damit wird der relative Anteil dieser magnetischen Komponenten anhand der Berechnungen eher überschätzt, sodass die tatsächlichen Eisenanteile der den Doublets zugeordneten Strukturen eigentlich höher als die berechneten Werte ausfallen müssten.

Die berechneten Eisenanteile, die den Mößbauerstrukturen zuzuordnen sind, wurden zur besseren Visualisierung in Abbildung 5-26 (s.u) als Funktion der Pyrolysetemperatur aufgetragen. Mit dargestellt sind der Gesamteisengehalt und die kinetischen Stromdichte der geätzten und ungeätzten Proben.

Die Anteile des Eisens gebunden in der dem Doublet D1 ($\delta_{\text{Iso}}(\emptyset) = 0.30 \text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{Q}}(\emptyset) = 0.87 \text{ mm/s}$) zugeordneten FeN_4 -Modifikation nimmt für beide Messreihen mit zunehmender Pyrolysetemperatur ab. Diesem Doublet kann in der Ausgangsmischung ein dreiwertiges Eisen im High-Spin-Zustand zugeordnet werden (dort asymmetrisch). Durch den Verlust des axialen Chlorliganden kommt es zu einer Koordinationsänderung, die mit einer Änderung des Spin- und Oxidationszustandes verbunden ist. Ab $400 \text{ }^\circ\text{C}$ wird diesem Doublet in Übereinstimmung mit den EPR-Messungen (überwiegend) ein zweiwertiges Low-Spin- FeN_4 -Zentrum zugeordnet. Für Pyrolysetemperaturen $\geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich der Anteil dieses Doublets nur noch geringfügig. Dieses Verhalten könnte bedeuten, dass diese Struktur verhältnismäßig temperaturstabil ist, sobald die Karbonisierung des FeTMPPCl abgeschlossen ist.

Aus der dem D1-Doublet zugeordneten Modifikation gehen zwei weitere Doublets und eine Singletlinie hervor:

Der Eisenanteil, gebunden in der dem D2-Doublet ($\delta_{\text{Iso}} = 0.31 \text{ mm/s}$, $\Delta E_{\text{Q}} = 2.70 \text{ mm/s}$) zugeordneten Modifikation, erreicht für die geätzten und ungeätzten Katalysatoren jeweils zwischen etwa $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Plateau, wobei der Eisengehalt, gebunden in diesem FeN_4 -Zentrum, für die geätzten Proben größer ist (etwa $0.6 \text{ Gew\%}$) als für die ungeätzten ($0.35 \text{ Gew\%}$). Ein Rückgang des Eisengehalts oberhalb $800 \text{ }^\circ\text{C}$, weist auf eine dann vorliegende Instabilität dieser FeN_4 -Modifikation hin.

Tabelle 5-5: Zusammenfassung der Parameter der MBF-Kurvenanpassung inklusive der daraus abgeleiteten Eisengehalte für die jeweiligen Mößbauerlinien der einzelnen Proben.

Doublet D1				Doublet D2				Doublet D3				Singlet									
Fe _{gas}	T _{Pyr.}	δ _{iso}	ΔE _Q	fwhm	A _{D1}	Fe _{D1}	δ _{iso}	ΔE _Q	fwhm	A _{D2}	Fe _{D2}	δ _{iso}	ΔE _Q	fwhm	A _{D3}	Fe _{D3}	δ _{iso}	fwhm	A _{Sing}	Fe _{Sing}	
Gew% °C		mm/s		%	Gew%		mm/s		%	Gew%		mm/s		%	Gew%		mm/s		%	Gew%	
Ausgangsmischung (FeTMPPCl/KB600)																					
1.62 (0.13)	25	0.29 (fix)	0.71 (fix)	1.10 (fix)	100.0 (fix)	1.62 (0.13)															
HI(T _{Pyr})HCl (geätzte Katalysatoren, 1M HCl)																					
1.44 (0.12)	400	0.28 (0.01)	0.78 (0.03)	0.60 (0.08)	59.5 (4.6)	0.86 (0.09)	0.22 (0.06)	3.00 (0.20)	1.18 (0.24)	21.9 (1.9)	0.32 (0.02)	0.40 (fix)	1.65 (0.19)	0.65 (0.35)	12.1 (1.9)	0.17 (0.01)	-0.10 (fix)	0.72 (0.70)	6.5 (6.3)	0.09 (0.03)	
1.65 (0.13)	600	0.29 (0.01)	0.96 (0.04)	0.71 (0.05)	47.2 (1.7)	0.78 (0.03)	0.24 (0.02)	2.78 (0.06)	1.00 (0.09)	35.8 (1.5)	0.59 (0.02)	0.36 (0.04)	1.70 (fix)	0.60 (fix)	11.3 (3.4)	0.19 (0.03)	-0.10 (fix)	0.40 (fix)	5.7 (0.8)	0.09 (<0.01)	
1.00 (0.08)	700	0.28 (0.02)	0.93 (0.05)	0.70 (0.08)	33.3 (2.0)	0.33 (0.02)	0.22 (0.03)	2.57 (0.16)	1.41 (0.14)	59.3 (3.8)	0.59 (0.05)	0.37 (0.10)	1.83 (0.23)	0.50 (fix)	3.7 (2.5)	0.04 (<0.01)	-0.12 (fix)	0.40 (fix)	3.7 (0.9)	0.04 (<0.01)	
1.00 (0.08)	800	0.30 (fix)	0.99 (0.03)	0.66 (0.04)	32.0 (1.3)	0.32 (0.02)	0.30 (fix)	2.61 (0.08)	1.39 (0.07)	60.7 (2.5)	0.61 (0.04)	0.40 (0.04)	1.70 (0.10)	0.50 (fix)	4.9 (1.8)	0.05 (<0.01)	-0.12 (fix)	0.40 (fix)	2.4 (0.5)	0.02 (<0.01)	
0.59 (0.05)	900	0.31 (0.02)	1.06 (0.07)	0.72 (0.10)	43.2 (4.5)	0.25 (0.02)	0.22 (0.06)	2.68 (0.20)	1.32 (0.24)	36.7 (5.1)	0.22 (0.02)	0.42 (fix)	2.00 (0.56)	0.60 (fix)	3.1 (3.6)	0.02 (<0.01)	-0.11 (0.01)	0.34 (0.04)	17.0 (1.2)	0.10 (<0.01)	
0.76 (0.06)	1000	0.33 (0.01)	0.91 (0.02)	0.45 (fix)	15.1 (0.9)	0.11 (<0.01)	0.38 (fix)	2.99 (0.08)	0.53 (0.11)	6.3 (0.5)	0.05 (0.01)	0.39 (fix)	1.80 (fix)	0.55 (fix)	7.2 (fix)	0.05 (0.01)	-0.12 (fix)	0.40 (fix)	63.6 (0.6)	0.48 (0.03)	
HI(T _{Pyr})ohne (ungeätzte Katalysatoren)																					
1.67 (0.13)	400	0.27 (0.01)	0.78 (0.01)	0.57 (0.02)	69.5 (1.8)	1.16 (0.11)	0.37 (0.06)	2.30 (fix)	1.17 (0.14)	22.9 (2.7)	0.38 (0.03)	0.46 (0.10)	1.71 (0.02)	0.60 (fix)	4.5 (1.8)	0.08 (0.01)	-	0.40 (fix)	3.0 (1.0)	0.05 (<0.01)	
1.54 (0.12)	600	0.29 (0.01)	0.94 (0.01)	0.68 (0.02)	56.3 (1.7)	0.87 (0.02)	0.31 (0.03)	3.04 (0.17)	1.29 (0.13)	26.1 (3.0)	0.40 (0.04)	0.42 (0.02)	2.03 (0.07)	0.80 (0.18)	16.7 (2.2)	0.26 (0.02)	-0.12 (fix)	0.35 (fix)	0.9 (<0.1)	0.01 (<0.01)	
1.43 (0.11)	800	0.29 (0.04)	0.79 (0.06)	0.54 (0.16)	33.4 (15.8)	0.47 (0.15)	0.35 (0.05)	2.15 (0.61)	1.35 (0.32)	22.8 (10.9)	0.32 (0.09)	0.38 (0.07)	1.17 (0.33)	0.73 (0.57)	22.2 (19.3)	0.31 (0.15)	-0.12 (<0.01)	0.26 (0.01)	21.6 (1.0)	0.30 (0.02)	
1.80 (0.14)	900	0.35 (fix)	0.81 (fix)	0.85 (0.02)	37.7 (0.8)	0.68 (0.05)	0.40 (fix)	2.43 (0.22)	1.00 (fix)	3.8 (0.9)	0.07 (<0.01)	0.50 (0.01)	1.51 (0.02)	0.33 (0.03)	7.0 (0.4)	0.13 (<0.01)	-0.12 (fix)	0.27 (<0.01)	29.8 (0.7)	0.54 (0.03)	
1.95 (0.16)	1000	0.33 (fix)	0.66 (0.02)	0.55 (fix)	14.8 (0.5)	0.29 (0.01)	0.40 (fix)	3.13 (0.10)	1.00 (fix)	7.2 (0.5)	0.14 (0.01)	0.42 (0.02)	1.65 (0.05)	0.60 (fix)	8.5 (fix)	0.17 (0.01)	-0.13 (<0.01)	0.32 (<0.01)	43.5 (1.2)	0.85 (0.07)	

Tabelle 5-6: Zusammenfassung der Mößbauerparameter bezüglich der magnetischen Komponenten und Abschätzung der dazugehörigen Eisenmengen für solche Proben, in deren Spektren diese magnetischen Sextettlinien hervortraten.

Fe Gew%	Probe	Sextett 1						Sextett 2					
		$\bar{Q}_1$	ΔE_Q	fwhm	H_0	A_{Sextett1}	Fe_{Sextett1}	$\bar{Q}_1$	ΔE_Q	fwhm	H_0	A_{Sextett2}	Fe_{Sextett2}
			mm/s		G	%	wt%		mm/s		G	%	wt%
0.76 (0.06)	HT1000HCl	-0.04 (0.03)	-	0.39 (0.06)	332.0 (2.2)	7.8 (n.b.)	0.06 (n.b.)						
1.80 (0.14)	HT900ohne	-0.04 (fix)	-	0.24 (0.01)	331.0 (fix)	9.5 (n.b.)	0.17 (n.b.)	0.49 (0.03)	-0.01 (0.06)	0.92 (0.10)	453.4 (1.8)	12.3 (n.b.)	0.22 (n.b.)
1.95 (0.16)	HT1000ohne	-0.03 (0.01)	-	0.57 (0.02)	331.8 (0.6)	25.9 (n.b.)	0.51 (n.b.)						

n.b.: nicht berechnete Absolutfehler

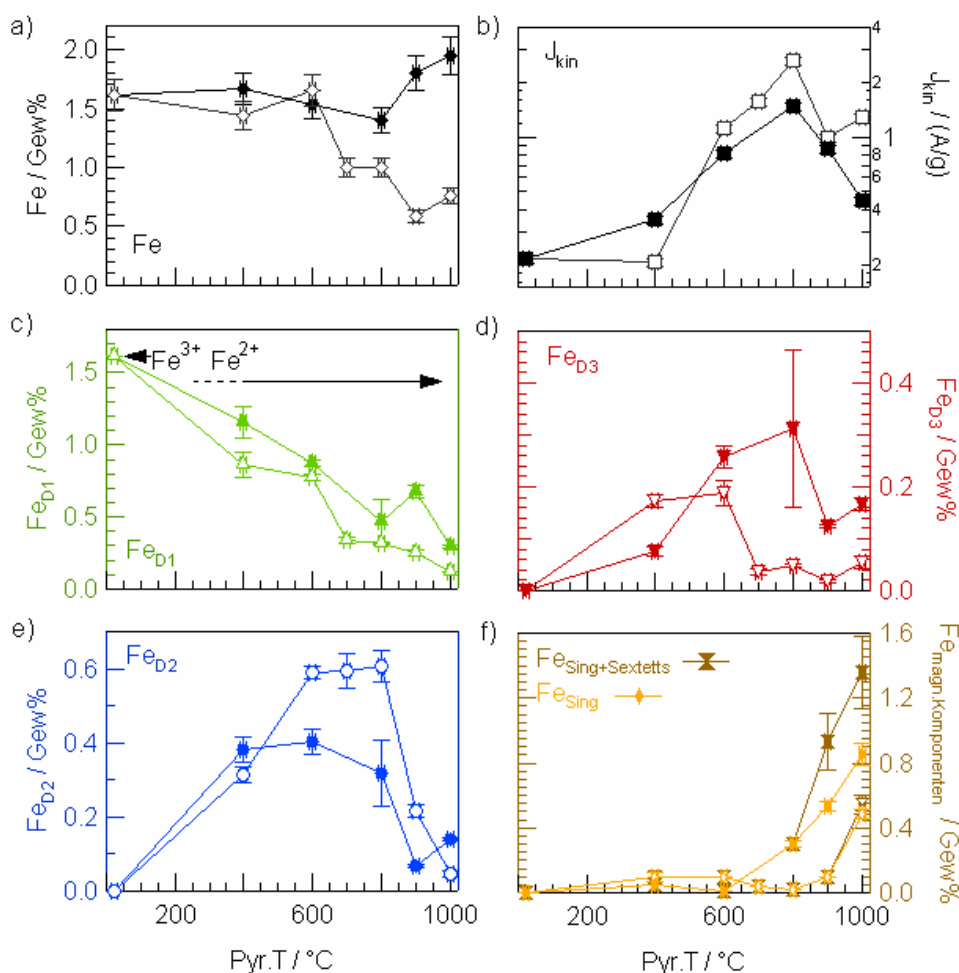


Abbildung 5-26: Eisenanteile, gebunden in den jeweiligen Mößbauerstrukturen der geätzten (offene Symbole) und ungeätzten (gefüllte Symbole) Imprägnierungskatalysatoren als Funktion der Pyrolysetemperatur (c: Fe_{D1} , d: Fe_{D3} , e: Fe_{D2} und f: $Fe_{magn. Komponenten}$). Mit angegeben sind außerdem der Gesamteisengehalt der jeweiligen Proben (a) und die kinetische Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff (b).

Für die dem Doublet D3 ($\delta_{\text{iso}} = 0.41 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 1.70 \text{ mm/s}$) zugeordnete Modifikation ist kein einheitlicher Trend mit zunehmender Pyrolysetemperatur erkennbar. Der Anteil des Eisens gebunden in solchen FeN_4 -Zentren, ist für die geätzten Proben jeweils geringer als für die ungeätzten. Der pyrolysetemperaturabhängige Verlauf des dem Singlet ($\delta_{\text{iso}} = -0.12 \text{ mm/s}$) zugeordneten Eisengehalts zeigt jeweils einen deutlichen Anstieg dieser Mößbauerstruktur, wobei dieser für die geätzten Proben zu höheren Pyrolysetemperaturen verschoben ist. Dieser Zusammenhang wird noch deutlicher, wenn die Sextettbeiträge mitberücksichtigt werden. Bei einer 1000°C -Pyrolyse liegen für die Proben *HT1000ohne* bzw. *HT1000HCl* schließlich 70 % bzw. 54 % des Gesamteisengehalts in magnetischen Strukturen vor. Trotz des für die Probe *HT1000HCl* durchgeführten Ätzschrittes konnte dieser Anteil nicht herausgelöst werden. Daher ist das Eisen wahrscheinlich vollständig vom Kohlenstoff umhüllt. Bereits die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen (S. 71ff) und der EPR-Ergebnisse deuteten auf ein solches Einkapselung des Eisens hin.

Da die Eisenanteile, die die Mößbauerstrukturen D1, D3 und das Singlet bilden, jeweils für die geätzten Proben niedriger sind als für die ungeätzten, scheinen diese Strukturen zumindest teilweise säurelöslich zu sein. Für das superparamagnetische Eisen ist eine Säurelöslichkeit erwartet worden. Bei den beiden FeN_4 -Modifikationen wäre eine generelle Säureinstabilität oder das Herauslösen von verzerrten und dadurch instabilen Zentren denkbar. Aufgrund der XPS-Ergebnisse ist bezüglich der dem D1-Doublet zugeordneten FeN_4 -Konfiguration auch vorstellbar, dass durch den Säurekontakt die ursprünglich mesomere Umgebung des Eisens verzerrt wird und das Zentrum damit in eines der beiden anderen Doublets übergeht. Da der Eisengehalt gebunden in der dem D2-Doublet zugeordneten FeN_4 -Modifikation für die geätzten Proben höher liegt als für die ungeätzten, wirkt eine durch den Säurekontakt hervorgerufene Modulation ausgehend von D1 zu D2 am wahrscheinlichsten.

Die Arbeitsgruppe um Dodelet publizierte bereits 2002, dass mindestens zwei unterschiedliche FeN_x -Zentren im Katalysatormaterial vorhanden sind. Der dort als FeN_4 -Zentrum diskutierten Struktur weisen sie eine geringe thermische Stabilität ($T < 900^\circ\text{C}$) zu. Außerdem sollen Aktivität und Langzeitstabilität geringer und Wasserstoffperoxidbildung größer sein als bei der zweiten, von den Autoren diskutierten FeN_{2+2} -Modifikation, die als Hochtemperaturzentrum ($T \geq 900^\circ\text{C}$) angesehen wird. Im Gegensatz zu den „üblichen“ FeN_4 -Zentren, die als in die Graphenebene eingebettet betrachtet werden, soll das Eisen dort jeweils über zwei Stickstoffatome zu zwei benachbarten Graphenebenen gebunden sein (vgl. Abbildung 3-9) (172,187). Die thermische Zersetzung der hier diskutierten drei FeN_4 -Strukturen beginnt jeweils spätestens ab 800°C . Da keine der hier diskutierten FeN_4 -Zentren eine ausge-

sprochene Hochtemperaturstabilität aufweist, entspricht offensichtlich keine der Modifikationen dem von der Dodelet-Gruppe beschriebenen Zentrum.

Mit Blick auf die Literatur finden sich lediglich in der Publikation von Blomquist und Koautoren eine systematische Untersuchung der mittels Mößbauerspektroskopie identifizierten Eisenstrukturen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. In der Arbeit wurden vergleichend die Pyrolyse des ungeträgerten und des kohlenstoffgeträgerten FeTPPCI untersucht. Auch dort zeigte sich eine deutliche Abnahme der hier als D1 (dort Site 1) bezeichneten Modifikation (siehe Abbildung 5-26), und ein ähnlicher temperaturabhängiger Verlauf für das zweite Doublet, wobei die Autoren bereits oberhalb 650 °C eine Abnahme des relativen Anteils der dieser Modifikation zugeordneten Fläche im Mößbauerspektrum verzeichneten. Die Summe dieser beiden FeN₄-Zentren nimmt bei Blomquist kontinuierlich mit steigender Pyrolysetemperatur ab. Außerdem wird in der Publikation von einem „Synergieeffekt“ zwischen der Site1-Struktur und einer Eisencarbidmodifikation berichtet, da parallel zur Abnahme des Doublets1 (Site1) der Anteil an Eisencarbid (dort als Sextett im Mößbauerspektrum) steigt und auch die katalytische Aktivität zur Reduktion von Sauerstoff zunimmt. Die tatsächliche Rolle des Carbids blieb jedoch unklar. Eine bessere mechanische Stabilisierung, eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit oder eine Zersetzung des gebildeten Wasserstoffperoxids wurden als Ursachen für die erzielte Aktivitätssteigerung in Betracht gezogen (23).

Für den von Blomquist postulierten Synergieeffekt kann anhand der eigenen Daten keine Bestätigung gefunden werden.

Jedoch zeigt sich, wie auch bei Blomquist, für die Summe der Eisenanteile gebunden in den Doublets D1 und D2 zugeordneten Modifikationen, (Fe_{D1+D2}) eine Abnahme des Eisengehalts mit zunehmender Pyrolysetemperatur (vergleiche Abbildung 6 in Lit. 23). Dies ist in Abbildung 5-27a dargestellt.

Die Summe der den Mößbauerdoublets D1 und D2 zugeordneten Eisengehalte weist einen sehr ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur auf wie der Anteil an Stickstoff in den Proben, der über Verbrennungsanalyse bestimmt worden war. Wird zudem noch das dem D3-Doublet zugeordnete FeN_x-Zentrum mitberücksichtigt, zeigt sich eine frappierende Übereinstimmung der temperaturabhängigen Verläufe für die Summe aus (Fe_{D1}+Fe_{D2}+Fe_{D3}) und dem Stickstoffgehalt, siehe Abbildung 5-27b. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass die Umbildung der Ausgangsmodifikation (in D1) zu den anderen FeN₄-Zentren (D2, D3) zeitlich vor jeglicher Zersetzung, und damit vor einer Stickstoffabgabe erfolgt. Erst anschließend findet in den FeN₄-Modifikationen ein Aufbrechen der Eisen-

Stickstoff-Bindungen statt, was eine Zersetzung der Zentren und die Bildung der magnetischen Komponenten zur Folge hat. Aus den Mößbauerdaten kann über den Anteil des in den FeN_4 -Zentren gebundenen Eisens der Anteil an Stickstoff berechnet werden, der diesen Strukturen zugeordnet ist. Wie zu erwarten, sind die berechneten Werte jeweils kleiner als die Gesamtstickstoffgehalte in der jeweiligen Probe. Die Differenz gibt daher den Anteil an Stickstoffheteroatomen wieder, die in graphitischer oder oxidischer Bindung vorliegen müssten. Diese Anteile sind in Abbildung 5-27b für die geätzten Proben jeweils mit grünen Pfeilen gekennzeichnet.

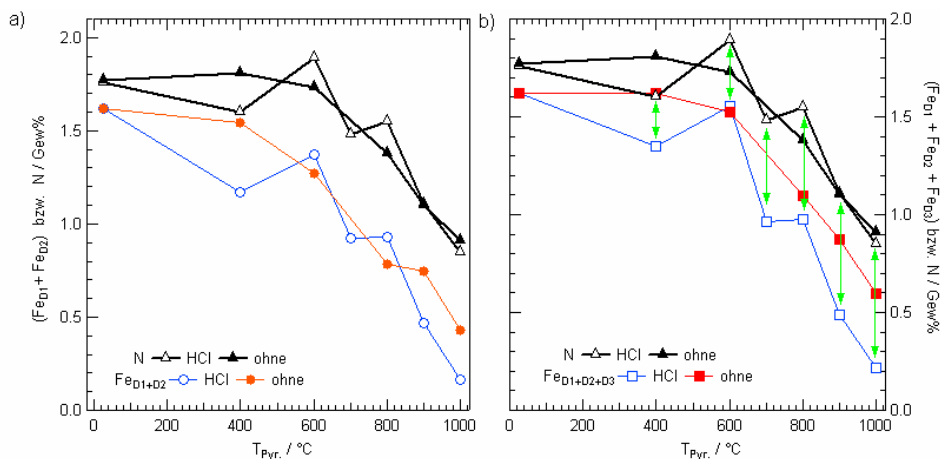


Abbildung 5-27: a) Darstellung des in D1 und D2 (geätzt: ○, ungeätzt: ●) bzw. b) des in den drei Doublets (D1+D2+D3) (geätzt: □, ungeätzt: ■) gebundenen Eisengehalts als Funktion der Pyrolysetemperatur. Mit eingezeichnet ist in beiden Graphen der über die Verbrennungsanalyse bestimmte Gesamtstickstoffgehalt der Katalysatoren (geätzt: Δ, ungeätzt: ▲) (vgl. Lit. 122). Die grünen Pfeile (↕) im Abbildungsteil b) deuten den Anteil der Stickstoffheteroatomkonzentration in den jeweils geätzten Imprägnierungskatalysatoren an (s.u.).

Werden für die Katalysatoren jeweils die relativen Anteile des Stickstoffs in FeN_4 -Strukturen bzw. in Heteroatomen gebunden berechnet, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den entsprechenden XPS-Daten. In Abbildung 5-28 sind die für die einzelnen Proben ermittelten relativen Anteile an Stickstoffbindungen in der Chelatstruktur (vergleiche N_{MeN}) bzw. als Heteroatome in der Kohlenstoffmatrix (vergleiche N_{R}) dargestellt.

Die hervorragende Übereinstimmung bestätigt nach Ansicht der Autorin, dass es sich beim Doublet 3 tatsächlich um eine FeN_4 -Modifikation (im Low-Spin-Zustand) handelt. Außerdem geht aus der Abbildung hervor, dass wirklich alle unter N_{MeN} zusammengefassten Stickstoffanteile in FeN_4 -Zentren gebunden sind.

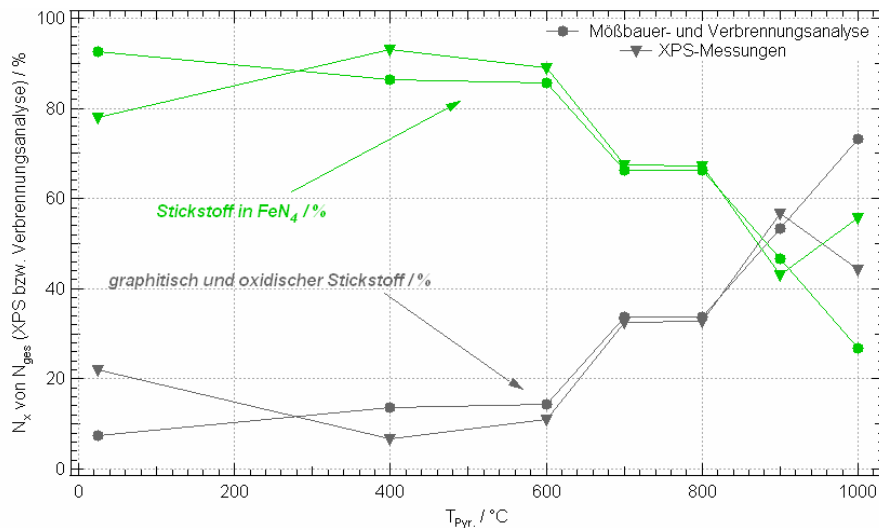


Abbildung 5-28: Relative Anteile an Stickstoff (bezogen auf die Stickstoffgesamtmenge) gebunden in einer der FeN₄-Chelatstrukturen (**Stickstoff in FeN₄**) bzw. als Heteroatome in der Kohlenstoffmatrix (**oxidisch und graphitisch**) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für geätzte Katalysatoren. Die Werte wurden aus Mößbauermessungen kombiniert mit Elementanalyse (N_{FeN}: ●, N_{N-C}: ●) bzw. aus den XPS-Daten (N_{FeN}: ▼, N_{N-C}: ▼) ermittelt.

Bei den XPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergie der Rumpfelektronen der den mesomeren Strukturen zugeordneten Stickstoffe mit der kinetischen Stromdichte korreliert (vergleiche Abbildung 5-16). Kennzeichen einer mesomeren Struktur ist die gleichwertige Bindung aller umgebenden Stickstoffe zum Eisen. Daher sollte der relative Anteil des Stickstoffs dieser mesomeren Metall-Stickstoff-Bindung mit dem relativen Anteil einer der FeN₄-Zentren korrelieren, da andernfalls für keines der Doublets eine mesomere Koordination vorliegen würde. Aus Abbildung 5-29 geht hervor, dass der Anteil an Eisen, gebunden in der dem D1-Doublet zugeordneten FeN₄-Modifikation, linear zum Anteil dieses mesomeren Peaks steigt.

Diese Graphik und Abbildung 5-16, beide zusammen betrachtet verdeutlichen, dass wahrscheinlich eine mesomere Umgebung und geringe Bindungsabstände zwischen dem Eisenzentrum und den umgebenden Stickstoffatomen (im Vergleich zum Ausgangsporphyrin) die Sauerstoffreduktion begünstigen, da ja bereits mit Abbildung 5-16 gezeigt wurde, dass die energetische Lage dieses mesomeren FeN₄-Anteils mit der erzielten kinetischen Stromdichte korreliert. Diese Erkenntnisse waren bisher für auf pyrolysierte N₄-Chelatstrukturen basierende Katalysatoren nicht bekannt.

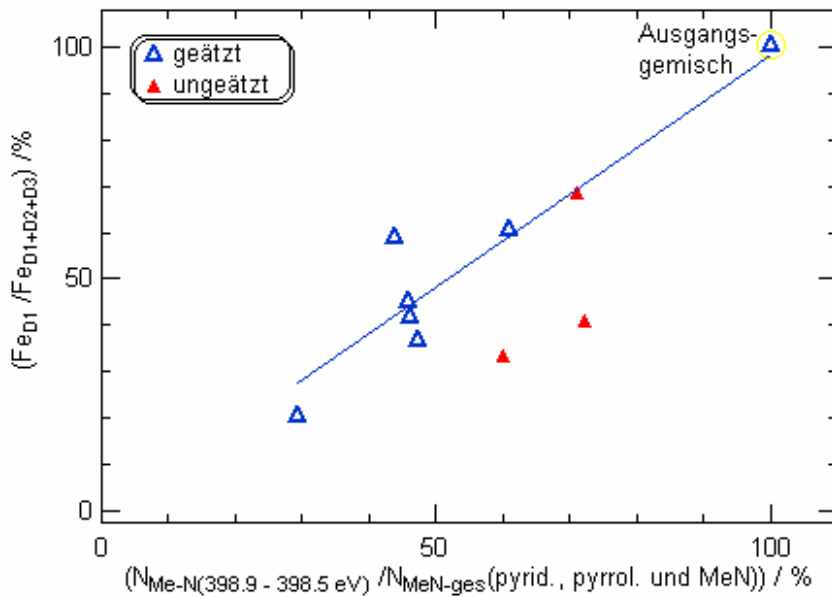


Abbildung 5-29: Eisenanteil gebunden in der D1 zugeordneten Modifikation bezogen auf Eisen gebunden in den drei FeN₄-Zentren (aus den Mößbauerdaten) als Funktion des relativen Anteils des in mesomeren Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{Metall}) vorliegenden Stickstoffanteils bezogen auf den in der Summe aller FeN₄-Konfigurationen (N_{MeN}, aus den XPS-Daten) gebundenen Stickstoffanteil für die geätzten (Δ) und ungeätzten (▲) Imprägnierungskatalysatoren.

Auch die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung dieser Modifikation bestätigen die Zuordnung des FeN₄-Zentrums (mit den Mößbauerparametern des Doublets D1) zu den mesomer gebundenen Stickstoffen.

Die s-Elektronendichte am Kernort des Eisens spiegelt sich direkt in der Isomerieverschiebung der Eisenmodifikationen wider. Wenn die Elektronendichte am Kernort bedingt durch die Pyrolyse steigt, wie es die XPS-Ergebnisse nahe legen, sollte auch die Isomerieverschiebung zunehmen. Tatsächlich kann für das der mesomeren FeN₄-Struktur zugeordnete Doublet D1 eine Zunahme der Isomerieverschiebung mit steigender Pyrolysetemperatur beobachtet werden. Diese Verschiebung könnte theoretisch durch eine verminderte 4s-Elektronendichte wie auch durch eine ansteigende 3d-Elektronendichte erklärt werden. Die XPS-Ergebnisse legen die Zunahme der 3d-Elektronendichte nahe. Damit steigt die Wechselwirkung des Zentrums mit den mesomer umgebenden Stickstoffatomen und den π-Elektronen der Kohlenstoffmatrix. Auch die Zunahme der Quadrupolaufspaltung der Katalysatoren spiegelt die geänderte Elektronik wider. Für das diesem Zentrum zugeordnete zweiwertige Eisen im Low-Spin-Zustand resultiert eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung aus einem geringeren elektrischen Feldgradienten (69).

Die engere Einbindung mit der gestiegenen 3d-Elektronendichte am (aktiven) Eisen könnte erklären, warum trotz deutlicher Abnahme der Eisenkonzentration gebunden in dieser Struktur mit zunehmender Pyrolysetemperatur eine Zunahme der Elektronentransferrate, ausgedrückt in der gestiegenen kinetischen Stromdichte, zu verzeichnen ist. Tatsächlich wurde für unpyrolysierte Makrozyklen ein solcher Effekt beobachtet: mit zunehmender Elektronendichte am Metallzentrum steigt die katalytische Aktivität (177).

Welche Faktoren begünstigen außerdem eine direkte Sauerstoffreduktion?

Wiesener erklärte, dass die verbesserte Sauerstoffreduktion auf eine zunehmende Leitfähigkeit zurückzuführen ist, wobei diese durch einen Einbau von Heteroatomen gesteigert werden kann (206). Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass eine Hochtemperaturbehandlung von Kohlenstoffen zu einer Umlagerung der Struktur und damit zu einer verbesserten Leitfähigkeit führt (102). Denkbar wäre, dass durch die Pyrolyse bei höheren Temperaturen auch ähnliche Umstrukturierungseffekte in der sich ausbildenden Kohlenstoffmatrix auftreten. Aus Abbildung 5-27b geht hervor, dass mit der Zersetzung der FeN_4 -Zentren auch ein deutlicher Anteil des Stickstoffs als oxidische und graphitische Heteroatome in der Kohlenstoffmatrix verbleibt. In der Abbildung sind jeweils die Gewichtsprozent an Eisen in FeN_4 -Zentren bzw. am Gesamtstickstoff dargestellt (s.o.). Da das Atomgewichtverhältnis Fe/N gleich vier ist und damit genau dem reziproken Wert des Atomverhältnisses in der FeN_4 -Struktur ($\text{Fe/N} = 1/4$) entspricht, kann über direkte Subtraktion der in die Kohlenstoffmatrix eingebaute Stickstoffgehalt berechnet werden. In Abbildung 5-27b ist die Subtraktion für die geätzten Proben mit grünen Pfeilen visualisiert. Wird nun dieser in die Kohlenstoffmatrix eingebaute Stickstoffheteroatomgehalt als Funktion der Pyrolysetemperatur betrachtet, zeigt sich für die ungeätzten ein linearer Trend und für die geätzten ab 600°C eine deutliche Zunahme (Abbildung 5-30a). Da parallel zum Anstieg des Stickstoffgehalts auch die kinetische Stromdichte zunimmt und zwar ebenfalls stärker für die geätzten Proben als für die ungeätzten, erscheint eine Korrelation zum kinetischen Strom möglich (Abbildung 5-30b). Tatsächlich steigt der Strom mit zunehmendem Stickstoffheteroatomgehalt.

Denkbar wären zwei Ursachen, die eine solche Korrelation begründen könnten:

- ❖ Ähnlich, wie es zuerst von Wiesener und Koautoren berichtet wurde, werden während der Pyrolyse C-N-Modifikationen als katalytische Zentren für die Sauerstoffreduktion generiert (206,207).
- ❖ Durch den Stickstoffeinbau werden die elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffstruktur hinsichtlich einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit oder der elektronischen Ankopplung der FeN_4 -Zentren geändert (102,179).

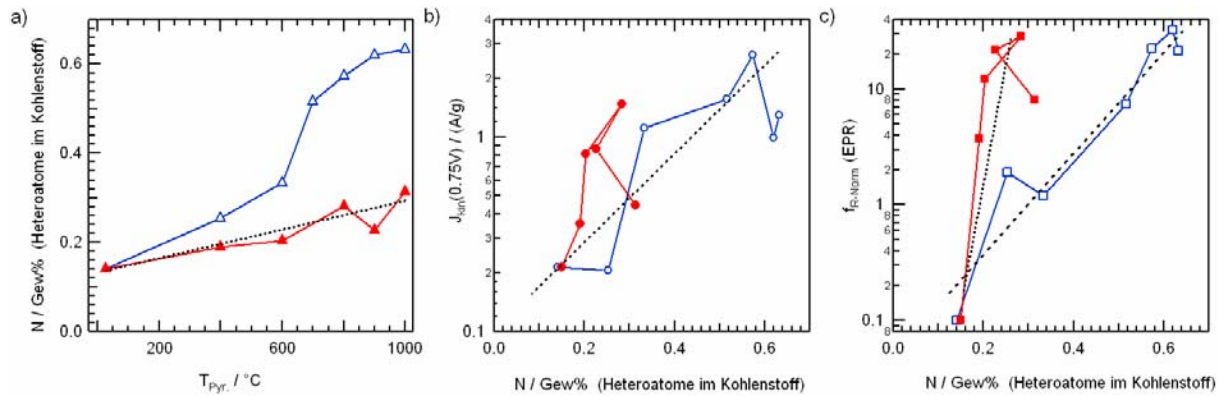


Abbildung 5-30: (a) Gehalt der in die Kohlenstoffmatrix eingebauten oxidischen und graphitischen Stickstoffheteroatome (N_R) (geätzt: Δ , ungeätzt: $\blacktriangle$) als Funktion der Pyrolysetemperatur. In (b) sind die kinetische Stromdichte (geätzt: $\circ$ ungeätzt: $\bullet$) und in (c) der aus den EPR-Daten bestimmte Rauschnormierungsfaktor f_{R-Norm} (geätzt: $\square$ ungeätzt: $\blacksquare$) jeweils als Funktion des in die Kohlenstoffmatrix eingebauten Stickstoffheteroatomgehalts N_R aufgetragen.

Bei der Diskussion möglicher katalytisch aktiver Zentren wurde bereits diskutiert (Kapitel 3.3, ab S. 20), dass an solchen Stickstoffheteroatomen lediglich ein Zwei-Elektronentransferprozess möglich ist (175). Auch wenn nur der Strom für die indirekte Sauerstoffreduktion und der den graphitischen Stickstoffatomen zugeordnete Stickstoffgehalt berücksichtigt werden, ist keine Korrelation erkennbar. Aus den eigenen Daten kann daher eine Aktivität zur indirekten Sauerstoffreduktion, wie sie von Sidik und Koautoren berichtet wird, nicht bestätigt werden.

Mit Blick auf die zweite Möglichkeit zeigen andere Veröffentlichungen, dass die elektrische Leitfähigkeit des pyrolysierten Materials mit steigender Temperatur zunimmt (80,117,175). Außerdem wurde diskutiert, dass durch Oberflächendefekte in der Kohlenstoffstruktur (wie z.B. Stickstoffatome, Leerstellen oder Oberflächengruppen) die Sauerstoffreduktion in pyrolysierten N_4 -Chelatstrukturen verbessert werden kann (91,183,206). Auf Grundlage der diskutierten Literatur könnte die elektrische Leitfähigkeit neben der temperaturbedingten Polymerisierung des Porphyrins auch durch einen Einbau von Stickstoffheteroatomen in die Kohlenstoffmatrix verbessert werden. Dies würde auch erklären, warum die Leitfähigkeit in den geätzten Proben mit einem höheren Anteil an Stickstoffheteroatomen größer ist als in den ungeätzten (vgl. Abbildung 5-24). In die Graphenebenen eingebaute Stickstoffheteroatome sollten aufgrund der Elektronenkonfiguration des Stickstoffs als Elektronendonatoren wirken, sodass neben der Leitfähigkeitsverbesserung auch ein gesteigerter Elektronentransfer zum aktiven Zentrum denkbar wäre.

Es sollen nun die Ergebnisse aus den Temperaturabhängigkeitsreihen zusammenfassend diskutiert werden. Die unterschiedlichen die kinetische Stromdichte günstig beeinflussenden Parameter werden, bezogen auf das Gesamtbild, erörtert und es wird eine erste Abschätzung der Signifikanz dieser Parameter für eine Stromdichtesteigerung getroffen.

5.5 Zusammenfassung

In guter Übereinstimmung mit Literaturdaten wurde gezeigt, dass ab etwa 350 °C die Zersetzung und damit auch die Karbonisierung des kohlenstoffgeträgerten FeTMPP-Chlorids einsetzen. Eine Änderung des Oxidations- und Spinzustandes am Eisen wird durch die Abgabe des axialen Chlorliganden bewirkt. Etwa 50 % dieser Bindungen zum Liganden werden bereits während der ersten Zersetzungsstufe (350 °C) thermisch induziert aufgebrochen. Bis etwa 800 °C werden schließlich alle Metall-Chlor-Bindungen gelöst.

Die präparierten Materialien erreichen, unabhängig von der Durchführung eines Ätzschritts, eine maximale katalytische Aktivität bei 800 °C. Das geätzte Material weist eine etwas bessere Aktivität als das ungeätzte auf.

Die Ergebnisse der Elementanalyse zeigten, dass unabhängig von der Durchführung eines Ätzschritts die Katalysatoren für die jeweiligen Temperaturen nahezu identische Stickstoffanteile enthalten. Erst oberhalb 600 °C wird Stickstoff durch die Pyrolyse aus den Proben entfernt. Die über Mößbauerspektroskopie gewonnenen Ergebnisse weisen auf eine unter Temperatureinfluss eintretende Umformung der ursprünglichen FeN₄-Struktur des FeTMPPCl zu anderen FeN₄-Zentren hin. Eine solche Zentrenmodulation wird wahrscheinlich durch eine pyrolysebedingte Verzerrung und eine damit verbundene, nicht gleichwertige Koordination der Stickstoffatome an das Eisen verursacht. Erst bei Temperaturen > 600 °C beginnt die Zersetzung der FeN₄-Zentren, wahrscheinlich ausgehend von dem Verlust an Stickstoffatomen. Es wurde diskutiert, dass die Zersetzung der FeN₄-Modifikationen wahrscheinlich durch ein Aufbrechen der Eisen-Stickstoff-Bindungen induziert wird. Diese Überlegung wurde von dem Ergebnis abgeleitet, dass beide Messreihen identische pyrolysetemperaturabhängige Verläufe der Stickstoffgehalte aufweisen. Dies zeigt, dass ausschließlich während der Pyrolyse und nicht in einem eventuell folgenden Ätzschritt Stickstoff aus dem System entfernt wird. Es ist denkbar, dass während des Ätzschritts nur solche Anteile an in FeN₄-Modifikationen gebundenen Eisenzentren herausgelöst werden, die bereits sterisch verzerrt oder als FeN_x (x < 4) aus dem Pyrolyseschritt hervorgehen. Auch für eventuell

gebildete FeN_x -Konfigurationen wird während eines Ätzschritts lediglich das Eisen herausgelöst, während die Stickstoffatome in der Kohlenstoffmatrix verbleiben.

In Übereinstimmung mit der Literatur ist ersichtlich, dass sich eine Vergrößerung der BET-Oberfläche günstig auf die Sauerstoffreduktion auswirkt.

Strukturelle Untersuchungen mittels X-Band EPR-Spektroskopie offenbaren eine Abnahme des Fe^{3+} -High-Spin-Anteils mit steigender Pyrolysetemperatur. Über das Signal/Rausch-Verhältnis ist eine quantitative Abschätzung des Anteils an dreiwertigem Eisen im High-Spin-Zustand möglich. Demnach führt bereits eine 300°C-Pyrolyse zu einer drastischen Abnahme, bei 400 °C sind weniger als 10 % des Eisens im Fe^{3+} -High-Spin-Zustand vorhanden.

Es wurde demonstriert, dass der hier erstmals definierte Rauschnormierungsfaktor $f_{\text{R-Norm}}$ indirekt zur Abschätzung der Leitfähigkeit der Katalysatoren herangezogen werden kann. In einem Vergleich mit der Literatur ergab sich eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Rauschnormierungsfaktors und dem reziproken Wert des Widerstandes. Der kinetische Strom zur Reduktion von Sauerstoff steigt mit zunehmender Leitfähigkeit.

Neben dem in den FeN_4 -Strukturen gebundenen Stickstoff findet sich außerdem ein mit zunehmender Pyrolysetemperatur steigender Anteil an Stickstoffheteroatomen, die in die Kohlenstoffmatrix eingebaut werden. Dieses Ergebnis kann von den Resultaten der Mößbauerspektroskopie, kombiniert mit NAA und Verbrennungsanalyse, wie auch aus den XPS-Messungen abgeleitet werden.

Der Anteil an Stickstoffheteroatomen korreliert für beide Messreihen mit dem Rauschnormierungsfaktor $f_{\text{R-Norm}}$, wobei der Anstieg jeweils unterschiedlich ist. Aufgrund der unterschiedlichen Steigungsfaktoren hängt der Einbau von Stickstoffheteroatomen wahrscheinlich nur zu einem geringen Teil mit der elektrischen Leitfähigkeit zusammen. Denkbar ist jedoch, dass durch die Stickstoffheteroatome eine stärkere Rückbindung der Zentren in die Kohlenstoffmatrix und damit eine höhere Elektronentransferrate möglich ist. Dies könnte erklären, warum die geätzten Proben, die mehr Stickstoffheteroatome aufweisen, eine höhere katalytische Aktivität besitzen.

Ein anderes Erklärungsmodell geht von den Bindungsabständen zwischen dem Eisen und den umgebenden Stickstoffen aus, die über die XPS-Messungen indirekt abgeschätzt werden konnten. Die dort registrierte Zunahme der N1s-Bindungsenergie für mesomer an Eisen koordinierte Stickstoffe korreliert mit der kinetischen Stromdichte. In Kombination mit den Mößbaueruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass offensichtlich das planar gebundene, zweiwertige Low-Spin- FeN_4 -Zentrum, dem das D1-Doublet zugeordnet ist, diesem mesomeren Bindungsanteil entspricht.

Offensichtlich kompensiert die Zunahme der Bindungsenergie eine Abnahme des Eisenanteils, gebunden in diesen mesomeren FeN_4 -Zentren. Durch die stärkere Bindung zu den Stickstoffatomen wird eine bessere Rückbindung des Eisens in die Kohlenstoffmatrix erreicht. Für unpyrolysierte Makrozyklen konnte über elektrochemische Messungen gezeigt werden, dass eine verbesserte Rückbindung höhere Elektronentransferraten ermöglicht (177,197). Offensichtlich trifft dieser Zusammenhang auch auf pyrolysierte Makrozyklen zu.

Da bereits über die Bindungsabstände (XPS) eine höhere katalytische Aktivität der geätzten im Vergleich zu den ungeätzten Katalysatoren erklärt werden kann, scheint eine Zunahme der Stickstoffheteroatomkonzentration nur indirekt höhere Stromdichten zu ermöglichen. Dies könnte der Fall sein, wenn z.B. durch Stickstoffheteroatome eine engere Einbindung der aktiven FeN_4 -Zentren begünstigt wird.

Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass eventuell nur dann an FeN_4 -Zentren eine Sauerstoffreduktion möglich ist, wenn es sich um eine mesomere Koordination der Stickstoffe an das Eisenzentrum handelt. Außerdem führt eine engere Einbindung der mesomeren Struktur zu einer Aktivitätssteigerung: sowohl die Stärke der Rückbindung in den aktiven FeN_4 -Zentren als auch die katalytische Aktivität erreichen für eine Pyrolysetemperatur von 800 °C ihr Maximum.

6 Ergebnisse und Diskussion zur Struktur der über die Porphyrin-Oxalat-Methode hergestellten Katalysatoren

Im Folgenden soll als erstes der Pyrolyseprozess der Porphyrin-Oxalat-Methode (POM) zur Herstellung von Katalysatoren mit und ohne Schwefelzugabe untersucht werden. Es wird erläutert, wie sich die Schwefelzugabe auf die Struktur des fertigen Katalysators und dessen Fähigkeit Sauerstoff zu reduzieren auswirkt (Kapitel 6.1). In den folgenden Teilkapiteln (6.2, 6.3) werden verschiedene Methoden der Weiterbehandlung des Fe/Fe/S-Katalysators und der Einfluss dieser auf die Struktur und auf die katalytischen Eigenschaften erörtert.

6.1 Vergleichende Untersuchung der Katalysatoren mit und ohne Schwefelzugabe zum Porphyrin-Oxalat-Gemisch

6.1.1 Analyse der Pyrolyseschritte mittels thermogravimetrischer Untersuchungen gekoppelt mit Massenspektroskopie (TG-MS) sowie mit Hochtemperatur-XRD

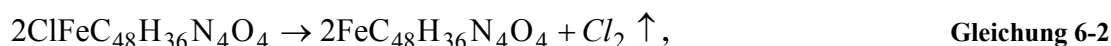
In Abbildung 6-1, S. 121 sind die thermogravimetrischen Messungen (TG), gekoppelt mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Massenspektroskopie (MS), am schwefelfreien und -haltigen Ausgangsgemisch dargestellt. Wie im experimentellen Teil beschrieben, wurden die Messungen jeweils in Inertgasatmosphäre (He) mit einer Heizrate von 7.5 K/min durchgeführt. Es soll zuerst die Messung der schwefelfreien Ausgangsmischung (AM) diskutiert werden.

Beginnend mit der 1. Zersetzungsstufe (ZST) bei etwa 140 °C wird das Kristallwasser des Eisenoxalat-Dihydrats abgegeben (Signale $m/q = 16$, $m/q = 18$), dem rechnerisch 16.7 % der Ausgangsmischung entsprechen. Bereits vor der 2. ZST, ab etwa 260 °C, steigen die Signale $m/q = 35$ und $m/q = 37$ an, das Maximum liegt bei 350 °C. Das Intensitätsverhältnis beider Signale entspricht etwa dem Isotopenverhältnis des Chlors, sodass diese Massefragmente Chlor zugewiesen werden können. Offensichtlich erfolgt hier die Abgabe des axialen Chlorliganden der FeTMPPCl-Moleküle (0.7 %). Die Summe aus Kristallwasser- und Chlorabgabe entspricht dem Gesamtmasseverlust der 1. ZST.

thermisch bedingte Kristallwasserabgabe des Eisenoxalat-Dihydrats:



Abgabe des axialen Chlorliganden des FeTMPPCl:



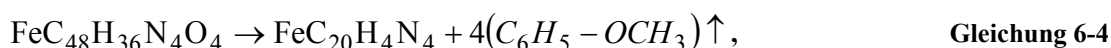
Damit erfolgt die Abgabe des Chlors bei Oxalatzugabe zum Porphyrin anscheinend bereits bei niedrigeren Temperaturen als es für die Pyrolyse des reinen FeTMPPCl der Fall ist (vergleiche Kapitel 5.2.2). Dort kam es bis 380 °C nur zu einer partiellen Abgabe des Chloriganden, die erst bei 800 °C vollständig abgeschlossen war.

Die 2. ZST der schwefelfreien Ausgangsmischung beginnt bei etwa 360 °C und hat ihr Maximum bei 435 °C. Parallel zur Zersetzung wurden im Massenspektrometer die Signale $m/q = 12, 15, 16, 27, 28, 44$ bzw. 91 registriert. Diese kennzeichnen die Abgabe der äußeren Substituenten, der Methoxyphenylgruppen ($C_6H_5-OCH_3$, 8.7 %) des Porphyrins (siehe Abbildung 5-2, Gl. 6-4)) und der Freisetzung von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ($CO_2 + CO$, 33.3 %). Die beiden zuletzt genannten Komponenten resultieren aus der thermischen Zersetzung des Oxalats zu Wüstit (FeO) entsprechend der Gleichung 6-3 (90):

Thermische Zersetzung des Eisenoxalats zu Wüstit:



Abgabe der Porphyrinsubstituenten:



Bei vollständiger Umsetzung beider Zersetzungsreaktionen sollte in Abbildung 6-1c der zweiten Zersetzungsstufe ein Masseverlust von 42 % zuzuordnen sein. Mit Blick auf die TG-MS-Ergebnisse zeigt sich nur ein Verlust von etwa 35 %. Dass der tatsächliche Verlust geringer ist, als der berechnete, kann wahrscheinlich auf eine nur partielle Abgabe der Methoxyphenylgruppen zurückgeführt werden. Für das reine FeTMPPCl (siehe Kapitel 5.2.2) wurde eine Abgabe von 50 % in der 1. ZST registriert. Eine nur partielle Zersetzung des Oxalats zu $Fe_{1-x}O$ ($x > 1$) wird aufgrund der reduzierenden Bedingung während der Pyrolyse ausgeschlossen. Die 3. ZST der schwefelfreien Ausgangsmischung schließt sich direkt, beginnend bei 460 °C, mit einem Masseverlust von 15.2 % an. Im Massenspektrometer werden die Signale $m/q = 12, 14, 27, 28, 44$ und 76 gemessen. Hier treten eine partielle Zersetzung des Porphyrinzentrums (HCN), wahrscheinlich die weitere Abgabe von Phenylgruppen und die Reduktion des Wüstits zu elementarem Eisen bzw. in der Anwesenheit von Kohlenstoff zu Cementit auf.

Reduktion des Wüstits (aus der Oxalatzersetzung):



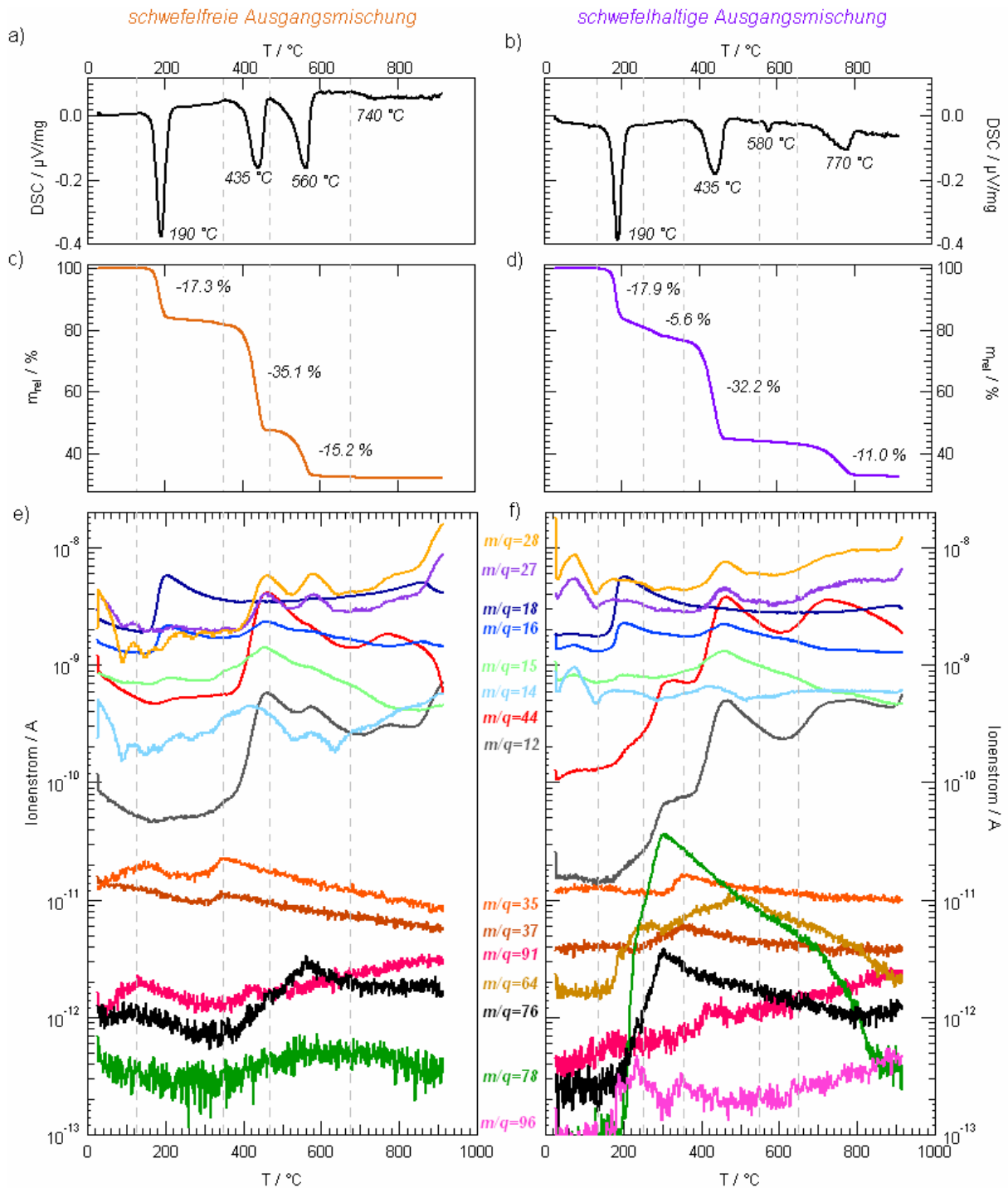


Abbildung 6-1: Thermogravimetrische Untersuchungen (TG), kombiniert mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Massenspektroskopie, der jeweils schwefelfreien (a, c, e) bzw. schwefelhaltigen (b, d, f) POM-Ausgangsmischungen ($\text{FeTMPPCl}+\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\pm\text{S}$) als Funktion der Pyrolysetemperatur (a, b: DSC-Messungen, c, d: Thermogravimetrische Kurven und e, f: Massensignale). Die Farbkodierung der im Massenspektrometer registrierten Masse/Ladungs-Signale (m/q) ist zwischen den Abbildungsteilen e und f angegeben.

Obwohl oberhalb von 600 $^{\circ}\text{C}$ mittels Thermogravimetrie (Abbildungsteil c) keine Massenänderung registriert wird, werden die Signale für $m/q = 27, 28, 14$ und $m/q = 44$ nochmals im

Massenspektrometer gemessen. Damit verbunden ist ein schwacher endothermer Peak in der DSC-Messung.

Der registrierte Gesamtmasseverlust während der thermogravimetrischen Messung entspricht etwa 68 %. Bei einer vollständigen Zersetzung des Eisenoxalat-Dihydrats (Gleichungen 6-1, 6-3, 6-5) und einer vollständigen Abgabe des Chlors (Gl. 6-2) und der Methoxyphenylsubstituenten (Gl. 6-4) vom Porphyrin würde sich für die untersuchte Ausgangsmischung rechnerisch ein Masseverlust von 67 % ergeben. Mindestens 1 % des Masseverlusts kann daher auf die Zersetzung der FeN_4 -Zentren zurückgeführt werden. Erfolgt die Zerstörung der FeN_4 -Zentren über eine vollständige Zersetzung, würden pro Zentrum wahrscheinlich vier HCN-Gruppen registriert. Daraus ergäbe sich eine pyrolysebedingte Zerstörung von mindestens 12.5 % der FeN_4 -Zentren. Wahrscheinlich verläuft diese Zersetzung jedoch nicht ideal. Auch kann aus den vorliegenden Daten nicht geklärt werden, ob die anderen Zersetzungsreaktionen jeweils vollständig ablaufen. Aus dieser Abschätzung kann daher nur festgehalten werden, dass mindestens 12.5 % der Zentren zerstört werden. Der tatsächliche Wert ist wahrscheinlich größer.

Die Pyrolyse der schwefelhaltigen Ausgangsmischung beginnt zunächst wie die der schwefelfreien mit der Abgabe des im Oxalat enthaltenen Kristallwassers in die Gasphase ab 130 °C (Gl. 6-1). Durch Zugabe des Schwefels entsprechen rechnerisch dem Kristallwasser in dieser Ausgangsmischung 15.9 %. Der tatsächliche, dieser Zersetzungsstufe zugeordnete Masseverlust ist größer und liegt bei etwa (17.9 % + 5.6 %). Daher überlagert offensichtlich noch ein weiterer thermischer Zersetzungsprozess die Kristallwasserabgabe. Im Massenspektrometer werden neben den Signalen des Kristallwassers ($m/q = 16$, $m/q = 18$) auch die Fragmente $m/q = 15$, 12, 44, 64, 76, 78 und $m/q = 96$ gemessen. Einem Teil dieser Signale ist eine Abgabe der Methoxyphenylgruppen (CH_3 : $m/q = 15$, C_6H_6 : $m/q = 76$, $m/q = 78$) zuzuordnen. Mit Blick auf Abbildung 6-1e und f fällt jedoch auf, dass das Signal $m/q = 78$ im Vergleich zum $m/q=76$ -Signal wesentlich intensiver ausfällt, als es bei der schwefelfreien Mischung der Fall ist. Dieses $m/q=78$ -Signal wird offensichtlich neben Benzol noch durch eine weitere Verbindung erzeugt. Vermutlich handelt es sich um eine schwefelhaltige, organische Komponente, da auch die Massen $m/q = 64$ und $m/q = 96$ im selben Temperaturbereich auf eine Schwefelfreisetzung als S_2 bzw. SO_2 und S_3 hinweisen.

Die Signale $m/q = 44$ und $m/q = 12$ sind typisch für CO_2 , wobei – mit Bezug auf die Intensität der Signale – es sich nur um geringe Mengen handelt. Trotzdem zeigt der Verlauf, dass partiell bereits bei diesen niedrigen Temperaturen die Zersetzung des Oxalats beginnt, wahr-

scheinlich bedingt durch die Schwefelzugabe. Auf die Freisetzung des axialen Chlorliganden des FeTMPP-Chlorids hat der Zusatz von Schwefel jedoch keinen Einfluss: auch hier erfolgt die Detektion im Massenspektrometer mit einem Maximum bei 350 °C, wie es auch für die schwefelfreie Mischung der Fall war. Während der 2. ZST werden die gleichen Komponenten im Massenspektrometer detektiert wie beim schwefelfreien Katalysator ($m/q = 12, 14, 15, 16, 27, 28, 44$ und $m/q = 91$), wobei geringere Stickstoffmengen ($m/q = 14, m/q = 28$) gemessen werden. Vielleicht werden die Zentren aufgrund der Schwefelzugabe stabilisiert oder es wird eine Zersetzung der Zentren durch den Schwefel behindert, z.B. weil dieser eine Graphitisierung inhibiert.

Zwischen 560 °C und 600 °C wird in der DSC-Messung in Abbildung 6-1b ein Peak registriert, dem jedoch kein Masseverlust und kein Massenspektrometersignal zugeordnet werden können. Daher handelt es sich wahrscheinlich um eine Phasenumwandlung, die auf Grundlage der bisherigen Daten nicht weiter spezifizierbar ist.

Erst ab etwa 620 °C, beginnt die dritte Zersetzungsstufe. Diese ist im Vergleich zum schwefelfreien Ansatz zu höheren Temperaturen verschoben. Zur 3. ZST gehören Intensitätszunahmen der Signale $m/q = 12, 27, 28$ und $m/q = 44$, die wieder der Freisetzung von CO₂ und einer partiellen Zerstörung der FeN₄-Zentren (HCN, $m/q = 27$ wird gemessen) zugeordnet werden.

Aufgrund der Überlagerung diverser Prozesse bei der Pyrolyse der schwefelhaltigen Ausgangsmischung soll von einer quantitativen Diskussion der TG-MS-Daten abgesehen werden.

In Abbildung 6-2 werden die Hochtemperatur-XRD- (HT-XRD-) Messungen am schwefelfreien Ansatzgemisch gezeigt. Die Temperaturen der dargestellten Diffraktogramme wurden anhand der mittels Thermogravimetrie bestimmten Zersetzungsstufen ausgewählt.

Das Diffraktogramm der Ausgangsmischung wird von den Beugungsreflexen des Eisenoxalat-Dihydrats dominiert, Reflexe vom Eisenporphyrin sind nicht sichtbar. Dies liegt an dem wesentlich höheren Anteil des Eisenoxalat-Dihydrats.

Bereits bei einer Temperatur von 140 °C wird das Kristallgefüge des Oxalats ungeordneter, erkennbar in aufgeweiteten Reflexen. Bis 180 °C kommt es dann zu einer deutlichen Änderung des Diffraktogramms mit dem Verschwinden der Reflexe bei 29.7°, bei etwa 34° und bei etwa 45°. Diese Änderung beruht auf der Abgabe des Oxalat-Kristallwassers und stimmt mit den Ergebnissen aus den thermogravimetrischen Untersuchungen überein, siehe Gl. 6-1. Das bei 180 °C gemessene Diffraktogramm entspricht dem des wasserfreien Eisenoxalats (101).

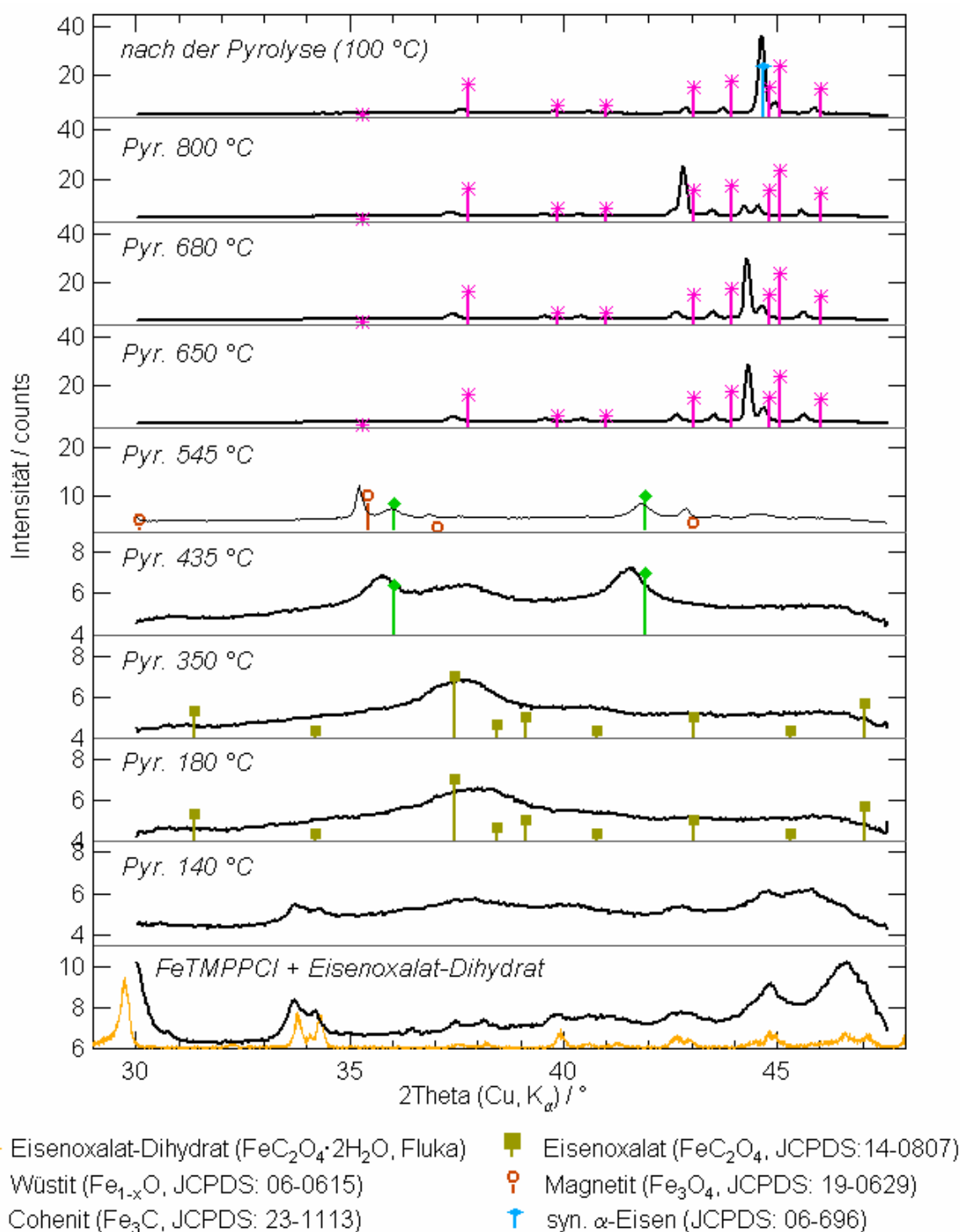


Abbildung 6-2: *in-situ*-HT-XRD-Messungen der (FeTMPPCl-FeC₂O₄·2H₂O)-Ausgangsmischung. Dargestellt sind für unterschiedliche Temperaturen während des Pyrolyseprozesses in Ar aufgenommene Diffraktogramme. Die 2 Θ -Werte sind auf die Energie der Cu-K α -Strahlung umgerechnet.

Bis 350 °C ist keine qualitative Änderung des registrierten Diffraktionsmusters zu registrieren, es kommt jedoch zu einer Intensitätsabnahme. Bei 435 °C sind breite Strukturen sichtbar, die Wüstit (FeO) zuzuordnen sind. Bei den TG-MS-Messungen wurde bereits erläutert, dass Wüstit das Festphasenprodukt aus der Zersetzung des Eisenoxalats ist (vergleiche

Gl. 6-3), aufgrund der sehr breiten Beugungslinien handelt es sich offensichtlich um eine ungeordnete Wüstitphase bestehend aus Nanoteilchen. Temperaturbedingt sind die Reflexe zu kleineren 2θ -Werten verschoben, die damit verbundene Gitteraufweitung beträgt etwa 0.02 Å bis 0.03 Å. Im 545°C-Diffraktogramm werden neben Wüstit auch kleine Mengen an Magnetit (Fe_3O_4) detektiert. Bei der Umwandlung von Wüstit in Magnetit findet – wie aus der Halbwertsbreite der Reflexe abzulesen ist – ein Korngrößenwachstum statt. Die Messung bei 650 °C unterscheidet sich schließlich deutlich: statt des Wüstits und den geringen Mengen Magnetits liegt jetzt Cementit vor. Dieses Ergebnis wird durch die TG-MS-Daten bestätigt: in dem genannten Temperaturbereich werden Wüstit und Magnetit reduziert, sodass elementares Eisen bzw. aufgrund des umgebenden Kohlenstoffs (aus der Karbonisierung des Porphyrins) Cementit gebildet wird (siehe Gl. 6-5). Die Änderung der Intensitätsverhältnisse derselben Reflexe zwischen 680 °C und 800 °C kennzeichnet eine Phasenumwandlung des Cementits, ein schwaches Signal bei der DSC-Messung deutete dies bereits an (siehe Abbildung 6-1a). Da während des Abkühlens erneut die zuvor vorhandene Cohenitstruktur auftritt, können die Reflexe im 800°C-Diffraktogramm wahrscheinlich einer Hochtemperaturcementitphase zugeordnet werden. Beim Abkühlen wird zusätzlich elementares Eisen gebildet, da Cementit als endotherme Verbindung bei Raumtemperatur normalerweise nicht stabil ist. Lediglich durch schnelles Abkühlen kann der Zerfall in elementares Eisen und Graphit verhindert werden (90). Da mittlere Abkühlgeschwindigkeiten vorlagen, werden Cohenit wie auch α -Eisen in den Röntgendiffraktogrammen der schwefelfreien Katalysatoren beobachtet (s.u., Abbildung 6-6).

In Abbildung 6-3 sind die HT-XRD-Messungen der schwefelhaltigen Ausgangsmischung dargestellt. Bis 350 °C verhält sich die Mischung nahezu identisch zum schwefelfreien Material. Der Übergang zum wasserfreien Eisenoxalat scheint jedoch zu etwas höheren Temperaturen verschoben zu sein. Ein solches Verhalten ist aufgrund der thermogravimetrischen Messungen nicht erwartet worden. Wahrscheinlich ist die Verschiebung zu höheren Temperaturen auf Probleme mit der Kontaktierung des Thermoelements während der HT-XRD-Messung zurückzuführen. Obwohl die Temperaturen, bei denen die einzelnen Phasenumwandlungen eintreten, damit nicht exakt zugeordnet werden können, vermitteln die Daten dennoch wesentliche Aussagen zum Einfluss des Schwefels während der Pyrolyse. Bereits ab 450 °C können jedoch wesentliche Änderungen registriert werden: Bei 44.7° bildet sich mit zunehmender Temperatur immer deutlicher ein Reflex aus, der elementarem Eisen zugeordnet wird. Außerdem liegen Reflexe des Troilit (FeS) vor (101).

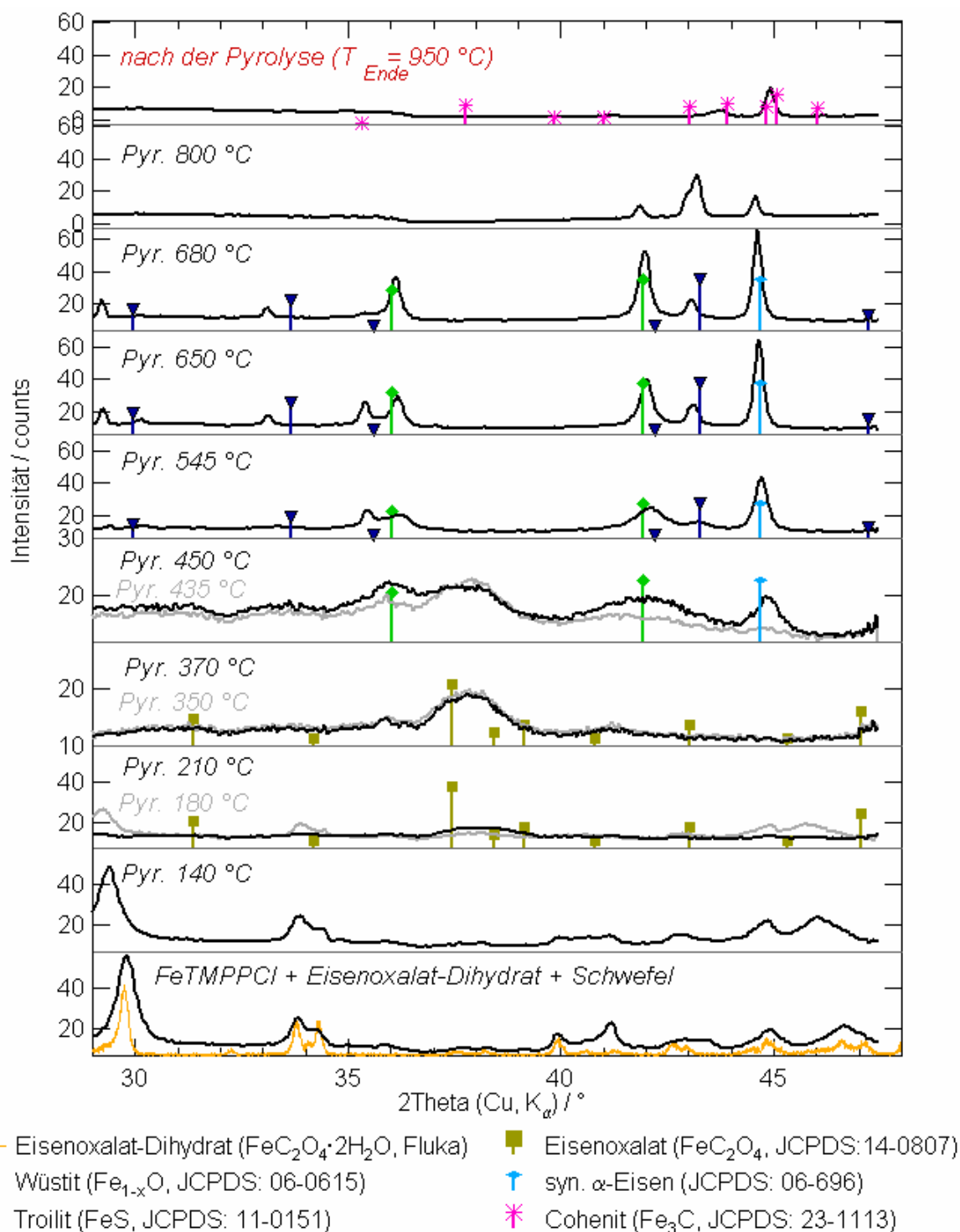


Abbildung 6-3: *in-situ*-HT-XRD-Messungen der (FeTMPPCl-FeC₂O₄·2H₂O-S)-Ausgangsmischung. Dargestellt sind für unterschiedliche Temperaturen während des Pyrolyseprozesses in Ar aufgenommene Diffraktogramme. Die 2 θ -Werte sind auf die Energie der Cu-K α -Strahlung umgerechnet.

Zwischen 680 °C und 800 °C kann anhand der Intensitätsabnahme der verbleibenden Phasen in Kombination mit den Kenntnissen aus den TG-MS-Messungen ($m/q = 12$, $m/q = 44$) gefolgert werden, dass mindestens der Wüstit zu elementarem Eisen reduziert wird, da die Wüstit zugeordneten Reflexe verschwinden. Doch auch der Eisenreflex geht stark zurück,

sodass Eisen nicht das eigentliche Endprodukt sein kann, sondern anscheinend zu einer röntgenamorphen Struktur weiterreagiert. Eventuell könnte es sich um eine (röntgenamorphe) Eisensulfidphase handeln.

In dem obersten Diffraktogramm der Abbildung 6-3 ist die Katalysatormischung nach der für diese bis 950 °C erfolgten HT-XRD-Messung im abgekühlten Zustand gezeigt. Wie beim schwefelfreien Katalysator können hier die Reflexe des elementaren Eisens und Cementits nachgewiesen werden. Tatsächlich ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen, die für das schwefelhaltige System im Temperaturbereich 800 K < T < 1200 K mit dem Programm CHEMSAGE durchgeführt wurden (72). In Abbildung 6-4 sind die Resultate dieser Berechnung graphisch dargestellt.

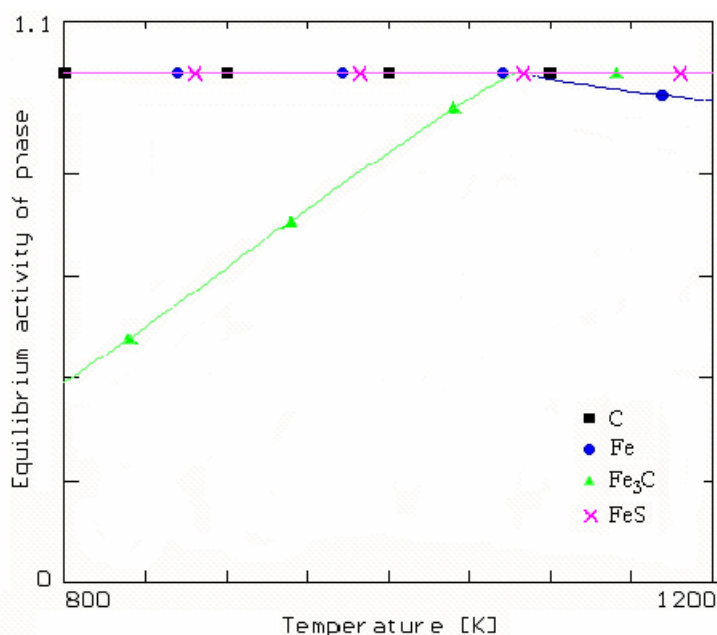


Abbildung 6-4: Über thermodynamische Berechnungen mit dem Programm CHEMSAGE für den Temperaturbereich 800 K bis 1200 K ermittelte Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten verschiedener anorganischer Phasen während der Pyrolyse des schwefelhaltigen Ausgangsgemisches.

Die Berechnung erfolgte unter Berücksichtigung der Komponenten, die nach TG-MS-Ergebnissen in diesem Temperaturfenster noch vorhanden sind, im Wesentlichen also der Porphyrinkern (vgl. Endprodukt in Gl. 6-4), Wüstit (aus der Oxalatzersetzung, Gl. 6-3) und Schwefel. Um den Durchfluss, also den Abtransport gasförmiger Zersetzungsprodukte während der eigentlichen Katalysatorherstellung (und den TG-MS- bzw. HT-XRD-Messungen), zu simulieren, wurde ein offenes System bei Normaldruck angenommen. Die Berechnung zeigt, dass bis etwa 1075 K (800 °C) lediglich Kohlenstoff, Eisen und Troilit als stabile Phasen vorliegen, während oberhalb der 800 °C auch Cementit als Reaktionsprodukt

des Eisens mit Anteilen des Kohlenstoffs, gebildet wird. Die Randbedingungen, die für die Berechnung gestellt werden mussten, scheinen nicht komplett die Pyrolysebedingungen widerzuspiegeln, da sonst auch Wüstit als Phase im Diagramm bis etwa 1000 K auftreten sollte. Wahrscheinlich ist der Ausgangsschwefelgehalt für die Berechnung zu hoch angesetzt worden.

Dennoch unterstreicht dieses Resultat die HT-XRD-Ergebnisse hinsichtlich der anderen Eisenphasen: bis 800 °C liegen Troilit und elementares Eisen als thermodynamisch stabile Phasen vor. Bei Pyrolysen mit Endtemperaturen > 800 °C wird Cementit gebildet, wie es dann auch nach einer 950°C-Pyrolyse gemessen werden kann.

Ähnliche Effekte hinsichtlich des Schwefeleinflusses sind aus der Stahlindustrie bekannt: um während des Stahlhochglühens eine Cementitbildung (und damit eine Graphitausscheidung während des Abkühlens) zu verhindern, wird während dieses Prozesses Schwefel zugesetzt (66-68).

Resultierend aus der Schwefelzugabe ergeben sich gravierende Unterschiede im Pyrolyseverlauf der jeweiligen Ausgangsmischung. Durch die Schwefelzugabe werden eine Cementitbildung und die damit verbundene Graphitisierung verhindert. Ferner zeigen die TG-MS-Ergebnisse, dass die Zersetzung der FeN₄-Zentren zu einem geringeren Anteil erfolgt als ohne Schwefelzugabe.

Als nächstes soll betrachtet werden, welchen Einfluss Schwefel auf die katalytischen Eigenschaften und die strukturelle Zusammensetzung der fertigen Katalysatoren hat.

6.1.2 Auswirkungen der Schwefelzugabe auf die katalytischen Eigenschaften der präparierten Katalysatoren

Entsprechend der Präparationsvorschriften in Kapitel 4.1.2 wurden schwefelfreie und schwefelhaltige POM-Katalysatoren über eine Pyrolyse bis 800 °C hergestellt. Um das Material als Katalysator einsetzen zu können, ist eine an die Pyrolyse anschließende Säureätzung wichtig. Durch diese können die während des Pyrolyseprozesses teilweise gebildeten Sekundärphasen (s.o.) entfernt werden.

In Abbildung 6-5 sind die Tafelgeraden sowie der Anteil der relativen Wasserstoffperoxidproduktion am Gesamtstrom in Abhängigkeit vom Potenzial für auf FeTMPPCl basierende (a und b) wie auch auf H₂TMPP basierende (c und d) POM-Katalysatoren dargestellt (s.u.).

In Übereinstimmung mit dem in der Literatur bereits beschriebenen CoTMPP-System (81,86) liegt die kinetische Stromdichte auch für das FeTMPPCl- bzw. H₂TMPP-System bei Zugabe von Schwefel zum Ausgangsgemisch deutlich höher als für die schwefelfreien Katalysatoren

(hier für beide Systeme etwa ein Faktor 12). Werden die Daten der POM-Proben jedoch mit denen des Imprägnierungskatalysators *HT800HCl* verglichen, so wird deutlich, dass durch die Schwefelzugabe nicht eine Verbesserung erzielt, sondern eine Verschlechterung verhindert wurde.

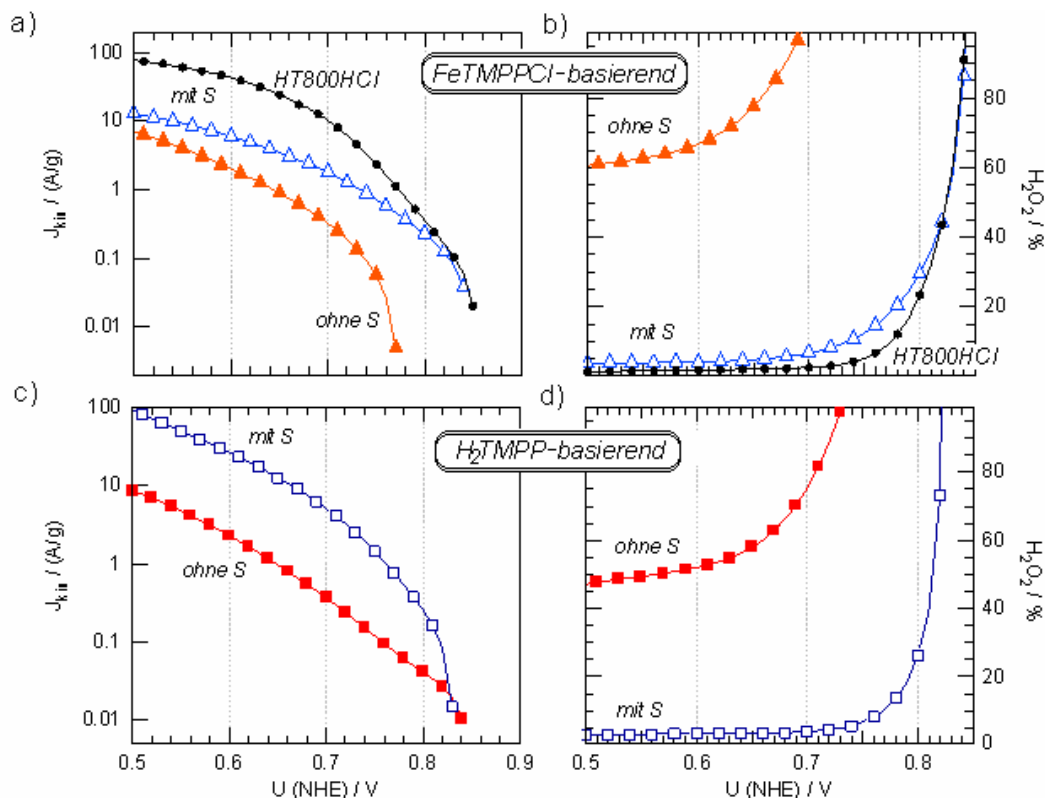


Abbildung 6-5: a, c) Tafelgeraden und b, d) relativer Wasserstoffperoxidanteil des kinetischen Stroms für die ausgehend von schwefelfreien und schwefelhaltigen Ansatzmischungen (a, b: FeTMPPCl + $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \pm S$ und c, d: H_2 TMPP + $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \pm S$) hergestellten Katalysatoren. Zum Vergleich mit eingezeichnet sind die für den Imprägnierungskatalysator *HT800HCl* bestimmte Tafelgerade (in a: ●) und die Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidproduktion vom Potenzial (in b: ●).

Im Folgenden wird anhand eines Strukturvergleichs analysiert, was bei der POM-Präparation ohne Schwefelzusatz die signifikante Verschlechterung der kinetischen Stromdichte und Selektivität bewirkt haben könnte.

6.1.3 Strukturelle Untersuchungen der hergestellten Katalysatoren, Einfluss der Schwefelzugabe zur Ausgangsmischung

In Abbildung 6-6 sind die Röntgendiffraktogramme des schwefelfreien (H_2/Fe) und schwefelhaltigen ($H_2/Fe/S$) POM-Katalysators, ausgehend vom H_2 TMPP, dargestellt.

Der schwefelhaltige Katalysator ist röntgenamorph und weist nur breite, dem Kohlenstoff zuzuordnende Banden auf. Im Gegensatz dazu zeigt das ohne Schwefelzugabe präparierte Material Reflexe, die charakteristisch für Cohenit, Graphit und evtl. α -Eisen sind (101). Da

das Eisen während des Ätzschriffs nicht entfernt werden konnte, liegt es anscheinend eingekapselt in graphitischen Kohlenstoffdomänen vor. Wie bereits bei den Hochtemperatur-XRD-Messungen besprochen, zerfällt das Cementit Fe_xC während des Abkühlens zu Eisen und Graphit.

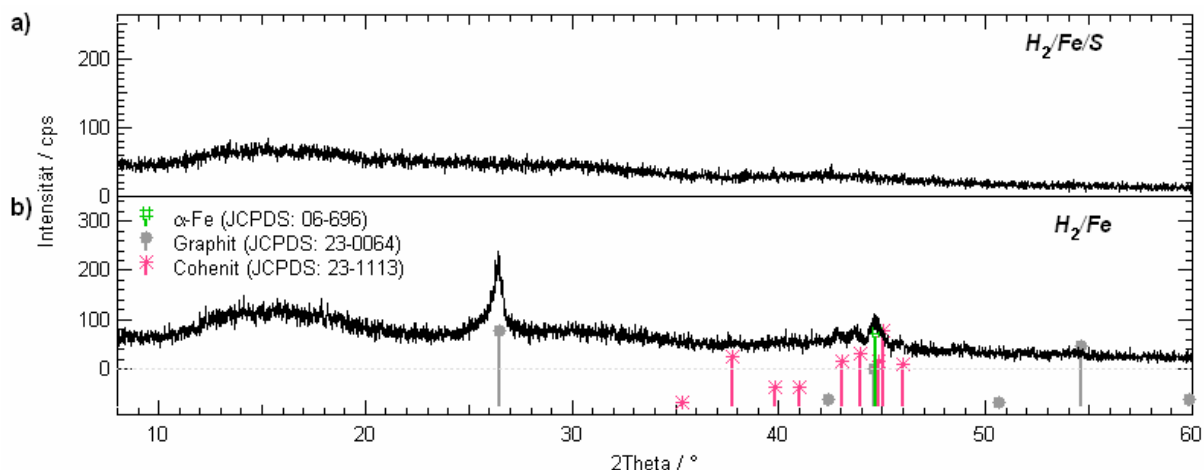


Abbildung 6-6: RT-Röntgendiffraktogramme der resultierenden, geätzten POM-Katalysatoren, präpariert ausgehend vom schwefelhaltigen (a) bzw. schwefelfreien (b) Ausgangsgemisch.

Wie bei den Imprägnierungskatalysatoren ist auch hier für beide Proben ansatzweise die dem 001-Reflex zuzuordnende Struktur des Kohlenstoffs bei $2\theta \approx 14^\circ$ zu sehen. Wie im Kapitel 5.4.4 diskutiert, führen Verzerrungen in den Graphenebenen zur Aufhebung der Symmetrieeigenschaften mit der Folge, dass keine destruktive Interferenz des (001)-Reflexes zu beobachten ist. Dadurch unterscheiden sich diese Katalysatoren von den auf CoTMPP basierenden Materialien. Über Ramanmessungen können weitere Aussagen zur Kohlenstoffstruktur getroffen werden. In Abbildung 6-7 (s.u.) sind die Ramanspektren der Katalysatoren Fe/Fe ($\pm$ S) und H_2/Fe ($\pm$ S) wiedergegeben.

Alle Proben weisen die Charakteristiken amorpher Kohlenstoffe auf: neben den Hauptbanden (G-Peak bei 1575 cm^{-1} und D-Peak bei 1320 cm^{-1}) finden sich in den Spektren Banden, die auf Störstellen bzw. Wölbungen (1510 cm^{-1}) und niedermolekularen Kohlenstoff (sp^2 -hybridisiert, 1200 cm^{-1}) zurückzuführen sind (vergleiche Abbildung 4-17).

In den Ramanspektren der schwefelhaltigen Katalysatoren ist die den Störstellen zugeordnete Bande bei etwa 1510 cm^{-1} wesentlich ausgeprägter als bei den schwefelfreien. Dies erscheint naheliegend, da bei Schwefelzugabe wahrscheinlich auch Schwefelheteroatome in die Kohlenstoffmatrix eingebaut werden, sodass die Graphenebenen stärker verformt werden als ohne Schwefelpräsenz. Außerdem sind die Halbwertsbreiten des D-Peaks ($\sim 1355\text{ cm}^{-1}$) größer. Verschiedene Autorenguppen konnten jeweils zeigen, dass ein zunehmender Stickstoffeinbau in die Kohlenstoffmatrix eine Vergrößerung der D-Peak-Halbwertsbreite bewirkt

(17,35). Wie noch gezeigt wird, enthalten die schwefelhaltigen Katalysatoren tatsächlich einen wesentlich höheren Anteil an Stickstoff, sodass der gleiche Effekt wahrscheinlich auch hier die Halbwertsbreitenzunahme begründet. Möglich ist, dass auch an den Rändern der Graphenebenen eingebaute Schwefelheteroatome eine ähnliche Aufweitung des D-Peaks bewirken.

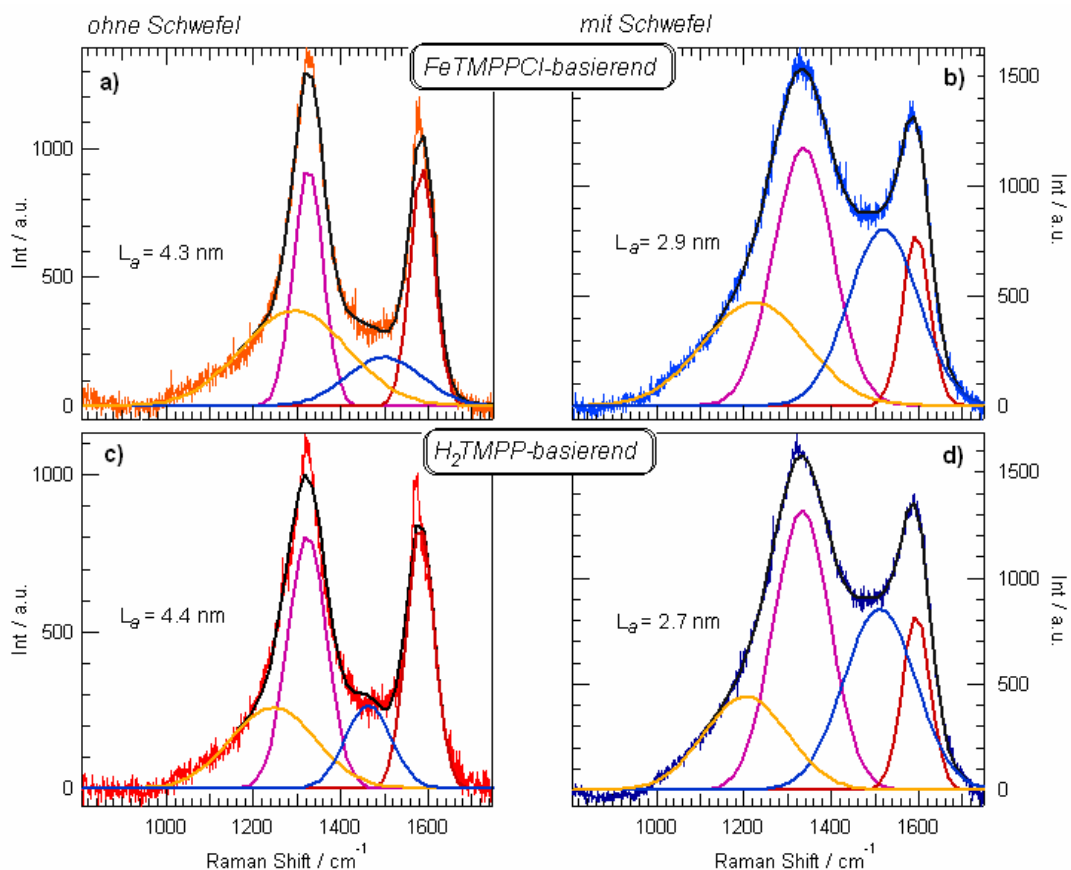


Abbildung 6-7: Ramanspektren der Katalysatoren, präpariert ausgehend von schwefelfreien (a, c) und schwefelhaltigen (b, d) Precursoransatz (a, b: $\text{FeTMPPCl} + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{S}$; bzw. c, d: $\text{H}_2\text{TMPPCl} + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \pm \text{S}$). Die Zuordnung der vier Banden ist in Abbildung 4-17 gegeben.

Wird über die Gleichung von Tuinstra und König (siehe Gl. 4-24, Lit. 195) die mittlere Graphenebenenausdehnung berechnet, ergibt sich für die schwefelhaltigen Katalysatoren eine Ausdehnung von etwa 3 nm, während sie bei den schwefelfreien etwa 4 nm beträgt.

Diese geringere Graphenebenenausdehnungen für schwefelhaltige Katalysatoren im Vergleich zu den schwefelfreien (basierend auf FeTMPPCl und H_2TMPP), wie auch die XRD-Ergebnisse (vergleiche Abbildung 5-17 und Abbildung 6-6) unterstreichen die Andersartigkeit der Kohlenstoffmorphologie im Vergleich zu den Katalysatoren, die ausgehend vom CoTMPP präpariert wurden. Für diese wurde gezeigt, dass die Graphenebenenausdehnung mit den katalytischen Eigenschaften korreliert. Mit wachsender Graphenebenenausdehnung wurde eine Zunahme der katalytischen Aktivität und Abnahme der relativen Wasserstoff-

peroxidentwicklung beobachtet (81,84). Die hier diskutierten Katalysatoren passen offensichtlich nicht in diese Korrelation. Mögliche Ursachen werden nach Betrachtung weiterer struktureller Merkmale diskutiert.

Im Folgenden soll erläutert werden, wie sich eine Schwefelzugabe auf die Zusammensetzung der Katalysatoren auswirkt. Dafür sind in Tabelle 6-1 die Elementzusammensetzungen und BET-Oberflächen der POM-Katalysatoren ($\text{Fe/Fe} \pm \text{S}$ und $\text{H}_2/\text{Fe} \pm \text{S}$) gegeben.

Tabelle 6-1: Vergleich der Ausbeuten, Elementzusammensetzungen und BET- bzw. Mikroporenoberflächen (bestimmt über NL-DFT) der mit und ohne Schwefelzugabe hergestellten POM-Katalysatoren (n.g.: nicht gemessen).

	Ausbeute / %	BET- Oberfläche / (m^2/g)	Mikroporen- oberfläche / (m^2/g)	NAA	Verbrennungsanalyse				
				Fe / at%	C / at%	N / at%	S / at%	H / at%	O / at%
Fe/Fe	51	145	72	9.40	71.51	0.81	0.09	2.10	16.09
Fe/Fe/S	8.3	161	81	0.64	74.91	3.56	3.85	4.80	12.24
H_2/Fe	4.8	n.g.	n.g.	1.71	78.49	1.17	0.13	9.23	9.27
$\text{H}_2/\text{Fe/S}$	7.9	497	196	0.66	75.85	4.11	1.84	6.30	11.24

Während die schwefelhaltigen Proben unabhängig von der Art des eingesetzten Porphyrins etwa dieselben Eisengehalte (0.6 – 0.7 at%) aufweisen, liegen die Werte der schwefelfreien Katalysatoren deutlich darüber (1.5 at%, 10 at%). Die große Differenz im Eisengehalt zwischen den beiden schwefelfreien Proben kann wahrscheinlich über unterschiedliche Mengen eingekapselten Eisens (als Fe^0) erklärt werden. Je nachdem wie schnell die Proben nach Pyrolyseende auf $< 80^\circ\text{C}$ abgekühlt werden, zerfallen unterschiedlich große Mengen des bei Raumtemperatur metastabilen Cementits, sodass unterschiedliche Eisenmengen eingekapselt vorliegen. Dadurch ist die schwefelfreie POM-Präparation schlecht reproduzierbar.

Es fällt auf, dass der schwefelfreie H_2/Fe -Katalysator eine geringere Ausbeute aufweist als die schwefelhaltigen Katalysatoren, obwohl er mehr Eisen enthält als diese. Wahrscheinlich wurden bereits große Anteile der freien Porphyrinbase (H_2TMPP) zersetzt, bevor in die verbleibenden N_4 -Zentren Eisenatome zur Bildung von FeN_4 -Zentren eingebaut werden konnten. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen am FeTMPPCl , CoTMPP und H_2TMPP (siehe Kapitel 5.2, Abbildung 5-3) bestätigen diese Vermutung: das H_2TMPP zeigt eine wesentlich ausgeprägtere 1. Zersetzungsstufe (ZST) als die in der Abbildung mit dargestellten Kobalt- und Eisenporphyrine. Dies liegt an einer stabilisierenden Wirkung der Metallzentren auf die Stickstoffbindungen. Bei dem direkten Vergleich der freien Base mit FeN_4 - und CoN_4 -Komplexen fand Scherson heraus, dass beim H_2TMPP

wesentlich mehr Stickstoff während der Pyrolyse freigesetzt wurde, als es bei den metallhaltigen Porphyrinen der Fall war (170).

Aus den hier gewonnenen Ergebnissen geht hervor, dass beide schwefelfreie Proben wesentlich geringere Stickstoffkonzentrationen aufweisen als die schwefelhaltigen. Da auch bei den TG-MS-Messungen größere während der Pyrolyse auftretende Stickstoffverluste für schwefelfreie Ausgangsmischungen gefunden wurden, verlässt der Stickstoff offensichtlich bereits während der Temperaturbehandlung das System.

Was bewirkt die wesentlich ausgeprägtere Freisetzung des Stickstoffs während der Pyrolyse der schwefelfreien Ausgangsmischungen?

Wesentliche pyrolysebedingte Unterschiede bei der Herstellung der POM-Katalysatoren $\pm$ Schwefel ergeben sich erst im Temperaturbereich oberhalb 545 °C, wo Schwefel die Cementitbildung verhindert (vgl. Lit. 68). Da dies der gravierendste Unterschied im Pyrolyseprozess ist, scheint Cementit oder die mit Cementit verbundene Graphitisierung die Zersetzung der FeN_4 -Zentren zu fördern. Bei den Imprägnierungskatalysatoren kam es im gesamten untersuchten Temperaturbereich (bis 1000 °C) zu keiner signifikanten Cementitbildung (siehe auch Tabelle 5-4), wahrscheinlich weil ohne Oxalat lediglich das aus der Porphyrinzersetzung freigelegte Eisen für eine Cementitbildung zur Verfügung steht. Bei den Präparationen über die POM liegt hingegen aufgrund des Eisenoxalats ein sehr großer Eisenüberschuss vor (etwa ein Faktor 23 mehr Eisen).

Die BET-Oberfläche der $\text{H}_2/\text{Fe}/\text{S}$ -Probe weist mit knapp 500 m^2/g ähnliche Werte wie die $\text{Co}/\text{Fe}/\text{S}$ -Katalysatoren (zwischen 400-800 m^2/g) auf (26,82,85,171). Die BET-Oberflächen der beiden Fe/Fe -Proben ($\pm$ S) liegen deutlich darunter. Dies lässt sich über die TG-MS-Untersuchungen des Pyrolyseverlaufs eventuell wie folgt erklären: das Maximum der CO_2 - und CO -Gasentwicklung aus der Zersetzung des Eisenoxalats erfolgt erst bei Temperaturen, bei denen das Eisenporphyrin bereits teilweise karbonisiert vorliegt. Wie aus Abbildung 5-3 ersichtlich ist, beginnen die Zersetzungen des H_2TMPPs und des CoTMPPs etwa temperaturgleich zur (Haupt-)Zersetzung des Eisenoxalats, während das FeTMPPCl früher karbonisiert. Wahrscheinlich können eisenporphyrinbasierende Katalysatoren mit größeren Oberflächen präpariert werden, wenn ein Oxalat verwendet wird, das sich temperaturgleich mit dem Porphyrin zersetzt. Der Einfluss unterschiedlicher Oxalate auf die Morphologie und die katalytischen Eigenschaften der auf FeTMPPCl basierenden POM-Katalysatoren muss in weiterführenden Experimenten verifiziert werden.

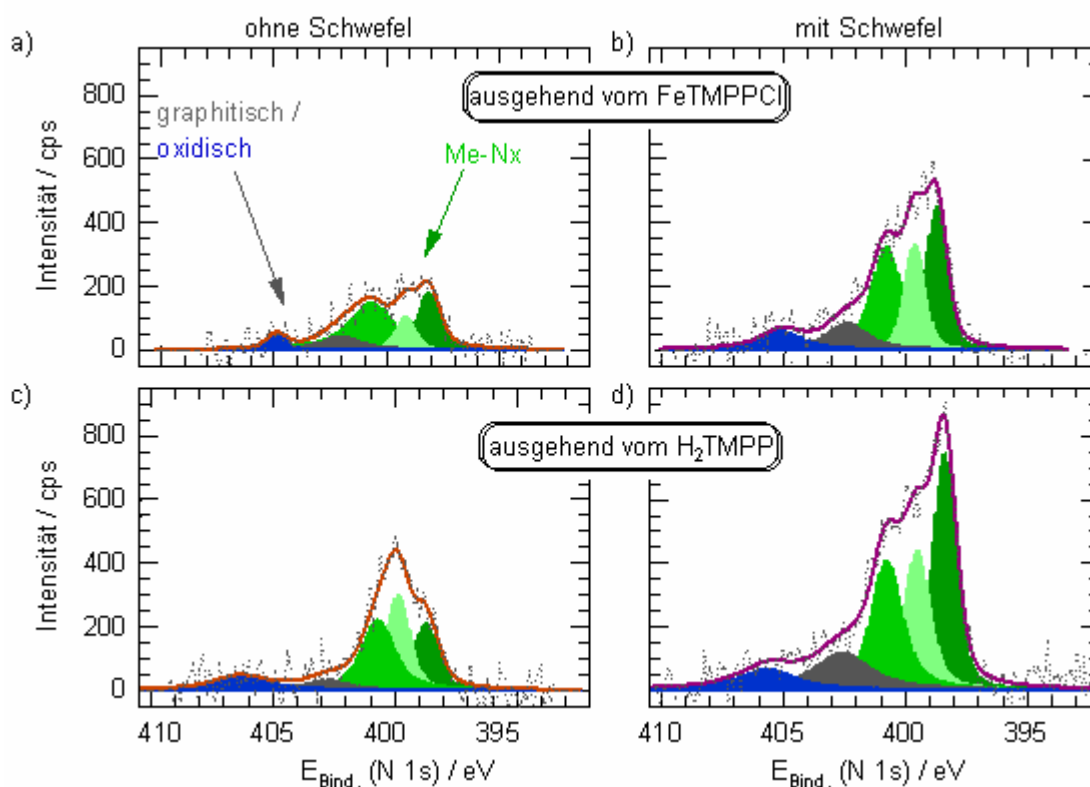


Abbildung 6-8: Spektren der N1s-Bereiche der schwefelfreien (a, c, —) und schwefelhaltigen (b, d, —) POM-Katalysatoren ausgehend vom FeTMPPCI (a, b) bzw. H₂TMPP (c, d). Wie im experimentellen Teil erläutert (vgl. 4.5), werden unter MeN_x solche Anteile zusammengefasst, die von ihrer Ladungsverteilung verschiedenen FeN₄-Zentren zugeordnet werden können, dies sind pyrrolische (N_{Pyrrol}, 400.5 eV), pyridinische (N_{Pyrid}, 398.2 eV) und mesomere Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{Metall}, 399.5 eV).

Bereits aufgrund der geringen Stickstoffgehalte in den schwefelfreien Katalysatoren, können diese nur maximal 33 % bzw. 50 % möglicher FeN₄-Zentren im Vergleich zu den schwefelhaltigen Katalysatoren aufweisen. Dieser Unterschied wird noch gravierender, wenn die Bindungszustände der Stickstoffatome mit berücksichtigt werden. Dazu sind in Abbildung 6-8 die N1s-XPS-Spektren der jeweils mit und ohne Schwefelzugabe präparierten (Fe/Fe ± S)- und (H₂/Fe ± S)-Katalysatoren wiedergegeben. Wie bereits im experimentellen Teil erläutert (Kapitel 4.5), werden unter MeN_x alle Stickstoffbindungstypen, die bei FeN₄-Koordinationen möglich sind (N_{MeN}) zusammengefasst. Zu beachten ist, dass unter Umständen in die Graphenebenen eingebaute pyrrolische (400.5 eV) und pyridinische Stickstoffheteroatome (398.2 eV) mitberücksichtigt werden. Oxidisch und graphitisch gebundene Stickstoffheteroatome unterscheiden sich von ihren Bindungsenergien hingegen signifikant von den verschiedenen Metall-Stickstoff-Bindungen. Diese beiden Gruppen werden als N_R (graphitisch und oxidische Heteroatome) zusammengefasst (vgl. Kapitel 4.5 und Abbildung 3-7).

Tabelle 6-2: Eisen- und Stickstoffatomkonzentrationen der (Fe/Fe±S)- und (H₂/Fe±S)-Katalysatoren und prozentuale Anteile der aus den XPS-N1s-Spektren bestimmten Stickstoffbindungen. Die Bindungstypen sind in zwei Fraktionen geteilt (N_R: N_{Graph}+N_{Ox}, und N_{MeN}: N_{Pyrid.}+ N_{Pyrr.} + N_{Metal}). Ausgehend vom relativen Anteil N_R bzw. N_{MeN} und dem über Verbrennungsanalyse bestimmten Gesamtstickstoffgehalt N_{ges} sind die Stickstoffatomkonzentrationen für N_R und N_{MeN} berechnet worden (z.B. für Fe/Fe: N_R = 16 % · 0.81 at% = 0.1 at%). Je nach limitierendem Faktor ergibt sich die Maximalkonzentration an in FeN₄-Zentren gebundenem Stickstoff aus dem Eisengehalt (schwefelhaltige Katalysatoren) oder dem Gehalt an Stickstoff in N_{MeN} (schwefelfreie Katalysatoren). Dieser Maximalwert ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben.

Katalysator- typ	integrale Elementanalyse		aus den N1s-Spektren (XPS)				max.mögliche Menge an N in FeN ₄ / at%
	Fe / at%	N _{ges} / at%	N _R		N _{MeN}		
			%	at%	%	at%	
Fe/Fe	9.40	0.81	16	0.1	84	0.7	0.7
Fe/Fe/S	0.64	3.58	20	0.7	80	2.9	2.58
H ₂ /Fe	1.71	1.17	52	0.6	48	0.6	0.6
H ₂ /Fe/S	0.66	4.11	7	0.3	93	3.8	2.64

Bereits aus den Spektren ist zu erkennen, dass die schwefelhaltigen Katalysatoren in Relation zu den schwefelfreien wesentlich mehr Stickstoff gebunden in den MeN_x-Peaks aufweisen. Werden die Absolutwerte in Tabelle 6-2 betrachtet, wird dies noch deutlicher. Zur Übersicht sind die atomaren Eisen- und Stickstoffatomkonzentrationen (aus Elementanalysen (NAA und Verbrennungsanalyse)) und die prozentuale Stickstoffzusammensetzungen der Katalysatoren an der Oberfläche (XPS) Tabelle 6-2 gegeben. Ausgehend von den über Elementanalyse bestimmten Stickstoffatomkonzentrationen wurden die jeweiligen N_R- bzw. N_{MeN}-Atomkonzentrationen berechnet. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass für die Bildung von FeN₄-Zentren bei den schwefelfreien Katalysatoren der in MeN_x gebundene Stickstoffanteil (N_{MeN}) limitierend wirkt. Bei den schwefelhaltigen Präparationen ist der Eisenanteil der limitierende Faktor. Auch dieser Unterschied verdeutlicht, dass offensichtlich Cementit die Zersetzung der FeN₄-Zentren beschleunigt.

Läge bei den schwefelhaltigen POM-Katalysatoren jeweils das gesamte vorhandene Eisen in FeN₄-Zentren vor, müsste die vierfache Menge an Stickstoff in N_{MeN} gebunden sein. Rechnerisch wären dies beim Fe/Fe/S- bzw. H₂/Fe/S-Katalysator 2.56 at% bzw. 2.64 at% in FeN₄-Strukturen gebundenen Stickstoffs. Diese Werte liegen beide niedriger als die für N_{MeN} ermittelte Atomkonzentration beider Katalysatoren. Offensichtlich existieren auch nicht als FeN₄-Zentren gebundene N_{MeN}-Stickstoffatome. Die Differenz zum berechneten N_{MeN}-Gehalt sind daher pyridinisch bzw. pyrrolisch gebundene Stickstoffheteroatome in der Kohlenstoff-

matrix. Dass solche Heteroatome vorhanden sind, stellt einen wesentlichen Unterschied zu den Imprägnierungskatalysatoren dar: für diese wurde gezeigt, dass der gesamte Anteil an N_{MeN} tatsächlich in FeN_4 -Zentren gebunden vorliegt (vergleiche Abbildung 5-28 und Abbildung 5-14).

Eine Methode die Eisenspezies näher zu bestimmen ist die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie. Anhand der Mößbauerspektren können Informationen über die elektronische Umgebung des Eisens gewonnen werden. In Abbildung 6-9 (s.u.) sind die Spektren der schwefelfreien und schwefelhaltigen POM-Katalysatoren dargestellt. Die Spektren wurden, wie im experimentellen Teil (Kapitel 4.3.1) beschrieben, mit Hilfe des MBF-Programms entfaltet (143).

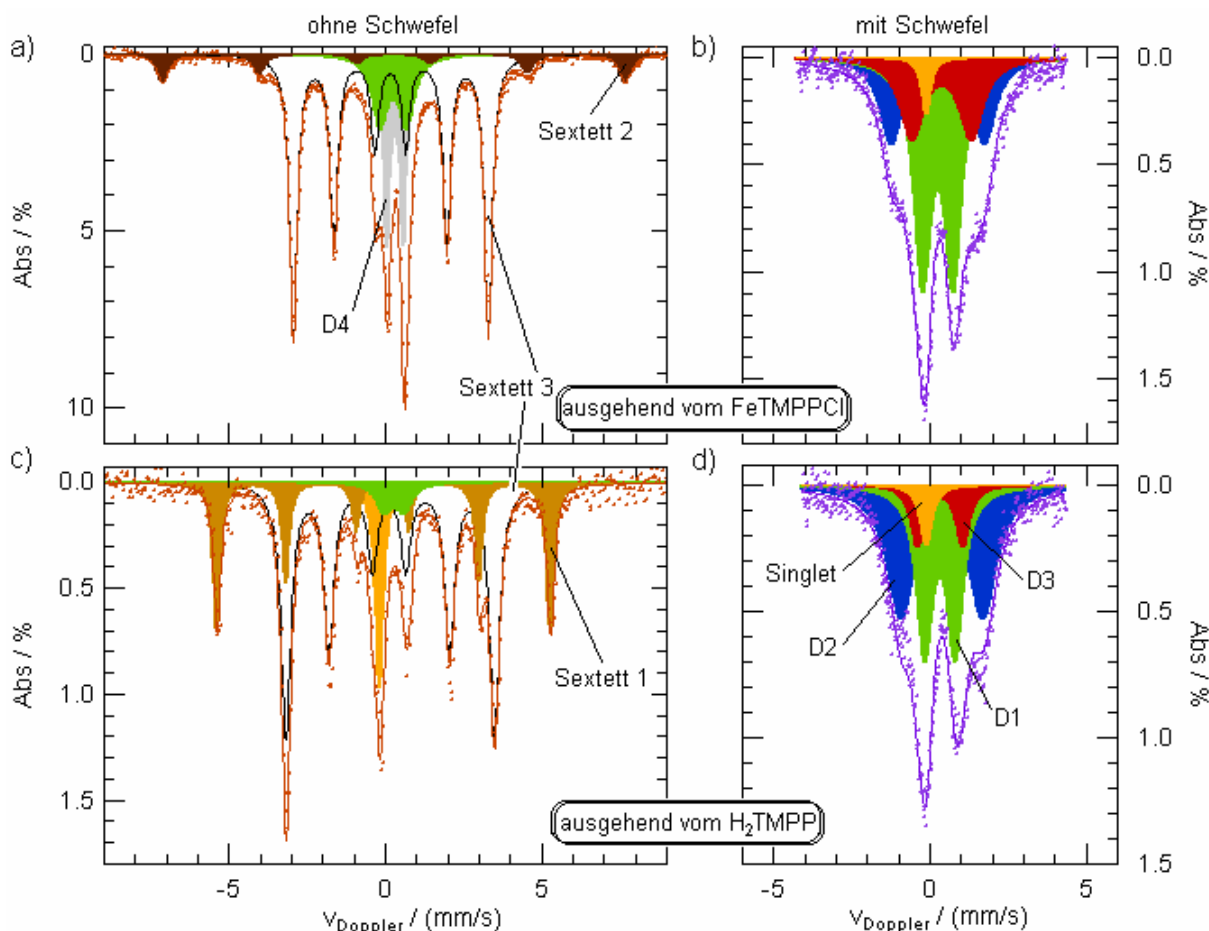


Abbildung 6-9: ^{57}Fe -Mößbauerspektren der Katalysatoren, ausgehend von den schwefelfreien (a, c) und schwefelhaltigen (b, d) Ansatzmischungen für die auf FeTMPPCl (a und b) bzw. H_2TMPP (c und d) basierenden POM-Katalysatoren. Die Zuordnung der Mößbauerlinien zu den Eisenmodifikationen ist in Tabelle 6-3 gegeben.

Die Spektren der schwefelfreien Katalysatoren werden von magnetischen Beiträgen dominiert: in beiden tritt eine als Sextett3 bezeichnete Konfiguration dominant hervor, dessen Parameter ($\delta_{iso} = 0.16$ mm/s, $H_0 = 194$ G) typisch für Cementit sind (23,69). Dieses Ergebnis

bestätigt die bisherigen Resultate der Röntgendiffraktometrie, wo Cementit bereits nachgewiesen wurde (vgl. Abbildung 6-6).

Im Fe/Fe-Katalysator (Abbildungsteil a) findet sich außerdem ein weiteres Sextett (Sextett2: $\delta_{\text{Iso}} = 0.29 \text{ mm/s}$, $H_0 = 460.5 \text{ G}$), das auch in der Probe *HT900ohne* auftrat (Kapitel 5.4.6). Den Mößbauerparametern wurden Fe^{3+} -Cluster bzw. eine Eisenoxinitridstruktur zugeordnet. Die zuletzt genannte Phase entsteht nach Aussage der Autoren durch eine Oxidation einer Eisennitridmodifikation (28). Fe^{3+} -Cluster werden bei einer Oxidation des Ferritins gebildet (11). Außerdem gibt es zwei Doublets von dem das eine (D1: $\delta_{\text{Iso}} = 0.29 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.84 \text{ mm/s}$) dem als aktiv postulierten FeN_4 -Zentrum (siehe Kapitel 6.2) und das andere (D4: $\delta_{\text{Iso}} = 0.34 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.52 \text{ mm/s}$) superparamagnetischem Eisennitrid ($\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$) zugeordnet werden kann (7,11,23,28,57). Da somit offensichtlich superparamagnetisches Eisennitrid während der Pyrolyse gebildet wurde (D4), ist wahrscheinlich das Sextett 2 auf die oxidierte Eisennitridphase zurückzuführen. In Tabelle 6-3 sind die Mößbauerparameter der jeweiligen Linien und die Zuordnung zu möglichen Eisenkonfigurationen zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Zuordnung der Mößbauerlinien zu möglichen Eisenmodifikationen anhand eines Literaturvergleichs; in Klammern sind jeweils die Spannbreiten für die einzelnen Parameter angegeben (verwendete Abkürzungen: OZ: Oxidationszahl, SZ: Spinzahl, δ_{Iso} : Isomerieverschiebung ggü. $\alpha\text{-Fe}$, ΔE_Q : Quadrupolaufspaltung, H_0 : internes Magnetfeld, fwhm: Halbwertsbreite).

	δ_{Iso} / (mm/s)	ΔE_Q / (mm/s)	fwhm / (mm/s)	H_0 / G	Zuordnung	OZ / SZ	Literatur
Doublet1	0.30 (0.03)	0.85 (0.20)	0.63 (0.20)		$\text{FeN}_4(\text{planar})$	2+ / LS	23,30,78,137
Doublet2	0.36 (0.08)	2.75 (0.15)	0.90 (0.10)		FeN_4	2+ / MS	21-23,137,188
Doublet3	0.37 (0.03)	1.70 (0.20)	0.70 (0.20)		FeN_4 CFeN_2	0? / LS 2+ / HS	189 5
Doublet4	0.33 (0.01)	0.52 (0.01)	0.26 (0.01)		superpara- magn. Fe_xN	0	
Singlet	-0.10 (0.04)	-	0.42 (0.10)		superpara- magn. $\alpha\text{-Fe}$	0	172, 200
Sextett1	0.15 (0.01)	0.03 (0.01)	0.34 (0.04)	200.1 (6.8)	Fe_xC	0	7, 69
Sextett2	0.28 (0.01)	-	0.44 (0.04)	460.1 (0.8)	A: Fe-Cluster B: Fe-N-O	3+ / ?	11, 28
Sextett3	-0.06 (0.01)	0.04 (0.01)	0.28 (0.01)	331.5 (0.3)	$\alpha\text{-Fe}$	0	69

Im H_2/Fe -Katalysator findet sich neben Sextett 3 und dem Doublet 1 ein weiteres Sextett (Sextett 1, $\delta_{\text{Iso}} = -0.06 \text{ mm/s}$, $H_0 = 330 \text{ G}$) und ein Singlet ($\delta_{\text{Iso}} = -0.14 \text{ mm/s}$). Beide sind α -Eisen zuzuordnen, wobei das Singlet auf sehr kleine, superparamagnetische Eisenpartikel hinweist (69,136,155,172). Auch das Vorliegen der α -Eisenphasen ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie. Hinweise auf Eisennitrid oder Eisenoxinitrid, wie sie der Fe/Fe-Katalysator aufweist, konnten mittels XRD nicht gefunden werden.

Die Spektren der schwefelhaltigen Katalysatoren unterscheiden sich gravierend von denen der schwefelfreien. I.d.R. können diese mit drei jeweils für die Katalysatoren gleichen Doublets und einem Singlet angepasst werden, wie es schon bei den zwischen 400 °C und 800 °C präparierten Imprägnierungskatalysatoren der Fall war. Im Kapitel 5.4.6 wurden bereits den Doublets D2 und D3 weitere FeN_4 -Modifikationen zugeordnet (vergleiche Diskussion im Kapitel 5.4.6 und Tabelle 6-3). Auch dort konnten dreiwertige Eisenstrukturen bei der Zuordnung unberücksichtigt bleiben. Die Vernachlässigung von Fe^{3+} -Konfigurationen ist auch hier gerechtfertigt, weil durch eine gezielte Nachbehandlung in Formiergas sämtliche Fe^{3+} -Anteile entfernt werden können. Dieses Ergebnis leitet sich aus dem Befund ab, dass solche formiergasnachbehandelte und anschließend geätzte Katalysatoren EPR-inaktiv sind. Da die katalytische Aktivität steigt, kann eine Aktivität ausgehend von dreiwertigen Eisenkonfigurationen somit wahrscheinlich ausgeschlossen werden. In Abbildung 6-10 sind die X-Band EPR- und die Mößbauerspektren vor und nach einer solchen Formiergasnachbehandlung mit anschließender Ätzung dargestellt.

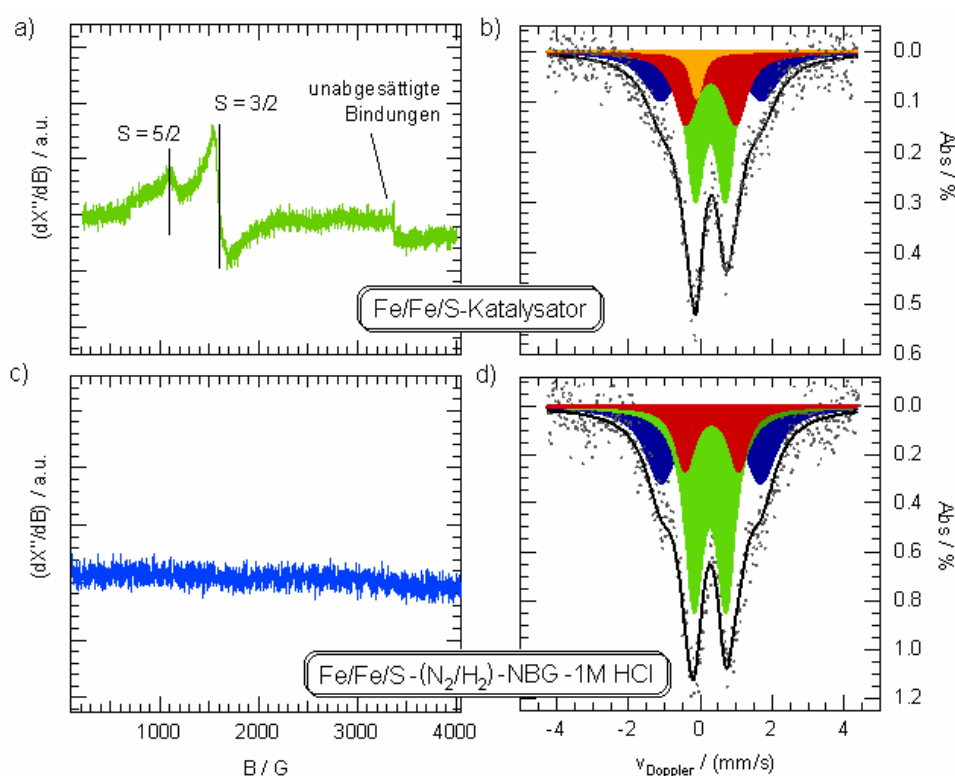


Abbildung 6-10: a, c) X-Band EPR-Spektren und b, d) ^{57}Fe -Mößbauerspektren eines Fe/Fe/S-Katalysators vor (a und b) und nach einer 800°C-Formiergasnachbehandlung mit daran anschließendem Ätzschritt (Fe/Fe/S-(N_2/H_2)-NBG - 1M HCl, c und d).

Es ist ersichtlich, dass die Fe^{3+} -Komponenten entfernt und der Anteil der Singletstruktur reduziert wurden. Im vorliegenden Fall enthielt die Probe nach der Formiergasnachbehandlung sogar gar kein superparamagnetisches Eisen mehr.

Die Tatsache, dass die Imprägnierungskatalysatoren von den Mößbauerspektren und damit Eisenkonfigurationen qualitativ identisch zu den schwefelhaltigen POM-Katalysatoren sind, unterstreicht die Sonderposition schwefelfreier POM-Katalysatoren.

Da anzunehmen ist, dass für die Sextettmodifikationen andere Debye-Waller-Faktoren als für die FeN_4 -Zentren zu erwarten sind, wurde auf eine quantitative Abschätzung der Eisenanteile gebunden in den Modifikationen verzichtet.

Wie bei der Diskussion der Raman- und XRD-Messungen kurz angesprochen, unterscheiden sich die auf FeTMPPCl bzw. H_2TMPP basierenden Katalysatoren wesentlich von solchen, die ausgehend vom CoTMPP präpariert wurden. Dort wurde eine Zunahme der kinetischen Stromdichte mit wachsender Graphenebenenausdehnung beobachtet.

6.1.4 Vergleich der auf FeTMPPCl bzw. H_2TMPP basierenden Katalysatoren zu den kobalthaltigen (Co/Fe und Co/Fe/S)

Auf Basis der hier präsentierten Resultate ($\pm$ S) und der in der Literatur diskutierten Ergebnisse, beim Vergleich kobalt- und eisenbasierender Katalysatoren, können nun mögliche Ursachen für diesen Unterschied erörtert werden.

In der Arbeit von Herrmann (81) wurde gezeigt, dass durch die Pyrolyse von kohlenstoffgeträgtem CoTMPP die elektronische Ankopplung verbessert wurde, sodass der Sauerstoffreduktionsstrom erhöht und der relative Anteil an Wasserstoffperoxid jeweils im Vergleich zum unpyrolysierten, kohlenstoffgeträgten Kobaltporphyrin deutlich vermindert wurden (81). Durch die Verwendung unterschiedlicher Oxalate bei POM-Präparationen konnten die elektrochemischen Eigenschaften solcher Katalysatoren noch weiter gesteigert werden (81,87). Die besten Ergebnisse wurden für Materialien erreicht, die ausgehend von einer Mischung aus CoTMPP , Eisenoxalat-Dihydrat und Schwefel präpariert wurden (Co/Fe/S).

Im Kapitel 5.3 wurde für die Imprägnierungskatalysatoren gezeigt, dass auch beim hier diskutierten FeTMPPCl -System die Pyrolyse zu einer Abnahme der Wasserstoffperoxidentwicklung und Zunahme des Sauerstoffreduktionsstroms führt (vergleiche Abbildung 6-5). Durch eine Schwefelzugabe zum POM-Ansatz wird jedoch nicht eine weitere Verbesserung der katalytischen Eigenschaften gegenüber den Imprägnierungskatalysatoren erreicht (vergleiche Abbildung 6-5).

Zwei Ursachen oder eine Kombination aus beiden, könnten erklären, warum für auf CoTMPP basierende Katalysatoren eine Abhängigkeit besteht, nicht aber für das FeTMPPCl-System.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bereits im unpyrolysierten Zustand einzelne FeN_4 -Makrozyklen eine direkte Reduktion des Sauerstoffs bewirken können. Im Gegensatz dazu überwiegt für singuläre CoN_4 -Zentren die Diskussion einer nur indirekten Reduktion (37,38,187, 200). Das unterschiedliche elektrochemische Verhalten dieser beiden unpyrolysierten Makrozyklen ist vermutlich auf die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen der Fe- bzw. Co-Zentralionen in den N_4 -Zentren zurückzuführen. Die Untersuchungen verschiedener Autoren zeigten, dass auch im pyrolysierten Zustand FeN_4 -Zentren katalytisch aktiver sind als CoN_4 -Zentren (92,97,187,200,204,206,211).

Die erste These, die für CoTMPP basierte Katalysatoren die besten Ergebnisse für das Co/Fe/S-Material erklären könnte, geht von einem partiellen (bis vollständigen) Austausch der CoN_4 - durch FeN_4 -Zentren aus. Diese These wird wie folgt erklärt:

Wie die Untersuchungen von Schmithals zeigten, wurde auch für den Co/Fe/S-Katalysator bei EXAFS-Messungen an der Eisen-K-Kante der für FeN_4 -Bindungen charakteristische Abstand ermittelt. Auch die ^{57}Fe -Mößbauerspektren der Co/Fe/S- und Fe/Fe/S-Katalysatoren wurden dort mit jeweils drei gleichen Doublets gefittet (jedoch ohne Zuweisung der Parameterwerte zu Eisenmodifikationen) (171). Wie eigene mößbauerspektroskopische Untersuchungen von schwefelhaltigen POM-Katalysatoren ausgehend vom H_2TMPP , CoTMPP bzw. FeTMPPCl zeigten, weisen alle drei Katalysatortypen dieselben Eisenkonfigurationen in den Mößbauerspektren auf. Den drei identifizierten Doublets wurden, wie beschrieben, verschiedene FeN_4 -Zentren zugeordnet (s.o., Tabelle 6-3), wobei bereits die Ergebnisse aus dem Kapitel zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit (wie auch noch folgende Ergebnisse) auf eine katalytische Aktivität der dem Doublet D1 zugeordneten Eisenkonfiguration hinweisen.

Für die schwefelfreien Katalysatoren behindert die Dominanz anorganischer Phasen quantitative Aussagen zu den in FeN_4 -Modifikationen gebundenen Eisengehalten. Doch wie gezeigt wurde (siehe Abbildung 6-9), kommt es zumindest auch beim H_2/Fe -Katalysator zu einem partiellen Einbau von Eisen in die H_2N_4 -Zentren (mößbauerspektroskopische Messungen am Co/Fe-Katalysator wurden nicht vorgenommen, sodass keine Informationen über einen möglichen Austausch von CoN_4 - durch FeN_4 -Zentren vorliegen). Die experimentellen Ergebnisse zu den Co/Fe/S- bzw. $\text{H}_2/\text{Fe}\pm\text{S}$ -Katalysatoren unterstützen die Vermutung, dass es allgemein bei der POM, ausgehend vom CoTMPP-Eisenoxalat-Gemisch ($\pm$ Schwefel), zu einem partiellen (bis vollständigen) Austausch der CoN_4 -Zentren durch FeN_4 -Zentren kommt. Für den Co/Fe/S-Katalysator könnten so gleiche Stromdichten und Selektivitäten wie beim

Fe/Fe/S-Katalysator erreicht werden, da dieselben FeN_4 -Zentren (D1) die katalytischen Eigenschaften dominieren. Ohne Schwefelzugabe würde auch hier die Cementitbildung zu einer beschleunigten Zerstörung der MeN_4 -Einheiten beim Pyrolyseprozess führen, so dass zum Fe/Fe-Katalysator vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.

Die Tatsache, dass der mit Zinnoxalat präparierte Co/Sn-Katalysator eine höhere Aktivität und geringere Wasserstoffperoxidentwicklung aufweist, als der kohlenstoffgeträgerte Co/BP-Katalysator zeigt, dass jedoch verschiedene Effekte überlagert sein müssen. Dies führt zur zweiten These: die Abhängigkeit der CoN_4 -Zentren von der elektronischen Konfiguration der Kohlenstoffmatrix ist größer, als es bei den FeN_4 -Zentren der Fall ist.

Für unpyrolysierte Makrozyklen ist gezeigt worden, dass bei FeN_4 -Zentren die elektronische Umgebung so angepasst werden kann, dass es an einem einzelnen Zentrum zu einer direkten Sauerstoffreduktion kommt. Eine solche Modifizierung wurde für CoN_4 -Zentren bisher nicht berichtet. Es ist nun denkbar, dass letztgenannte Zentren empfindlicher auf Änderungen in der elektronischen Umgebung reagieren, als es bei FeN_4 -Strukturen der Fall ist. Dies würde bedeuten, dass bei CoN_4 -Zentren die elektronische Rückbindung in die Graphenebene einen erheblich größeren Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat, als es bei eisenporphyrin-basierenden Katalysatoren der Fall ist.

Damit besitzen mit CoTMPP präparierte Katalysatoren ein größeres Optimierungspotenzial hinsichtlich der elektronischen Umgebung. Damit wäre verständlich, warum die ausgehend von einem CoTMPP-Zinnoxalat-Gemisch (ohne Schwefel) hergestellten Proben im Vergleich zum Co/BP-Katalysator bessere katalytische Eigenschaften aufweisen. Bei den kobalt-porphyrinbasierenden Katalysatoren spielt die Morphologie des Kohlenstoffs somit eine wichtige Rolle für die elektronische Rückbindung des Zentrums und den vorherrschenden Reduktionsmechanismus (81), sodass eine Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften solcher Materialien von der Kohlenstoffmorphologie bzw. im speziellen von der Graphen-ebenenausdehnung denkbar ist.

Letztlich führt wahrscheinlich eine Überlagerung beider genannten Thesen (ein partieller Zentren austausch und eine größere Abhängigkeit von der elektronischen Umgebung) beim CoTMPP-System zu der gefundenen Abhängigkeit.

Da die in schwefelfreien POM-Katalysatoren enthaltenen Sekundärphasen eine Aufklärung der katalytischen Struktur behindern und diese Proben außerdem weit geringere Stromdichten erzielen, wurden alle im Folgenden diskutierten Nachbehandlungen ausschließlich ausgehend von einem Fe/Fe/S-Katalysator durchgeführt.

6.2 Behandlung des Katalysators zur Änderung der Zusammensetzung und Variation der katalytischen Aktivität

Um aufzuklären, inwieweit die katalytische Aktivität mit einer (oder mehrerer) in den Mößbaueruntersuchungen identifizierten Modifikation(en) korreliert, wurden jeweils Teilmengen eines Fe/Fe/S-Katalysators (vergleiche Kapitel 4.1.2) unterschiedlich nachbehandelt. Durch diese Behandlungen sollten die strukturellen Eigenschaften variiert werden, um zu untersuchen, inwieweit sich eine solche Modulation auf eine Änderung der kinetischen Stromdichte auswirkt. Bei den verwendeten Methoden handelte es sich um nasschemische wie auch thermische Verfahren. Außerdem wurden diese Katalysatoren mit einem H₂/Fe/S- (#G) und einem Imprägnierungskatalysator (#H, *HT800HCl*) verglichen.

In Abbildung 6-11 sind schematisch zur Übersicht die unterschiedlichen Nachbehandlungsmethoden bzw. Präparationen aufgeführt, die im Folgenden erläutert werden.

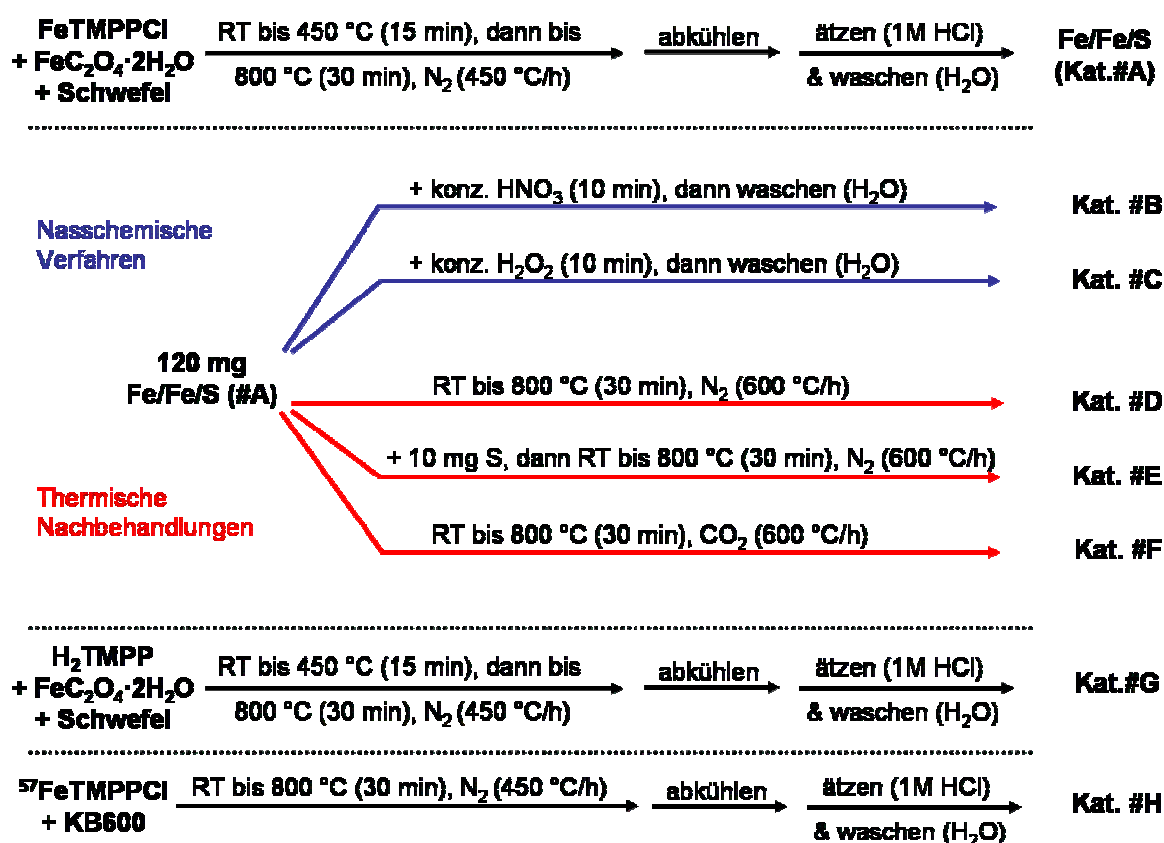


Abbildung 6-11: Schema der unterschiedlichen Nachbehandlungen zur Variation der katalytischen Aktivität.

6.2.1 Nasschemische Nachbehandlungsverfahren

Durch eine nasschemische Behandlung des Katalysators in Wasserstoffperoxid (#C) bzw. konzentrierter Salpetersäure (#B) wird laut Literatur eine Degradation der katalytischen

Aktivität erwartet. Es wird beschrieben, dass die Zentren herausgelöst bzw. die Kohlenstoffstruktur und/oder die Zentren oxidiert werden (172,199). Schulenburg führte eine Behandlung von 20 mg eines bei 900°C hergestellten Imprägnierungskatalysator (FeTMPPCl geträgert auf BP) mit 30 ml 30% H₂O₂ für 100 h bei RT durch. Diese Behandlung führte zu einem nahezu vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität (172).

Eine Behandlung mit Salpetersäure führt zu einer Oxidation der Oberfläche, es werden Quinongruppen gebildet (109). In der Literatur werden solche Sauerstoffoberflächengruppen für eine indirekte Sauerstoffreduktion beschrieben (184). Eigene Versuche, bei denen der schwefelhaltige Co/Fe/S-Katalysator mit HNO₃ behandelt wurde, führten zu einer vollständigen Auflösung des Katalysatormaterials. Dies galt sowohl für ein einstündiges Kochen des Katalysators in verdünnter HNO₃ als auch bei einstündigem Rühren bei RT in konzentrierter HNO₃. Da lediglich eine Degradation des Katalysators, nicht jedoch eine vollständige Zerstörung erreicht werden sollte, wurden die oben beschriebenen Versuche in abgeschwächter Form durchgeführt.

Salpetersäurebehandlung (#B): 120 mg des Fe/Fe/S-Katalysators (#A) wurden mit 10 ml konz. HNO₃ für 10 min versetzt. Anschließend erfolgte eine Zugabe von destilliertem Wasser. Das Material (#B) wurde filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Menge Katalysator, betrug 87 %.

Wasserstoffperoxidbehandlung (#C): 120 mg des Katalysators #A wurden mit 10 ml H₂O₂ (30%, Merck) versetzt. Nach 10 min wurde dem Material (#C) destilliertes Wasser zugegeben, dann wurde die Probe filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 93 %.

Die Ausbeuteverluste beider nasschemischen Behandlungen lassen sich über eine partielle Oxidation des Kohlenstoffs erklären, bei der Kohlendioxid als Reaktionsprodukt freigesetzt wird. Die geringere Ausbeute für Katalysator #B zeigt, dass es hier offensichtlich zu einer stärkeren Oxidation kam.

Der Einfluss dieser nasschemischen Nachbehandlungen auf die Eigenschaften des Katalysatormaterials wird in Kapitel 6.2.3 ab S. 144 zusammen mit den thermisch nachbehandelten Proben diskutiert.

6.2.2 Thermische Nachbehandlungsverfahren

Entsprechend dem Schema in Abbildung 6-11 wurden thermische Nachbehandlungen in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Dies waren Stickstoff, Stickstoff-Schwefel und Kohlendioxid. Diese Art der Weiterbehandlung führte in allen Fällen zu einer steigenden

kinetischen Stromdichte, die im Wesentlichen durch das Freilegen aktiver Zentren aufgrund einer Oberflächenvergrößerung erreicht wird (s.u., Tabelle 6-4).

Eine thermische Nachbehandlung wurde auch in Ammoniak durchgeführt. Da dort die Verbesserung der katalytischen Aktivität jedoch wesentlich drastischer ausfällt, nehmen neben der Oberflächenvergrößerung wahrscheinlich noch andere Faktoren Einfluss auf die gestiegene Stromdichte (35,99). Aus diesem Grund wird die Nachbehandlung in Ammoniak im Kapitel 6.3 gesondert diskutiert.

Die thermischen Nachbehandlungen erfolgten entsprechend der im Kapitel 4.1.2 gegebenen Beschreibung. Es wurden jeweils 120 mg des Fe/Fe/S-Katalysators (#A) verwendet. Für die unter Schwefelzusatz durchgeführte Nachbehandlung (#E) wurden 10 mg elementaren Schwefels im Mörser zerkleinert und dann mit den 120 mg Katalysator vermischt und einer Pyrolyse in Stickstoff zugefüllt. Ein Vergleich der Proben #D (N₂-NBG ohne Schwefelzugabe) und #E (N₂-NBG mit Schwefelzugabe) sollte Informationen darüber geben, ob eine Schwefelzugabe zum Katalysator (#A) vor der Nachbehandlung sich günstig auf die katalytische Aktivität bzw. Zentrenstruktur des resultierenden Katalysators auswirkt.

Die Ausbeuten (bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge) betrugen 84 % (N₂, #D), 87 % (N₂+S, #E) und 63 % (CO₂, #F).

Prinzipiell sollte erwartet werden, dass eine thermische Nachbehandlung in Stickstoff keinen nennenswerten Effekt auf die Katalysatoren hat, da Stickstoff bei einer Temperatur von 800 °C noch nahezu inert ist. Dass es hier trotzdem zu einem partiellen Kohlenstoffabbbrand kommt, ist vermutlich auf die Reaktion von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen bzw. adsorbiertem Wasser mit dem Kohlenstoff zurückzuführen. Wie die Ergebnisse der Elementanalyse zeigen, enthalten die Fe/Fe/S-Katalysatoren etwa 10 at% bis 15 at% Sauerstoff.

Im Folgenden wird der Einfluss der unterschiedlichen Nachbehandlungen auf die Eigenschaften der Katalysatoren diskutiert.

6.2.3 Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der nachbehandelten Fe/Fe/S-Katalysatoren

In Tabelle 6-4 sind die Eisengehalte (NAA) und die Resultate aus den RRDE-Messungen für ein Potenzial von 0.75 V angegeben. Dabei wurden die Stromdichteanteile der indirekten und direkten Reduktion über die Gleichungen 4-14 und 4-15 berechnet.

Es wird deutlich, dass entgegen den Erwartungen beide nasschemischen Verfahren die kinetische Stromdichte der Proben nahezu unverändert ließen. Auffällig ist jedoch die Verdoppelung der Wasserstoffperoxidentwicklung beider Proben. Bei beiden Nachbehandlungen kam

es zu Oxidation der Kohlenstoffoberfläche, die eventuell mit der Bildung von Quinongruppen einherging. Da diese in der Literatur für eine indirekte Sauerstoffreduktion beschrieben werden, ist die gestiegene relative Wasserstoffperoxidentwicklung vermutlich auf Quinongruppen zurückzuführen. Denkbar ist aber auch, dass Eisenzentren oxidiert wurden. Die Eisenanteile sind fast identisch zum Ausgangskatalysator #A, daher scheint neben der Oxidation der Kohle durch HNO_3 bzw. H_2O_2 auch Eisen herausgelöst worden zu sein. Ansonsten wäre, verbunden mit dem Kohlenstoffabbau, eine geringe Eisenkonzentrationszunahme zu erwarten gewesen. Bei den thermischen Nachbehandlungen kommt es zu einer Zunahme des Eisenanteils, der mit sinkender Ausbeute größer wird (vergleiche Katalysatoren #D bis #F). Abgesehen von der Wasserstoffperoxidbehandlung ist für alle nachbehandelten Katalysatoren eine Zunahme der BET-Oberfläche zu verzeichnen.

Tabelle 6-4: Eisengehalte, BET-Oberflächen und RRDE-Ergebnisse aller in Abbildung 6-11 aufgeführten Katalysatoren. Für die nachbehandelten Proben sind außerdem die Ausbeuten mit angegeben.

	Ausbeute / %	Fe / Gew%	BET / (m^2/g)	H_2O_2 / % (rpm900)	$J_{\text{kin}}(0.75\text{V}) /$ (A/g)	$J(\text{H}_2\text{O}_2) /$ (A/g)	$J(\text{H}_2\text{O}) /$ (A/g)
#A		3.0 (0.1)	335	4.9 (0.5)	2.81 (0.14)	0.14 (0.04)	2.67 (0.12)
#B	87	2.9 (0.1)	370	10.1 (1.0)	2.77 (0.14)	0.28 (0.06)	2.49 (0.10)
#C	93	3.1 (0.1)	324	9.0 (0.9)	2.85 (0.14)	0.26 (0.06)	2.59 (0.11)
#D	84	3.5 (0.1)	415	1.7 (0.2)	4.38 (0.22)	0.07 (0.03)	4.31 (0.14)
#E	87	3.3 (0.1)	371	3.6 (0.4)	4.48 (0.22)	0.16 (0.04)	4.32 (0.12)
#F	63	4.5 (0.1)	776	6.6 (0.7)	6.74 (0.34)	0.45 (0.08)	6.29 (0.09)
#G		2.9 (0.1)	497	6.7 (0.7)	1.39 (0.07)	0.09 (0.03)	1.29 (0.14)
#H		1.0 (0.1)	950	5.2 (0.5)	2.37 (0.12)	0.12 (0.04)	2.25 (0.13)

Liegt in den Katalysatoren eine aktive, die Sauerstoffreduktion bewirkende Eisenmodifikation vor, so sollte neben dem Anstieg der kinetischen Stromdichte auch eine Zunahme dieses Zentrums zu verzeichnen sein. Wie im Folgenden gezeigt wird, eignet sich die Betrachtung der unterschiedlichen Nachbehandlungen tatsächlich, um eine solche Korrelation aufzudecken. Um dies näher zu erläutern, sollen im Folgenden die Ergebnisse aus der Mößbauer-spektroskopie betrachtet werden. In Abbildung 6-12 sind die Mößbauerspektren der Katalysatoren gezeigt. Unabhängig von der Art der Nachbehandlung weisen alle Materialien dieselben vier Eisenmodifikationen auf, denen bereits drei unterschiedliche FeN_4 -Zentren und superparamagnetisches Eisen zugeordnet wurden (vergleiche Tabelle 6-3, S.137). Die Katalysatoren unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der relativen Fläche der diesen Konfigurationen zugeordneten Mößbauerlinien.

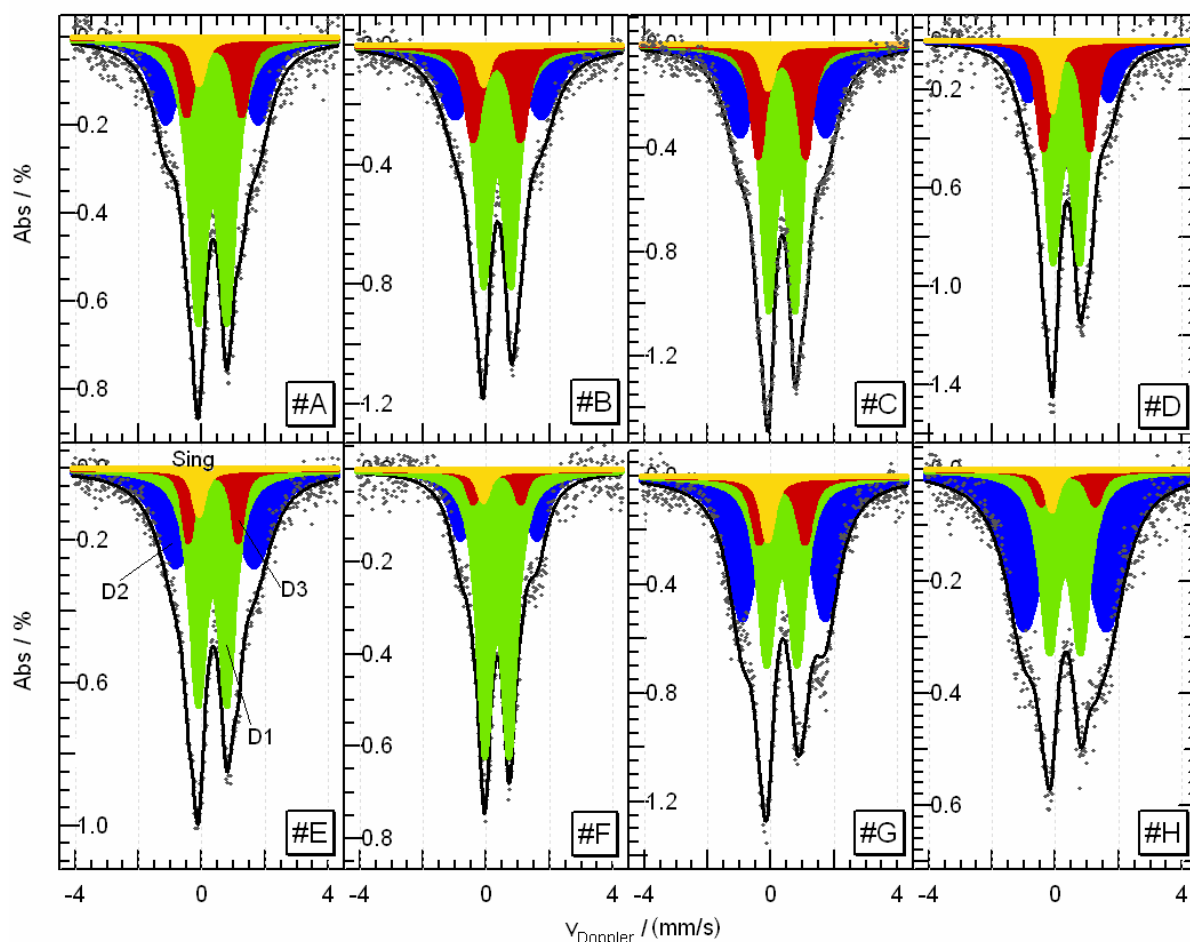


Abbildung 6-12: ^{57}Fe -Mössbauerspektren der Katalysatoren #A bis #H (vgl. Schema in Abbildung 6-11). Die Bezeichnung der Mößbauerlinien ist im Spektrum des Katalysators #E mit eingezeichnet, die Zuordnung zu Eisenmodifikationen ist in Tabelle 6-3, S. 137 gegeben und die Mößbauerparameter sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

In Tabelle 6-5 sind die Daten aus der Linienentfaltung zur Übersicht aufgelistet. Aus den relativen Flächen der Linien in den Mößbauerspektren und den Eisengehalten der Proben können entsprechend der Gleichung 4-21 die Eisenanteile gebunden in den einzelnen Modifikationen abgeschätzt werden.

Diese Umrechnung ist unter der Voraussetzung möglich, dass alle Komponenten ähnliche Debye-Waller-Faktoren besitzen. Für die drei FeN_4 -Zentren ist ein überwiegend kovalenter Bindungscharakter anzunehmen, so dass vermutlich die drei den Doublets zugeordneten Zentren auch ähnliche Debye-Waller-Faktoren aufweisen. Für das Singlet ist hingegen ein anderer Debye-Waller-Faktor wahrscheinlich, da das superparamagnetische Eisen einen anderen Bindungscharakter als die FeN_4 -Zentren hat. Damit ist eine Fehlerquelle in der Bestimmung der in den einzelnen Konfigurationen gebundenen Eisengehalte gegeben. Die

dem Singlet zugeordnete relative Fläche macht in allen Proben jeweils etwa 5 % aus, sodass sich ein einheitlicher Fehler für alle hier diskutierten Katalysatoren ergibt.

Tabelle 6-5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der MBF-Linienentfaltung der Mößbauerspektren der Katalysatoren #A bis #H (die Zuordnung der Bez. #A - #H ist in Abbildung 6-11 gegeben). In Klammern ist jeweils der Fehler angegeben. Wurden für eine Anpassung Parameter fixiert, so sind diese mit (f) gekennzeichnet.

Probe	Singlet superparamagn. α -Fe			Doublet D1 FeN_4 (planar, Fe^{2+} , LS)				Doublet D2 FeN_4 (Fe^{2+} , MS)				Doublet D3 FeN_4 (wie $[\text{FePc}]^{2-}$, LS)			
	δ_{iso}	fwhm	Fläche	δ_{iso}	ΔE_Q	fwhm	Fläche	δ_{iso}	ΔE_Q	fwhm	Fläche	δ_{iso}	ΔE_Q	fwhm	Fläche
	/ (mm/s)		/ %	/ (mm/s)			/ %	/ (mm/s)			/ %	/ (mm/s)			/ %
A	-0.10 (f)	0.45 (f)	3.6 (0.5)	0.33 (0.01)	0.92 (0.02)	0.62 (0.02)	54.7 (1.6)	0.31 (0.02)	2.93 (0.08)	1.02 (0.08)	28.6 (1.2)	0.38 (0.01)	1.75 (0.05)	0.51 (0.11)	13.2 (1.0)
B	-0.10 (f)	0.40 (f)	3.0 (0.5)	0.34 (0.01)	0.87 (0.01)	0.55 (0.02)	46.4 (1.3)	0.37 (0.02)	2.74 (0.09)	1.19 (0.08)	31.3 (1.7)	0.32 (0.01)	1.5 (f)	0.55 (0.08)	19.3 (1.4)
C	-0.10 (f)	0.45 (f)	3.5 (0.4)	0.34 (0.01)	0.84 (0.01)	0.52 (0.01)	44.6 (1.0)	0.37 (0.01)	2.72 (0.06)	1.10 (0.06)	33.6 (1.4)	0.34 (0.01)	1.5 (f)	0.48 (0.05)	18.3 (1.1)
D	-0.10 (f)	0.40 (f)	6.1 (0.8)	0.35 (0.01)	0.88 (0.05)	0.57 (0.04)	49.7 (4.3)	0.42 (0.03)	2.64 (0.12)	0.91 (0.12)	22.8 (1.9)	0.36 (0.01)	1.53 (0.06)	0.47 (0.12)	21.4 (3.3)
E	-0.10 (f)	0.40 (f)	3.3 (0.4)	0.33 (0.01)	0.92 (0.02)	0.57 (0.02)	44.4 (1.3)	0.41 (0.02)	2.50 (0.09)	1.32 (0.07)	43.0 (1.7)	0.35 (0.01)	1.57 (0.03)	0.37 (0.07)	9.3 (0.6)
F	-0.10 (f)	0.40 (f)	3.0 (0.7)	0.33 (0.01)	0.78 (0.01)	0.53 (0.01)	65.1 (1.1)	0.38 (0.02)	2.42 (0.04)	0.8 (f)	25.8 (1.1)	0.33 (0.03)	1.5 (f)	0.4 (f)	6.2 (1.4)
G	-0.10 (f)	0.45 (0.12)	4.8 (0.5)	0.34 (0.01)	0.98 (0.07)	0.61 (0.06)	35.4 (4.0)	0.4 (f)	2.62 (0.05)	1.06 (0.05)	48.8 (2.2)	0.35 (f)	1.45 (0.10)	0.5 (f)	10.9 (5.4)
H	-0.12 (f)	0.40 (f)	4.3 (0.6)	0.25 (0.01)	1.05 (0.04)	0.70 (0.05)	34.3 (1.3)	0.21 (0.02)	2.62 (0.06)	1.29 (0.06)	58.0 (2.1)	0.39 (0.12)	1.70 (0.22)	0.6 (f)	3.4 (2.3)

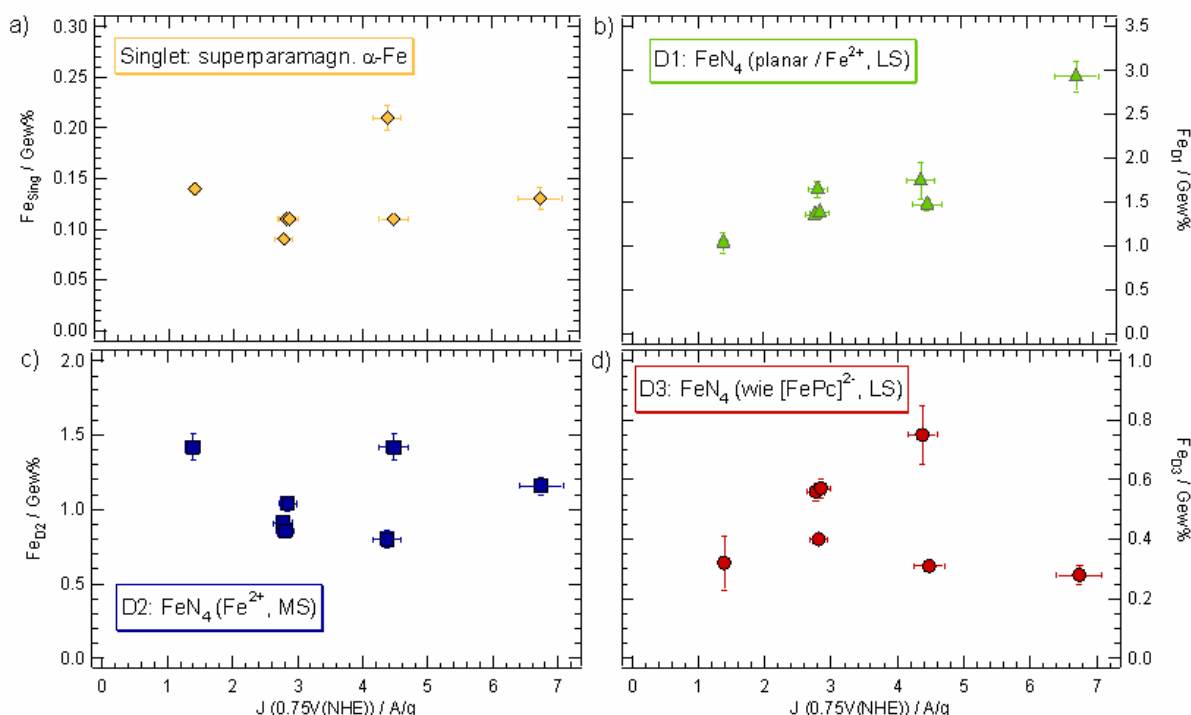


Abbildung 6-13: Darstellung der dem Singlet $\diamond$ (a) und den drei Doublets D1 $\blacktriangle$ (b), D2 $\blacksquare$ (c) bzw. D3 $\bullet$ (d) zugeordneten Eisengehalte jeweils als Funktion der kinetischen Stromdichte bei 0.75V.

Da der in den jeweiligen Strukturen gebundene Eisengehalt proportional zur Zentrenzahl ist, sollte sich eine Korrelation zwischen einem solchen Eisenanteil und der kinetischen Stromdichte ergeben, wenn eine dieser Eisenkonfigurationen im Sauerstoffreduktionsprozess beteiligt ist. Um dies näher zu untersuchen, sind in Abbildung 6-13 jeweils die für die einzelnen Zentren ermittelten Eisengehalte als Funktion der kinetischen Stromdichte dargestellt. Während für das Singlet und die Doublets D2 und D3 kein Zusammenhang besteht, steigt für das in Abbildung 6-13b gegebene Doublet D1 der Eisengehalt linear mit der kinetischen Stromdichte.

Wird die Korrelation differenziert für die direkte ($J(\text{H}_2\text{O})$) und die indirekte ($J(\text{H}_2\text{O}_2)$) Sauerstoffreduktion (vgl. Tabelle 6-4) betrachtet, so weist auch hier der dem Doublet D1 zugeordnete Eisengehalt Fe_{D1} eine Korrelation zur Stromdichte der direkten Sauerstoffreduktion $J(\text{H}_2\text{O})$ auf. Der Fehler ist bei Betrachtung des gesamten Reduktionsstroms jedoch etwas geringer. Dieser Zusammenhang könnte bedeuten, dass an diesen Zentren partiell auch eine indirekte Reduktion erfolgt.

Für das Doublet D3 (Fe_{D3}) zeigt sich in Ansätzen eine Korrelation zur kinetischen Stromdichte der indirekten Sauerstoffreduktion ($J(\text{H}_2\text{O}_2)$), wobei die Katalysatoren #D und #F als Ausreißer betrachtet werden müssten.

Für keine andere Modifikation oder die Kombination zweier oder mehrerer Zentren konnte eine Korrelation gefunden werden.

In Abbildung 6-14 sind in a) der dem D1 zugeordnete Eisenanteil (Fe_{D1}) als Funktion der direkten Sauerstoffreduktion und in b) der dem Doublet D3 zugeordnete Eisengehalt (Fe_{D3}) als Funktion der indirekten Sauerstoffreduktion dargestellt.

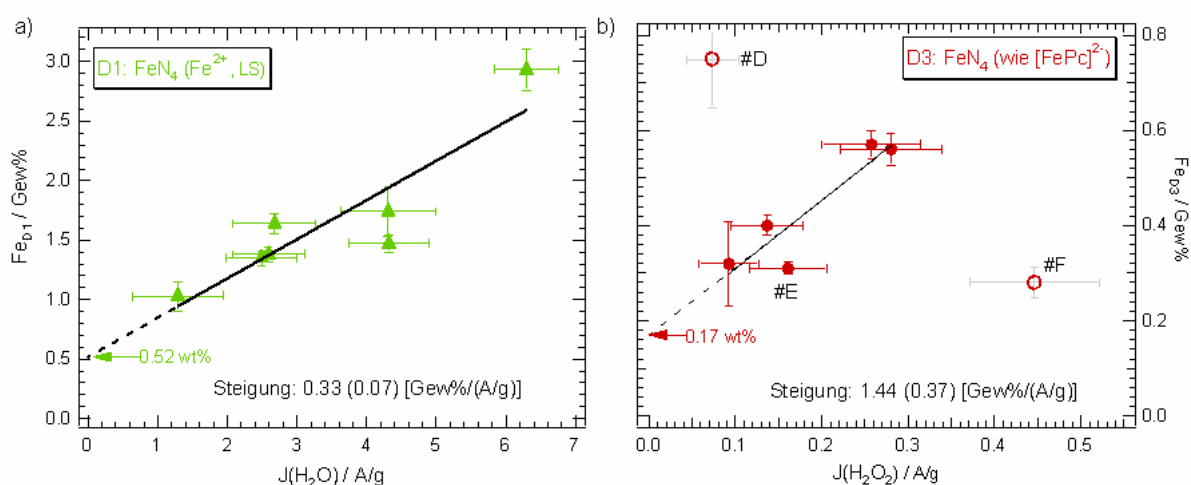


Abbildung 6-14: a) Korrelation des Eisengehalts Fe_{D1} und der Stromdichte der direkten Sauerstoffreduktion und b) Korrelation des Eisengehalts Fe_{D3} und der Stromdichte zur indirekten Sauerstoffreduktion. Mit angegeben sind die Steigungen s_{4e-} und s_{2e-} (s.u.).

Dass die den Doublets D1 bzw. D3 zugeordneten Eisenzentren tatsächlich beim direkten bzw. beim indirekten Sauerstoffreduktionsprozess beteiligt sind, scheint dadurch bestätigt, dass die Beziehung zwischen Fe_{D1} und $J(H_2O)$ über den gesamten kinetisch kontrollierten Bereich ($U > 0.65$ V) und zwischen Fe_{D3} und $J(H_2O_2)$ sogar für Potenziale > 0.3 V gegeben ist.

Über die Ursachen, warum die Katalysatoren #D und #F von der Korrelation in Abbildung 6-14b abweichen, kann nur spekuliert werden. Neben einer möglichen Wasserstoffperoxidentwicklung an FeN_4 -Zentren ist bekannt, dass C-N-Zentren und Quinongruppen eine indirekte Sauerstoffreduktion bewirken (63,64,175). Wahrscheinlich führt die CO_2 -Nachbehandlung zu einer Zunahme der C-O-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche, sodass der Wasserstoffperoxidreduktionsstrom $J(H_2O_2)$ des Katalysators #F partiell auch durch solche Oberflächengruppen bewirkt wird. Für den zu niedrigen Wasserstoffperoxidreduktionsstrom von Katalysator #D liegen hingegen keine Erklärungsmodelle vor. Eventuell bewirken bestimmte Strukturen in diesem Katalysator eine schnellere Zersetzung von Wasserstoffperoxid.

Da die nasschemisch behandelten Katalysatoren sich in die Korrelation einfügen, werden bei diesen die Wasserstoffperoxidproduktionen offensichtlich nicht durch Quinongruppen bewirkt.

Auch der $H_2/Fe/S$ -Katalysator fügt sich in die Korrelation, was noch einmal die Ähnlichkeit beider Systeme, ausgehend vom $FeTMPPCl$ bzw. H_2TMPP , unterstreicht. Die in Abbildung 6-14a und b eingezeichneten Regressionsgeraden schneiden die y-Achsen jeweils bei Werten größer Null. Diese Charakteristik zeigt, dass gewisse Anteile an Fe_{D1} (0.52 Gew%) bzw. Fe_{D3} (0.17 Gew%) nicht an der Katalyse teilnehmen. Neben diesen vermutlich eingebetteten D1- und D3-Eisengehalten sind außerdem die in D2 und dem Singlet gebundenen Eisengehalte nicht am Reduktionsprozess beteiligt. Damit partizipieren insgesamt etwa 1.66 Gew% des Eisens nicht im Reduktionsprozess. Das heißt, lediglich 0.66 Gew% bis 2.52 Gew% Eisen (als $Fe_{D1,Obfl.}$ bzw. $Fe_{D3,Obfl.}$) bewirkten den Reduktionsstrom. Werden die eingebetteten D1- bzw. D3-Eisengehalte von der Gesamtmenge an Eisen Fe_{D1} bzw. Fe_{D3} abgezogen (siehe Gl. 6-6 und 6-7), resultiert die der Katalyse zugängliche Menge $Fe_{D1,Obfl.}$ bzw. $Fe_{D3,Obfl.}$:

$$\text{Zentren für die direkte Sauerstoffreduktion: } Fe_{D1,Obfl.} = Fe_{D1} - 0.52\text{Gew\%} \quad \text{Gleichung 6-6}$$

$$\text{Zentren für die indirekte Sauerstoffreduktion: } Fe_{D3,Obfl.} = Fe_{D3} - 0.17\text{Gew\%} \quad \text{Gleichung 6-7}$$

Im Vergleich zu allen vorangegangenen Arbeiten an pyrolysierten, porphyrinbasierenden Katalysatoren kann hier erstmals gezeigt werden, dass offensichtlich in dieser Katalysator-kategorie eine FeN_4 -Konfiguration die direkte Sauerstoffreduktion bewirkt. Außerdem scheint

eine zweite FeN_4 -Modifikation zumindest teilweise die indirekte Sauerstoffreduktion zu bewirken.

Bei der für die direkte Sauerstoffreduktion als aktiv postulierten Modifikation handelt es sich um ein planares FeN_4 -Zentrum mit zweiwertigem Eisen im Low-Spin-Zustand (23,78). Wie die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeitsreihe zeigten, wird diesem Zentrum als einzigem von den drei FeN_4 -Modifikationen eine mesomere Umgebung zugeordnet.

Das Doublet, das ansatzweise mit der indirekten Sauerstoffreduktion korreliert, wurde einer Eisenkonfiguration zugeschrieben, wie sie auch in einem sechsfach koordiniertem FeN_4 -Zentrum zu finden ist, das als $[\text{FePc}]^{2-}$ im Low-Spin-Zustand beschrieben wurde (189). Die Tatsache, dass diese Struktur vermehrt nach einer Salpetersäure- bzw. Wasserstoffperoxidbehandlung auftritt, scheint eventuell auf eine Koordination durch sauerstoffhaltige Gruppen als 5. und 6. Liganden hinzuweisen. Somit wurden durch die nasschemischen Behandlungen die Kohlenstoffmatrix und auch FeN_4 -Modifikationen oxidiert.

Als nächstes soll nun das Potenzial dieser Katalysatoren für die Anwendbarkeit in der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle abgeschätzt werden.

6.2.4 Potenzial der nachbehandelten Katalysatoren für den Einsatz in der Brennstoffzelle

Gasteiger (59) definierte in seinem 2005 erschienenen Übersichtsartikel Mindestwerte für alternative Katalysatoren hinsichtlich der Elektronentransferrate (Turn-over-Frequency: f_{TO}) und Zentrendichte (S_D). Erst wenn Katalysatoren diese Zielwertanforderungen erfüllen, werden ausreichend hohe Leistungsdichten im Brennstoffzellenbetrieb erreicht, die einen Austausch des Platins (Pt/C) zulassen (59).

Da ein Großteil des Eisens (mind. 1.66 Gew%) der POM-Katalysatoren nicht am Reduktionsprozess teilnimmt, bleibt dieser Anteil bei der folgenden Abschätzung der Elektronentransferrate und Zentrendichte unberücksichtigt. In zukünftigen Versuchen sollte jedoch angestrebt werden, möglichst alle aktiven Zentren am Sauerstoffreduktionsprozess teilnehmen zu lassen bzw. durch gezieltes Katalysatordesign deren Anteil eventuell noch weiter zu erhöhen.

Um die Elektronentransferraten der beiden aktiven Zentren (D1 und D3) abzuschätzen, sind in Abbildung 6-15 die am Reduktionsprozess beteiligten, in D1 bzw. D3 gebundenen Eisengehalte $\text{Fe}_{\text{D1,Obfl}}$ (a) bzw. $\text{Fe}_{\text{D3,Obfl}}$ (b) der Katalysatoren (vgl. Gl. 6-6 und 6-7) als Funktion der direkten (a) bzw. indirekten (b) Sauerstoffreduktionsstromdichte dargestellt.

Mit in diese Graphik aufgenommen sind die den Doublets D1 bzw. D3 zugeordneten Gesamteisengehalte $\text{Fe}_{\text{D1,\#H}}$ bzw. $\text{Fe}_{\text{D3,\#H}}$ des Imprägnierungskatalysators #H. Wie im Kapitel 5.1

beschrieben, wurde bei dessen Präparation extra nur so wenig FeTMPPCl verwendet, dass alle FeN₄-Zentren auf der Oberfläche liegen sollten. Wie aus der Abbildung ersichtlich, scheint dies tatsächlich gegeben, da sich die Wertepaare für Fe_{D1,#H} und Fe_{D3,#H} gut in die beiden Korrelationen einfügen.

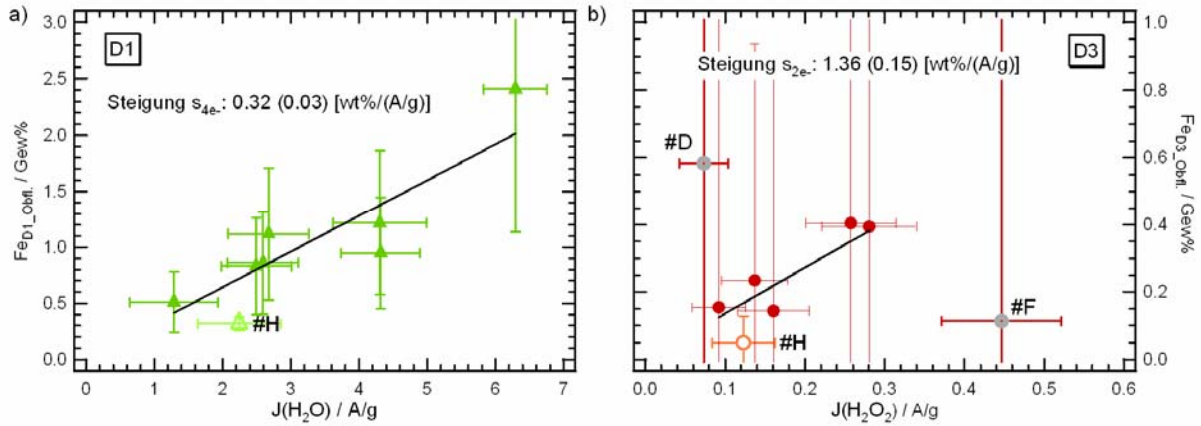


Abbildung 6-15: a) Eisengehalt Fe_{D1,Obfl.} (▲) als Funktion der Stromdichte zur direkten Sauerstoffreduktion J(H₂O) und b) Eisengehalt Fe_{D3,Obfl.} (●) als Funktion der Stromdichte zur indirekten Reduktion des Sauerstoffs J(H₂O₂). Mit eingezeichnet sind die Werte des Imprägnierungskatalysators (#H), Fe_{D1}: ▲, Fe_{D3}: ●.

Um die Elektronentransferrate f_{TO} und die Zentrendichte S_D zu kalkulieren, wird in einem ersten Schritt aus der Konzentration (Gew%) an Fe_{D1,Obfl.} bzw. Fe_{D3,Obfl.} die Zahl der FeN₄-Zentren $N_{D1,Obfl.}(Fe)$ bzw. $N_{D3,Obfl.}(Fe)$ pro Gramm Katalysator entsprechend der Gleichung 6-8 berechnet. Da pro FeN₄-Zentrum jeweils nur ein Eisenatom gebunden ist, gilt $N(Fe) = N(FeN_4)$.

$$\text{Anzahl der partizipierenden Zentren: } N_{X,Obfl.}(Fe) = \frac{Fe_{X,Obfl.}}{100 \cdot M_{Fe}} \cdot N_A, \quad \text{Gleichung 6-8}$$

Mit M_{Fe} ist in der Gleichung die molare Masse des Eisens ($M_{Fe} = 55.845$ g/mol) bezeichnet.

Die Zentrendichte S_D ergibt sich nun direkt aus der Multiplikation mit der Dichte $\rho_{Kat.}$ des Katalysators (siehe Gl. 6-9).

$$\text{Zentrendichte: } S_D = N_{X,Obfl.} \cdot \rho_{Kat.}, \quad \text{Gleichung 6-9}$$

Die tatsächliche Dichte der hier diskutierten Materialien ist nicht bekannt, sodass nur eine Abschätzung der Zentrendichte möglich ist. In der Literatur wird für ähnliche Katalysatoren ein Wert von $\rho_{Kat.} = 0.4$ g/cm³ angegeben (59,97). Dieser wurde für die Berechnung verwendet.

Entsprechend Gleichung 6-10 ist die Menge des im Zeitintervall dt reduzierten Sauerstoffs ($d[O_2]_{Red}/dt$) proportional zu der im selben Zeitraum geflossenen Ladungsmenge (dQ/dt). Dieser wiederum entspricht der Reduktionsstrom (J), der proportional zur Zahl der Eisenzentren $FeN_4(D1)$ bzw. $FeN_4(D3)$ ist.

$$\frac{\partial[O_2]_{Red}}{\partial t} \sim \frac{\partial Q}{\partial t} = J \sim N_{FeN_4}, \quad \text{Gleichung 6-10}$$

Im Weiteren ergibt sich nun entsprechend der Gleichung 6-11 die jeweilige Elektronentransferrate f_{TO} aus dem Quotienten des reziproken Werts des Anstiegs (s_{4e-} bzw. s_{2e-} , vgl. Abbildung 6-15) und der Zahl der auf der Oberfläche befindlichen Zentren (vgl. Gl. 6-8, $N_{D1,Obfl.}(FeN_4)$ bzw. $N_{D3,Obfl.}(FeN_4)$).

$$\text{Elektronentransferrate f\"ur 0.75 V: } f_{TO} = \frac{1/s_{xe-}}{N_{X,Obfl.}(FeN_4) \cdot e}, \quad \text{Gleichung 6-11}$$

Da die von Gasteiger definierten Zielwerte f\"ur ein Potenzial von 0.8 V angegeben sind, m\"ussen die hier f\"ur das Referenzpotenzial von 0.75 V bestimmten Elektronentransferraten auf 0.8 V umgerechnet werden. Diese Umrechnung erfolgt gem\"a\"B der folgenden Gleichung unter Nutzung des mittleren, f\"ur die Katalysatoren #A bis #H ermittelten Tafelanstiegs (vgl. Abbildung 4-4b). Dieser betr\"agt -75.8 mV/Stromdekade. Die Spannungskorrektur liegt bei -50 mV ($\Delta U = 0.75 \text{ V} - 0.80 \text{ V}$).

$$\text{Elektronentransferrate f\"ur 0.8 V: } f_{TO}(0.8V) \approx f_{TO}(0.75V) \cdot \exp\left(\frac{-50}{75.8} \ln(10)\right), \quad \text{Gleichung 6-12}$$

Die f\"ur die direkte und indirekte Reduktion berechneten Werte sowie Vergleichsdaten aus der Literatur sind in Tabelle 6-6 zusammengefasst (59,97).

Bez\"uglich der Zentrendichte S_D werden etwa 15 % des geforderten Werts erreicht, die Werte liegen au\"erdem deutlich \"uber den Zentrendichten anderer nichtedelmetallhaltiger Proben wie z.B. Mikroporenkatalysatoren (FeN_{2+2} -Zentren) oder kohlenstoffgetr\"agerte, pyrolysierte Eisenphenanthrolinmaterialien. Wenn durch eine Variation der Pr\"aparationstechnik alle im Katalysator vorhandenen aktiven Zentren am Reduktionsprozess beteiligt werden k\"onnten, k\"onnte die Zentrendichte bereits deutlich gesteigert werden.

Die hier berechneten Elektronentransferraten f_{TO} liegen f\"ur beide Zentren deutlich niedriger, als der von Gasteiger definierte Zielwert und die aufgef\"uhrten Vergleichswerte anderer eisenbasierter Elektrokatalysatoren. Da f\"ur die meisten der angegebenen Materialien die Elektronentransferrate f\"ur 80 °C bestimmt wurde, ist ein direkter Vergleich mit diesen schwer

möglich. Sehr wahrscheinlich steigt die Elektronentransferrate, wenn die Temperatur von Raumtemperatur (RT) auf 80 °C erhöht wird, wie es auch für die Fe/C-Katalysatoren von Jaouen (Lit. 97) der Fall war: jeweils für 0.8 V, RT: $f_{TO} = 0.14 \text{ e}^-/(\text{Zentrum} \cdot \text{s})$ und bei 80 °C: $f_{TO} = 0.40 \text{ e}^-/(\text{Zentrum} \cdot \text{s})$. Für pyrolysierte, porphyrinbasierende Katalysatoren wurden bislang jedoch keine Aktivierungsenergien bestimmt, sodass ein solcher, temperaturbedingter Anstieg der Elektronentransferrate spekulativ bleibt.

Tabelle 6-6: Elektronentransferraten f_{TO} und Zentrendichten S_D der eigenen Katalysatoren und Vergleichsdaten aus der Literatur für Pt/C und weitere eisenbasierende Katalysatoren. Die Abkürzung ORR steht für die Art des Reduktionsmechanismus: d = direkte Sauerstoffreduktion und i = indirekte Sauerstoffreduktion.

Katalysatorart	Zentrum	ORR	T	f_{TO} (0.75V)	f_{TO} (0.80V)	S_D ($\cdot 10^{18}$) / (Zentrum/ cm ²)	i_K (0.8V) / (A/cm ²)	Lit.
f_{TO} von...			/ °C	/ (e ⁻ /(Zentrum*s))				
47% Pt/C	Pt	d	80	-	25	32	1300	59
Ziel für nicht Pt Katalysatoren	?	d	80	-	2.5	32	130	
Fe/C (0.3 Gew%)	FeN ₂₊₂	d,i	80	-	0.40	1.29	0.82	97
Fe/C (0-0.25 Gew%)		d, i	20	0.95	0.14	-	-	
FePhen/C	FeN ₄	d, i	80*	-	1.0	0.9	0.03	59
10% Pt/C	Pt	d	80*	-	10	3.4	55	
Fe/Fe/S, H ₂ /Fe/S und Fe/KB600 (Mittelwerte)	FeN ₄ (D1)	d	25	0.18	0.04	4.9	0.31	diese Arbeit
	FeN ₄ (D3)	i		0.04	0.009	1.0	0.01	

Die für die Mikroporenkatalysatoren für 20 °C und ein Potenzial von 0.75 V bestimmte Elektronentransferrate liegt um einen Faktor fünf höher als der hier bestimmte Wert (97). Während für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren die FeN₄-Zentren wahrscheinlich in die Graphenebenen eingebettet sind (vgl. Abbildung 3-8), wurde von der Arbeitsgruppe um Dodelet ein Zentrenmodell entwickelt, bei dem FeN₂₊₂-Zentren in sich ausbildende Mikroporen, zwischen zwei Graphenebenen eingebaut werden. (vergleiche Abbildung 3-9) (35). Diese Katalysatoren erreichen offensichtlich eine höhere Elektronentransferrate als die hier diskutierten. Ob dies durch die gleichzeitige Bindung zu zwei Graphenebenen oder durch eine andere Kohlenstoffstruktur erreicht wird, ist nicht bekannt.

In Abbildung 6-16 ist eine Darstellung aus der Veröffentlichung von Jaouen gezeigt, die die Abhängigkeit der bei 20 °C gemessenen kinetischen Stromdichte vom Metallgehalt für die

Mikroporenkatalysatoren angibt (entspricht Abb. 3 in Lit. 97). Über die eingezeichneten Steigungen (Fe: slope: =1.0, Co: slope = 0.66) wurden die jeweiligen Elektronentransferraten ermittelt; der für Eisenzentren bestimmte Werte ist in Tabelle 6-6 als Fe/C-Katalysatoren mit FeN_{2+2} -Zentren (20 °C) mit aufgeführt.

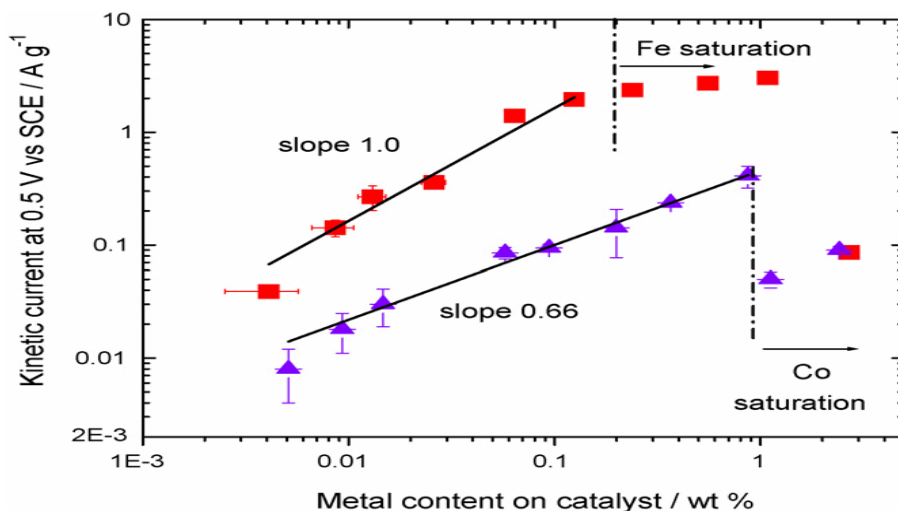


Abbildung 6-16: Abb. 3 aus Lit. 97; anhand der in der Abbildung eingezeichneten Steigungen wurden für die Mikroporenkatalysatoren die Elektronentransferraten (in der Lit. ATF) der Eisen- (■) und Kobalt-Zentren (▲) berechnet (Die Werte für die Eisenzentren sind in Tabelle 6-6 mit aufgeführt).

Wie aus der Abbildung ersichtlich, wurde der für die Eisenzentren bestimmte Wert für Eisenkonzentrationen zwischen Null und 0.25 Gew% ermittelt. Wird jedoch der Bereich höherer Eisengehalte (0.1 Gew% bis 0.8 Gew%) betrachtet, ergibt sich ein um den Faktor fünf verminderter Anstieg. Das heißt, für Mikroporenkatalysatoren, die mit hohen Eisenkonzentrationen präpariert wurden, ergibt sich eine nahezu identische Elektronentransferrate im Vergleich zum eigenen für die direkte Sauerstoffreduktion bestimmten Wert.

Wie als nächstes gezeigt wird, sind auch ähnlich hohe Elektronentransferraten, wie sie bei den Mikroporenkatalysatoren im Bereich bis 0.25 Gew% Eisen erreicht werden, für die Fe/Fe/S-Katalysatoren möglich, und zwar, wenn diese thermisch in Ammoniak nachbehandelt werden.

6.3 Untersuchung des Einflusses einer Ammoniaknachbehandlung auf die strukturellen und katalytischen Eigenschaften

Durch eine Ammoniaknachbehandlung werden wesentlich drastischere Zunahmen der katalytischen Aktivität erreicht, als es bei den anderen Nachbehandlungen (Kapitel 6.2) der Fall ist. Auch hier wird bei 800 °C das Gas im Durchflussofen über den Katalysator geleitet. Offensichtlich führt hier neben der Oberflächenvergrößerung ein weiterer Effekt zur Steigerung der kinetischen Stromdichte.

Wie aus der Literatur bekannt, können bereits durch eine Pyrolyse bei Temperaturen $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ allein durch die Reaktion von auf Kohlenstoff geträgerten Eisensalzen mit Ammoniak katalytische Zentren gebildet werden (44,73,96,117). Für diese Katalysatoren wird das aktive Zentrum als FeN_{2+2} -Struktur beschrieben, wie in Abbildung 3-9a dargestellt. Die Autoren gehen von einer phenanthrolinartigen Koordination von vier Stickstoffatomen an das Eisen aus (35,120). Denkbar wäre, dass auch durch eine Ammoniaknachbehandlung des Fe/Fe/S-Katalysators solche Zentren gebildet werden oder dass während der Pyrolyse zerstörte Zentren teilweise regeneriert werden.

In Tabelle 6-7 sind für einen Fe/Fe/S-Katalysator und dessen Ammoniaknachbehandlungsprodukt die bei 0.75 V erzielten kinetischen Stromdichten, die Eisengehalte und die über die MBF-Linienentfaltung und den Eisengehalten ermittelten Eisengehalte der den Mößbauerlinien zugeordneten Modifikationen gegeben. Die Umrechnung erfolgte über Gleichung 4-21 unter der Voraussetzung einheitlicher Debye-Waller-Faktoren. Die Nachbehandlung wurde für 30 min in Ammoniak bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt (vgl. Tabelle 4-4). In Abbildung 6-17 sind die Mößbauerspektren dieser Probe vor und nach der Ammoniaknachbehandlung dargestellt.

Tabelle 6-7: Ergebnisse der kinetischen Stromdichten, der Eisengehalte und der den Mößbauerlinien jeweils zugeordnete Eisengehalte (in Gew%) eines Fe/Fe/S-Katalysators vor (vorher) und nach einer 30-minütigen thermischen Nachbehandlung in Ammoniak bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nachher). Eine Zuordnung der Mößbauerlinien zu Eisenmodifikationen ist in Tabelle 6-3 auf S. 137 gegeben.

Bez.	J (0.75V) / (A/g)	NAA Fe/ Gew%	den Mößbauerlinien zugeordnete Eisengehalte / Gew%				
			Singlet	D1	D2	D3	D4
vorher	2.81	3.00	0.11	1.64	0.86	0.40	0
nachher	10.43	5.55	0	2.48	1.48	0.53	1.07

Die Ergebnisse zeigen, dass die kinetische Stromdichte um fast 8 A/g zunimmt und parallel der D1 zugeordnete Eisengehalt um $\sim 0.9\text{ Gew\%}$ steigt. Über diese Gewichtszunahme könnte entsprechend der linearen Beziehung in Abbildung 6-14 lediglich eine Stromzunahme von etwa 3 A/g erklärt werden.

Aus der Tabelle und aus den Spektren wird ersichtlich, dass durch die Ammoniaknachbehandlung ein weiteres Doublet D4 ($\delta_{\text{iso}} = 0.39\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.32\text{ mm/s}$) nachweisbar ist und der Anteil der Singletstruktur zurückgeht bzw. hier sogar verschwindet.

Die diesem D4-Doublet zugeordneten Parameter sind ähnlicher einer Trisphenanthrolinstruktur (191), dies würde auf ein Zentrum ähnlich der Arbeitsgruppe um Dodelet hindeuten. Ähnliche Parameter weist aber auch superparamagnetisches Eisennitrid auf (57).

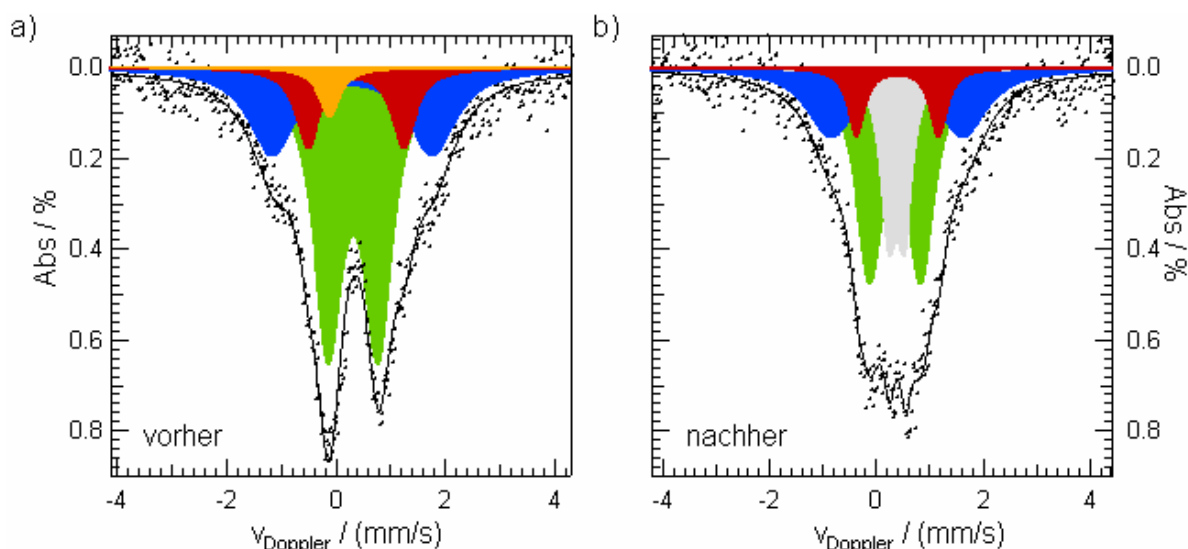
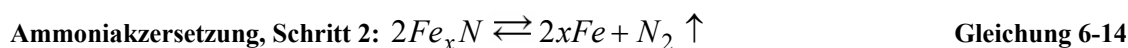
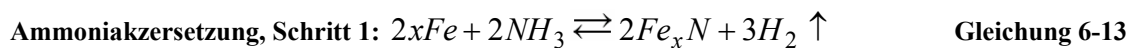


Abbildung 6-17: RT- ^{57}Fe -Mößbauerspektren eines Fe/Fe/S-Katalysators vor und nach einer 30minütigen thermischen Nachbehandlung bei 800 °C in Ammoniak (a: vorher, b: nachher). Die Farbzuoordnung der Mößbauerlinien zu Eisengehalten ist in Tabelle 6-7 gegeben und die Zuordnung zu möglichen Eisenmodifikation findet sich in Tabelle 6-3.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Ammoniak bereits ab etwa 725 °C katalytisch an Eisenpartikeln zu Wasserstoff und Stickstoff zerlegt wird, als Zwischenprodukt wird Eisennitrid gebildet. Die ablaufenden Reaktionsschritte sind in den folgenden Gleichungen gegeben (125).



Denkbar wäre, dass das superparamagnetische Eisen oder Eisen, das bei einer thermisch induzierten Zersetzung einzelner FeN_4 -Zentren freigelegt wird, diese Reaktionen katalysiert. Dies macht das Auftreten einer Eisennitridstruktur wahrscheinlich (15,28,57,125).

Anhand einer Nachbehandlungsserie soll geklärt werden, um welche Eisenmodifikation es sich beim D4-Doublet handelt und welche Faktoren die signifikante Aktivitätssteigerung bewirken. Für diese Nachbehandlungsserie wurden jeweils Teilmengen eines Fe/Fe/S-Katalysators bei 800 °C für unterschiedliche Zeiten in Ammoniak nachbehandelt. Ein Teil der Proben wurde außerdem im Anschluss an diese Nachbehandlung geätzt (in 1M HCl).

Handelt es sich beim Doublet D4 um ein neues aktives Zentrum, sollte der in diesem Zentrum gebundene Eisengehalt mit der katalytischen Aktivität der Proben korrelieren.

6.3.1 Untersuchung der Ammoniaknachbehandlung eines Fe/Fe/S-Katalysators bei Variation der Behandlungsdauer

Untersuchungen zeigten, dass ungeordnete Kohlenstoffstrukturen schneller mit Ammoniak reagieren als geordnete, sodass der resultierende Kohlenstoffabbbrand größer ausfällt. Da neben dem Kohlenstoff ebenfalls vorhandenes Eisen mit Ammoniak reagiert, beeinflusst auch die Eisenmenge im Ansatz die Reaktionsrate (35,94,98,123). In Abbildung 6-18 sind die Ausbeuten als Funktion der NH_3 -Behandlungsdauer dargestellt. Die Ausbeute berechnet sich aus dem Quotienten der Katalysatormasse nach und vor der Nachbehandlung. Wird zuerst der zeitabhängige Verlauf der Ausbeute der nachbehandelten, aber nicht geätzten Katalysatoren betrachtet, ergibt sich eine nahezu lineare Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Nachbehandlungsdauer. Im Gegensatz dazu fallen die Ausbeuten der nachbehandelten und geätzten Katalysatoren höher aus als die der ungeätzten. (Die Bezeichnung „geätzt“ steht hier für die 2. im Anschluss an die Nachbehandlung teilweise durchgeführte Ätzung.)

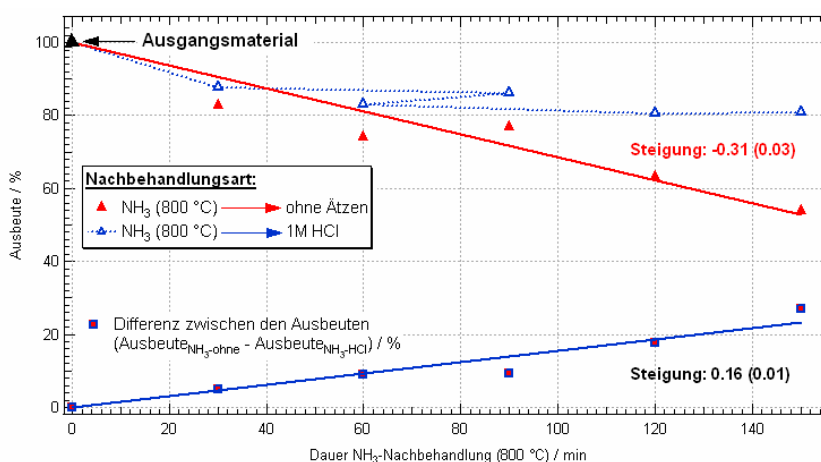


Abbildung 6-18: Abhängigkeit der Ausbeute von der Nachbehandlungsdauer in Ammoniak mit (Δ) und ohne anschließendem Ätzen ($\blacktriangle$). Mit eingezeichnet ist außerdem die Ausbeutedifferenz ($\text{Ausbeute}_{\text{HCl}} - \text{Ausbeute}_{\text{ohne}}$) zwischen beiden Nachbehandlungsarten ($\blacksquare$).

Eine erste Überlegung würde das Gegenteil nahe legen, da hier zusätzlich zum Abbrand noch Eisenkomponenten entfernt werden, was auch durch die NAA-Ergebnisse bestätigt wird. Die Eisengehalte der geätzten Proben liegen deutlich unter denen der ungeätzten (s.u., Abbildung 6-20). Entgegen den Erwartungen werden trotzdem höhere Ausbeuten erzielt als für Proben, die lediglich in Ammoniak nachbehandelt wurden. Wie lässt sich dies erklären?

Eventuell wurde adsorbiertes Wasser trotz Trocknung bei 80 °C nicht entfernt. Auffällig ist, dass die Differenz zwischen beiden Ausbeuten linear mit der Behandlungsdauer steigt. Diese Korrelation könnte auf die Generierung bestimmter hydrophiler Oberflächengruppen (die später Wasser adsorbieren) durch die Behandlung mit Ammoniak oder Wasserstoff, der

entsprechend der Gleichung 6-13 gebildet wurde, hindeuten. Auf Grundlage der vorliegenden Daten kann die Ursache jedoch nicht genau bestimmt werden.

Da das Maß für die Reaktion mit Ammoniak durch die Ausbeute nach dem Ammoniakschritt repräsentiert wird, werden auch die geätzten Katalysatoren als Funktion dieser Ausbeute dargestellt. Dies gilt für alle nun folgenden Untersuchungen. Um den zeitlichen Verlauf widerspiegeln zu können, sind die Ausbeutewerte in umgekehrter Reihenfolge dargestellt.

In Abbildung 6-19 sind die kinetischen Stromdichten sowie die BET-Oberflächen der Proben als Funktion der Ausbeute gegeben. Bis zu einer Ausbeute von ca. 75 % steigen die kinetische Stromdichte (a) und die der direkten und indirekten Sauerstoffreduktion zugeordneten Stromdichteanteile (b, d) beider Nachbehandlungsserien (geätzt, ungeätzt) jeweils exponentiell mit der Ausbeuteabnahme an (zu beachten ist die logarithmische Skala der kinetischen Stromdichte). Für geringere Ausbeuten sind nahezu keine Veränderungen zu verzeichnen.

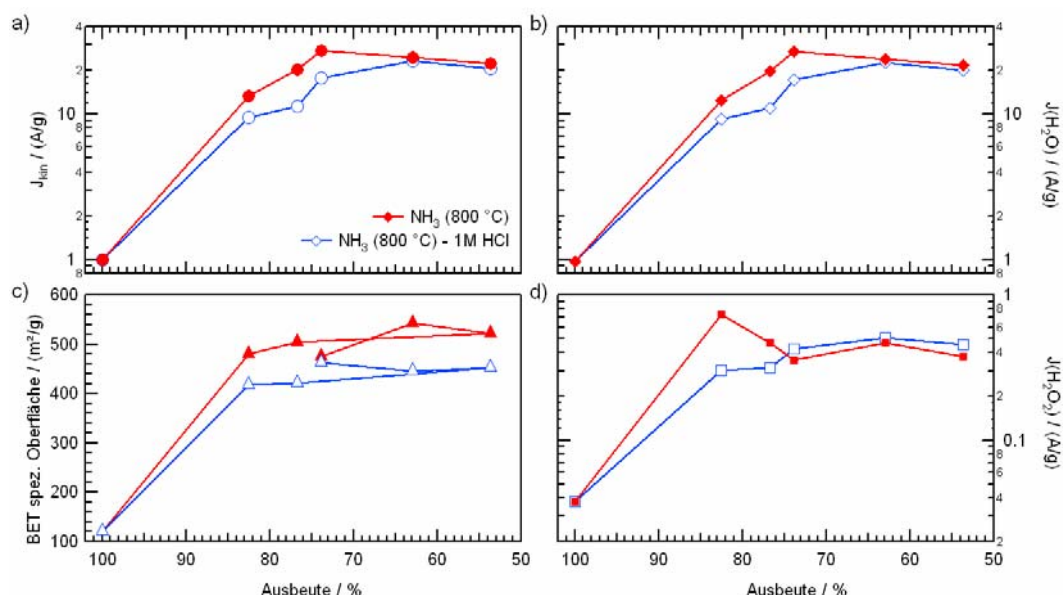


Abbildung 6-19a Kinetische Gesamtstromdichten (a) und kinetische Teilstromdichten der direkten (b) und indirekten (d) Sauerstoffreduktion und Verlauf der BET-Oberfläche (c) jeweils als Funktion der Ausbeute nach der thermischen Behandlung in Ammoniak.

Der Verlauf der BET-Oberfläche ist qualitativ identisch zu den Stromverläufen, wobei die Verbesserung des Stroms mit der Oberflächenvergrößerung deutlich höher ausfällt als es für die in anderen Gasen nachbehandelten Katalysatoren der Fall ist (vergleiche Tabelle 6-4).

Zwischen den geätzten und ungeätzten Proben zeigen sich geringe Unterschiede in den Stromdichteverläufen und der BET-Oberfläche.

Dass bei Ausbeuten kleiner 75 % keine wesentliche Änderung aller dargestellten Parameter mehr erreicht wird, könnte mit einer bereits veränderten Kohlenstoffstruktur zusammenhängen. Da ungeordnete Kohlenstoffstrukturen schneller mit Ammoniak reagieren als geordnete,

wäre ein Sättigungseffekt denkbar. Außerdem beeinflusst der Anteil Eisen im Ansatz den Abbrand. Anhand der bisherigen Ergebnisse könnte z.B. das freigelegte Eisen bei Ausbeuten kleiner 75 % verstärkt eine Zersetzung des Ammoniaks bewirken, sodass dieser nicht mehr zur Erzeugung neuer oder Regenerierung alter Zentren herangezogen werden kann.

Im Folgenden sollen die Messreihen mittels Röntgendiffraktometrie, Elementanalyse sowie Mößbauerspektroskopie charakterisiert und die Ergebnisse hinsichtlich der Stromdichteverbesserung diskutiert werden.

6.3.2 Strukturelle und chemische Zusammensetzung der in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren

In Abbildung 6-20 sind die Ergebnisse der Elementanalyse für Eisen, Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff, umgerechnet auf Atomprozent (at%), graphisch dargestellt. Die Atomprozentwerte wurden aus den mittels Verbrennungs- und Neutronenaktivierungsanalysen bestimmten Gehalten entsprechend der in Kapitel 4.8.3 erläuterten Vorgehensweise berechnet (siehe Gl. 4-25 bis 4-28).

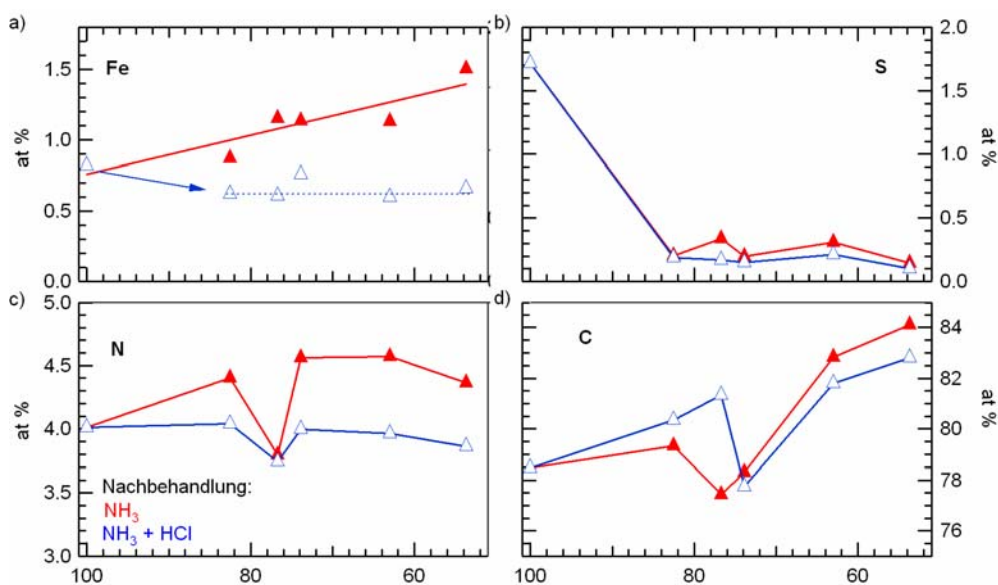


Abbildung 6-20: Atomkonzentrationen der Elemente Eisen (a), Schwefel (b), Stickstoff (c) und Kohlenstoff (d) jeweils als Funktion der Ausbeute nach dem Ammoniakbehandlungsschritt.

Mit abnehmender Ausbeute steigt der Eisenanteil der ungeätzten Proben linear an, während er für die geätzten Proben einheitlich bei etwa 0.62 at% liegt und demnach unabhängig von der Ausbeute (nach dem Ammoniakschritt) ist. Die Differenz beider Eisengehalte (nicht dargestellt) zeigt eine lineare Zunahme des entfernbaren Eisenanteils mit abnehmender Ausbeute. Da für die geätzten Proben nahezu die gleichen kinetischen Stromdichten erzielt werden wie

für die ungeätzten, trägt anscheinend das Mehr an Eisen ($> 0.62 \text{ at\%}$) in den ungeätzten Proben nicht oder nur geringfügig zur katalytischen Aktivität des Materials bei.

Da die Differenz im Stromverlauf der nachbehandelten, geätzten bzw. ungeätzten Katalysatoren nicht mit der Differenz der Eisengehalte korreliert, kann eine Generierung neuer, aber säureinstabiler, eisenhaltiger, katalytischer Zentren somit ausgeschlossen werden.

Für die ungeätzten Katalysatoren zeigt sich eine Zunahme des Stickstoffgehalts mit abnehmender Ausbeute (Ausreißer bei $\sim 77 \%$), wobei für diese Messreihe bei etwa $4.6 \text{ at\%}$ Stickstoff ein Maximum erreicht wird. Ausbeuten kleiner 75% bewirken keine wesentliche Änderung mehr. Der ausbeuteabhängige Verlauf des Stickstoffgehalts zeigt denselben Trend wie der Stromdichteverlauf der nachbehandelten und ungeätzten Katalysatoren, der sich im Bereich kleiner 75% ebenfalls nicht mehr wesentlich änderte. Die geätzten Proben haben geringere Stickstoffgehalte als die ungeätzten, wobei die Werte nahezu identisch zum Stickstoffgehalt des Ausgangs-Fe/Fe/S-Katalysators sind. Wahrscheinlich wird der Stickstoff in Form von Heteroatomen oder vielleicht säurelöslichen Eisennitridmodifikationen in die Kohlenstoffstruktur eingebaut. Die geringfügig höheren Stickstoffkonzentrationen der ungeätzten Katalysatoren könnten eventuell auch hier für die leicht höheren Stromdichten dieser Katalysatoren im Vergleich zu den geätzten verantwortlich sein. Im Kapitel 5 konnte für das auf Kohlenstoff geträgerte FeTMPPCl gezeigt werden, dass die dort geätzten Katalysatoren größere Stickstoffheteroatomkonzentrationen und höhere kinetische Stromdichten erzielten als die ungeätzten Imprägnierungskatalysatoren (vgl. Abbildung 5-30).

Durch die Behandlung mit Ammoniak kommt es zu einer signifikanten Abnahme des Schwefelgehalts. Die Werte gehen von $1.7 \text{ at\%}$ für das Ausgangsmaterial auf etwa $0.1 \text{ at\%}$ zurück. Eine Abnahme des Schwefelgehalts kann auch durch eine Formiergasnachbehandlung erreicht werden. Deshalb erscheint es nahe liegend, dass bei einer Ammoniakzersetzung freigesetzter Wasserstoff (Gl. 6-13) mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff reagiert und gasförmig das System verlässt. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durch das Überleiten von Wasserstoff eingelagerte Schwefelreste sogar vollständig aus Kohlen entfernt werden können (109).

Die im Abbildungsteil d dargestellte Kohlenstoffatomkonzentration steigt mit abnehmender Ausbeute. Da es durch Ammoniak auch zu einem Kohleabbau kommt, scheinen hier (im Vergleich zu den im Kapitel 6.2.2 diskutierten thermischen Nachbehandlungen) in einem wesentlich stärkeren Umfang Heteroatome mit Ammoniak bzw. eher N_2/H_2 zu reagieren und abzugasen. Tatsächlich kann der Großteil der Kohlenstoffkonzentrationszunahme bereits durch die Abnahme der Schwefelkonzentration erklärt werden.

Für die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff (nicht abgebildet) ist keine signifikante Änderung mit abnehmender Ausbeute erkennbar.

Als nächstes soll untersucht werden, welche Änderungen der Eisenmodifikationen durch die unterschiedlich langen Ammoniaknachbehandlungen hervorgerufen werden. Dafür sind in Abbildung 6-21 die mit dem MBF-Programm erstellten Linienentfaltungen der ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators und der nachbehandelten, jedoch ungeätzten Proben dargestellt.

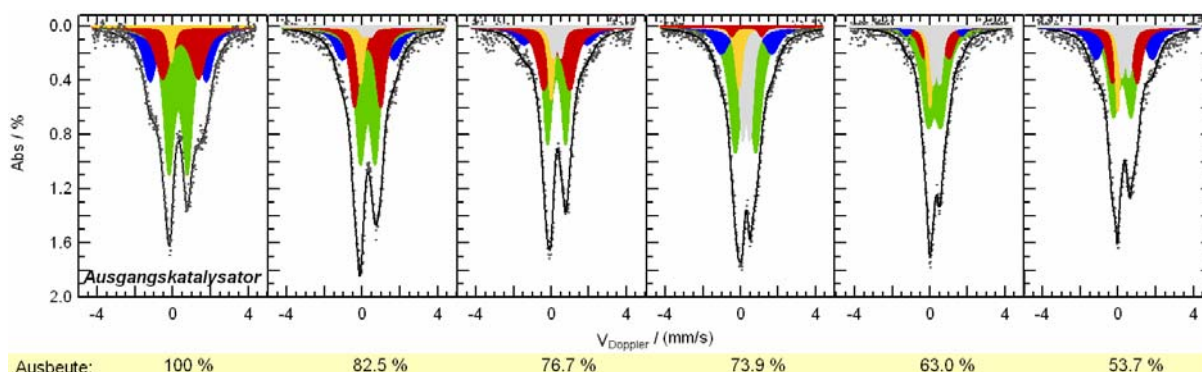


Abbildung 6-21: ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators und der in Ammoniak bei 800 °C nachbehandelten, nicht geätzten Katalysatoren.

Für das Ausgangsmaterial ergibt sich das bereits mehrfach diskutierte typische Mößbauer-spektrum eines pyrolysierten, eisenporphyrinbasierenden Katalysators mit den drei Doublets und der Singletstruktur. Im Gegensatz zu dem Mößbauerspektrum des eingangs gezeigten, in Ammoniak nachbehandelten Katalysators (siehe Abbildung 6-17b), weisen hier alle Proben auch nach der Ammoniaknachbehandlung noch signifikante Anteile der Singletstruktur auf.

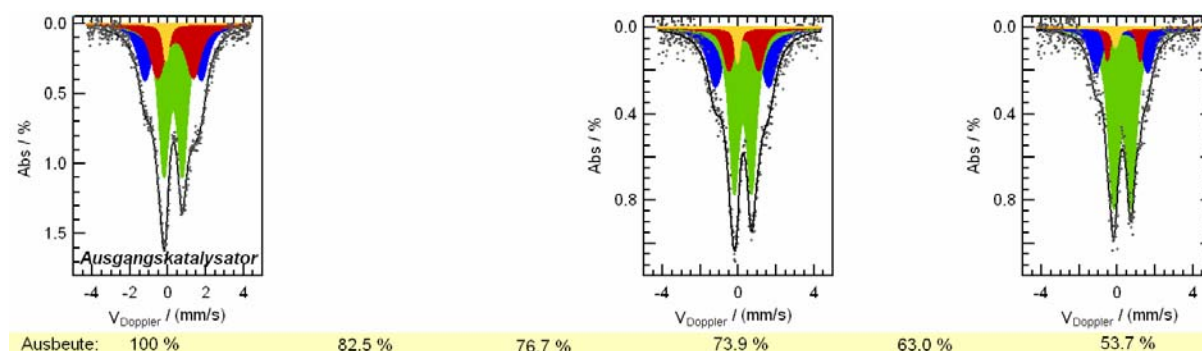


Abbildung 6-22: ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators und zweier Katalysatoren, die für unterschiedliche Zeiten in Ammoniak nachbehandelt und anschließend geätzt wurden.

Für alle nachbehandelten Katalysatoren zeigt sich die Ausbildung des vierten Doublets D4, dass entweder Eisennitrid oder eventuell einer Trisphenanthrolinmodifikation zuzuordnen ist. Die Intensität dieses Doublets nimmt mit abnehmender Ausbeute bis 75 % zu. Wird die Ausbeute weiter vermindert, geht der relative Anteil wieder zurück. Ein ähnlicher Verlauf

wurde auch für die kinetischen Stromdichten der Proben verzeichnet. Einen ähnlichen Verlauf zeigt jedoch auch das Doublet D1.

Werden als nächstes die nachbehandelten und anschließend geätzten Katalysatoren in Abbildung 6-22 (s.o.) betrachtet, fällt auf, dass das Doublet 4 durch den Ätzschrift komplett entfernt werden konnte. Das heißt, beim Doublet 4 handelt es sich nicht um ein weiteres, durch die Ammoniaknachbehandlung generiertes, katalytisches Zentrum, sondern um ein inaktives Nebenprodukt. Mit Blick auf die in den Gleichungen 6-13 und 6-14 gegebenen Reaktionen handelt es sich tatsächlich um Eisennitrid, was durch die in Abbildung 6-23 gezeigten XRD-Messungen bestätigt wird.

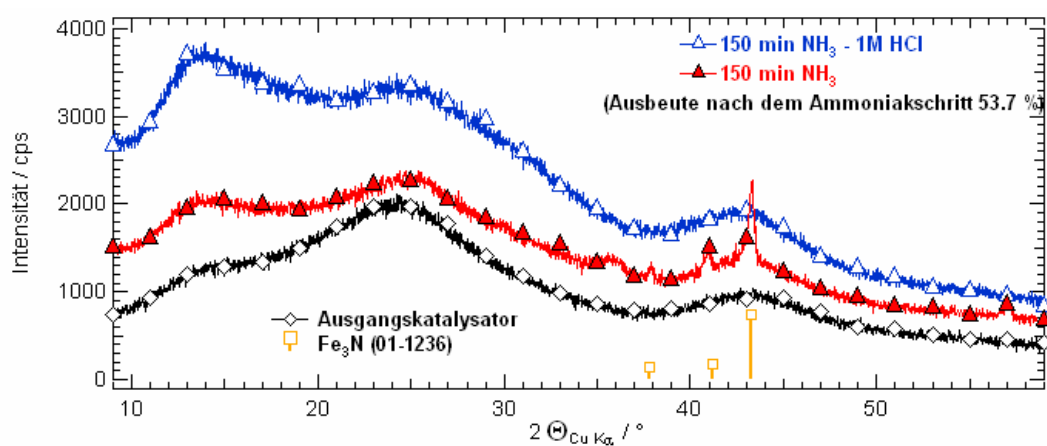


Abbildung 6-23: XRD-Messungen des Fe/Fe/S-Ausgangskatalysators ($\diamond$) und der mit der Ausbeute 53.7 % (150 min NH_3) hergestellten Katalysatoren (geätzt: $\triangle$, ungeätzt: $\blacktriangle$). Mit angegeben ist das Diffraktionsmuster von Eisennitrid (Lit. 101).

Während der Ausgangskatalysator und der für 150 Minuten in Ammoniak nachbehandelte und anschließend erneut geätzte Katalysator jeweils nur breite Banden aufweisen, zeigt die nachbehandelte, aber ungeätzte Probe Eisennitridreflexe (101). Ebenfalls mittels XRD untersucht wurden die beiden Proben mit 73.9 % Ausbeute. Hier wurde kein Eisennitrid registriert. Wahrscheinlich ist eine lange Ammoniakbehandlungszeit erforderlich, damit röntgenographisch nachweisbare Eisennitridstrukturen wachsen können.

Über die Halbwertsbreite des intensitätsstärksten Reflexes bei 43.3° wurde über die für das verwendete Gerät angepasste Scherrer-Gleichung (Gl. 4-23) eine mittlere Korngröße von etwa $d_0 = 24 \text{ nm}$ berechnet.

In der 2004 erschienenen Publikation von Gajbhiye und Koautoren wurden Ergebnisse mößbauerspektroskopischer Untersuchungen an $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ -Phasen mit unterschiedlichen Partikelgrößen diskutiert. Bis zu einer Ausdehnung von 15 nm wurde nur das superparamagnetische Doublet registriert, während bei größeren Ausdehnungen zuerst parallel zu

diesem Doublet ein Sextett auftrat und schließlich lediglich ein Sextett gemessen wurde (57). Im Rahmen dieser Untersuchungen wäre somit eine geringere Ausdehnung erwartet worden, da lediglich die Doubletstruktur im Mößbauerspektrum vorliegt. Auch bei einer Vergrößerung des Dopplergeschwindigkeitsbereichs (± 10 mm/s), zeigte das Mößbauerspektrum dieser Probe keine Anhaltspunkte für ein Sextett.

Aus dem Röntgendiffraktogramm ist ersichtlich, dass dem 43.3° -Reflex eine breite Bande überlagert ist. Denkbar ist, dass durch diese eine exakte Bestimmung der Halbwertsbreite verhindert wird. Eventuell wurde bei dem hier berechneten Wert die Halbwertsbreite zu gering angesetzt. Als wesentliches Ergebnis aus den XRD- und Mößbauermessungen kann jedoch festgehalten werden, dass das D4-Doublet auf Eisennitrid zurückzuführen ist (57).

Um der Ursache der Aktivitätssteigerung auf den Grund zu gehen, wurden anteilig unter der Annahme einheitlicher Debye-Waller-Faktoren der Gesamteisengehalt der Proben entsprechend der Gleichung 4-21 den Mößbauerlinien zugeordnet. Tabelle 6-8 fasst die in den verschiedenen Modifikationen gebundenen Eisengehalte und die Ergebnisse aus den RRDE-Messungen mit nach unten zunehmender kinetischer Gesamtstromdichte zusammen. Die kinetischen Stromdichten der direkten ($J(\text{H}_2\text{O})$) und indirekten ($J(\text{H}_2\text{O}_2)$) Sauerstoffreduktion sind über die Gleichungen 4-14 und Gl. 4-15 berechnet worden.

Tabelle 6-8: Zusammenfassung der in den Mößbauerstrukturen gebundenen Eisengehalte des Ausgangskatalysators (Dauer $t = 0$ min) und der in Ammoniak nachbehandelten Proben. Mit angegeben sind außerdem die Ergebnisse der RRDE-Messungen dieser Proben (J_{kin} , $\text{H}_2\text{O}_2\%$, $J(\text{H}_2\text{O})$ und $J(\text{H}_2\text{O}_2)$ jeweils für 0.75 V).

Dauer / min	Ausbeute / %	RRDE Daten für 0.75 V (NHE)				NAA Fe / Gew%	MBF-Fitergebnisse umgerechnet auf den Anteil Eisen in Gew%				
		J_{kin} / (A/g)	H_2O_2 / %	$J(\text{H}_2\text{O})$ / A/g	$J(\text{H}_2\text{O}_2)$ / A/g		Fe_{Sing}	Fe_{D1}	Fe_{D2}	Fe_{D3}	Fe_{D4}
0	100	1.00 (0.05)	3.8 (0.4)	0.96 (0.05)	0.04 (< 0.01)	3.50 (0.11)	0.11 (< 0.01)	1.67 (0.12)	0.88 (0.06)	0.84 (0.10)	—
30	82.5	13.24 (0.66)	5.5 (0.6)	12.51 (0.73)	0.73 (0.07)	3.90 (0.12)	0.26 (0.01)	1.79 (0.12)	0.75 (0.04)	1.02 (0.05)	0.08 (0.02)
60 (HCl)	73.9 (83.03)	17.60 (0.88)	2.4 (0.2)	17.18 (0.91)	0.42 (0.03)	3.30 (0.10)	0.09 (< 0.01)	1.70 (0.11)	1.00 (0.05)	0.40 (0.04)	—
90	76.7	20.24 (1.01)	2.3 (0.2)	19.78 (1.05)	0.47 (0.04)	5.30 (0.16)	0.46 (0.01)	2.12 (0.30)	0.70 (0.04)	1.68 (0.25)	0.35 (0.08)
150 (HCl)	53.7 (80.81)	20.56 (1.03)	2.2 (0.2)	20.11 (1.06)	0.45 (0.03)	2.90 (0.09)	0.07 (0.01)	1.89 (0.12)	0.49 (0.02)	0.45 (0.02)	—
150	53.7	22.19 (1.11)	1.7 (0.2)	21.81 (1.14)	0.38 (0.03)	6.05 (0.20)	0.49 (0.01)	2.57 (0.61)	1.30 (0.05)	1.46 (0.06)	0.69 (0.03)
120	63	24.47 (1.22)	1.9 (0.2)	24.01 (1.26)	0.46 (0.04)	5.00 (0.15)	0.52 (0.02)	2.72 (0.27)	0.19 (0.01)	0.87 (0.06)	0.70 (0.05)
60	73.9	27.44 (1.37)	1.3 (0.1)	27.08 (1.40)	0.36 (0.02)	4.90 (0.15)	0.37 (0.02)	2.53 (0.22)	0.76 (0.06)	0.12 (< 0.01)	1.13 (0.05)

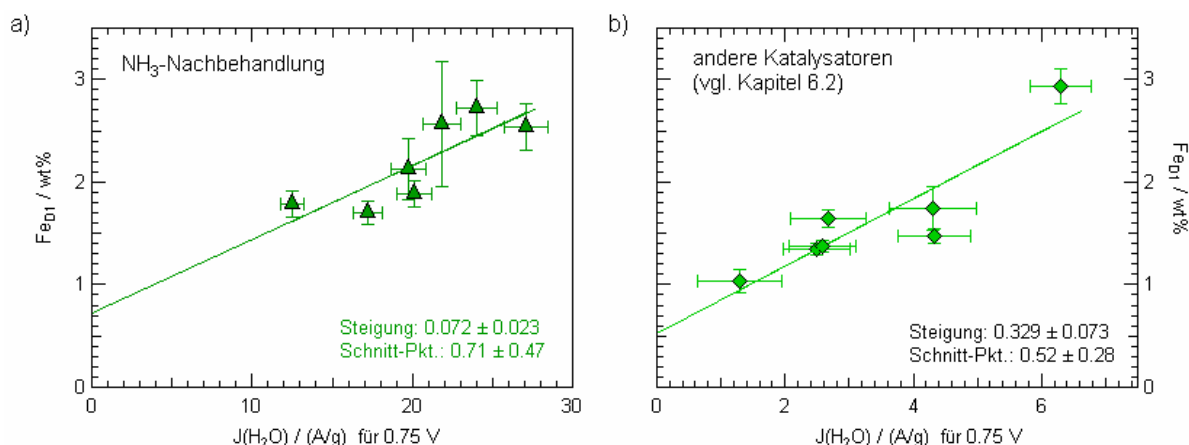


Abbildung 6-24: a) Korrelation des in D1 gebundenen Eisengehalts Fe_{D1} der in Ammoniak nachbehandelten Proben (▲) und b) Korrelation des in D1 vorliegenden Eisengehalts Fe_{D1} der anderen Proben (◆) (vergleiche Kapitel 6.2, Abbildung 6-11) jeweils als Funktion der kinetischen Stromdichte zur direkten Sauerstoffreduktion $J(H_2O)$.

Wird nun die Gesamtheit aller in Ammoniak nachbehandelter Proben betrachtet (ungeätzt und geätzt), zeigt sich eine Korrelation, wenn der im Doublet D1 gebundene Eisengehalt (Fe_{D1}) als Funktion der kinetischen Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff ($J(H_2O)$) aufgetragen wird. Dies ist in Abbildung 6-24a dargestellt. Zum Vergleich ist in Abbildung 6-24b die Abhängigkeit $Fe_{D1} = f(J(H_2O))$ der anderen, im Kapitel 6.2 diskutierten Proben (vgl. Abbildung 6-14, S. 148) gegeben.

Interessanterweise ergibt sich auch für die in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren eine lineare Korrelation zwischen dem (dem Doublet D1 zugeordneten) Eisengehalt Fe_{D1} und der kinetischen Stromdichte, jedoch mit wesentlich geringerer Steigung s_4 als für die anderen Nachbehandlungen. Da der reziproke Wert der Steigung in die Berechnung der Elektronentransferrate eingeht (Gl. 6-7), bedeutet eine geringere Steigung eine höhere Elektronentransferrate. Im vorliegenden Fall ist diese um einen Faktor fünf ($= 0.329/0.072$) höher.

Was könnten die Ursachen für die signifikant erhöhte Elektronentransferrate derselben mittels Mößbauerspektroskopie identifizierten Zentren sein?

Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeitsreihe deuteten bereits daraufhin, dass am selben Zentrum je nach elektronischer Umgebung unterschiedliche Elektronentransferraten vorliegen können (vergleiche Kapitel 5.4.6).

Denkbar ist, dass bei der Nachbehandlung in Ammoniak die elektronische Ankopplung des Sauerstoffs an die Zentren verbessert und dadurch die höhere Elektronentransferrate erzielt wird. Auffällig ist, dass der Anteil an Kohlenstoff um insgesamt bis zu 5 at% steigt. Auch bei den Untersuchungen der pyrolysetemperaturabhängigen Änderungen stieg die Kohlenstoffkonzentration der Imprägnierungskatalysatoren mit zunehmender Pyrolysetemperatur. Es ist

denkbar, dass die durch die Ammoniaknachbehandlung modifizierte Kohlenstoffstruktur elektronisch anders auf das Zentrum einwirkt und so eine höhere Elektronentransferrate ermöglicht.

Für die Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren ist die mittlere Quadrupolaufspaltung des Doublets D1 im Mittel etwas größer (+0.06 mm/s) als bei den anderen POM-Katalysatoren (siehe Kapitel 6.2, vgl. Abbildung 6-11).

Da dem Doublet D1 ein zweiwertiges Eisen im Low-Spin-Zustand zugeordnet wurde, ist eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung auf eine Abnahme des elektrischen Feldgradienten am Kernort zurückzuführen (42). Im Kapitel 5.4.6 wurde für die geätzten Imprägnierungskatalysatoren eine Vergrößerung der Quadrupolaufspaltung desselben Doublets (siehe Tabelle 5-5) mit gleichzeitig abnehmendem Eisen-Stickstoff-Bindungsabstand beobachtet. Anscheinend fördert auch eine Ammoniaknachbehandlung eine engere Einbindung der FeN_4 -Zentren in die umgebende Kohlenstoffmatrix. Bei den Imprägnierungskatalysatoren bewirkten bereits diese Änderungen in der elektronischen Umgebung des Eisens (vgl. Abbildung 5-16 und Abbildung 5-29) deutliche Aktivitätssteigerungen, sodass ein ähnlicher Effekt für die hier diskutierten Proben wahrscheinlich ist.

Bei den elektrochemischen Messungen nimmt bei den in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren die relative Wasserstoffperoxidentwicklung mit abnehmendem Potenzial zu. Dieses Verhalten ist anders als bei den anderen, in den Kapiteln 6.1.2 und 6.2.3 diskutierten POM-Katalysatoren. Der Verlauf der relativen Wasserstoffperoxidentwicklung in Abhängigkeit vom Potenzial ist exemplarisch für einen Teil der in Ammoniak nachbehandelten bzw. der nicht in Ammoniak nachbehandelten Proben in Abbildung 6-25 gezeigt.

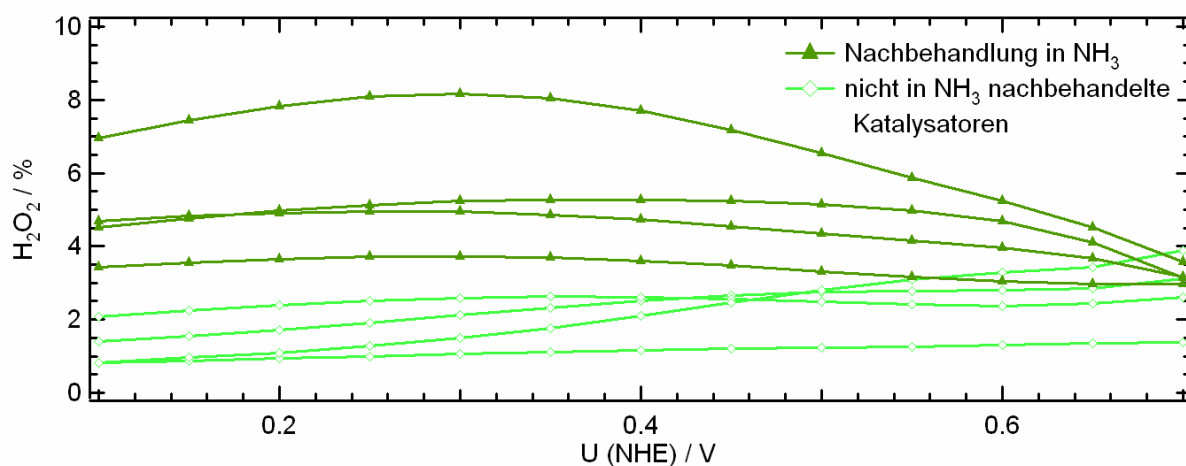


Abbildung 6-25: Potenzialabhängigkeit der relativen Wasserstoffperoxidentwicklung für Katalysatoren der Ammoniaknachbehandlungsreihe (▲) und für nicht in Ammoniak nachbehandelte Proben,;vergleiche Kapitel 5.3 und 6.2.3 (◆).

Eine Zunahme der relativen Wasserstoffperoxidentwicklung wird auch bei einer Sauerstoffreduktion entsprechend dem *Tanaka*-Modell (vergleiche Abbildung 3-3) erwartet. Dies wird damit begründet, dass bei höheren Überspannungen die Rückbindung des Sauerstoffs zum Stickstoff nicht mehr möglich ist und damit Wasserstoffperoxid abgelöst wird (186,214).

Es ist denkbar, dass bedingt durch die Ammoniaknachbehandlung auch Änderungen im Sauerstoffreduktionsmechanismus erfolgen. Eventuell tritt eine Sauerstoffreduktion entsprechend der jeweiligen Mechanismen je nach elektronischer Anbindung des als aktiv postulierten FeN_4 -Zentrums zu unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten auf, wobei für in Ammoniak nachbehandelten Proben die Sauerstoffreduktion nach dem *Tanaka*-Modell (oder einem unbekannten, ähnlichen Modell) mit größerer Wahrscheinlichkeit abläuft, als für die anderen Katalysatoren. Dadurch könnte eine Zunahme der relativen Wasserstoffperoxidentwicklung mit abnehmendem Potenzial erklärt werden. Die eindeutige Ermittlung der Ursache für den potenzialabhängigen Verlauf der Wasserstoffperoxidentwicklung der in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Eventuell geben XPS-Messungen Aufschluss über eine geänderte Bindungsenergie zwischen dem Eisen und den umgebenden Stickstoffen. Sicherlich würde jedoch der hohe Anteil an Stickstoffheteroatomen (z.B. für die nachbehandelten, nicht geätzten Katalysatoren) auch dort eine genaue Ursachenidentifizierung verhindern.

Wie aus Abbildung 6-24 ersichtlich, liegt die für die in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren bestimmte Elektronentransferrate um einen Faktor 4.6 höher als die der anderen Katalysatoren und zwar bei $f_{\text{TO}}(0.75\text{V}) = 0.82 \text{ e}^-/(\text{FeN}_4 \cdot \text{s})$. Der erreichte Wert entspricht etwa dem, der für die Mikroporenkatalysatoren publiziert wurde (vgl. Lit. 97, Präparation siehe Kapitel 4.1.3). Auf das von Gasteiger definierte Referenzpotenzial von 0.8 V umgerechnet, fällt die Steigerung der Transferrate gegenüber den anderen Katalysatoren noch etwas größer aus, da die in Ammoniak nachbehandelten Proben im Mittel einen höheren Tafelanstieg aufweisen (-83 mV/Stromdekade vgl. allg. Nachbehandlung: -75.8 mV/Stromdekade). Entsprechend Gleichung 6-12 beträgt die Elektronentransferrate für das von Gasteiger definierte 0.8V-Referenzpotenzial $f_{\text{TO}}(0.80\text{V}) = 0.2 \text{ e}^-/(\text{FeN}_4 \cdot \text{s})$.

Im Mittel partizipieren bei der Ammoniaknachbehandlung $\sim 1.5 \text{ Gew\% Fe}_{\text{D1}}$ bei der direkten Sauerstoffreduktion. Dies entspricht einer Zentrendichte von $S_{\text{D}} = 6.30 \cdot 10^{19} \text{ Zentren/cm}^3$ und im Maximum sogar $S_{\text{D}} = 8.6 \cdot 10^{19} \text{ Zentren/cm}^3$.

Bezogen auf die von Gasteiger definierten Zielwerte erreichen die in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren damit knapp 10 % der geforderten Elektronentransferrate und sogar bis zu 25 % der Zentrendichte (59).

6.3.3 Diskussion der Ergebnisse zur Ammoniaknachbehandlung

Die Ergebnisse zeigen, dass es sich bei der dem Doublet D4 zuzuordnenden Modifikation um ein inaktives Nebenprodukt handelt, von dem keine katalytische Aktivität ausgeht. Das Doublet wird durch superparamagnetisches Eisennitrid hervorgerufen, das als Zwischenprodukt der an Eisenpartikeln katalysierten Ammoniakzersetzung gebildet wird (28,125).

Auch bei einer Ammoniaknachbehandlung bewirkt offensichtlich das dem Doublet D1 zugeordnete FeN_4 -Zentrum die direkte Sauerstoffreduktion. Die erzielbaren Elektronentransferaten und Zentrenichten sind jedoch wesentlich höher als die der anderen Katalysatoren. Als Hauptursache wurde aus den Ergebnissen der Elementanalyse und der Mößbauerspektroskopie abgeleitet, dass durch die Ammoniakbehandlung wahrscheinlich die elektronische Ankopplung des Eisens verbessert wird. Dies könnte auf eine modifizierte Kohlenstoffstruktur zurückgeführt werden. Die Mößbauerdaten deuten an, dass die Zentren fester gebunden sind als ohne Ammoniaknachbehandlung.

Bei den elektrochemischen Ergebnissen ist eine Zunahme der relativen Wasserstoffperoxidproduktion mit abnehmendem Potenzial zu beobachten. Da ähnliches für eine Sauerstoffreduktion entsprechend dem *Tanaka*-Modell erwartet wird, wäre denkbar, dass durch die Ammoniaknachbehandlung ein größerer Teil der Sauerstoffreduktion über diesen Mechanismus erfolgt. Dies bleibt jedoch auf Grundlage der vorliegenden Daten spekulativ.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass durch die Ammoniaknachbehandlung eine Elektronentransferrate erreicht wird, die nahezu identisch mit der der Mikroporenkatalysatoren (< 0.25 Gew%) ist. Für die dort vermutete Zentrenstruktur liegen bislang keine mößbauerspektroskopischen Untersuchungen vor. Es ist daher nicht bekannt, ob eine solche Art von FeN_{2+2} -Zentrum auch Werteparameter aufweist, die dem Doublet D1 entsprechen würden.

Eventuell geht aber auch die postulierte FeN_{2+2} -Struktur auf eine Fehlinterpretation der ToF-SIMS-Ergebnisse der Dodelet-Arbeitsgruppe zurück. Die Autoren registrierten für bei hohen Temperaturen pyrolysierte Imprägnierungs- bzw. für Mikroporenkatalysatoren (jeweils $T \geq 800$ °C) statt des für FeN_4 -Strukturen typischen Ionenfragmentmusters ein wesentlich ausgeprägteres Signal der FeN_2C_x^+ -Ionenfragmente. Ausgehend von diesem wurde deren Zentrenmodell von einer anfangs FeN_{2+x} -Modifikation bis zum FeN_{2+2} -Zentrum entwickelt (35,44, 120,121). Denkbar wäre jedoch auch, dass die hier bestimmte höhere Bindungsenergie zwischen dem Eisen- und den umgebenden Stickstoffatomen zu einer Änderung des detektierbaren Ionenfragmentmusters mit eben einer ausgeprägten Dominanz der FeN_2C_x^+ -Ionenfragmente führt, sodass tatsächlich auch FeN_{2+2} -Zentren als die hier aktiven FeN_4 -Zentren dargestellt werden können.

6.4 Zusammenfassung – POM-Katalysatoren

Für die bei 800 °C präparierten POM-Katalysatoren wurde der Effekt einer Schwefelzugabe zur Porphyrin-Eisenoxalat-Ausgangsmischung in Bezug auf die Struktur des Katalysatormaterials untersucht.

Die Ergebnisse der Hochtemperatur-XRD-Messungen zeigen, dass bis etwa 350 °C unabhängig von einer Schwefelzugabe die gleichen Diffraktionsmuster gemessen werden. Im weiteren Pyrolyseverlauf werden die Diffraktogramme des schwefelfreien Ansatzes mehr und mehr von Cementitstrukturen dominiert. Im Gegensatz dazu kann durch die Schwefelzugabe eine Cementitbildung bis 800 °C inhibiert werden. Die Ergebnisse der RRDE-Messungen zeigen, dass die Schwefelzugabe die katalytischen Eigenschaften des Katalysators nicht verbessert, aber eine Degradation verhindert. Auch die Ergebnisse der Elementanalysen und XPS bestätigen diese These. Von ihrer chemischen Zusammensetzung her betrachtet, weisen schwefelfreie Katalysatoren große Mengen anorganischer Phasen auf, während schwefelhaltige Katalysatoren die gleichen Eisenzentren enthalten, wie Imprägnierungskatalysatoren. Insofern scheinen die Cementitbildung oder die damit verbundene Graphitisierung die Zersetzung aktiver Zentren während der Pyrolyse zu fördern.

Durch verschiedene Nachbehandlungen konnte die Aktivität der Katalysatoren erheblich gesteigert werden. Außerdem ermöglichten sie die Identifizierung des planaren, mesomeren FeN_4 -Zentrums mit zweiwertigem Eisen im Low-Spin-Zustand als das wahrscheinlich aktive Zentrum für die direkte Sauerstoffreduktion (Mößbauerparameter: $\delta_{\text{iso}} \approx 0.30 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q \approx 0.87 \text{ mm/s}$).

Ferner scheint eine weitere FeN_4 -Modifikation partiell einen 2-Elektronentransferprozess zu bewirken. Hinsichtlich der Elektronenkonfiguration des Eisens entspricht dieses FeN_4 -Zentrum einem zweifach negativ geladenen $[\text{FePc}]$ -Komplex ($[\text{FePc}]^{2-}$) mit zwei axialen Liganden, bei dem alle Spins gepaart vorliegen.

Bei Betrachtung der die direkte Sauerstoffreduktion betreffenden Korrelationsergebnisse weisen Standard-POM-Katalysatoren und in N_2 bzw. CO_2 thermisch nachbehandelte Proben eine Elektronentransferrate bei 0.8 V von $f_{\text{TO}}(0.8\text{V}) = 0.04 \text{ e}^-/(\text{FeN}_4 \cdot \text{s})$ und Zentrendichten von bis zu $5 \cdot 10^{19} \text{ Zentren/cm}^3$ auf.

Für in Ammoniak nachbehandelte Katalysatoren ergibt sich ebenfalls eine Korrelation zwischen der in D1 gebundenen Eisenkonzentration und der kinetischen Stromdichte. Diese Katalysatoren erzielen im Vergleich zu den anderen Katalysatoren jedoch eine um den Faktor fünf verbesserte Elektronentransferrate ($f_{\text{TO}}(0.8\text{V}) = 0.20 \text{ e}^-/(\text{FeN}_4 \cdot \text{s})$). Dabei werden Zentren-

dichten von bis zu $8.6 \cdot 10^{19}$ Zentren/cm³ erreicht. Diese Steigerung der Elektronentransferrate ist vermutlich auf eine verbesserte elektronische Ankopplung des Eisens zurückzuführen. Dieser Effekt kann auch bei den Imprägnierungskatalysatoren mit zunehmender Pyrolysetemperatur beobachtet werden (vgl. Kapitel 5).

Die Charakteristik des potenzialabhängigen Verlaufs der Wasserstoffperoxidentwicklung der in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren deutet daraufhin, dass die FeN₄-Zentren (in D1) dieser Proben vermehrt eine Sauerstoffreduktion entsprechend dem *Tanaka*-Modell ausführen. Diese Überlegung leitet sich aus der Beobachtung ab, dass der gemessene, potenzialabhängige Verlauf der Wasserstoffperoxidproduktion eine Charakteristik aufweist, wie sie auch für das *Tanaka*-Modell erwartet wird.

Offensichtlich laufen an den aktiven FeN₄-Zentren unterschiedliche Mechanismen der direkten Sauerstoffreduktion mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten ab. Genauere Aussagen können aufgrund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht getroffen werden und müssen der Analyse weiterer Experimente vorbehalten bleiben. Allerdings kann festgehalten werden, dass in Ammoniak nachbehandelte Katalysatoren für einen Einsatz in der Brennstoffzelle das größte Potenzial der hier diskutierten Katalysatoren aufweisen.

7 Untersuchungen zur Langzeitstabilität

Ursprünglich sollten im Rahmen dieser Arbeit *in-situ*-Mößbauerexperimente durchgeführt werden, um mit der Sauerstoffreduktion bzw. mit einem Degradationsverhalten verbundene strukturelle Änderungen der aktiven Zentren zu verfolgen.

In-situ-Mößbauerexperimente wurden bereits von verschiedenen Autoren durchgeführt und dokumentiert (21,30,52,168,169). Zum Teil erfolgten die Messungen an kohlenstoffgeträgerten unpyrolysierten FeN₄-Makrozyklen, teilweise auch an entsprechenden Pyrolysefolgeprodukten.

Die in der Literatur diskutierten Messungen erfolgten in der Regel an Gasdiffusions-elektroden. Die Elektrodendicke dieser mit PTFE versetzten, kohlenstoffgeträgerten Katalysatorschichten betrug bis zu 2 mm (30,53,168). Wie Bouwkamp-Wijnoltz jedoch zeigen konnte, sind solch dicke Elektroden ungeeignet, um eine durch die Sauerstoffreduktion bewirkte, strukturelle Änderung zu beobachten (30). Es konnten zwar Umgestaltungen der Mößbauerspektren beim Anlegen eines Potentials beobachtet werden, diese Änderungen waren jedoch unabhängig davon, ob der Elektrolyt mit Stickstoff oder Sauerstoff gespült wurde. Es ist naheliegend, dass dies durch die zu große Elektrodendicke begründet ist. Bei einer solch hohen Elektrodenbeladung ergeben sich während der elektrochemischen Messungen zwangsläufig Diffusionsprobleme innerhalb der Katalysatorschicht. Tatsächlich schlussfolgerte Bouwkamp-Wijnoltz, dass lediglich der äußerste, mit dem Elektrolyten im Kontakt stehende Bereich am Reduktionsprozess beteiligt war. Ihren Berechnungen zufolge waren dies lediglich 4 % des gesamten Eisens im Katalysator (30). Dies erklärt, warum keine Unterschiede bei den Messungen unter Stickstoff- bzw. Sauerstoffspülung festgestellt werden konnten. Die sehr unterschiedlichen Anforderungen an die Proben für mößbauerspektroskopische bzw. elektrochemische Messungen verhindern für die hier diskutierten Katalysatoren die Durchführung einer *in-situ*-Mößbauerspektroskopie: Elektroden, deren Schichtdicken hinreichend klein sind, um vollständig elektrochemisch angesprochen zu werden, sind für die Mößbauerspektroskopie nicht praktikabel, da die erzielbare Eisenkonzentration in der maximal durchstrahlbaren Fläche von etwa 4 cm² für die Durchführung der rückstoßfreien Kernresonanzspektroskopie nicht ausreicht. Aufgrund dieser Problematik wurden hier statt *in-situ*-Messungen mößbauerspektroskopische Untersuchungen jeweils vor und nach den elektrochemischen Langzeitversuchen durchgeführt. Dadurch konnten für die Langzeitmessungen ausreichend geringe Elektrodenbeladung verwendet werden, um Diffusionsprobleme zu vermeiden, gleichzeitig ermöglichten große Elektrodenflächen die elektrochemische

Konditionierung einer für die Mößbauerspektroskopie ausreichend großen Katalysatormenge. Die vermessenen Elektroden wurden gewaschen und das Katalysatormaterial von den Elektroden abgekratzt, um in einem Aluminiumring umgefüllt der Mößbauerspektroskopie zugeführt zu werden. In der vorliegenden Arbeit wurden vier unterschiedlich präparierte porphyrinbasierende Katalysatoren bei einem Potenzial von 0.8 V für jeweils 168 h untersucht. Neben diesen Proben wurde ein Pt/C-Katalysator (20% Pt/Vulcan von ETEK) als Referenz vermessen. Weitere Details zur Durchführung und auch eine Übersicht des angewendeten Messprogramms finden sich im Kapitel 4.2.3.

In einer zweiten Fragestellung wurde die Stabilität eines Fe/Fe/S-Katalysators bei unterschiedlich stark oxidierenden Bedingungen untersucht. Dafür wurden Messungen im Leistungsmaximum (0.6 V), bei 0.8 V und unter stark oxidierenden Bedingungen (1.4 V) mit einander verglichen. In Tabelle 7-1 ist eine Übersicht der hier diskutierten Messungen gegeben.

Tabelle 7-1: Übersicht der bei den potenziostatischen Langzeitexperimenten untersuchten Katalysatoren mit Angabe des Potenzials, der Messdauer und der angewandten Analyseverfahren.

Bezeichnung	Name	Potenzial U (NHE) / V	Dauer t / h	Kommentar	Analyseverfahren
Kapitel 6.1					
Fe/Fe/S, #A0	#A1	0.80	168	Referenzpotenzial aus der Literatur	Mößbauer, XPS, NAA
Fe/Fe/S – NH ₃ NBG (60) - HCl, #B0	#B1	0.80	168		Mößbauer, NAA
H ₂ /Fe/S, #C0	#C1	0.80	168		Mößbauer
Fe/KB600 (800 °C), #D0	#D1	0.80	168		Mößbauer
20 % Pt/C (ETEK), #E0	#E1	0.80	168		—
Kapitel 6.2					
Fe/Fe/S, #A0	#A1	0.80	168	Referenzpotenzial aus der Literatur	Mößbauer, XPS
Fe/Fe/S, #A0	#A2	1.4	24	Oxidation des Kohlenstoffs	Mößbauer, XPS
Fe/Fe/S, #A0	#A3	0.58	168	Leistungsmaximum des Fe/Fe/S Katalysators	Mößbauer, XPS
Fe/Fe/S, #A0	#A4	0.58	672	Langzeit im Leistungsmaximum	Mößbauer

7.1 Potenziostatische Langzeitversuche zum Vergleich des Degradationsverhaltens porphyrinbasierender Katalysatoren mit einem 20%-Pt/C-Katalysator von ETEK (eine Woche bei 0.8 V)

In Abbildung 7-1 sind die bei 0.8 V (NHE) potenziostatisch gemessenen Stromverläufe der Proben im Zeitverlauf dargestellt.

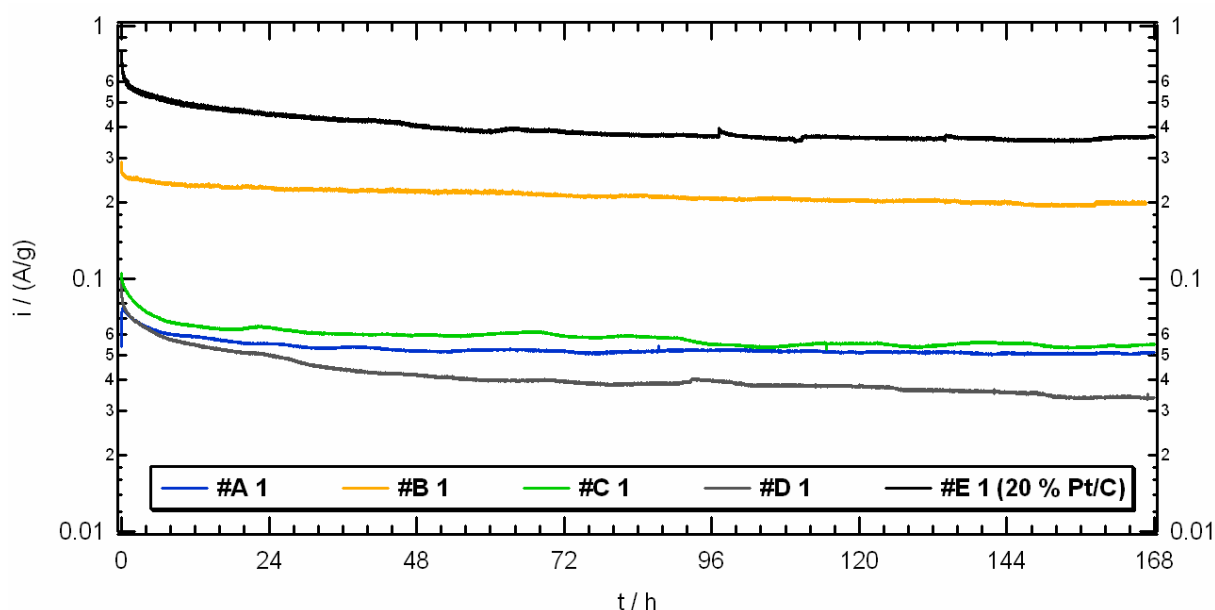


Abbildung 7-1: Stromdichte bei 0.8 V (NHE) in Abhängigkeit von der Laufzeit. Alle Messungen erfolgten bei RT, in kontinuierlich mit O₂ durchspülter 0.5 M H₂SO₄, die Zuordnung der Abkürzungen #A1 bis #E1 ist Tabelle 7-1 zu entnehmen.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, erreichen abgesehen von dem in Ammoniak nachbehandelten Katalysator #B1 alle anderen porphyrinbasierenden Proben etwa nur ein Achtel der Stromdichte der Platinreferenz (#E1, 20 % Pt/C, ETEK). Der mit Ammoniak nachbehandelte Katalysator (#B1) weist hingegen über den gesamten untersuchten Zeitbereich etwa 50 % der Aktivität des Referenzmaterials auf.

Es fällt auf, dass alle Proben in den ersten 12 h bis 24 h einen starken Abfall der Stromdichte zeigen (25% bei den Fe/Fe/S-Katalysatoren, 40% bei H₂/Fe/S und Pt/C und 50 % bei Fe/KB600). Um die Degradationskinetiken besser vergleichen zu können, sind deshalb die auf die Anfangsstromdichte (t = 0 h) normierten Werte für die verschiedenen Katalysatoren in Abbildung 7-2 zusammen aufgetragen.

Aus der Darstellung geht hervor, dass nach diesem ersten schnellen Stromabfall die Proben weit geringere Degradationsraten aufweisen. Die beiden POM-Katalysatoren #A1 und #C1

verlieren etwa 0.05 %/h, die Platinreferenz und der Katalysator #B1 etwa 0.08 %/h und der Imprägnierungskatalysator 0.12 %/h.

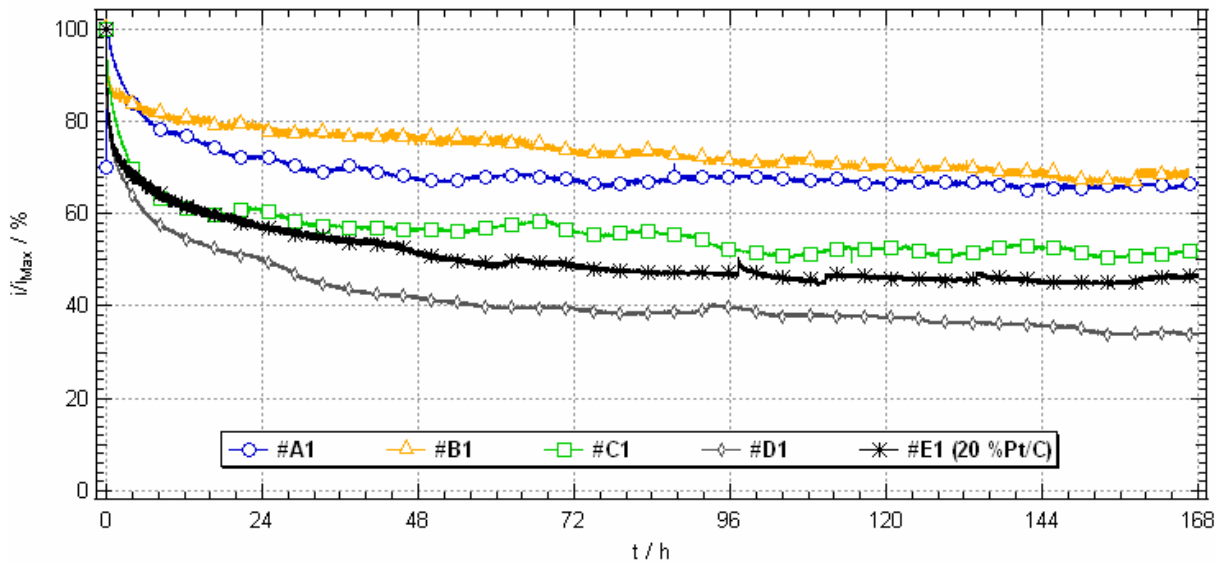


Abbildung 7-2: Auf die Anfangswerte normierte Stromdichten der bei 0.8 V potenziostatisch vermessenen Katalysatoren in Abhängigkeit von der Laufzeit. Die Zuordnung der Katalysatorbezeichnungen #A1 bis #E1 ist in Tabelle 7-1 gegeben.

Da die katalytische Aktivität von Platin in diesem Zeitbereich unter den vorliegenden moderaten Versuchsbedingungen als konstant angesehen werden kann, muss der anfängliche Stromabfall eher in der Elektrodenstruktur oder der Stabilität des Kohlenstoffs vermutet werden. Ob parallel dazu auch katalytische Zentren der porphyrinenbasierenden Katalysatoren zerstört wurden, wird bei der Diskussion der Mößbauerergebnisse geklärt, da diese wesentliche Informationen zur Konfiguration des Eisens liefern.

Weil alle Katalysatoren anfänglich gleiche Stromdichteabnahmen zeigen, scheint der Abfall in der Elektrodenstruktur begründet zu sein. Wahrscheinlich kommt es im Elektrolyten zum Quellen des PTFEs, das zum Binden der Elektrode genutzt wurde. Dies führt zu einer zeitlichen Änderung der Porosität der Elektroden. Wie noch gezeigt wird, kann offensichtlich der erste Abfall der Stromdichte tatsächlich auf das Quellen des PTFEs zurückgeführt werden. Durch ein vorgelagertes Quellen der Elektroden vor Beginn der Langzeitmessungen (über Nacht in destilliertem Wasser) konnte der exponentielle Abfall zu Beginn der Messungen verhindert werden (s.u., Abbildung 7-7).

Mit Blick auf Abbildung 7-2 fällt auf, dass offensichtlich Katalysatoren, die auf kommerziellen Kohlenstoffen geträgert (FeTMPPCl auf KB600 und Platin auf Vulcan) oder thermisch in Ammoniak nachbehandelt wurden, die höchste Degradation der Stromdichte auch im Zeitfenster ab $t = 24$ h zeigen.

Kommerzielle Kohlenstoffe bestehen aus etwa 50-80 nm großen Partikeln, sodass sie sich strukturell deutlich von den mikrometergroßen Kohlenstoffaggregaten der POM-Katalysatoren unterscheiden (81). Es kann davon ausgegangen werden, dass ein solches Gefüge aus nur nanometergroßen Kohlenstoffpartikeln eine andere Stabilität hinsichtlich einer elektrochemischen Oxidation aufweisen, als die Kohlenstoffgebilde der POM-Katalysatoren.

Aus thermodynamischer Sicht wird Kohlenstoff bereits ab einem Potenzial von 0.21 V in der Gegenwart von Wasser entsprechend der folgenden Gleichung oxidiert (41).



Aufgrund der geringen Reaktionskinetik wird jedoch im niedrigen Potenzialbereich keine signifikante Kohlenstoffoxidation beobachtet. Ab etwa 0.8 V nimmt diese jedoch deutlich zu. Eine Oxidation kann zu erheblichen Veränderungen der Kohlenstoffoberfläche und damit verbunden zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und Benetzbarkeit der Elektrode führen. Hier ist denkbar, dass die stärkere Degradation des in Ammoniak nachbehandelten POM-Katalysators (#B1) im Vergleich zu den anderen POM-Proben (#A1 und #C1) auch auf eine veränderte Kohlenstoffstruktur zurückzuführen ist.

Außerdem können Metallpartikel eine Oxidation des Kohlenstoffs katalysieren. Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Platinkatalysatoren zeigten, dass diese im Brennstoffzellenbetrieb nicht nur die Sauerstoffreduktion, sondern auch die Oxidation des Kohlenstoffträgers katalysieren. Mit einer solchen Oxidation sind erhebliche Leistungsverluste verbunden (41).

Neben einer Oxidation des Kohlenstoffs oder dem Quellen des PTFEs können noch weitere Faktoren die Stromdichte beeinflussen. So nehmen z.B. auch die Elektrodenstruktur, die Sauerstoffdiffusion, die Leitfähigkeit und die Temperatur Einfluss auf die Stromdichte. Für den Katalysator #C1 sind z.B. trotz der Durchführung der Messungen in einem klimatisierten Labor tages- und nachbedingte Temperaturschwankungen deutlich zu erkennen. (Anmerkung: Die genannte Probe wurde im Hochsommer vermessen, sodass bei der nachmittäglichen sehr starken Sonneneinstrahlung die Laborklimatisierung nicht ausreichte, um Temperaturschwankungen zu vermeiden. Für die folgenden Experimente wurde deshalb der Raum abgedunkelt.) Eine Änderung der Stromdichte muss folglich nicht zwingend mit einer Veränderung der Zentrenstruktur einhergehen. Ist die Degradation mit einer Zerstörung der als aktiv postulierten Zentren (Struktur D1, mesomeres $Fe^{2+}N_4$ -Zentrum im Low-Spin-Zustand) verbunden, dann sollten die Zersetzungsprodukte entweder im Mößbauerspektrum sichtbar sein oder es müsste – bei einem Herauslösen der Zentren – zu einer Abnahme des Eisengehalts in der Elektrodenschicht kommen.

Für die beiden Fe/Fe/S-Katalysatoren (#A und #B) wurde der Eisengehalt in den präparierten Elektroden jeweils vor und nach den Langzeitmessungen (mit PTFE präpariert) und für das jeweilige Ausgangsmaterial mittels NAA bestimmt. Die Daten sind in Tabelle 7-2 zusammengestellt.

Tabelle 7-2: Eisengehalte der Katalysatoren #A und #B wie hergestellt und der jeweils mit PTFE präparierten Elektroden vor und nach Durchführung der Langzeitmessungen. Der Fehler bei der Bestimmung der Eisenkonzentrationen liegt bei etwa 5 %.

Probenbezeichnung		NAA / Gew%		
		Katalysator	Langzeitelektrode	
			vorher	nachher
#A	Fe/Fe/S	3.5	1.7	1.8
#B	Fe/Fe/S – NH ₃ (60min) – HCl	3.3	1.5	1.8

Die Ergebnisse zeigen, dass bereits nach der Präparation der Langzeitelektrode der Eisengehalt geringer ist, als man aufgrund des PTFE-Anteils in der Elektrode (~ 20 %) hätte erwarten können. Vermutlich wurde durch die an die Elektrodenpräparation anschließende Trocknung nicht die gesamte Menge des verwendeten Lösungsmittels entfernt. Neben diesem Ergebnis zeigen die NAA-Messungen auch, dass der Eisengehalt vor und nach den Langzeitmessungen nahezu identisch ist. Eine Abnahme kann nicht beobachtet werden. Stattdessen sind die Eisengehalte anschließend sogar tendenziell größer. Eine solche Zunahme könnte z.B. durch eine Kohlenstoffoxidation begründet sein. Die tatsächliche Ursache kann jedoch aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. Wahrscheinlich ist aufgrund dieser Ergebnisse jedoch auszuschließen, dass ein mögliches Zersetzungsprodukt des (als aktiv postulierten) D1-Zentrums in den Elektrolyten überging.

Als nächstes soll anhand der Mößbauerspektren verifiziert werden, ob eine Änderung der Eisenstrukturen beobachtet werden konnte. Zum Vergleich sind daher in Abbildung 7-3 (s.u.) die ⁵⁷Fe-Mößbauerspektren der vier porphyrinbasierenden Katalysatoren und der Proben nach Abschluss der Langzeitmessungen gezeigt. Es wird deutlich, dass für die POM-Katalysatoren keine Änderungen in den Mößbauerspektren vor und nach der Langzeitmessung beobachtet werden können.

Zusammen mit den NAA-Ergebnissen kann festgehalten werden, dass die starke Abnahme zu Beginn der Langzeitmessungen tatsächlich nur auf ein Quellen des PTFEs und nicht auf eine Zerstörung der FeN₄-Zentren zurückzuführen ist. Im hinteren Zeitfenster (t > 24 h) beträgt der Verlust der Stromdichte minimal 0.05 %/h (Katalysatoren #A1 und #C1). Wenn bei den porphyrinbasierenden Katalysatoren diese Degradation mit einer Zerstörung der aktiven

Zentren verbunden wäre, würde die Abnahme wahrscheinlich gleichmäßig über den gesamten Untersuchungszeitraum erfolgen. Einer Stromdichteabnahme von insgesamt 8.4 % (= 168 h * 0.05 %/h) sollte daher eine in derselben Größenordnung liegende Intensitätsabnahme der zerstörten Struktur entsprechen.

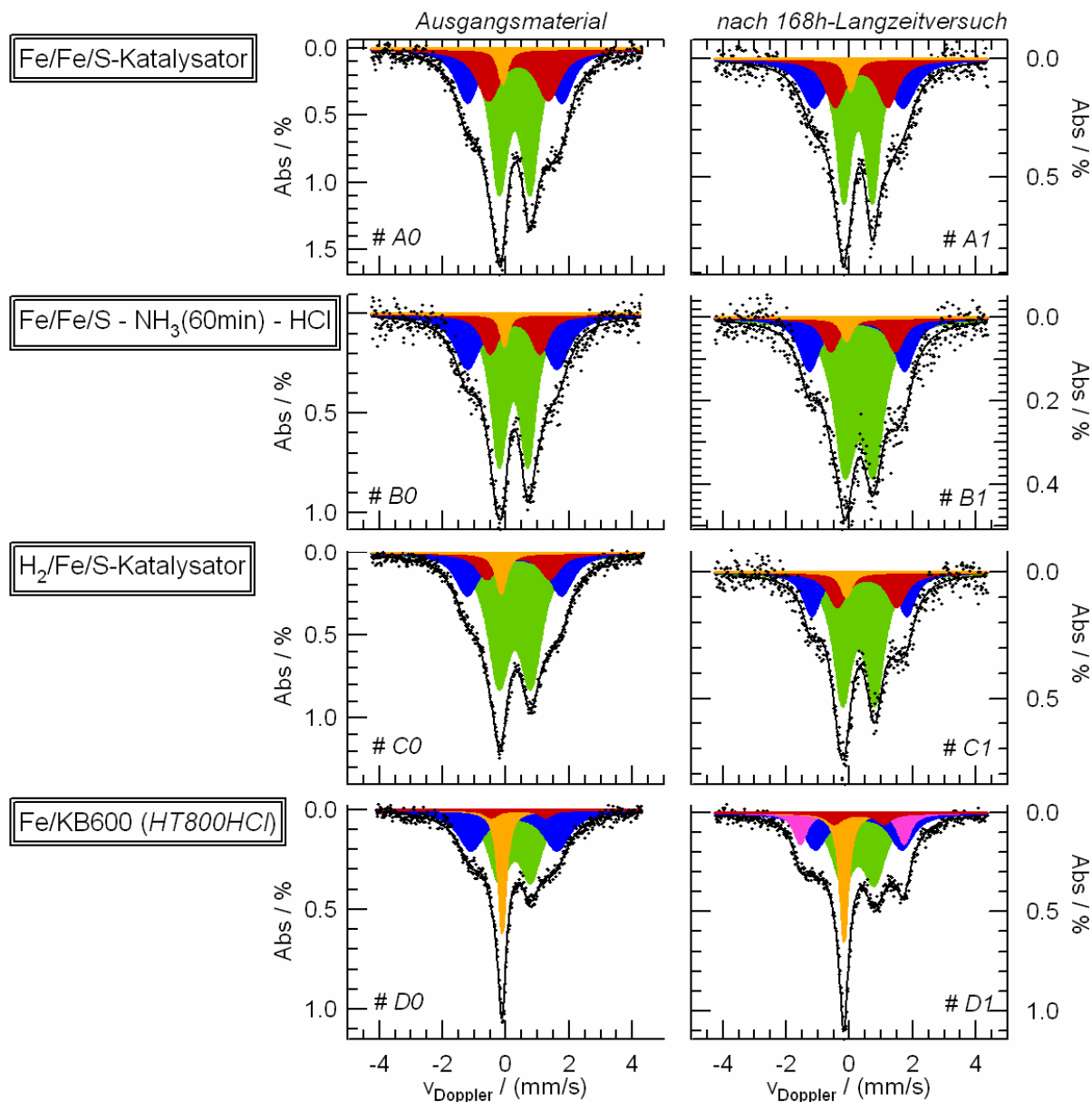


Abbildung 7-3: RT-⁵⁷Fe-Mößbauerspektren der vier untersuchten, eisenporphyrinbasierenden Katalysatoren. Auf der linken Seite ist jeweils das Ausgangsmaterial und auf der rechten Seite die Probe nach der Langzeitmessung dargestellt. Die Farbzugehörigkeit und die Zuordnung zu den möglichen Eisenmodifikationen findet sich in Tabelle 7-3, im Anhang sind die Mößbauerparameter der Linien gegeben (Tabelle 10-1, S. 223).

Reicht die Empfindlichkeit der Mößbauerspektroskopie aus, um eine mit diesem Stromabfall verbundene Änderung in den Spektren zu registrieren?

Bei der Diskussion der Struktur-Aktivitäts-Beziehung (vergleiche Kapitel 6.2.3, Abbildung 6-14) konnte in Kombination mit RRDE-Messungen gezeigt werden, dass beim Fe/Fe/S-Katalysator etwa ein Drittel der aktiven Zentren nicht an der Sauerstoffreduktion beteiligt ist. Unter der Annahme, dass der gleiche Anteil bei den Langzeitelektroden nicht an der Sauerstoffreduktion beteiligt ist, liegen 33 % des Gesamteisens als aktive Fe^{2+}N_4 -Zentren vor (vergleiche Tabelle 10-1, S. 223: $A(\text{D1}) \approx 50\%$, davon 33 % nicht bei der Sauerstoffreduktion partizipierend $\rightarrow$ etwa 33 % aktiv). In Tabelle 7-3 sind die Zuordnung der Farbkodierung zu den Mößbauerlinien und die über den Literaturvergleich zugeordneten Eisenmodifikationen gegeben.

Tabelle 7-3: Über einen Literaturvergleich erfolgte Zuordnung der Mößbauerlinien zu Eisenspezies.

	$\delta_{\text{ISO}} /$ (mm/s)	$\Delta E_Q /$ (mm/s)	fwhm / (mm/s)	Eisenspezies (OZ, Spinzustand)	Literatur
Singlett	-0.07 ± 0.10	-	0.33 ± 0.11	superparamagn. α -Fe (0, ?)	172, 200
Doublet D1	0.27 ± 0.03	0.96 ± 0.04	0.70 ± 0.15	planares, mesomeres FeN_4 -Zentrum (2+, LS)	23, 30, 78, 137
Doublet D2	0.26 ± 0.05	2.90 ± 0.20	0.87 ± 0.13	FeN_4 wie in FePc (2+, MS)	21-23, 137 188
Doublet D3	0.38 ± 0.13	1.74 ± 0.30	0.70 ± 0.20	FeN_4 wie in $[\text{FePc}]^{2-}$ (?, LS)	189
Doublet D5	0.08 ± 0.02	3.28 ± 0.03	0.49 ± 0.06	$(\text{HSO}_4)_2\text{FeN}_4$ (3+, ?)	189

Eine Verminderung um 8.4 % zwischen Beginn und Ende der Langzeitmessung bedeutet daher eine Änderung, bezogen auf das Gesamtspektrum, von etwa 3%. Um eben diesen Anteil sollte sich die dem D1-Doublet zugeordnete Fläche vermindern. Außerdem sollte sich eine neue Struktur ausbilden bzw. eine bereits bestehende um 3 % stärker auftreten.

Es konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede in den relativen Flächen beobachtet werden. In der Arbeit von Ali und Koautoren wurde die Nachweisgrenze der Mößbauerspektroskopie auf etwa 1 % bis 5 % der Verunreinigungs-komponente abgeschätzt, wobei jedoch das dortige Ausgangsspektrum lediglich aus einem einzelnen Doublet bestand (2).

Wie später noch diskutiert, ist jedoch auch das Spektrum der für vier Wochen im Leistungsmaximum vermessenen Probe identisch zu dem des Ausgangsmaterials. Spätestens dort hätte – auch bei der vorliegenden Anzahl an Teilspektren – eine mit der Zerstörung des aktiven Zentrums (D1) verbundene Änderung beobachtbar sein müssen. Diese Ergebnisse weisen daher auf eine ganz andere Degradationsursache hin, als in der Literatur zur *in-situ*-Mößbauerspektroskopie bisher diskutiert wurde.

Abgesehen von der Arbeit von Bouwkamp-Wijnoltz wurden für pyrolysierte auf FeN_4 -Makrozyklen basierende Katalysatoren nach dem Wissensstand der Autorin keine weiteren Veröffentlichungen zur *in-situ*-Mößbauerspektroskopie publiziert. Bouwkamp-Wijnoltz untersuchte nicht die Langzeitstabilität, sondern lediglich die Änderung des Spektrums in Abhängigkeit vom Potenzial bzw. von der während der Messung verwendeten Gasart (30). Wie bereits bei der Einleitung zu den Langzeitmessungen resümiert, musste sie jedoch aus ihren Ergebnissen den Schluss ziehen, dass die verwendete Elektrodendicke für ihre Untersuchungen nicht praktikabel war (30).

Die einzige vorliegende Untersuchung zur Langzeitstabilität, die mittels *in-situ* Mößbauerspektroskopie an ähnlichen Materialien erfolgte, wurde von Blomquist und Koautoren durchgeführt. Die dort diskutierten Messungen wurden jedoch am unpyrolysierten, kohlenstoffgeträgerten Eisenphthalocyanin (FePc) vorgenommen (21). Die Autoren fanden in ihren amperostatischen Messungen eine schnelle Abnahme des Potenzials (und damit der Leistung) innerhalb des Untersuchungszeitraums (insgesamt etwa 80 h). Diese waren mit Änderungen des Mößbauerspektrums und der Entfernung von Eisen aus der Elektrodenstruktur verbunden. Die in der zitierten Arbeit verwendeten Elektroden wurden (wie auch hier) mit etwa 20 % PTFE versetzt, sodass vermutlich auch dort nicht der gesamte beobachtete Potenzialabfall auf eine Zerstörung der aktiven Struktur, sondern auf ein Quellen des PTFEs zurückzuführen ist. Bereits zu Beginn der Langzeitmessungen fanden die Autoren neben dem FePc zugeordneten Doublet ($\delta_{\text{iso}} = 0.29 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.8 \text{ mm/s}$) ein weiteres, dessen Parameter zu Beginn der Messungen etwa denen des hier als aktiv postulierten D1-Zentrums entsprachen. Es konnte jedoch eine deutliche Abnahme der Quadrupolaufspaltung von 0.80 mm/s auf 0.45 mm/s im Verlauf der Langzeitmessung (und parallel zur Potenzialabnahme) beobachtet werden. Dies wurde auf eine zunehmende Oxidation des Eisenphthalocyanins zurückgeführt (21). Während im vorliegenden Fall alle Subspektren der Mößbauermessungen nach den Langzeitversuchen identisch zum Ausgangsmaterial sind, war die Abnahme der Quadrupolaufspaltung bei Blomquist irreversibel: auch nach Beendigung der elektrochemischen Untersuchungen blieb für die gewaschene und getrocknete Elektrode die Abnahme der Quadrupolaufspaltung bestehen. Da in den Untersuchungen kein Pyrolyseschritt durchgeführt wurde, erscheint es nicht widersprüchlich, dass deren Material andere Ergebnisse aufweist als die eigenen Elektroden. Der Vergleich zeigt jedoch, dass die Struktur des in dieser Arbeit als aktiv postulierten D1-Zentrums offensichtlich durch die Pyrolyse stabilisiert wurde.

Scherson und Koautoren fanden in ihren, am kohlenstoffgeträgerten FePc durchgeführten Untersuchungen neben dem FePc zuzuordnendem Doublet ebenfalls ein Doublet ent-

sprechend dem hier als D1 bezeichneten. Da dieses jedoch bereits nach dem Imprägnierungsschritt ohne jeglichen Säurekontakt auftrat, wurde die veränderte elektronische Struktur auf eine Wechselwirkung des Phthalocyanins mit dem Kohlenstoffträger zurückgeführt. Bei Schersons potenzialabhängigen Messungen nahm die Quadrupolaufspaltung des D1 entsprechenden Doublets mit zunehmender Überspannung ab, ein Zusammenhang der auch von Melendres und Koautoren beobachtet wurde (21,137,168)

Bei den in den vorherigen Kapiteln diskutierten Messungen wurde gezeigt, dass eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung dieses Doublets zu einer Steigerung der Elektronentransferrate führt (vgl. Kapitel 6.3). Denkbar wäre im Umkehrschluss, dass eine Abnahme auch eine verminderte Elektronentransferrate bewirken könnte. Ob im vorliegenden Fall durch die Pyrolyse die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung vom Potenzial reversibel wurde oder ob erst gar keine Änderung der Quadrupolaufspaltung während der Messungen auftrat, kann aus den vorliegenden Daten nicht entschieden werden. Die erste Möglichkeit ist jedoch wahrscheinlicher, da auch Bouwkamp-Wijnoltz am pyrolysierten kohlenstoffgeträgerten FeTPPCl eine Änderung des Mößbauerspektrums mit Anlegen eines Potenzials beobachten konnte (30). Aufgrund des hier verwendeten Versuchsaufbaus bleibt es bei dieser Vermutung. Wie die elektrochemischen Langzeitmessungen, so bestätigten auch die Ergebnisse aus der Mößbauerspektroskopie mit Blick auf Abbildung 7-3, dass der Fe/KB600-Katalysator ein anderes Verhalten aufweist als die POM-Katalysatoren. Es scheint, dass die stärkere Änderung der Kohlenstoffstruktur sich hier nachteilig auf mindestens eines der Eisenzentren auswirkt. Neben den erwarteten drei Doublets und der Singletstruktur musste zur Entfaltung des Mößbauerspektrums ein weiteres Doublet D5 ($\delta_{\text{Iso}} = 0.08 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 3.28 \text{ mm/s}$) mitberücksichtigt werden. Solche Werteparameter wurden bei keiner der vorliegenden *in-situ*-Mößbauermessungen diskutiert. Wie lässt es sich interpretieren?

Aufgrund der während der elektrochemischen Messungen vorherrschenden Bedingungen erscheint eine durch Sauerstoff koordinierte FeN_4 -Struktur als am wahrscheinlichsten. Kuzmann und Koautoren untersuchten für das $\beta\text{-Fe}^{2+}\text{Pc}$ die Wechselwirkung mit Sauerstoff und diskutierten in ihrer Publikation vier verschiedene Folgeprodukte, die jeweils eine Koordination zu Sauerstoff als fünften und teilweise auch sechsten Liganden aufwiesen (114). Alle solch oxidierten Zentren enthielten dreiwertiges Eisen im High-Spin-Zustand als Zentralion. Die Mößbauerparameter keines dieser Addukte entsprechen jedoch dem hier diskutierten Doublet D5. Diese Arten der Sauerstoffkoordination können daher ausgeschlossen werden. PTFE ist schließlich chemisch inert, sodass dessen Mitwirkung in der veränderten Struktur auch negiert werden kann. Die geringe Isomerieverschiebung spricht für zwei- oder drei-

wertiges Eisen im Low-Spin-Zustand oder vierwertiges im High-Spin-Zustand (77). Die sehr große Quadrupolaufspaltung macht ein zweiwertiges Eisen im Low-Spin-Zustand wahrscheinlicher als ein dreiwertiges (54). In dem 2003 von Walker erschienenen Übersichtsartikel wurde diskutiert, dass ein Fe^{4+}N_4 -Zentrum mit Eisen im High-Spin-Zustand theoretisch möglich sein sollte. Ein solches wurde bisher jedoch nicht nachgewiesen (201). In der Arbeit von Taube wurde beschrieben, dass zweiwertige Eisenphthalocyanine in Gegenwart starker Säuren zu sechsfach koordinierten Fe^{3+}N_4 -Modifikationen oxidieren. Die korrespondierende Base band dort jeweils in beiden axialen Positionen an die FeN_4 -Zentren (189). Die entsprechenden Strukturen weisen ähnliche Mößbauerparameterpaare auf, wie das hier diskutierte Doublet D5. Im vorliegenden Fall wurde Schwefelsäure als Elektrolyt verwendet, sodass es sich entsprechend für das D5-Doublet um eine sechsfach koordinierte FeN_4 -Chelatstruktur mit zwei axialen (HSO_4^-)-Liganden handeln müsste. Ob eine solche Struktur tatsächlich existiert, ist nicht bekannt. Andernfalls sollte ein sechsfach koordiniertes XYFeN_4 -Zentrum, mit einem zweiwertigen Eisen im Low-Spin-Zustand oder ein oxidiertes, vierwertiges Eisen im High-Spin-Zustand (vermutlich auch sechsfach koordiniert) erwartet werden.

Da die Abnahme der dem Doublet D2 zugeordneten Fläche etwa der relativen Fläche des neuen Doublets D5 entspricht, ist wahrscheinlich dieses FeN_4 -Zentrum in die andere Koordination übergegangen. Mit Blick auf die Mößbauerparameter ähnelt auch tatsächlich die elektronische Struktur dieses Doublets D2 ($\delta_{\text{Iso}} = 0.33 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.6 \text{ mm/s}$) sehr dem FePc ($\delta_{\text{Iso}} = 0.38 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.58 \text{ mm/s}$), das bei Taubes Experimenten als Ausgangsmaterial diente (189). Dennoch kann dieser Effekt nicht die stärkere Degradation hervorgerufen haben, da die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit zeigten, dass diesem Doublet D2 keine katalytische Aktivität zur Reduktion von Sauerstoff zugeordnet werden konnte. Somit wird eine im Vergleich zu den POM-Katalysatoren schnellere Oxidation des Kohlenstoffs als (Haupt-) Ursache für die Stromdichteabnahme angesehen. Eventuell bewirkt auch die durch das Quellen veränderte Elektrodenstruktur eine Stromabnahme über einen größeren Zeitbereich als es bei den POM-Katalysatoren der Fall ist.

In der Literatur finden sich noch verschiedene andere Diskussionen der Langzeitstabilität von eisen- und stickstoffhaltigen Elektrokatalysatoren. Diese wurden jedoch nicht mit strukturellen Untersuchungen verbunden (121,158,165). Außerdem wurden dort kommerzielle Kohlenstoffe als Trägermaterial verwendet. Da solche in der Regel nanostrukturiert sind, wäre auch dort eine schnellere Oxidation im Vergleich zu den POM-Katalysatoren denkbar. Über die dort verwendeten Kohlenstoffe ist der Autorin wenig bekannt, sodass ein direkter Vergleich

nicht möglich ist. Dennoch soll erwähnt werden, dass Sawaguchi und Koautoren ein sehr ähnliches Degradationsverhalten für ihre pyrolysierten, eisenporphyrinbasierenden Katalysatoren fanden (165). Im Gegensatz dazu zeigen die von Proietti diskutierten Katalysatoren eine wesentlich schnellere Abnahme, bei der spätestens nach 24 Stunden nur noch 50 % der Anfangsaktivität erreicht wurde. Die dort untersuchten Katalysatoren wurden über die Mikroporenmethode hergestellt (vergleiche Kapitel 4.1.3). Ähnlich wie die Mikroporenkatalysatoren, bei deren Herstellung Ammoniak verwendet wird, wies auch der hier untersuchte in Ammoniak nachbehandelte Katalysator (#B1) eine leicht höhere Degradation als die anderen POM-Katalysatoren (#A1 und #C1) auf. Dies könnte bedeuten, dass eine höhere Konzentration an Stickstoffheteroatomen (als Folge der Ammoniakbehandlung) eine stärkere Degradation begründet. Eventuell führt jedoch auch bereits der Säurekontakt bei Proiettis Katalysatoren zu einem partiellen Herauslösen der Stickstoffheteroatome, wie es auch im Kapitel 6.3 für die in Ammoniak behandelten Katalysatoren gezeigt wurde. Dort war die Verminderung der Stickstoffheteroatomkonzentration mit einer leicht verminderten kinetischen Stromdichte verbunden. Dass die Abnahme im Fall von Proiettis Katalysatoren jedoch um ein Vielfaches schneller erfolgt sein soll, wirkt unwahrscheinlich. Deshalb wird dort wahrscheinlich ein weiterer Effekt die Abnahme bewirken.

Zusammenfassend zeigte sich für potenziostatische Messungen an den POM-Katalysatoren eine Degradationsrate von 0.05 %/h bei Messungen bei 0.8 V. Die Abnahme scheint vollständig in einer Oxidation des Kohlenstoffs begründet zu sein, während aufgrund der vorliegenden Daten eine Zerstörung der aktiven Struktur ausgeschlossen werden kann. Als nächstes soll nun der Einfluss unterschiedlicher Potenziale auf die Degradation diskutiert werden.

7.2 Degradationsverhalten des Fe/Fe/S-Katalysators bei unterschiedlichen Potenzialen und während einer Vier-Wochen-Langzeitmessung

Um die Stabilität bei unterschiedlich stark oxidativen Bedingungen zu untersuchen, wurde der Fe/Fe/S-Katalysator bei drei verschiedenen Potenzialen getestet. Die Messungen bei 0.8 V und 0.6 V sind in Abbildung 7-4 gezeigt. Zum Vergleich sind die Verläufe der Platinreferenz und des in Ammoniak nachbehandelten Katalysators (beide bei 0.8 V vermessen) mit eingezeichnet.

Der im Leistungsmaximum (0.6 V) vermessene Fe/Fe/S-Katalysator weist ähnlich hohe Stromdichten wie die Platinreferenz auf, jedoch offensichtlich eine geringere Stromdichteab-

nahme als alle anderen dargestellten Proben. Ein solcher Effekt wirkt plausibel, da mit zunehmend positiver Spannung die Oxidationsrate des Kohlenstoffs steigt, sodass die Degradation bei 0.6 V am geringsten ausfallen sollte.

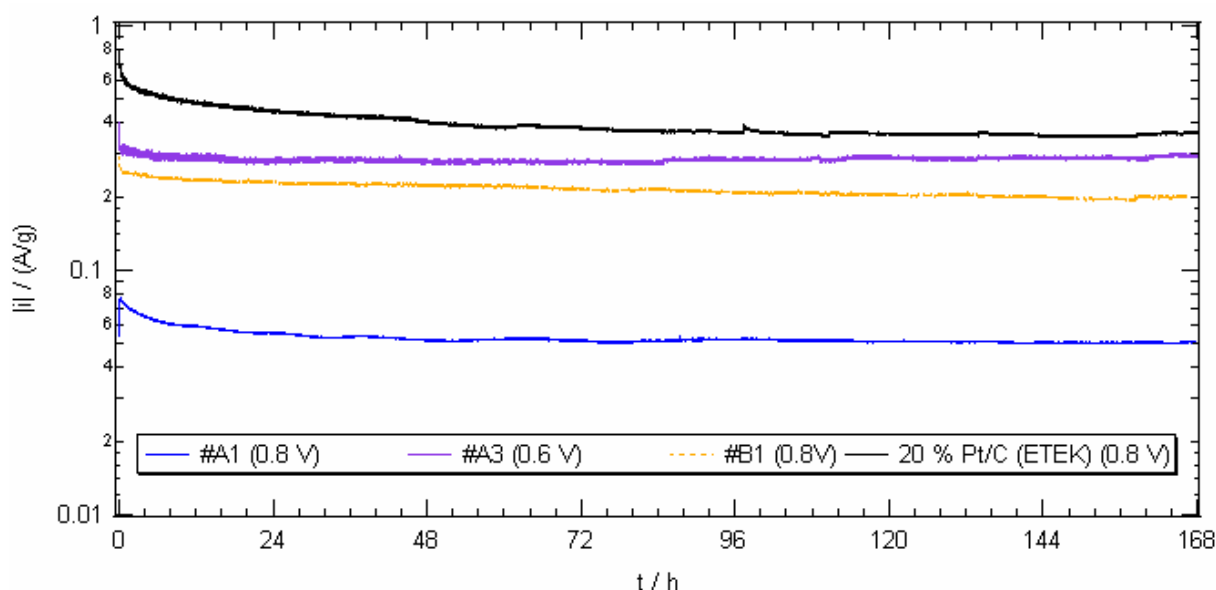


Abbildung 7-4: Darstellung der Stromdichte während der Langzeitmessungen am Fe/Fe/S Katalysator #A bei den Potenzialen 0.6 V (#A3) und 0.8 V (#A1). Zum Vergleich sind die bei 0.8 V gemessenen Verläufe der Platinreferenz (#E1) und des in Ammoniak nachbehandelten Fe/Fe/S-Katalysators (#B1) mit eingezeichnet.

Ein Potenzial von 1.4 V setzt das gesamte Elektrodenmaterial unter Stress. Während der Messung herrschen stark oxidative Bedingungen. Diese können sowohl zu einer wesentlich schnelleren Oxidation des Kohlenstoffs als auch eventuell zu einer Zerstörung der Eisenstrukturen führen. Bei diesem Potenzial ist eine Sauerstoffreduktion gar nicht mehr möglich, deshalb wurde auf die Darstellung der Kurve in Abbildung 7-4 verzichtet. Damit trotzdem ein Vergleich zu den anderen Proben möglich ist, sind verschiedene Eckdaten der bei den unterschiedlichen Potenzialen durchgeführten Messungen am Fe/Fe/S-Katalysator in Tabelle 7-4 zusammengefasst.

Anhand der Stromdichte zu Beginn der Messung bei 1.4 V wird deutlich, dass eine sehr starke Oxidation des Kohlenstoffs erfolgte. Ein solches Verhalten konnten bei ähnlichen Potenzialen auch schon andere Autoren für Kohlenstoffe beobachten (41,109). Da bereits nach 24 Stunden die Stromdichte um ein Vielfaches vermindert war, wurde dieses Experiment abgebrochen, um ein vollständiges Wegoxidieren des Kohlenstoffs zu verhindern.

Tabelle 7-4: Ergebnisse aus den Langzeitmessungen für den bei unterschiedlichen Potenzialen vermessenen Fe/Fe/S-Katalysator. Bei den angegebenen Strömen handelt es sich für die Potenziale 0.6 V und 0.8 V um Reduktionsströme und bei 1.4 V um einen Oxidationsstrom, zur besseren Unterscheidung sind die oxidativen Ströme extra mit * in der Tabelle gekennzeichnet.

Fe/Fe/S	$ J_{\text{E0h}} / (\text{mA/g})$	$ J_{\text{24h}} / (\text{mA/g})$	$ J_{\text{Ende}} / (\text{mA/g})$	$(J_{\text{Ende}}/J_{\text{E0h}}) / \%$	$P_{\text{Max}} / (\text{mW/g})$
168 h bei 0.6 V (#A2)	403	283.4	292.7	72.5	200 (0.6 V)
168 h bei 0.8 V (#A1)	76.6	55.3	51.1	66.7	230 (0.6 V)
24 h bei 1.4 V (#A3)	264*	1.5*	1.5*		89 (0.3 V)

Die mit in der Tabelle aufgeführten Leistungsmaxima wurden aus CV-Messungen ermittelt, bei denen ausgehend von der Leerlaufspannung (OCP) das Potenzial mit einer Rate von -0.2 mV/s bis auf 0.0 V gefahren wurde. Diese Messungen erfolgten jeweils erst nach den potenziostatischen Untersuchungen (vergleiche Kapitel 4.2.3, Tabelle 4-5), wobei zuvor für mindestens 30 min der Elektrolyt im Leerlauf mit Sauerstoff gespült wurde.

Während die beiden bei 0.6 V und 0.8 V vermessenen Katalysatoren einheitliche Maxima hinsichtlich der Leistung erreichten, wurde durch die bei 1.4 V erfolgte Messung ein um den Faktor 2.5 deutlich vermindertes Maximum ermittelt, das zudem zu kleineren Potenzialen verschoben wurde.

Um zu untersuchen, in wieweit die unterschiedlichen Potenziale eine Oxidation der einzelnen Katalysatorbestandteile bewirkten, wurden XPS- und mößbauerspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Als erstes sollen die Änderungen in den C1s-, N1s- und S2p-Spektren diskutiert werden. Diese sind in Abbildung 7-5 (s.u.) für die bei unterschiedlichen Potenzialen vermessenen Katalysatoren dargestellt.

Gleich auf dem ersten Blick wird deutlich, dass unabhängig vom Potenzial die Anteile an oxidiertem Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel zunehmen. Besonders stark sticht der im Kohlenstoffspektrum der Probe #A2 bei 294.5 eV liegende Peak hervor. Ausgehend vom C1s-Hauptpeak beträgt die Verschiebung fast 10 eV. Eine Verschiebung von mehr als 6 eV durch eine elektrochemische Oxidation einer Kohlenstoffstruktur fanden Marinković und Koautoren für mit Bor modifizierte, pyrolytische Kohlenstoffe (130). Ähnliche Bindungsenergien werden jedoch auch für CF₃-Gruppen publiziert (je mehr Fluor zum Kohlenstoff gebunden ist, desto größer die Verschiebung bezogen auf die Lage des C1s-Hauptpeaks). Im PTFE sind jeweils zwei Fluor an Kohlenstoff gebunden, sodass eigentlich eine kleinere Bindungsenergie vorliegen sollte (109). Außerdem wurde für keine der anderen Proben ein Peak bei 294.5 eV gemessen. Diese weisen zwar auch deutlich geringere Fluorkonzentrationen auf, jedoch liegt diese noch in derselben Größenordnung, sodass für alle Proben Kohlenstoff-Fluor-Bindungen sichtbar sein sollten. Der tatsächliche Ursprung dieses Peaks kann nicht

geklärt werden. Ob diese Andersartigkeit der Oxidation eine Ursache für den drastischen Verlust der katalytischen Aktivität, ausgedrückt in $P_{\max}$, sein könnte, bleibt unklar. Doch unabhängig davon, weist die Probe #A2 einen größeren Anteil oxidierten Kohlenstoffs auf, wie es anhand der Literatur zu erwarten ist (41, 109).

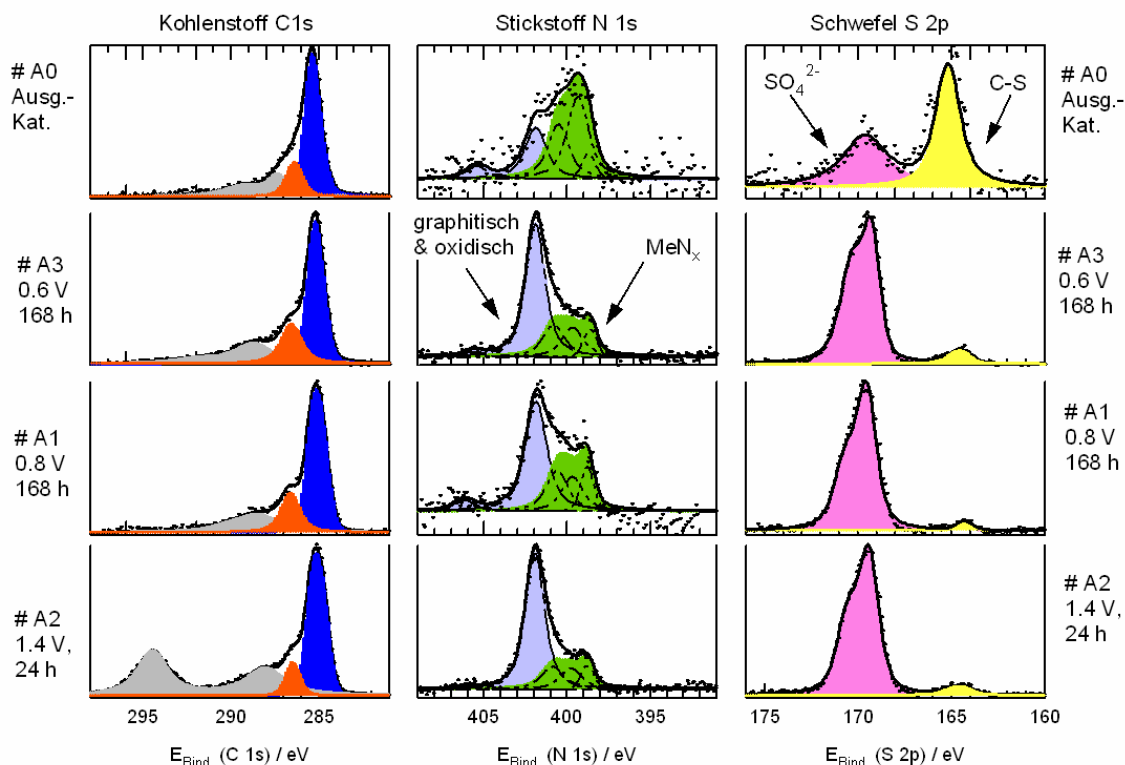


Abbildung 7-5: XPS-Spektren für die N1s-, C1s- und S2p-Bereiche des bei unterschiedlichen Potenzialen vermessenen Fe/Fe/S-Katalysators (siehe auch Tabelle 7-1). Die Zuordnung der MeN_x-Peaks ist im Kapitel 4.5 beschrieben. Bei den in den C1s-Teilspektren grau dargestellten Peaks handelt es sich um oxidierte Kohlenstoffspezies, wobei die Stärke der Verschiebung (ausgehend vom Peak bei 284.8 eV) ein Maß für die Elektronegativität des Kohlenstoffbindungspartners ist. Im S2p-Bereich wurde hier nur zwischen Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen bzw. oxidiertem Schwefel (als SO₄²⁻ gezeigt) unterschieden.

Bei den S2p-Spektren zeigen alle elektrochemisch vermessenen Proben eine deutliche Verschiebung der Intensität zu höheren Bindungsenergien der S2p-Rumpfelektronen. Die Werte sind typisch für oxidierten Schwefel, der dann wahrscheinlich als Sulfatgruppe vorliegt (138). Die Detektion dieser Bindungen kann jedoch zwei grundverschiedene Ursachen haben: zum einen kann eine Oxidation des vormalig in Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen vorliegenden Schwefels (165 eV) erfolgt sein, zum anderen kann es zur Adsorption von SO₄²⁻-Gruppen aus der als Elektrolyt verwendeten Schwefelsäure gekommen sein. Die Elektroden wurden zwar nach Abschluss der Messungen mit destilliertem Wasser gewaschen, doch könnte während der Langzeitmessung adsorbiertes SO₄²⁻ eventuell nicht entfernt werden. Aussagen über den Ursprung der Sulfatgruppen können daher nicht getroffen werden.

Auch bei den N1s-Spektren zeigt sich eine Verschiebung der Bindungsenergie der 1s-Rumpfelektronen. Diese deutet formell eine Oxidation des Stickstoffs an. Der den oxidischen und graphitischen Stickstoffatomen zugeordnete N_R -Anteil steigt, entsprechend sinkt der in MeN_x -Zentren (vergleiche Kapitel 4.5) gebundene Anteil der Stickstoffatome ab und zwar in der Reihenfolge # A0 >> # A1 (0.8V) > # A3 (0.6V) > # A2 (1.4V). Es ist kein Trend in Abhängigkeit vom angelegten Potenzial sichtbar. Jedoch spiegelt die Reihenfolge den Verlauf der erzielten maximalen Leistung wider. Diese nimmt in der Reihenfolge #A1 > #A3 > #A2 ab. Wie bei den XPS-Ergebnissen der POM-Katalysatoren bereits diskutiert (vergleiche Tabelle 6-2), liegen bei den unter Oxalatzugabe präparierten Katalysatoren teilweise auch pyridinische und pyrrolische Stickstoffatome als Heteroatome, nicht als MeN_x gebunden, im Katalysator vor. Dies ist anders als bei den Imprägnierungskatalysatoren, bei denen der gesamte MeN_x -Anteil in Metall-Stickstoff-Bindungen vorlag.

Die partielle Oxidation des Stickstoffs kann somit eine Oxidation der als Heteroatome eingebauten Stickstoffatome oder der katalytisch aktiven FeN_4 -Zentren bedeuten. Um abzuschätzen, ob auch der zum Eisen gebundene Stickstoff oxidiert wurde, sollen als nächstes die Mößbauerergebnisse betrachtet werden. Dafür sind in Abbildung 7-6 die Mößbauerspektren der bei unterschiedlichen Potenzialen vermessenen Fe/Fe/S-Elektrodenmaterialien wiedergegeben.

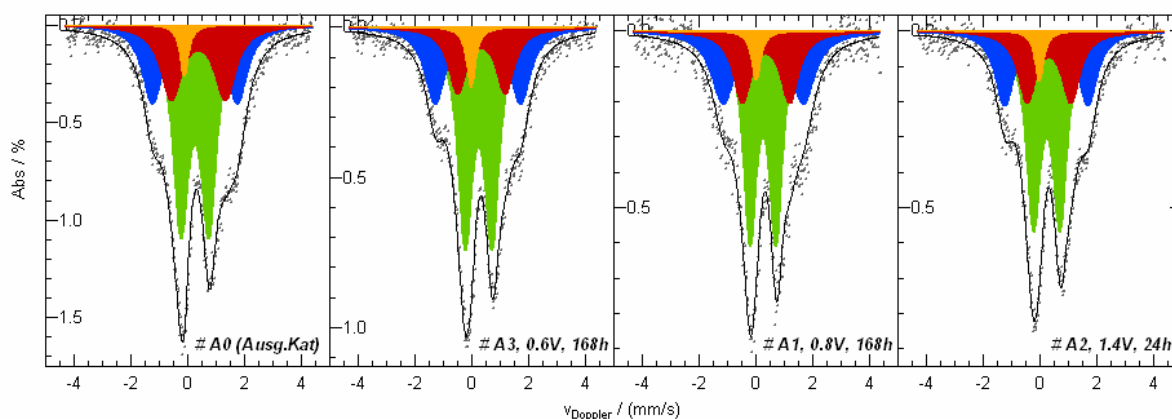


Abbildung 7-6: RT- ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators (#A0) und der durch die Langzeitmessungen bei den Potenzialen 0.6 V (#A3), 0.8 V (#A1) und 1.4 V (#A3) elektrochemisch konditionierten Elektrodenmaterialien, vergleiche auch Tabelle 7-1.

Die Tatsache, dass keine signifikante Änderung der Mößbauerspektren auftritt, deutet darauf hin, dass lediglich pyrrolische und pyridinische Stickstoffheteroatome und nicht die FeN_4 -Zentren oxidiert wurden.

Interessant ist, dass selbst das bei 1.4 V elektrochemisch gestresste Material keine Änderung der Eisenstrukturen zeigt. Dies unterstreicht auch die bisherigen Ergebnisse: sowohl die

erzielten Langzeitstabilitäten als auch die Stromdichten hängen stark von der Art des Kohlenstoffs ab, in dem die Zentren integriert sind. Fraglich ist, ob durch gezielte Maßnahmen dieser Katalysator # A2 wieder reaktiviert werden könnte.

Dass keine Zentren während der Messungen zerstört wurden, scheint auch über das relativ konstante Laufzeitverhalten einer über 28 Tage gehenden Messung (Abbildung 7-7) bestätigt zu werden. Die Messung dieses Fe/Fe/S-Katalysators erfolgte im Leistungsmaximum bei 0.6 V. Vor Beginn der Langzeitmessung wurde die Elektrode über Nacht in destilliertem Wasser gelagert. Anhand der Messung wird deutlich, dass offensichtlich durch das zeitlich vorgelagerte Quellen des PTFEs vor Messbeginn der Stromabfall in den ersten 12 h – 24 h verhindert werden konnte.

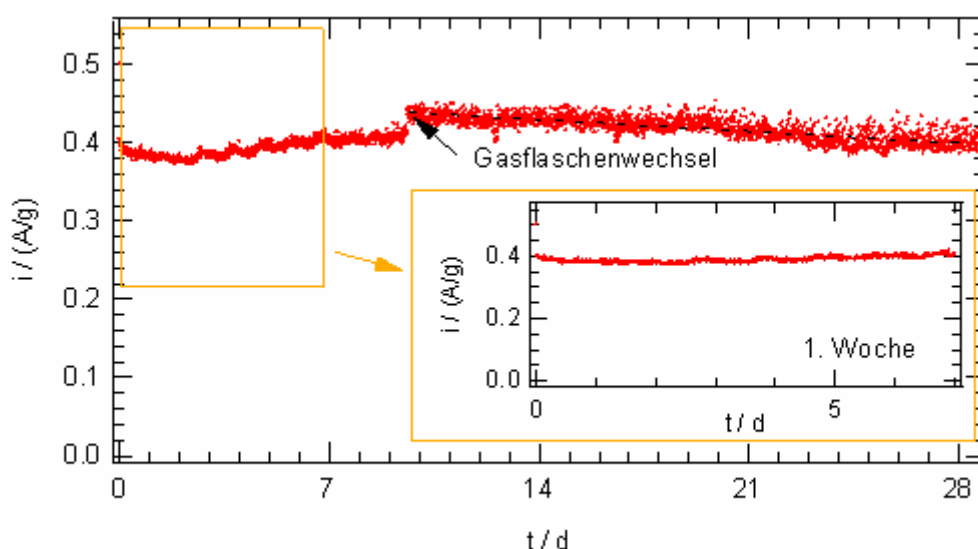


Abbildung 7-7: Langzeitstabilitätstest des Fe/Fe/S-Katalysators im Leistungsmaximum bei 0.6 V für eine Laufzeit von insgesamt 28 Tagen. Die Elektrode wurde vor Beginn der Messung über Nacht in Wasser eingeweicht, sodass das zum Binden verwendete PTFE bereits vor Messbeginn quellen konnte. Es wird deutlich, dass damit der für die anderen Proben registrierte Abfall in den ersten 12 h bis 24 h vermieden werden konnte.

Aus der Messung geht eindeutig hervor, dass durch das vorgelagerte Quellen der Elektrode die starke Stromdichteabnahme in den ersten 12 h verhindert werden konnte. Stattdessen zeigte sich hier in der ersten Woche sogar eine leichte Zunahme der Stromdichte. Nach etwa 10 Tagen wird auch hier die Degradation des Kohlenstoffs sichtbar.

Entsprechend dem Abfall von 2.1 (mA/g)/d (ab Gasflaschenwechsel) würde der Katalysator nach einer Laufzeit von etwa 120 Tagen nur noch 50 % seiner Ausgangsaktivität erreichen. Damit ist die Stabilität besser als für andere auf kommerzielle Kohlenstoffe geträgerte Katalysatoren (s.o.).

Auch nach vier Wochen Laufzeit sind keine signifikanten Änderungen im Mößbauerspektrum sichtbar (Abbildung 7-8).

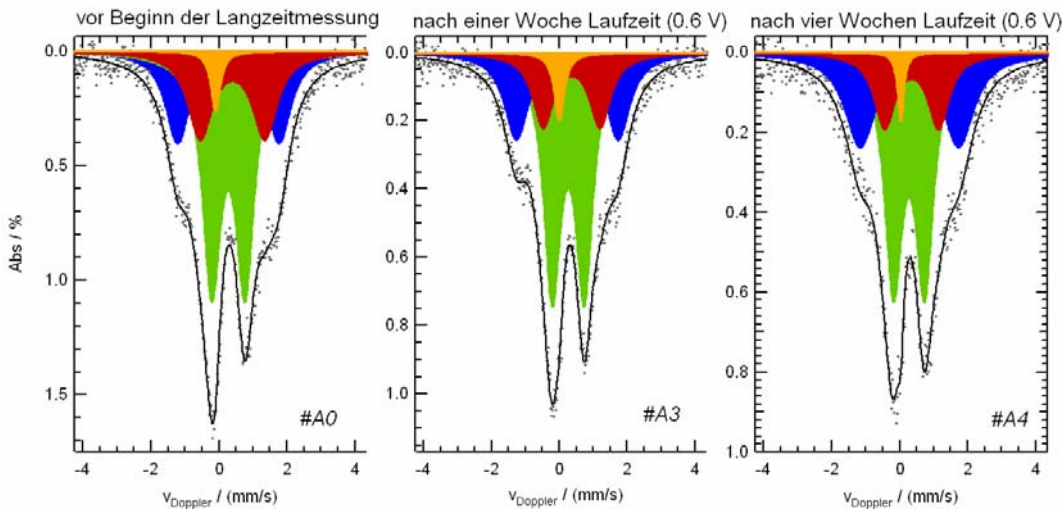


Abbildung 7-8: Mößbauerspektren des Ausgangskatalysators, nach einwöchiger Laufzeit (#A3) und nach vierwöchiger Laufzeit (#A4) bei einem Potenzial von 0.6 V.

7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Langzeitmessungen

Die Langzeitmessungen zeigten, dass POM-Katalysatoren eine wesentlich größere Stabilität aufweisen als Imprägnierungskatalysatoren. Im Wesentlichen sind die beobachteten Stromdichteabfälle auf ein Quellen des PTFEs (in den ersten 12 h bis 24 h) und eine Oxidation des Kohlenstoffs zurückzuführen, wobei der Imprägnierungskatalysator aufgrund seiner nanostrukturierten Morphologie empfindlicher auf das PTFE-Quellen reagiert und stärker oxidiert als der POM-Katalysator. Im Mößbauerspektrum des Imprägnierungskatalysators wurde ein weiteres Doublet D5 identifiziert, bei dem es sich wahrscheinlich um ein oxidiertes, sechsfach koordiniertes FeN_4 -Zentrum handelt (z.B. $[(\text{HSO}_4^-)_2\text{FeN}_4]$). Dieses entsteht nicht aus der aktiven D1-Struktur, sondern aus D2-Zentren. Das Stabilitätsverhalten des Katalysators #D1 (Fe/KB600) entspricht verschiedenen Literaturdaten von Imprägnierungskatalysatoren.

Innerhalb des untersuchten Potenzial- (0.6 V bis 1.4 V) und eines Laufzeitbereichs (bis zu 28 Tage) haben die ablaufenden Oxidationsprozesse keinen Einfluss auf die Eisenmodifikationen der POM-Katalysatoren. Die Degradation der Stromdichte ist anscheinend nur auf eine Oxidation des Kohlenstoffs zurückzuführen und bewirkt bei den POM-Katalysatoren für 0.8 V eine Abnahme zwischen 0.08 und 0.05 %/h.

8 Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit stehen strukturelle und chemische Untersuchungen zur Aufklärung der im Sauerstoffreduktionsprozess katalytisch aktiven Zentren von Elektrokatalysatoren, die über die Pyrolyse von Porphyrinen hergestellt wurden.

Zur Herstellung der Katalysatoren wurden zwei Präparationsstrategien verfolgt: zum einen eine bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführte Pyrolyse des auf Kohlenstoff geträgerten Chloroeisentetramethoxyphenylporphyrins (FeTMPPCl), zum anderen eine 800°C-Temperaturbehandlung einer Mischung aus FeTMPPCl und Eisenoxalat (Porphyrin-Oxalat-Methode), der in den meisten Fällen auch Schwefel zugesetzt wurde. Vorteil dieser Methode ist die *in-situ*-Bildung einer amorphen Kohlenstoffstruktur, in der die (wie noch gezeigt wird) eisenhaltigen Katalysezentren integriert sind.

Den Schwerpunkt der strukturellen Untersuchungen bilden ^{57}Fe -mößbauerspektroskopische Analysen. Diese Untersuchungsmethode wurde für einzelne Fragestellungen durch Techniken wie TG-MS, XRD, Hochtemperatur-XRD, Elementanalyse, X-Band EPR-Spektroskopie und Photoelektronenspektroskopie spezifisch ergänzt.

Aus den diskutierten Untersuchungen lassen sich folgende Ergebnisse und Thesen ableiten:

- (I.) Ab etwa 400 °C beginnt die Ausbildung der Kohlenstoffmatrix, mit der eine Reorganisation der eingangs vorhandenen FeN_4 -Zentren einhergeht.
- (II.) Die thermisch bedingte Zersetzung der FeN_4 -Zentren wird ab 600 °C durch ein Aufbrechen der Metall-Stickstoff-Bindungen eingeleitet.
- (III.) Die elektrische Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Pyrolysetemperatur und erreicht bei 800 °C ihr Maximum.
- (IV.) Mit steigender Pyrolysetemperatur werden die FeN_4 -Konfigurationen zunehmend fester in die sich formierende Kohlenstoffmatrix gebunden.
- (V.) Die gebildete Kohlenstoffmatrix weist aufgrund von Verzerrungen den normalerweise ausgelöschten (001)-Reflex des Graphits auf und unterscheidet sich daher deutlich von pyrolysiertem CoTMPP.
- (VI.) Eine Cementitbildung bzw. die damit verbundene Graphitisierung sollte unbedingt vermieden werden, da dadurch die Zersetzung der FeN_4 -Zentren beschleunigt wird.
- (VII.) Aktive Katalysatoren können auch ausgehend von einem H_2TMPP -Eisenoxalat-Ausgangsgemisch (mit und ohne Schwefelzugabe) präpariert werden.
- (VIII.) Eine thermische Nachbehandlung der POM-Katalysatoren bewirkt eine erhebliche Zunahme der kinetischen Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff.

- (IX.) Die Elektronentransferrate steigt, wenn an dem den aktiven Zentren zugeordneten Eisen die 3d-Elektronendichte zunimmt.
- (X.) Stickstoffheteroatome scheinen einen Elektronentransfer zum aktiven Zentrum zu begünstigen.
- (XI.) Eventuell bewirkt das Zusammenspiel der einzelnen Parameter eine Änderung des Sauerstoffreduktionsmechanismus.
- (XII.) Als katalytisch aktive Struktur wird ein planares, mesomeres FeN_4 -Zentrum mit zweiwertigem Eisen im Low-Spin-Zustand postuliert, dem die Mößbauerparameter $\delta_{\text{Iso}} = 0.3 \text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 0.7 \text{ bis } 1.0 \text{ mm/s}$ zugeordnet sind.
- (XIII.) Nicht eine Alterung der katalytisch aktiven Zentren, sondern wahrscheinlich eine Oxidation des Kohlenstoffs führt in elektrochemischen Langzeitversuchen zu einer Degradation des Stroms.

Diese Ergebnisse und Thesen werden wie folgt begründet:

zu (I.): Die Ergebnisse der mößbauerspektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass zwar bereits mit Beginn der Pyrolyse der Anteil der eingangs im FeTMPPCl vorhandenen FeN_4 -Zentren zurückgeht. Es werden jedoch keine anorganischen Zersetzungsprodukte gebildet, sondern andersartig koordinierte FeN_4 -Zentren. Wie aus XPS-Daten geschlossen werden konnte, sind in den neu gebildeten Zentren die Stickstoffatome nicht gleichwertig an das Eisen gebunden. Durch EPR-Messungen konnte außerdem gezeigt werden, dass es offensichtlich auch bei der Ausgangs- FeN_4 -Struktur mit der Abgabe des axialen Chlorliganden zu einer Änderung der Koordinationssymmetrie und einer damit verbundenen Umbildung der Elektronenkonfiguration kommt.

zu (II.): Durch einen systematischen Vergleich der pyrolysebedingt strukturellen Änderungen geätzter und ungeätzter Imprägnierungskatalysatoren konnte belegt werden, dass es lediglich während der Pyrolyse zu einer Zersetzung der FeN_4 -Zentren kommt, da die geätzten wie auch die ungeätzten Imprägnierungskatalysatoren identische Stickstoffgehalte aufwiesen.

Dieser Zusammenhang zeigt, dass offensichtlich ausschließlich während der Pyrolyse Stickstoff freigesetzt wird. Daher scheint ein Aufbrechen der Metall-Stickstoff-Bindungen bei Temperaturen oberhalb 600°C die Ursache für die Zersetzung der FeN_4 -Strukturen zu sein.

zu (III.): Der für die Anpassung der EPR-Spektren definierte Rauschnormierungsfaktor $f_{\text{R-Norm}}$ ermöglicht es, die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Proben abzuschätzen. Dies ist

möglich, da aufgrund der sehr ähnlichen Struktur sämtlicher Imprägnierungskatalysatoren die Qualität der Spektren (bzw. das Signal/Rausch-Verhältnis) im Wesentlichen von der Intensität des auftretenden Skineffekts abhängt. Dieser ist eine direkte Folge der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten Proben. Nimmt der Skineffekt zu, bewirkt dies eine Zunahme des Rauschens, parallel steigt auch die kinetische Stromdichte.

zu (IV.): Mößbauerspektroskopie, Elementanalyse und XPS belegten, dass bei den Imprägnierungskatalysatoren die unter N_{MeN} zusammengefassten Anteile der pyridinischen ($N_{Pyrid.}$), pyrrolischen ($N_{Pyrrol.}$) und mesomeren Metall-Stickstoff-Bindungen ($N_{Metall.}$) tatsächlich ausschließlich verschiedenen Metall-Stickstoff-Bindungen und keinen Stickstoffheteroatom-Bindungen zugeordnet sind. Da die mittlere Bindungsenergie der den Metall-Stickstoff-Bindungen zugeordneten N1s-Rumpfelektronen mit steigender Pyrolysetemperatur zu höheren Bindungsenergien verschoben wird, nimmt die Elektronendichte am Stickstoff ab. Aufgrund der mittels Mößbauerspektroskopie erzielten Resultate kann die abnehmende Elektronendichte am Stickstoff auf eine engere Bindung zwischen Eisen und den umgebenden Stickstoffatomen zurückgeführt werden. Die Resultate der Mößbauerspektroskopie zeigten nämlich, dass parallel zur Elektronendichteabnahme am Stickstoff eine Zunahme der 3d-Elektronendichte des Eisens zu verzeichnen ist.

zu (V.): XRD-Messungen verweisen auf eine Andersartigkeit der auf FeTMPPCl bzw. H₂TMPP basierenden Katalysatorsysteme gegenüber den CoTMPP basierten. Die untersuchten Materialien weisen einen breiten Reflex bei etwa $2\Theta \approx 13.2^\circ$ in den Röntgendiffraktogrammen auf. Dieser wurde als 001-Reflex einer graphitähnlichen Kohlenstoffstruktur interpretiert, der im Idealfall aufgrund der 6₃-Schraubenachse im Graphitgitter destruktiv interferiert. Das Auftreten dieses Reflexes bei den vorliegenden Katalysatoren wurde auf eine Verzerrung der Graphenebenen innerhalb der Netzebenenschar zurückgeführt. Dieser Interpretationsansatz kann durch den leicht zu höheren Werten verschobenen Netzebenenabstand begründet werden, da Verzerrungen vermutlich auch eine Abnahme der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Graphenebenen bewirken würden. Ob das Auftreten dieses 001-Reflexes die katalytischen Eigenschaften beeinflusst, konnte anhand der vorliegenden Daten nicht evaluiert werden.

zu (VI.): Für die auf CoTMPP basierenden Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass die Porphyrin-Oxalat-Methode zu wesentlich besseren katalytischen Eigenschaften führte als eine

Pyrolyse des kohlenstoffgeträgerten CoTMPPs. Dieses Resultat wurde darauf zurückgeführt, dass durch die Pyrolyse in Gegenwart von Oxalaten und insbesondere bei Schwefelpräsenz die elektronische Struktur des Kohlenstoffs für die Sauerstoffreduktion günstig modifiziert und eine Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche erreicht wurde (84). Der tatsächliche Einfluss des Schwefels konnte jedoch nicht geklärt werden.

HT-XRD-Untersuchungen der Pyrolyseprozesse zur Herstellung schwefelfreier und schwefelhaltiger POM-Katalysatoren zeigten, dass der Schwefel nur indirekt eine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften bewirkt, indem er bis etwa 800 °C eine Cementitbildung verhindert.

Durch Cementit oder durch den von Cementit eingeleiteten Graphitisierungsprozess wird offensichtlich die Zersetzung von FeN₄-Modifikationen beschleunigt. Dieser Interpretationsansatz kann aus TG-MS-Untersuchungen des Pyrolyseprozesses und den strukturellen und chemischen Untersuchungen der fertigen POM-Katalysatoren abgeleitet werden. Die TG-MS-Ergebnisse zeigten, dass bei der Pyrolyse der schwefelfreien POM-Ausgangsmischungen mehr Stickstoff, gasförmig als CN-, N₂- und HCN-Fragmente nachgewiesen, freigesetzt wird. Mit Photoelektronenspektroskopie, Elementanalyse und Mößbauerspektroskopie wurden für die fertigen, schwefelfreien Katalysatoren ein deutlich verminderter Gesamtstickstoffgehalt und insbesondere eine Abnahme der in FeN₄-Zentren gebundenen Stickstoffatome dokumentiert. Ferner ist ein drastischer Einbruch der katalytischen Eigenschaften zu verzeichnen: diese Katalysatoren erzielten wesentlich geringere kinetische Stromdichten und weit höhere Wasserstoffperoxidentwicklungen als Imprägnierungskatalysatoren und unter Schwefelzusatz präparierte POM-Katalysatoren. Die beiden zuletzt genannten Katalysatorgruppen weisen hinsichtlich ihrer strukturellen Zusammensetzung wie auch der katalytischen Eigenschaften große Ähnlichkeiten auf.

zu (VII.): Die Präparation hochaktiver Katalysatoren ist auch über eine Pyrolyse der freien Porphyrinbase (H₂TMPP) in Gegenwart von Eisenoxalat und Schwefel möglich. In diesem Fall begünstigt die hohe Mobilität des Eisens (das aufgrund der Zersetzung des Oxalats vorliegt) den Einbau in die H₂N₄-Zentren. Bei diesen Materialien werden also erst während des Pyrolyseschritts FeN₄-Zentren gebildet. Qualitativ ist die Struktur dieser Katalysatoren identisch zu den eisenporphyrinbasierenden Materialien, auch die katalytischen Eigenschaften weisen eine gute Übereinstimmung auf.

zu (VIII.): Der Fe/Fe/S-Katalysator wurde verschiedenen thermischen und nasschemischen Nachbehandlungen zugeführt. Ziel war es, auf die katalytische Aktivität und die strukturelle Zusammensetzung einzuwirken. Insbesondere durch die thermischen Nachbehandlungen konnten erhebliche Steigerungen der kinetischen Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff erreicht werden, wobei der Verbesserungsgrad von der verwendeten Gasart abhing. Die Zunahme der kinetischen Stromdichte wurde durch eine Steigerung der Zentrendichte S_D und teilweise auch durch eine höhere Elektronentransferrate f_{TO} erreicht. Speziell die in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren erzielten deutliche Verbesserungen beider Parameter (S_D , f_{TO}).

zu (IX.): Diese These leitet sich von Punkt IV. und den Ergebnissen der in Ammoniak nachbehandelten Materialien ab. Für das als aktiv postulierte mesomere FeN_4 -Zentrum konnte bei der Untersuchung des Pyrolysetemperatureinflusses neben der Verminderung des Bindungsabstandes auch eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung registriert werden. Aufgrund der Elektronenkonfiguration, die der aktiven Struktur zugeordnet ist, weist die Zunahme der Quadrupolaufspaltung auf einen geringeren elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort hin. Da diese pyrolysebedingte Abnahme des elektrischen Feldgradienten auch mit der Zunahme der 3d-Elektronendichte am Eisen einhergeht, scheint auch die Größe der Quadrupolaufspaltung mit einer Zunahme der Elektronentransferrate zusammenzuhängen. Dieser Interpretationsansatz einer zunehmenden Elektronentransferrate leitet sich von der Tatsache ab, dass mit zunehmender Temperatur zwar weniger aktive Zentren vorhanden sind, zugleich aber höhere kinetische Stromdichten erzielt werden.

Auch der Vergleich der in Ammoniak nachbehandelten Katalysatoren mit anderen POM-Katalysatoren zeigt, dass durch diese Art der Nachbehandlung eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung induziert wird. Hier konnte der Gehalt an Eisen, gebunden in der als aktiv postulierten Struktur, mit der kinetischen Stromdichte korreliert werden. Die daraus resultierende Elektronentransferrate war im Vergleich zu der Rate der anderen POM-Katalysatoren fünfmal so hoch ($f_{TO}(0.8V) = 0.2 \text{ e}^-/(\text{FeN}_4 \cdot \text{s})$).

Für unpyrolysierte N_4 -Chelatstrukturen wurde bereits gezeigt, dass eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit steigender Elektronendichte am Zentralatom des MeN_4 -Zentrums einhergeht (177). Aus den hier erzielten Ergebnissen kann daher abgeleitet werden, dass dieser Zusammenhang offensichtlich auch für pyrolysierte Chelatstrukturen gilt.

zu (X.): Stickstoffheteroatome bewirken eine Modifizierung der elektronischen Struktur der die Zentren umgebenden Kohlenstoffmatrix. Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Pyrolysetemperatur wurde gezeigt, dass eine Zunahme der Stickstoffheteroatomkonzentration mit einer steigenden kinetischen Stromdichte einhergeht. Ausgehend von der Elektronenkonfiguration des Stickstoffs wirken in die Graphenebenen eingebaute Heteroatome als Elektronendonatoren, sodass mehr Elektronen zum π -System des umgebenden Kohlenstoffs beitragen sollten. Dadurch könnte der Elektronentransfer zum FeN_4 -Zentrum verbessert und eine Zunahme der Elektronentransferrate bewirkt werden. Dies würde auch erklären, warum geätzte Imprägnierungskatalysatoren - trotz der geringen Konzentration an aktiven Zentren - höhere kinetische Stromdichten erzeugen als die ungeätzten. Die letztgenannten enthalten nämlich geringere Stickstoffheteroatomkonzentrationen, sodass ein mit diesen Heteroatomen verbundener Elektronendonoreffekt für die ungeätzten Proben nicht so stark zu tragen kommt wie für die geätzten. Bei den in Ammoniak nachbehandelten, nicht geätzten Katalysatoren sind die Stickstoffkonzentrationen wie auch die kinetischen Stromdichten größer, sodass auch hier ein positiver Effekt einer höheren Stickstoffheteroatomkonzentration auf die etwas höheren kinetischen Stromdichten bei der Sauerstoffreduktion zu Grunde gelegt werden kann. Die vorliegenden Ergebnisse ermöglichen jedoch nur eine grobe Abschätzung der Wechselwirkung zwischen Stickstoffheteroatomkonzentrationen und der Elektronentransferrate.

zu (XI.): Für das Tanaka-Modell wird in der Literatur beschrieben, dass mit zunehmend negativem Potenzial eine zusätzliche Rückbindung des Sauerstoffs an eines der das Eisenatom umgebenden Stickstoffatome nicht mehr gewährleistet wird, sodass statt der direkten Sauerstoffreduktion bei niedrigen Potenzialen nur ein 2-Elektronentransfer möglich sein sollte (214). Im Gegensatz zu den anderen hier untersuchten Katalysatoren weisen die in Ammoniak nachbehandelten Materialien eine mit zunehmend negativem Potenzial steigende (relative) Wasserstoffperoxidentwicklung auf, weshalb die Ergebnisse auf eine Sauerstoffreduktion hindeuten, wie sie für das Tanaka-Modell beschrieben wird. Unklar ist, ob die für diese Katalysatoren im Potentialbereich um 0.8 V erzielte höhere Elektronentransferrate auch auf eine mögliche Änderung des Reduktionsmechanismus zurückzuführen ist. Diese Frage kann aus den vorliegenden Daten nicht beantwortet werden.

Denkbar ist, dass je nach Bindungsabstand zwischen dem Eisenatom und den umgebenden Stickstoffatomen, die Wahrscheinlichkeiten für die Sauerstoffreduktion entsprechend des einen oder anderen Mechanismus variieren. Möglicherweise geht aus einer Überlagerung der genannten Einflussfaktoren eine erhöhte Elektronentransferrate hervor.

zu (XII.): Die unter Punkt VIII. beschriebenen Nachbehandlungen ermöglichten es erstmals, eine Korrelation zwischen einer Eisenstruktur und der kinetischen Stromdichte zur Reduktion von Sauerstoff aufzuzeigen. Bei den Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen wurde diese Struktur mit einem Doublet der Parameter $\delta_{\text{Iso}} = 0.3 \text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q \approx 0.9 \text{ mm/s}$ charakterisiert. Über einen Literaturvergleich wurde diesen ein planares FeN_4 -Zentrum mit zweiwertigem Eisen im Low-Spin-Zustand zugeordnet. Bei der Untersuchung der pyrolysetemperaturabhängigen strukturellen Änderungen konnte über den Vergleich der Daten aus Photoelektronenspektroskopie, Mößbauerspektroskopie und Elementanalyse gezeigt werden, dass der Anteil an Metall-Stickstoff-Bindungen (N_{Metall}) mit dem Anteil dieser Struktur korreliert. Insbesondere hängt die Lage der diesen N_{Metall} -Bindungen zugeordneten N1s-Rumpfelektronenbindungsenergie mit der kinetischen Stromdichte zusammen, sodass bereits aus den für die Imprägnierungskatalysatoren erzielten Ergebnissen die dem D1-Doublet zugeordnete Modifikation als aktives Zentrum interpretiert werden kann. Ferner zeigen die Ergebnisse, dass es sich hier im Gegensatz zu den anderen FeN_4 -Strukturen um ein Zentrum mit mesomer an das Eisenatom gebundenen Stickstoffatomen handelt.

Da im Gegensatz zu den anderen Koordinationsvarianten des Eisenatoms nur für dieses mesomere Zentrum eine Sauerstoffreduktion beobachtet wurde, stellt für die vorliegenden Katalysatoren die Gegenwart eines mesomeren FeN_4 -Zentrums möglicherweise eine Voraussetzung für die Sauerstoffreduktion dar.

zu (XIII): Über Mößbaueruntersuchungen an den Materialien jeweils vor und nach Langzeitversuchen wurde dargestellt, dass keine Änderung der als aktiv interpretierten Struktur beobachtet werden konnte. Außerdem zeigte sich nach den Langzeitmessungen keine Abweichung des Eisengehalts in den Elektroden zu den vorher erzielten Werten, sodass die auftretende Degradation offensichtlich nicht mit einer Zerstörung der als aktiv interpretierten Zentren einhergeht. Stattdessen konnte ein starker Abfall während der ersten 12 h bis 24 h Laufzeit mit dem Quellen des PTFEs erklärt werden. Die anschließende langsame Degradation (0.05 %/h) scheint mit einer elektrochemischen Oxidation des Kohlenstoffs zusammenzuhängen. Inwieweit diese zu einer schlechteren Anbindung einzelner Katalysatorpartikel oder zu einer negativen Modifizierung der gesamten elektronischen Struktur des Kohlenstoffs führt, kann aus den ermittelten Daten nicht geklärt werden.

Auch wenn die Ergebnisse aus den Langzeitversuchen zeigen, dass selbst bei einer vierwöchigen Laufzeit kein Alterungseffekt des als katalytisch aktiv postulierten Zentrums auftritt, müssen die Elektronentransferrate wie auch die Zentrendichte für eine technisch sinnvolle Anwendung in der Brennstoffzelle noch weiter gesteigert werden. Die aus den ermittelten Korrelationen abgeschätzten Elektronentransferraten f_{TO} und Zentrendichten S_D liegen weit unter denen von Gasteiger für 80 °C und $p_{O_2} = 1$ bar definierten Zielwerten (59). Die Katalysatoren erreichen hinsichtlich der Elektronentransferrate f_{TO} maximal 8 % und bezüglich der Zentrendichte S_D maximal 20 % der Zielwerte. Allerdings kann die Zentrendichte der POM-Katalysatoren durch eine weitere Optimierung der Nachbehandlungsparameter wahrscheinlich weiter gesteigert werden. Da die Elektronentransferraten in der vorliegenden Arbeit für Raumtemperatur und nicht für die genannten Brennstoffzellenbedingungen ermittelt wurden, ist zu erwarten, dass bereits durch eine Anpassung der Messparameter eine Steigerung der katalytischen Aktivität erreicht werden kann.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Faktoren definiert, die eventuell eine Steigerung der Elektronentransferrate bewirken. Durch die zusätzliche Kenntnis der aktiven Struktur und eine weitere Optimierung der Herstellungsparameter sollten die katalytische Aktivität und die Selektivität des Materials weiter verbessert werden können.

Insgesamt ist daher festzustellen, dass die POM-Katalysatoren genügend Potenzial bieten, um zukünftig als alternative Kathodenkatalysatoren das teure Platin ersetzen zu können.

9 Literaturverzeichnis

- (1) Abs-Wurmbach, I.; Amthauer, G. "*Crystal chemistry of iron in naturale and synthetic braunite $Mn^{2+}(Mn^{3+}, Fe^{3+})_6O_8/SiO_4$* " Z. Krist. **(1988)**, 184, 13.

- (2) Ali, S. L.; Litterst, F. J.; Wagner, F. M. "*Untersuchung eisenhaltiger Fertigarzeneimittel mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie*" Fresenius' Zeitschrift der Analytischen Chemie **(1980)**, 302, 52.

- (3) Alt, H.; Binder, H.; Lindner, W.; Sandstede, G. "*Metal Chelates as Electrocatalysts for oxygen reduction in acid electrolytes*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1971)**, 31, A19.

- (4) Anderson, A. B.; Sidik, R. A. "*Oxygen Electroreduction on Fe^{II} and Fe^{III} Coordinated to N_4 Chelates. Reversible Potentials for the intermediate steps from quantum theory*" J. Phys. Chem. B **(2004)**, 108, 5031.

- (5) Andres, H.; Bominaar, E. L.; Smith, J. M.; Eckert, N. A.; Holland, P. L.; Münck, E. "*Planar Three-coordinate High-Spin Fe^{II} Complexes with Large Orbital Angular Momentum: Mössbauer, Electron Paramagnetic Resonance, and electronic Structure Studies*" Journal of the American Chemical Society **(2002)**, 124, 3012.

- (6) Appleby, A. J.; Savy, M.; Caro, P. "*The Role of Transition Element Multiple Spin Crossover in Oxygen Transport and Electroreduction in Porphyrin and Phthalocyanine Structures.*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1980)**, 111, 91.

- (7) Audier, M.; Bowen, P.; Jones, W. "*Electron microscopic and Mößbauer study of the iron carbides $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ and $\kappa\text{-Fe}_5\text{C}_2$ formed during the disproportionation of CO*" Journal of Crystal Growth **(1983)**, 64, 291.

- (8) Bae, I. T.; Scherson, D. A. "*In Situ X-ray Absorption of a Carbon Monoxide-Iron Porphyrin Adduct Adsorbed on High Area in an Aqueous Electrolyte*" J. Phys. Chem. B **(1998)**, 102, 2519.

- (9) Bae, I. T.; Tryk, D. A.; Scherson, D. A. "*Effect of Heat Treatment on the Redox Properties of Iron Porphyrins Adsorbed on High Area Carbon in Acid Electrolytes: An In situ Fe K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Study*" J. Phys. Chem. B **(1998)**, 102, 4114.
- (10) Bagotzky, V. S.; Tarasevich, M. R.; Radyushkina, K. A.; A., L. O.; Andrusyova, S. I. "*Electrocatalysis of the Oxygen Reduction Process on Metal Chelates in Acid Electrolyte*" Journal of Power Sources **(1977-1978)**, 2, 233.
- (11) Bauminger, E. R.; Harrison, P. M. "*Ferritin, the Path of Iron into the Core, as seen by Mößbauer Spectroscopy*" Hyperfine Interactions **(2003)**, 151/152, 3.
- (12) Bayerlein, P.; Beier, B.; Betjen, U.; Blank, M.; u.a. „Harenberg Personenlexikon 20. Jahrhundert“; Harenberg Kommunikation Verlags- und Mediengesellschaft mbH & Co. KG: Dortmund, **(1996)**.
- (13) Beck, F. "*The Redox Mechanism of Chelate-Catalysed Oxygen-Cathode*" Journal of Applied Electrochemistry **(1977)**, 7, 239.
- (14) Benda, R.; Schünemann, V.; Trautwein, A. X.; Cai, S.; Polam, J. R.; Watson, C. T.; Shokhireva, T. K.; Walker, F. A. "*Models of the bis-histidine-coordinated ferricytochromes: Mössbauer and EPR spectroscopic studies of low-spin iron(III) tetrapyrroles of various electronic ground states and axial ligand orientations*" J. Biol. Inorg. Chem. **(2003)**, 8, 787.
- (15) Bennett, M. V.; Stoian, S. A.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Holm, R. H. "*Initial Members of the Family of molecular mid-valent High-nuclearity iron nitrides: $[Fe_4N_2X_{10}]^{4+}$ and $[Fe_{10}N_8X_{12}]^{5-}$ ($X = Cl, Br$)*" Journal of the American Chemical Society **(2005)**, 127, 12378.
- (16) Bethge, K. „Kernphysik: eine Einführung“; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York: Berlin, **(1996)**.

- (17) Biddinger, E. J.; Ozkan, U. S. "*Methanol Tolerance of CN_x Oxygen Reduction Catalysts*" *Topics in Catalysis* (2007), 46, 339.
- (18) Biloul, A.; Coowar, F.; Contamin, O.; Scarbeck, G.; Savy, M.; van den Ham, D.; Riga, J.; Verbist, J. J. "*Oxygen Reduction in an Acid Medium: Electrocatalysis by CoNPc(1,2)-Bilayer Impregnated on a Carbon Black Support: Effect of Loading and Heat Treatment*" *J. Electroanal. Chem.* (1993), 350, 189.
- (19) Biloul, A.; Contamin, O.; Scarbeck, G.; Savy, M.; Palys, B.; Riga, J.; Verbist, J. J. "*Oxygen Reduction in Acid Media: Influence of the Activity of CoNPc(1,2)-Bilayer Deposits in Relation to their Attachment to the Carbon Black Support and Role of Surface Groups as a Function of Heat Treatment*" *J. Electroanal. Chem.* (1994), 365, 239.
- (20) Blomquist, J.; Moberg, L. C.; Johansson, L. Y.; Larsson, R. "*A Mössbauer Study of polymeric Iron(II)phthalocyanine*" *Inorganica Chimica Acta* (1981), 53, L39.
- (21) Blomquist, J.; Helgeson, U.; Moberg, L. C.; Johansson, L. Y.; Larsson, R. "*Simultaneous Electrochemical and Mössbauer Measurements on Polymeric Iron Phthalocyanine Oxygen Electrodes*" *Electrochimica Acta* (1982), 27, 1453.
- (22) Blomquist, J.; Helgeson, U.; Moberg, L. C.; Johansson, L. Y.; Larsson, R. "*Electrochemical and Mössbauer Investigations of Polymeric Iron Phthalocyanine Oxygen Electrodes*" *Electrochimica Acta* (1982), 27, 1445.
- (23) Blomquist, J.; Lang, H.; Larsson, R.; Widelöv, A. "*Pyrolysis Behaviour of Metalloporphyrins: Part2: A Mössbauer Study of Pyrolysed Fe^{III} Tetraphenylporphyrin Chloride*" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* (1992), 88, 2007.
- (24) Blume, M. "*Magnetic Relaxation and Asymmetric Quadrupole Doublets in the Mössbauer Effect*" *Physical Review Letters* (1965), 14, 96.
- (25) Blume, M. "*Temperature Dependent Spin-Spin Relaxation Times: Application to the Mössbauer Spectra of Ferric Hemin*" *Physical Review Letters* (1967), 18, 305.

- (26) Bogdanoff, P.; Herrmann, I.; Hilgendorff, M.; Dorbandt, I.; Fiechter, S.; Tributsch, H. "*Probing Structural Effects of Pyrolysed CoTMPP-based Electrocatalysts for Oxygen Reduction via New Preparation Strategies*" J. New. Mat. Electrochem. Systems **(2004)**, 7, 85.
- (27) Bominaar, E. L.; Ding, X.-Q.; Gismelseed, A.; Bill, E.; Winkler, H.; Trautwein, A. X.; Nasri, H.; Fischer, J.; Weiss, R. "*Structural, Mössbauer, and EPR Investigations on two oxidation states of a five-coordinate, high-spin synthetic heme. Quantitative Interpretation of zero-field parameters and large quadrupole splitting*" Inorganic Chemistry **(1992)**, 31, 1845.
- (28) Borsa, D. M.; Boerma, D. O. "*Phase Identification of Iron Nitrides and Iron-Oxy-Nitrides with Mößbauer Spectroscopy*" Hyperfine Interactions **(2003)**, 151/152, 31.
- (29) Bouwkamp-Wijnoltz, A. L.; Visscher, W.; Veen, J. A. R. v. "*The Selectivity of Oxygen Reduction by Pyrolysed Iron Porphyrin Supported on Carbon*" Electrochimica Acta **(1998)**, 43, 3141.
- (30) Bouwkamp-Wijnoltz, A. L.; Visscher, W.; Veen, J. A. R. v.; Boellaard, E.; Kraan, A. M. v. d.; Tang, S. C. "*On Active-Site Heterogeneity in Pyrolysed Carbon-Supported Iron Porphyrin Catalysts for the Electrochemical Reduction of Oxygen: an In Situ Mössbauer Study*" J. Phys. Chem. B **(2002)**, 106, 12993.
- (31) Brezina, M.; Khalil, W.; Koryta, J.; Musilová, M. "*Electroreduction of Oxygen and Hydrogen Peroxide Catalyzed by Hemine and Phthalocyanines*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1977)**, 77, 237.
- (32) Bron, M.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P.; Tributsch, H. "*Thermogravimetry/Mass Spectrometry Investigations on the Formation of Oxygen Reduction Catalysts for PEM Fuel Cells on the Basis of Heat-Treated Iron Phenantroline Complexes*" Fuel Cells **(2002)**, 2, 137.
- (33) Brunbauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. "*Adsorption of Gases on Multimolecular Layers*" Journal of the American Chemical Society **(1938)**, 60, 309.
- (34) Bytheway, I.; Hall, M. B. "*Theoretical Calculations of Metal-Dioxygen Complexes*" Chem. Rev. **(1994)**, 94, 639.

- (35) Charretre, F.; Jaouen, F.; Ruggeri, S.; Dodelet, J.-P. "*Fe/N/C Non-Precious Catalysts for PEM Fuel Cells: Influence of the Structural Parameters of Pristine Commercial Carbon Blacks on Their Activity for Oxygen Reduction*" *Electrochimica Acta* **(2008)**, 53, 2925.
- (36) Chen, P.; Fryling, M. A.; McCreery, R. L. "*Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites*" *Anal. Chem.* **(1995)**, 67, 3115.
- (37) Collman, J. P.; Denisevich, P.; Konai, Y.; Marrocco, M.; Koval, C.; Anson, F. C. "*Electrode Catalysis of the Four-Electron Reduction of Oxygen to Water by Dicobalt Face-to-Face Porphyrins*" *J. Am. Chem. Soc.* **(1980)**, 102, 6027.
- (38) Collman, J. P.; Wagenknecht, P. S.; Hutchison, J. E. "*Cofaciale Bis(metallo)diporphyrine als potentielle molekulare Katalysatoren für Mehrelektronenreduktionen und -oxidationen kleiner Moleküle*" *Angewandte Chemie* **(1994)**, 106, 1620.
- (39) Contamin, O.; Debiemme-Chouvy, C.; Savy, M.; Scarbeck, G. "*Oxygen Electro-reduction Catalysis: Effect of Sulfur Addition on Cobalt Tetraannulene Precursors*" *Electrochimica Acta* **(1999)**, 45, 721.
- (40) Côté, R.; Lalande, G.; Guay, D.; Dodelet, J.-P. "*Influence of Nitrogen-Containing Precursors on the Electrocatalytic Activity of Heat-Treated Fe(OH)₂ on Carbon Black for O₂ Reduction*" *Journal of the Electrochemical Society* **(1998)**, 145, 2411.
- (41) de Bruijn, F. A.; Dam, V. A. T.; Janssen, G. J. M. "*Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components*" *Fuel Cells* **(2008)**, 1, 3.
- (42) Dhoot, K.; Tripathi, R. P.; Jangid, M. L.; Cacharkar, M. P. "*Studies on Some Iron Complexes Using Mößbauer Spectroscopy*" *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* **(1987)**, 119, 489.
- (43) Dignard-Bailey, L.; Trudeau, M. L.; Joly, A.; Schulz, R.; Lalande, G.; Guay, D.; Dodelet, J.-P. "*Graphitization and Particle Size Analysis of Pyrolysed Cobalt-*

phthalocyanine/Carbon Catalysts for Oxygen Reduction in Fuel Cells" Journal of Materials Research **(1994)**, 9, 3203.

(44) Dodelet, J.-P. "Oxygen Reduction in PEM Fuel Cell Conditions: Heat-Treated Non-Precious Metal- N_4 Macrocycles and Beyond" in "N₄-Macrocyclic Metal Complexes"; Springer: New York, **(2006)**.

(45) Epstein, L. M.; Straub, D. K.; Maricondi, C. "Mössbauer Spectra of Some Porphyrin Complexes with Pyridine, Piperidine and Imidazole" Inorganic Chemistry **(1967)**, 6, 1720.

(46) Faubert, G.; Lalande, G.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J.-P.; Weng, L. T.; Bertrand, P.; Dénès, G. "Heat-treated Iron and Cobalt Tetraphenylporphyrins Adsorbed on Carbon Black: Physical Characterization and Catalytic Properties of These Materials for the Reduction of Oxygen in Polymer Electrolyte Fuel Cells" Electrochimica Acta **(1996)**, 41, 1689.

(47) Faubert, G.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J.-P.; Dénès, G.; Bertrand, P. "Iron Catalysts Prepared by High-Temperature Pyrolysis of Tetraphenylporphyrins in Polymer Electrolyte Fuel Cells" Electrochimica Acta **(1998)**, 43, 341.

(48) Faubert, G.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J.-P.; Dénès, G.; Poleunis, C.; Bertrand, P. "Activation and Characterization of Fe-based Catalysts for the Reduction of Oxygen in Polymer Electrolyte Fuel Cells" Electrochimica Acta **(1998)**, 43, 1969.

(49) Faubert, G.; Côté, R.; Dodelet, J.-P.; Lefèvre, M.; Bertrand, P. "Oxygen reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Fe^{II} Acetate Adsorbed on 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride" Electrochimica Acta **(1999)**, 44, 2589.

(50) Fiechter, S.; Dorbandt, I.; Bogdanoff, P.; Zehl, G.; Schulenburg, H.; Tributsch, H. "Surface Modified Ruthenium Nanoparticles: Structural Investigation and Surface Analysis of a Novel Catalyst for Oxygen Reduction" J. Phys. Chem. C **(2007)**, 1.

(51) Fiechter, S., Diskussion über den Reflex bei $13^\circ 2\theta$ im Röntgendiffraktogramm des pyrolysierten FeTMPPCl und anderer Katalysatoren.

- (52) Fierro, C.; Anderson, A. B.; Scherson, D. A. "*Electron Donor-Acceptor Properties of Porphyrines, Phthalocyanines, and Related Ring-Chelates: A Molecular Orbital Approach*" J. Phys. Chem. **(1988)**, 92, 6902.
- (53) Fierro, C. A.; Mohan, M.; Scherson, D. A. "*In Situ Mößbauer Spectroscopy of a Species Irreversibly Adsorbed on an Electrode Surface*" Langmuir **(1990)**, 6, 1338.
- (54) Fitzgerald, J. P.; Haggerty, B. S.; Rheingold, A. L.; May, L.; Brewer, G. A. "*Iron Octaethyltetraazaporphyrins: Synthesis, Characterization, Coordination Chemistry, and Comparisons to Related Iron Porphyrins and Phthalocyanines*" Inorganic Chemistry **(1992)**, 31, 2006.
- (55) Fleischer, E. B.; Miller, C. K.; Webb, L. E. "*Crystal and Molecular Structures of Some Metal Tetraphenylporphines*" Journal of the American Chemical Society **(1964)**, 86, 2342.
- (56) Fluck, E.; Kerler, W.; Neuwirth, W. "*Der Mössbauer-Effekt und seine Bedeutung für die Chemie*" Angewandte Chemie **(1963)**, 75, 461.
- (57) Gajbhiye, N. S.; Panda, R. N.; Ningthoujam, R. S.; Bhattacharyya, S. "*Magnetism of Nanostructured Iron Nitride (Fe-N) Systems*" Phys. Stat. Sol. (c) **(2004)**, 1, 3252.
- (58) Garg, V. K. "*Determination of Mößbauer Electric Field Gradient*" Revista Brasileira de Física **(1980)**, 10, 643.
- (59) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. "*Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloys, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs*" Applied Catalysis B: Environmental **(2005)**, 56, 9.
- (60) Gibb, T. C. "Principles of Mößbauer spectroscopy"; Chapman and Hall: London, **(1976)**.
- (61) Gojkovic, S. L.; Gupta, S.; Savinell, R. F. "*Heat-treated Iron(III) Tetramethoxyphenyl Porphyrin Chloride Supported on High Area Carbon as an Electrocatalyst for Oxygen*"

Reduction Part I: Characterization of the Electrocatalyst" Journal of the Electrochemical Society **(1998)**, 145, 3493.

(62) Gojkovic, S. L.; Gupta, S.; Savinell, R. F. "*Heat-treated Iron(III) Tetramethoxyphenyl Porphyrin Chloride Supported on High Area Carbon as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Part II: Kinetics of Oxygen Reduction*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1999)**, 462, 63.

(63) Gojkovic, S. L.; Gupta, S.; Savinell, R. F. "*Heat-treated Iron(III) Tetramethoxyphenyl Porphyrin Chloride Supported on High Area Carbon as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction Part III: Detection of Hydrogen-Peroxide During Oxygen Reduction*" Electrochimica Acta **(1999)**, 45, 889.

(64) Golabi, S. M.; Raoof, J. B. "*Catalysis of Dioxygen Reduction to Hydrogen Peroxide at the Surface of Carbon Paste Electrodes Modified by 1,4-Naphthoquinone and Some of Its Derivates*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1996)**, 416, 75.

(65) Gouérec, P.; Biloul, A.; Contamin, O.; Scarbeck, G.; Savy, M.; Riga, J.; Weng, L. T.; Bertrand, P. "*Oxygen Reduction in Acidic Media Catalysed by Heat Treated Cobalt Tetraaza-annulene Supported on Active Charcoal: Correlations Between the Performance After Longevity Tests and Active Site Configuration as Seen by XPS and ToF-SIMS*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1997)**, 422, 61.

(66) Grabke, H. J.; Paulitschke, W.; Tauber, G.; Viehhaus, H. "*Equilibrium Surface Segregation of Dissolved Nonmetal Atoms on Iron(100) Faces*" Surface Science **(1977)**, 63, 377.

(67) Grabke, H. J.; Petersen, E. M.; Srinivasan, S. R. "*Influence of Adsorbed Sulfur on Surface Reaction Kinetics and Surface Self-Diffusion on Iron*" Surface Science **(1977)**, 67, 501.

(68) Grabke, H. J.; Moszynski, D.; Müller-Lorenz, E. M.; Schneider, A. "*Role of Sulfur in Carburization, Carbide Formation and Metal Dusting of Iron*" Surface and Interface Analysis **(2002)**, 34, 369.

- (69) Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. "Mössbauer Spectroscopy", 1 ed.; Chapman and Hall Ltd.: London, **(1971)**; Vol. 1.
- (70) Griffith, J. S. "On the Magnetic Properties of Some Haemoglobin Complexes" Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences **(1956)**, 235, 23.
- (71) Grove, W. R. "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum" Phil. Mag. **(1839)**, XIV, 127.
- (72) GTT Technologies **(1997)**, CHEMSAGE - THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM CALCULATIONS, GEM Systems Oy, Finland
- (73) Gupta, S. L.; Tryk, D.; Bae, I.; Aldred, W.; Yeager, E. B. "Heat-treated Polyacrylonitrile-based Catalysts for Oxygen Electoreduction" Journal of Applied Electrochemistry **(1989)**, 19, 19.
- (74) Gupta, S. L.; Tryk, D.; Zecevic, S. K.; Aldred, W.; Guo, D.; Savinell, R. F. "Methanol-tolerant Electrocatalysts for Oxygen Reduction in a Polymer Electrolyte Fuel Cell" Journal of Applied Electrochemistry **(1998)**, 28, 673.
- (75) Güttlich, P. "Physikalische Methoden in der Chemie: Mössbauer-Spektroskopie I" Chemie in unserer Zeit **(1970)**, 4, 133.
- (76) Güttlich, P. "Physikalische Methoden in der Chemie: Mössbauer-Spektroskopie II Anwendungen" Chemie in unserer Zeit **(1971)**, 5, 131.
- (77) Güttlich, P.; Ensling, J. „Mößbauer Spektroskopie“. In „Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper“; Haarer, D., Spiess, H.-W., Eds.; Steinkopf: Darmstadt, **(1995)**; pp 239.
- (78) Hambright, P.; Bearden, A. J. "Mössbauer Spectroscopy and Magnetochemistry of Metalloporphyrins"; Elsevier Scientific publishing company: Amsterdam, **(1975)**; Vol. 1.

- (79) He, P.; Lefèvre, M.; Faubert, G.; Dodelet, J.-P. "*Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Various Transition Metal Acetates Adsorbed on 3,4,9,10 Perylenetetracarboxylic Dianhydride*" *Journal of new materials for electrochemical systems* **(1999)**, 2, 243.
- (80) Herranz, J.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Stansfield, B.; Dodelet, J.-P. "*Step-by-Step Synthesis of Non-noble Metal Electrocatalysts for O₂ Reduction under Proton Exchange Membrane Fuel Cell Conditions*" *J. Phys. Chem. C* **(2007)**, 111, 19033.
- (81) Herrmann, I. "Entwicklung und Optimierung neuer Präparationsverfahren für Übergangsmetall-basierte Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion". Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, **(2005)**.
- (82) Herrmann, I.; Brüser, V.; Fiechter, S.; Kersten, H.; Bogdanoff, P. "*Electrocatalysts for Oxygen Reduction Prepared by Plasma Treatment of Carbon-Supported Cobalt Tetramethoxyphenylporphyrin*" *Journal of the Electrochemical Society* **(2005)**, 152, A2179.
- (83) Herrmann, I.; Bogdanoff, P.; Schmithals, G.; Fiechter, S. "*Influence of the Molecular and Mesoscopic Structure on the Electrocatalytic Activity of Pyrolysed CoTMPP in the Oxygen Reduction*" *ECS Trans.* **(2006)**, 3, 211.
- (84) Herrmann, I. „Innovative Elektrokatalyse: Platinfreie Kathodenkatalysatoren für Brennstoffzellen“; VDM (Verlag Dr. Müller): Saarbrücken, **(2008)**.
- (85) Herrmann, I.; Koslowski, U.; Radnik, J.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S. "*Preparation and Structure Analysis of Highly Porous Heat Treated Cobalt Porphyrines for the Oxygen Reduction Reaction*" *ECS Trans.* **(2008)**, 13, 145.
- (86) Herrmann, I.; Koslowski, U.; Radnik, J.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S. "*Preparation and Structure Analysis of Highly Porous Heat Treated Cobalt Porphyrines for the Oxygen Reduction Reaction*" *Journal of the Electrochemical Society* **(2008)**, submitted.

- (87) Herrmann, I.; Kramm, U. I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P. "*Oxalate Supported Pyrolysis of CoTMPP as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction*" *Electrochimica Acta* **(2009)**, accepted.
- (88) Hesse, R. **(2005)**, Unifit for Windows - Universal Program for XPS Peak Fitting and Spectra Analysis, Universität Leipzig, Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
- (89) Hilgendorf, M.; Dorbandt, I.; Schulenburg, H.; Bron, M.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P.; Tributsch, H. "*Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die selektive Sauerstoffreduktion und Verfahren zu seiner Herstellung*" **(2004)**, US2004236157 WO03004156 DE 101 32 490 B4, Offenlegungstag 30.01.2003; Deutsches Patent erteilt 12.04.2007
- (90) Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter & Co: Berlin, **(1960)**; Vol. 47-56.
- (91) Ikeda, O.; Fukuda, H.; Tamura, H. "*The Effect of Heat-Treatment on Group VIIB Porphyrins as Electrocatalysts in the Cathodic Reduction of Oxygen*" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **(1986)**, 82, 1561.
- (92) Jahnke, H.; Schönborn, M.; Zimmermann, G. "*Organic Dyestuffs as Catalysts for Fuel Cells*" *Topics in Current Chemistry* **(1976)**, 61, 133.
- (93) Jain, M.; Chou, S.-h.; Siedle, A. "*In Search for Structure of Active Site in Iron-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts*" *J. Phys. Chem. B* **(2006)**, 110, 4179.
- (94) Jaouen, F.; Marcotte, S.; Dodelet, J.-P.; Lindbergh, G. "*Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed on Various Carbon Supports*" *J. Phys. Chem. B* **(2003)**, 107, 1376.
- (95) Jaouen, F.; Charreteur, F.; Dodelet, J.-P. "*Fe-based Catalysts for the Oxygen Reduction in PEMFCs - Importance of the Disordered Phase of the Carbon Support*" *Journal of the Electrochemical Society* **(2006)**, 153, A689.

- (96) Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Cai, M. "*Heat-treated Fe/N/C Catalysts for O₂ Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores?*" J. Phys. Chem. B **(2006)**, 110, 5553.
- (97) Jaouen, F.; Dodelet, J.-P. "*Turn-over Frequency of O₂ Electro-reduction for Fe/N/C and Co/N/C Catalysts in PEFCs*" Electrochimica Acta **(2007)**, 52, 5975.
- (98) Jaouen, F.; Dodelet, J.-P. "*Non-Noble Electrocatalysts for O₂ Reduction: How Does Heat Treatment Affect Their Activity and Structure? Part I. Model for Carbon Black Gasification by NH₃: Parametric Calibration and Electrochemical Validation*" J. Phys. Chem. C **(2007)**, 111, 5963.
- (99) Jaouen, F.; Herranz, J.; Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Kramm, U. I.; Herrmann, I.; Bogdanoff, P.; Maruyama, J.; Nagaoka, T.; Garsuch, A.; Dahn, J. R.; Olson, T. S.; Pylypenko, S.; Atanassov, P.; Ustinov, E. A. "*A Cross-Laboratory Experimental Review of Non-Noble-Metal Catalysts for Oxygen Electro-Reduction*" Applied Materials and Interfaces **(2009)**, submitted.
- (100) Jasinski, R. "*A New Fuel Cell Cathode Catalyst*" Nature (London) **(1964)**, 201, 1212.
- (101) JCPDS. "*Datenbank des Joint Committee of Powder Diffraction Standards*" **(1984)**.
- (102) Jenkins, G. M.; Kawamura, K. "Polymeric Carbons, Carbon Fibre, Glass and Char"; Cambridge University Press: Cambridge, **(1976)**.
- (103) Johansson, L. Y.; Mrha, J.; Larsson, R. "*Elektrokatalyse der O₂-Reduktion in saurer Lösung mit Hilfe der polymeren Phthalocyanine*" Electrochimica Acta **(1973)**, 18, 255.
- (104) Joyner, R. W.; Veen, P. D. J. A. R. v.; Sachtler, W. M. H. "*Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Study of Cobalt-Porphyrin Catalysts Supported on Active Carbon*" J. Chem. Soc., Faraday Trans. **(1982)**, 78, 1021.

- (105) Kadish, K. M.; Bottomley, L. A.; Brace, J. G.; Winograd, N. "*X-ray Phototelectron Spectroscopic Studies on Monomeric and Dimeric Iron Porphyrins*" Journal of the American Chemical Society **(1980)**, 102, 4341.
- (106) Karweik, D. H.; Winograd, N. "*Nitrogen Charge Distributions in Free-Base Porphyrins, Metalloporphyrins, and Their Reduced Analogues Observed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*" Inorganic Chemistry **(1976)**, 15, 2336.
- (107) Kazarinov, V. E.; Tarasevich, M. R.; Radyushkina, K. A.; Andreev, V. N. "*Some Specific Features of the Metalloporphyrin/Electrolyte Interface and the Kinetics of Oxygen Electroreduction*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1979)**, 100, 225.
- (108) Keutel, H.; K  pplinger, I.; J  ger, E.-G.; Grodzicki, M.; Sch  nemann, V.; Trautwein, A. X. "*Structural, Magnetic, and Electronic Properties of a Pentacoordinated Intermediate-Spin ($S = 3/2$) Iron (III) Complex with a Macrocyclic $[N_4]^{2-}$ Ligand*" Inorganic Chemistry **(1999)**, 38, 2320.
- (109) Kinoshita, K. *Carbon - Electrochemical and Physicochemical Properties*; Wiley-Interscience; 1 edition, **(1987)**.
- (110) Kobayashi, N.; Fujihira, M.; Sunakawa, K.; Osa, T. "*Catalytic Electroreduction of Molecular Oxygen Using Water Soluble Iron Porphyrin in the Presence of Metal Phthalocyanines*" Journal of Electroanalytical Chemistry **(1979)**, 101, 269.
- (111) Kobayashi, N.; Nishiyama, Y. "*Catalytic Electroreduction of Molecular Oxygen at Glassy carbon Electrodes with Immobilized Iron Porphyrins Containing Zero, One, or Four Amino Groups*" J. Electroanal. Chem. **(1984)**, 181, 107.
- (112) Koslowski, U.; Abs-Wurmbach, I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P. "*Nature of the Catalytic Centres of Porphyrin Based Electrocatalysts for the ORR – A Correlation of Kinetic Current Density with the Site Density of Fe- N_4 Centres*" J. Phys. Chem. C **(2008)**, 112, 15356
- (113) Koslowski, U.; Herrmann, I.; Bogdanoff, P.; Barkschat, C.; Fiechter, S.; Iwata, N.; Takahashi, H.; Nishikoro, H. "*Preparation and Structure-analysis of Heat-treated Co and Fe-*

Porphyrines as Cathode Catalysts for H₂-PEM-Fuel Cells - Influence of a Second Heat-treatment" ECS Trans. **(2008)**, 13, 125.

(114) Kuzmann, E.; Homonnay, Z.; Vértés, A.; Li, S.; Yin, H.; Wei, Y.; Nath, A.; Chen, X.; Li, J. "Mössbauer Studies of the Interaction of Oxygen with Solid β -Fe^{II} -Phthalocyanine" Journal of Solid State Chemistry **(2003)**, 170, 118.

(115) Lalande, G.; Côté, R.; Tamizhmani, Guay, D.; Dodelet, J.-P.; Dignard-Bailey, L.; Weng, L. T.; Bertrand, P. "Physical, Chemical and Electrochemical Characterization of Heat-treated Tetracarboxylic Cobalt Phthalocyanine Adsorbed on Carbon Black as Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells" Electrochimica Acta **(1995)**, 40, 2635.

(116) Lalande, G.; Faubert, G.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J.-P.; Weng, L. T.; Bertrand, P. "Catalytic Activity and Stability of Heat-Treated Iron Phthalocyanines for the Electro-reduction of Oxygen in Polymer Electrolyte Fuel Cells" Journal of Power Sources **(1996)**, 61, 227.

(117) Lalande, G.; Côté, R.; Guay, D.; Dodelet, J.-P.; Weng, L. T.; Bertrand, P. "Is Nitrogen Important in the Formulation of Fe-based Catalysts for Oxygen Reduction in Solid Polymer Fuel Cells?" Electrochimica Acta **(1997)**, 42, 1379.

(118) Larsson, R.; Mrha, J. "Katalytische Sauerstoffelektrode in sauren Lösungen" Electrochimica Acta **(1973)**, 18, 391.

(119) Lavalley, D. K.; Brace, J.; Winograd, N. "X-ray Photoelectron Spectra of N-Methyl-tetraphenylporphyrins: Evidence for a Correlation of Binding Energies with Metal-Nitrogen Bond Distances" Inorganic Chemistry **(1979)**, 18, 1776.

(120) Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Bertrand, P. "O₂ Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of the Fe Precursors" J. Phys. Chem. B **(2000)**, 104, 11238.

- (121) Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P.; Bertrand, P. "*Molecular Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Evidence for the Simultaneous Presence of Two Active Sites in Fe-based Catalysts*" J. Phys. Chem. B **(2002)**, 106, 8705.
- (122) Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P. "*Fe-based Catalysts for the Reduction of Oxygen in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Conditions: Determination of the Amount of Peroxide Released During Electroreduction and Its Influence on the Stability of the Catalysts*" Electrochimica Acta **(2003)**, 48, 2749.
- (123) Lefèvre, M.; Dodelet, J.-P. "*Fe-based Electrocatalysts Made with Microporous Pristine Carbon Black Supports for the Reduction of Oxygen in PEM Fuel Cells*" Electrochimica Acta **(2008)**, 53, 8269.
- (124) Lips, K., Diskussion der EPR-Ergebnisse.
- (125) Löffler, D. G.; Schmidt, L. D. "*Kinetics in NH₃ Decomposition on Iron at High Temperatures*" Journal of Catalysis **(1976)**, 44, 244.
- (126) Maldonado, S.; Stevenson, K. J. "*Direct Preparation of Carbon Nanofiber Electrodes via Pyrolysis of Iron(II) Phthalocyanine: Electrocatalytic Aspects for Oxygen Reduction*" J. Phys. Chem. B **(2004)**, 108, 11375.
- (127) Maldonado, S.; Stevenson, K. J. "*Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber*" J. Phys. Chem. B **(2005)**, 109, 4707.
- (128) Maltempo, M. M.; Eberhart, M. E. "*EPR Parameters of Quantum Mixed Spin Ferric Complexes With Rhombic and Tetragonal Symmetry*" Chemical Physics Letters **(1984)**, 108, 204.
- (129) Maricondi, C.; Straub, D. K.; Epstein, L. M. "*Mössbauer Studies on Hemin Derivatives of α,β,χ,δ -Tetraarylporphyrines*" Journal of the American Chemical Society **(1972)**, 94, 4157.

- (130) Marinkovic, S.; Suznjevic, C.; Dezarov, I. "*Simultaneous Pyrolytic Deposition of Carbon and Boron*" *Carbon* **(1969)**, 7, 185.
- (131) Maroie, S.; Savy, M.; Verbist, J. J. "*ESCA and EPR Studies of Monomer, Dimer, and Polymer Iron Phthalocyanines: Involvements for the electrocatalysis of O₂ Reduction*" *Inorganic Chemistry* **(1979)**, 18, 2560.
- (132) Martins Alves, M. C.; Dodelet, J.-P.; Guay, D.; Landouceur, M.; Tourillon, G. "*Origin of the Electrocatalytic Properties for O₂ Reduction of Some Heat-Treated Polyacrylonitrile and Phthalocyanine Cobalt Compounds Adsorbed on Carbon Black As Probed by Electrochemistry and X-ray Absorption Spectroscopy*" *Journal of Physical Chemistry* **(1992)**, 96, 10898.
- (133) Matter, P. H.; Wang, E.; Arias, M.; Biddinger, E. J.; Ozkan, U. S. "*Oxygen Reduction Reaction Catalysts Prepared from Acetonitrile Pyrolysis over Alumina-Supported Metal Particles*" *J. Phys. Chem. B* **(2006)**, 110, 18374.
- (134) Matter, P. H.; Zhang, L.; Ozkan, U. S. "*The Role of Nanostructure in Nitrogen-Containing Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction*" *Journal of Catalysis* **(2006)**, 239, 83.
- (135) Matter, P. H.; Biddinger, E. J.; Ozkan, U. S. "*Non-precious Metal Oxygen Reduction Catalysts for PEM Fuel Cells*" *Catalysis* **(2007)**, 30, 338.
- (136) Matter, P. H.; Wang, E.; Millet, J.-M.; Ozkan, U. S. "*Characterization of the Iron Phase in CN_x-Based Oxygen Reduction Reaction Catalysts*" *J. Phys. Chem. C* **(2007)**, 111, 1444.
- (137) Melendres, C. A. "*Mössbauer and Raman Spectra of Carbon-Supported Iron-Phthalocyanine*" *J. Phys. Chem.* **(1980)**, 84, 1936.
- (138) Mikhalovsky, S. V.; Zaitsev, Y. P. "*Catalytic Properties of Activated Carbons: I. Gas-Phase Oxidation of Hydrogen Sulphide*" *Carbon* **(1997)**, 35, 1367.

- (139) Mirkhalaf, F.; Tammeveski, K.; Schiffrin, D. J. "*Substituent Effects on the Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Quinone-modified Glassy Carbon Electrodes*" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **(2004)**, 6, 1321.
- (140) Moss, T. H.; Bearden, A. J.; Caughey, W. S. "*Mössbauer Studies of Bonding in Iron Porphyrin-Ligand Systems*" *Journal of Chemical Physics* **(1969)**, 51, 2624.
- (141) Mößbauer, R. L. "*Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung in Ir-191*" *Zeitschrift fuer Naturforschung, A: Physical Sciences* **(1958)**, 14, 211.
- (142) Murayama, J.; Abe, I. "*Fuel Cell Cathode Catalyst with Heme-Like Structure Formed from Nitrogen of Glycine and Iron*" *Journal of the Electrochemical Society* **(2007)**, 154, B297.
- (143) Nagel, D. **(1990)**, MBF - Mößbauer Fit, University of Marburg, Germany
- (144) Nallathambi, V.; Lee, J.-W.; Kumaraguru, S. P.; Wu, G.; Popov, B. N. "*Development of High Performance Carbon Composite Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in PEM Proton Exchange Membrane Fuel Cells*" *Journal of Power Sources* **(2008)**, 183, 34.
- (145) Niwa, Y.; Kobayashi, H.; Tsuchiya, T. "*X-ray Photoelectron Spectroscopy of Tetraphenylporphyrin and Phthalocyanine*" *Journal of Chemical Physics* **(1974)**, 60, 799.
- (146) Ohya, T.; Kobayashi, N.; Sato, M. "*Bonding Character in Tetracoordinate (Phthalocyanato) Iron(II) Complexes with Electron-Withdrawing Substituents as Studied by Mößbauer Spectroscopy*" *Inorganic Chemistry* **(1987)**, 26, 2506.
- (147) Olafson, B. D.; Goddard, W. A., III. "*Molecular Description of Dioxygen Bonding in Hemoglobin*" *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **(1977)**, 74, 1315.
- (148) Pakhomov, G. L.; Pakhomov, L. G.; Shashkin, V. I.; Tura, J. M.; Ribo, J. M.; Ottaviano, L. "*Implantation and Annealing Effects in Molecular Organic Films*" *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B* **(2002)**, 194, 269.

- (149) Papirer, E.; Lacroix, R.; Donnet, J.-B. "*XPS Study of the Halogenation of Carbon Black - Part 2: Chlorination*" *Carbon* **(1995)**, 33, 63.
- (150) Pauling, L.; Coryell, C. D. "*The Magnetic Properties and Structure of Hemoglobin, Oxyhemoglobin and Carbonmonoxyhemoglobin*" *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **(1936)**, 22, 210.
- (151) Pauling, L. "*Nature of the Iron-Oxygen Bond in Oxyhemoglobin*" *Nature* (London) **(1964)**, 203, 182.
- (152) Pearson, R.G. "*Absolute Electronegativity and hardness correlated with Molecular Orbital Theory*" *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **(1986)**, 83, 8440.
- (153) Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M. "*Evolution of Nitrogen Functionalities in Carbonaceous Materials During Pyrolysis*" *Carbon* **(1995)**, 33, 1641.
- (154) Pérez-Cadenas, A. F.; Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C. "*On the Nature of Surface Acid Sites of Chlorinated Activated Carbons*" *Carbon* **(2003)**, 41, 473.
- (155) Pipkorn, D. N.; Edge, C. K.; Debrunner, P. G.; Pasquali, G. d. "*Mössbauer Effect in Iron under Very High Pressure*" *Physical Review* **(1964)**, 135, A1604.
- (156) Popov, B. N.; Ho, D.; Tyler, R. "*Novel Non-precious Metal Catalysts for PEMFC: Catalyst Selection Through Molecular Modeling and Durability Studies*", 2005.
- (157) Prehn, K.; Warburg, A.; Schilling, T.; Bron, M.; Schulte, K. "*Towards Nitrogen-containing CNTs for Fuel Cell Electrodes*" *Composites Science and Technology* **(2008)**, doi:10.1016/j.compscitech.2008.09.006.
- (158) Proietti, E.; Ruggeri, S.; Dodelet, J.-P. "*Fe-based Electrocatalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs using Ball-Milled Graphite Powder as a Carbon Support*" *Journal of the Electrochemical Society* **(2008)**, 155, B340.

- (159) Quantachrome "*Pore Size Analysis by Gas Adsorption - Aspects of the Application of Density Functional Theory (DFT) and Monte Carlo Simulation (MC) for Micro/Mesopore Size Analysis - Supplier Data By Quantachrome Instruments*" **(2008)**; (04.04.2008) http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1519#_DFT Density Functional Theory (DFT)
- (160) Ramm, M.; Ata, M.; Brzezinka, K.-W.; Gross, T.; Unger, W. "*Studies of Amorphous Carbon Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, Near-edge X-ray Absorption Fine Structure and Raman Spectroscopy*" Thin Solid Films **(1999)**, 354, 106.
- (161) Ramsteiner, M.; Wagner, J. "*Resonant Raman Scattering of Hydrogenated Amorphous Carbon: Evidence for π -Bonded Carbon Clusters*" Applied Physics Letters **(1987)**, 51, 1355.
- (162) Randin, J.-P. "*Interpretation of the Electrochemical Activity of Various Metal Phthalocyanines for the Oxygen Reduction Reaction*" Electrochimica Acta **(1974)**, 19, 83.
- (163) Rovira, C.; Kunc, K.; Hutter, J.; Ballone, P.; Parrinello, M. "*Equilibrium Geometries and Electronic Structure of Iron-Porphyrin Complexes: A Density Functional Study*" J. Phys. Chem. A **(1997)**, 101, 8914.
- (164) Savy, M.; Coowar, F.; Riga, J.; Verbist, J. J.; Bronoel, G.; Besse, S. "*Investigation of O_2 Reduction in Alkaline Media on Macrocyclic Chelates Impregnated on Different Supports: Influence of the Heat Treatment on Stability and Activity*" Journal of Applied Electrochemistry **(1990)**, 20, 260.
- (165) Sawaguchi, T.; Itabashi, T.; Matsue, T.; Uchida, I. "*Electrochemical Reduction of Oxygen by Metalloporphyrin Ion-Complexes with Heat-treatment*" J. Electroanal. Chem. **(1990)**, 279, 219.
- (166) Scherson, D. A.; Gupta, S. L.; Fierro, C.; Yeager, E. B.; Kordesch, M. E.; Eldridge, J.; Hoffman, R. W.; Blue, J. "*Cobalt Tetramethoxyphenyl Porphyrin - Emission Mössbauer Spectroscopy and O_2 Reduction Electrochemical Studies*" Electrochimica Acta **(1983)**, 28, 1205.

- (167) Scherson, D. A.; Yao, S. B.; Yeager, E. B.; Eldridge, J.; Kordesch, M. E.; Hoffman, R. W. "*In situ and Ex situ Mössbauer Spectroscopy studies of iron Phthalocyanine adsorbed on high surface area carbon*" J. Phys. Chem. **(1983)**, 87, 932.
- (168) Scherson, D. A.; Fierro, C.; Yeager, E. B.; Kordesch, M. E.; Eldridge, J.; Hoffman, R. W.; Barnes, A. "*In Situ Mössbauer Spectroscopy on an Operating Fuel Cell*" J. Electroanal. Chem. **(1984)**, 169, 287.
- (169) Scherson, D. A.; Fierro, C.; Tryk, D.; Gupta, S. L.; Yeager, E. B.; Eldridge, J.; Hoffman, R. W. "*In Situ Mössbauer Spectroscopy and Electrochemical Studies of the Thermal Stability of Iron Phthalocyanine Dispersed in High Surface Area Carbon*" J. Electroanal. Chem. **(1985)**, 184, 419.
- (170) Scherson, D. A.; Tanaka, A. A.; Gupta, G. P.; Tryk, D. A.; Fierro, C.; Holze, R.; Yeager, E. B.; Lattimer, R. P. "*Transition Metal Macrocycles Supported on High Area Carbon: Pyrolysis-Mass Spectroscopy Studies*" Electrochimica Acta **(1986)**, 31, 1247.
- (171) Schmithals, G. "*Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der katalytischen Zentren in edelmetallfreien Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion*", Freie Universität Berlin, **(2005)**.
- (172) Schulenburg, H.; Stankov, S.; Schünemann, V.; Radnik, J.; Dorbandt, I.; Fiechter, S.; Bogdanoff, P.; Tributsch, H. "*Catalysts for the Oxygen Reduction from Heat-Treated Iron(III) Tetramethoxyphenylporphyrin Chloride: Structure and Stability of Active Sites*" J. Phys. Chem. B **(2003)**, 107, 9034.
- (173) Sheng, T.-C.; Rebenstorf, B.; Widelöv, A.; Larsson, R. "*Pyrolysis of Metalloporphyrins Part 1: Fourier-transform Infrared Study of Fe-Tetraphenylporphyrin Chloride*" Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **(1992)**, 88, 477.
- (174) Shi, Z.; Zhang, J. "*Density Functional Theory Study of Transition Metal Macrocyclic Complexes' Dioxygen-Binding Abilities and Their Catalytic Activity Towards Oxygen Reduction Reaction*" J. Phys. Chem. C **(2007)**, 111, 7084.

- (175) Sidik, R. A.; Anderson, A. B.; Subramanian, N. P.; Kumaraguru, S. P.; Popov, B. N. "*O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experimental and Theory*" J. Phys. Chem. B **(2006)**, 110, 1787.
- (176) Skrzypek, D.; Madejska, I.; Habdas, J. "*The Electronic and Magnetic Properties of Iron(III) Derivates of Selected Substituted Meso-tetraphenyl Porphyrins: ESR Spectroscopic Study*" Journal of Physics and Chemistry of Solids **(2005)**, 66, 91.
- (177) Steiger, B.; Anson, F. C. "*Evidence for the Importance of Back-Bonding in Determing the Behavior of Ruthenated Cyanophenyl Cobalt Porphyrins as Electrocatalysts for the Reduction of Dioxygen*" Inorganic Chemistry **(1995)**, 34, 3355.
- (178) Straub, D. K.; Connor, W. M. "Mössbauer Spectra of Hemichromes and Hemochromes derived from $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraarylporphyrins." In *The Chemical and Physical Behaviour of Porphyrin Compounds and Related Structures*; Adler, A. D., Ed.; New York Academy of Science: New York, **(1973)**; Vol. 206; pp 383.
- (179) Strelko, V. V.; Kuts, V. S.; Thrower, P. A. "*On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions*" Carbon **(2000)**, 38, 1499.
- (180) Subramanian, J. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Porphyrins and Metalloporphyrins*; Elsevier Scientific publishing company: Amsterdam, **(1975)**; Vol. 1.
- (181) Sun Co., I., Marcus Hook, PA (United States) "*Catalytic conversion of light alkanes phase II. Topical report, January 1990--January 1993*", 1998.
- (182) Sun, G.-Q.; Wang, J.-T.; Savinell, R. F. "*Iron(III) Tetramethoxyphenylporphyrin (FeTMPP) as Methanol Tolerant Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Direct Methanol Fuel Cells*" Journal of Applied Electrochemistry **(1998)**, 28, 1087.
- (183) Sun, G.-Q.; Wang, J.-T.; Gupta, S.; Savinell, R. F. "*Iron(III) Tetramethoxyphenylporphyrin (FeTMPP-Cl) as Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Direct Methanol Fuel Cells*" Journal of Applied Electrochemistry **(2001)**, 31, 1025.

- (184) Tammeveski, K.; Kontturi, K.; Nichols, R. J.; Potter, R. J.; Schiffrin, D. J. "*Surface Redox Catalysis for O₂ Reduction on Quinone-modified Glassy Carbon Electrodes*" *Journal of Electroanalytical Chemistry* **(2001)**, 515, 101.
- (185) Tanaka, A. A.; Fierro, C.; Scherson, D. A.; Yeager, E. B. "*Electrocatalytic Aspects of Iron Phthalocyanine and Its μ -Oxo Derivatives Dispersed on High Surface Area Carbon*" *J. Phys. Chem.* **(1987)**, 91, 3799.
- (186) Tanaka, A. A.; Fierro, C.; Scherson, D. A.; Yeager, E. B. "*Oxygen Reduction on Adsorbed Iron Tetrapyrrolineporphyrins*" *Materials Chemistry and Physics* **(1989)**, 22, 431.
- (187) Tarasevich, M. R.; Radyushkina, K. A. "*Pyropolymers of N₄-Complexes: Structure and Electrocatalytic Properties*" *Materials Chemistry and Physics* **(1989)**, 22, 477.
- (188) Taube, R.; Dreves, H.; Fluck, E.; Kuhn, P.; Brauch, K. F. "*Mössbauerspektren von Eisenphthalocyanin-Komplexen*" *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **(1969)**, 364, 297.
- (189) Taube, R. "*New Aspects of the Chemistry of Transition Metal Phthalocyanines*" *Pure & Applied Chemistry* **(1974)**, 38, 427.
- (190) TMC "*Hybridantrieb bringt Brennstoffzelle auf Reichweite*" **(2008)**; (11.02.2009)
http://www.toyota.de/innovation/hsd/details_2008_03.aspx
- (191) Tomita, I.; Sasaki, K.; Hasegawa, Y.; Takeda, M.; Takahashi, M. "*The Effect of Fe(II) Ions on the 1,10-Phenanthroline and Neocuproine Intercalates of γ -Zincium Phosphate*" *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **(1992)**, 14, 317.
- (192) Torr  ns, M. A.; Straub, D. K.; Epstein, L. M. "*M  ssbauer Studies on Hemin Derivatives of α,β,χ,δ -Tetraarylporphyrins*" *Journal of the American Chemical Society* **(1972)**, 94, 4162.

- (193) Torr ns, M. A.; Straub, D. K.; Epstein, L. M. "*M ssbauer Studies on Oxo-Bridged Iron (III) Porphines*" *Journal of the American Chemical Society* **(1972)**, 94, 4160.
- (194) Trasobares, S.; St phan, O.; Colliex, C.; Hsu, W. K.; Kroto, H. W. "*Compartmentalized CN_x Nanotubes: Chemistry, Morphology and Growth* " *Journal of Chemical Physics* **(2002)**, 116, 8966.
- (195) Tuinstra, F.; K nig, J. L. "*Raman Spectrum of Graphite*" *Journal of Chemical Physics* **(1970)**, 53, 1126.
- (196) U.S. Department of Energy "*Energy Efficiency and Renewable Energy. Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan: Planned Program Activities for 2005-2015, 3.4 Fuel Cells*" **(2007)**; (11.02.2009)
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf
- (197) Vasudevan, P.; Santosh; Mann, N.; Tyagi, S. "*Transition Metal Complexes of Porphyrins and Phthalocyanines as Electrocatalysts for Dioxygen Reduction*" *Transition Metal Chemistry (London)* **(1990)**, 15, 81.
- (198) Veen, J. A. R. v.; Visser, C. "*Oxygen Reduction on Monomeric Transition Metal Phthalocyanines in Acid Electrolyte*" *Electrochimica Acta* **(1979)**, 24, 921.
- (199) Veen, J. A. R. v.; Baar, J. F. v.; Kroese, K. J. "*Effect of Heat Treatment on the Performance of Carbon-supported Transition-metal Chelates in the Electrochemical Reduction of Oxygen*" *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **(1981)**, 77, 2827.
- (200) Veen, J. A. R. v.; Colijn, H. A.; Baar, J. F. v. "*On the Effect of a Heat Treatment on the Structure of Carbon-supported Metalloporphyrins and Phthalocyanines*" *Electrochimica Acta* **(1988)**, 33, 801.
- (201) Walker, F. A. "*Pulsed EPR and NMR Spectroscopy of Paramagnetic Iron Porphyrinates and Related Iron Macrocycles: How to Understand Patterns of Spin Delocalization and Recognize Macrocycle Radicals*" *Inorganic Chemistry* **(2003)**, 42, 4526.

- (202) Wayland, B. B.; Minkiewicz, J. V.; Abd-Elmageed, M. E. "*Spectroscopic Studies for Tetraphenylporphyrincobalt(II) Complexes of CO, NO, O₂, RNC and (RO)₃P and a Bonding Model for Complexes of CO, NO and O₂ with Cobalt(II) and Iron(II) Porphyrins*" Journal of the American Chemical Society **(1974)**, 96, 2795.
- (203) Weiss, J. J. "*Nature of the Iron Oxygen Bond in Oxy-Hämoglobin*" Nature (London) **(1964)**, 202, 83.
- (204) Widelöv, A.; Larsson, R. "*ESCA and Electrochemical Studies on Pyrolysed Iron and Cobalt Tetraphenylporphyrins*" Electrochimica Acta **(1992)**, 37, 187.
- (205) Widelöv, A. "*Pyrolysis of Iron and Cobalt Porphyrins Sublimated onto the Surface of Carbon Black as a Method to Prepare Catalysts for O₂ Reduction*" Electrochimica Acta **(1993)**, 38, 2493.
- (206) Wiesener, K. "*N₄ Chelates as Electrocatalysts for the Cathodic Oxygen Reduction*" Electrochimica Acta **(1986)**, 31, 1073.
- (207) Wiesener, K.; Ohms, D.; Neumann, V.; Franke, R. "*N₄ Macrocycles as Electrocatalysts for the Cathodic Reduction of Oxygen*" Materials Chemistry and Physics **(1989)**, 22, 457.
- (208) Wijnoltz, A. L. "*Oxygen Reduction Catalysed by Carbon Supported Metal Chelates*". PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, **(1995)**.
- (209) Wood, T. E.; Tan, Z.; Schmoeckel, A. K.; O' Neill, D.; Atanasoski, R. "*Non-precious Metal Oxygen Reduction Catalyst for PEM Fuel Cells Based on Nitroaniline Precursor*" Journal of Power Sources **(2008)**, 178, 510.
- (210) Yang, J.; Liu, D.-J.; Kariuki, N. N.; Chen, L. X. "*Aligned Carbon Nanotubes with Built-in FeN₄ Active Sites for Electrocatalytic Reduction of Oxygen*" Chem. Commun. **(2008)**, 3, 329.
- (211) Yeager, E. B. "*Electrocatalysts for O₂ Reduction*" Electrochimica Acta **(1984)**, 29, 1527.

- (212) Zagal, J. H. "*Metallophthalocyanines as Catalysts in Electrochemical Reactions*" Coordination Chemistry Reviews **(1992)**, 119, 89.
- (213) Zagal, J. H.; Páez, M.; Tanaka, A. A.; dos Santos, J., J.R.; Linkous, C. A. "*Electrocatalytic Activity of Metal Phthalocyanines for Oxygen Reduction*" J. Electroanal. Chem. **(1992)**, 339, 13.
- (214) Zagal, J. H.; Páez, M.; Silva, J. F. "*Fundamental Aspects on the Catalytic Activity of Metallomacrocyclics for the Electrochemical Reduction of O₂*" in "*N₄-Macrocyclic Metal Complexes*"; Springer: New York, **(2006)**.
- (215) Zehl, G.; Schmithals, G.; Hoell, A.; Haas, S.; Hartnig, C.; Dorbandt, I.; Bogdanoff, P.; Fiechter, S. "*On the Structure of Carbon-supported Selenium-modified Ruthenium Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Fuel Cells*" Angewandte Chemie, International Edition in English **(2007)**, 46, 7311.
- (216) Zerner, M.; Gouterman, m.; Kobayashi, H. "*Porphyrins - IV. Extended Hückel Calculations on Transition Metal Complexes*" Theoretica Chimica Acta **(1966)**, 4, 44.
- (217) Zerner, M.; Gouterman, m.; Kobayashi, H. "*Porphyrins - VIII. Extended Hückel Calculations on Iron Complexes*" Theoretica Chimica Acta **(1966)**, 6, 363.

10 Anhang

Tabelle 10-1: Zusammenfassung der Mößbauerfitparameter der im Kapitel 7 vermessenen Katalysatoren vor und nach den elektrochemischen Langzeitversuchen. Die Zuordnung der Bezeichnungen #A0 bis #D1 ist in Tabelle 7-1 gegeben.

	Singlet				Doublet D1				Doublet D2				Doublet D3				Doublet D5			
	superparam. α -Fe				FeN_4 (mesomer, Fe^{2+} , LS)				FeN_4 (Fe^{2+} , MS)				FeN_4 (wie $[\text{FePc}]^{2-}$, LS)				evtl. $(\text{HSO}_4)_2\text{FeN}_4$ (Fe^{3+} ?)			
	δ_{iso}	fwhm	A /	%	δ_{iso}	ΔE_{Q}	fwhm	A /	δ_{iso}	ΔE_{Q}	fwhm	A /	δ_{iso}	ΔE_{Q}	fwhm	A /	δ_{iso}	ΔE_{Q}	fwhm	A /
	/ (mm/s)				/ (mm/s)			%	/ (mm/s)			%	/ (mm/s)			%	/ (mm/s)			%
#A0	-0.10 (0)	0.34 (0.05)	3.3 (0.2)	3.3	0.27 (0.01)	0.98 (0.01)	0.65 (0.02)	47.8 (2.1)	0.27 (0.01)	2.99 (0.04)	0.86 (0.06)	25.0 (1.7)	0.40 (0.02)	1.90 (0.05)	0.88 (0.14)	24.0 (2.9)				
#A1	0.03 (0.02)	0.37 (0)	3.8 (0.6)	3.8	0.27 (0.01)	0.92 (0.01)	0.55 (0)	45.6 (1.4)	0.28 (0.02)	2.82 (0)	0.99 (0.05)	29.1 (1.6)	0.38 (0.02)	1.67 (0.05)	0.75 (0)	21.5 (1.7)				
#A2	-0.02 (0.02)	0.35 (0)	3.9 (0.4)	3.9	0.26 (0.01)	0.93 (0.01)	0.60 (0)	48.0 (3.2)	0.24 (0.01)	2.93 (0.03)	0.80 (0.05)	25.6 (0.9)	0.34 (0.01)	1.54 (0.06)	0.76 (0.11)	22.5 (1.6)				
#A3	0.00 (0.01)	0.23 (0.04)	4.4 (0.1)	4.4	0.26 (0.01)	0.95 (0.01)	0.61 (0.02)	50.3 (0.8)	0.23 (0.01)	3.00 (0.03)	0.86 (0.04)	26.1 (0.6)	0.36 (0.01)	1.68 (0.03)	0.75 (0)	19.3 (1.5)				
#A4	0.03 (0.01)	0.22 (0.04)	2.5 (0.1)	2.5	0.27 (0.01)	0.92 (0.02)	0.63 (0.03)	46.7 (1.9)	0.28 (0.02)	2.9 (0)	1.90 (0.05)	32.9 (0.9)	0.35 (0.02)	1.59 (0.07)	0.75 (0)	18.0 (3.3)				
#B0	-0.05 (0)	0.29 (0.07)	2.83 (0.18)	2.83	0.24 (0.01)	0.92 (0.02)	0.62 (0.02)	51.5 (1.8)	0.20 (0.02)	2.83 (0.05)	0.96 (0.06)	30.8 (1.1)	0.29 (0.02)	1.57 (0.04)	0.65 (0)	14.9 (2.2)				
#B1	-0.10 (0)	0.40 (0)	2.6 (0.7)	2.6	0.30 (0.01)	0.91 (0.03)	0.82 (0.04)	63.3 (2.0)	0.23 (0.02)	3.00 (0.1)	0.77 (0.06)	22.6 (0.9)	0.43 (0.03)	2.04 (0.07)	0.62 (0.19)	11.5 (0.9)				
#C0	-0.15 (0.01)	0.40 (0)	5.0 (0.2)	5.0	0.28 (0.01)	1.02 (0.01)	0.84 (0.02)	60.4 (1.1)	0.26 (0.01)	2.96 (0.03)	0.91 (0.04)	23.0 (0.6)	0.39 (0.02)	1.99 (0.05)	0.75 (0)	11.6 (1.3)				
#C1	-0.10 (0.02)	0.40 (0)	3.6 (1.8)	3.6	0.29 (0.02)	1.02 (0.03)	0.69 (0.03)	59.3 (2.0)	0.31 (0.02)	3.00 (0.04)	0.67 (0.06)	20.4 (0.8)	0.55 (0.04)	1.88 (0.09)	0.70 (0.20)	16.7 (1.5)				
#D0	-0.12 (0)	0.30 (0.01)	16.2 (0.3)	16.2	0.28 (0.01)	1.00 (0.03)	0.81 (0.04)	45.8 (1.4)	0.25 (0)	2.71 (0.04)	1.00 (0.05)	34.7 (0.9)	0.40 (0.05)	1.72 (0.11)	0.50 (0)	3.2 (1.3)				
#D1	-0.18 (0.01)	0.32 (0.01)	16.1 (0.3)	16.1	0.28 (0.01)	1.00 (0)	0.85 (0.02)	41.9 (1.1)	0.29 (0.02)	2.74 (0.06)	0.89 (0.07)	24.9 (1.1)	0.30 (0.04)	1.56 (0.06)	0.60 (0)	5.2 (1.0)	0.08 (0.02)	3.28 (0.03)	0.49 (0.06)	12.0 (0.5)

11 Selbständigkeitserklärung

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder aus anderweitigen fremden Äußerungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht. Ich habe bisher keine Promotionsversuche unternommen.

Berlin, 20. März 2009

Ulrike Kramm

