

Eisen-Nickel-basierte Doppelschichthydroxide als Elektrokatalysatoren für die alkalische Wasserelektrolyse

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University
zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Maike Berger, M.Sc.

aus

Euskirchen

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Regina Palkovits

Univ.-Prof Dr. rer. nat. Marcellus Liauw

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Oktober 2025

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2022 bis März 2025 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University im Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Regina Palkovits angefertigt. Diese Arbeit wurde durch das Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt im Rahmen des H₂Giga Projekts „AlFaKat“ (03HY109B) gefördert.

Eidesstattliche Versicherung

Maike Berger

erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt;
2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;
3. Wenn immer andere eigene oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;
4. Wenn aus anderen eigenen oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;
5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;
6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;
7. Ein Teil oder Teile dieser Arbeit wurden zuvor in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht (Siehe: Publikations- und Konferenzliste).

Ort, Datum

Unterschrift

” Pour ce qui est de l’avenir, il ne s’agit pas de le prévoir, mais de le rendre possible. “

Was die Zukunft betrifft, so geht es nicht darum, sie vorherzusehen, sondern sie zu ermöglichen.

– Antoine de Saint Exupéry, Citadelle, 1948

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Regina Palkovits herzlich für das spannende und zukunftsorientierte Promotionsthema bedanken. Die kontinuierliche Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen haben es mir ermöglicht, mich in den vergangenen drei Jahren sowohl fachlich als auch persönlich weiterzuentwickeln. Besonders die Gelegenheit, meine Forschungsergebnisse auf mehreren Konferenzen präsentieren zu dürfen, war für meine persönliche und wissenschaftliche Entwicklung von großem Wert. Unsere Zusammenarbeit habe ich stets als fördernd und motivierend empfunden, wofür ich sehr dankbar bin.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Marcel Liauw für die Übernahme des Korreferats. Dem BMFTR möchte ich für die Finanzierung des H₂Giga Projektes „AlFaKat“ (03HY109B) und somit der Finanzierung meiner Promotion danken. Dr. Sonja Mürtz und Nikolas Kubo danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Stefan Palkovits, Dr. Nils Kurig und Dr. Sonja Mürtz, Justus Kümper, Nikolas Kubo sowie der gesamten Elektrochemiegruppe möchte ich herzlich für den inspirierenden Austausch und für die vielen praktischen Tipps bei Fragen oder Problemen danken. Mir hat die Zusammenarbeit immer viel Freude bereitet und sie hat mich immer nach vorn gebracht. Ein weiterer Dank gilt Noah Avraham für das Messen zahlreicher XRD-Proben, sowie Heike Bergstein und Carina Frantzen für das Messen von ICP-Proben.

Meinen Projektpartnern Moritz Pilaski, Bastian Kaufmann, Miriam Hesse, Martin Welters, Rainer Cremer und Rebecca Cremer möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Meinen Forschern Ioana Popa, Alexandra Markus, Max Kruszewski, Nils Steffens, Fabian Pfeiffer und meinem Auszubildenden Philipp Baginski, die im Laufe der Zeit mit mir an diesem Thema gearbeitet haben, danke ich für die gewissenhafte und gute Arbeit und interessanten Diskussionen. Eure Leistungen machen einen großen Anteil am Erfolg dieses Projektes aus!

Ein großes Dankeschön gilt auch dem gesamten Arbeitskreis für die kompetente Arbeitsatmosphäre, für viele lustige Pausen und jeder Menge Grillabende, Running Dinner, Phantasialandbesuche und Feiern. Justus Kümper, Dr. Barbara Bong, Marcus Lehnertz, Martina Battisti, Pia Groß, Leonie Häser und Felix Friedt möchte ich für die gute Büroatmosphäre und die allzeit offenen Ohren danken! Marie Grundmann, Justus Kümper, Kevin Sabel, Rebecca Sebers, Marcus Lehnertz, Nick Hausen, Jeff Deitscher und Jérôme Meyers danke ich für zahlreiche Kickerrunden, entspannende Pooltage, gemeinsame Urlaube und Konferenzbesuche und kreative Malsessions. Ich bin froh, euch durch die Promotion kennengelernt zu haben und euch meine Freunde nennen zu können. Ihr hattet großen Anteil daran, dass ich jeden Tag aufs Neue sehr gerne zur Arbeit gegangen bin!

Des Weiteren möchte ich meiner Familie, also meinen Eltern Gabi und René Berger und meinen Schwestern Steffi und Tanja aus tiefem Herzen dafür danken, was sie bis heute für mich getan haben. Danke für eure Unterstützung, euren steten Rückhalt und euren Zuspruch in Momenten des Zweifels. Ohne euch würde ich nicht an dem Punkt stehen, an dem ich heute bin. Meinem Patenkind Amilia möchte ich für die vielen gemeinsamen wunderschönen Momente und ihre unglaublich positive Energie danken, die sicherlich auch Anteil daran hatte, dass ich glücklich und motiviert diese Arbeit leisten konnte. Zu guter Letzt gilt mein tiefer Dank meinem Partner Moritz. Deine ausgleichende Art, deine Zuversicht und dein Vertrauen in mich haben mir in dieser Zeit unglaublich viel geholfen – besonders in Momenten, in denen mir der Blick für das große Ganze gefehlt hat. Danke für alles!

Kurzübersicht

Grüner Wasserstoff stellt einen vielversprechenden Energieträger zur großskaligen Speicherung von erneuerbaren Energien dar und steht deshalb im Fokus der aktuellen Forschung. Die Verwendung von hochaktiven, edelmetallfreien Katalysatoren ist dabei wichtig, um einen Beitrag zur Erhöhung der Wettbewerbsfähigkeit von grünem Wasserstoff zu leisten. Diese Arbeit widmet sich der Forschung und Optimierung von NiFe-basierten geschichteten Doppelhydroxiden als Elektrokatalysatoren in der Sauerstoffentwicklungsreaktion, die aufgrund ihrer Kosteneffizienz, hohen Verfügbarkeit und einer vielversprechenden katalytischen Leistung hohes Potenzial aufweisen. Zur Verbesserung der katalytischen Leistung wurden verschiedene Ansätze zur Optimierung des Materials gewählt und vielversprechende Systeme kinetisch untersucht. Zunächst wurden neben den Metallen Eisen und Nickel weitere 3d-Übergangsmetalle eingebaut. Die resultierende Aktivitätssteigerung wurde der erhöhten Leitfähigkeit aufgrund einer veränderten elektronischen Struktur der LDH-Schichten zugesprochen. Eine weitere Eigenschaft des Materials, die erlaubt, verschiedenste Anionen in die Zwischenschichten einzubauen, wurde genutzt, um die Leistung positiv zu beeinflussen. Anionen konnten die katalytische Aktivität erhöhen, indem sie Einfluss auf Zwischenschichtabstand und Ladungstransferwiderstand nahmen. Dazu wurden zunächst einfache Anionen für eine erste Untersuchung gewählt und eine tiefgehende kinetische Analyse mittels elektrochemischer *steady-state*-Verfahren durchgeführt. Anhand der Ergebnisse wurden der Mechanismus der OER-Katalyse auf NiFe LDH, sowie die Adsorptionsbedingungen der Intermediate identifiziert und geschwindigkeitsbestimmende Schritte berechnet. Die Ergebnisse dieser kinetischen Grundlagen wurden in einer weiteren Anionenaustauschreihe auf Basis von anorganischen und organischen Boraten nochmals bestätigt. Während organische Borate aufgrund ihrer Aromatizität und der damit einhergehenden größeren Delokalisierung von negativer Ladung einen aktivitätssenkenden Einfluss auf die OER-Performance hatten, führte der Einbau von $\text{B}(\text{OH})_4^-$ aufgrund seiner starken Lewis-Basizität zu einer erhöhten Aktivität. Als weitere Anionenklasse wurden schwefelbasierte Anionen gewählt und erfolgreich in die Zwischenschicht eingebaut. Die Materialien fielen durch eine ausgeprägte Agglomeration unabhängig vom Elektrodenmaterial auf. Eine ausführliche Aktivitätsanalyse wurde durchgeführt und es wurden Abhängigkeiten der Aktivität von Zwischenschichtabstand, pK_s -Wert der konjugierten Säure und Redoxreaktivität untersucht. Zuletzt wurde ein bisher für diese Anwendung neues Herstellungsverfahren der Co-Fällung in inverser Mikroemulsion getestet, das darauf abzielt, nanoskalige NiFe LDHs mit enger Partikelgrößenverteilung herzustellen. Dabei wurde festgestellt, dass kleinere Kristallite zu einer verbesserten OER-Aktivität führen. Kleine Kristallite führen potenziell zu mehr Korngrenzen und damit

zu einer veränderten elektronischen Oberflächenstruktur, die vorteilhaft für die OER-Performance sein kann.

Abstract

Green hydrogen represents a promising energy carrier for the large-scale storage of renewable energy and is therefore the focus of current research. The use of highly active, precious metal-free catalysts is an important contribution to increasing the competitiveness of green hydrogen. This research focuses on the study and optimization of NiFe-based layered double hydroxides as electrocatalysts in the oxygen evolution reaction, which show high potential due to their cost efficiency, high availability, and promising catalytic performance.

To improve catalytic performance, various approaches were chosen to optimize the material, and promising systems were kinetically studied. Initially, alongside iron and nickel, other 3d-transition metals were incorporated. The resulting increase in activity was attributed to the enhanced conductivity due to a changed electronic structure of the LDH layers. Another property of the material, the ability to incorporate various anions into the interlayers, was utilized to positively influence performance. Anions were able to increase catalytic activity by affecting the interlayer distance and charge transfer resistance. Simple anions were first chosen for an initial investigation, and a detailed kinetic analysis was carried out using electrochemical steady-state techniques. Based on the results, the mechanism of OER catalysis on NiFe LDH was identified, as well as the adsorption conditions of the intermediates, and rate-determining steps were calculated. These kinetic findings were further confirmed in another series of anion exchanges based on inorganic and organic borates. While organic borates, due to their aromaticity and the accompanying greater delocalization of negative charge, had an activity-reducing effect on OER performance, the incorporation of $\text{B}(\text{OH})_4^-$, due to its strong Lewis basicity, resulted in increased activity. As another class of anions, sulfur-based anions were chosen and successfully incorporated into the interlayer. The materials exhibited significant agglomeration regardless of the electrode material. A thorough activity analysis was performed, and dependencies of the activity on interlayer distance, pK_s value of the conjugate acid, and redox reactivity were examined. Finally, a new manufacturing method for this application, co-precipitation in an inverse microemulsion, was tested, aimed at producing nanoscale NiFe LDHs with a narrow particle size distribution. It was found that smaller crystallites led to improved OER activity. Smaller crystallites potentially lead to more grain boundaries, and thus a modified electronic surface structure, which can be beneficial for OER performance.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Stand der Forschung.....	3
2.1	Grüner Wasserstoff - Ein Weg zur nachhaltigen Energiezukunft	3
2.1.1	Wasserstoffproduktion	3
2.1.2	Wasserelektrolyse und Sauerstoffentwicklungsreaktion	4
2.2	Elektrodenmaterialien für die alkalische Wasserelektrolyse	6
2.2.1	Katalysatorentwicklung.....	7
2.2.2	Geschichtete Doppelhydroxide.....	10
2.2.3	Designstrategien von NiFe LDH.....	13
2.3	Elektrochemische Methoden	15
2.3.1	Zyklische Voltammetrie	15
2.3.2	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche.....	16
2.3.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	17
2.3.4	Mechanistische Untersuchungen der OER	19
3	Ergebnisse und Diskussion.....	21
3.1	Vorversuche.....	22
3.2	Variation der Metallspezies	27
3.2.1	Vorversuch	27
3.2.2	Elektrochemische und materialanalytische Charakterisierung	29
3.3	Anionenaustausch auf Basis einfacher Anionen.....	34
3.3.1	Materialanalyse.....	35
3.3.2	Elektrochemische Vorversuche.....	36
3.3.3	Elektrochemische Charakterisierung	38
3.4	Borbasierter Anionenaustausch	51
3.4.1	Materialanalyse.....	52
3.4.2	Elektrochemische Analyse	54
3.5	Schwefelbasierter Anionenaustausch	61
3.5.1	Materialanalyse.....	61
3.5.2	Vorversuche	68
3.5.3	Elektrochemische Analyse	71
3.6	Variation der Kristallitgröße	76

3.6.1	Materialanalyse	76
3.6.2	Elektrochemische Analyse	79
4	Zusammenfassung	84
5	Experimenteller Teil	87
5.1	Genutzte Chemikalien	87
5.2	Materialanalyse	88
5.2.1	Röntgendiffraktometrie.....	88
5.2.2	ATR-Infrarotspektroskopie und DRIFTS	88
5.2.3	Thermogravimetrische Analyse	89
5.2.4	SEM-EDX	89
5.2.5	ICP-OES	89
5.2.6	DLS	89
5.3	Katalysatorherstellung	89
5.3.1	Co-Fällung	89
5.3.2	Hydrothermalsynthese	91
5.3.3	Anionenaustausch	92
5.3.4	Co-Fällung in inverser Mikroemulsion.....	92
5.3.5	Tintenherstellung und Elektrodenbeschichtung	93
5.3.6	Elektrodenanordnungen.....	94
5.3.7	Elektrochemische Charakterisierung.....	94
6	Anhang	95
6.1	Anhang Variation der Metallspezies.....	95
6.2	Anhang Anionenaustausch auf Basis einfacher Anionen	96
6.3	Anhang Borbasierter Anionenaustausch	98
6.4	Anhang schwefelbasierter Anionenaustausch	99
6.5	Anhang Variation der Kristallitgröße.....	104
7	Referenzen	119
8	Publikations- und Konferenzliste	125

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ATR-IR	<i>Attenuated total reflection infrared spectroscopy</i> , Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie
Abs.	absolut
CCS	<i>Carbon capture and storage</i> , Kohlenstoffabscheidung und -speicherung
C_{dl}	<i>Double layer capacity</i> , Doppelschichtkapazität
CE	<i>Counter electrode</i> , Gegenelektrode
CV	<i>Cyclic voltammetry</i> , Zyklische Voltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRIFTS	<i>Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy</i> , Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
ECSA	<i>Electrochemically active surface area</i> , Elektrochemisch aktive Oberfläche
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
HE	Hochentropisch
HEM	Hochentropisches Material
HER	<i>Hydrogen evolution reaction</i> , Wasserstoffevolutionsreaktion
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> , Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> , Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen
K_s	Säurekonstante
LDH	<i>Layered double hydroxides</i> , Geschichtete Doppelhydroxide
LSV	<i>Linear sweep voltammetry</i> , Lineare Spannungskehrvoltammetrie
OCP	<i>Open circuit potential</i> , Leerlaufpotenzial
O_d	Oktaedrisch koordiniert
OER	<i>Oxygen evolution reaction</i> , Sauerstoffevolutionsreaktion
pK_s	Dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K_s
RDS	<i>Rate determining step</i> , Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
RE	<i>Reference electrode</i> , Referenzelektrode
RHE	<i>Reversible hydrogen electrode</i> , Reversible Wasserstoffelektrode
SEM-EDX	<i>Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
T_d	Tetraedrisch koordiniert
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TSC	<i>Trisodium citrate</i> , Trinatriumcitrat
VE	Vollentsalzt
WE	<i>Working electrode</i> , Arbeitselektrode
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	<i>X-ray diffraction</i> , Röntgendiffraktometrie
η	Überpotenzial

1 Einleitung und Motivation

Die globale Erwärmung hat seit dem Jahr 1970 schneller zugenommen als in jedem anderen 50-Jahres-Zeitraum der letzten 2000 Jahre.^[1] Nach dem sechsten Bewertungsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) wird der Zeitpunkt, an dem die globale Erwärmung 1,5 °C im Vergleich zu 1850–1900 überschreitet, in den frühen 2030er Jahren erreicht.

Dieser anthropogene Klimawandel wird hauptsächlich durch die Treibhausgase Kohlenstoffdioxid, Methan sowie Stickoxide verursacht. Im Jahr 2019 waren die atmosphärischen CO₂-Konzentrationen höher als in den letzten 2 Millionen Jahren und die Konzentrationen von CH₄ und N₂O höher als in den letzten 800.000 Jahren, was größtenteils auf Landwirtschaft und Emissionen durch fossile Brennstoffe zurückzuführen ist.^[1]

Die weltweite jährliche Energienachfrage von über 12 Milliarden Tonnen Öläquivalent führt zur Emission von 39,5 Gigatonnen Kohlendioxid.^[2] Öl, Gas und Kohle können aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit zwar noch mehrere Jahrzehnte lang genutzt werden, doch die Umstellung der Energieversorgung auf kohlenstoffarme Brennstoffe ist notwendig, um den fortschreitenden Klimawandel zu bewältigen.^[2] Die Defossilisierung der Energieversorgung ist demnach eines der wichtigsten Ziele, die sich Länder auf der ganzen Welt für 2050 gesetzt haben, um die Auswirkungen des Klimawandels abzumildern.^[3] In einer Reihe von Analysen wurde untersucht, wie fossile Brennstoffe in ein Energiesystem mit einem 1,5 °C-Ziel passen.^[4] Der Sonderbericht des IPCC über die globale Erwärmung um 1,5 °C schätzt, dass der Anteil der Kohle am Primärenergieverbrauch im Jahr 2050 nur noch 1–7 % betragen wird, während der Anteil von Öl und fossilem Methangas im Vergleich zu 2020 um 39–77 % bzw. 13–62 % zurückgehen wird.^[5] Auf Grundlage dessen schätzten Welsby und Mitarbeiter im Jahr 2021, dass bis 2050 fast 60 % des Erdöls und des fossilen Methangases sowie 90 % der Kohle ungefördert bleiben müssen, um ein Kohlenstoffbudget von 1,5 °C einzuhalten.^[4] Das bedeutet, dass die meisten Regionen ihren Förderhöhepunkt jetzt oder im nächsten Jahrzehnt erreichen müssen. Der dringende Bedarf alternativer und nachhaltiger Energieressourcen und Energiespeicher wird hier also ganz deutlich erkennbar.

Viele Länder haben daher die Einführung von Technologien für erneuerbare Energien vorangetrieben, die zur Elektrifizierung vieler Endverbrauchsprozesse mit Strom aus sauberen Quellen führen könnten.^[6] Aufgrund der vielfältigen Anwendungen fossiler Brennstoffe gibt es jedoch nach wie vor viele Sektoren, die sich nur schwer allein durch Strom defossilisieren lassen. Insbesondere die diskontinuierliche Stromverfügbarkeit durch erneuerbare Energieressourcen wie Wind- und

Sonnenenergie macht weiterreichende Technologien zwingend notwendig.^[7] Um eine kontinuierliche Energieversorgung zu gewährleisten, sind großmaßstäbliche Energiespeichermethoden erforderlich, bei denen erneuerbare Energien effizient in speicherbare Medien umgewandelt werden können. Im Mittelpunkt dieser Diskussion steht die Verwendung von grünem Wasserstoff als effizienter und sauberer Energieträger für die Speicherung.^[8] Er kann umweltfreundlich und nachhaltig durch elektrochemische Wasserspaltung hergestellt werden, hat eine hohe massenspezifische Energiedichte und kann CO₂-frei in andere Energieformen umgewandelt werden.^[7,6] Grüner Wasserstoff kann dabei als chemischer Rohstoff eingesetzt, zur Wärmeerzeugung verbrannt oder in Brennstoffzellen zu Strom umgewandelt werden.^[6] Außerdem machen der Reichtum an Wasser als Rohstoff und die vielseitigen Speichermöglichkeiten von Wasserstoff (z. B. gasförmig, flüssig oder durch Absorption in Trägermaterialien) diesen zu einer vielversprechenden Alternative zu fossilen Brennstoffen.^[9] Daher erfährt grüner Wasserstoff nicht nur in Europa, sondern weltweit große Aufmerksamkeit und ist auf dem besten Weg, sein großes Potenzial als Energiesystem der Zukunft zu entfalten.^[8,10]

Damit grüner Wasserstoff wirtschaftlich mit der bisherigen fossilbasierten Energieökonomie mithalten kann, sind effiziente und kostengünstige Technologien notwendig. Der derzeitige Stand der Technik der Wasserelektrolyse erfordert jedoch noch die Verwendung von seltenem Platin sowie Ruthenium und Iridium, die diese Technologie kostenintensiv und langfristig unwirtschaftlich machen.^[11] Aufgrund des hohen weltweiten Interesses an Wasserelektrolyse wurden durch intensive Forschung neue, vielversprechende Katalysatorsysteme identifiziert.^[12] Insbesondere 3d-Übergangsmetallbasierte Katalysatoren (Fe, Ni, Co, Mn, Cr) zeichnen sich durch ihr hohes natürliches Vorkommen, hohe Aktivität in der Wasserelektrolyse sowie geringe Kosten aus und stehen daher im Fokus dieser Arbeit.

In der vorliegenden Arbeit werden NiFe geschichtete Doppelhydroxide (engl.: *Layered double hydroxides*, LDH) in verschiedener Weise hergestellt, materialseitig untersucht und in der alkalischen Wasserelektrolyse eingesetzt. Die Aktivität der Katalysatormaterialien wird bei dieser Forschung in der Sauerstoffentwicklungsreaktion untersucht, die als eine der zwei Halbzellenreaktionen der Wasserelektrolyse besonderen Einfluss auf die Gesamteffizienz der Reaktion hat. Die komplexe Struktur des LDHs bietet vielseitige Optimierungsmöglichkeiten, die in dieser Arbeit systematisch beleuchtet und partiell mechanistisch untersucht werden. Ziel ist es hierbei, das volle Potenzial des Materials auszuschöpfen und die zugrunde liegenden Mechanismen zu verstehen, um wissensbasierte Voraussagen über die Performance des Materials treffen zu können.

2 Stand der Forschung

2.1 Grüner Wasserstoff - Ein Weg zur nachhaltigen Energiezukunft

2.1.1 Wasserstoffproduktion

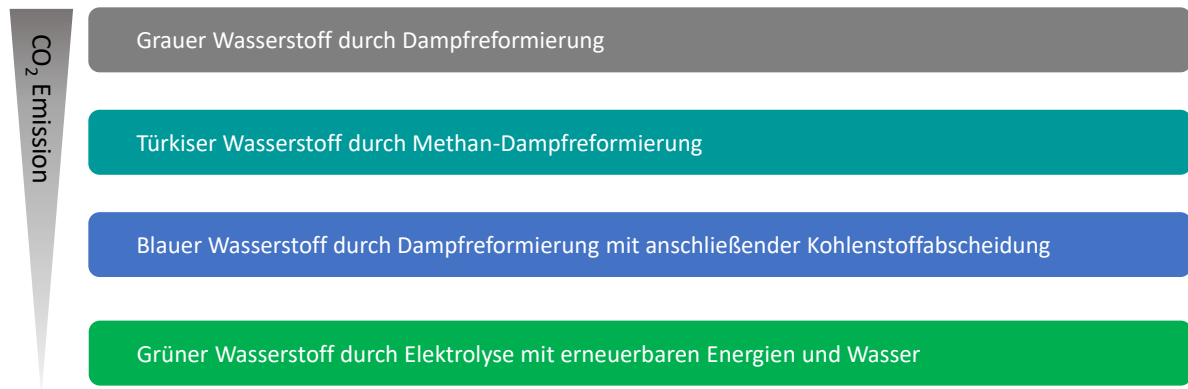


Abbildung 1. Farbcodierung von Wasserstoff in Abhängigkeit der genutzten Primärenergie.

Aktuell wird Wasserstoff in einer Vielzahl industrieller Anwendungen eingesetzt, wie beispielsweise bei der Raffinierung von Rohöl oder der Stahlherstellung.^[13] Diese unterschiedlichen Anwendungen stellen jeweils spezifische Anforderungen an die Kosten, Mengen oder Reinheit des Wasserstoffs. Die Produktionsmethoden sind daher vielfältig und können chemische, thermische, biologische oder elektrochemische Reaktionen umfassen.^[14] Unter den kommerziellen Methoden der Wasserstofferzeugung ist die Dampfreformierung von Erdgas die etablierteste und kostengünstigste, hat allerdings die Freisetzung von jährlich etwa 900 Mio. t CO₂ zur Folge.^[13] Die Nutzung von Wasserstoff als sauberen Energieträger macht demnach eine differenzierte Beleuchtung der verschiedenen Herstellungsmethoden und ihrer Umweltverträglichkeit notwendig. Die Einteilung der Wasserstoffproduktion in Farben auf der Grundlage der Emissionen bietet einen Rahmen für das Verständnis ihrer ökologischen und sozioökonomischen Profile.^[15] Im Jahr 2019 wurden die Begriffe „grüner“ und „grauer“ Wasserstoff in der Wissenschaft, der Industrie und der Politik bekannt und akzeptiert. Dabei steht die Bezeichnung „grün“ für Wasserstoff durch Wasserelektrolyse mit erneuerbaren Energien, wobei „grau“ für Wasserstoff aus Erdgasreformierung steht. Die Einführung von Kohlenstoffabscheidungs- und speicherungsmethoden (engl.: *Carbon capture and storage*, CCS), bei denen entstehendes CO₂ abgefangen wird, lässt auch reduzierte CO₂-Emissionen in fossilbasierten Herstellungsmethoden zu. Fossilbasierte Wasserstofferzeugungsmethoden mit nachgeschaltetem CCS spielen demnach eine wichtige Rolle beim Übergang zu einer grünen Wasserstoffwirtschaft und werden als „blauer“ Wasserstoff in der Farbcodierung mit aufgeführt. Systeme zur Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse, die durch erneuerbare Energien gespeist werden, stoßen auf

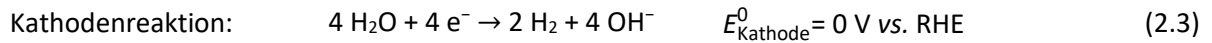
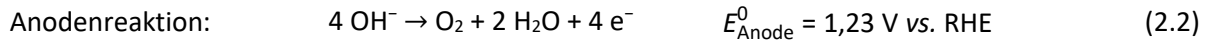
zunehmendes Interesse, da sie als einzige die Möglichkeit bieten, große Mengen an nachhaltigem Wasserstoff zu gewinnen, ohne dass dabei Schadstoffemissionen entstehen oder fossile oder nukleare Ressourcen verbraucht werden.^[16] Bislang sind diese Systeme jedoch auf einige Forschungs- und Entwicklungsprojekte beschränkt. Im Vergleich zur Dampfreformierung sind die Investitionskosten für Elektrolyseure hoch, und je nach Produktionsumfang kann der eingesetzte Strom bis zu 75 % der Wasserstoffproduktionskosten ausmachen.^[14] Daher werden auch im Jahr 2023 zwei Drittel des weltweit erzeugten Wasserstoffs aus Erdgas durch Methandampfreformierung gewonnen, 20 % der weltweiten Wasserstoffproduktion stammen aus der Kohlevergasung. Über 15 % fielen als Nebenprodukt in Raffinerien und der petrochemischen Industrie an. Emissionsarmer Wasserstoff machte weiterhin weniger als 1 % der globalen Produktion aus (unter 1 Mio. Tonnen pro Jahr), meist aus fossilen Quellen mit CO₂-Abscheidung. Die Wasserelektrolyse blieb gering (unter 100 kt) und konzentrierte sich auf China, Europa und die USA, die zusammen rund 75 % davon produzierten.^[17] Um die Wasserstofferzeugung aus herkömmlichen, auf fossilen Brennstoffen basierenden Verfahren durch die Wasserelektrolyse zu ersetzen, sind daher eine verbesserte Energieeffizienz für eine höhere Kosteneffizienz und der Ausbau nachhaltiger und erneuerbarer Energiequellen unabdingbare Voraussetzungen für die Abkehr von fossilen Brennstoffen.

2.1.2 Wasserelektrolyse und Sauerstoffentwicklungsreaktion

Die Wasserelektrolyse bezeichnet die elektrochemische Spaltung von Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff durch das Anlegen von Strom. Bereits 1789 wurde erstmals die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrizität von Troostwijk und Deiman durchgeführt und dokumentiert. Sie benutzten einen elektrostatischen Generator, um Wasser in „brennbare Luft“ (Wasserstoff) und „lebenspendende Luft“ (Sauerstoff) zu zerlegen. Auf Basis dieser Vorarbeiten gelang es Nicholson und Carlisle mithilfe der Voltaschen Säule, die 1800 von Volta erfunden wurde und den Beginn der Elektrochemie als Wissenschaft darstellt, Wasserelektrolyse durchzuführen und die anodischen und kathodischen Elektrolyseprodukte getrennt zu analysieren.^[18]

Im Grunde ist der Aufbau einer Elektrolyseeinheit simpel: Zwei leitfähige Materialien, auch Elektroden genannt, die über eine externe Stromquelle miteinander verbunden sind, werden in einem mit Wasser gefüllten Gefäß positioniert und eine Spannung wird angelegt. Übersteigt nun die Spannung einen kritischen Wert, so wird Wasser an einer Elektrode (Anode) zu Sauerstoff oxidiert und an der anderen Elektrode (Kathode) zu Wasserstoff reduziert. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit von Wasser wird Elektrolyt in Form von festen leitfähigen Polymermembranen (z. B. Nafion), starken Säuren (z. B. H₂SO₄) oder starken Basen (z. B. KOH) hinzugefügt. Dieser Elektrolyt verhält sich inert,

begünstigt aber die Ionisation von Wasser. Die Reaktionsgleichung der Wasserelektrolyse unter basischen Bedingungen lautet wie folgt ((2.1)–(2.3)).



Die Anodenreaktion wird Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: *Oxygen evolution reaction*, OER) genannt, die Kathodenreaktion heißt Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl.: *Hydrogen evolution reaction*, HER). Im Falle eines basischen Elektrolyten werden die an der wasserstoffentwickelnden Kathode gebildeten Hydroxidionen (OH^-) solvatisiert. Aufgrund des elektrischen Feldes, das in der Zelle herrscht, wandern die OH^- -Ionen durch den Elektrolyten zur Anode, wo sie zu molekularem Sauerstoff oxidiert werden, während die solvatisierenden Wassermoleküle freigesetzt werden.^[19] Beide Halbzellenreaktionen sind entscheidend für die Gesamteffizienz der Wasserelektrolyse. Die für den Start der Reaktion unter Standardbedingungen mindestens erforderliche Zellspannung (thermodynamisches Redoxpotenzial, E^0) ist wie folgt definiert (Gleichung (2.4)).

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{285,8 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad (2.4)$$

Dabei ist ΔG^0 die Änderung der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen, n die Anzahl der übertragenen Elektronen und $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ die Faraday Konstante. Für obigen Fall ergibt sich damit eine Zellspannung unter Standardbedingungen, wie in Gleichung (2.4) berechnet.^[20]

Eine weitere wichtige thermodynamische Spannung ist die thermoneutrale Spannung E_{tn}^0 .^[21] Diese gibt an, bei welcher Spannung der Prozess isotherm stattfindet (2.5).

$$E_{\text{tn}}^0 = \frac{\Delta H^0}{nF} = \frac{237,2 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 9649 \cdot 10^1 \text{ C mol}^{-1}} = 1,48 \text{ V} \quad (2.5)$$

E_{tn}^0 beinhaltet die Änderung der Enthalpie (ΔH^0), die sich von ΔG^0 durch den Entropieterm $T \cdot \Delta S^0$ unterscheidet. Der Entropieterm steht für die thermische Irreversibilität, die bei einem reversiblen Prozess gleich dem Wärmebedarf ist. Für die Wasserelektrolyse ergibt sich unter Standardbedingungen eine thermoneutrale Spannung von 1,48 V. Aufgrund der mit der Reaktionskinetik und dem Ladungstransport durch die elektrischen Leitungen und den Elektrolyten verbundenen Energieverluste, arbeiten alle praktischen Geräte für die Wasserelektrolyse in einem Spannungsbereich über E_{tn}^0 .^[21] Energieverluste, die aufgrund der Reaktionskinetik verursacht werden,

können durch geeignete Katalysatoren verringert werden. Um die Aktivität zweier Katalysatoren miteinander vergleichen zu können, ist eine wichtige Kenngröße das Überpotenzial η . Es ist definiert als die Potenzialdifferenz zwischen E^0 (entspricht E_{Eq} unter Standardbedingungen) und demjenigen Redoxpotenzial, bei dem die Reaktion tatsächlich stattfindet (E) (Gleichung 2.6).

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (2.6)$$

Maßgeblich wird das Überpotenzial durch die OER bestimmt, die im Vergleich zur HER kinetisch stark gehemmt ist: Während bei der HER der Transfer von zwei Elektronen notwendig ist, beinhaltet die OER einen komplexeren Elektronentransfer-Prozess.^[22] Ein weithin anerkannter Mechanismus beinhaltet vier Elektronentransferschritte, wobei adsorbierte Hydroxidionen zu Wasser und Sauerstoff reagieren (2.7–2.10).



M steht dabei für die Aktivstelle des Katalysators, MXX stellt die adsorbierte Spezies XX am Aktivzentrum M dar. Auch wenn der oben gezeigte Mechanismus zumeist angenommen wird, sei darauf hingewiesen, dass Forscher zahlreiche alternative Reaktionswege vorgeschlagen haben, und der OER-Mechanismus nicht ausschließlich den oben genannten Wegen folgt. Auf alternative Mechanismen wird in Kapitel 2.3.4 genauer eingegangen.

Um geringe Überpotenziale und damit eine hohe Effizienz der Reaktion zu erreichen, müssen die Aktivierungsenergien verringert und die Adsorptionsenergien optimiert werden, was durch geeignete Katalysatorsysteme erreicht werden kann.^[23,7]

2.2 Elektrodenmaterialien für die alkalische Wasserelektrolyse

Im folgenden Kapitel werden verschiedene metalloxidbasierte Katalysatorsysteme, die sich für die Sauerstoffentwicklungsreaktion eignen und mit denen fundamentale Erkenntnisse gewonnen wurden, beschrieben und in den aktuellen Stand der Technik eingeordnet. Insbesondere die hier verwendete Katalysatorklasse der geschichteten Doppelhydroxide wird erläutert und in den Stand der Technik eingeordnet, die als Basis der Zielsetzung für diese Arbeit dient.

2.2.1 Katalysatorentwicklung

Um effiziente Wasserspaltung zu ermöglichen, ist der Einsatz geeigneter Katalysatoren für die Wasserstoff- und die Sauerstoffentwicklung notwendig. Für die Entwicklung effizienter und robuster Elektrokatalysatoren ist ein grundlegendes Verständnis der zugrunde liegenden Reaktionen entscheidend. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der OER, da hier kinetisch bedingt erhöhte Überpotenziale die Gesamteffizienz der Reaktion bestimmen.^[24] In der Literatur wurde postuliert, dass die intrinsisch katalytische Aktivität des OER-Katalysators stark von den freien Adsorptionsenergien ($\Delta G(\text{MOH})$, $\Delta G(\text{MO})$, $\Delta G(\text{MOOH})$) der Reaktionszwischenprodukte abhängig ist.^[23,7] Trägt man das Überpotenzial in Bezug auf die freie Reduktionsenergie des adsorbierten Sauerstoffs ($\Delta G(\text{MO}) - \Delta G(\text{MOH})$) für verschiedene Metalloxide auf, so ergibt sich ein dreieckiges Diagramm, das als Vulkankurve bezeichnet wird. Vulkankurven sind Ausdruck des Sabatier-Prinzips, das besagt, dass die Wechselwirkung zwischen der Reaktionsspezies und dem katalytischen Zentrum weder zu stark noch zu schwach sein darf. Im Falle von Oberflächen, die zu schwach binden, wird das Potenzial durch die Bildung von MOH begrenzt. Ist die Wechselwirkung zu stark, sind die Zwischenzustände und die adsorbierten Produkte recht stabil. Dann wird das Potenzial durch die Bildung von MOOH-Spezies begrenzt.^[25] Eine hohe katalytische Aktivität kann daher erreicht werden, wenn die Oberfläche des Katalysators eine optimale Bindungsenergie für die gebildeten Zwischenstufen aufweist. Abbildung 2 zeigt das Vulkandiagramm verschiedener Metalloxide für die Sauerstoffentwicklungsreaktion.^[26,27]

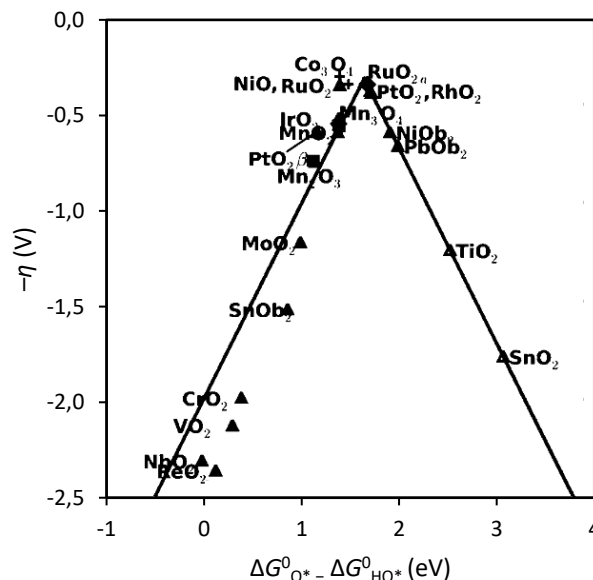


Abbildung 2. Vulkandiagramm für die Sauerstoffentwicklungsreaktion. Reproduziert mit Genehmigung.^[27] Copyright 2011, John Wiley and Sons.

Edelmetallkatalysatoren wie Materialien auf Iridium- und Rutheniumbasis (Ir/Ru) stehen am Maximum des Vulkandiagramms und wurden aufgrund ihrer hohen Aktivität ausgiebig als Benchmark für Wasserspaltungskatalysatoren untersucht. Ihre natürliche Knappheit, die hohen Kosten und ihre geringe Stabilität bei hohen anodischen Strömen limitieren jedoch ihre großtechnische Anwendung.^{[28],[29]} Cherevko und Mitarbeiter konnten in einer Studie zeigen, dass RuO₂ unter hohem anodischem Potenzial instabil ist und sich in der OER löst, während IrO₂ ein im Vergleich stabilerer Katalysator ist.^[30] Zur Aufklärung wurden die Zersetzungsmechanismen für RuO₂ und IrO₂ vorgeschlagen: RuO₂ wandelt sich während der OER in die wässrige Verbindung RuO₂(OH)₂ um und deprotoniert unter anodischen Bedingungen zu löslichem RuO₄, was dann zur Auslaugung und damit zu einer Verschlechterung des Katalysators führt.^[29,31] Ein ähnlicher Vorgang wurde auch für IrO₂ vorgeschlagen. Bei einem hohen anodischen Potenzial bildet sich IrO₃ in einer hohen Oxidationsstufe und wird im Elektrolyten gelöst. Aufgrund der hohen Aktivität von Ir/Ru-Katalysatoren wird dennoch an einer Verbesserung ihrer Stabilität geforscht. Eine Möglichkeit zur Steigerung der Stabilität von RuO₂ ist die Dotierung zum bimetallic Ru_xIr_{1-x}O₂.^[32,33] Hutchings und Mitarbeiter fanden heraus, dass ternäre Mischoxide aus RuO₂, IrO₂ und SnO₂ ein stabileres elektrokatalytisches Verhalten zeigen als die reinen Edelmetalloxide.^[34] Daraufhin testeten Marshall und Mitarbeiter Sb-dotiertes SnO₂ als Trägermaterial für IrO₂-RuO₂ und fanden heraus, dass trotz des reduzierten Edelmetallgehaltes eine ähnliche oder verbesserte Aktivität in der OER erzielt wurde. Als Grund dafür wurde eine mögliche Wechselwirkung zwischen den Edelmetalloxidclustern und dem Trägermaterial genannt.^[32] Des Weiteren haben Seitz und Mitarbeiter einen IrO_x/SrIrO₃-Katalysator für die OER in saurem Milieu hergestellt, der sich durch eine hohe Aktivität und Langlebigkeit ($\eta_{10} = 270\text{--}290\text{ mV}$ bei 10 mA cm^{-2} für 30h) auszeichnet. Die Autoren vermuten, dass die Aktivitäts- und Stabilitätssteigerung des bifunktionellen Katalysators im Vergleich zu reinem IrO_x und RuO_x durch oberflächennahe Sr-Fehlstellen entstehen, die durch Sr-Auslaugung von der Oberfläche von SrIrO₃ hervorgerufen werden.^[35] Ein weiterer Weg zur Verbesserung der elektrokatalytischen Stabilität ist die Synthese von Kern-Schale-Materialien (IrO₂@RuO₂). Dabei wurde festgestellt, dass diese Anpassung nicht nur das Überpotenzial senkt, sondern auch die Stabilität beeinflusst. Diese katalytischen Vorteile werden auf einen engen Kontakt zwischen den beiden Oxiden zurückgeführt, der die intrinsische Aktivität von RuO₂ mit der Stabilität von IrO₂ vereint.^[36]

Eine weitere, geeignete Katalysatorklasse für die OER sind Materialien auf Basis von Perowskit. Diese edelmetallfreie Katalysatorvariante hat im Falle des Oxids die generelle Strukturformel ABO₃, wobei A für ein Alkalimetall oder ein Lanthanoid und B für ein Übergangsmetall steht. In dieser Struktur bilden die größeren A-Ionen und die Sauerstoffionen zusammen eine kubisch dichteste Kugelpackung,

in der ein Viertel der oktaedrischen Lücken mit B besetzt ist. Perowskite weisen aufgrund ihrer hohen strukturellen und kompositionellen Flexibilität vielfältige Anwendungsmöglichkeiten auf. Verschiedene Forschungsgruppen haben sich bereits systematisch mit Perowskiten als OER-Elektrokatalysatoren beschäftigt. Zwischen 1977 und 1981 entwickelten Matsumoto und Mitarbeiter die Theorie der σ^* -Bandbildung. Die wesentliche Bedingung für eine hohe katalytische Aktivität der Sauerstoffentwicklung an Perowskiten ist, dass sich ein breites σ^* -Band bildet und dass das Übergangsmetallkation B in einer höheren Oxidationsstufe vorliegt. Diese Pionierarbeit ist der erste Nachweis, dass die Bindungswechselwirkung des Katalysators mit der OER-Aktivität korreliert.^[37,24] Bockris und Otagawa führten ebenfalls eine umfangreiche OER-Studie an insgesamt 18 Perowskiten mit verschiedenen substituierten 3d-Übergangsmetallen durch.^[38,39] Hier zeigte sich ein Trend für die OER-Aktivität in Abhängigkeit des substituierten Übergangsmetalls ($\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cr}$). Sie nahmen an, dass die Stärke der B-OH-Bindung in den Perowskit-Proben einen großen Einfluss auf ihre OER-Aktivität hat, wobei die B-OH-Bindungsstärke von den Elektronenpopulationen im σ^* -Band bestimmt wird. Darüber hinaus berichteten sie, dass sich die Tafelsteigungen der verschiedenen Systeme unter höheren Überpotenzialbedingungen ändern können (z. B. von 70 mV dec^{-1} auf 130 mV dec^{-1} für LaCoO_3), was darauf hindeutet, dass sich die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei unterschiedlichen angelegten Potenzialen ändern. Die Relevanz von Tafelsteigungen in mechanistischen Untersuchungen wird in Kapitel 2.3.4 noch ausführlich beschrieben.

Als weitere wichtige Katalysatorklasse sind Spinelle zu nennen.^[24] Diese haben die allgemeine Strukturformel von AB_2O_4 , wobei A und B Atome meist aus Elementen der Gruppe 2, der Gruppe 13 und der 3d-Übergangsmetalle bestehen. Die Struktur ist dabei komplexer als die der Perowskite. In der Struktur gibt es zwei kristallografische Stellen, darunter oktaedrische (Od) und tetraedrische (Td) Stellen, die zu zwei Arten von Spinell führen. Bei der einen Struktur handelt es sich um den normalen Spinell mit der Kationenanordnung $(\text{A}^{2+}_{\text{Td}})(\text{B}^{3+}_{\text{Od}})\text{O}_4$, wohingegen die zweite Struktur die inverse Spinellkonfiguration mit $(\text{A}^{2+}_{\text{Od}})(\text{B}^{3+}_{\text{Td}})(\text{B}^{3+}_{\text{Od}})\text{O}_4$ aufweist. Im Vergleich zu den Übergangsmetallen im Perowskit können die Übergangsmetalle in Spinellen tetraedrische und oktaedrische Koordinierungen aufweisen, was nach der Kristallfeldtheorie zu einer unterschiedlichen d-Band-Aufspaltung führt. Spinelle sind gute elektrische Leiter und weisen im alkalischen Milieu unter intensiver anodischer Spannung eine hohe Stabilität auf, was für die alkalische OER zunächst sehr vorteilhaft ist. Viele Spinelle, die für die OER entwickelt wurden, sind Fe- oder Co-basiert und mit weiteren Übergangsmetallen oder Alkalimetallen dotiert, wie beispielsweise Mn, Ni, Zn oder Li.^[40,41,24] N.K. Singh und R.N. Singh sowie Al-Hoshan und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die Einführung von Ni im Ferrosinell $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ einen Anstieg der elektrokatalytischen Performance zur Folge hatte.^[42] Li und

Mitarbeiter haben eine Studie an Ferrit AFe_2O_4 mit verschiedenen Übergangsmetallen durchgeführt und einen Trend in Bezug auf die elektrokatalytische OER-Aktivität bemerkt: $\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{MnFe}_2\text{O}_4$. Nachfolgend wurde in verschiedenen Studien nachgewiesen, dass bimetallische Spinelloxide im Vergleich zu monometallischen Spinelloxiden bessere OER-Aktivitäten aufweisen, was darauf schließen lässt, dass verschiedene Metallionen in Spinellmetalloxiden während der OER unterschiedliche Rollen einnehmen könnten.^[24] Wang und Mitarbeiter haben systematisch versucht, die individuelle Rolle von Co^{2+} - und Co^{3+} -Ionen in Co_3O_4 während der OER zu ermitteln, indem sie entweder Co^{2+} durch Zn^{2+} oder Co^{3+} durch Al^{3+} ersetzten und testeten. Ihre Ergebnisse zeigten deutlich, dass Co^{2+} und Co^{3+} unterschiedliche Einflüsse auf die Performance haben und dass Co^{2+} für eine hohe OER-Aktivität verantwortlich ist.^[41] Des Weiteren wurden verschiedene *in-situ*-Messungen an Spinellen durchgeführt und es wurde herausgefunden, dass aufgrund der anodischen Bedingungen eine strukturelle Veränderung der Spinelloberfläche hin zu Metalloxyhydroxiden stattfindet.^[43] Dieses Erkenntnis führte dazu, Oxidsysteme mit Schichtstruktur als Elektrokatalysatoren für die OER in Betracht zu ziehen. Geschichtete Oxide wie Metallhydroxide oder Metalloxyhydroxide zeichnen sich häufig durch gute elektrische Leitfähigkeit und hohe elektrokatalytische Aktivität aus und sind daher fester Bestandteil der heutigen Forschung an kostengünstigen und hochaktiven Materialien für die alkalische Sauerstoffentwicklungsreaktion.

2.2.2 Geschichtete Doppelhydroxide

Aus einer Vielzahl an geschichteten Metalloxidmaterialien werden zweidimensionale, geschichtete Doppelhydroxide (engl.: *Layered double hydroxides*, LDH) als einer der fortschrittlichsten Elektrokatalysatoren angesehen. Die Vorteile dieser Katalysatorklasse sind vielfältig: Sie besitzt ein großes Oberflächen- zu Masseverhältnis sowie eine einstellbare chemische Zusammensetzung mit unterschiedlichen Kationenverhältnissen. Zudem zeichnet sie sich durch eine hierarchische Porosität aus, die die Diffusion von Wassermolekülen und die Freisetzung gasförmiger Produkte erleichtert. Ihre Schichtstruktur lässt sich gezielt modifizieren (Interkalation, topologische Umwandlung und Einbau anderer funktioneller Materialien) und starke elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Schichten und Zwischenschichtanionen ermöglichen eine geordnete Anordnung der Zwischenschichtspezies, eine maßgeschneiderte Ausrichtung der aktiven Stellen und eine Erhöhung der strukturellen Stabilität. Da Hydrotalkit eines der repräsentativsten Minerale der Gruppe ist, wurden LDHs auch als „hydrotalkitartige Verbindungen“ bezeichnet. Die Struktur von Hydrotalkit ist mit der von Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, verwandt, wobei einige der Mg^{2+} -Kationen in der Schichtstruktur durch Al^{3+} ersetzt wurden. Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität sind zwischen den Schichten Carbonatanionen eingelagert. Die chemische Formel von Hydrotalkit lautet daher

$\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$. Die allgemeine Formel für andere Mitglieder der Familie, die auf einer Kombination von zwei- und dreiwertigen Metallkationen basieren, lautet $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2][\text{X}^{q-}_{x/q} \cdot n \text{ H}_2\text{O}]$, wobei der erste Term die Komposition der Schichtstruktur beschreibt und der zweite Term die Zwischenschichtzusammensetzung.^[44] Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau von geschichteten Doppelhydroxiden, in diesem Fall mit zwischengeschichteten Carbonatanionen und Wasser.

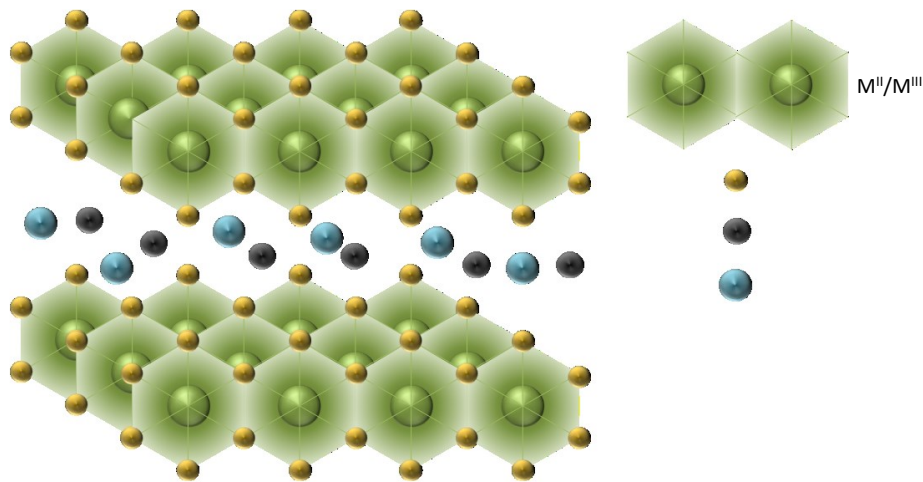


Abbildung 3. Schematische Darstellung von geschichtetem Doppelhydroxid mit zwischengeschichteten Carbonatanionen und Wasser.

Subbaraman und Mitarbeiter ermittelten die Trends bei der Aktivität verschiedener Arten von 3d-Übergangsmetall-(Oxy)hydroxiden, insbesondere Ni, Co, Fe und Mn, für HER und OER. Im Falle der OER wurde ein Aktivitätstrend in der Reihenfolge $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn}$ festgestellt, der mit der M-OH Bindungsstärke korreliert.^[45] Während verschiedene Katalysatoren auf LDH-Basis wie CoMn LDH, CoFe LDH, Fe/Al LDH und NiFe LDH gute Leistungen bei Energiespeicher- und Energieumwandlungsanwendungen gezeigt haben, sind NiFe LDH aufgrund ihrer ausgezeichneten intrinsischen Aktivität und hohen Stabilität besonders intensiv erforscht worden.^[46,47] NiFe LDH zeigen eine hohe Aktivität in der OER und in der HER, die in ihrer Performance nicht nur andere übergangsmetallbasierte Katalysatoren, sondern auch Edelmetallkatalysatoren übertreffen.^[48,49] Die symbiotische Wirkung von Nickelelektroden mit geringen Mengen Eisen wurde bereits früh bemerkt. 1901 entdeckten Edison und Junger den Vergiftungseffekt von Fe auf $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Elektroden während der Herstellung von nickelbasierten Batterien.^[47] Dabei wurde herausgefunden, dass die resultierende verringerte Kapazität und Lebensdauer der Batterie durch eine Verringerung des OER-Überpotenzials hervorgerufen wurde. Im Jahr 1987 studierte Corrigan erstmals die OER-Performance von Ni-Oxidelektroden mit Fe-Verunreinigungen. Durch die Dotierung von nur 0,01 % Fe konnten das OER-Überpotenzial und die Tafelsteigung bereits gesenkt werden, was eine hohe Sensitivität der OER-

Performance gegenüber Fe-Verunreinigungen zeigt. Mit einer Fe-Dotierung von >10 % konnte das Überpotenzial auf 200–250 mV bei 10 mA cm⁻² und die Tafelsteigung auf 20–25 mV dec⁻¹ gesenkt werden. Obwohl den Fe-haltigen Übergangsmetallkatalysatoren ein enormer Forschungsaufwand gewidmet wurde, ist die chemische Natur der tatsächlichen aktiven Stelle der Katalysatoren immer noch umstritten und es existieren unterschiedliche Erklärungsansätze.^[50] Für die katalytische Rolle von Fe existieren drei Möglichkeiten: (1) Ni-Zentren sind die aktiven Stellen und Fe unterstützt die Aktivierung dieser, (2) Ni und Fe wirken gemeinsam in der OER-Katalyse, (3) Fe ist die Aktivspezies und Ni dient als leitfähiges Trägermaterial. Einige Forschungsgruppen vertreten die Ansicht, dass das Fe-Ion in OER-Katalysatoren die wichtigste aktive Stelle der katalytischen Reaktion darstellt.^[51] Friebe und Mitarbeiter untersuchten NiFe-Oxid-Elektrokatalysatoren mittels operando XAS.^[52] Sie stellten fest, dass Fe weitgehend als Fe³⁺ verbleibt und die Länge der Fe-O-Bindung während der OER ähnlich der von NiOOH ist, die kürzer ist als die von FeOOH. In der gleichen Arbeit ergaben DFT-Berechnungen von Nørskov und Mitarbeitern, dass Fe³⁺-Kationen in γ -Ni_{1-x}Fe_xOOH ein viel niedrigeres Überpotenzial aufweisen als Ni³⁺-Kationen in γ -Ni_{1-x}Fe_xOOH oder γ -NiOOH, was darauf hindeutet, dass Fe die aktive Spezies für die Oxidation von Wasser ist. Hunter und Mitarbeiter führten spektroskopische *in-situ*-Messungen in nichtwässrigen Medien durch und kamen zu dem Entschluss, dass die aktive Fe-Spezies das Intermediat cis-Dioxo-Eisen(VI) ist.^[53] Andere Gruppen schlugen vor, dass die Ni²⁺/Ni⁴⁺-Stellen die aktiven Zentren sind, während Fe³⁺ nur dazu beitragen kann, den OER-Prozess zu beschleunigen, um die katalytische Aktivität zu verbessern. Li und Mitarbeiter sahen die Rolle von Fe³⁺ als Lewis-Säure, die die Bildung von Ni⁴⁺ vereinfacht, maßgeblich für die Performance.^[54] Die Anwesenheit von Fe auf Nickeloberflächen erleichtert das Bestehen von Ni⁴⁺ als Ni(IV)-Oxo-Komplex bei moderaten Überpotenzialen (250–350 mV), der der Schlüssel zur Bildung der O-O-Bindung und damit zur Durchführung der OER ist. Auch Görlin und Mitarbeiter untersuchten die Rolle von Fe³⁺ in NiFe-basierten Elektrokatalysatoren.^[55] Unter alkalischen OER-Bedingungen waren die Ni-Atome bei einem Fe-Gehalt von <4 at % im Oxidationszustand +4. Wurde der Fe-Gehalt allerdings erhöht (>4 at %), so wurden die Ni-Atome im Niedrigvalenzzustand +2 stabilisiert. Sie kamen zu dem Entschluss, dass die aktive Spezies Ni²⁺Fe³⁺OOH ist. Qiu und Mitarbeiter konnten durch *in-situ*-Ramanspektroskopie von NiFe LDH ebenso ein synergistisches Zusammenspiel zwischen Fe und Ni sowohl in der OER als auch in der HER feststellen. Sie beobachteten, dass die OH⁻-Spezies bei niedrigen Potenzialen an Fe-Stellen adsorbieren und FeOOH bilden, während OH⁻ bei höheren Potenzialen dazu neigen, an Ni²⁺-Zentren zu adsorbieren (also dorthin zu wandern). Dieses Verhalten erklärten sie dadurch, dass die Wechselwirkung von OH⁻ mit Fe³⁺ stärker ist als mit Ni²⁺, was mit dem Verhalten von Fe³⁺ als stärkere Lewis-Säure übereinstimmt. Bei höher angelegtem Potenzial könnte der elektronische Effekt von Fe³⁺

eine höhere Ni-Valenz induzieren, die sich eher mit OH^- verbindet, und damit die Wasserdissoziation im alkalischen Elektrolyten beschleunigen.^[56]

2.2.3 Designstrategien von NiFe LDH

Wie bereits erwähnt, stellen NiFe LDH eine Katalysatorklasse mit vielfältigen Optimierungsmöglichkeiten dar. Dazu können verschiedene Herstellungsmethoden herangezogen werden, wie die Hydrothermalsynthese, die Co-Fällung und die galvanische Abscheidung, die auf unterschiedliche Weise ein Katalysatordesign ermöglichen.^[47] Die hydrothermalen Verfahren, die zur Gewinnung der hierarchischen Strukturen von NiFe LDH eingesetzt werden, bieten Kontrolle über die Partikelgröße, die Kristallstruktur sowie die Wachstumsdynamik.^[57] So haben Zhong und Mitarbeiter die Hydrothermalsynthese verwendet, um verschiedene blumenartige NiFe LDH-Hohlmikrokugeln durch Variation von Fällungsreagenz und Reaktionszeit herzustellen. Diese Katalysatoren zeigten eine hohe OER-Aktivität (300–350 mV bei 10 mA cm^{-2}), große elektrochemisch aktive Oberflächen (engl.: *Electrochemically active surface area*, ECSA) sowie gute Stabilität. Zhang und Mitarbeiter nutzen die Hydrothermalsynthese, um Nickelschaum als Elektrodenmaterial in einer Ein-Schritt-Synthese direkt mit NiFe LDH zu beschichten.^[58] SEM-Untersuchungen zeigten, dass NiFe LDH-Nanoblätter vertikal und dicht auf der Nickelschaumoberfläche wachsen und eine gleichmäßige Beschichtung bilden. Eine solche räumliche 3D-Struktur bietet große Kontaktflächen sowie eine Superhydrophilie, die den Stofftransfer von aktiven Zwischenprodukten und Reaktionsprodukten des OER-Prozesses fördert.^[59,58] Im Falle der galvanischen Abscheidung liegen die Vorteile in der kostengünstigen und schnellen Vorgehensweise sowie einer engen Kontaktierung zwischen Katalysator und dem Elektrodenmaterial. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist die Möglichkeit, die Dicke der Katalysatorschicht durch Variation von Metallsalzkonzentration, pH-Wert, Temperatur, sowie der angelegten Stromstärke genau zu kontrollieren. Tang und Mitarbeiter stellten in ihrer Forschung hochaktive NiFe LDH Nanoblätter auf Nickelphosphid für die HER her und fanden heraus, dass Morphologie und Schichtdicke vor allem mithilfe der Abscheidungszeit eingestellt werden können.^[60] Die wichtigste und am meisten verwendete Herstellungsmethode von NiFe LDH ist die Co-Fällung, bei der Fe- und Ni-Metallsalze gemeinsam in ein Fällungsreagenz getropft und ausgefällt werden. Die Variation der Parameter pH-Wert und Temperatur sowie die Art des Fällungsreagens ermöglichen die Einstellung von Morphologie sowie die Auswahl des Zwischenschichtanions. Crepaldi und Mitarbeiter führten eine vergleichende Studie zwischen verschiedenen Formen der pH-Kontrolle durch.^[61] Während die Durchführung der Co-Fällung unter variablem pH-Wert leichter durchzuführen war, wurden durch die Einstellung eines konstanten pH-Wertes Katalysatoren mit höherer Kristallinität, kleinerer Partikelgröße und höherer spezifischer Oberfläche erhalten. Die Möglichkeit,

Zwischenschichtanionen durch die Auswahl des Fällungsreagens zu bestimmen, ist eine weitere interessante Optimierungsmöglichkeit und ermöglicht gleich zwei Dinge: Einerseits kann der Zwischenschichtabstand durch die Größe des Anions die elektrochemisch zugängliche Oberfläche von LDHs vergrößern und die Diffusion der Reaktanten und Produkte beschleunigen. Andererseits kann die Art des Zwischenschichtanions die intrinsische katalytische Aktivität der aktiven Stellen in LDHs beeinflussen.^[62] Hunter und Mitarbeiter synthetisierten durch gepulste Laserablation NiFe LDH-Nanoblätter mit unterschiedlichen Anionen und untersuchten ihre Rolle in der OER-Katalyse.^[63] Sie bemerkten eine Korrelation zwischen der OER-Aktivität und dem pK_s -Wert der konjugierten Säure des Anions mit sigmoidalem Verlauf. Demnach führten zwischengeschichtete Anionen mit hohem pK_s -Wert ihrer konjugierten Säure, wie beispielsweise PO_4^{3-} , zum geringsten Überpotenzial, während ein geringer pK_s -Wert, wie im Falle des Anions Cl^- zu einem hohen Überpotenzial führte. Luo und Mitarbeiter nutzen Co-Fällung, um verschiedene Phosphor-Oxoanionen in die LDH-Schichten einzubauen.^[64] Das so hergestellte $H_2PO_2^-$ -zwischengeschichtete NiFe LDH ($NiFe(H_2PO_2^-)$ LDH) zeichnete sich durch eine exzellente OER-Aktivität aus, mit deutlich erhöhten Stromdichten im Vergleich zum Carbonatpendant. Sie fanden durch Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM-) Analyse heraus, dass die Anionen starke Wechselwirkungen mit den kantenteilenden MO_6 -Schichten eingehen, die zu einer Modifizierung der elektronischen Oberflächenstruktur der katalytisch aktiven Nickelstellen führt. Zhou und Mitarbeiter untersuchten systematisch den Effekt von redoxaktiven Anionen, indem sie 16 Anionen mit unterschiedlichem Reduziervermögen zwischenschichteten.^[65] Sie konnten durch DFT-Berechnungen und XPS-Messungen zeigen, dass Anionen mit hohem Reduziervermögen ebenfalls die elektronische Oberflächenstruktur der Metallatome beeinflussen, und kamen damit zu ähnlichen Erkenntnissen, wie die Gruppe von Luo. Eine weitere interessante Tatsache ist, dass Schwefel, obwohl er allgemein als Katalysatorgift für viele heterogene Katalysatoren gilt, dennoch in NiFe LDH-Katalysatoren eingebaut werden kann.^[66] Es konnte in verschiedenen Forschungen bereits bewiesen werden, dass schwefeldotiertes NiFe LDH eine deutlich erhöhte Aktivität und einen erleichterten Ladungstransfer sowie längere Stabilität aufweist als reines NiFe LDH.^[67,68,69] Wan und Mitarbeiter konnten beispielsweise zeigen, dass das so erhaltene S^{2-} -dotierte NiFe LDH vorteilhaft für die Bereitstellung einer hohen Dichte aktiver Stellen und die Beschleunigung des Stofftransports ist. Der Katalysator zeigte eine überragende Aktivität für die OER mit einer sehr niedrigen Überspannung von 239 mV und 309 mV, um Stromdichten von 100 mA cm^{-2} und 500 mA cm^{-2} im alkalischen Medium zu liefern. Darüber hinaus zeigte ihr Katalysator auch eine ausgezeichnete Langzeitstabilität bei 500 mA cm^{-2} für 150 Stunden.^[68] Coronado und Mitarbeiter untersuchten den Einfluss des Zwischenschichtabstandes der Metallhydroxidschichten durch den Einbau von anionischen Tensiden unterschiedlicher Kettenlänge.^[70] Sie demonstrierten, dass der

Zwischenschichtabstand von NiFe LDH mit Hilfe der Anionenaustauschmethode von 8,0 bis 36,6 Å reichen kann, was die Modifikation durch Anionen unterschiedlichster Größe und Form ermöglicht. Die Ergebnisse zeigten zudem, dass die Vergrößerung der LDH-Zwischenschichten zu niedrigeren Tafelsteigungen, einer größeren elektrochemischen Oberfläche und einer Verringerung des Widerstands im Zusammenhang mit der Chemisorption von Sauerstoff führt. Darüber hinaus wurden ternäre NiFe LDH erfolgreich als Elektrokatalysatoren erforscht, die im Vergleich zu den traditionellen binären Gegenstücken vielversprechende Eigenschaften aufweisen. Diese Erkenntnisse bilden eine vielversprechende Grundlage für die weitere Konstruktion von hochentropischen (HE) Doppelschichthydroxiden, die den Weg für neuartige Elektrokatalysatoren für die OER ebnen könnten. Gu und Mitarbeiter stellten ein HE FeCrCoNiCu LDH mit einer Tafelsteigung von 63 mV dec⁻¹ vor, die deutlich niedriger ist als die Tafel-Steigung kommerzieller Ir/C-Katalysatoren mit 78 mV dec⁻¹.^[71] Darüber hinaus stellten Nguyen und Mitarbeiter ein HE LDH vor, das aus FeNiCoMnCr besteht und auf Ni-Schaum verankert ist, welches eine hohe Effizienz und Stabilität als Elektrokatalysator für die OER zeigt. Dieser Katalysator zeigte eine niedrige Überspannung von 218 mV (50 mA cm⁻²) und eine Tafelsteigung von 47 mV dec⁻¹ und übertraf damit binäre, ternäre und quaternäre Kandidaten sowie viele berichtete Elektrokatalysatoren.^[72]

2.3 Elektrochemische Methoden

2.3.1 Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie (engl.: *Cyclic voltammetry*, CV) ist die am häufigsten verwendete Technik zur Gewinnung qualitativer Informationen über elektrochemische Reaktionen.^[73] Mit der CV ist es möglich, schnell Informationen über die Thermodynamik von Redoxprozessen und die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen zu erhalten. Insbesondere bietet sie eine schnelle Lokalisierung von reversiblen und irreversiblen Redoxpotenzialen der aktiven Spezies und zeigt Abhängigkeiten auf, wie beispielsweise vom Elektrolyten. Für diese Technik wird eine Drei-Elektroden-Konfiguration verwendet, da sie die Bestimmung des Arbeitselektroden- (engl.: *Working electrode*, WE) Potenzials unabhängig von den an der Gegenelektrode (engl.: *Counter electrode*, CE) ablaufenden Prozessen ermöglicht. Bei der CV wird das Potenzial einer stationären Arbeitselektrode linear mit einer Abtastrate v abgefahren, wobei eine dreieckige Potenzialkurve verwendet wird, wie in Abbildung 4a dargestellt.

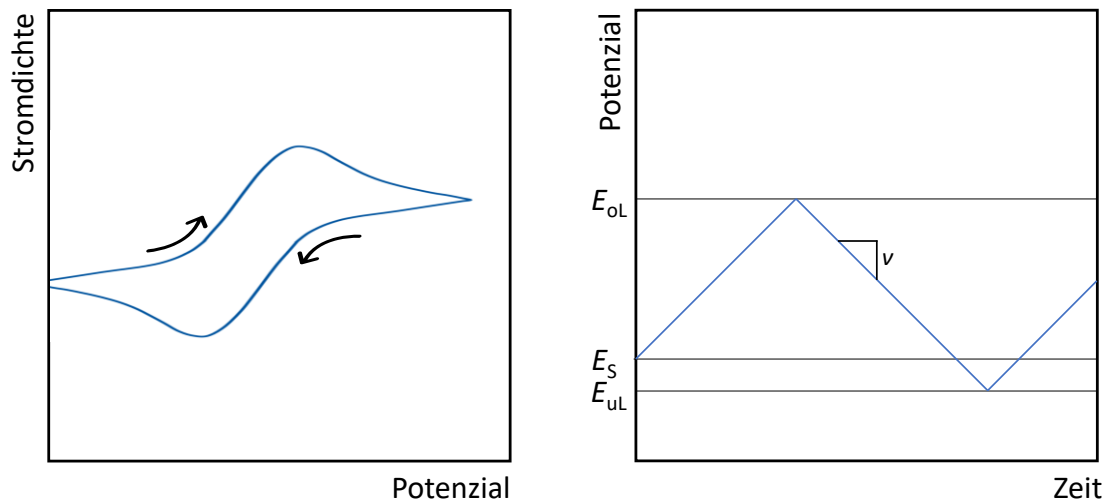


Abbildung 4. a) Charakteristischer Dreiecksverlauf des Potentials in Abhängigkeit der Zeit. b) Zyklovoltammogramm.

Dabei wird das Potential vom Startpotential E_S aus linear entweder zum oberen (E_{oL}) oder zum unteren Potentialscheitelpunkt (E_{uL}) gelenkt. Am jeweiligen Potentialscheitelpunkt wechselt die Abtastrichtung und das Potential wandert zum anderen Scheitelpunkt. Ein Zyklus ist abgeschlossen, wenn das Potential wieder nach E_S zurückgelaufen ist. Die Position von E_S ist wichtig und sollte in der Nähe des Leerlaufpotentials (engl.: *Open circuit potential*, OCP) liegen, um Reaktionen auf der Elektrodenoberfläche vor Beginn der CV-Messungen zu vermeiden. Während des Potentialdurchlaufs misst der Potentiostat den Ansprechstrom, was zu einem Strom-Potential-Zyklovoltammogramm führt (Abbildung 4b). In diesem Diagramm weist ein starker Anstieg des positiven (anodischen) Stroms auf Oxidationsprozesse hin, während ein starker Anstieg des negativen (kathodischen) Stroms einen Reduktionsprozess anzeigt. Das Diagramm gibt auch Aufschluss über die Reversibilität der Oxidations- und Reduktionsprozesse, wenn mehr als ein Zyklus durchgeführt wird.

2.3.2 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche

Die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) einer Elektrode ist ein wichtiger Parameter für die Charakterisierung von Katalysatoren, da die tatsächliche Oberfläche von rauen Elektroden meist um ein Vielfaches größer ist als ihre geometrische Fläche. Die Messung der ECSA gibt zudem Aufschluss über mögliche Veränderungen der aktiven Oberfläche, die durch elektrochemische Vorgänge auftreten können, und gibt somit Hinweise auf die Alterungsprozesse der Katalysatoroberfläche. Die ECSA kann für jedes System aus der Doppelschichtkapazität (engl.: *Double layer capacitance*, C_{dl}), die die ionische Umgebung einer geladenen Oberfläche beschreibt, geschätzt werden.^[74,75] Dabei verhält sich die Phasengrenze zwischen einem elektronischen Leiter, hier Elektrode, und einem flüssigen Ionenleiter, hier Elektrolyt, wie ein Plattenkondensator mit nanometerdünnem Dielektrikum, der sogenannten Helmholtz-Doppelschicht. Helmholtz nahm an, dass sich die gesamte überschüssige

Ladung in der Elektrode an der Oberfläche befindet, während auf der Seite der Lösung eine festgehaltene Schicht aus entgegengesetzt geladenen Ionen entsteht.^[74] Unter der Annahme eines Parallelplattenkondensators hängt die Doppelschichtkapazität C_{dl} mit der gespeicherten Ladungsdichte q und dem Spannungsabfall V zwischen der Masse und der Lösungsgrenze wie folgt zusammen (Gleichung 2.11).

$$C_{dl} = \frac{q}{V} \quad (2.11)$$

Eine Methode zur Bestimmung von C_{dl} ist die zyklische Voltammetrie (CV), bei der der kapazitive, auch als nicht-faradaysch bezeichnete Strom in Abhängigkeit der Abtastrate gemessen wird.^[76] Dafür wird aus einem CV ein Potenzialbereich abgelesen, in dem keine offensichtlichen faradayschen Prozesse auftreten. Im kapazitiven Strombereich wird davon ausgegangen, dass der gesamte gemessene Strom auf die Doppelschichtauf- bzw. entladung zurückzuführen ist, also kein Ladungstransfer stattfindet. Um dies zu gewährleisten, wird in der Regel ein Potenzialfenster von 0,1 V festgelegt, das auf den OCP zentriert ist. Der Ladestrom J wird dann aus CVs mit mehreren Abtastraten gemessen und ist gleich dem Produkt aus der Abtastrate v und C_{dl} wie folgt (Gleichung 2.12).

$$J = v \cdot C_{dl} \quad (2.12)$$

2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) stellt eine weitere komplexe Untersuchungsmethode für elektrochemische Systeme dar. Sie beruht darauf, dass ein elektrochemisches System, bestehend aus Elektroden und Elektrolyt, eine Kombination aus Kondensatoren, Widerständen und Induktoren ist. Wird an ein solches System eine Wechselspannung $U(t)$ geringer Amplitude und über einen weiten Frequenzbereich angelegt, so bewirkt der elektrische Widerstand Z , die Impedanz des Systems, eine Stromantwort $I(t)$ mit charakteristischer Phasenverschiebung. Abbildung 5 bildet die charakteristischen Stromantworten der verschiedenen Widerstandstypen ab.

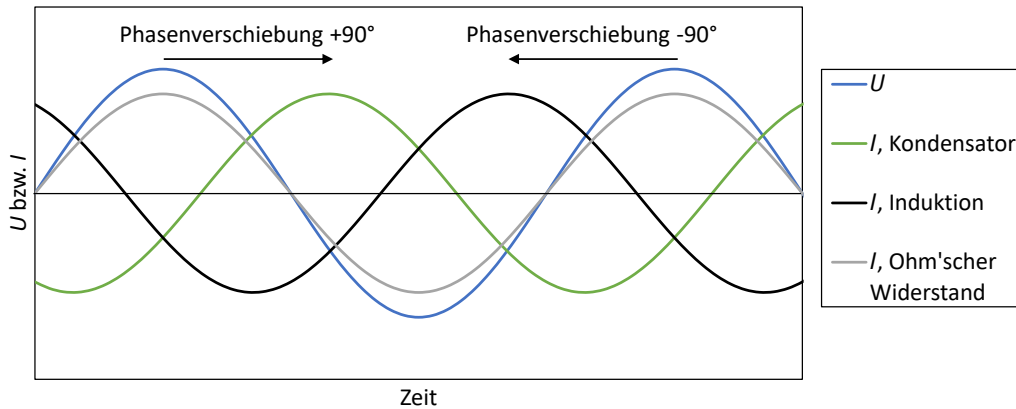


Abbildung 5. Übersicht der sinusförmigen Wechselspannung und der resultierenden Stromantworten in Abhängigkeit der Widerstandstypen.^[77]

Sind die Komponenten, aus denen sich die Gesamtimpedanz zusammensetzt, bekannt, so lassen sich die experimentellen Daten durch ein Ersatzschaltbild modellieren. Ein weitbekanntes Ersatzschaltbildmodell für einfache elektrochemische Systeme wurde von Randles aufgestellt (Abbildung 6).^[78]

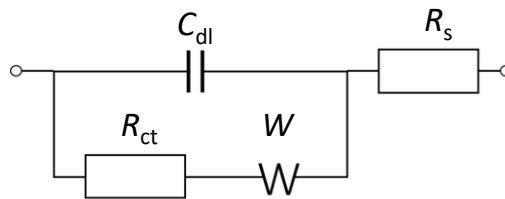


Abbildung 6. Randles Ersatzschaltbild.

Das Modell beinhaltet neben C_{dl} einen ohmschen Widerstand des Elektrolyten R_s , den ohmschen Ladungstransferwiderstand R_{ct} sowie ein Warburg-Impedanzmodul W . Letzteres beschreibt die Diffusion von Ionen aus der Massenlösung hin zur Elektrodenoberfläche. Wird nun ein Spannungssignal mit definierter Amplitude und Frequenz abgegeben, so wird die Stromantwort $I(t)$ mit ihrer Phasenverschiebung und Amplitude nach Gleichung 13 gemessen.

$$I(t) = \hat{I} \cos(\omega t + \varphi_I) \quad (2.13)$$

Hier steht $\hat{I}$ für die Stromamplitude, $\omega = 2 \pi f$ ist die Kreisfrequenz und φ_I ist der Phasenwinkel der Stromantwort. Die Impedanz Z wird dann nach dem ohmschen Gesetz berechnet, nach dem der Widerstand gleich dem Quotienten aus Spannung U und Stromstärke ist (Gleichung 2.14).

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\hat{U} \cos(\omega t)}{\hat{I} \cos(\omega t + \varphi)} \quad (2.14)$$

In realen Systemen setzt sich die Impedanz Z aus der Summe der ohmschen Widerstände Z' und der Summe der frequenzabhängigen Widerstände Z'' zusammen. Wenn Z in komplexen Zahlen dargestellt wird, ist Z' der Realteil und Z'' der Imaginärteil. Der Absolutwert von Z kann nach der folgenden Gleichung (Gleichung 2.15) berechnet werden.

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (iZ'')^2} \quad (2.15)$$

Bei der Messung der Impedanz werden die resultierenden Werte in verschiedenen Diagrammen dargestellt. Eine Darstellung ist der Nyquist-Auftragung, in dem die Abhängigkeit der Imaginärzahl von der Realzahl aufgetragen wird. Dabei ist jeder Wert die vektorielle Darstellung von $|Z|$, bestehend aus dem Imaginärteil, dem Realteil und dem Phasenwinkel φ (Abbildung 7).

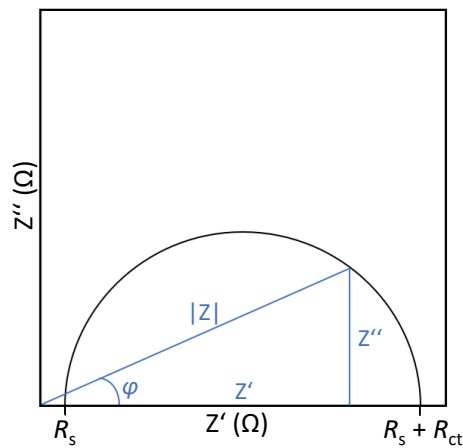


Abbildung 7. Nyquist-Auftragung als Resultat der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

Der erste Schnittpunkt mit der reellen Achse ($Z'' = 0$) beschreibt den Widerstand der Elektrolytlösung R_s zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode. Der Durchmesser des Nyquist-Halbkreises gibt Auskunft über den Ladungstransferwiderstand R_{ct} .

Sofern in dieser Arbeit von iR -Korrektur gesprochen wird, so wurde das Potenzial E in folgender Weise zu 100 % korrigiert (Gleichung 2.16).

$$E_{\text{Korr.}} = E - i \cdot R_s \quad (2.16)$$

2.3.4 Mechanistische Untersuchungen der OER

Neben dem Vergleich von Aktivität und Stabilität sind auch die Betrachtung des Mechanismus und das Wissen um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (engl.: *Rate-determining step*, RDS) von

fundamentaler Bedeutung, um ein noch tieferes Verständnis von Struktur-Aktivitätsbeziehungen zu entwickeln. Im Jahr 1986 fassten Masumoto und Mitarbeiter verschiedene mögliche anodische OER Mechanismen in alkalischem Elektrolyten auf Grundlage der Arbeiten von Scarr und Mitarbeitern, Yaeger und Mitarbeitern sowie Bockris und Mitarbeitern zusammen.^[79] Die Mechanismen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. Mögliche Mechanismen für die alkalische Sauerstoffentwicklungsreaktion.

Elektrochemischer Oxidweg ^[80]	Oxidweg ^[80]	Krasil'shchikovscher Weg ^[81]
$\text{OH}^- + \text{M} \rightarrow \text{MOH} + \text{e}^-$	$\text{M} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MOH} + \text{e}^-$	$\text{M} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MOH} + \text{e}^-$
$\text{MOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$2 \text{MOH} \rightarrow \text{MO} + \text{M} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{MOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MO}^- + \text{H}_2\text{O}$
$2 \text{MO} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{M}$	$2 \text{MO} \rightarrow 2 \text{M} + \text{O}_2$	$\text{MO}^- \rightarrow \text{MO} + \text{e}^-$
		$2 \text{MO} \rightarrow 2 \text{M} + \text{O}_2$
Yaeger's Weg ^[79]	Bockris' Weg ^[38]	
$\text{M} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MOH} + \text{e}^-$	$\text{M} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MOH} + \text{e}^-$	
$\text{M}^2\text{OH} \rightarrow \text{M}^{2+1}\text{OH} + \text{e}^-$	$\text{MOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MH}_2\text{O}_2 + \text{e}^-$	
$2 \text{M}^{2+1}\text{OH} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\text{MH}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{MHO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	
	$\text{MH}_2\text{O}_2 + \text{MHO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	

Welcher Mechanismus für das betrachtete System geeignet ist und welche Mechanismen ausgeschlossen werden können, kann unter anderem mithilfe der Tafelsteigung herausgefunden werden. Diese ist eine von Julius Tafel empirisch gefundene Beziehung zwischen dem Überpotenzial und der Stromdichte, die maßgeblich die Bestimmung der Elektrodenkinetik unterstützt.^[82,83] Sie stellt eine Annäherung an die Butler-Volmer-Gleichung bei ausreichend großen Überpotenzialen dar. Nach der einfachsten Definition ist es die Höhe des Potentials, das erforderlich ist, um den Strom um den Faktor 10 zu erhöhen und wird daher in mV dec^{-1} angegeben. Ein niedriger Wert für die Tafelsteigung ist daher ein Hinweis auf einen aktiven Katalysator, da ein geringerer Potenzialanstieg erforderlich ist, um eine höhere Stromdichte zu erreichen. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich aus dem Wert der Tafelsteigung kinetische Informationen, wie der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, ableiten.^[84] Die Tafelgleichung lautet wie folgt.

$$\eta = a + b \log(j) \quad (2.17)$$

Durch Auftragung von η gegen den Logarithmus der Stromdichte j erhält man die Tafelsteigung b . Die Tafelsteigung allein reicht im Falle der OER aber nicht aus, um den korrekten Mechanismus zu identifizieren. Der Übertragungskoeffizient α ist eine Größe, die von Butler, Volmer und Erdey-Gruz in die Elektrochemie eingeführt wurde und die häufig bei der kinetischen Untersuchung von Elektrodenprozessen hinzugezogen wird (Gleichung 2.18).^[85,86] Er ist definiert als der Anteil der elektrostatischen potenziellen Energie, der die Reduktionsrate bei einer Elektrodenreaktion beeinflusst, während der verbleibende Anteil $(1 - \alpha)$ die entsprechende Oxidationsrate beeinflusst.

$$\alpha = \frac{1}{b} \left(\frac{2.303 RT}{F} \right) = \frac{n_f}{u} + n_r \beta \quad (2.18)$$

Der erste Teil der Gleichung verdeutlicht noch einmal die Beziehung zwischen der Tafelsteigung und der elektrokatalytischen Leistung: Da α umgekehrt proportional zur Steigung ist, korreliert eine kleine Steigung mit einer hohen Aktivität und umgekehrt. Der zweite Teil der Gleichung ermöglicht einen besseren Einblick in die Mechanik. Dabei bezieht sich n_f auf die Anzahl der von der Elektrode vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ausgetauschten Elektronen, u ist die Anzahl der Vorkommnisse des RDS im angenommenen Mechanismus, n_r ist die Anzahl der am RDS beteiligten Elektronen und β stellt einen Symmetriefaktor dar.^[87,85] Über die physikalische Bedeutung von β herrscht zwar keine allgemeine Einigkeit, es ist jedoch bekannt, dass sein Wert bei der Beschreibung einer symmetrischen potenziellen Energiebarriere nahe bei 0,5 liegt. Butler vertrat die Auffassung, dass β den Anteil des Potenzialdistanzprofils über der elektrischen Doppelschicht (unter Ausschluss der diffusen Schicht) darstellt, der die Elektronentransferrate erhöht, indem er den Reaktanten auf die Potenzial-Energie-Barriere bringt, wo sich der Übergangszustandskomplex befindet. Wenn die potenzielle Energiebarriere symmetrisch ist und sich symmetrisch innerhalb der elektrischen Doppelschicht befindet, dann ist β gleich 0,5.^[86,87] Abweichungen von β vom Wert 0,5 sind beispielsweise dann zu erwarten, wenn der Reaktant ein Elektron mit dem Metall austauscht, während er sich im adsorbierten Zustand befindet. In diesem Fall kann β mithilfe der elektrochemischen Reaktionsordnung $m_{x,v}$ der OH^- -Ionen bestimmt werden. Die Reaktionsordnung steht in engem Zusammenhang mit den isothermen Adsorptionsbedingungen der Reaktanten und Zwischenprodukte an der Elektrodengrenzfläche und kann daher weitere Einblicke in mechanistische Aspekte bieten.^[88]

$$m_{x,v} = \left(\frac{\partial \log i}{\partial \log a_x} \right)_v \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet a_x die Aktivität der betrachteten Spezies X und V ist das Potenzial.^[88] Die Vorgehensweise einer mechanistischen Studie der OER am Beispiel des Katalysators NiFe LDH mithilfe der oben genannten Gleichungen wird in dieser Arbeit eingehend aufgezeigt.

3 Ergebnisse und Diskussion

NiFe-geschichtete Doppelhydroxide (LDHs) bestehen aus ionischen, lamellaren Verbindungen mit einer charakteristischen Schichtstruktur, bei der die positiv geladenen Metallhydroxidschichten durch Anionen im Zwischenschichtraum ausgeglichen werden. LDHs zeichnen sich in der OER-Elektrokatalyse durch eine hohe Aktivität und Stabilität aus und bieten aufgrund ihrer strukturellen Variabilität vielfältige Optimierungsmöglichkeiten. In den folgenden Kapiteln werden verschiedene

Ansätze zur Optimierung von NiFe-basierten LDHs für die alkalische OER dargestellt und untersucht. Dazu werden verschiedene Syntheseansätze genutzt, um die Materialien auf Morphologie, Metallzusammensetzung und zwischengeschichtetem Anion eingehend zu analysieren. Das erste Kapitel beschäftigt sich vorbereitend mit der Identifizierung geeigneter Syntheseparameter, wie der Metallzusammensetzung, dem Synthese-pH-Wert und der Temperaturbeständigkeit des Materials. Um das Katalysatorportfolio zu erweitern, wurden im zweiten Kapitel sukzessiv weitere 3d-Übergangsmetalle in NiFe LDH eingebaut und deren Einfluss auf die OER untersucht. Die nachfolgenden drei Kapitel beschäftigen sich mit dem Einbau von verschiedenen Anionenklassen in die NiFe LDH-Zwischenschichten. Im Falle der anionenausgetauschten Materialien wurden exemplarisch kinetische Studien durchgeführt, um den zugrundeliegenden OER-Mechanismus zu identifizieren und geschwindigkeitsbestimmende Schritte ausfindig zu machen. Kapitel sechs beschäftigt sich mit der alternativen Syntheseroute der Co-Fällung in inverser Mikroemulsion, um nanoskalige NiFe LDH mit enger Größenverteilung herzustellen und zu untersuchen. Diese Arbeit bietet einen breiten und dennoch tiefgehenden Einblick in die vielfältigen Optimierungsmöglichkeiten von NiFe-basierten LDHs für eine effiziente OER-Katalyse.

3.1 Vorversuche

NiFe LDH als Katalysatoren für die alkalische OER stellen eine vielversprechende, hochaktive und langlebige Katalysatoralternative zu edelmetallbasierten Katalysatoren dar. LDH-Materialien können, wie bereits erwähnt, mit verschiedenen Herstellungsverfahren und Syntheseparametern synthetisiert werden. Um vorbereitend die für diese Forschung geeigneten Syntheseparameter ausfindig zu machen und ein Referenzsystem zu etablieren, wurde zunächst ein Aktivitätsvergleich von NiFe LDH mit verschiedenen Metallverhältnissen durchgeführt und die aktivste Metallzusammensetzung identifiziert. Als Herstellungsverfahren wurde eine Co-Fällung nach den Arbeiten von Luo und

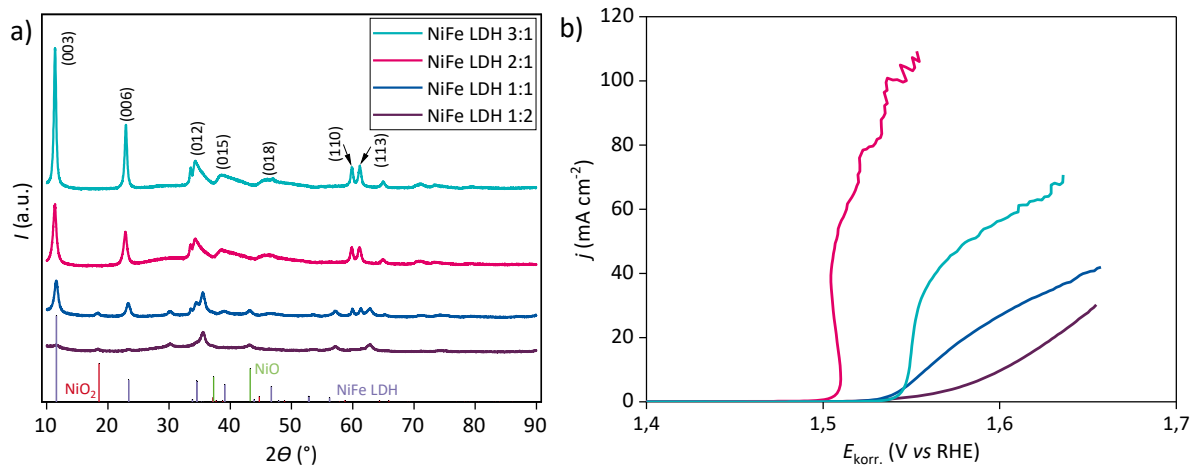


Abbildung 8. a) XRDs von NiFe LDH mit einem Ni:Fe-Verhältnis von 1:2 (violett), 1:1 (blau), 2:1 (pink) und 3:1 (türkis). Die Referenzlinien für NiFe LDH (schwarz, ICSD #107625)^[89], NiO (hellgrün, ICSD #9866)^[90] und NiO₂ (rot, ICSD #78698)^[91] sind ebenso dargestellt (ICSD Release 2025.1). b) Polarisationkurven gegen die RHE-Potenzialskala für die OER. Die Daten wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s⁻¹ unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einer GC-RDE als Arbeitselektrode, Glaskohlenstoff als Gegenelektrode und Ag/AgCl als Referenzelektrode in 1 M KOH als Elektrolyt ohne Rühren erfasst. Alle Kurven sind *iR*-korrigiert

Mitarbeitern verwendet und das Ni:Fe Metallverhältnis wie folgt variiert: 1:2, 1:1, 2:1 und 3:1.^[64]

Abbildung 8 zeigt die Beugungsbilder (a) und die Polarisationskurven (b) der vier Kandidaten.

Alle Beugungsbilder zeigen die charakteristischen Reflexe, die anhand der schwarzen Referenzlinien für NiFe LDH (ICSD #107625, bis 60°) sowie der Millerindizes^[92] gekennzeichnet sind. Während die Katalysatoren mit den Verhältnissen 1:2 und 1:1 insgesamt kleinere Reflexe zeigen sowie zusätzlich schwache Reflexe durch Verunreinigungen mit NiO₂ und NiO, sind die Katalysatoren mit höherem Nickelanteil (2:1 und 3:1) phasenrein und deutlich kristalliner. **Abbildung 8Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** b zeigt die dazugehörigen Polarisationskurven aller Kandidaten in der alkalischen OER. Hier zeigt sich, dass die Katalysatoren mit steigendem Nickelanteil eine steigende Aktivität zeigen, bei einem Verhältnis von 3:1 aber wieder deutlich schlechter performen. Diese Beobachtung passt mit der Literatur überein, dass Fe einen positiven Einfluss auf die Katalysatoraktivität hat, Nickel aber trotzdem die dominante Rolle in der OER spielt.^[54,55,93,56] Die Rolle von Eisen wurde bereits in Kapitel 2.2.2 eingehend diskutiert. NiFe LDH mit den Verhältnissen 2:1 und 3:1 zeigen eine leichte Überkorrektur durch *iR*-Kompensation, wodurch die Kurve kippt. Die Überkorrektur kommt durch hohe *R_s*-Werte zustande, die bei Messungen mittels RDE häufig zu beobachten waren. Hohe Elektrolytwiderstände können zum einen mit dem vergleichsweise großen Abstand zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode erklärt werden. Zusätzlich können Blasen, die während der Messung an der Arbeitselektrode entstehen, die Stromverteilung stören und damit den Widerstand erhöhen. Da jedoch alle Polarisationskurven in dieser Arbeit zu 100 % *iR*-korrigiert wurden, wurde dies auch hier beibehalten. Der Katalysator mit einem Ni:Fe-Verhältnis von 2:1 zeigt die höchste Performance in der OER und konnte gleichzeitig phasenrein hergestellt werden, daher

wird dieses Verhältnis, wenn nicht anders erwähnt, für weitere Untersuchungen verwendet. Neben der Bestimmung des optimalen Metallverhältnisses wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) von NiFe LDH (2:1) durchgeführt, um die Grenze der thermischen Stabilität der LDH-Struktur zu ermitteln. Abbildung 9 zeigt die TGA mit Wärmestrom und Massenverlust in Abhängigkeit der

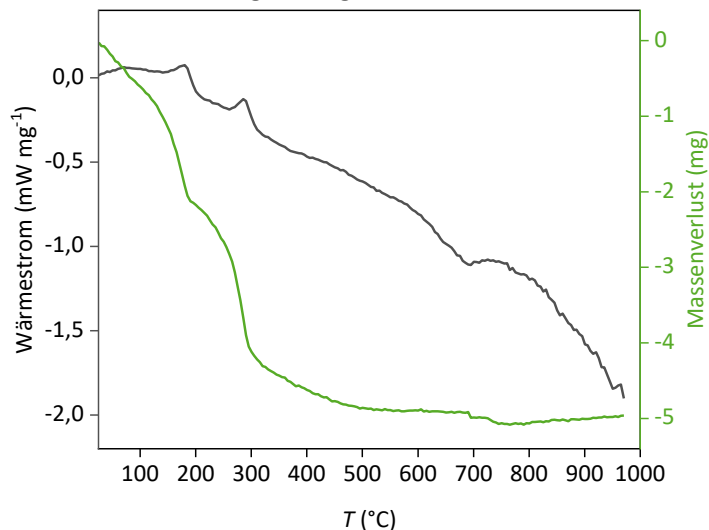


Abbildung 9. Thermogravimetrische Analyse von NiFe LDH mit einer Heizrate von $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Temperatur.

Der TGA-Kurvenverlauf zeigt einen zweistufigen Massenverlust, einen beginnend bei $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einen beginnend bei ca. $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zu einer Temperatur von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der erste Schritt zeigt das Entfernen von Oberflächen- und interkalierten Wassermolekülen, der zweite Gewichtsverlust gehört zur Zersetzung und Eliminierung von zwischengeschichtetem CO_3^{2-} sowie zur Dehydroxylierung der Metallhydroxidschichten zu Metalloxid.^[94] Die LDH-Struktur weist also eine thermische Stabilität bis etwa $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf, ab der eine Zersetzung einsetzt. Um zu untersuchen, wie sich das Entfernen von zwischengeschichtetem Wasser auf die Katalysatoreigenschaften auswirkt, wurde ein LDH-Kandidat vergleichend einmal bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einmal bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Beide wurden in Abbildung 10 materialanalytisch und in elektrochemisch untersucht.

Die Kandidaten zeigen die charakteristischen Reflexe einer LDH-Struktur, die Behandlung mit beiden Temperaturen hat also wie zu erwarten nicht zu einer Degradierung der LDH-Struktur geführt. Der (003)-Reflex ist durch die thermische Behandlung bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu größeren 2θ -Werten verschoben. Diese Verschiebung korreliert mit einem verringerten Basalabstand, der mithilfe der Bragg Gleichung berechnet wurde (Gleichung 5.2): Während nach der Trocknung bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Basalabstand von $7,8\text{ \AA}$ zu beobachten ist, sinkt dieser Abstand auf $6,8\text{ \AA}$ nach der Behandlung bei $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Verringerung des Basalabstandes lässt sich mit der Entfernung von Wasser in den Zwischenschichten erklären. Zudem verringert sich die Kristallinität des Materials deutlich nach der Behandlung bei höherer

Temperatur, was an der Vergrößerung der Halbwertsbreite erkennbar ist. Die thermische Behandlung kann zu einer Änderung der Gitterparameter von NiFe LDH führen, da sich das Volumen der Kristalle durch die Entfernung von Wasser verändert.^[95] Dies könnte neben der Zunahme der Reflexbreite zu der beobachteten Verschiebung der Reflexe im XRD führen. Insbesondere die größere Halbwertsbreite der Reflexe lässt auf eine Verringerung der Kristallgröße oder die Entstehung von Stapelfehlern schließen.

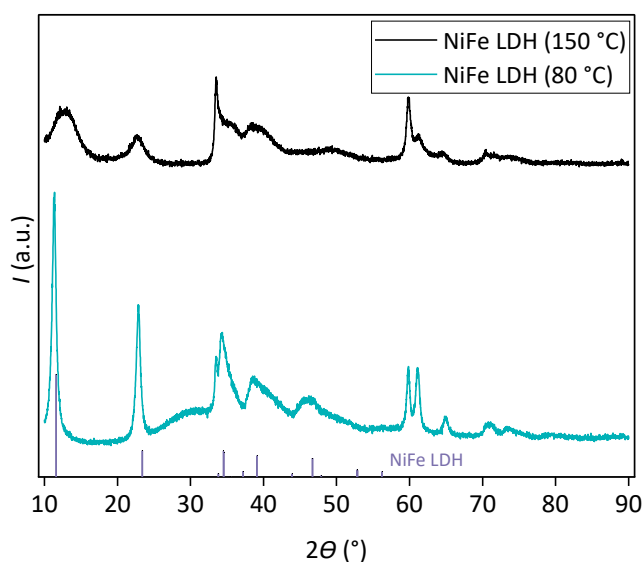


Abbildung 10. XRD von $\text{NiFe}(\text{CO}_3^{2-})$ LDH getrocknet bei 80 °C (hellblau) und bei 150 °C (schwarz). Die Referenzlinien für $\text{NiFe}(\text{CO}_3^{2-})$ LDH (lila, ICSD #107625, bis 60°) sind ebenso dargestellt.

Abbildung 11a zeigt die elektrochemischen Aktivitätsmessungen von NiFe LDH, die entweder bei 80 °C oder 150 °C behandelt wurden sowie deren elektrochemisch aktive Oberfläche. Der Katalysator, der mit 150 °C behandelt wurde, zeigt eine deutliche Aktivitätssteigerung im Vergleich zur Behandlung mit 80 °C, was mit der allgemeinen Beobachtung zusammenpasst, dass Katalysatoren mit geringerer Kristallinität meist besser performen. Dies spiegelt sich auch in der Größe der Doppelschichtkapazität wider, die durch die thermische Behandlung und die daraus resultierenden kleineren Kristallite und Stapelfehler mehr als doppelt so groß ist (vgl. Abbildung 11b).

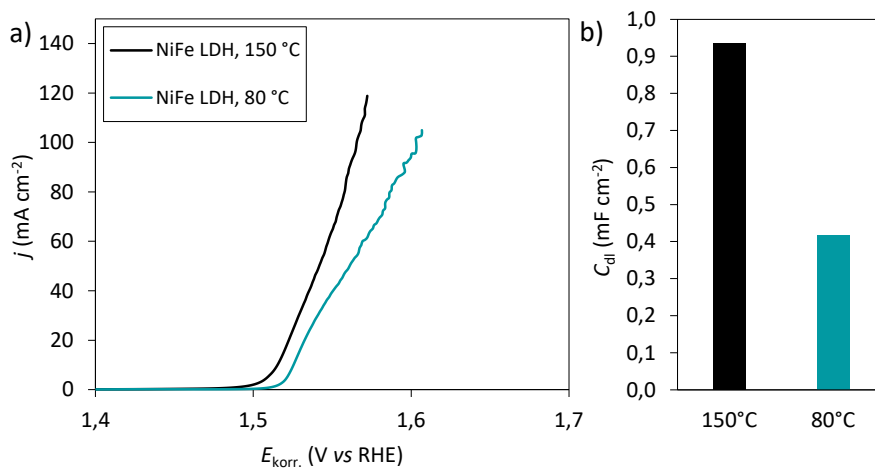


Abbildung 11. a) Polarisationskurven von NiFe LDH, getrocknet bei 80 °C (türkis) oder thermisch behandelt bei 150 °C (schwarz) gegen die RHE-Potenzialskala für die OER. Die Daten wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s⁻¹ unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Nickelblech als Arbeitselektrode, Glaskohlenstoff als Gegenelektrode und Hg/HgO als Referenzelektrode in 1 M KOH als Elektrolyt ohne Rühren erfasst. Alle Kurven sind iR -korrigiert. b) C_{dl} stellvertretend für die elektrochemisch aktive Oberfläche.

3.2 Variation der Metallspezies

In letzter Zeit hat sich eine neue Klasse von Werkstoffen etabliert, die aus mindestens fünf homogen verteilten Metallelementen bestehen, den sogenannten Hochentropie-Materialien (HEM), die theoretisch und experimentell großes Interesse erzeugen. HEM zeigen ihre vielversprechenden Eigenschaften, indem sie eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Regulierung der elektronischen Struktur und der elektrischen Eigenschaften für eine optimierte katalytische Leistung bieten. Auf der Basis werden in dieser Forschung NiFe LDH durch den Einbau zusätzlicher Übergangsmetalle wie Cr, Co und Mn mittels Hydrothermalsynthese entsprechend modifiziert. Die Herstellung dieser NiFe-basierten Materialien erfolgt nach den Vorarbeiten von Qiu und Mitarbeitern und Nguyen und Mitarbeitern.^[56,72] Die synthetisierten Katalysatoren werden im Hinblick auf Struktur und Zusammensetzung durch XRD und ICP-OES charakterisiert. Außerdem werden die elektrochemischen Eigenschaften durch CV- und EIS-Messungen und die daraus resultierenden Tafel-Auftragungen, Nyquist-Auftragungen und ECSA untersucht und ausgewertet. Dieses Kapitel zielt darauf ab, das Verständnis der synergistischen Effekte dieser Übergangsmetalle zu vertiefen und die Entwicklung von LDH auf NiFe-Basis als vielversprechende Elektrokatalysatoren für die OER voranzutreiben, indem weitere Übergangsmetalle zur Verbesserung ihrer Leistung eingebaut werden. Die detaillierte Herstellung aller Kandidaten dieses Kapitels ist in Kapitel 5.3.2 beschrieben.

3.2.1 Vorversuch

Während Nguyen und Mitarbeiter^[72] in ihrer Studie zur Herstellung von HEM LDH das in der Hydrothermalsynthese strukturgebende Reagenz NH_4F verwendeten, wurde in dieser Arbeit aufgrund der daraus resultierenden Bildung von toxischem Wasserstofffluorid während der durchgeführten Reaktionen bewusst auf dessen Einsatz verzichtet. Alternativ berichteten Long und Mitarbeiter über eine erfolgreiche NiFe LDH-Synthese unter Verwendung von Trinatriumcitrat (TSC) als strukturgebendes Substrat.^[96] He und Mitarbeitende stellten zudem fest, dass TSC aufgrund seines Ätz-Effekts die Oberfläche der LDH-Schichten zur Bildung zahlreicher Poren anregen kann. Darüber hinaus hoben sie hervor, dass sich die Größe der Nanopartikel durch TSC gezielt anpassen lässt.^[97] Zhou und Mitarbeiter konnten unterstützend zeigen, dass in Abwesenheit von TSC Metallkationen und Harnstoff alternativ hydrolysieren und polykondensieren können, während TSC wahrscheinlich die Fähigkeit hat, ein Citrat-Metallkomplex-Anion zu bilden, das die Polymerisation des Metallkations mit Harnstoff verhindern kann.^[98] Auf dieser Grundlage soll der Einfluss von TSC als mögliche Alternative zu NH_4F untersucht werden. Es wurden dazu drei Proben auf der Grundlage der Synthese von Nguyen und Mitarbeitern hergestellt, jeweils mit unterschiedlichem TSC-Gehalt. Die aus elektrochemischen Messungen gewonnenen Polarisationskurven sind in Abbildung 12 dargestellt.

Alle drei Proben zeigen ein annähernd ähnliches Verhalten mit zunehmendem Potenzial. Dabei zeigt die Probe, die kein TSC enthält, eine etwas geringere Überspannung im Vergleich zu den anderen Proben mit TSC. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass TSC keinen signifikanten Einfluss auf dieses System hat oder dass seine Verwendung die Leistung von NiFe LDH nur minimal beeinträchtigt. Die Metallverhältnisse der NiFe LDH-Kandidaten wurden anhand von ICP-OES-Messergebnissen berechnet (Tabelle 2).

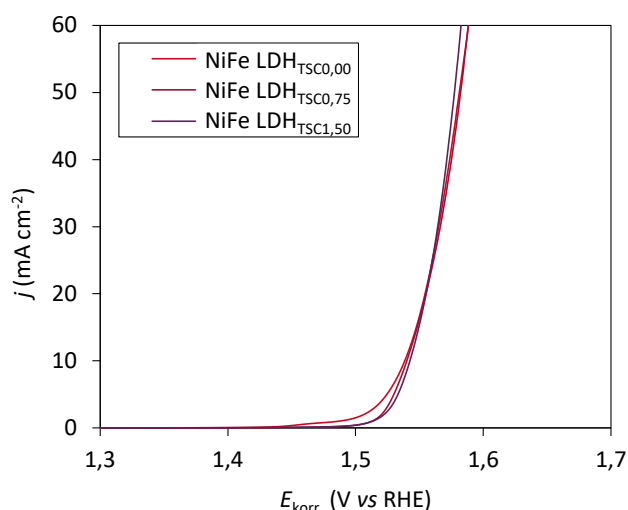


Abbildung 12. OER-Polarisationskurven für drei NiFe LDH-Proben, wobei die Metalle in äquimolaren Verhältnissen eingewogen wurden. Die Konzentration von TSC während der Katalysatorherstellung wurde bei allen Proben wie folgt variiert: 0,00 mmol (hellrot), 0,75 mmol (rot) und 1,50 mmol (dunkelrot). Alle Messungen wurden in einer Drei-Elektroden-Konfiguration durchgeführt, wobei die Stromdichten gegen die RHE-Potenzialskala in 1 M KOH aufgezeichnet wurden. Alle Kurven sind iR -korrigiert.

Tabelle 2. ICP-OES Messergebnisse der Ni- und Fe-Gehalte der jeweiligen Proben in Abhängigkeit der verwendeten TSC-Konzentration.

Probe	c (TSC) (mmol)	Fe-Gehalt (mg g ⁻¹)	Ni-Gehalt (mg g ⁻¹)	Fe:Ni-Verhältnis (-)
NiFe LDH _{TSC0,00}	0,00	249,9	184,8	1,35
NiFe LDH _{TSC0,75}	0,75	207,4	157,5	1,32
NiFe LDH _{TSC1,50}	1,50	198,5	147,9	1,34

Es wurde festgestellt, dass die Metalle in den einzelnen Proben trotz äquimolarer Einwaage nicht in äquimolaren Verhältnissen vorhanden sind. Da das Waschwasser bei der Aufreinigung des Katalysators in den Versuchen mit höheren TSC-Konzentrationen stark türkis gefärbt war und mit abnehmender Konzentration an Intensität verlor, kann darauf geschlossen werden, dass die Hydrothermalsynthese nicht vollständig durchgeführt wurde und nicht umgesetzte Metallionen in Lösung verblieben. Diese Verfärbung kann also auf das Vorhandensein von restlichen Ni²⁺-Ionen in der Lösung zurückgeführt werden, die eine türkisfarbene Färbung aufweisen. Daher wurde in allen

folgenden Experimenten eine andere Synthesevorschrift von Qiu und Mitarbeitern verwendet, die geringere Eduktkonzentrationen und ein höheres Harnstoff-zu-Metallnitratverhältnis sowie keine Verwendung von TSC vorsieht.^[93]

3.2.2 Elektrochemische und materialanalytische Charakterisierung

Wie bereits erwähnt, kann die katalytische Aktivität von NiFe LDH durch den Einbau verschiedener Übergangsmetalle erheblich verbessert werden. Daher werden die Leistungen von binären, ternären, quaternären und HE-LDH, die aus verschiedenen Übergangsmetallen (Ni, Fe, Cr, Co und Mn) bestehen, untersucht und verglichen. Ziel ist es, die aktivste Metallzusammensetzung für die OER zu ermitteln. Um dies zu erreichen, wurden die Synthesebedingungen für alle Katalysatoren konstant gehalten, wobei die Metallzusammensetzung variiert wurde. Die Metallnitrate wurden in äquimolaren Verhältnissen verwendet, wie in Kapitel 5.3.2 erläutert. Die Polarisationskurven aus elektrochemischen Messungen sowie die daraus abgeleiteten Überpotenziale sind in Abbildung 13 dargestellt.

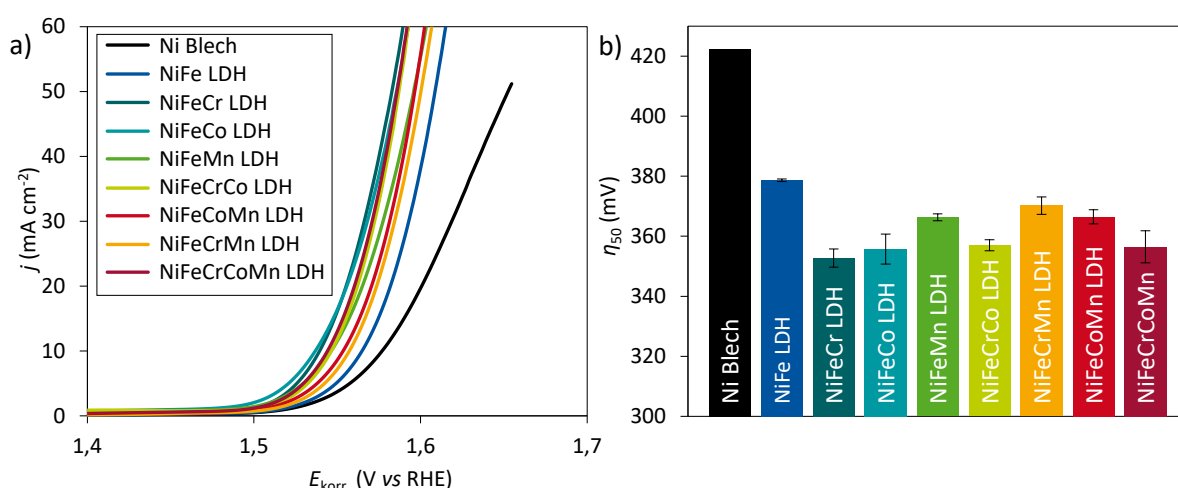


Abbildung 13. a) OER-Polarisationskurven für LDH-Proben, bestehend aus verschiedenen Übergangsmetallen, wobei unbeschichtetes Ni-Blech als Referenz dient. Die Metalle wurden in äquimolaren Verhältnissen eingewogen (insgesamt 1,00 mmol). Alle Messungen wurden in einer Drei-Elektroden-Konfiguration durchgeführt, wobei die Stromdichten gegen die RHE-Potenzialskala in 1 M KOH mit 100 % iR -Kompensation aufgezeichnet wurden. b) ÜPs für OER, abgeleitet aus den Polarisationskurven, die verschiedene Metalle enthalten, jeweils in äquimolaren Verhältnissen gewichtet, bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} .

Die Ergebnisse zeigen, dass sämtliche untersuchten Proben im Vergleich zum binären NiFe LDH allgemein niedrigere Überpotenziale aufweisen. Dieses Verhalten steht im Einklang mit Literaturberichten und legt nahe, dass die Einbindung zusätzlicher Übergangsmetalle zu einer signifikanten Reduktion der Überpotenziale beiträgt.^[72,99] Wie in Abbildung 13b dargestellt, zeigen insbesondere die ternären Zusammensetzungen NiFeCr LDH und NiFeCo LDH bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} die niedrigsten Überpotenziale mit $\eta_{50} = 352 \pm 5 \text{ mV}$ bzw. $355 \pm 7 \text{ mV}$. Die Überlappung der jeweiligen Fehlerbereiche lässt darauf schließen, dass diese beiden ternären LDHs

vergleichbare elektrochemische Aktivitäten aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigt NiFeMn LDH innerhalb der ternären Serie das höchste Überpotenzial. Dieser beobachtete Trend setzt sich bei den quaternären Zusammensetzungen fort, wobei NiFeCrCo LDH mit $\eta_{50} = 357 \pm 3$ mV den niedrigsten Wert aufweist, während die Überpotenziale der Mn-haltigen quaternären LDHs deutlich höher sind. Daraus kann gefolgert werden, dass die Anwesenheit von Cr und Co und Mn insgesamt eine positive Auswirkung auf das Überpotenzial hat, Mn aber im Vergleich zu Cr und Co Limitierungen zeigt, also einen weniger starken positiven Einfluss nimmt.

Zur strukturellen Charakterisierung wurden die in Abbildung 14 gezeigten XRDs der ternären LDHs herangezogen. Alle Proben weisen eine gering kristalline Struktur auf, erkennbar an den breiten und schwach ausgeprägten Reflexen. Neben den typischen (003)- und (006)-Reflexen, die auf die charakteristische Schichtstruktur von LDHs hinweisen, lassen sich zusätzlich Reflexe bei ca. 36° und 62° nachweisen. Diese werden den (012)- bzw. (110)-Ebenen zugeordnet und bestätigen somit erneut die Ausbildung einer zweidimensionalen LDH-Struktur.^[100] Die geringe Kristallinität steht im Einklang mit Literaturdaten und unterstreicht die erfolgreiche Synthese der entsprechenden Materialien. Der Reflex bei etwa 8° könnte auf ein Messartefakt zurückzuführen sein. Die Messung erfolgte mithilfe eines „Low-Background“-Probenhalters, bei dem die Probe aufliegt und eine leichte Erhebung bildet. Bei sehr flachem Einfallswinkel kann der Röntgenstrahl die Probe seitlich treffen und Streustrahlung erzeugen, die den Detektor teilweise erreicht. Es ist daher möglich, dass bei der Probe NiFeCr LDH der eigentliche (003)-Reflex aufgrund seiner geringen Intensität mit diesem Artefakt überlappt. Das ternäre NiFeMn LDH weist jedoch einige schmale Reflexe auf, die in den anderen ternären LDH-Diffraktogrammen nicht zu beobachten sind. Diese schmalen Reflexe können MnO_3 sowie Fe-basierten Mischoxiden zugeordnet werden, welche für schlechte elektronische Leitfähigkeiten und relativ niedrige OER-Performances bekannt sind.^[101] Dies deutet darauf hin, dass die Existenz von MnO_3 die wahrscheinlichste Erklärung für die schlechte Leistung von NiFeMn LDH in der OER im Vergleich zu den anderen ternären LDHs ist, die, basierend auf ihren jeweiligen XRDs, keine signifikanten Verunreinigungen aufweisen.

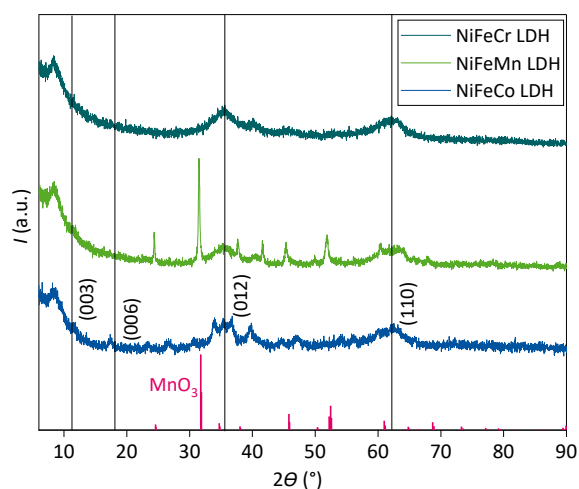


Abbildung 14. XRDs von ternären LDH-Proben, die verschiedene Übergangsmetalle enthalten, mit Referenzlinien für MnO_3 (magenta, COD #1011228)^[102]. Die charakteristischen (003)- und (006)-Reflexe sowie (012)- und (110)-Reflexe für LDH sind markiert.

Abbildung 15 zeigt die Beugungsbilder der quaternären (Abbildung 15a) und des HE LDHs (Abbildung 15b). Die im XRD des NiFeCrCoMn LDH auftretenden zusätzlichen Reflexe deuten auf die Existenz von Fe_3O_4 als Nebenphase hin. In Anbetracht der Literatur, die darauf hinweist, dass Fe_3O_4 im Vergleich zu NiFe LDH eine schwächere Aktivität bei der OERKatalyse aufweist, kann die Existenz von relevanten Mengen Fe_3O_4 zu einer verschlechterten OER-Aktivität führen. Trotzdem zeigt NiFeCrCoMn LDH ein vergleichsweise geringes Überpotenzial mit $\eta_{50} = 356 \pm 8$ mV. Es ist anzunehmen, dass die Aktivität des NiFeCrCoMn LDH weiter verbessert werden könnte, sofern eine phasenreine Synthese des Materials gelingt.

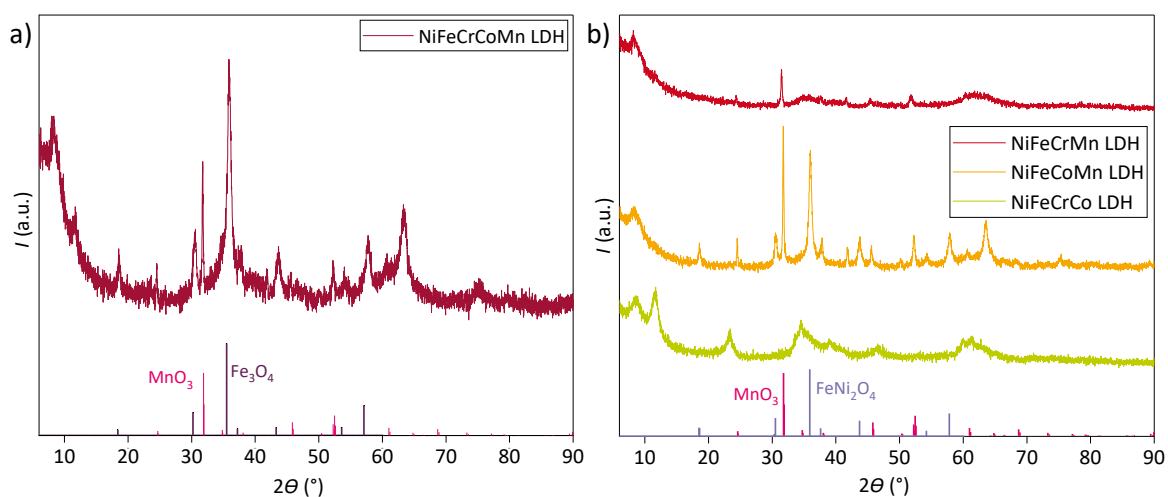


Abbildung 15. a) XRDs von NiFeCrCoMn und b) von quaternären LDH-Proben, die verschiedene Übergangsmetalle enthalten, mit Referenzlinien für MnO_3 (magenta, COD #1011228)^[102] und FeNi_2O_4 (violett, ICSD #109150)^[103] bzw. Fe_3O_4 (violett, ICSD #35000)^[104] (ICSD Release 2025.1).

Abbildung 15b zeigt die Beugungsbilder für alle quaternären LDHs. Auch hier ist ersichtlich, dass alle quaternären LDHs amorphe Strukturen aufweisen, die durch verbreiterte Reflexe gekennzeichnet sind, wobei die typischen (003)- und (006)-Reflexe auf die gewünschte Schichtstruktur hinweisen. NiFeCrCo LDH zeigt deutliche LDH-typische Reflexe und keine zusätzlichen Reflexe, die auf Verunreinigungen hindeuten würden. Im Gegensatz dazu weist NiFeCoMn LDH zahlreiche intensive Reflexe auf, die auf Fe_3O_4 und Mn_2O_3 zurückzuführen sind. Aus den oben genannten Gründen könnte das Vorhandensein dieser koexistierenden Phasen eine plausible Erklärung für das vergleichsweise hohe Überpotenzial sein. In ähnlicher Weise zeigt NiFeCrMn LDH charakteristische Mn_2O_3 -Reflexe, was ebenfalls zu dem beobachteten höheren Überpotenzial geführt haben könnte. Insgesamt zeigt das phasenreine NiFeCrCo LDH unter den quaternären LDHs das geringste Überpotenzial mit $\eta_{50} = 352 \pm 5 \text{ mV}$ und ein vergleichbares Überpotenzial mit NiFeCrCoMn LDH. Abbildung 16a zeigt die Tafelsteigungen der jeweiligen LDHs, während die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie anhand der in Abbildung 16b dargestellten Nyquist-Auftragungen untersucht werden.

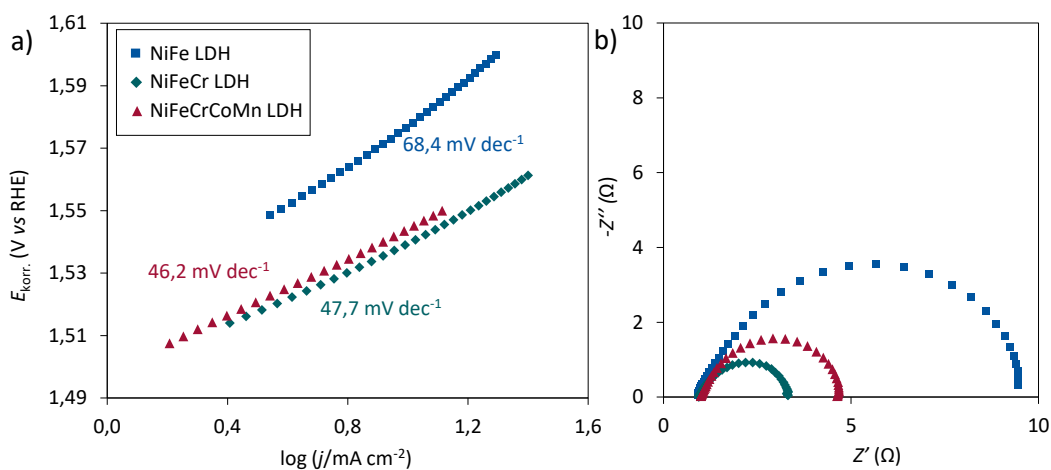


Abbildung 16. a) 100 % iR -korrigierte Tafelauftragungen aus den OER-Polarisationskurven und b) Nyquist Auftragungen aller Kandidaten bei 0,5 V (gegen Hg/HgO) in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz bei einer Amplitude von 10 mV.

NiFeCrCoMn LDH zeigt mit einer Tafelsteigung von $46,2 \text{ mV dec}^{-1}$ die schnellste OER-Kinetik unter den untersuchten Materialien. Im Vergleich dazu weist NiFeCr LDH eine leicht erhöhte Tafelsteigung von $47,7 \text{ mV dec}^{-1}$ auf, was auf eine geringfügig langsamere Kinetik hindeutet. Da die Differenz der Werte jedoch gering ist und die Daten aus Einzelmessungen stammen, ist es möglich, dass beide Steigungen innerhalb des experimentellen Fehlers liegen. Beide LDHs zeigen eine deutlich schnellere Kinetik als NiFe LDH, welches die höchste Tafelsteigung von $68,4 \text{ mV dec}^{-1}$ aufweist. Nguyen und Mitarbeiter berichteten über eine ähnliche Tafelsteigung von $47,1 \text{ mV dec}^{-1}$ für FeNiCrCoMn LDH, die auf Nickelschaum durch *in-situ*-Wachstum hergestellt wurde.^[72] Dies deutet darauf hin, dass die Verwendung von NH_4F bei der Synthese nicht unbedingt zu einer verbesserten Leistung des LDH in

der OER führt. Es ist wichtig anzumerken, dass diesen Tafelsteigungen unterschiedliche iR -Korrekturen sowie unterschiedliche Oberflächen zugrunde liegen. Während in dieser Arbeit eine 100 %ige iR -Korrektur verwendet wurde, verwendeten Nguyen und Mitarbeiter eine 75 %ige iR -Korrektur sowie Nickelschaum als Elektrode. Da Nickelschaum eine deutlich größere Oberfläche hat als Nickelblech, ist ein Vergleich auch bei gleicher iR -Korrektur wenig aussagekräftig.

Das in Abbildung 16b dargestellte Nyquist-Diagramm zeigt die typischen Halbkreise mit einem deutlich kleineren Durchmesser für NiFeCr LDH und NiFeCrCoMn LDH im Vergleich zu NiFe LDH. Der Durchmesser der Halbkreise gibt den Ladungstransferwiderstand R_{ct} an. Unter den gezeigten Kandidaten weist das tertiäre NiFeCr LDH den geringsten Wert für R_{ct} von 2,45 Ω auf, gefolgt von NiFeCrCoMn LDH mit 3,66 Ω , während NiFe LDH den höchsten R_{ct} -Wert von 8,76 Ω zeigt. Geringere R_{ct} -Werte deuten im Falle von NiFeCr und NiFeCrCoMn LDH auf eine schnelle Elektronentransferrate hin. Als Ursache für die gute Performance von NiFeCrCoMn LDH nannten Nguyen und Mitarbeiter die Wechselwirkung zwischen den Multimetallkomponenten und die daraus resultierende Modulation der elektronischen Struktur. Diese erleichtern die Bildung hochaktiver γ -NiOOH-Spezies, die die katalytische Aktivität erheblich steigern, während die hohe entropiebedingte Phasenstabilität zu der hohen Stabilität beiträgt. Die Ergebnisse dieser Forschung stimmen mit den Beobachtungen von Nguyen und Mitarbeitern teilweise überein. Aufgrund der teilweise ungenügenden Phasenreinheit konnten negative Einflüsse von Fe_3O_4 und MnO_3 nicht ausgeschlossen werden. In Anbetracht des höheren Cr-Absolutgehalts und des niedrigeren R_{ct} -Werts von NiFeCr LDH ist es wahrscheinlich, dass Cr eine wichtige Rolle bei der Beeinflussung der Leitfähigkeit spielt.

Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel sukzessive 3d-Übergangsmetalle (Cr, Mn, Co) in NiFe LDH eingebaut. Die Serie zeigte, dass zusätzliche Übergangsmetalle in äquimolaren Verhältnissen im Allgemeinen das Überpotenzial im Vergleich zu NiFe LDH verringern konnten. Insbesondere zeigte NiFeCr LDH das niedrigste Überpotenzial ($\eta_{50} = 352 \pm 5$ mV), während die Mn-haltigen Kandidaten vergleichsweise hohe Überpotenziale aufwiesen. Mit Hilfe von XRD-Messungen konnten koexistierende Phasen wie Fe_3O_4 und MnO_3 identifiziert werden, die als entscheidender Grund für erhöhte Überpotenziale identifiziert wurden. NiFeCrCoMn LDH wies von allen Proben, die eine koexistierende Phase enthielten, das niedrigste Überpotenzial auf ($\eta_{50} = 356 \pm 8$ mV), das unter Berücksichtigung des Fehlerbereiches ein Überpotenzial ähnlich dem des phasenreinen NiFeCr LDH aufweist. Weitergehende elektrochemische Messungen von NiFeCr und NiFeCrCoMn LDH wurden aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften durchgeführt und mit NiFe LDH verglichen. Die Tafelanalyse ergab, dass NiFeCrCoMn LDH die niedrigste Tafelsteigung von 46,2 mV dec^{-1} aufwies, gefolgt von NiFeCr LDH (47,7 mV dec^{-1}), was auf eine schnellere Kinetik im Vergleich zu NiFe LDH

(68,4 mV dec⁻¹) hinweist. Die Analyse der Nyquist-Diagramme ergab, dass FeNiFeCr LDH den geringsten Elektronentransferwiderstand ($R_{ct} = 2,45 \, \Omega$) aufweist, gefolgt von NiFeCrCoMn LDH ($R_{ct} = 3,66 \, \Omega$), was auf eine schnellere Übertragungsrate im Vergleich zu NiFe LDH ($R_{ct} = 8,76 \, \Omega$) hinweist. Auf dieser Grundlage wurde die Annahme getroffen, dass erfolgreich eingebautes Co^{2+} , Mn^{2+} und Cr^{3+} in die LDH-Struktur die Leitfähigkeit erhöhen, wobei Cr^{3+} potenziell den größten Beitrag leistet.

3.3 Anionenaustausch auf Basis einfacher Anionen

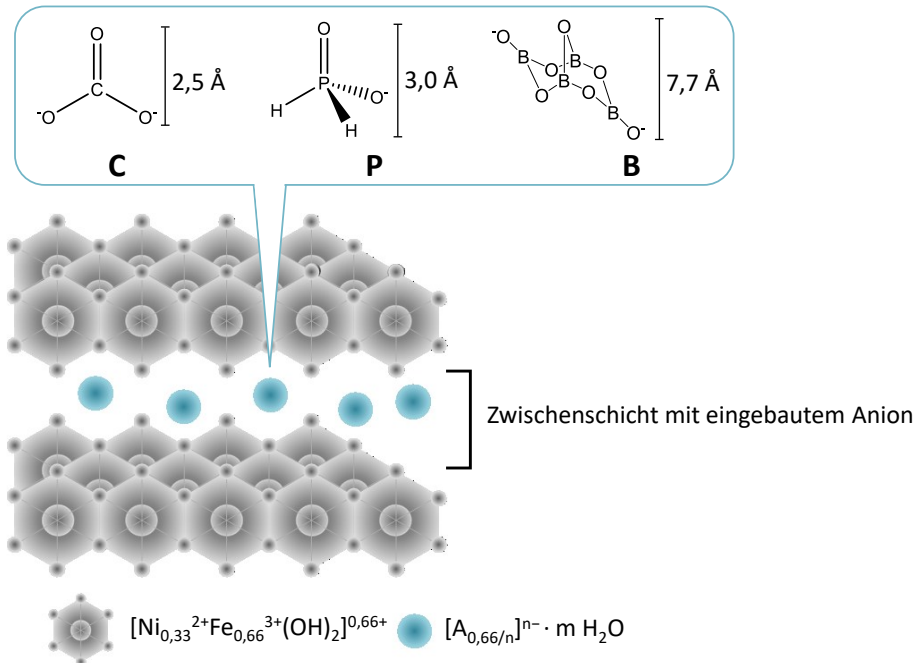


Abbildung 17. Schematische Darstellung von NiFe LDH mit verschiedenen zwischengeschichteten Anionen und dessen Anionengröße.

Die Möglichkeit des Anionenaustauschs in LDH-Materialien liefert eine Vielzahl an Optimierungsmöglichkeiten für die Performance von NiFe LDH in alkalischer OER. Mit der Wahl des zwischengeschichteten Anions lässt sich neben der Variation des Zwischenschichtabstandes auch ein intrinsischer Aktivitätseinfluss auf die aktiven Zentren nehmen. In diesem Kapitel werden drei verschiedene Anionen (Carbonat, Hypophosphit und Tetraborat) mittels Co-Fällung nach Synthesevorschrift von Luo und Mitarbeitern^[64] in die Zwischenschichten eingebaut und auf ihren Einfluss untersucht. Neben der zyklischen Voltammetrie werden auch Techniken wie Elementaranalyse, Röntgenbeugung, Impedanzspektroskopie und *steady-state*-Polarisation zur Charakterisierung der physikochemischen und elektrochemischen Materialeigenschaften eingesetzt. Damit findet eine mechanistische Untersuchung des Einflusses des Anionenaustauschs auf den Reaktionsmechanismus sowie auf den RDS statt. *Steady-state*-Verfahren eröffnen die Möglichkeit, den richtigen Mechanismus und das richtige Adsorptionsmodell für die Berechnung des RDS zu

wählen. Die wichtigsten kinetischen Parameter werden bestimmt und analysiert, um die Unterschiede im Verhalten zu erklären, die durch den Anionenaustausch bei ansonsten konstanten katalytischen Bedingungen entstehen.

Teile des Inhalts dieses Kapitels wurden in einem Fachjournal veröffentlicht:^[105]

M. Berger, I. Popa, L. Negahdar, S. Palkovits, B. Kaufmann, M. Pilaski, H. Hoster, R. Palkovits, Elucidating the Influence of Intercalated Anions in NiFe LDH on the Electrocatalytic Behavior of OER: A Kinetic Study, *ChemElectroChem* **2023**, 10, e202300235.

Die Forschungsdaten dazu wurden bei Zenodo publiziert:^[106]

M. Berger, I. Popa, L. Negahdar, S. Palkovits, B. Kaufmann, M. Pilaski, H. Hoster, R. Palkovits, Dataset for the publication: Elucidating the Influence of Intercalated Anions in NiFe LDH on the Electrocatalytic Behavior of OER: A Kinetic Study, *Zenodo* **2023**, doi.org/10.5281/zenodo.8031659.

Es wird auf die Beiträge von Ioana Popa hingewiesen, die im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter der Leitung der Autorin an der Katalysatorsynthese sowie der Durchführung und Auswertung der Experimente arbeitete.

3.3.1 Materialanalyse

Die erfolgreiche Herstellung von NiFe LDH mit einem angestrebten Ni:Fe-Verhältnis von 0,5 wurde mittels SEM-EDX-Analyse überprüft. Die resultierenden Ni:Fe-Verhältnisse von NiFeC LDH, NiFeB LDH und NiFeP LDH lauten 0,49, 0,41 und 0,49 und zeigen damit ähnliche Metallverhältnisse, die einen weiteren Vergleich der Materialien zulassen. Zum Nachweis der LDH-Struktur sowie zur Berechnung des Zwischenschichtabstandes wurden XRD-Messungen von allen Kandidaten durchgeführt (Abbildung 18).

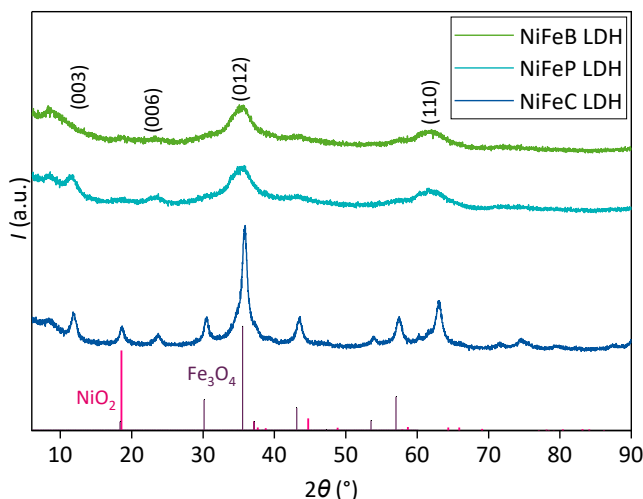


Abbildung 18. XRD von NiFeC LDH (blau), NiFeP LDH (türkis) und NiFeB LDH (grün). Referenzlinien für Fe_3O_4 (violett, ICSD #35000)^[104], NiO_2 (magenta, ICSD #78698)^[91] (ICSD Release 2025.1) und die charakteristischen Reflexe für LDH (gekennzeichnet mit Miller-Indizes) sind markiert.

Die Beugungsbilder aller Kandidaten zeigen die charakteristischen Reflexe für LDH, die auf eine rhomboedrische LDH-Struktur hinweisen.^[107,108] Da die interkalierten Anionen in diesem Experiment keine Atome mit großem Streuvermögen sind, sind Nickel- und Eisenkationen in den Wirtsschichten hauptsächlich für die basalen (00/-)-Reflexe verantwortlich.^[107] Die 2θ -Werte für die (003)-Reflexe werden im Intervall von 10° – 12° beobachtet und weisen auf den variierenden Zwischenschichtabstand hin. Aus dem Bragg'schen Gesetz (Gleichung 5.2) folgt, dass der Basalabstand zunimmt, wenn die (003)-Reflexe zu niedrigeren 2θ -Werten verschoben sind. Hier führte der Wechsel des interkalierten Anions von Carbonat über Hypophosphit zu Tetraborat zu einer Vergrößerung des Basalabstands von $7,5 \text{ \AA}$ über $7,75 \text{ \AA}$ auf $10,16 \text{ \AA}$, was gut mit der in Abbildung 17 dargestellten Zunahme der Anionengröße übereinstimmt. Da eine deutliche Vergrößerung des Basalabstands mit der zunehmenden Größe der Zwischenschichtanionen korreliert werden kann, kann auf eine erfolgreiche Anioneneinlagerung geschlossen werden.^[65] Für NiFeC LDH existieren neben deutlich geringeren Halbwertsbreiten zusätzliche Reflexe, die der Bildung von Fe_3O_4 - und NiO_2 -Nebenphasen zugeordnet werden können. Da aus der Literatur bekannt ist, dass die Metalloxide von Ni und Fe eine schwache Aktivität in der OER-Katalyse aufweisen, kann der Aktivitätseinfluss der LDH Spezies zugeordnet werden.^[109]

3.3.2 Elektrochemische Vorversuche

Bevor die Aktivitäten der synthetisierten LDHs verglichen werden können, wurden Elektrodenbeschichtungsversuche durchgeführt, um die optimale Beladung der rotierenden Scheibenelektrode (engl.: *rotating disk electrode*, RDE) mit Aktivmaterial herauszufinden. Dazu wurde

exemplarisch NiFeP LDH in drei verschiedenen Tintenkonzentrationen hergestellt und in der OER mittels CV gemessen.

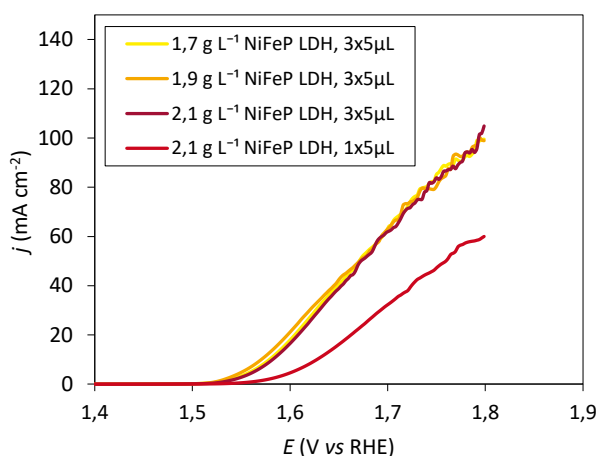


Abbildung 19. Polarisationskurven des Katalysators NiFeP LDH mit den Tintenkonzentrationen 1,7 g L⁻¹ (gelb), 1,9 g L⁻¹ (orange) und 2,1 g L⁻¹ (rot) und anschließender Dreifachbeschichtung (3 x 5μL auf RDE-Spitze) sowie 2,1 g L⁻¹ mit anschließender Einfachbeschichtung (1 x 5μL auf RDE-Spitze).

Unabhängig von der Massenbeladung schnitten die Proben mit drei Katalysatorschichten identisch ab. Grund für den scheinbar fehlenden Einfluss auf die Aktivität ist, dass beim Aufbringen von drei Katalysatorschichten auf die RDE die ersten beiden Schichten teilweise verdeckt werden. Der Katalysator, der von den oberen Schichten bedeckt ist, ist normalerweise nicht an der Reaktion beteiligt, so dass nur die oberste Schicht zu katalytischer Aktivität führt.^[110] Da die Oberfläche der Elektrode gut definiert ist, kann davon ausgegangen werden, dass durch die drei Tintenschichten eine maximale Beladung der freiliegenden Oberfläche erreicht wurde. Diese sollte für alle Proben gleich sein, so dass die Aktivität scheinbar unbeeinflusst von der Massenbeladung ist.

Die Hypothese, dass die ersten beiden Schichten nicht am katalytischen Prozess beteiligt sind, wurde durch Messung der Stromdichtekurve für eine einzelne Schicht der Tintenbeschichtung getestet. Wie in Abbildung 19 zu sehen, erreicht eine einzelne Katalysatorschicht zwar geringere Stromdichten als mit drei Schichten, erreicht aber ca. 58 % der Stromdichte der Dreischichtmessungen ($j_{1,75 \text{ V vs. RHE}}$). Dies deutet darauf hin, dass die maximale Aktivität zwar nicht durch eine einzige Tintenschicht erreicht werden kann, dass aber die drei Schichten tatsächlich nicht gleichermaßen zur katalytischen Aktivität beitragen. Dennoch wurden die weiteren Versuche mit einer Tintenkonzentration von 2,1 g L⁻¹ durchgeführt, da die „vergrabenen“ Schichten eine wichtige Rolle spielen, wenn sie durch Korrosion, Auflösung oder Auslaugen der Oberflächenschicht freigelegt werden.^[110]

Der nächste wichtige Aspekt ist die Untersuchung des Stofftransports. Dazu wurden zwei Aktivitätsmessungen auf der RDE durchgeführt und dabei lediglich die Rührgeschwindigkeit variiert

(0 rpm und 1000 rpm, siehe Anhang Abbildung A 1). Wie Abbildung A 1 zeigt, hat die Rotation einen negativen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Andere Forschungsgruppen haben berichtet, dass weder die OER noch die HER durch den Stofftransport begrenzt sind, da die Stromdichtekurven nur geringfügige Änderungen (5–10 %) aufweisen, und auch die Tafel-Auftragungen haben sich als nahezu rührunabhängig erwiesen. Dies bedeutet, dass die Dicke der Diffusionsschicht konstant bleibt, selbst bei Drehzahlen von bis zu 1000 rpm.^[111] Während frühere Forschergruppen jedoch einen leichten Anstieg der Stromdichte berichtet haben, deuten die Ergebnisse in Abbildung A 1 auf das Gegenteil hin. Eine mögliche Erklärung liegt in der Instabilität der Tintenbeschichtung bei hohen Rührgeschwindigkeiten, die zu einer Absonderung des Katalysators führt und die abnehmende Aktivität erklären würde. Diese Behauptung wird in der Tat durch die Untersuchung der Eisen- und Nickelgehalte im Elektrolyten vor und nach der Reaktion (durchgeführt ohne Rühren) mittels ICP-OES untersucht, wie in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3. Fe- und Ni-Gehalt im Elektrolyten (1 M KOH) vor und nach der OER mit NiFeC, NiFeP und NiFeB LDH gemessen mittels ICP-OES.

Probe	Fe-Gehalt (ppm)	Ni-Gehalt (ppm)
KOH frisch	0,163	0,425
KOH benutzt (NiFeC LDH)	0,536	0,592
KOH benutzt (NiFeP LDH)	1,650	1,164
KOH benutzt (NiFeB LDH)	3,358	2,270

Die ICP-Ergebnisse deuten auf eine Auslaugung hin und zeigen, dass die Katalysatorbeschichtung auch ohne Rotation nicht über längere Zeit stabil ist. Die Annahme, dass die etwas geringere Aktivität, die durch das Drehen erreicht wird, darauf zurückzuführen ist, dass die Beschichtung nicht gut hält, ist daher eine berechtigte Vermutung. Es wurde somit auf Rühren während der elektrochemischen Messungen verzichtet.

3.3.3 Elektrochemische Charakterisierung

Zunächst wurde untersucht, wie sich der Einbau von verschiedenen Anionen auf die elektrochemisch aktive Oberfläche auswirkt. Dazu wurden Doppelschichtkapazitätsmessungen mittels CV, wie in Kapitel 5.3.7 erläutert, durchgeführt und miteinander verglichen. Abbildung 20a zeigt die lineare Auftragung der Stromdichtendifferenzen Δj in Abhängigkeit der Abtastraten v . Die angegebenen Doppelschichtkapazitätswerte ergeben sich aus der halben Steigung der linearen Regressionen.

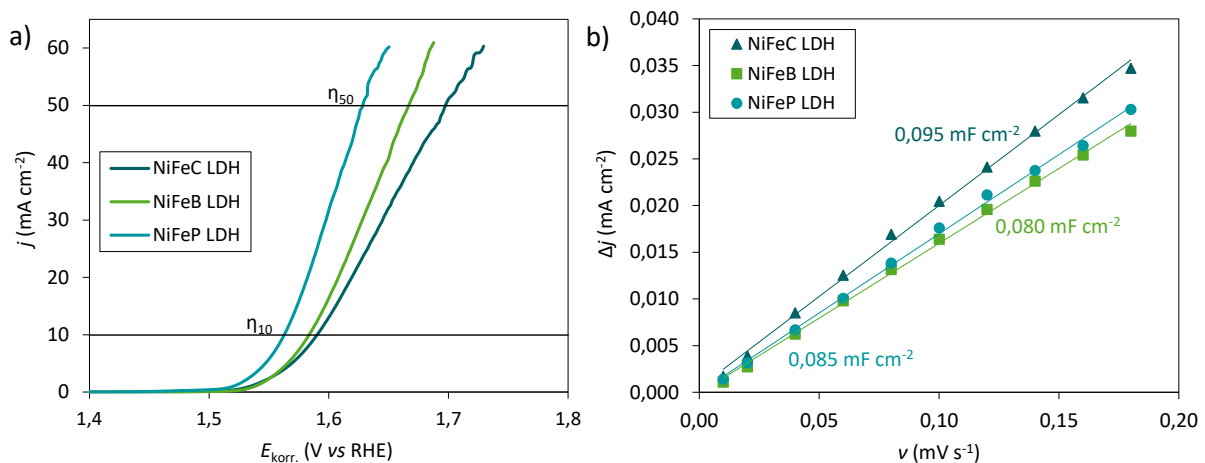


Abbildung 20. a) Polarisationskurven von NiFeC LDH (blau), NiFeP LDH (türkis) und NiFeB LDH (grün) gegen die RHE-Potenzialskala für die OER. Die Daten wurden mit einer Abtastgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als CE und Ag/AgCl als RE in 1 M KOH als Elektrolyt ohne Rühren erfasst. Alle Kurven sind iR -korrigiert. b) Ladestromdichtedifferenz ($j_a - j_c$) aufgetragen gegen die Abtastgeschwindigkeit der drei verschiedenen LDHs (blau: NiFeC LDH, türkis: NiFeP LDH, grün: NiFeB LDH). Die Steigung der linearen Anpassung, die in etwa dem Doppelten der Doppelschichtkapazität C_{dl} entspricht, wurde zur Schätzung der ECSA verwendet.

Alle drei Katalysatoren weisen ähnliche Doppelschichtkapazitäten auf. Während NiFeP und NiFeB LDH eine fast identische C_{dl} aufweisen, ist der Wert für NiFeC LDH etwas größer. Eine größere Doppelschichtkapazität korreliert mit einer größeren ECSA, somit wird die etwas größere ECSA bei NiFeC LDH qualitativ berücksichtigt.

Die OER-Aktivitäten wurden mittels LSV ermittelt, wobei jeweils zwei Messungen durchgeführt und die Kurven gemittelt wurden. Die gemittelten Stromdichten wurden zu 100% iR -korrigiert. Der Elektrolytwiderstand R wurde dazu jeweils in einer nachgeschalteten Impedanzmessung erhalten. Abbildung 20a zeigt die gemittelten Aktivitäten für alle Kandidaten. Die LSV-Kurven zeigen, dass die Überspannung bei 10 mA cm^{-2} (η_{10}) in der folgenden Reihenfolge abnimmt: Carbonat > Tetraborat > Hypophosphit-interkaliertes NiFe LDH von 360 ± 2 auf 354 ± 4 bzw. $333 \pm 1 \text{ mV}$. Der Gesamttrend wird bei höheren Stromdichten mit einer Differenz von 69 mV bei η_{50} noch deutlicher.

Der beobachtete Trend steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, in der in verschiedenen Studien der positive Einfluss des Austauschs von Carbonat durch Hypophosphit auf die Erhöhung der Stromdichte bei konstantem Potenzial beschrieben wird.^[64,80] Als Ursache für die verbesserte Aktivität nannten die Autoren die Anionengröße und einen entsprechend vergrößerten Basalabstand, der für eine bessere Zugänglichkeit der aktiven Stellen verantwortlich ist.^[112,64,113] Ein weiterer entscheidender Unterschied der Anionen bezieht sich auf das Redoxverhalten von Hypophosphit. Dieses ist ein stärkeres Reduktionsmittel, das dazu beiträgt, die aktiven Metallstellen in niedrigeren Oxidationsstufen zu halten und einen leichteren Elektronentransfer zu den aktiven Stellen ermöglicht. Mit fortschreitender Deprotonierung bilden sich Metallzentren höherer Oxidationsstufen oder

bleiben erhalten. Eine Umgebung, die solche hochvalenten Zustände stabilisieren oder deren Bildung begünstigen kann, ist daher vorteilhaft, da sie die Aktivierungsenergie senkt und die Überspannung reduziert. Anders ausgedrückt führt eine stärkere elektronische Abschirmung der Metallzentren in LDHs zu einer niedrigeren Anfangsvalenz und unterstützt die Stabilisierung hochvalenter Zustände unter Betriebsbedingungen. Dies verbessert die OER-Aktivität.^[64,65] Das beschriebene Prinzip liegt der Funktion interkalierter Anionen zugrunde: Anionen mit höherem Reduktionsvermögen übertragen mehr Elektronen auf die oberflächennahen Metallzentren, wodurch deren hochvalente Zustände stabilisiert und die katalytische Leistung in der OER gesteigert werden. Der Einfluss von Tetraborat muss ausführlicher diskutiert werden. Wie die XRD-Analyse (Abbildung 18) bestätigt, weist NiFeB LDH den größten Basalabstand auf, was auf den größeren Anionenradius zurückzuführen ist, der die Aktivität positiv beeinflussen sollte. Obwohl NiFeB LDH in der Tat eine bessere Leistung als NiFeC LDH erbrachte, konnte das Tetraborat-interkalierte LDH nicht die Aktivität von NiFeP LDH erreichen. Es ist möglich, dass der beobachtete Trend auf zwei gegenläufige Effekte zurückzuführen ist: Die Erhöhung der Aktivität wird durch den größeren Basalabstand verursacht, während Tetraborat einen weniger ausgeprägten reduzierenden Charakter aufweist. Dies wirkt sich negativ auf die Aktivität aus, da Borverbindungen unter einem Elektronendefizit leiden, was zu einem weniger ausgeprägten elektronenabgebenden Charakter führt.

Da der Aktivitätstrend allein durch Aktivitätsmessungen nicht umfassend erklärt werden kann, ist ein mechanistischer Einblick erforderlich. Daher wurden aus *steady-state*-Polarisationsmessungen *steady-state*-Tafelauftragungen erstellt (Abbildung 21). Bei allen drei Katalysatoren wurde eine Änderung der Tafelsteigung bei einer Überspannung von ca. 360 mV beobachtet. Für NiFeC, NiFeP und NiFeB LDH wurden im niedrigen Tafelbereich Tafelsteigungen von 72 mV dec⁻¹, 69 mV dec⁻¹ bzw. 60 mV dec⁻¹ beobachtet, während im Bereich der höheren Überpotenziale Werte von 196 mV dec⁻¹,

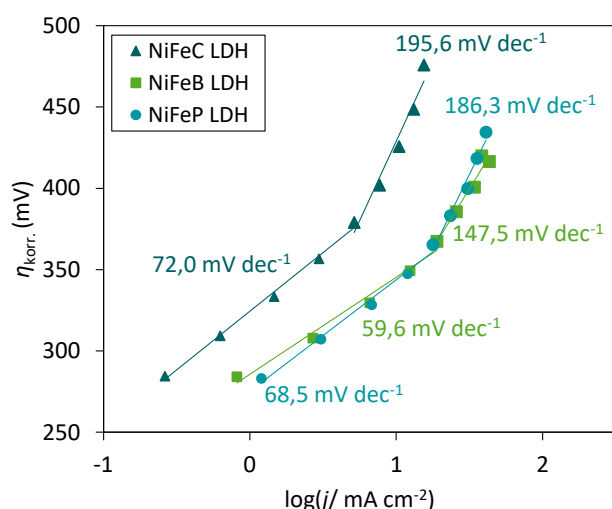


Abbildung 21. Vom stationären Zustand abgeleitete, 100 % iR-korrigierte Tafelauftragungen (petrol: NiFeC LDH, türkis: NiFeP LDH und grün: NiFeB LDH). *Steady-state*-Daten wurden bei neun verschiedenen Potenzialen von 0,5 bis 0,7 V gegen Ag/AgCl ohne Rühren gemessen. Für jedes angelegte Potenzial wurde die Stromantwort über 150 s gemessen und die letzten 25 Datenpunkte wurden gemittelt.

186 mV dec⁻¹ und 148 mV dec⁻¹ zu verzeichnen waren. Der Anstieg der Tafelsteigung könnte auf die Gasentwicklung zurückzuführen sein, die die Wirksamkeit der Elektrodenoberfläche verringert. Die Übereinstimmung zwischen den drei Kurven unterstützt jedoch die Annahme, dass das duale Tafelverhalten nicht auf experimentelle Artefakte zurückzuführen ist, sondern auf ein duales mechanistisches Verhalten.^[114,115] Diese These wird durch Tafelmessungen in Abbildung A 2 im Anhang gestützt, die im Rahmen des Projekts AlFaKat vom ZBT Duisburg in einer Anionenaustauschmembran-Wasserelektrolysezelle durchgeführt wurden. Dazu wurde der Katalysator NiFeC LDH als Tinte verarbeitet und mittels Sprühbeschichtung auf die Anode aufgebracht und gemessen. Da diese Zelle auf wesentlich höhere Lasten ausgelegt ist, kann eine Stofftransportlimitierung in diesem Potenzialbereich ausgeschlossen werden. Damit wird die Annahme gestützt, dass diese Änderungen hauptsächlich auf eine Änderung des RDS zurückzuführen sind.^[88] Des Weiteren unterstreichen die deutlich höheren Tafelsteigungen für NiFeC LDH in beiden Regionen erneut die niedrigste Leistung unter den drei Katalysatoren. Die insgesamt niedrigsten Tafelsteigungen für NiFeB LDH deuten auf die beste Leistung hin. Auf diese scheinbar widersprüchliche Beobachtung im Vergleich zu den CV-Daten wird später noch eingegangen.

Um tiefergehende mechanistische Erkenntnisse zu gewinnen, kann, wie bereits in Kapitel 2.3.4 erläutert, der Transferkoeffizient α (Gleichung 2.18) betrachtet werden. Bei der Betrachtung elementarer Schritte in einem Mechanismus wird der gleichzeitige Austausch von höchstens einem Elektron als wahrscheinlich angesehen. Handelt es sich bei dem RDS um einen chemischen Schritt, d. h. es sind keine Elektronen beteiligt, ist n_r gleich 0. Im Falle eines Elektronentransfer-RDS ist $n_r = 1$.^[83] Ferner ist zu beachten, dass der Symmetriefaktor β dem Transferkoeffizienten für einen Ein-

Elektronen-Transferschritt entspricht und bei einer symmetrischen potenziellen Energiebarriere gleich 0,5 ist. Abweichungen von diesem Wert werden in der folgenden Interpretation diskutiert.^[87] Ein allgemein anerkanntes und plausibles Modell für OER auf Nickel beschreibt den Mechanismus des physisorbierten Wasserstoffperoxids (Brockis' Weg, Tabelle 1) und wurde für die Modellierung der Kinetik in diesem Experiment verwendet.^[81] Unter der Annahme eines jeden Schritts als RDS wurden die Tafelsteigungen unter Verwendung von Gleichung 2.18 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4. Berechnete Tafelsteigungen mithilfe von Gleichung 2.18.

RDS	n_f	n_r	b (mV dec ⁻¹)
I	0	1	118
II	1	1	39
III	2	0	30
IV	3	0	20

Keine der berechneten Tafelsteigungen stimmte mit den beobachteten Werten in Abbildung 21 überein, woraus folgt, dass die Annahme über den Symmetriefaktor β falsch ist. Es gibt zwar keine allgemeine Einigung über die physikalische Bedeutung von β , aber es ist bekannt, dass sein Wert bei der Beschreibung einer symmetrischen potenziellen Energiebarriere nahe bei 0,5 liegt.^[116] Die beobachtete Abweichung von diesem Wert ist nicht überraschend, da der Elektronenaustausch mit den aktiven Metallstellen stattfindet, wenn sich der Reaktant in einem adsorbierten Zustand befindet. In diesem Fall bringen die adsorbierten Moleküle ihren Ladungsschwerpunkt nahe an die Elektrodenoberfläche, in einem Abstand, der kleiner ist als die Dicke der Helmholtz-Doppelschicht. Daher verliert das Potenzialabstandsprofil seine Symmetrie, und β weicht von 0,5 ab.^[87] Um β einen Wert zuzuordnen, muss die elektrochemische Reaktionsordnung $m_{x,v}$ der Hydroxylanionen analysiert werden (Gleichung 2.19).^[88]

Die Reaktionsordnung hängt eng mit den isothermen Adsorptionsbedingungen der Reaktanten und der Zwischenprodukte an der Elektrodengrenzfläche zusammen und kann weitere Einblicke in mechanistische Aspekte bieten.^[88] Die nach Gleichung 2.19 berechnete Reaktionsordnung wurde bei den beiden Potenzialen 0,575 V und 0,750 V (gegen Ag/AgCl) untersucht, die ausgewählt wurden, weil sie den Mittelpunkt des niedrigen (0,575 V) und des hohen (0,750 V) linearen Tafelbereichs darstellen. Abbildung 22 fasst die Ergebnisse zusammen.

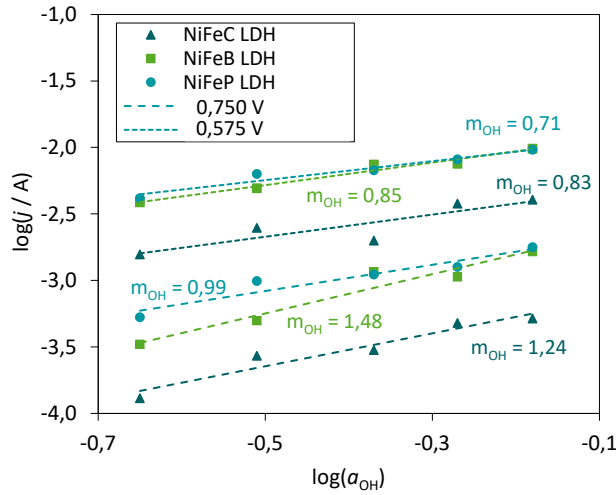


Abbildung 22. Reaktionsordnungen für die Hydroxylanionen bei 0,575 V bzw. 0,750 V (blau: NiFeC LDH, türkis: NiFeP LDH, grün: NiFeB LDH). Die LSV-Daten wurden mit einer Abtastrate von 5 mVs^{-1} unter Verwendung eines Drei-Elektroden-Aufbaus mit Glaskohlenstoff als CE und der Ag/AgCl-Elektrode als RE in KOH als Elektrolyt ohne Rühren erfasst. Es wurden nacheinander fünf verschiedene KOH-Konzentrationen verwendet: 0,4, 0,6, 0,8, 1 und 1,2 M.

Für kinetische Studien wird ein Mechanismus angenommen, der aus elementarem Elektronentransfer oder chemischen Reaktionen mit einem einzigen RDS besteht. In diesem Fall beeinflussen nur die elementaren Schritte, die dem RDS vorausgehen und ihn einschließen, die Elektrodenkinetik, während alle nachfolgenden Schritte ignoriert werden können. Unter der Annahme von Langmuir-Adsorptionsbedingungen wäre der erste Reaktionsschritt wahrscheinlich nicht geschwindigkeitsbestimmend, da die Adsorption unter Langmuir-Bedingungen stark ist und die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Gasmolekülen vernachlässigbar sind. Daher wird der zweite Schritt als geschwindigkeitsbestimmend angesehen:



Sein Reaktionsfluss wird, in Anbetracht der Tatsache, dass der Fluss dieser Reaktion von der Ionenaktivität von OH^- (a_{OH}) und der Bedeckung der aktiven Stellen (θ_{MOH}) abhängig ist und dass dieser Schritt einen Elektronentransfer beinhaltet ($\exp\left[\frac{\beta F \eta}{RT}\right]$, aus Butler-Volmer-Gleichung), durch Gleichung 3.2 angegeben.

$$f_{\text{T}} = f_2 = k_2' \theta_{\text{MOH}} a_{\text{OH}} \exp\left[\frac{\beta F \eta}{RT}\right] \quad (3.2)$$

Nach der Quasi-Gleichgewichtsnäherung können die Reaktionsgeschwindigkeiten der Vorwärts- und Rückwärtsreaktion als gleichgesetzt werden, was dann zu Gleichung 3.3 führt. Bei geringer Oberflächenbedeckung θ_{MOH} kann die Bedeckung der Metallstellen θ_{M} als quasi-konstant angesehen werden ($\frac{\theta_{\text{MOH}}}{\theta_{\text{M}}} = 1$) und der Term kann ersetzt werden, was zu Gleichung 3.4 führt.

$$\frac{\theta_{\text{MOH}}}{\theta_{\text{M}}} = K_1 a_{\text{OH}} \exp \left[\frac{F\eta}{RT} \right] \quad (3.3)$$

$$f_{\text{T}} = K_1 k_2^0 \theta_{\text{M}} a_{\text{OH}}^2 \exp \left[\frac{(1 + \beta)F\eta}{RT} \right] \quad (3.4)$$

Nach Gleichung 2.19 ergibt sich für die Hydroxylanionen eine Reaktionsordnung von 2. In ähnlicher Weise erhält man bei der Analyse der anderen elementaren Schritte als mögliche RDS ganze Zahlen für die elektrochemische Reaktionsordnung von OH^- . Diese Werte passen nicht zu den experimentellen Daten, da meist fraktionierte Reaktionsordnungen erhalten wurden. Dieser Umstand erfordert die Verwendung einer anderen Hypothese für die Adsorptionsisotherme. Bei den Temkin-Adsorptionsbedingungen wird mehr als eine gleichzeitig adsorbierte Spezies berücksichtigt, was der Fall ist, wenn die Adsorption schwach ist oder konkurrierende Mechanismen vorhanden sind. Daraus ergeben sich auch fraktionierte Reaktionsordnungen.^[117]

Im Allgemeinen nimmt unter Temkin-Adsorptionsbedingungen die Adsorptionswärme von Reaktionszwischenprodukten aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen linear mit der Gesamtbedeckung ab. In diesem Fall gehen wir von einer Bedeckung θ_{T} zwischen 0,2 und 0,8 aus, und die Reaktionsflüsse für die erste Reaktion können durch Hinzufügen eines Temkin-Terms ($\exp \left[\frac{-\gamma g_{\text{MOH}} \theta_{\text{T}}}{RT} \right]$) angepasst werden, der sich auf die Änderung der freien Adsorptionseenthalpie wie folgt bezieht:^[118,115]

$$f_1 = k_1^0 \theta_{\text{M}} a_{\text{OH}} \exp \left[\frac{\beta F\eta}{RT} \right] \exp \left[\frac{-\gamma g_{\text{MOH}} \theta_{\text{T}}}{RT} \right] \quad (3.5)$$

$$f_{-1} = k_{-1}^0 \theta_{\text{MOH}} \exp \left[\frac{-(1 - \beta) F\eta}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1 - \gamma) g_{\text{MOH}} \theta_{\text{T}}}{RT} \right] \quad (3.6)$$

Hier ist γ , ähnlich wie β , ein Symmetriefaktor zwischen 0 und 1 und g ist die Änderungsrate der freien Adsorptionsenergie.^[115,88] Unter der Annahme, dass der zweite Schritt ratenbestimmend ist, kann Gleichung 3.7 abgeleitet werden:

$$f_{\text{T}} = f_2 = k_2^0 \theta_{\text{MOH}} a_{\text{OH}} \exp \left[\frac{\beta F\eta}{RT} \right] \exp \left[\frac{(1 - \gamma) g_{\text{MOH}} \theta_{\text{T}}}{RT} \right] \quad (3.7)$$

Im Quasi-Gleichgewichtszustand können Gleichungen 3.5 und 3.6 gleichgesetzt werden (Gleichung 3.8).

$$\frac{\theta_{\text{MOH}}}{\theta_{\text{M}}} \exp \left[\frac{g_{\text{MOH}} \theta_{\text{T}}}{RT} \right] = K_1 a_{\text{OH}} \exp \left[\frac{F\eta}{RT} \right] \quad (3.8)$$

Für mittlere Bedeckungswerte kann das Verhältnis der Bedeckungen $\frac{\theta_{\text{MOH}}}{\theta_{\text{M}}}$ näherungsweise eins sein. Logarithmiert und in (3.7) eingesetzt ergibt sich der folgende Ausdruck.

$$f_{\text{T}} = k_2^{\prime 0} \theta_{\text{MOH}} a_{\text{OH}}^{2-\gamma} K_1^{1-\gamma} \exp \left[\frac{(1 + \beta - \gamma) F \eta}{RT} \right] \quad (3.9)$$

Daraus lassen sich wiederum die Tafelsteigung und die Reaktionsordnung berechnen (Gleichung 3.10 und 3.11).

$$b = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log f_{\text{T}}} \right)_{a_{\text{OH}}} = \frac{2.303 RT}{F (1 + \beta - \gamma)} \quad (3.10)$$

$$m = \left(\frac{\partial \ln f_{\text{T}}}{\partial \ln a_{\text{OH}}} \right)_{\eta} = 2 - \gamma \quad (3.11)$$

Mit Gleichung 3.11 lassen sich die für den unteren Tafelbereich beobachteten Reaktionsordnungen für NiFeC und NiFeB LDH rationalisieren. In der Tat ergibt sich für NiFeC LDH bei einer Reaktionsordnung von ca. 1,2, dass $\gamma = 0,8$ ist, und für die entsprechende Tafelsteigung von 72 mV dec^{-1} ergibt sich $\beta = 0,6$. Für das Tetraborat-Anion ergibt sich bei einer Reaktionsordnung von ca. 1,5 $\gamma = 0,5$, und die entsprechende Tafelsteigung von ca. 60 mV dec^{-1} bedeutet $\beta = 0,5$. Insbesondere das letztgenannte Ergebnis wirft ein Licht darauf, warum der physisorbierte Wasserstoffperoxidmechanismus zur Modellierung der OER-Reaktion gewählt wurde, da er als Einziger in der Lage ist, eine Tafelsteigung von 60 mV dec^{-1} in Verbindung mit einer Reaktionsordnung von 1,5 zu verbinden. Die kleineren Reaktionsordnungen lassen sich jedoch nicht dadurch erklären, dass der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, da γ kleiner als 1 ist. Betrachtet man den vorgeschlagenen Mechanismus im Detail, so kann Schritt (III) als RDS ausgeschlossen werden, da die Deprotonierung in dem stark alkalischen Elektrolyten wahrscheinlich schnell erfolgt. Auch der vierte Schritt ist wahrscheinlich nicht geschwindigkeitsbestimmend, da die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion nicht potenzialabhängig ist und die Gasbildung nach den Prinzipien von Le Chatelier die Vorwärtsreaktion begünstigt.^[88] Daher sollte der erste Schritt als RDS berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung der Quasigleichgewichtsannahme wird der Gesamtfluss durch die folgende Gleichung bestimmt.

$$f_{\text{T}} = f_1 = k_1^{\prime 0} \theta_{\text{M}} a_{\text{OH}}^{1-\gamma} K_1^{-\gamma} \exp \left[\frac{(\beta - \gamma) F \eta}{RT} \right] \quad (3.12)$$

Daraus lassen sich wiederum die Tafelsteigung und die Reaktionsordnung berechnen:^[88]

$$b = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \log f_T} \right)_{a_{OH}} = \frac{2.303 RT}{F (\beta - \gamma)} \quad (3.13)$$

$$m = \left(\frac{\partial \ln f_T}{\partial \ln a_{OH}} \right)_{\eta} = 1 - \gamma \quad (3.14)$$

Mit diesen Annahmen lassen sich auch die anderen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte begründen. Für das Verhalten der NiFeP LDH bei niedrigerem Potenzial entspricht die Reaktionsordnung von 0,99 $\gamma = 0,06$ und die entsprechende Tafelsteigung von 68,5 mV dec⁻¹ kann auf ein β von 0,85 zurückgeführt werden. Im Bereich höherer Potenziale zeigen alle Katalysatoren ein Verhalten gemäß einem Mechanismus, bei dem Schritt (I) RDS ist, was in guter Übereinstimmung mit den Temkin-Adsorptionsbedingungen ist. Für die 0,83-Reaktionsordnung des NiFeC LDH ergibt sich ein Symmetriefaktor von $\gamma = 0,17$, und für die entsprechende Tafelsteigung von 196 mV dec⁻¹ ergibt sich $\beta = 0,47$. Im Fall von NiFeP LDH kann die Reaktionsordnung von ca. 0,71 durch $\gamma = 0,29$ erklärt werden und die 186 mV dec⁻¹ Tafelsteigung folgt mit $\beta = 0,60$. Für die Reaktionsordnung von 0,85 des NiFeB LDH schließlich ergibt sich $\gamma = 0,15$ und die 148 mV dec⁻¹ Tafelsteigung mit $\beta = 0,54$. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte aller Katalysatoren im Bereich niedriger und hoher Überpotenziale.

Tabelle 5. RDS und die Symmetriefaktoren γ und β im niedrigen und hohen Tafelbereich der jeweiligen anionenausgetauschten NiFe LDHs.

η -Region (mV) ^[a]	RDS ^[b]		
	NiFeC LDH	NiFeB LDH	NiFeP LDH
275–375	II ($\gamma = 0,77$, $\beta = 0,58$)	II ($\gamma = 0,52$, $\beta = 0,49$)	I ($\gamma = 0,01$, $\beta = 0,85$)
375–475	I ($\gamma = 0,17$, $\beta = 0,47$)	I ($\gamma = 0,15$, $\beta = 0,54$)	I ($\gamma = 0,29$, $\beta = 0,60$)

[a] Ausgewählte Überpotenzialregionen aus den Tafelbereichen. [b] Geschwindigkeitsbestimmende Schritte gemäß dem physisorbierten Wasserstoffperoxidmechanismus (Bockris' Weg).

Abgesehen von NiFeP LDH, dessen gesamter Mechanismus durch den ersten Elektronentransferschritt (I) gesteuert zu werden scheint, ist bei den anderen beiden Elektrokatalysatoren der zweite Elektronentransferschritt (II) bei niedrigeren Potenzialen als RDS und der erste Elektronentransferschritt (I) bei höheren Potenzialen am langsamsten. Dies deutet darauf hin, dass die Adsorption der Hydroxylanionen bei höheren Potenzialen schwächer und schwieriger ist, was eine Folge der verstärkten Gasbildung bei diesem Schritt sein kann. Tatsächlich ist diese Gasbildung auch der Grund, warum der erste Schritt, der RDS für NiFeP LDH bei niedrigeren Potenzialen ist, rationalisiert werden kann: Die Analyse der Aktivitätskurven zeigt, dass NiFeP LDH einen früheren Stromdichteanstieg und eine insgesamt gute Aktivität aufweist, was auf eine frühere Gasbildung und eine anschließende schwächere Adsorption der Reaktionszwischenprodukte an der

Elektrodenoberfläche hinweisen könnte. Tatsächlich ist auch die Austauschstromdichte bei diesem Katalysator am größten, was darauf hindeutet, dass seine katalytische Aktivität tatsächlich sehr gut ist.^[83] Es ist zu beachten, dass das duale Tafelverhalten in diesem Fall nicht auf die Änderung des RDS zurückzuführen ist, sondern vielmehr auf die potenzialabhängige Änderung der Bedeckung der Reaktionszwischenprodukte unter Temkin-Adsorptionsbedingungen.^[115]

Ein weiteres wichtiges experimentelles Instrument, um Einblick in den OER-Mechanismus zu erhalten, ist die EIS. Serien von EIS-Spektren wurden in einem Potenzialbereich von 0,5–0,7 V (gegen Ag/AgCl) aufgezeichnet und sind in den Nyquist-Diagrammen in Abbildung A 3 dargestellt. Die Rohdaten wurden entsprechend dem in folgender Abbildung dargestellten Armstrong-Henderson-Ersatzschaltbild angepasst.

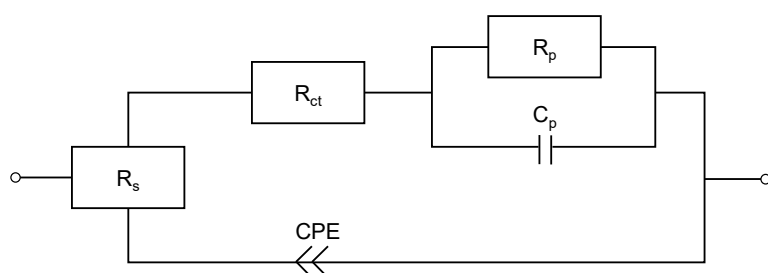


Abbildung 23. Das Armstrong-Henderson-Ersatzschaltbild.

Dabei ist R_s der unkompensierte Lösungswiderstand und R_{ct} stellt den Ladungstransferwiderstand dar. Die R_p - C_p -Schleife ist von besonderer Bedeutung, da sie mit der Relaxation der Oberflächenbedeckung eines adsorbierten Zwischenprodukts korreliert.^[88] Wie von Harrington und Conway vorgeschlagen, ist R_p mit der Produktion von Oberflächenzwischenprodukten verbunden.^[115] Die Pseudokapazität C_p hat keine direkte physikalische Bedeutung, muss aber zusammen mit dem R_p -Element auftreten, um die Phasenverzögerung richtig zu erklären.^[119] Für einen bestimmten Potenzialbereich stellt dieses Element jedoch genau die Relaxation der Oberflächenbedeckung eines adsorbierten Zwischenprodukts dar und kann daher mit der Änderung der Konzentration geladener Zwischenprodukte an der Elektrodengrenzfläche in Verbindung gebracht werden.^[114]

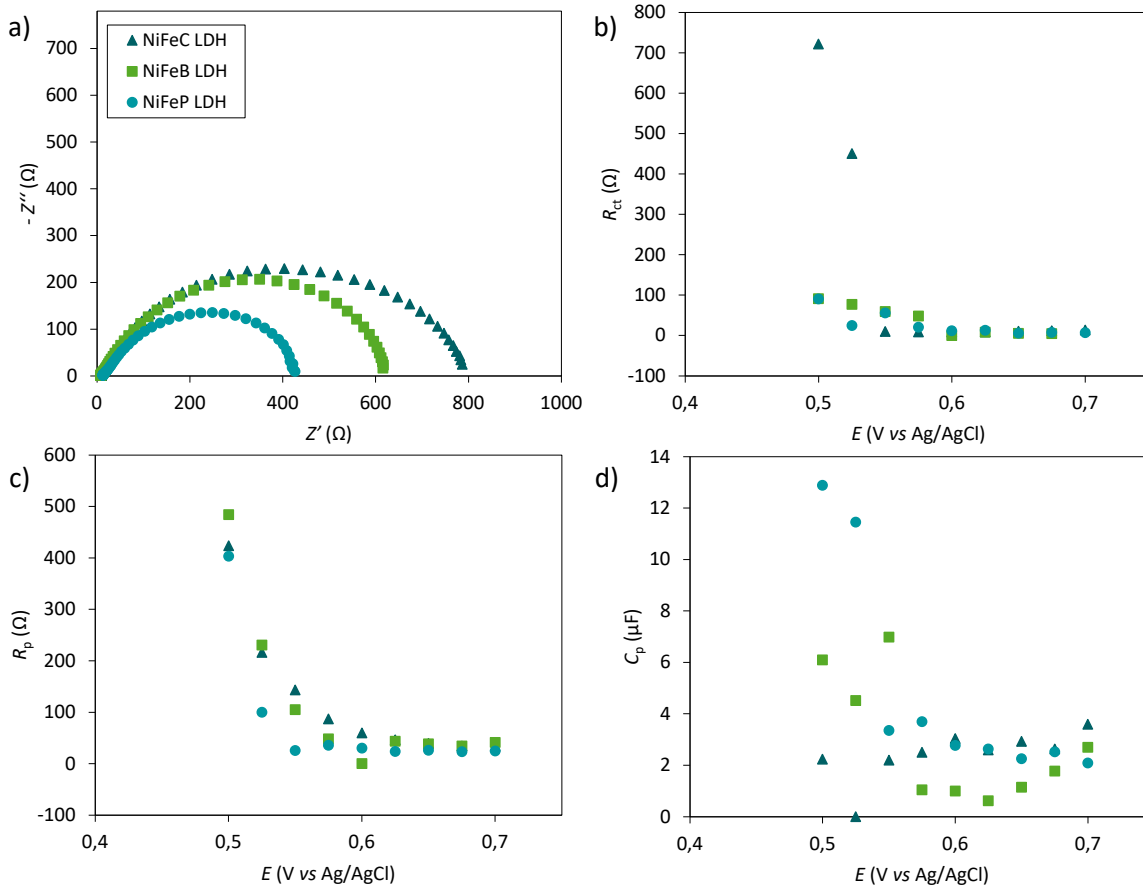


Abbildung 24. (a) EIS-Daten von NiFeC (blau), NiFeP (türkis) und NiFeB LDH (grün) bei $E = 0,5$ V gegen RHE. (b)–(d) Anpassungswerte aufgetragen gegen das angelegte Potenzial, (b) Ladungstransferwiderstand R_{ct} ; (c) Widerstand R_p ; (d) Kapazität C_p .

Von besonderem Interesse ist die Potenzialabhängigkeit dieser verschiedenen Faraday-Elemente, wie in Abbildung 24 dargestellt. Bei allen Katalysatoren ist ein deutlicher Abfall von R_{ct} mit steigendem Potenzial zu beobachten, was gut mit der besseren Elektronentransferkinetik in diesem Bereich übereinstimmt.^[114] Der wesentlich höhere Widerstand des NiFeC LDH bei niedrigeren Potenzialen stimmt gut mit seiner geringeren Aktivität überein, während sich NiFeP und NiFeB LDH ähnlich verhalten. Bei näherer Betrachtung scheint das Tetraborat-interkalierte LDH im Vergleich zum NiFeP LDH einen etwas höheren Ladungstransferwiderstand bei niedrigeren Potenzialen und einen niedrigeren bei höheren Potenzialen zu haben, was mit dem zuvor diskutierten dualen Tafelverhalten korreliert. Weitere schlüssige Informationen können durch die Analyse der R_p - C_p -Schleife gewonnen werden. Auch R_p nimmt mit steigendem Potenzial ab, was wiederum auf eine bessere Gesamtkinetik bei diesen höheren Potenzialen hindeutet. Bemerkenswert sind die ähnlichen Widerstände aller drei Katalysatoren im höheren Potenzialbereich, was dadurch erklärt werden könnte, dass der erste Elektronentransferschritt bei allen untersuchten Katalysatoren der RDS unter diesen Bedingungen ist.

Zuletzt wurde eine Kombination aus variierendem Anion und variierender Metallzusammensetzung getestet, um einen Bestperformer ausfindig zu machen und den Einfluss des Anions auf verschiedene Metallverhältnisse zu untersuchen. Abbildung 25a zeigt vergleichend zwei Kandidaten mit Carbonat (C) oder Hypophosphit (P) als Anion, einmal mit hohem Nickelanteil (Ni:Fe 3:1) und einmal mit hohem Eisenanteil (Ni:Fe 1:2). Bei einem hohen Eisenanteil (Ni:Fe 1:2) zeigt der Einbau von Hypophosphit im Vergleich zu Carbonat eine deutliche Aktivitätssteigerung mit einer Überpotenzialdifferenz ($\eta(\text{NiFeC LDH}) - \eta(\text{NiFeP LDH})$) von $\Delta\eta_{10} = 109 \text{ mV}$ bei 10 mA cm^{-2} , während beim höchsten Nickelanteil von 3:1 lediglich eine Überpotenzialdifferenz von $\Delta\eta_{10} = 25,4 \text{ mV}$ erreicht wird. Das Hypophosphit zeigt bei LDHs mit hohem Nickelanteil also einen geringeren, wenn auch positiven Aktivitätseinfluss gegenüber dem Einbau von Carbonat. Abbildung A 4 im Anhang zeigt zusätzlich NiFeC und NiFeP LDH mit den Metallverhältnissen Ni:Fe 1:1 ($\Delta\eta_{10} = 65,4 \text{ mV}$) und 2:1 ($\Delta\eta_{10} = -2,11 \text{ mV}$). Zusammenfassend sind die Überpotenzialdifferenzen ($\eta(\text{NiFeC LDH}) - \eta(\text{NiFeP LDH})$) bei 10 mA cm^{-2} in Abhängigkeit der Metallzusammensetzung in Abbildung 25b aufgetragen.

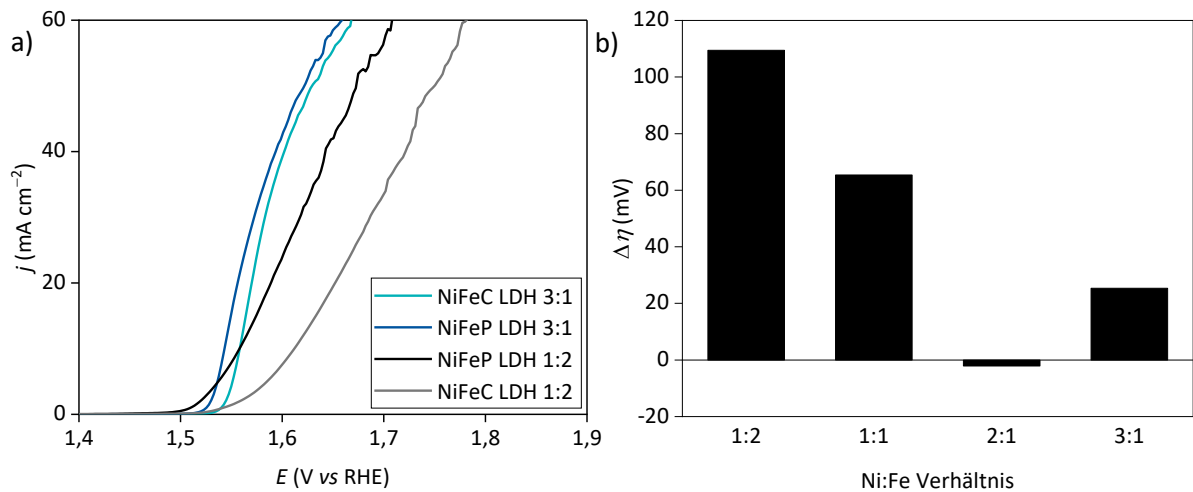


Abbildung 25. a) Polarisationskurven von NiFe LDH mit einem Ni:Fe-Verhältnis von 1:2 und dem interkalierten Anion Hypophosphit (schwarz) und dem Anion Carbonat (grau) sowie von NiFe LDH mit einem Ni:Fe-Verhältnis von 3:1 und dem Anion Hypophosphit (blau) und dem Anion Carbonat (hellblau) gegen die RHE-Potenzialskala für die OER. Die Daten wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s^{-1} unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als Gegenelektrode (CE) und Ag/AgCl als Referenzelektrode (RE) in 1 M KOH als Elektrolyt ohne Rühren erfasst. Alle Kurven sind *iR*-korrigiert. b) Überpotenziale in Abhängigkeit des Metallverhältnisses.

Insgesamt lässt sich anhand der Überpotenzialdifferenz, also inwieweit sich der Katalysator durch den Einbau von Hypophosphit verbessert, ein Trend bei Variation der Metallverhältnisse erkennen. Während das Anion Hypophosphit einen stark positiven Einfluss auf den Katalysator mit hohem Eisenanteil hat, sinkt dieser positive Einfluss mit steigendem Nickelanteil. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen steigt die absolute Aktivität mit steigendem Nickelanteil und es ist somit möglich, dass der positive Einfluss des Hypophosphits mit steigender absoluter Aktivität einen rezessiven Anteil an der Performance hat. Des Weiteren ist es möglich, dass Hypophosphit in seiner

Rolle als Reduktionsmittel vorwiegend die Fe^{3+} Zentren positiv beeinflusst. Fe^{3+} kann als stärkere Lewis-Säure einfacher reduziert werden, was für die Katalysatoraktivität in der OER vorteilhaft ist.

Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel die Kinetik und der Mechanismus von NiFe LDH mit den interkalierten Anionen Carbonat (NiFeC LDH), Hypophosphit (NiFeP LDH) und Tetraborat (NiFeB LDH) untersucht. Alle Katalysatoren zeigten ein duales Tafelverhalten und fraktionierte Reaktionsordnungen, deren Werte durch das Modell des Mechanismus des physisorbierten Wasserstoffperoxids und Temkin-Adsorptionsbedingungen erklärt werden konnten. Auf der Grundlage dieser Annahmen konnten für alle drei Katalysatoren in beiden Tafelbereichen geschwindigkeitsbestimmende Schritte berechnet werden. Bei NiFeC und NiFeB LDH ist der zweite Schritt (II) bei niedrigen Überpotenzialen geschwindigkeitsbestimmend, während der erste Schritt (I) bei höheren Potenzialen am langsamsten ist. Bei NiFeP LDH wird der gesamte Mechanismus durch den ersten Schritt (I) gesteuert. Impedanzdaten, die mit Hilfe des Armstrong-Henderson Ersatzschaltbildes simuliert wurden, ergaben einen geringeren Ladungstransferwiderstand und eine geringere Rate der Bildung von Oberflächen-Zwischenprodukten für NiFeB LDH und NiFeP LDH, was die erhöhte Aktivität im Vergleich zu NiFeC LDH erklärt.

3.4 Borbasierter Anionenaustausch

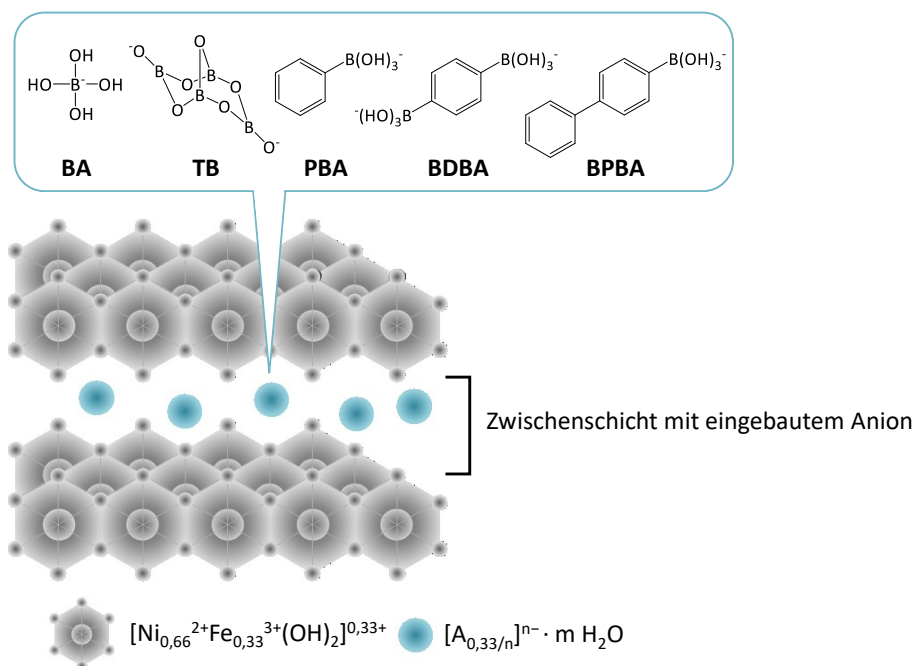


Abbildung 26. Typische Struktur von NiFe LDH mit den jeweiligen eingebauten anorganischen (BA und TB) und organischen (PBA, BDBA und BPBA) Boraten.

Auf Basis der Kenntnisse des vorherigen Kapitels, bei dem die Anionen Carbonat, Hyposphosphit sowie Tetraborat interkaliert wurden, wurden in diesem Kapitel verschiedene boratbasierte Anionen in die Zwischenschichten von NiFe LDH eingebaut. Dabei wurden nicht nur anorganische Borate, sondern auch organische Borate ausgewählt, um den Einfluss von aromatischen Anionen zu untersuchen. Für alle Katalysatoren wurden CV und EIS zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften verwendet sowie XRD, SEM-EDX und ATR-IR zur Charakterisierung der physikochemischen Materialeigenschaften eingesetzt. Für drei interessante Kandidaten wurden *steady-state*-Tafelauftragungen und -Messungen der Reaktionsordnung durchgeführt, um eine tief gehende mechanistische Studie durchzuführen. Hier verfeinern stationäre Vorgänge die Bestimmung der Tafelsteigungen und eröffnen die Möglichkeit, den richtigen Mechanismus und das richtige Adsorptionsmodell für die Berechnung der RDS zu wählen. Um die Stabilität des eingebauten Anions in NiFe LDH weiter zu überprüfen, wurde Chronoamperometrie für einen anorganischen und einen organischen Katalysator durchgeführt. Die allgemeine Struktur von geschichteten Doppelhydroxiden mit interkalierten ladungsausgleichenden Anionen sowie die hier verwendeten Anionen sind in Abbildung 26 dargestellt.

Teile des Inhalts dieses Kapitels wurden in einem Fachjournal veröffentlicht.^[120]

M. Berger, A. Markus, S. Palkovits, R. Palkovits, Electrocatalytic Performance and Kinetic Behavior of Anion-Intercalated Borate-Based NiFe LDH in Alkaline OER, *ChemElectroChem* **2024**, *11*, e202400457.

Die Forschungsdaten dazu wurden bei Zenodo publiziert.^[121]

M. Berger, A. Markus, S. Palkovits, R. Palkovits, Dataset for Publication: Electrocatalytic Performance and Kinetic Behavior of Anion-Intercalated Borate-Based NiFe LDH in Alkaline OER, *Zenodo* **2024**, doi.org/10.5281/zenodo.13759711.

Es wird auf die Beiträge von Alexandra Markus hingewiesen, die als Forschungspraktikantin unter der Leitung der Autorin an der Katalysatorsynthese sowie der Durchführung und Auswertung der Experimente arbeitete.

3.4.1 Materialanalyse

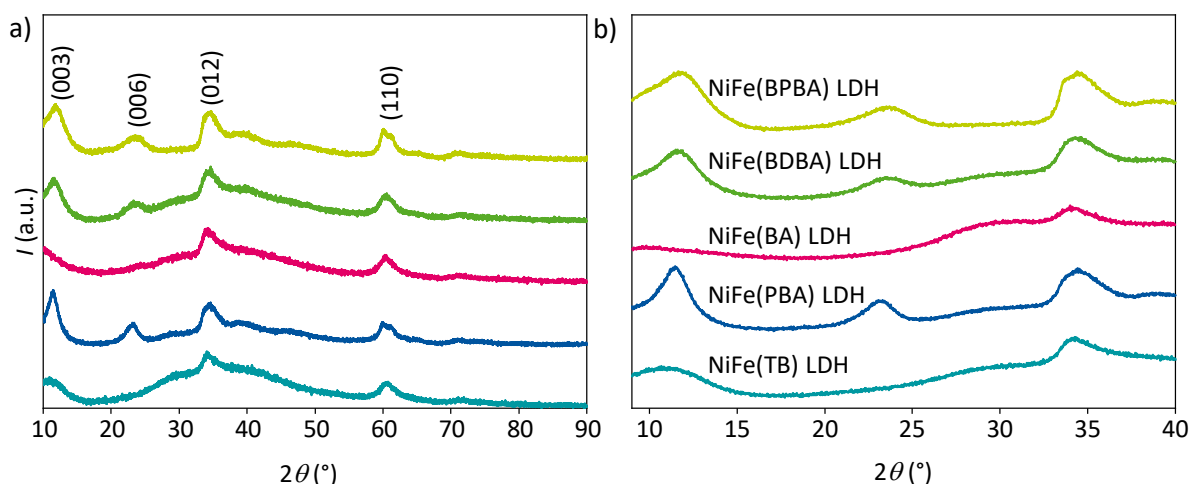


Abbildung 27. XRDs von NiFe LDH mit den Anionen TB (türkis), PBA (blau), BA (gelb), BDBA (grün) und BPBA (hellgrün).

NiFe LDH im Metallverhältnis (Ni:Fe) 2:1 mit interkalierten anionischen Formen von Borsäure (BA), Natriumtetraborat (TB), Phenylboronsäure (PBA), Benzol-1,4-diboronsäure (BDBA) und 4-Biphenylboronsäure (BPBA) wurden durch ein einfaches Co-Fällungsverfahren hergestellt, das auf der Arbeit von Luo und Mitarbeitern beruht und in Kapitel 5.3.1 beschrieben wurde.

Vor der elektrochemischen Analyse wurden das Vorhandensein von Bor in allen Katalysatoren und ähnliche Ni:Fe-Verhältnisse von 0,5 (Tabelle A 1) durch Elementaranalyse erfolgreich bestätigt. XRD wurde zweimal gemessen, jeweils im Bereich von $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ (Abbildung 27a) und $9\text{--}40^\circ$ (Abbildung 27b), um die Kristallstruktur und die interlamellaren Abstände zu untersuchen. Alle Katalysatoren zeigen mehrere charakteristische Reflexe von NiFe LDH, von denen die auffälligsten bei $2\theta = 12^\circ$ (003), 24° (006), 39° (012) und 60° (110) zu sehen sind.^[122] Die interkalierten Anionen sind auch hier wahrscheinlich nicht ausreichend organisiert, um zu einem Reflex zu führen, und haben kein großes

Streuvermögen, was bedeutet, dass alle Reflexe von Nickel und Eisen in den Wirtsschichten stammen. Bei NiFe(BA) LDH und NiFe(TB) LDH konnte der (006)-Reflex nicht nachgewiesen werden. Da die (003)- und (012)-Reflexe dieser Katalysatoren breit sind und der (006)-Reflex bei den anderen Katalysatoren die geringste Intensität aufweist, ist es wahrscheinlich, dass die (006)-Reflexe zu klein sind, um gesehen zu werden. Ein gutes Indiz für den Erfolg der Anioneneinlagerung ist der unterschiedliche Basalabstand aufgrund der unterschiedlichen Molekülgrößen der Borate. Dieser Abstand lässt sich anhand der 2θ -Werte des (003)-Reflexes berechnen.^[123,124] Aus dem Bragg'schen Gesetz folgt, dass der Basalabstand umso größer ist, je mehr der Reflex zu niedrigeren Werten verschoben ist. Die (003)-Reflexe der aromatischen boratinterkalierten LDH-Materialien haben alle ähnliche Positionen mit $2\theta = 11,50^\circ$, $11,62^\circ$ und $11,74^\circ$ für NiFe(PBA), (BDBA) bzw. (BPBA) LDH, was zu Basalabständen von 7,69 Å, 7,61 Å und 7,53 Å führt. Die Größe der Anionen scheint also keinen Einfluss auf die Basalabstände zu haben, was durch eine flache Ausrichtung der aromatischen Moleküle erklärt werden kann, die im Basalraum gestapelte Schichten bilden. Aisawa und Mitarbeiter untersuchten die Interkalation von Aminosäuren in LDH-Zwischenschichten und stellten fest, dass bei aromatischem Phenylalanin der LDH-Basisabstand kleiner war als der Durchmesser des Anions. Sie postulierten, dass das Phe-Anion im basalen Abstand horizontal ausgerichtet ist, was unsere These einer flachen Ausrichtung der Aromaten in der Zwischenschicht unterstützt.^[125]

Eine weitere wichtige Information aus der XRD-Analyse ist die relative Intensität der (003)- und (006)-Reflexe, die ein Maß für die interlamellare Elektronendichte ist und daher bei der Interkalation aromatischer Anionen von besonderer Bedeutung ist.^[107] Die höhere relative Intensität der (006)-Reflexe für alle organischen Borate weist auf eine höhere interlamellare Elektronendichte im Vergleich zu (BA) und (TB) hin, was auf eine erfolgreiche Interkalation der organischen Borate PBA, BDBA und BPBA hindeutet. Die Ergebnisse für NiFe(TB) LDH und NiFe(BA) LDH müssen ausführlicher diskutiert werden. Für NiFe(TB) LDH erscheint der (003)-Reflex bei $2\theta = 10,82^\circ$, was zu einem Basalabstand von 8,17 Å führt, während NiFe(BA) LDH keine (003)- und (006)-Reflexe zeigt, was die Frage nach der Art des interkalierten Anions aufwirft. Unter den gegebenen Synthesebedingungen, bei denen die Boratspezies in Wasser bei einem pH-Wert von 10 und einer Boratkonzentration von 0,5 M gelöst wurden, bilden Borsäure und Natriumtetraborat sogenannte Polyborate. Nach Anderson und Mitarbeitern führt das Lösen von 0,4 M Borsäure in Wasser bei pH 10 zur Bildung von ~57 % B(OH)_4^- und ~23 % $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ und geringen Mengen anderer mehrkerniger Borspezies.^[126] Daher kann davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich B(OH)_4^- in den interlamellaren Zwischenraum in NiFe(BA) LDH interkaliert wird. Das Fehlen von (003)- und (006)-Signalen und die insgesamt geringe Signalintensität können auf eine geringe Kristallitgröße oder Stapelfehler zurückgeführt werden.^[63]

Obwohl Natriumtetraborat auf die gleiche Weise gelöst wurde wie Borsäure, begünstigt der viermal höhere Borgehalt die Bildung und Einlagerung von $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ (Tetraborat-Anion) in NiFe LDH, was zu einem vergrößerten Basalabstand von 8,17 Å führt.

Eine weitere Nachweismethode für das Vorliegen der gewünschten Art des Anions in den Zwischenschichten ist die abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR). Abbildung 28 zeigt die ATR-IR-Spektren aller Kandidaten, sowie eines Kandidaten mit eingebautem Carbonat als Referenz (dargestellt in Schwarz). Synthetisch wurde der Katalysator ähnlich wie die anderen Katalysatoren hergestellt, jedoch mit Na_2CO_3 als anionenspendendem Substrat. Bei $\text{NiFe}(\text{CO}_3^{2-})$ LDH (schwarz) gehört der Peak bei der Wellenzahl 1359 cm^{-1} zum antisymmetrischen Streckungspeak von CO_3^{2-} und 761 cm^{-1} zur Wechselwirkung zwischen CO_3^{2-} und der NiFe LDH-Schicht.^[127] Bei allen mit organischem Borat versehenen LDHs konnte RestCarbonat gefunden werden. Es ist anzumerken, dass Carbonatanionen unter den gegebenen Bedingungen nur schwer vollständig zu eliminieren sind, da sie in der Umgebungsluft leicht aus CO_2 verfügbar sind. Der kleine Peak bei 1400 cm^{-1} in NiFe(TB) LDH und NiFe(BA) LDH entspricht der Streckschwingung von B-O.^[128] Da B-O-Gruppen jedoch zwischen 1430 und 1335 cm^{-1} stark absorbieren, ist es schwierig, zwischen B-O- und CO_3^{2-} -Schwingungen zu unterscheiden.

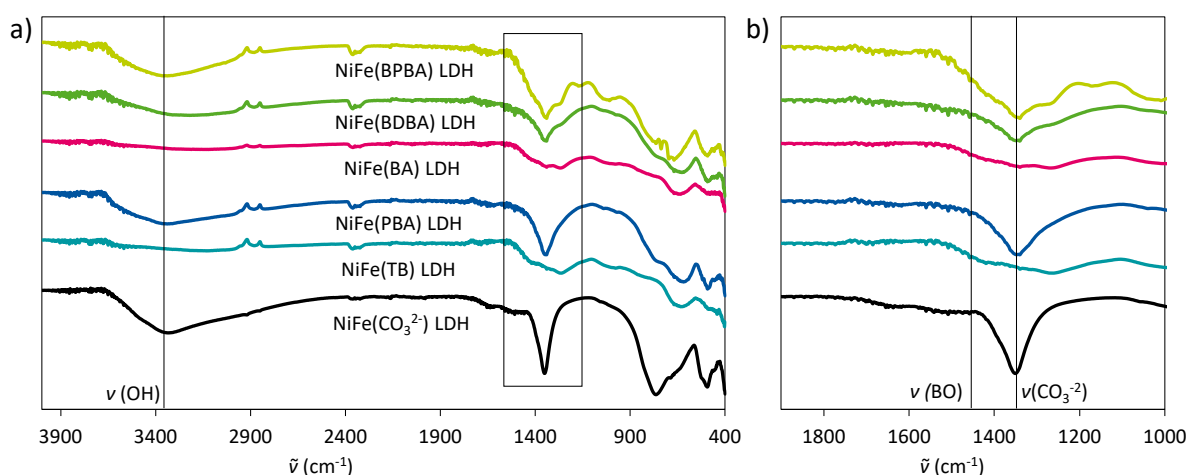


Abbildung 28. a) Fourier-transformierte Infrarotspektren (ATR) von NiFe LDH, die mit Carbonat (schwarz), Tetraborat (orange), Phenylborat (türkis), Borat (blau), Benzol-1,4-diborat (grün) und 4-Biphenylborat (rosa) interkaliert sind. b) Vergrößerter Bereich von $1900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$.

3.4.2 Elektrochemische Analyse

Abbildung 29 zeigt die Doppelschichtkapazitätsmessungen aller Kandidaten. Es zeigt sich, dass die Kapazitätswerte für alle Katalysatoren innerhalb desselben Bereichs liegen, was auf ähnliche elektrochemisch aktive Oberflächen hinweist. Dies ermöglicht einen weiteren Vergleich.

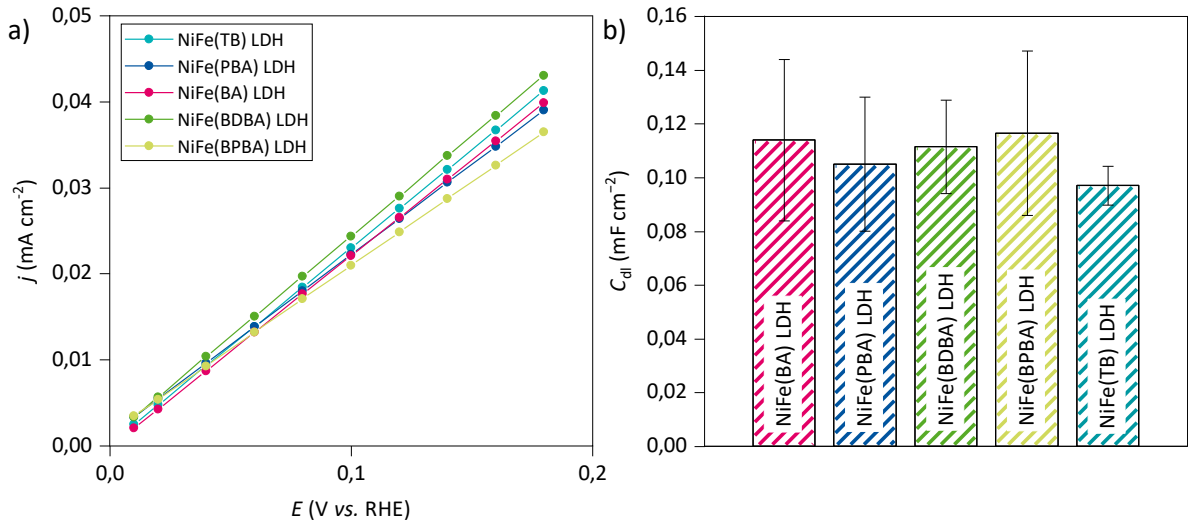


Abbildung 29. a) Unterschiede in der Ladestromdichte Δj aufgetragen gegen die Abtastrate. Die Steigung der linearen Anpassung, etwa das Doppelte der Doppelschichtkapazität C_{dl} , wurde zur Darstellung der elektrochemisch aktiven Oberfläche verwendet. b) Die Werte für die C_{dl} aller Kandidaten zeigen ähnliche Oberflächengrößen.

Nachdem die erfolgreiche Interkalation der Anionen durch Materialanalyse nachgewiesen worden war und eine ähnliche elektrochemische Oberflächengröße festgestellt werden konnte, wurden elektrochemische Leistungstests durchgeführt. Die gestrichelte Linie in Abbildung 30a markiert die Potenziale, die bei der festgelegten Stromdichte von 100 mA cm⁻² zu berücksichtigen sind. Wie Abbildung 30b zeigt, folgen die Überspannungen bei 100 mA cm⁻² (η_{100}) der Kandidaten der Reihenfolge NiFe(BA) < (PBA) < (BDBA) < (BPBA) < (TB) LDH mit den jeweiligen Werten von 308 ± 1 mV, 326 ± 1 mV, 331 ± 9 mV, 337 ± 3 mV und 349 ± 1 mV. NiFe(BA) LDH zeigt die höchste Aktivität und den steilsten Anstieg, was auf hohe Reaktionsgeschwindigkeiten hinweist, gefolgt von NiFe LDH mit

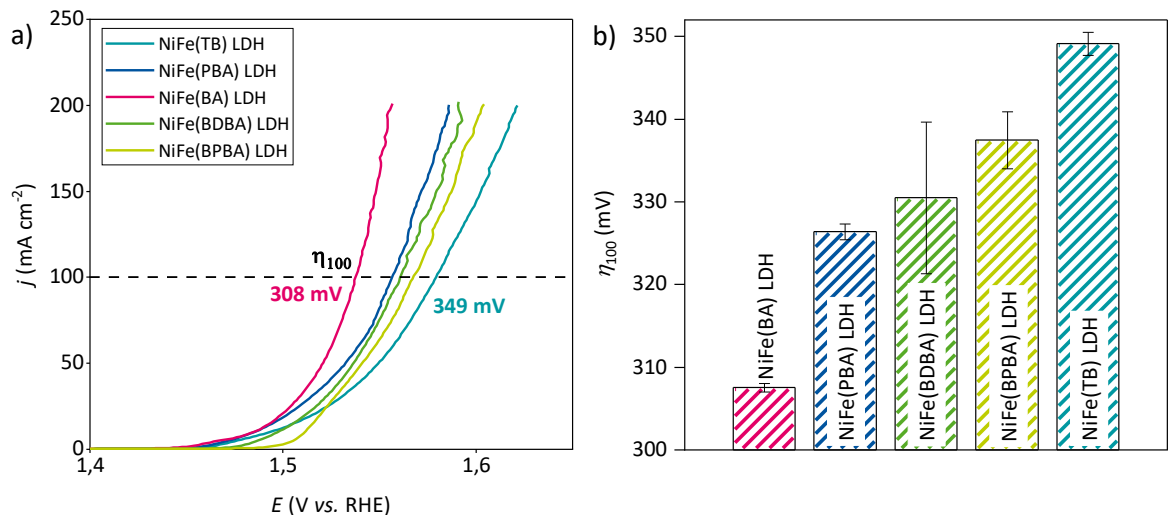


Abbildung 30. a) Polarisationsskurven von NiFe LDH, zwischengeschichtet mit TB (orange), PBA (türkis), BA (blau), BDBA (grün) und BPBA (rosa) gegen RHE für die OER. Die Datenpunkte wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s⁻¹ unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als CE und Hg/HgO als RE in 1 M KOH als Elektrolyt aufgenommen. b) Vergleich der aus den Aktivitätskurven berechneten Überspannungen bei 100 mA cm⁻². Alle Werte sind 100 % iR -korrigiert.

eingelagertem Phenylborat (PBA). Der Einbau von Tetraborat führte zur schlechtesten Performance und zur geringsten Steigung, was auf langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist.

In der Literatur finden sich unterschiedliche Erklärungen dafür, wie interkalierte Anionen die Leistung von LDHs beeinflussen.^[64,63,70] Eine Beobachtung war, dass eine Vergrößerung des Basalabstands bis zu einem gewissen Grad durch raumfordernde Anionen zu niedrigeren Tafelsteigungen und höheren Aktivitäten führte. Obwohl der Einbau des Tetraborat-Anions in dieser Untersuchung den Basalabstand vergrößerte, wies dieses Material die geringste Leistung auf. Dieser Widerspruch deutet darauf hin, dass andere Effekte hier einen größeren Einfluss auf die Leistung haben. Ein weiterer Wert zur Bewertung der unterschiedlichen Leistungen von anionischen interkalierten Systemen ist der pK_s -Wert der konjugierten Säure des Anions. Borsäure ist eine Lewis-Säure mit dem höchsten pK_s -Wert von 9,0–9,2 und damit die stärkste Lewis-Base, was zu der genannten Korrelation passt. Die anderen Anionen haben einen niedrigeren pK_s -Wert, was mit einer schwächeren Lewis-Basizität und damit einer geringeren Wechselwirkung mit den aktiven Stellen korreliert.^[129] NiFe(PBA) zeigt einen ähnlichen, aber etwas späteren Beginn im Vergleich zu NiFe(BA) LDH und eine geringere Steigung danach, was auf eine ähnliche Aktivierungsenergie, aber langsamere Reaktionsraten hinweist. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Phenylgruppe von PBA zu einer größeren Verlagerung der negativen Ladung im Anion führt, was die elektrostatische Wechselwirkung behindern kann. Es ist möglich, dass die stärkere Verlagerung der negativen Ladung aufgrund von mehr möglichen unterschiedlichen Resonanzstrukturen die Lewis-Basizität schwächt, was die elektrostatische Wechselwirkung verringert und zu dem höheren Überpotenzial führt. NiFe(BDBA) LDH zeigt einen deutlich späteren Stromdichteanstieg als die zuvor diskutierten Katalysatoren. Die Steigung ist vergleichbar mit NiFe(PBA) LDH, was auf eine ähnliche Kinetik und Reaktionsgeschwindigkeit hindeutet. NiFe(BPBA) zeigt einen späten, aber steilen Stromdichteanstieg. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Katalysators ist langsamer, aber vergleichbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit von (PBA) und (BDBA). Die zusätzliche Phenylgruppe hat eine unbedeutende Auswirkung auf die Kinetik, aber einen deutlichen Einfluss auf den Reaktionsbeginn und damit auf die Aktivierungsenergie.

Darüber hinaus können auch die Stärke und die Art der Metall-Anionen-Wechselwirkung die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.^[64,112] NiFe(TB) LDH ist in der OER am wenigsten aktiv mit dem höchsten Überpotenzial von 349 mV. Dies kann auf eine schwächere Wechselwirkung mit den

Nickelstellen oder einen langsameren Ionentransport zurückzuführen sein, der durch die dreidimensionale, voluminöse Natur des Tetraborats bedingt ist.

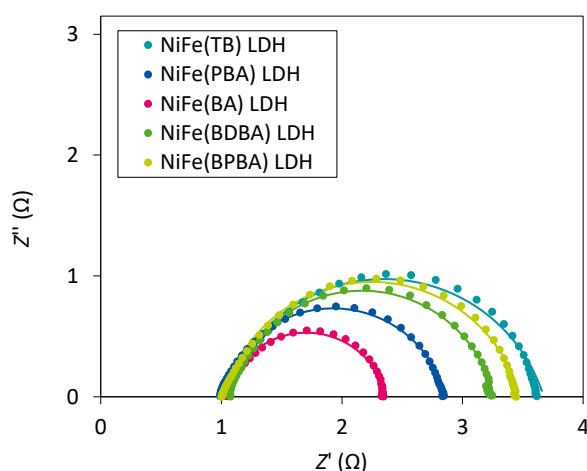


Abbildung 31. Nyquist-Auftragungen aller Kandidaten bei 0,5 V (gegen Hg/HgO) in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 MHz bei einer Amplitude von 10 mV. Die Halbkreise wurden nach dem Randles-Ersatzschaltbild modelliert.

Abbildung 31 zeigt Nyquist-Auftragungen als Ergebnis der EIS. Dabei ist der Durchmesser des Halbkreises gleich dem Ladungstransferwiderstand R_{ct} , der den Elektronentransfer von der Elektrode zum Elektrolyten beschreibt und die Gesamtrate der OER modelliert.^[110] Der Aktivitätstrend aus Abbildung 30 steht im Einklang mit den R_{ct} -Werten aller Katalysatoren. NiFe(BA) LDH erzielte den niedrigsten Ladungstransferwiderstand, was seine überlegene katalytische Leistung unterstreicht. Alle R_{ct} -Werte sind im Anhang in Kapitel 6.3 zusammengefasst.

Um einen tieferen Einblick zu erhalten, wurde eine kinetische Studie für NiFe(BA) LDH als besten Katalysator sowie für zwei organische Kandidaten, NiFe(PBA) LDH und NiFe(BPBA) LDH, durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden *steady-state*-Tafelauftragungen um das Anfangspotenzial aus *steady-state*-Polarisationsmessungen mit 100 % iR -Korrektur erstellt (Abbildung 32).

Bei allen Kandidaten trat eine Änderung der Tafelsteigung bei etwa 250 mV Überpotenzial auf, die mit dem Beginn der OER in Verbindung gebracht werden kann. Im niedrigen Tafelbereich wurde für $b = 20,6 \text{ mV dec}^{-1}$ ermittelt, während im hohen Bereich 114 mV dec^{-1} , 104 mV dec^{-1} und 131 mV dec^{-1}

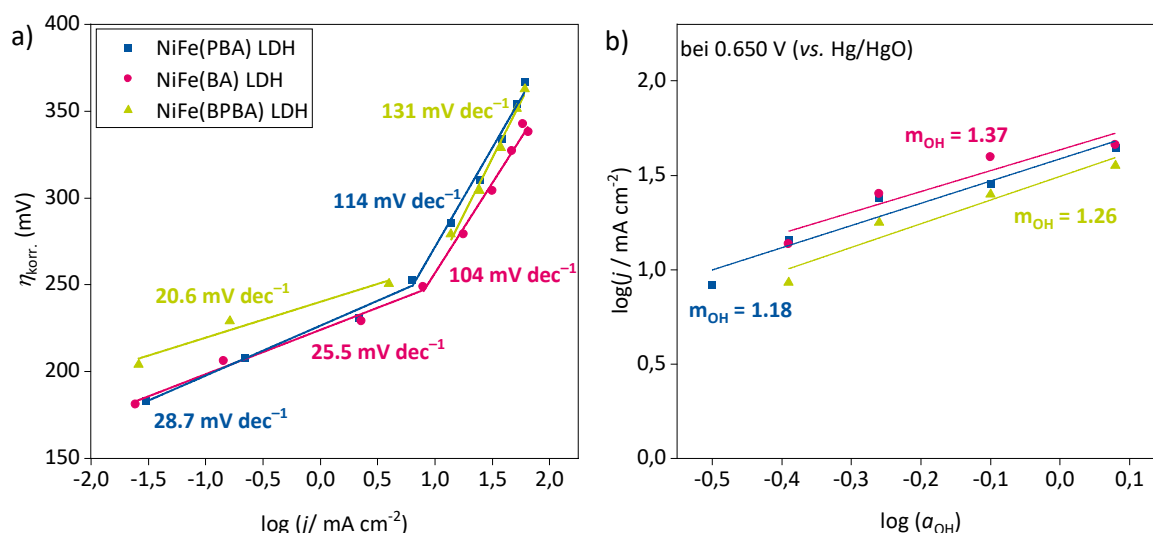


Abbildung 32. a) *Steady-state*-erzeugte Tafelauftragungen von NiFe LDH mit den interkalierten Anionen PBA (grün), BA (blau) und BPBA (rosa). *Steady-state*-Messungen wurden bei neun Potenzialen von 0,500 bis 0,700 V gegen Hg/HgO durchgeführt. Für jedes angelegte Potenzial wurde die Stromantwort 150 s lang gemessen und die letzten 25 Datenpunkte wurden gemittelt. Alle Werte sind 100 % *iR*-korrigiert. b) Reaktionsordnungsdiagramme für NiFe(PBA) LDH (grün), NiFe(BA) LDH (blau) und NiFe(BPBA) LDH (rosa) bei 0,650 V gegen Hg/HgO. Hierfür wurden fünf KOH-Elektrolytlösungen mit Konzentrationen von 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1 M verwendet. Die LSV-Daten wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s⁻¹ unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit GC als Gegenelektrode und Hg/HgO als RE erfasst.

erreicht wurden. Während die Steigungen im niedrigen Tafelbereich (kapazitiver Bereich) ähnlich sind, entspricht der Trend im hohen Tafelbereich dem Aktivitätstrend. Um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zu bestimmen, wurde der Transferkoeffizient α im zweiten Tafelbereich für alle drei Katalysatoren weiter analysiert. Auch in diesem Fall weicht der Symmetriefaktor β von seinem idealen Wert von 0,5 ab, was die Messung der Reaktionsordnungen notwendig macht (Abbildung 32). Als Potenzial wurde die Mitte des oberen Tafelbereiches festgelegt (0,650 V vs. Hg/HgO) und die Stromdichten wurden in 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1 M KOH aufgenommen. Es wurden fraktionierte Reaktionsordnungen für alle Kandidaten erhalten, die durch konkurrierende Reaktionswege und somit durch die Kombination der erwarteten kinetischen Parameter für die verschiedenen Wege verursacht werden können, sodass auch nicht ratenbestimmende Schritte oder andere Mechanismen die Reaktionsreihenfolge beeinflussen können. Der Anteil der aktiven Stellen, die an jedem einzelnen Reaktionsweg beteiligt sind, bestimmt den relativen Beitrag des Weges zur Reaktionsordnung.^[114,130] In solchen Fällen kann die fraktionierte Reaktionsordnung wie bereits erläutert mit Hilfe der Temkin-Adsorptionsbedingungen erklärt werden. Unter der Annahme, dass der zweite Schritt des Bockris'-Wegs geschwindigkeitsbestimmend ist, gelten erneut die Gleichungen 3.10 und 3.11. Für NiFe(BA) LDH ergeben sich mit $m_{\text{OH}} = 1,37$ und $b = 104 \text{ mV dec}^{-1}$ die Symmetriefaktoren $\gamma = 0,63$ und $\beta = 0,19$, für NiFe(PBA) LDH mit $b = 114 \text{ mV dec}^{-1}$ und $m_{\text{OH}} = 1,18$ ergeben sich $\gamma = 0,82$ und $\beta = 0,33$ und für NiFe(BPBA) LDH mit $m_{\text{OH}} = 1,26$ und $b = 131 \text{ mV dec}^{-1}$ resultieren $\gamma = 0,74$ und $\beta = 0,18$. Alle Symmetriefaktoren liegen damit zwischen 0 und 1, wenn man den zweiten Schritt als

geschwindigkeitsbestimmend annimmt, was bedeutet, dass für alle Kandidaten die zweite Adsorption eines Hydroxid-Ions und die Bildung des Wasserstoffperoxid-Zwischenprodukts geschwindigkeitsbestimmend sind. Dies bestätigt auch unsere Annahmen über die Adsorptionsbedingungen und den Mechanismus, da die Temkin-Adsorption und der Bockris'-Weg die einzigen Bedingungen sind, die die gemessenen Tafelsteigungen zusammen mit den gemessenen Reaktionsordnungen rationalisieren.

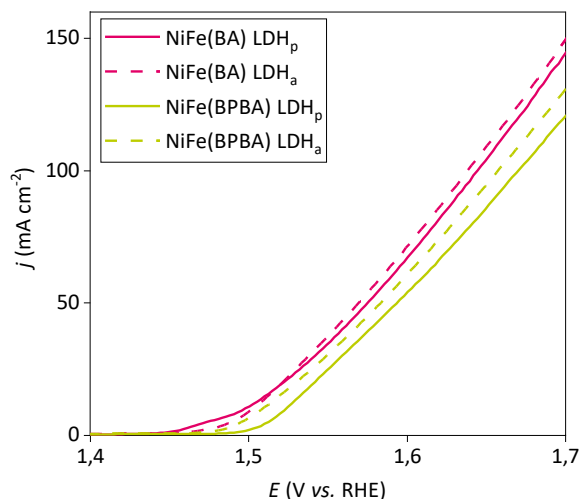


Abbildung 33. Vergleich der OER-Polarisationskurven von unbehandeltem (p) und gealtertem (a) (gestrichelte Linien, 24 h bei 1,7 V vs. Hg/HgO) NiFe(BA) LDH (blau) und NiFe(BPBA) LDH (rosa). Die Datenpunkte wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s^{-1} unter Verwendung eines Drei-Elektroden-Aufbaus mit Glaskohlenstoff als Gegenelektrode und Hg/HgO als Referenz in 1 M KOH als Elektrolyt aufgenommen.

Schließlich wurden Stabilitätsmessungen durchgeführt, um zu untersuchen, wie sich die Leistung des Katalysators im Laufe der Nutzung verändert. Daher wurde die katalytische Aktivität vor und nach 24 Stunden Elektrolyse mittels Polarisation untersucht (Abbildung 33). Bei beiden Kandidaten konnte ein leichter Anstieg der Aktivität beobachtet werden, was in guter Übereinstimmung mit früheren Studien steht, in denen der Aktivitätsanstieg auf den Einbau von restlichem Fe in die LDH-Struktur zurückgeführt wurde.^[93,131,49] Darüber hinaus haben Dionigi und Mitarbeiter nachgewiesen, dass NiFe LDH bei angelegtem anodischem Potenzial von den anfänglichen α -Phasen zu aktivierten γ -Phasen oxidiert, was möglicherweise zu einer erhöhten Aktivität nach der Alterung führt.^[132] Abgesehen von den auftretenden Aktivierungsmechanismen kann der Austausch der Anionen mit Carbonat eher ausgeschlossen werden, da die Aktivität abnehmen sollte, wenn ein Austausch mit Carbonatanionen stattfindet.

In diesem Kapitel wurden die zugrundeliegenden Mechanismen der alkalischen OER auf boratinterkaliertem NiFe LDH untersucht. NiFe LDH wurde mit Borsäure (BA), Tetraborat (TB), Phenylborat (PBA), Benzol-1,4-diborat (BDBA) und 4-Biphenylborat (BPBA) interkaliert, um den Einfluss von anorganischen und organischen Boraten auf die Katalysatoraktivität zu erforschen, und drei interessante Kandidaten NiFe(BA) (PBA) und (BPBA) LDH wurden für eine kinetische Studie

ausgewählt. Alle untersuchten Kandidaten zeigten ein duales Tafelverhalten und fraktionierte Reaktionsordnungen, die durch das Auftreten von Temkin-Adsorptionsbedingungen und die Überwindung des Anlaufpotenzials erklärt werden konnten. Es wurde herausgefunden, dass der Bockris'-Weg, bei dem ein physisorbiertes Wasserstoffperoxid-Zwischenprodukt gebildet wird, für alle drei Kandidaten vorherrschend war. Dabei erwies sich die zweite OH-Adsorption als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, was mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.4 übereinstimmt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass der Einbau von Borsäure in NiFe LDH zu einer hervorragenden katalytischen Leistung in der alkalischen OER führt, was sich in einem niedrigen Ladungstransferwiderstand und der niedrigsten Tafelsteigung bei hohen Stromdichten widerspiegelt. Es wird angenommen, dass die schnelle Kinetik und die hohe Leitfähigkeit auf den hohen pK_s -Wert von Borat zurückzuführen sind, der für eine effiziente OER-Katalyse von Vorteil ist.

3.5 Schwefelbasierter Anionenaustausch

In diesem Kapitel wird der Einfluss redoxaktiver Zwischenschichtanionen mit besonderem Augenmerk auf schwefelbasierte Anionen untersucht. Wie in Kapitel 2.2.3 bereits erwähnt, zeigt der Einbau von Schwefelspezies in NiFe LDH viele positive Eigenschaften in der OER-Katalyse.^[66–68] In diesem Kapitel wird NiFe LDH mit den Anionen SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- und I^- als Zwischenschichtanionen mithilfe von Co-Fällung hergestellt. Die nach Zhou und Mitarbeitern erfolgten Synthesen werden hier als NiFe LDH_{Zhou} gekennzeichnet.^[65] Die Synthesen, welche durch einen Anionenaustausch nach Liu und Mitarbeitern erfolgten, werden als NiFe LDH_{Liu} gekennzeichnet.^[133] Nach Luo und Mitarbeitern durchgeführte Synthesen werden nachfolgend nicht gesondert gekennzeichnet.^[64] Die NiFe LDH-Kandidaten werden mithilfe von XRD und ATR-IR charakterisiert. Die elementare Zusammensetzung wird mittels ICP-OES und SEM-EDX untersucht. Elektrochemische Eigenschaften werden durch Aktivitätsmessungen und Tafel-Auftragungen gemessen. Weiterhin wird ein möglicher Zusammenhang zwischen der Aktivität und dem Redoxpotenzial, dem Zwischenschichtabstand, sowie dem $\text{p}K_s$ -Wert der konjugierten Säure des Zwischenschichtanions untersucht.

3.5.1 Materialanalyse

Um die erfolgreiche Synthese von LDH sowie den erfolgreichen Einbau der Zwischenschichtanionen nach der Synthesevorschrift von Luo zu untersuchen, wurden XRD-Messungen zunächst für die schwefelbasierten Anionen SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ sowie für Cl^- durchgeführt. Die NiFe LDHs werden mit den jeweiligen Zwischenschichtanionen in der Schreibweise NiFe(X^{n-}) LDH benannt.

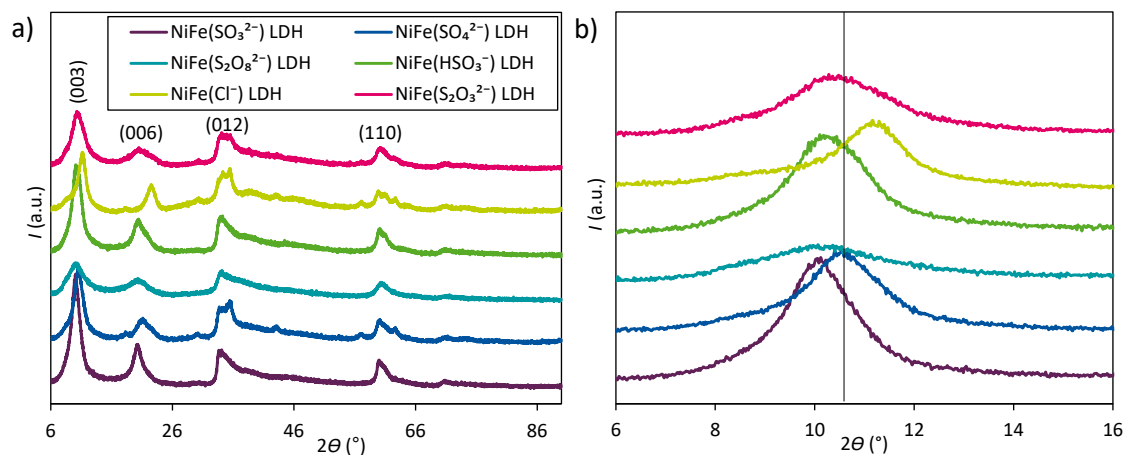


Abbildung 34. a) XRD der schwefelbasierten NiFe LDH mit den Anionen SO_3^{2-} (violett), SO_4^{2-} (blau), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (hellblau), HSO_3^- (grün) und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (magenta) sowie mit eingebautem Cl^- (hellgrün). b) XRD der Kandidaten im 2Θ -Bereich von 6–16°.

Alle Diffraktogramme weisen die vier charakteristischen Reflexe der LDH auf, die den Basalreflexen (003), (006), (012) und (110) zugeordnet werden können. Bei den $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ und $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH entstehen der dritte und vierte Reflex durch die Überlappung mehrerer Reflexe. Der (012)-Reflex kann dabei auch Reflexe der (01l)-Ebenen enthalten, während der (110)-Reflex möglicherweise aus weiteren Reflexen der (11l)-Ebenen besteht. Breitere Reflexe sind ein Indiz für kleinere Kristallite und eine erhöhte Anzahl an Stapelfehlern. Dennoch sind bei allen Katalysatoren keine scharfen Reflexe zu erkennen, was für LDH-Strukturen typisch ist.^[107] Für $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH wurde ein Basalabstand von 8,4 Å ermittelt, für $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$ LDH zeigt sich der (003)-Reflex bei einem 2Θ -Wert von 10,1°, was einen Basalabstand von 8,7 Å ergibt. Zhou und Kollegen berichteten, dass LDHs mit schwefelbasierten Zwischenschichtanionen, die durch Co-Fällung hergestellt wurden, Basalabstände zwischen 8,3 und 8,5 Å aufweisen.^[65] Im Fall von $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-)$ LDH wird von einer nicht erfolgreichen Synthese ausgegangen, da der pH-Wert während der Synthese auf 10 eingestellt wird und Hydrogensulfit dann, mit einem pK_s -Wert von 7,2, vollständig deprotoniert vorliegt.^[134] Der Vergleich mit $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$ LDH stützt die Annahme, dass erneut ein LDH mit SO_3^{2-} -Zwischenschichtanionen synthetisiert wurde, da beide Beugungsbilder ähnliche Reflexe und Intensitäten aufweisen und der (003)-Reflex identisch verschoben vorliegt (siehe Abbildung 34b). Bei der $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH-Synthese ist eine Gasentwicklung aufgetreten, welche Hinweis auf eine unerwünschte Nebenreaktion gibt. Dabei ist bekannt, dass sich Persulfate in wässriger Lösung zu Hydrogensulfat und Sauerstoff zersetzen.^[135] Da Persulfat im Überschuss zugegeben wird, ist unklar, ob genügend Anion zum Besetzen der Zwischenschichten vorhanden war. Dennoch ergibt sich für diesen Kandidaten ein Basalabstand von 8,7 Å ($2\Theta = 10,1^\circ$), der dem Literaturwert von 8,5 Å nahekommt. Der (003)-Reflex von $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ LDH tritt bei einem 2Θ -Wert von 10,4° auf, was zu einem Basalabstand von 8,5 Å führt. In der Literatur wird für

NiFe(S₂O₃²⁻) LDH ein Basalabstand von 8,3 Å angegeben.^[65] Der geringe Unterschied zwischen dem Basalabstand des NiFe(S₂O₃²⁻) LDH und dem Literaturwert lässt ebenso auf einen erfolgreichen Einbau der Schwefelspezies schließen. NiFe(Cl⁻) LDH wurde zunächst als Ausgangsmaterial für die Anionenaustauschmethode nach Liu und Mitarbeitern hergestellt, die später in diesem Kapitel noch Anwendung findet. Dennoch wurde auch hierfür ein XRD aufgenommen und mit den schwefelbasierten NiFe LDHs verglichen. Für NiFe(Cl⁻) LDH ergibt sich ein deutlich kleinerer Basalabstand mit 7,9 Å, berechnet aus dem 2θ-Wert von 11,2°. Zhou und Mitarbeiter geben für diesen Kandidaten einen Basalabstand von 7,8 Å an, der also gut mit dem hier berechneten Wert übereinstimmt.^[65] Dieser deutliche Unterschied des Basalabstandes im Vergleich zu den Schwefelkandidaten stützt noch einmal die Annahme, dass der Anioneneinbau tatsächlich funktioniert und im XRD zu unterschiedlichen Beugungsbildern führt.

Da der Einbau von HSO₃⁻ und S₂O₈²⁻ mit der Synthesevorschrift nach Luo und Mitarbeitern vermutlich nicht erfolgreich war, wurden für beide Anionen weitere Syntheserouten getestet. Im Fall von NiFe(HSO₃⁻) LDH wurde eine Synthese nach Liu und Mitarbeitern durchgeführt, die keine Erhöhung des pH-Wertes vorsieht. Die Herstellungsmethode nach Liu sieht stattdessen vor, zuvor hergestelltes NiFe(Cl⁻) LDH in einer wässrigen NaHSO₃- bzw. Na₂S₂O₈-Lösung über einen längeren Zeitraum zu rühren, um so einen Austausch von Cl⁻ zu dem gewünschten Anion herbeizuführen. Chloridionen sind dabei besonders gut geeignet, da diese aufgrund ihrer kleinen Größe und Einwertigkeit besonders leicht ausgetauscht werden können.^[136] Abbildung 35b zeigt den Vergleich beider Diffraktogramme von NiFe(HSO₃⁻) LDH nach beiden Syntheserouten. Das NiFe(HSO₃⁻)-LDH_{Liu} zeigt den (003)-Reflex bei einem 2θ-Wert von 10,4°, was einen Basalabstand von 8,5 Å ergibt. Der (006)-Reflex, der im Vergleich zum (003)-Reflex nur schwach ausgeprägt ist, weist auf einen niedrigen Wassergehalt in den Zwischenschichten hin.^[107] Auch NiFe(S₂O₈²⁻) LDH wurde nach weiteren Synthesemethoden hergestellt. Die Methode nach Zhou und Mitarbeitern wurde verwendet, da dort mit einem weniger basischen pH-Wert gefällt wird, was zu einer abgeschwächten Gasentwicklung und damit zu einer geringeren Zersetzung des Persulfats führen kann. Jedoch trat auch hier eine signifikante Gasentwicklung auf. Daher wurde für NiFe(S₂O₈²⁻) LDH_{Liu} ebenso wie im Fall des Hydrogensulfits die Anionenaustauschmethode gewählt, bei der durch einen neutralen pH-Wert tatsächlich keine signifikante Gasentwicklung auftrat. Die Diffraktogramme aller drei Persulfatkandidaten sind in Abbildung 35a aufgetragen.

Die 2θ -Werte für $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{LDH}_{\text{Zhou}}$ und $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{LDH}_{\text{Liu}}$ betragen $10,1^\circ$ und $10,2^\circ$, was Basalabstände von $8,7 \text{ \AA}$ und $8,6 \text{ \AA}$ ergibt. $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{LDH}$ und $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{LDH}_{\text{Zhou}}$ erschienen nahezu identisch, während $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{LDH}_{\text{Liu}}$ eine höhere Anzahl schärferer Reflexe aufweist. Zudem ist, ähnlich wie beim Anionenaustausch mit Hydrogensulfit, auch hier der (006)-Reflex deutlich schwächer ausgeprägt, was auf einen geringeren Wassergehalt in den Zwischenschichten hindeutet. Generell zeigen die Anionenaustauschsynthesen nach Liu und Mitarbeitern einen geringeren Stapelfehler.^[133] Die Kristallitgröße sollte aufgrund des verwendeten $\text{NiFe}(\text{Cl}^-) \text{LDH}$ als Ausgangsmaterial und der gleichen Aufbereitung vergleichbar mit den anderen LDHs sein.

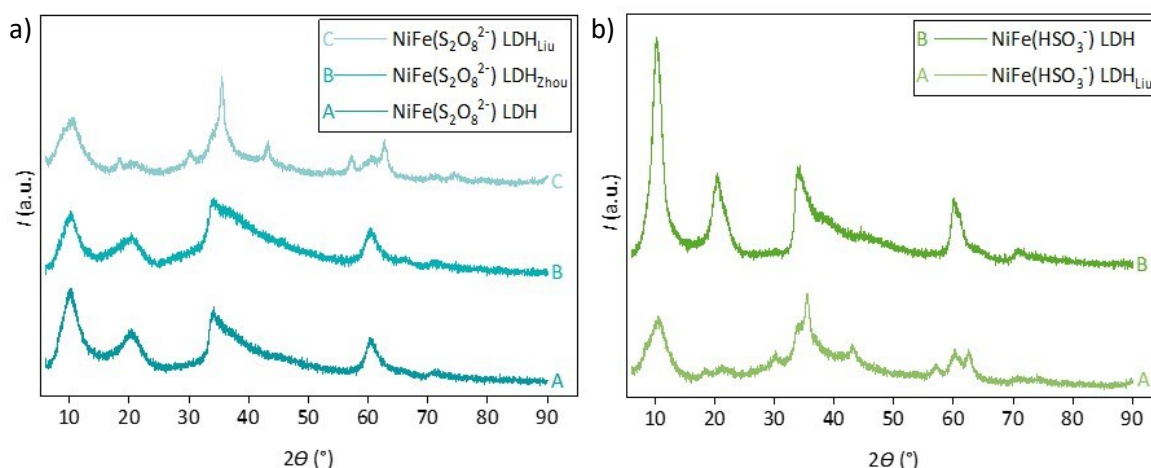


Abbildung 35. XRD von a) $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{LDH}$ hergestellt nach den Syntheserouten von Luo (A), Zhou (B) und Liu (C), sowie von b) $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-) \text{LDH}$, hergestellt nach den Syntheserouten von Liu (A) und Luo (B).

Neben $\text{NiFe}(\text{Cl}^-) \text{LDH}$ wurden noch zwei weitere halogenbasierte LDHs hergestellt, die neben der schwefelbasierten LDH-Reihe eine zweite homologe Reihe mit unterschiedlichem Redoxverhalten bilden. Die Beugungsbilder von $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}$ und $\text{NiFe}(\text{I}^-) \text{LDH}$ sind zusammen mit $\text{NiFe}(\text{Cl}^-) \text{LDH}$ in Abbildung 36 aufgetragen. Die Erweiterung des Materialportfolios um halogenbasierte Materialien in diesem Kapitel wurde aufgrund von eingeschränkter Reproduzierbarkeit im Falle der schwefelbasierten Materialien durchgeführt, worauf im Verlauf dieses Kapitels noch eingegangen wird.

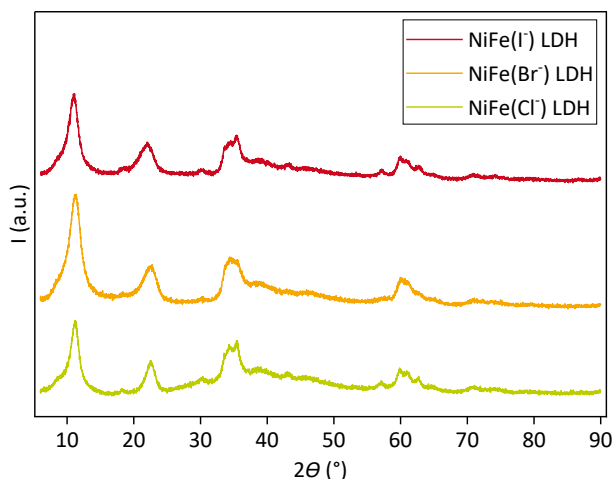


Abbildung 36. XRDs von NiFe(Cl⁻) LDH (hellgrün, A), NiFe(Br⁻) LDH (orange, B) und NiFe(I⁻) LDH (rot, C).

Auch hier sind die charakteristischen vier großen LDH-Reflexe ersichtlich, welche sich äquivalent zu den Reflexen aus Abbildung 34 zuordnen lassen. Die 2θ -Werte des (003)-Reflexes für NiFe(Cl⁻) LDH, NiFe(Br⁻) LDH und NiFe(I⁻) LDH betragen $11,2^\circ$, $11,2^\circ$ und $11,0^\circ$, was zu Basalabständen von $7,9 \text{ \AA}$, $7,9 \text{ \AA}$ bzw. $8,1 \text{ \AA}$ führt. Aufgrund der zunehmenden Anionengröße ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$) wird ein Anstieg der Basalabstände von NiFe(Cl⁻) zu NiFe(Br⁻) LDH zu NiFe(I⁻) LDH erwartet. Dieser Trend ist erkennbar, wobei zwischen NiFe(Cl⁻) LDH und NiFe(Br⁻) LDH kein signifikanter Anstieg des Basalabstandes zu beobachten ist. In der Literatur werden Basalabstände von $7,8\text{--}8,1 \text{ \AA}$ angegeben, die gut mit den berechneten Werten übereinstimmen.^[65]

Um die vorhandenen Zwischenschichtanionen weiter nachzuweisen, wurden diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektren (engl.: *Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*, DRIFTS) von NiFe(SO₃²⁻) LDH und NiFe(SO₄²⁻) LDH (Abbildung 37) sowie von NiFe(Cl⁻) LDH, NiFe(Br⁻) LDH und NiFe(I⁻) LDH (Abbildung 38) aufgenommen.

NiFe(SO₄²⁻) LDH und NiFe(SO₃²⁻) LDH zeigen vier markante Reflexionsbanden. Die breite Bande bei etwa 3500 cm^{-1} wird der OH-Streckschwingung $\nu(\text{OH})$ zugeordnet, während die kleinere Bande bei 1640 cm^{-1} die H₂O-Deformationsschwingung $\delta(\text{H}_2\text{O})$ widerspiegelt.^[64,70,137] Die Bande bei etwa 1370 cm^{-1} wird der Carbonat-Streckschwingung $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ zugeschrieben.^[64] Diese Bande deutet darauf hin, dass ein Teil der Zwischenschichtanionen nicht vollständig ausgetauscht wurde und noch geringe Mengen an CO₃²⁻ vorhanden sind. Die $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande von NiFe(SO₄²⁻) LDH ist intensiver als die des NiFe(SO₃²⁻) LDH, was auf einen höheren Anteil an CO₃²⁻ in der ersten Verbindung hinweist. Die starke Bande bei etwa 1150 cm^{-1} wird der SO-Streckschwingung $\nu(\text{SO}_2)$ zugeordnet.^[70] Dies stellt einen weiteren Hinweis auf den erfolgreichen Einbau von schwefelbasierten Zwischenschichtanionen dar.

Die hohe Intensität der $\nu(\text{SO}_2)$ -Bande im Vergleich zur $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ -Bande lässt darauf schließen, dass der Großteil der Zwischenschichtanionen schwefelbasiert ist.

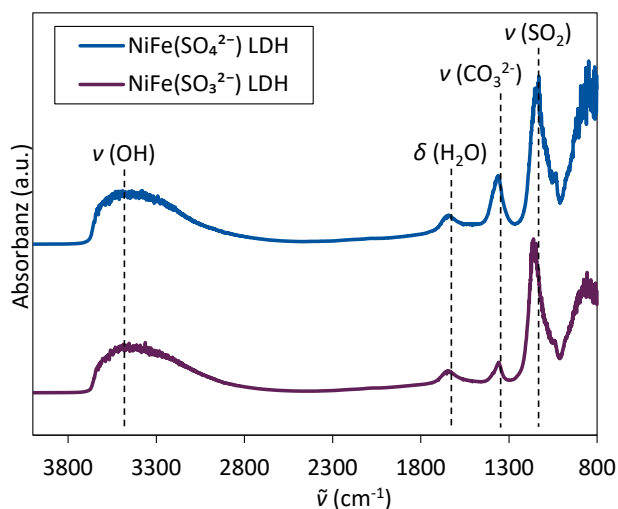


Abbildung 37. DRIFTS-Spektren von $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH (blau) und $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$ LDH (violett) von $800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Im Falle der halogenbasierten LDH-Materialien (Abbildung 38) sind erneut die Bande für $\nu(\text{OH})$ bei 3500 cm^{-1} sowie die Bande für $\delta(\text{H}_2\text{O})$ bei etwa 1630 cm^{-1} zu erkennen, was mit den Erwartungen übereinstimmt. Die Bande bei 1370 cm^{-1} wird erneut der Carbonat-Streckschwingung zugeschrieben und zeigt, dass auch hier Carbonat in den Zwischenschichten vorhanden ist. Dies ist insofern sinnvoll, da NiFe LDH mit halogenbasierten Zwischenschichtanionen empfindlicher gegenüber dem Anionenaustausch mit CO_3^{2-} sind als die LDHs mit schwefelbasierten Anionen.^[138]

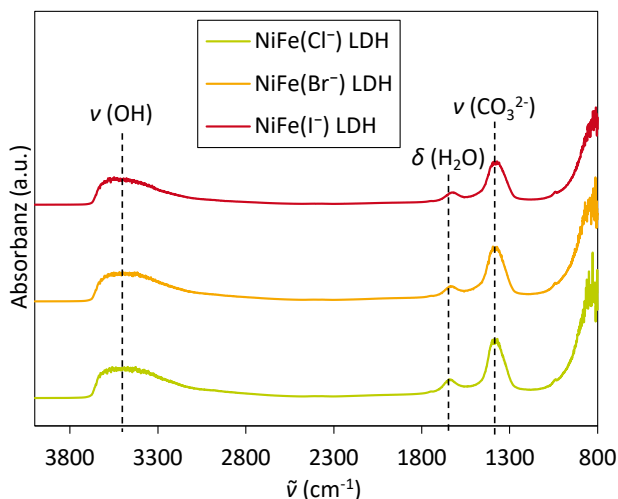


Abbildung 38. DRIFTS-Spektren von $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH (hellgrün), $\text{NiFe}(\text{Br}^-)$ LDH (orange) und $\text{NiFe}(\text{I}^-)$ LDH (rot) von $800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Neben DRIFTS wurden abgeschwächte Totalreflexions(engl. *Attenuated total reflectance*, ATR)-Infrarotspektren von den Kandidaten $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$, $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$, $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{LiH}}$ sowie $\text{NiFe}(\text{Br}^-)$ LDH aufgenommen (Abbildung 39).

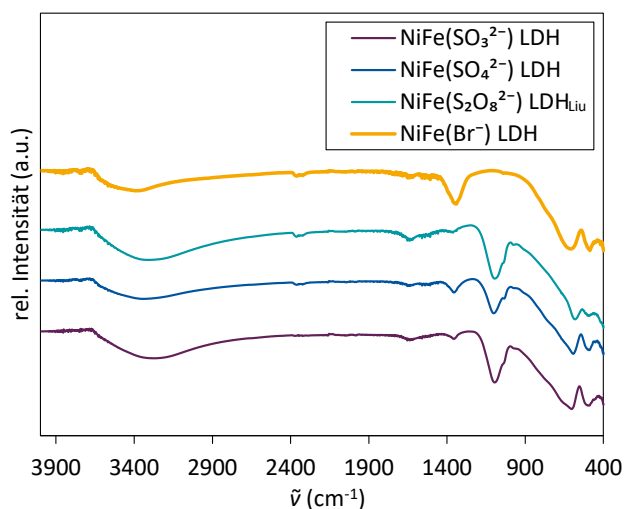


Abbildung 39. ATR-IR-Spektren von $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$ LDH (violett), $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH (blau) und $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{LiH}}$ LDH (hellblau) und $\text{NiFe}(\text{Br}^-)$ LDH (gelb) von 400–4000 cm^{-1} .

Die ATR-Infrarotspektren wurden im Gegensatz zu DRIFTS über einen erweiterten Messbereich von 400–4000 cm^{-1} aufgenommen, wodurch eine Analyse des niedrigeren Wellenzahlenbereichs möglich ist. Alle Kandidaten zeigen eine breite Bande bei etwa 3400 cm^{-1} , die der OH-Streckschwingung zugeordnet werden kann.^[64,70,137] Eine kleine Bande bei ca. 1640 cm^{-1} wird $\delta(\text{H}_2\text{O})$ zugeordnet.^[137] Bei allen Spektren ist eine Bande bei etwa 1350 cm^{-1} zu erkennen, die der Carbonat-Streckschwingung $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ entspricht, wobei diese Bande im Falle der LDHs mit schwefelbasierten Zwischenschichtanionen deutlich geringere Intensitäten aufweist als das halogenbasierte LDH. Dies bestätigt die Ergebnisse der DRIFTS-Analyse, die auf einen signifikanten Anteil von CO_3^{2-} -Anionen in den halogenbasierten LDHs hinweisen. Die intensive Bande bei etwa 1100 cm^{-1} , die in den LDHs mit schwefelbasierten Zwischenschichtanionen zu finden ist, wird der $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingung zugeordnet.^[138,70] Die Banden im niedrigen Wellenzahlbereich zwischen 500 und 700 cm^{-1} werden den MO-Streckschwingungen zugeschrieben.^[64] Somit konnte durch verschiedene IR-Spektroskopiemethoden der erfolgreiche Einbau von Schwefelspezies in die LDH-Zwischenschichten nachgewiesen werden.

Neben dem erfolgreichen Einbau der gewünschten Anionenspezies ist es ebenso wichtig für die Vergleichbarkeit, ähnliche Metallverhältnisse für alle Materialien zu gewährleisten. Zur Überprüfung des Fe:Ni-Verhältnisses wurden ICP-OES-Messungen durchgeführt, die in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Synthetisch wurde ein Fe:Ni-Verhältnis von 0,5, also 1:2 anvisiert.

Tabelle 6. Fe:Ni-Verhältnisse berechnet aus den ICP-OES-Messergebnissen für alle in diesem Kapitel vorgestellten schwefelbasierten NiFe LDHs, sowie für NiFe(Cl⁻) LDH.

Probe	Fe:Ni Verhältnis (-)
NiFe(SO ₄ ²⁻) LDH	0,46
NiFe(SO ₃ ²⁻) LDH	0,48
NiFe(HSO ₃ ⁻) LDH	0,46
NiFe(S ₂ O ₈ ²⁻) LDH	0,59
NiFe(S ₂ O ₈ ²⁻) LDH _{Zhou}	0,37
NiFe(Cl ⁻) LDH	0,46

Die Kandidaten, die nach der Syntheseroute von Liu, also durch einen Anionenaustausch, hergestellt wurden, wurden nicht gemessen. Da NiFe(Cl⁻) LDH für den Anionenaustausch genutzt wurde, kann von einem identischen Metallverhältnis ausgegangen werden. Es wird deutlich, dass alle Kandidaten mit einem Verhältnis von 0,46–0,59 relativ nah beieinanderliegen, was einen weiteren Vergleich möglich macht. Lediglich NiFe(S₂O₈²⁻) LDH_{Zhou} zeigt eine deutlichere Abweichung von dem eingestellten Verhältnis von 0,5, was an der veränderten Syntheseroute liegen kann.

3.5.2 Vorversuche

Nachdem der Einbau der Anionen sowie ein vergleichbares Metallverhältnis nachgewiesen werden konnten, wurden alle Kandidaten auf ihre elektrokatalytische Performance in der alkalischen OER getestet. Bevor der Vergleich der Performances angestellt wurde, wurde auf Reproduzierbarkeit geprüft. Dazu wurde NiFe(SO₃²⁻) LDH repräsentativ mehrfach identisch gemessen und in Abbildung 40 vergleichend aufgetragen.

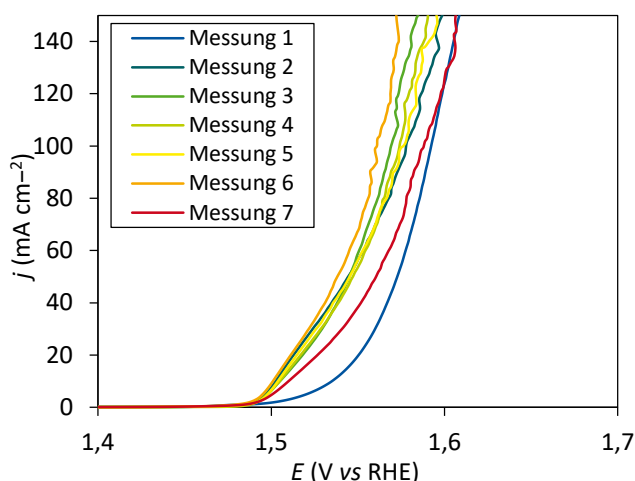


Abbildung 40. LSV-Polarisationskurven von $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$ LDH auf Ni-Blech in der OER gegen die RHE. Die Datenpunkte wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s^{-1} unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als Gegenelektrode und Hg/HgO als Referenz in 1 M KOH als Elektrolyt aufgenommen.

Die Polarisationskurven von Messung 2–6 zeigen ein ähnliches Anfangspotenzial, während Messung 1 und Messung 7 ein deutlich späteres zeigen. Im höheren Stromdichtebereich von über 80 mA cm^{-2} streut der Großteil der Messungen auseinander. Bei einer Stromdichte von 100 mA cm^{-2} ergibt sich ein Potenzialunterschied von ca. 30 mV zwischen der Messung 1 und Messung 6. Mit steigender Stromdichte nehmen also die Abweichungen der Messungen zu, was darauf hindeutet, dass die Reproduktionsprobleme im Bereich hoher Stromdichten möglicherweise durch die verstärkte Bildung von Gasblasen bei höheren Aktivitäten verursacht werden. Eine mögliche geringe Stabilität der Proben kann eine Ursache für die Abweichungen sein, da die Messungen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden. Daher wurden diese Messungen in einem Zeitraum von neun Stunden erneut durchgeführt und verglichen (siehe Abbildung A 7 im Anhang). Auch in dem Fall ergeben sich teils deutliche Abweichungen, eine so rasche Veränderung der Proben ist also nicht zu erwarten. Die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessungen wurde bei allen schwefelbasierten Proben mit Ausnahme von $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-)$ LDH_{Li} beobachtet. Eine weitere mögliche Ursache kann in der Art oder Stabilität der Beschichtung oder im Elektrodenmaterial liegen. Der Einfluss der Elektrode auf die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde untersucht, indem ersatzweise Kohlenstoffpapier als Arbeitselektrode verwendet wurde. Die Messungen auf Kohlenstoffpapier weisen ähnlich ausgeprägte Reproduktionsprobleme auf, was beispielhaft für $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH in Abbildung A 8 im Anhang sichtbar ist. Der Ersatz von Ni-Blech durch ein anderes Elektrodenmaterial ist somit auch nicht zielführend. Eine Untersuchung der Beschichtungsqualität von Ni-Blech mit den schwefelbasierten LDHs ist in Abbildung 41 fotografisch dargestellt.

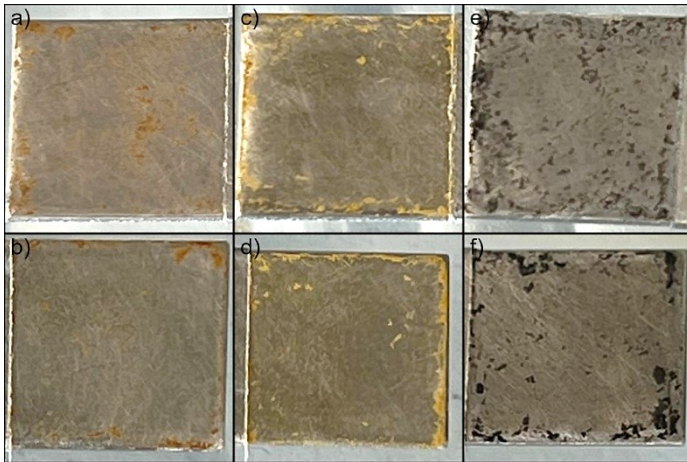


Abbildung 41. Fotoaufnahmen vom Elektrodenmaterial Nickelblech, beschichtet mit a) und b) $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH, c) und d) $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$ LDH und e) und f) $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH.

Eine gleichmäßige Beschichtung führt dabei zu einem bräunlichen, schwarzen oder gelblichen Film. In diesem Fall ist für alle Proben eine deutliche Agglomeratbildung zu erkennen, die vermehrt am Rand der Elektrode auftritt. Dabei kann der „Kaffeering“-Effekt jedoch ausgeschlossen werden, da auch große Ansammlungen von Katalysator im Zentrum der Elektrode vorliegen und kein durchgängiger Ring am Rand der Elektrode vorliegt.^[139] Alle LDHs mit schwefelbasierten Zwischenschichtanionen zeigen diese Art von Beschichtungsproblemen. Für die halogenbasierten LDHs sind Fotografien der Beschichtungen in Abbildung 42 gezeigt.

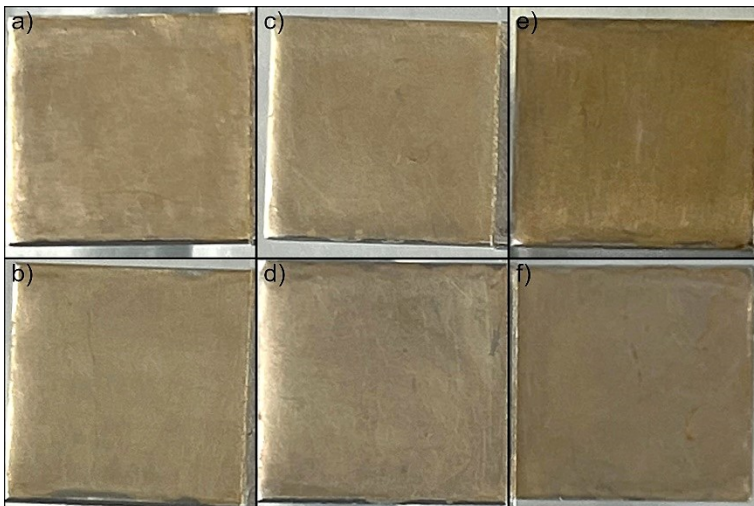


Abbildung 42. Fotoaufnahmen vom Elektrodenmaterial Nickelblech, beschichtet mit a) und b) $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH, c) und d) $\text{NiFe}(\text{Br}^-)$ LDH und e) und f) $\text{NiFe}(\text{I}^-)$ LDH.

Für alle halogenbasierten Materialien ergibt sich wie erwartet ein gleichmäßig bräunlich gefärbter Film, der auf eine gute Beschichtungsqualität schließen lässt. Da für die halogenbasierten Katalysatoren eine gute Reproduzierbarkeit der OER-Performance vorliegt, passt die Beschichtungsqualität damit überein. Unterstützend wurden zusätzlich SEM-Aufnahmen der

beschichteten Elektrodenoberflächen beispielhaft mit $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH und $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH aufgezeichnet (Abbildung 43).

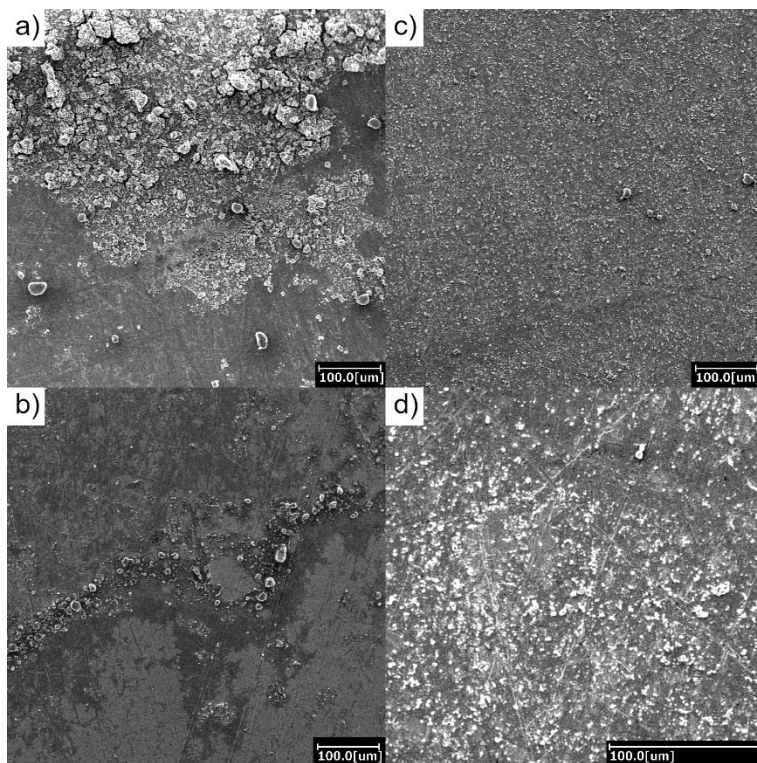


Abbildung 43. SEM-Aufnahmen von Nickelblech, beschichtet mit a) $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH unbenutzt, b) $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH nach der OER, c) $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH unbenutzt, und d) $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH nach der OER.

Für das unbenutzte $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH sind deutliche Agglomerate des Katalysators auf der Nickeloberfläche zu erkennen, sowie blanke Stellen, auf denen kein Katalysator vorliegt. Auch nach der Nutzung in der OER sind Agglomerate sowie gänzlich unbeschichtete Stellen zu erkennen. Dies ist eine plausible Erklärung für die fehlende Reproduzierbarkeit der Messungen, da bei jeder Messung neu beschichtet werden muss und somit die tatsächliche katalytisch aktive Oberfläche starken Schwankungen unterliegt. Im Gegensatz dazu zeigt die Beschichtung mit $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH vor und nach der OER eine gleichmäßige und vollständige Besetzung der Nickeloberfläche mit Katalysatormaterial. Die unterschiedlichen Beschichtungsqualitäten konnten mittels SEM-Aufnahmen also bestätigt werden. Um die Agglomeration der schwefelbasierten LDHs zu verhindern, können Additive bei der Tintenherstellung verwendet werden. Die in dieser Forschung verwendeten Additive Nafion und PEG konnten die vorherrschenden Probleme allerdings nicht verbessern.

3.5.3 Elektrochemische Analyse

Die Aktivität wird durch mehrere CV-Messungen bestimmt, aus denen anschließend der Mittelwert der vergleichbaren Messungen berechnet wird. Messungen, die signifikant von den anderen Ergebnissen abweichen, werden als Ausreißer gekennzeichnet und bei den Berechnungen nicht

weiter berücksichtigt. Abbildung 44 zeigt die gemittelten Aktivitätskurven aller schwefelbasierten und halogenbasierten Kandidaten.

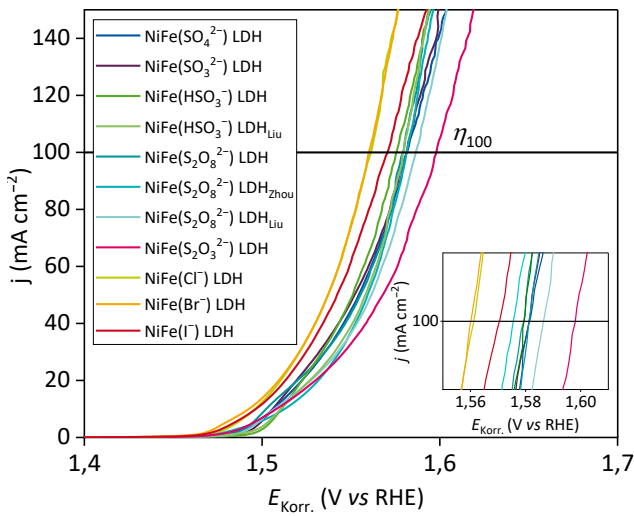


Abbildung 44. Polarisationskurven von NiFe LDH mit den zwischengeschichteten Anionen SO_4^{2-} (blau), SO_3^{2-} (violett), HSO_3^- (grün), HSO_3^- nach Liu (hellgrün), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (türkis), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ nach Zhou (türkis heller), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ nach Liu (helltürkis), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (magenta), Cl^- (maigrün), Br^- (orange) und I^- (rot) in der OER gegen die RHE. Die Datenpunkte wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s^{-1} unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als Gegenelektrode und Hg/HgO als Referenz in 1 M KOH als Elektrolyt aufgenommen.

Die Anfangspotenziale liegen für alle LDH-Materialien zwischen $1,47$ und $1,50 \text{ V}$. $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \text{ LDH}$ ist der Katalysator mit der geringsten Aktivität, danach folgt ein gemischter Bereich der anderen LDHs mit schwefelbasierten Zwischenschichtanionen. Die höchste Aktivität zeigen die halogenbasierten LDHs. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Abbildung 45 die Überpotenziale (η_{100}) bei 100 mA cm^{-2} zusammen mit der zugehörigen Standardabweichung dargestellt.

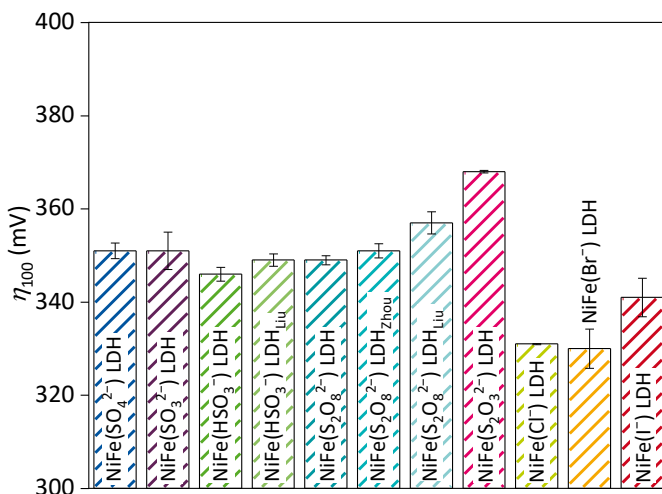


Abbildung 45. Überpotenziale von allen NiFe LDH-Kandidaten bei 100 mA cm^{-2} , erhalten aus den Daten von Abbildung 44.

Das $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH und $\text{NiFe}(\text{Br}^-)$ LDH zeigen mit 331 ± 0 mV bzw. 330 ± 4 mV das geringste Überpotenzial bei 100 mA cm^{-2} und somit die höchste Aktivität unter den getesteten LDHs. $\text{NiFe}(\text{I}^-)$ LDH weist mit 341 ± 4 mV das zweitniedrigste Überpotenzial auf. $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-)$ LDH ist mit 346 ± 2 mV Überpotenzial das leistungsfähigste schwefelbasierte LDH. $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH, $\text{NiFe}(\text{SO}_3^{2-})$ LDH, $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-)$ LDH_{Liu}, $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH und $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH_{Zhou} zeigen alle ähnliche Überpotenziale zwischen 349 ± 1 mV und 351 ± 4 mV. Etwas geringere Aktivität zeigt $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH_{Liu} mit 357 ± 2 mV Überpotenzial. Die schlechteste Performance liefert $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ LDH mit 368 ± 0 mV.

Zhou und Mitarbeiter konnten einen linearen Zusammenhang zwischen der OER-Aktivität und dem Standard-Redoxpotenzial der Zwischenschichtanionen feststellen. Diese Abhängigkeit wurde auch in dieser Forschung untersucht. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**Abbildung 46a zeigt η_{100} der LDHs in Abhängigkeit vom Standard-Redoxpotenzial. Die entsprechenden Standard-Redoxpotenziale sind in Tabelle A 3 im Anhang zu finden.

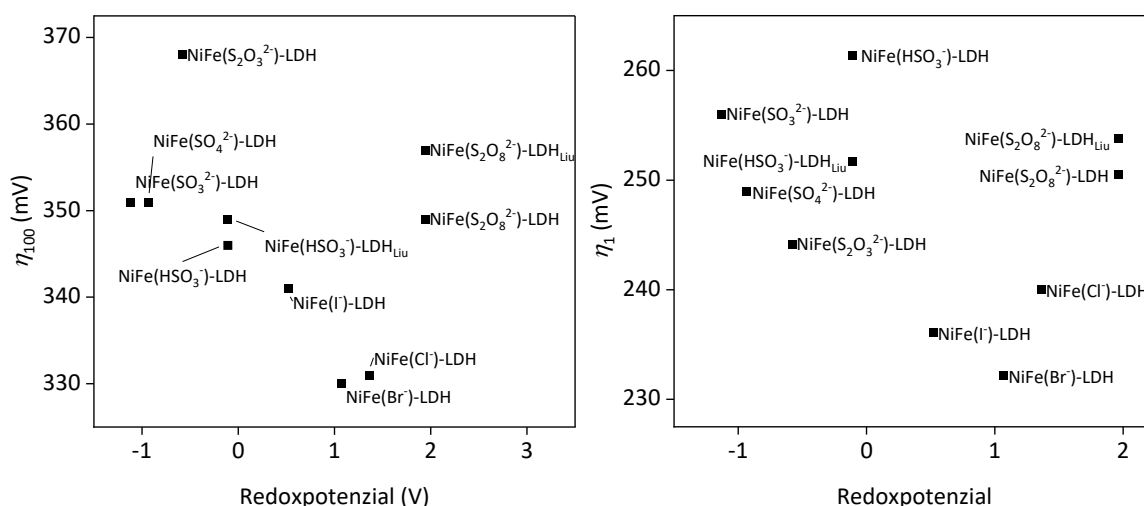


Abbildung 46. a) Überpotenzial bei 100 mA cm^{-2} und b) Startpotenzial (Potential bei 1 mA cm^{-2}) in Abhängigkeit des Redoxpotenzials der zwischengeschichteten Anionen. Alle Überpotenziale sind 100 % *iR*-korrigiert.

Zhou und Mitarbeiter konnten feststellen, dass das Überpotenzial mit steigendem Redoxpotenzial zunimmt und somit Anionen mit geringerem Redoxpotenzial zu besseren Leistungen in der OER führen.^[65] Es lässt sich hier insgesamt kein linearer Zusammenhang zwischen dem Überpotenzial und dem Redoxpotenzial feststellen. Auch ein anderer Zusammenhang zwischen den beiden Größen ist nicht erkennbar. Wenn man $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH als Ausreißer betrachtet, zeigt sich eine lineare Abnahme des Überpotenzials mit dem Standard-Redoxpotenzial, was jedoch mit den getroffenen Annahmen im Widerspruch steht. Des Weiteren wird das Anfangsüberpotenzial (definiert als η bei 1 mA cm^{-2}) gegen das Redoxpotenzial aufgetragen, da die Messungen im Bereich des Anfangspotenzials eine höhere Reproduzierbarkeit zeigen (Abbildung 46b). Auch in dieser Auftragung

lässt sich kein erkennbarer Zusammenhang mit dem Redoxpotenzial feststellen. Mögliche Ursachen für die abweichenden Ergebnisse im Vergleich zu Zhou können die unterschiedlichen Materialien der Arbeitselektroden sein, da das Nickelblech selbst in der OER aktiv ist und dadurch die Unterschiede zwischen den einzelnen LDHs möglicherweise vernachlässigbar werden. Eine andere Erklärung kann die geringe Reproduzierbarkeit der Daten sein, die eine detaillierte Interpretation erschwert. Neben dem Einfluss des Redoxpotenzials wird in der Literatur auch ein Einfluss des Basalabstandes auf das Überpotenzial postuliert.^[70,123,65] Außerdem existiert laut Hunter und Mitarbeitern ein Zusammenhang zwischen Überpotenzial und pK_s -Wert der konjugierten Säure des Anions mit sigmoidalem Verlauf (Abbildung 47).^[63]

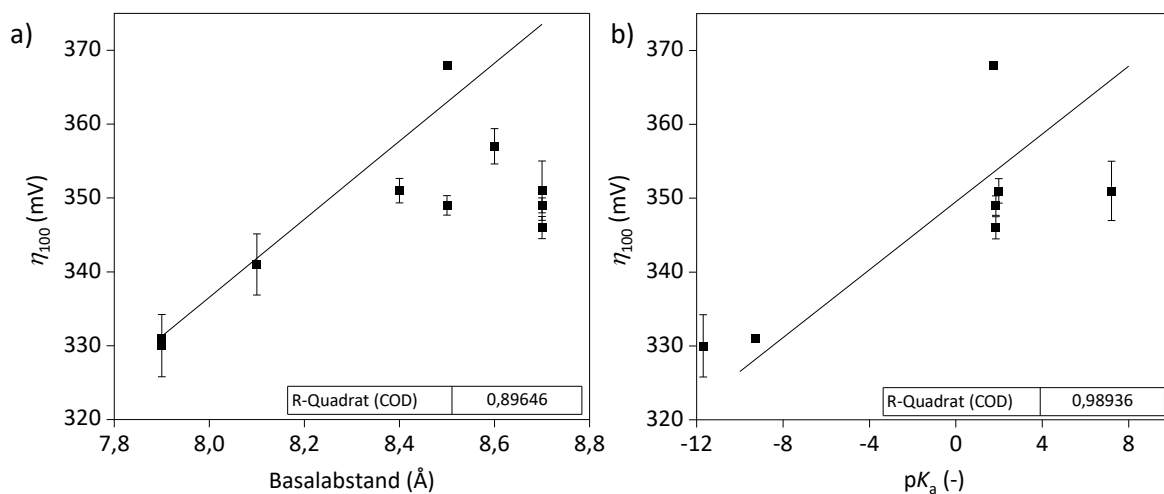


Abbildung 47. Überpotenzial bei 100 mA cm^{-2} in Abhängigkeit a) des Basalabstands der LDH-Schichten und b) des pK_s -Werts der konjugierten Säure der Anionen. Alle Überpotenziale sind 100 % *iR*-korrigiert

Wenn die Standardabweichungen der Überpotenziale berücksichtigt werden, lässt sich in beiden Auftragungen ein gewisser linearer Zusammenhang erkennen. Dabei steigen die Überpotenziale mit zunehmendem Basalabstand. Dieses Ergebnis ist unerwartet, da in der Literatur häufig nachgewiesen wird, dass mit größerem Basalabstand das Überpotenzial sinkt und die Aktivität der LDHs zunimmt.^[70,123,65] Eine mögliche Erklärung ist, dass die Differenzen der Basalabstände zwischen den gemessenen LDHs sehr gering sind, sodass eine Verringerung der Überpotenziale durch einen größeren Basalabstand nicht signifikant ausfällt. Es ist auch möglich, dass die schlechten Reproduzierbarkeiten der OER-Aktivitäten die Ergebnisse zu den Überpotenzialen verfälschen. Ebenso lässt sich eine Zunahme der Überpotenziale mit höherem pK_s -Wert feststellen, was ebenfalls nicht zu erwarten ist. Laut Hunter und Mitarbeitern sollten das niedrigste Überpotenzial und die höchste Aktivität bei einem hohen pK_s -Wert auftreten, da ein basenunterstützter Deprotonierungsschritt stattfindet. Ein negativer pK_s -Wert, also ein Anion mit hoher Reduzierfähigkeit, sollte demnach die höchste Aktivität anzeigen. Die schlechte Reproduzierbarkeit

kann auch hier die Ursache für diese unerwarteten Ergebnisse sein. Allerdings konnten auch Zhou und Mitarbeiter den postulierten sigmoidalen Zusammenhang zwischen dem Überpotenzial und dem pK_s -Wert der konjugierten Säure des Zwischenschichtanions nicht nachweisen.^[65]

Da Nickelblech als Elektrodenmaterial selbst in der OER aktiv ist und unerwünschten Einfluss auf die Aktivitätsmessungen der NiFe LDHs nehmen kann, wurden die Messungen sowie die Abhängigkeitsauftragungen mit Kohlenstoffpapier als Elektrodenmaterial wiederholt. Kohlenstoffpapier ist leitfähig, zeigt aber selbst keine Aktivität in der OER und nimmt somit keinen Einfluss auf die Aktivitätsmessungen. Die Ergebnisse zu dieser Messreihe sind im Anhang in Abbildung A 8 bis Abbildung A 11 zu finden. Auch auf Kohlenstoffpapier konnte kein erkennbarer Zusammenhang zwischen den gemessenen Überpotenzialen und den Größen Redoxpotenzial, Basalabstand oder pK_s -Wert festgestellt werden.

Insgesamt wurden in diesem Kapitel einige schwefel- und halogenbasierte NiFe LDHs mittels Cofällung hergestellt und sowohl materialeitig als auch elektrochemisch untersucht. Die LDH-Struktur sowie der Einbau des jeweiligen Anions und dessen Einfluss auf den Basalabstand wurden mittels XRD-Analyse und Infrarotspektroskopie untersucht und bestätigt. Im Fall der halogenbasierten NiFe LDHs wurde allerdings ein signifikanter Anteil an CO_3^{2-} -Anionen in den Zwischenschichten nachgewiesen. Die Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivitäten konnte durchgeführt werden, wurde allerdings durch Beschichtungsprobleme im Falle der schwefelbasierten Kandidaten erschwert. Diese neigen während der Beschichtung zu starker Agglomeration auf der Katalysatoroberfläche, was eine Reproduzierbarkeit erschwert. Dennoch konnte ein Vergleich der Aktivitäten angestellt werden. Die höchsten Aktivitäten zeigen die halogenbasierten LDHs mit 331 mV Überpotenzial bei 100 mA cm^{-2} für $\text{NiFe}(\text{Cl}^-)$ LDH. Das aktivste schwefelbasierte LDH ist das $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-)$ LDH mit 346 mV Überpotenzial bei 100 mA cm^{-2} . Zwischen den Überpotenzialen konnte keine eindeutige Korrelation mit Redoxpotenzial, Basalabstand oder pK_s -Wert festgestellt werden. Es wird vermutet, dass die fehlende Reproduzierbarkeit sowie die geringen Aktivitätsunterschiede zwischen den schwefelbasierten NiFe LDHs zu diesen fehlenden Korrelationen führen.

3.6 Variation der Kristallitgröße

In diesem Kapitel wird ein Syntheseansatz nach Bellezza und Mitarbeitern verwendet, bei dem die Co-Fällung von NiFe LDH in einer inversen Mikroemulsion stattfindet. Dabei werden zwei inverse Mizellensysteme A und B nach Abbildung 48 zusammengeführt. Durch Kollisionen zwischen den Mizellen, die zum einen die Metallnitrate und zum anderen das Fällungsreagenz NH_3 sowie das Anion Br^- enthalten, bilden sich kurzlebige Dimere, in denen die Co-Fällung stattfindet und die Keimbildung sowie das Wachstum von NiFe LDH steuern. Dies soll ermöglichen, nanoskalige Katalysatorpartikel mit enger Größenverteilung zu erhalten. Durch Variation des molaren Öl:Wasser-Verhältnisses wird der Einfluss der Mizellengröße auf die Partikel- und Kristallitgröße der NiFe(Br^-) LDHs, sowie auf deren Performance in der OER untersucht.

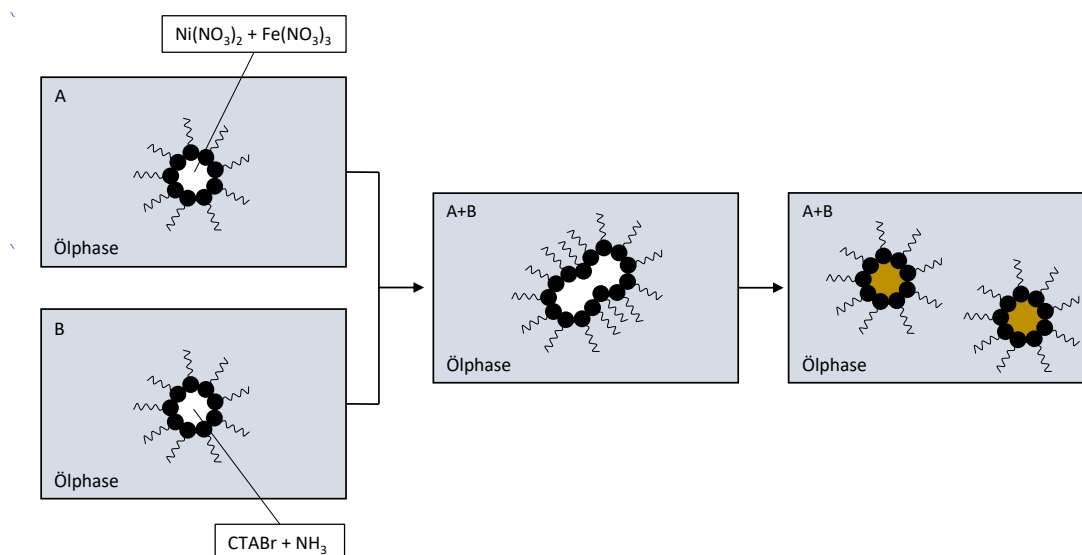


Abbildung 48. Schematische Darstellung der Synthese in einer inversen Mikroemulsion nach Bellezza und Mitarbeitern.

3.6.1 Materialanalyse

Zunächst wurde untersucht, ob die Variation des molaren Öl:Wasser-Verhältnisses (Isooktan:Wasser) zu einer Veränderung der Mizellengröße führt. Dazu wurde deren durchschnittlicher Durchmesser mittels dynamischer Lichtstreuung (engl.: *dynamic light scattering*, DLS) ermittelt. Die Größe der Mizellen folgt dem erwarteten Trend für die Systeme mit einem molaren Öl:Wasser-Verhältnis von 0,3 ($7,88 \pm 0,25$ nm) > 0,6 ($6,89 \pm 0,20$ nm) > 0,9 ($6,38 \pm 0,05$ nm). Bei einem Öl:Wasser-Verhältnis von 0,9 resultieren also wie erwartet aufgrund des geringsten Wassergehalts die kleinsten Mizellen. Nachdem die Variation der Mizellengröße durch die Variation des Wassergehaltes erfolgreich nachgewiesen werden konnte, wurden diese zur Synthese der verschiedenen NiFe(Br^-) LDHs verwendet. Zunächst wurde dabei die Synthesevorschrift nach Bellezza und Mitarbeitern verwendet, die eine NH_3 -Konzentration von 1 M vorschreibt. Die Materialien NiFe(Br^-) LDH₃, NiFe(Br^-) LDH₆ und

NiFe(Br⁻) LDH₉ wurden anschließend mittels ICP-OES auf ihre Metallzusammensetzung überprüft. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Syntheseeckdaten, sowie über die Resultate aus den ICP-OES-Messungen.

Tabelle 7. Übersicht der Synthesebedingungen und resultierendes Fe:Ni-Verhältnis.

Probe	Molares Öl:Wasser-Verhältnis (-)	NH ₃ (mol L ⁻¹)	Fe:Ni (-) ^[a]
NiFe(Br ⁻) LDH ₃	0,3	1,0	3,8
NiFe(Br ⁻) LDH ₆	0,6	1,0	3,2
NiFe(Br ⁻) LDH ₉	0,9	1,0	39

[a] Bestimmt mittels ICP-OES.

Das in der Synthese eingestellte Fe:Ni-Verhältnis beträgt 0,50. Für alle Proben ergibt sich laut ICP-OES-Messergebnisse ein deutlich erhöhter Anteil an Eisen mit 3,8 für NiFe(Br⁻) LDH₃, 3,2 für NiFe(Br⁻) LDH₆ und 39 für NiFe(Br⁻) LDH₉. Da sowohl das Verhältnis stark vom eingestellten Wert als auch die Verhältnisse untereinander deutlich voneinander abweichen, ist ein weiterer Vergleich der Materialien nicht sinnvoll. Ein möglicher Grund für den erhöhten Eisengehalt ist die Konzentration des Fällungsmittels NH₃. Ist die Konzentration zu niedrig, kann der pH-Wert für eine Fällung von Ni(OH)₂ nicht ausreichend basisch sein. Aufgrund des hohen Löslichkeitsproduktes von Ni(OH)₂ fällt es erst bei einem höheren pH-Wert aus als Fe(OH)₃ mit niedrigerem Löslichkeitsprodukt.^[140] NiFe(Br⁻) LDH₉ zeigt mit einem Verhältnis von 39 eine besonders deutliche Abweichung. Grund dafür kann sein, dass die Mizellen aufgrund ihrer geringen Größe bei gleichem Ölvolumen weniger häufig miteinander kollidieren und die Bildung von Dimeren, die sowohl die Metallnitrats als auch die Fällungslösung enthalten, weniger häufig auftritt. Aus diesen zwei Gründen wurden eine NH₃-Konzentrationsvariation von 1,00 M, 1,75 M und 2,50 M am Beispiel von NiFe(Br⁻) LDH₆ sowie eine Variation von 1,00 M zu 1,75 M für NiFe(Br⁻) LDH₃ und NiFe(Br⁻) LDH₉ durchgeführt. Tabelle 8 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Metallzusammensetzung mittels ICP-OES.

Tabelle 8. Probenübersicht der NH₃-Variation und das resultierende Fe:Ni Verhältnis, bestimmt durch ICP-OES.

Probe	NH ₃ (mol L ⁻¹)	Fe:Ni (-)
NiFe(Br ⁻) LDH _{6/1,00M}	1,00	3,8
NiFe(Br ⁻) LDH _{6/1,75M}	1,75	0,52
NiFe(Br ⁻) LDH _{6/2,50M}	2,50	0,66
NiFe(Br ⁻) LDH _{9/1,75M}	1,75	0,53
NiFe(Br ⁻) LDH _{3/1,75M}	1,75	0,52

Durch die Erhöhung der NH_3 -Konzentration in den Mizellen von 1,00 M auf 1,75 M ergibt sich eine Metallzusammensetzung im Produkt, welche das eingestellte Verhältnis deutlich besser abbildet. Dies gilt sowohl für den Kandidaten $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_6$ als auch für $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_3$ und $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_9$. Die Cofällung hat also auch im Falle der kleinsten Mizellen ($R_o = 0,9$) zufriedenstellend funktioniert. Eine weitere Erhöhung der NH_3 -Konzentration auf $2,50 \text{ mol L}^{-1}$ ist demnach nicht notwendig.

Nachdem die Synthese erfolgreich optimiert werden konnte, wurden XRD-Messungen der drei Kandidaten durchgeführt (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Alle im weiteren Verlauf gezeigten LDH-Kandidaten wurden mit einer NH_3 -Konzentration von 1,75 M hergestellt.

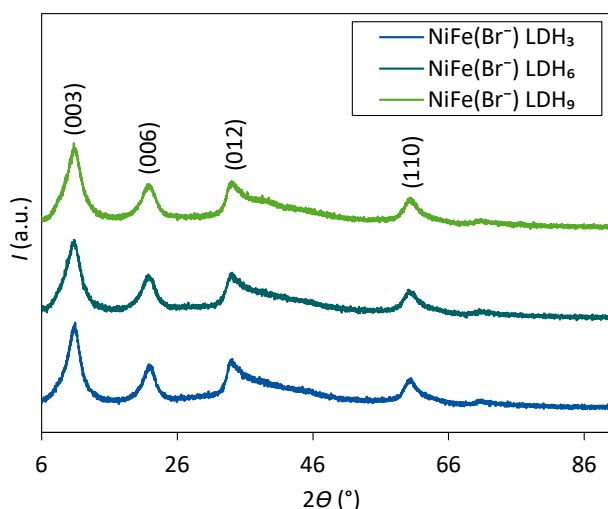


Abbildung 49. XRDs von $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}$, hergestellt in einer inversen Emulsion mit einem Öl:Wasser-Verhältnis von 0,3 (blau), 0,6 (petrol) und 0,9 (grün). Die Werte wurden unter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) mit 2θ im Bereich von 6° bis 90° in $0,02^\circ$ -Schritten aufgenommen.

Die Beugungsbilder aller Kandidaten zeigen die charakteristischen Signale (003), (006), (012) und (110) einer LDH-Struktur. Die Berechnung des Basalabstandes mithilfe der Bragg-Gleichung (Gleichung 5.2 aus Kapitel 5.2.1) und der Verschiebung des (003)-Reflexes ergeben Werte von $8,2 \text{ \AA}$ für $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_3$, $8,3 \text{ \AA}$ für $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_6$ und $8,2 \text{ \AA}$ für $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_9$ und stimmen mit den Literaturwerten für den Einbau von Br^- überein. Anhand der ersten beiden Signale (003) und (006) wurden zudem die Kristallitgrößen mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 5.1 aus Kapitel 5.2.1) berechnet und gemittelt. Da die Reflexe (012) und (110) nicht symmetrisch und breit sind, wurden diese für die Berechnung nicht einbezogen. Für die Katalysatoren $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_3$, $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_6$ und $\text{NiFe}(\text{Br}^-) \text{LDH}_9$ ergeben sich somit Kristallitgrößen von $2,84 \pm 0,22 \text{ nm}$, $2,47 \pm 0,13 \text{ nm}$ und $2,37 \pm 0,06 \text{ nm}$. Die Synthese in kleineren Mizellen führt demnach zu kleineren Kristalliten. Um eine Abschätzung über die Partikelgröße zu erhalten, wurden SEM-Aufnahmen der drei Proben durchgeführt (Abbildung 50).

Die SEM-Aufnahmen zeigen Katalysatorpartikel mit recht großer Partikelgrößenverteilung. Neben sehr kleinen Partikeln existieren auch größere Partikel, die auf eine Agglomeration schließen lassen. Insgesamt existieren aber auffallend kleine Partikel, die im Falle einer normalen Coällung nicht auftreten (vgl. Abbildung A 5), was für einen Einfluss der Mizellengröße auf die Partikelgröße spricht.

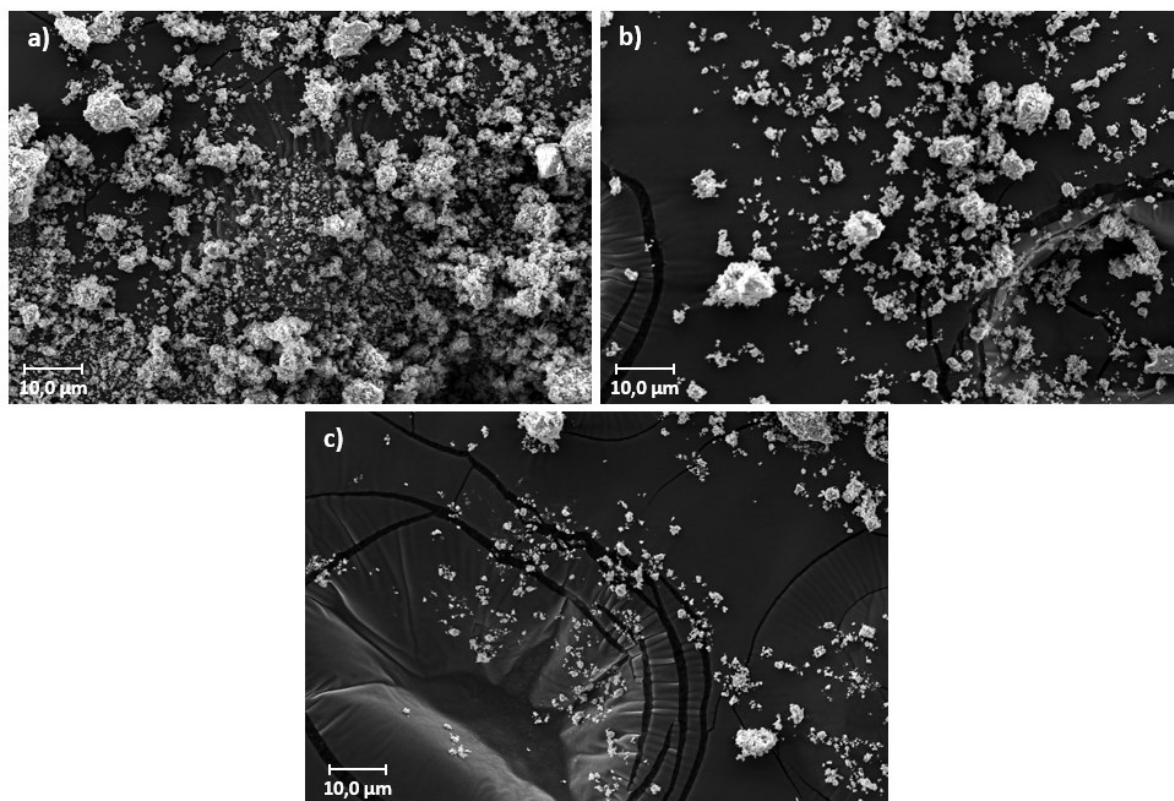


Abbildung 50. SEM-Aufnahmen von a) NiFe(Br⁻) LDH₃, b) NiFe(Br⁻) LDH₆ und c) NiFe(Br⁻) LDH₉.

3.6.2 Elektrochemische Analyse

Nachdem die Materialeigenschaften der drei Katalysatorkandidaten erfolgreich untersucht wurden, können diese elektrochemisch untersucht werden. Dazu wurden Polarisationskurven in der alkalischen OER durchgeführt (Abbildung 51a) und die beobachteten Überpotenziale bei 100 mA cm⁻² und 200 mA cm⁻² Stromdichte berechnet und aufgetragen (Abbildung 51b). In Abbildung 51a ist ersichtlich, dass alle Kandidaten ein ähnliches Startpotenzial aufweisen, NiFe(Br⁻) LDH₉ aber anschließend über den gesamten Potenzialbereich besser performt als die anderen Kandidaten. NiFe(Br⁻) LDH₃ und NiFe(Br⁻) LDH₆ weisen bis zu einer Stromdichte von 40 mA cm⁻² noch einen ähnlichen Verlauf auf, danach steigt NiFe(Br⁻) LDH₆ mit einer höheren Steigung an und zeigt damit eine bessere Leistung. Der gleiche Trend ist auch in der Auftragung der Überpotenziale in Abbildung 51b zu erkennen. Dort folgen die Überpotenziale dem Trend NiFe(Br⁻) LDH₃ > NiFe(Br⁻) LDH₆ > NiFe(Br⁻) LDH₉, der eine Korrelation zwischen Kristallitgröße und OER-Performance vermuten lässt, da bei sinkender Kristallitgröße eine steigende OER-Aktivität beobachtet wird. Dass kleinere Kristallite

zu höheren Aktivitäten führen können, ist sinnvoll, da kleine Kristallite den Oberflächenbereich des Katalysators positiv beeinflussen. Dabei bedeuten kleinere Kristallite eine größere Oberfläche pro Volumeneinheit, was zu mehr verfügbaren aktiven Stellen oder einer besseren Zugänglichkeit der aktiven Stellen führen kann. Des Weiteren führen kleinere Kristallite zu mehr Korngrenzen, die potenziell zu einer Veränderung der atomaren und elektronischen Oberflächenstruktur von Katalysatoren führen, was die intrinsische katalytische Aktivität erheblich beeinflusst.^[141] Darüber hinaus können Korngrenzen auch viele Defekte wie Leerstellen, Versetzungen und Verformungen erzeugen, die mehr katalytisch aktive Stellen schaffen und somit die katalytische Leistung verbessern.^[141,142]

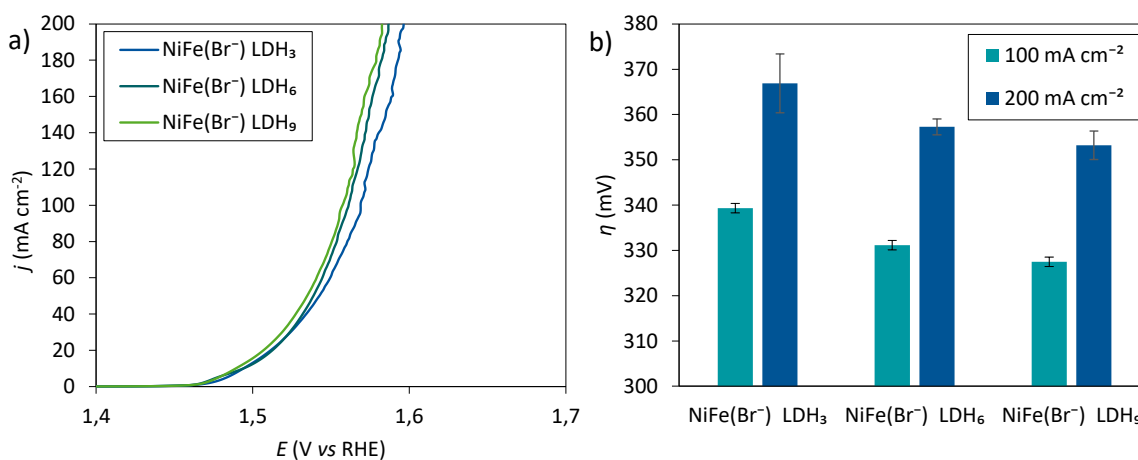


Abbildung 51. a) LSV-Polarisationskurven von NiFe(Br⁻) LDH₃ (blau), NiFe(Br⁻) LDH₆ (petrol) und NiFe(Br⁻) LDH₉ (grün) auf Ni-Blech in der OER gegen die RHE. Die Datenpunkte wurden mit einer Abtastrate von 5 mV s⁻¹ unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff als Gegenelektrode und Hg/HgO als Referenz in 1 M KOH als Elektrolyt aufgenommen. b) Überpotenziale η bei einer Stromdichte von 100 mA cm⁻² (türkis) und 200 mA cm⁻² (blau). Die Daten sind 100 % iR -korrigiert.

Da vermutet wird, dass die Katalysatoren aufgrund ihrer Herstellung unterschiedliche Oberflächen aufweisen, wurden neben Aktivitätsmessungen auch Messungen der elektrochemisch aktiven Oberfläche durchgeführt. Abbildung 52a zeigt die Messung der Stromdichtedifferenz in Abhängigkeit der Abtastrate. Die Daten wurden diesmal nicht linear, sondern mittels allometrischem Fit angepasst, da dieser den Verlauf der Daten besser annähert.^[143] Die Steigung der Regression ist dann die doppelte Doppelschichtkapazität, stellvertretend für die elektrochemisch aktive Oberfläche. Abbildung 52b zeigt die C_{dl} -Werte als Balkendiagramm. Hier ist zu erkennen, dass der Katalysator NiFe(Br⁻) LDH₉, also der Katalysator mit der kleinsten Kristallitgröße und besten Performance, die größte Oberfläche aufweist. Die mehr als doppelt so große aktive Oberfläche im Vergleich zu NiFe(Br⁻) LDH₃ stützt die Annahme, dass die kleine Kristallitgröße zu einer Vergrößerung der Oberfläche führt und damit zu einer höheren Leistung in der OER.

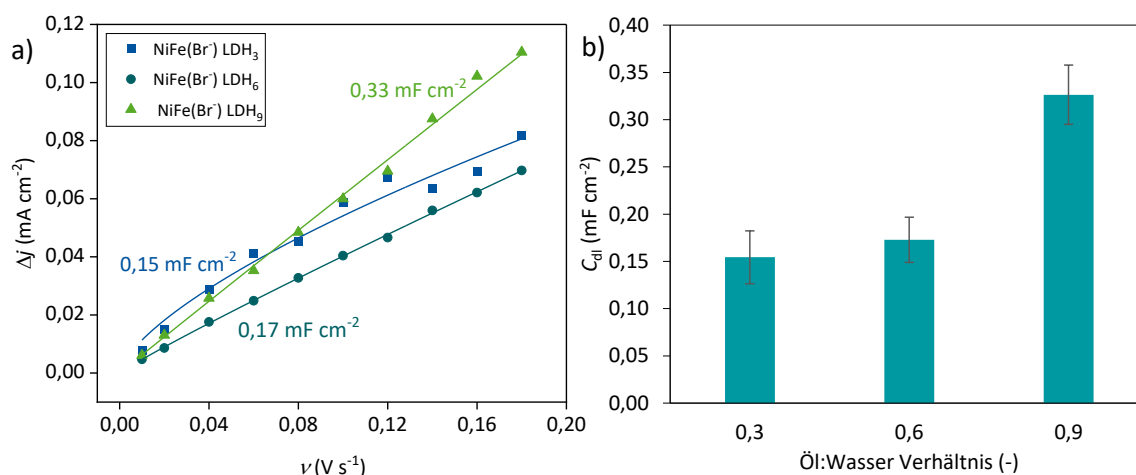


Abbildung 52. a) Unterschiede in der Ladestromdichte Δj aufgetragen gegen die Abtastrate v . Die Steigung der allometrischen Anpassung, etwa das Doppelte der Doppelschichtkapazität C_{dl} , wurde zur Darstellung der elektrochemisch aktiven Oberfläche verwendet. b) Darstellung der C_{dl} -Werte als Balkendiagramm.

Zuletzt wurde eine Tafelanalyse der Katalysatoren im mittleren Strombereich durchgeführt, die Aufschluss über die Kinetik der Katalysatorsysteme geben kann (Abbildung 53). Alle Kandidaten zeigen ein duales Tafelverhalten, also eine Steigungsänderung bei ca. 1,6 V (vs. RHE), was bereits bei anderen LDH-Materialien beobachtet wurde und mit einer Änderung des RDS oder einer Änderung der Intermediatadsorption zusammenhängen kann. Insgesamt zeigt $NiFe(Br^-) LDH_9$ die geringsten Tafelsteigungen, was eine schnelle Kinetik indiziert und was ebenfalls zu der hohen Aktivität als Katalysator in der OER passt.

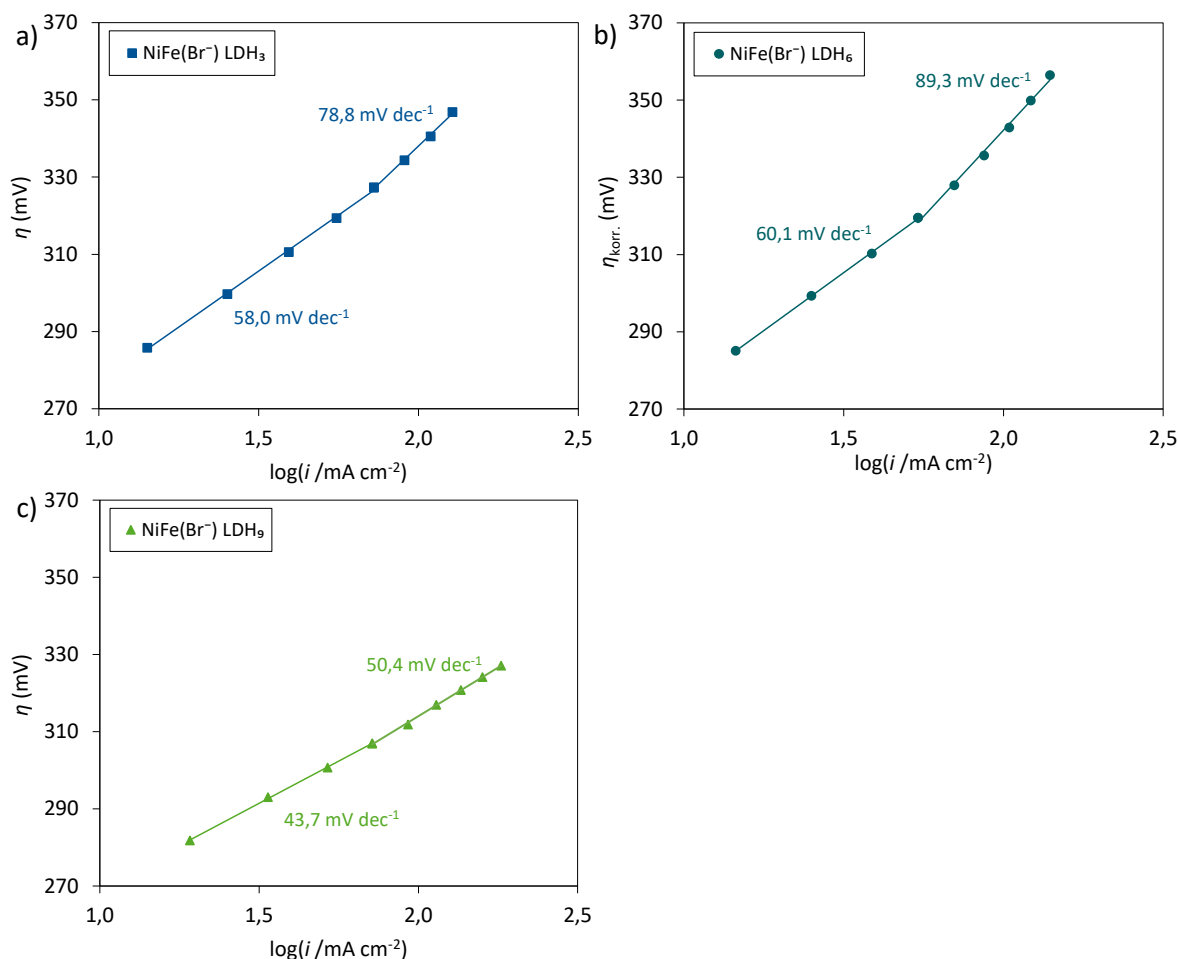


Abbildung 53. Vom stationären Zustand abgeleitete Tafelauftragungen von a) NiFe(Br⁻) LDH₃, b) NiFe(Br⁻) LDH₆ und c) NiFe(Br⁻) LDH₉. *Steady-state*-Daten wurden bei neun verschiedenen Potenzialen von 0,5 bis 0,7 V gegen Ag/AgCl ohne Rühren gemessen. Für jedes angelegte Potenzial wurde die Stromantwort über 150 s gemessen und die letzten 25 Datenpunkte wurden gemittelt. Alle Datenpunkte sind 100 % *iR*-korrigiert.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieses Kapitels die erfolgreiche Synthese von NiFe LDH in einem Co-Fällungssystem einer inversen Emulsion. Dabei fungieren die Mizellen als kleine Reaktoreinheiten, in denen die Fällung der Metalle Ni und Fe stattfindet und somit das Kristallitwachstum beschränkt und zu Kristalliten im Nanometerbereich führt. Dies konnte mit dieser Forschung belegt werden. Die Mizellensysteme, die durch ein variierendes Öl:Wasser-Verhältnis in ihrer Größe eingestellt wurden, zeigten die gewünschte Mizellengrößenvariation, die mittels DLS nachgewiesen werden konnte. Die Fällung in Mizellen führte, wie im SEM sichtbar, zu sehr kleinen Partikeln mit abnehmender Kristallitgröße bei abnehmendem Mizellendurchmesser. Der Einbau von Br⁻, das als Anion des Tensids in den Mizellen vorlag, konnte mittels XRD-Auswertung nachgewiesen werden und passt zu der Synthesetheorie. Elektrochemisch konnte festgestellt werden, dass kleinere Kristallitgrößen zu einer größeren elektrochemisch aktiven Oberfläche führen und mit einer verbesserten Aktivität in der alkalischen OER korrelieren. Auch eine Tafelanalyse spiegelte den Aktivitätstrend gut wider, da der Bestperformer in beiden Tafelbereichen die geringste Steigung aufwies. Insgesamt führt also eine

Senkung der Kristallitgröße zu einer Verbesserung der Katalysatorleistung, was mit einer erhöhten Oberfläche und möglicherweise auch mit einer erhöhten Anzahl an Defekten an den Korngrenzen begründet werden kann.

4 Zusammenfassung

Hochaktive, edelmetallfreie Elektrokatalysatoren für die alkalische OER können dazu beitragen, die Energie- und Kosteneffizienz für die alkalische Wasserelektrolyse in Zukunft deutlich zu verbessern und den Übergang von fossilen Brennstoffen zu einer nachhaltigen Energieversorgung möglich zu machen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Fokus auf NiFe-basierte geschichtete Doppelhydroxide gelegt (NiFe LDH). Die Materialien zeichnen sich durch hohe Kosteneffizienz sowie hohe Aktivität und Langlebigkeit aus und sind zudem in großen Mengen vorhanden. Ihre komplexe Struktur bietet zudem ein vielversprechendes Potenzial, durch zielgerichtetes Materialdesign hochentwickelte OER-Elektrokatalysatoren zu realisieren.

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Optimierung von NiFe-basierten LDH-Materialien sowie der Erarbeitung eines tiefergehenden Verständnisses der zugrundeliegenden Mechanismen und Struktur-Aktivitätsbeziehungen. Dazu wurden zunächst Vorversuche durchgeführt, um die Stabilitätsgrenzen des Materials zu identifizieren und ein Referenzsystem zu etablieren, welches als Ausgangsbasis für die nachfolgenden Optimierungen diene.

Als ersten Optimierungsansatz wurden dem Material im zweiten Kapitel weitere Übergangsmetalle der ersten Reihe in die LDH-Struktur eingebaut. Dazu wurden sukzessive NiFe-basierte Materialien mit äquimolaren Anteilen von Cr, Co und Mn hergestellt und materialanalytisch sowie elektrochemisch und kinetisch untersucht. Die Versuchsreihe zeigte, dass zusätzliche Übergangsmetalle, insbesondere der Einsatz von Co und Cr, das Überpotenzial senken konnten. Als Bestperformer konnte hier der materialanalytisch phasenreine Katalysator NiFeCr LDH identifiziert werden, mit einem Überpotenzial von $\eta_{50} = 352 \pm 5$ mV sowie der geringsten Tafelsteigung von 48 mV dec^{-1} und einem deutlich reduzierten Ladungstransferwiderstand. Die Verbesserung der katalytischen Leistung durch den Einbau von Cr^{3+} , Co^{2+} und Mn^{2+} wurde mit einer Veränderung der elektronischen Struktur und dadurch erhöhten Leitfähigkeit begründet.

LDH-Materialien bieten neben der vielfältigen Variationsmöglichkeit der Metallspezies die Eigenschaft, Anionen in die Zwischenschichten der Hydroxidstrukturen einbauen zu können. Diese Eigenschaft wurde in den Kapiteln drei bis fünf eingehend untersucht. Im dritten Kapitel wurden dafür die drei Anionen CO_3^{2-} , H_2PO_4^- und $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ ausgewählt und deren mechanistischer Einfluss auf die OER-Performance von NiFe LDH eingehend untersucht. Aktivitätsmessungen aller Kandidaten ergaben eine Aktivitätssteigerung in der Reihenfolge NiFeC < NiFeB < NiFeP LDH, die sich im Trend des Ladungstransferwiderstandes widerspiegelt. Als Ursache für die aktivitätssteigernde Wirkung des Anions Hypophosphit wurde dessen reduzierende Wirkung auf die Metallzentren genannt, die die

aktiven Stellen in einem geringen Valenzzustand halten und damit den Elektronentransfer zu diesen aktiven Stellen erleichtern. Metallstellen in anfänglich niedrigen Wertigkeitsstufen sind vorteilhaft, da sie während der OER leichter oxidiert werden, so dass die Stellen mit hoher Wertigkeit während der gesamten Reaktion bevorzugt werden und eine bessere Leistung zu erwarten ist.

Alle Kandidaten wurden mittels *steady-state*-Tafelanalyse untersucht und es wurde für alle ein duales Tafelverhalten festgestellt, was für eine Veränderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts oder eine Veränderung des Adsorptionsverhaltens der Intermediate innerhalb des untersuchten Potenzialfensters spricht. Um diese Vermutungen zu validieren, wurden *steady-state*-Untersuchungen der Reaktionsordnungen in beiden Tafelbereichen durchgeführt und auf Basis dieser Daten eine Berechnung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte durchgeführt. Der dazu angenommene Mechanismus war das Modell des physisorbierten Wasserstoffperoxids, auch Bockris' Weg genannt. Fraktionierte Reaktionsordnungen wurden erhalten und durch Temkin-Adsorptionsbedingungen erklärt. Während für NiFeC und NiFeB LDH ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts festgestellt wurde, wurde im Falle von NiFeP LDH ein Schritt für beide Tafelbereiche als RDS ermittelt, was mit seiner erhöhten Aktivität im Einklang steht. Weiterhin wurden NiFeP und NiFeC LDH verwendet, um den positiven Einfluss von Hypophosphit auf verschiedene Metallzusammensetzungen näher zu untersuchen, indem NiFeP und NiFeC LDH mit verschiedenen Metallverhältnissen synthetisiert und verglichen wurden. Beim Vergleich der Katalysatoren mit variierendem Anion und gleichem Metallverhältnis wurde festgestellt, dass der positive Einfluss von Hypophosphit für Katalysatoren mit hohem Eisengehalt prägnant ist, mit sinkendem Eisenanteil aber weniger Wirkung zeigt. Hypophosphit kann mit seiner reduzierenden Wirkung also einen besonderen Einfluss auf das stärker Lewis-azide Fe^{3+} und weniger Einfluss auf Ni^{2+} haben.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen aus Kapitel drei wurde im vierten Kapitel ein borbasierter Anioneneinbau durchgeführt und untersucht. Dazu wurden neben zwei anorganischen Boraten auch drei organische Borate ausgewählt. Eine ausführliche Materialanalyse, die mithilfe von XRD, ATR-IR, ICP-OES und SEM-EDX realisiert wurde, konnte bestätigen, dass es sich bei den eingebauten Anionen um die angestrebten anorganischen und organischen Borate handelt. Der Einbau von Borat ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) führte dabei zur besten Performance mit hoher Aktivität ($\eta_{100} = 308 \pm 1$ mV), niedrigem Ladungstransferwiderstand und der geringsten Tafelsteigung ($b = 105$ mV dec^{-1}). Die Phenylgruppen der aromatischen Borate führten hier zu einer größeren Verlagerung der negativen Ladung im Anion, was die elektrostatische Wechselwirkung behindern kann. Auch hier wurden mittels *steady-state*-Tafelanalysen und der Bestimmung der Reaktionsordnungen die Berechnung der RDS

ermöglicht und durchgeführt. Es zeigt sich, dass die in Kapitel drei getroffenen Annahmen über den Mechanismus und das Adsorptionsmodell in diesem Kapitel validiert werden konnten und für NiFe LDH mit verschiedenen Anionen gültig sind. Zwei der Kandidaten wurden zudem auf ihre Stabilität in der OER für 24 h bei konstantem Potenzial getestet und sowohl zuvor als auch nach der Belastung auf ihre katalytische Aktivität geprüft. In beiden Fällen wurde die Aktivität durch die Belastung noch weiter gesteigert. Als Ursache wurde die Oxidation der anfänglichen α -Phasen zu aktivierten γ -Phasen vermutet, was zu der erhöhten Aktivität nach der Alterung führt.

In Kapitel fünf wurde eine schwefel- und halogenbasierte Anionenaustauschreihe durchgeführt und das katalytische Verhalten der LDH-Materialien in Abhängigkeit von Redoxaktivität und pK_s -Wert des Anions sowie vom Zwischenschichtabstand beurteilt. Durch den erfolgreichen Einbau der Schwefelspezies konnte eine starke Agglomeration der Katalysatorpartikel beobachtet werden, die die Beschichtung der Elektroden stark beeinträchtigte. Diese Agglomeration wurde zuvor bei keinem Material beobachtet und trat ausschließlich bei allen schwefelbasierten Materialien auf. Eine Abhängigkeit der Aktivität von den Eigenschaften der Anionen konnte nur eingeschränkt bestimmt werden. Die aktivsten Katalysatoren stellten hier die halogenbasierten LDHs dar, mit $\eta_{100} = 331 \pm 0$ mV im Falle des Chlorid-eingebauten LDHs. Das aktivste schwefelbasierte LDH ist das $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-)$ LDH mit $\eta_{100} = 346 \pm 2$ mV.

Neben den Möglichkeiten, NiFe LDH mittels Hydrothermalsynthese oder Co-Fällung herzustellen, wurde im letzten Teil dieser Arbeit eine innovative Methodik der Co-Fällung in einer inversen Mikroemulsion getestet. SEM-Aufnahmen zeigten die erfolgreiche Herstellung von auffallend kleinen Partikeln und durch Variation des Mizellendurchmessers konnte eine Variation der Kristallitgröße bewirkt werden. Zudem konnte festgestellt werden, dass kleinere Kristallitgrößen mit einer höheren OER-Aktivität korrelieren. Doppelschichtkapazitätsmessungen konnten zeigen, dass kleine Kristallitgrößen zu einer deutlich vergrößerten elektrochemisch aktiven Oberfläche führen, was damit zu erklären ist, dass kleine Kristallite zu mehr Korngrenzen führen. Diese Korngrenzen können viele Defekte wie Leerstellen, Versetzungen und Verformungen erzeugen, die mehr katalytisch aktive Stellen schaffen und somit die katalytische Leistung verbessern.

In Zukunft können die hochaktiven NiFe LDHs, die in dieser Arbeit identifiziert wurden, unter höheren Stromdichten in einer Anionenaustauschmembran-Wasserelektrolysezelle getestet werden, um die industrielle Anwendbarkeit zu erforschen und dahingehend zu optimieren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Genutzte Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
KOH	<i>Chemsolute</i>	Min. 85 %
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	<i>Emsure ACS</i>	99 %
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Emsure ACS</i>	99 %
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	<i>KMF Laborchemie Handels GmbH</i>	99 %
HCl (32 %ig in H_2O , z.A.)	<i>Chemsolute</i>	99 %
EtOH abs. z.A.	<i>Chemsolute</i>	99,9 %
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 99 %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 99,5 %
Na_2SO_3	<i>Emsure ACS</i>	Min. 99,9 %
NaOH	<i>Emsure ACS</i>	Min. 99 %
Nafion 117	<i>Sigma-Aldrich</i>	5 % in einer Mischung aus nied. aliph. Alkoholen und H_2O
4-Biphenylborsäure	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 95,0 %
Benzol-1,4-diborsäure	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 95,0 %
Benzolboronsäure	<i>Thermo Scientific</i>	Min. 98 %
$\text{B}(\text{OH})_3$	<i>Chemsolute</i>	99,5 %
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	<i>Sigma-Aldrich</i>	99 %
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 99,7 %
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	<i>Thermo Fisher Scientific</i>	Min. 98 %
Natriumcitrat Dihydrat, dreibasisch	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 99,0 %
NH_3 (25 %ig in H_2O)	<i>Chemsolute</i>	99 %
Cetyltrimethylammoniumbromid	<i>Sigma-Aldrich</i>	97 %
Isooktan	<i>Chemsolute</i>	Min. 99,5 %
Methanol	<i>Carl Roth</i>	99 %
1-Butanol	<i>Sigma-Aldrich</i>	99,9 %
Chloroform (stab. mit Ethanol)	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 99 %
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 98 %
NaHSO_3	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 95 %
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 99 %
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<i>Sigma-Aldrich</i>	99 %
Na_2SO_3	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 98 %
KI	<i>Sigma-Aldrich</i>	99 %
KBr	<i>Emsure</i>	Min. 99,5 %
Isopropanol	<i>Sigma-Aldrich</i>	Min. 99,7 %

5.2 Materialanalyse

5.2.1 Röntgendiffraktometrie

Alle Röntgendiffraktogramme wurden mit einem *Bruker* D2 Phaser aufgenommen, um materialanalytische Erkenntnisse wie die Kristallitgröße, die Kristallinität und den Zwischenschichtabstand zu bestimmen. Die Messungen erfolgten unter Cu K α -Strahlung (Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) mit einem Einfallswinkel von 1° und einem 2θ -Bereich von 6° bis 90° in $0,02^\circ$ -Schritten. Die Messungen wurden von Noah Avraham-Radermacher (ITMC, RWTH Aachen University) durchgeführt. Die Kristallitgröße D wurde wie folgt mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 5.1) sowie der Halbwertsbreite $\Delta(2\theta)$ (engl.: *full width at half maximum*, FWHM) berechnet.

$$D = \frac{K \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (5.1)$$

K steht dabei für die Scherrerkonstante und hat unter der Annahme von sphärischen Kristalliten einen Wert von 0,94. Der Zwischenschichtabstand d der Hydroxidschichten lässt sich mithilfe der Bragg-Gleichung (Gleichung 5.2) bestimmen.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (5.2)$$

Dabei nimmt die Beugungsordnung n hier den Wert 1 an.

Für die Berechnung der Kristallitgröße mittels Scherrer-Gleichung wurde keine Korrektur der instrumentellen Peakverbreiterung vorgenommen; die ermittelten Werte sind daher als Näherungswerte zu interpretieren.

5.2.2 ATR-Infrarotspektroskopie und DRIFTS

Die abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (engl.: *Attenuated total reflection infrared spectroscopy*, ATR-IR) sowie die diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (engl.: *Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*, DRIFTS) wurden zur Bestimmung der anionischen Spezies in der Zwischenschicht verwendet. Für die ATR-IR-Spektren wurden mit einem IRSpirit QATR-S-Gerät von *Shimadzu* aufgezeichnet, die DRIFTS-Messungen erfolgten auf einem *Bruker* VERTEX70 mit *Harricks* Praying-Mantis-Zubehör und einem MTC-Detektor.

5.2.3 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse wurde in einem *Netzsch* Simultaneous Thermal Analyzer (Typ STA 409 C/CD) in Luft mit einer Heizrate von $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis zu einer Temperatur von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Die Messung wurde von Noah Avraham-Radermacher (ITMC, RWTH Aachen University) durchgeführt.

5.2.4 SEM-EDX

Die Oberflächenmorphologie und die Elementverteilung der Katalysatormaterialien wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy*, SEM-EDX) in einem *COXEM* tabletop EM-30AN-Gerät und einem energiedispersiven Röntgenspektroskopiedetektor der Firma *Bruker* untersucht. Die Probe wurde zuvor 180–210 Sekunden mit Au gesputtert, um die Leitfähigkeit zu erhöhen.

5.2.5 ICP-OES

Die Bestimmung der Elementzusammensetzung der Katalysatoren sowie die Bestimmung von Metallrückständen im Elektrolyten wurden mittels Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: *Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICP-OES) in einem SPECTROBLUE-Gerät der Firma *SPECTRO Analytical Instruments GmbH* durchgeführt. Die Messungen erfolgten nach dem Mikrowellenaufschluss mit einem MARS 6-Gerät der Firma *CEM*. Aufschluss sowie die Messungen wurden von Heike Bergstein (ITMC, RWTH Aachen University) durchgeführt.

5.2.6 DLS

Dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde zur Untersuchung von Mizellensystemen in einem Zetasizer Ver. 7.02 der Firma *Malvern Panalytical* in einer Glasküvette durchgeführt.

5.3 Katalysatorherstellung

5.3.1 Co-Fällung

Die in Kapitel 3.1 und 3.3 bis 3.5 synthetisierten Katalysatoren wurden mittels Co-Fällung hergestellt. Für alle Kapitel wurde ein Ansatz nach Luo und Mitarbeitern gewählt.^[64] Dazu wurden die Metallnitrats in VE-Wasser gelöst (Lösung A, 50 mL). Das VE-Wasser wurde zuvor für eine Stunde mit N_2 begast, um gelöstes Carbonat auszutreiben. Zusätzlich wurde für jede Synthese eine Lösung B (100 mL) mit dem gewünschten ladungsausgleichenden Anion in entgastem VE-Wasser hergestellt. Für Lösung C wurde NaOH in entgastem VE-Wasser gelöst. Für die Co-Fällung wurde die Lösung A tropfenweise in Lösung B gegeben, während die Lösung C hinzugefügt wurde, um den pH-Wert

konstant bei 10 zu halten. Nach vollständiger Zugabe von Lösung A wurde die entstandene braune Dispersion für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde anschließend unter Vakuum filtriert, mit VE-Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen pH-Wert von 7 erreichte, und anschließend bei 80°C getrocknet. Vor der Herstellung der Katalysatortinte wurde das Produkt gemörsert, um ein feines Pulver zu erhalten. Im Falle der Katalysatoren aus Kapitel 3.4 und 3.5 wurden die Produkte zusätzlich in einer Kugelmühle der Firma Fritsch (Pulverisette 23, 15 mL-Stahlmahlbecher, 10 mm-Stahlkugel) für 5 min bei 30–50 Hz gemahlen, um ein feines Pulver zu erhalten. In Tabelle 9 sind alle Eduktkonzentrationen aufgelistet.

Tabelle 9. Eduktkonzentrationen aller nach Liu und Mitarbeitern hergestellten Katalysatoren.

Kapitel	Probe	c (mol L ⁻¹)			
		Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Anionspendendes Substrat	NaOH
3.1	NiFe LDH 3:1	0,75	0,25	0,25 Na ₂ CO ₃	3,4
	NiFe LDH 2:1	0,66	0,33	0,25 Na ₂ CO ₃	3,4
	NiFe LDH 1:1	0,50	0,50	0,25 Na ₂ CO ₃	3,4
	NiFe LDH 1:2	0,33	0,66	0,25 Na ₂ CO ₃	3,4
3.3	NiFeC LDH	0,33	0,66	0,25 Na ₂ CO ₃	3,4
	NiFeB LDH	0,33	0,66	0,25 Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	3,4
	NiFeP LDH	0,33	0,66	0,25 NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	3,4
3.4	NiFe(BA) LDH	1,32	0,66	0,5 H ₃ BO ₃	3,4
	NiFe(TB) LDH	1,32	0,66	0,5 Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	3,4
	NiFe(PBA) LDH	1,32	0,66	0,5 Benzolboronsäure	3,4
	NiFe(BDBA) LDH	0,132	0,066	0,05 1,4-Phenylendiboronsäure	3,4
	NiFe(BPBA) LDH	0,132	0,066	0,05 4-Biphenylborsäure	3,4
3.5	NiFe(SO ₄ ²⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	3,4
	NiFe(SO ₃ ²⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 Na ₂ SO ₃	3,4
	NiFe(HSO ₃ ⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 NaHSO ₃	3,4
	NiFe(S ₂ O ₈ ²⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 Na ₂ S ₂ O ₈	3,4
	NiFe(S ₂ O ₃ ²⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 Na ₂ S ₂ O ₃	3,4
	NiFe(Cl ⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 NaCl	3,4
	NiFe(Br ⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 KBr	3,4
	NiFe(I ⁻) LDH	0,66	0,33	0,5 KI	3,4

NiFe(S₂O₈²⁻) LDH_{Zhou} wurde nach einem Ansatz von Zhou und Mitarbeitern durchgeführt.^[65] Das verwendete VE-Wasser wurde zuvor ausgekocht, um gelöstes CO₂ zu entfernen. Damit wurde

anschließend eine Lösung aus $0,27 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $0,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt (40 mL). Zusätzlich wurden $1,71 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ und $0,53 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 40 mL VE-Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden gleichzeitig unter Rühren in 80 mL vorgelegtes VE-Wasser getropft. Dabei wurde mit einem pH-Meter ein pH-Wert von 8,5 aufrechterhalten, wobei eine Lösung im Überschuss vorlag und nicht weiterverwendet wurde. Die Suspension wurde verschlossen und für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Suspension abfiltriert und der Feststoff mit VE-Wasser gewaschen, bis für das Waschwasser ein pH-Wert von 7 erreicht wurde. Der Feststoff wurde für 48 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet und mit der Kugelmühle bei 50 Hz für 5 min gemahlen.

5.3.2 Hydrothermalsynthese

Die in Kapitel 3.2 vorgestellten Kandidaten wurden mittels Hydrothermalsynthese nach verschiedenen Synthesevorschriften durchgeführt. Die Hauptversuchsreihe wurde nach dem Ansatz von Qiu und Mitarbeitern synthetisiert.^[93] Dazu wurden die für die gewünschte LDH-Zusammensetzung benötigten Metallnitratre in 40 mL VE-Wasser mit 5 mmol Harnstoff äquimolar eingewogen. Die Gesamtmetallkonzentration betrug dabei immer 1 mmol. Die wässrige Lösung wurde 60 Minuten lang gerührt und dann in einen mit Teflon ausgekleideten 50 mL-Edelstahlautoklaven überführt. Die Reaktion wurde für 16 Stunden unter Rühren bei 120°C durchgeführt. Die molaren Mengen der jeweiligen Metalle sind in Tabelle 10 für jede Probe angegeben.

Tabelle 10. Molare Massen aller genutzten Metallnitratre für die verschiedenen LDHs.

Probe	<i>n</i> (mmol)				
	$\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
NiFe LDH	0,50	0,50	-	-	-
NiFeCr LDH	0,33	0,33	-	0,33	-
NiFeCo LDH	0,33	0,33	0,33	-	-
NiFeMn LDH	0,33	0,33	-	-	0,33
NiFeCrCo LDH	0,25	0,25	0,25	0,25	-
NiFeCoMn LDH	0,25	0,25	0,25	-	0,25
NiFeCrMn LDH	0,25	0,25	-	0,25	0,25
NiFeCrCoMn LDH	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Der Vorversuch mit variierender TSC-Konzentration wurde nach dem Ansatz von Nguyen und Mitarbeitern durchgeführt.^[72] Dafür wurden 2,5 mmol $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2,5 mmol $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

30 mmol Harnstoff sowie 0,0, 0,75 oder 1,5 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TSC) in 40 ml entionisiertem Wasser gelöst, 60 Minuten gerührt, um die Homogenität zu gewährleisten, und dann in einen mit Teflon beschichteten 50 ml-Edelstahlautoklaven überführt. Die Reaktion wurde bei 120 °C für 12 Stunden unter Rühren durchgeführt. Nachdem der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Produkt durch Zentrifugieren abgetrennt, an der Luft getrocknet und anschließend für 24 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank gelagert.

Bevor die Materialien zu einer Tinte weiterverarbeitet wurden, wurden diese in einer Kugelmühle mit einer Frequenz von 30 Hz für 5 min zu einem feinen Pulver gemahlen.

5.3.3 Anionenaustausch

Unter Verwendung der Anionenaustauschmethode nach Liu und Mitarbeitern wurden die Kandidaten $\text{NiFe}(\text{HSO}_3^-)$ LDH_{Liu} und $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH_{Liu} hergestellt.^[133] Zunächst wurden 20 mmol des gewünschten Anions in 200 mL entgastem VE-Wasser gelöst ($c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Danach wurde $\text{NiFe}(\text{Cl})$ LDH ($m = 2,00 \text{ g}$), welches zuvor nach der in Kapitel 5.3.1 genannten Syntheseroute hergestellt wurde, unter Rühren zu der Lösung gegeben. Die Suspension wurde für zwei Stunden unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wurde die Suspension verschlossen und 168 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dieser Zeit wurde die Suspension abfiltriert und der Feststoff mit VE-Wasser gewaschen, bis für das Waschwasser ein pH-Wert von 7 erreicht war. Der Feststoff wurde 48 Stunden bei 80°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit der Kugelmühle bei 50 Hz für 5 Minuten gemahlen.

5.3.4 Co-Fällung in inverser Mikroemulsion

In Anlehnung an die Arbeit von Bellezza und Mitarbeitern^[144] wurden die Katalysatoren in Kapitel 3.6 mittels Co-Fällung in inverser Mikroemulsion hergestellt. Dazu dienten Isooctan als Ölphase (36,2 mL, 0,219 mol), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTABr) als Tensid (12,5 g, 0,034 mol) und n-Butanol als Co-Tensid (15,5 mL, 0,169 mol). Es wurden zwei Mikroemulsionen, bezeichnet als A und B, mit identischer Zusammensetzung, aber unterschiedlichen wässrigen Phasen hergestellt. Als wässrige Phase von A wurden $0,175 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $0,350 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in VE-Wasser gelöst, Phase von B enthielt eine wässrige NH_3 -Lösung mit einer Konzentration von $1,75 \text{ mol L}^{-1}$. Die Mikroemulsionen A und B wurden zunächst durch Dispergieren von CTABr und n-Butanol in Isooctan hergestellt. Zu jedem dieser Gemische wurde ein unterschiedliches Volumen der wässrigen Phase A oder B hinzugegeben, um das gewünschte molare Verhältnis von Öl zu Wasser (R_o) zu erhalten. Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzungen der Mikroemulsionen mit drei unterschiedlich eingestellten R_o an.

Probe	R_o	c(gew.%)			
		Tensid (CTABr)	Öl (Isooktan)	Wasser	Cotensid (n-BuOH)
NiFe(Br ⁻) LDH ₃	0,3	20	39	21	20
NiFe(Br ⁻) LDH ₆	0,6	22	44	12	22
NiFe(Br ⁻) LDH ₉	0,9	23	46	8	23

Nachdem Lösungen A und B transparent wurden, wurde der Prozess der Doppelmikroemulsion durchgeführt, indem gleiche Volumina der beiden Mikroemulsionen A und B gemischt wurden, um die Ausfällung von NiFe(Br⁻) LDH in den inversen Mizellen zu erreichen. Es wurde dabei ein variierendes R_o von 0,3, 0,6 und 0,9 eingestellt. Das resultierende Gemisch wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, trübte sich und wurde anschließend für 8–15 Stunden bei 75 °C gealtert. Im Anschluss wurden die Partikel durch Zentrifugieren (8000 U min⁻¹ für 10 Minuten) als Gel erhalten. Das Gel wurde mit Isooktan (1 x 30 mL), Wasser (2 x 30 mL) und einer Methanol/Chloroform-Mischung (1:1, 3 x 30 mL) gewaschen und anschließend bei 60 °C getrocknet, um ein feines Pulver zu erhalten.

5.3.5 Tintenherstellung und Elektrodenbeschichtung

Die Tintenherstellung erfolgte stets in folgender Weise. 5 mg des Katalysatorpulvers wurden in 900 µL VE-Wasser und 900 µL abs. EtOH für 30 min im Ultraschallbad dispergiert. Sowohl die RDE als auch das Ni-Blech wurden unmittelbar vor jeder Beschichtung poliert und gereinigt. Dazu wurden die Elektroden für 20 Sekunden in achtförmiger Bewegung mit 1-µm- und anschließend mit 0,05-µm-Tonerdesuspension auf feuchten Mikrofasertüchern poliert. Anschließend wurden die Elektroden je 3 min in VE Wasser und abs. EtOH im Ultraschallbad gereinigt. Im Falle der RDE wurden anschließend 5 µL der Tinte auf die polierte Glaskohlenstoffspitze (4 mm Durchmesser) der RDE aufgetropft und unter einer Wärmelampe getrocknet. Der Schritt wurde noch zweimal wiederholt, was zu einer Katalysatorbeladung von 0,2 mg cm⁻² führt. Anschließend wurden 5 µL einer 0,1 %igen Nafionlösung zwecks Katalysatorstabilisierung aufgetropft und ebenfalls unter einer Wärmelampe getrocknet. Im Falle von Ni-Blech wurde eine Fläche von 1 cm² mit 3 x 10 µL der Tinte aufgetropft und jede Schicht jeweils unter einer Wärmelampe getrocknet, was zu einer Katalysatorbeladung von 80 µg cm⁻² führt. Zum Schluss wurde die Beschichtung mit 10 µL der 0,1 %igen Nafionlösung bedeckt und ebenfalls getrocknet.

5.3.6 Elektrodenanordnungen

Für alle elektrochemischen Messungen wurde der *Metrohm* Autolab Potentiostat PGSTAT302N verwendet und, falls nicht anders erwähnt, stets in einer Dreielektrodenanordnung in 1 M KOH bei Raumtemperatur gemessen. Im Falle der Anionenaustauschreihe mit NiFeC, NiFeB und NiFeP LDH wurde ein RDE-Aufbau der Firma *Metrohm* mit Glaskohlenstoffspitze als Arbeitselektrode (engl.: *Working electrode*, WE), einem Glaskohlenstoffstab als Gegenelektrode (engl.: *counter electrode*, CE) und einer (3 M KCl) Ag/AgCl-Referenzelektrode (engl.: *reference electrode*, RE) verwendet. Für alle weiteren Versuche wurde eine Becherglaszelle mit Ni-Blech ($1 \times 4 \times 0,05 \text{ cm}^3$) der Firma *Alfa Aesar* als WE zusammen mit einer Glaskohlenstoff-CE ($2 \times 5 \times 0,3 \text{ cm}^3$) der Firma *HTW* und einer Hg/HgO(1 M KOH)-RE der Firma *BAS Inc.* verwendet. Das Ni-Blech wurde zwecks Oberflächenreduzierung mit Teflonband abgeklebt, sodass lediglich der beschichtete 1 cm^2 in Kontakt mit dem Elektrolyten stand.

5.3.7 Elektrochemische Charakterisierung

Zunächst wurde die Elektrode vor allen anderen Messungen durch 50 Zyklen bei niedrigen Strömen ($v = 200 \text{ mV s}^{-1}$) konditioniert, um die WE-Oberfläche zu reinigen. Die elektrokatalytische Aktivität wurde mittels CV bei einer Scanrate von 5 mV s^{-1} untersucht, wobei nur der Vorwärtsscan berücksichtigt wurde. Für die *iR*-Korrektur wurde das EIS nach jedem Aktivitätstest bei 0,5 V vs. RE von 100 kHz bis 100 mHz mit einer Amplitude von 10 mV gemessen, um den Elektrolytwiderstand R_s zu erhalten. Für die Tafelauftragungen wurden *steady-state*-Aktivitätsmessungen bei neun Potenzialen im Bereich von 0,5–0,7 V vs. RE in 0,025-V-Schritten durchgeführt, wobei jedem aufgezeichneten Wert 150 s Zeit gegeben wurde, um das Gleichgewicht zu erreichen. Zur Ermittlung der Stromdichte wurden jeweils die letzten 25 Datenpunkte gemittelt. Zur *iR*-Korrektur der Tafelwerte wurden EIS-Messungen bei denselben Potenzialen durchgeführt. Für die Darstellung der Reaktionsordnung wurden CV-Messungen in verschiedenen Elektrolytkonzentrationen (0,2–1,0 M KOH in 5 Schritten) durchgeführt. Zur Stabilitätsbestimmung wurden Chronoamperometrieversuche bei 1,7 V in einem Zwei-Elektroden-Aufbau für 24 h durchgeführt. Zur Ermittlung der Doppelschichtkapazität wurden CVs im Bereich von 0,0–0,1 V vs. RE bei 10 verschiedenen Abtastraten ($0,01, 0,02, 0,04, \dots 0,18 \text{ V s}^{-1}$) durchgeführt und die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Strom Δj bei 0,05 V vs. RE gebildet und gegen die Abtastraten aufgetragen. Die Steigung der Regression ist gleich der doppelten Doppelschichtkapazität, die näherungsweise die elektrochemisch aktive Oberfläche angibt.

6 Anhang

6.1 Anhang Variation der Metallspezies

Tabelle 11. ICP-OES-Messergebnisse für alle Kandidaten aus Kapitel 3.2.

Probe	Fe-Gehalt (mg g ⁻¹)	Ni-Gehalt (mg g ⁻¹)	Co-Gehalt (mg g ⁻¹)	Cr-Gehalt (mg g ⁻¹)	Mn-Gehalt (mg g ⁻¹)
NiFe _{em} LDH	229,6	209,7	-	-	-
NiFeCr _{em} LDH	144,6	143,5	-	129,8	-
NiFeCo _{em} LDH	142,0	137,1	146,3	-	-
NiFeMn _{em} LDH	173,9	165,5	-	-	142,8
NiFeCrCo _{em} LDH	104,8	104,6	111,0	94,4	-
NiFeCoMn _{em} LDH	117,9	115,5	122,3	-	101,0
NiFeCrMn _{em} LDH	114,4	114,5	-	100,0	83,9
NiFeCrCoMn _{em} LDH	94,7	92,7	96,8	82,1	81,1

6.2 Anhang Anionenaustausch auf Basis einfacher Anionen

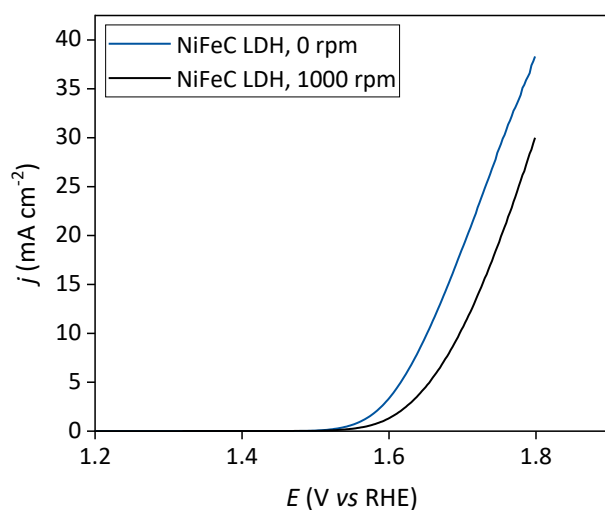


Abbildung A 1. Polarisationskurven von NiFeC LDH in der OER gegen RHE ohne rühren (blau) und mit rühren (schwarz). Die Messungen wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5mVs^{-1} an einem drei-Elektroden-Aufbau mit einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode in 1M KOH durchgeführt.

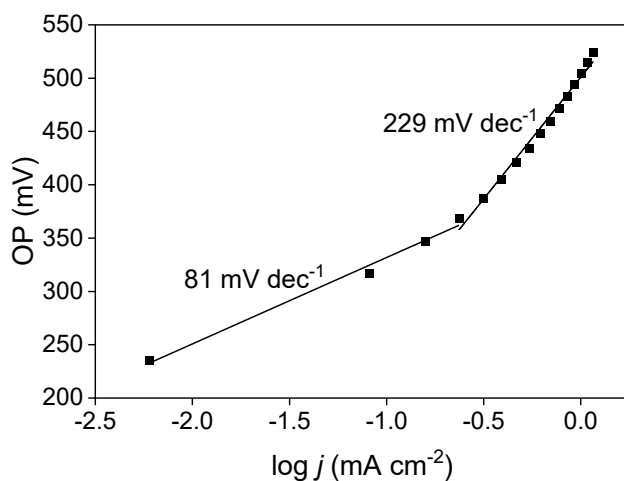


Abbildung A 2. Tafelmessung von NiFeC LDH, erhalten vom ZBT Duisburg und durchgeführt in einer *Baltic quickCONNECT* AEM WE-Zelle. Der Katalysator (2 mg cm^{-2}) wurde mittels Sprühbeschichtung auf ein *Beckart 20FP3*-Faserpapier aufgebracht, die Kathode war eine *Hereaus C240* Pt/C (0.2 mg cm^{-2}) auf *Freudenberg H23*-Kohlenstoffpapier und eine Ionomer AEMION+ AP2 HNN8-50 wurde als Membran benutzt. Die Reaktion wurde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 4 mL min^{-1} 1 M KOH als Elektrolyt auf beiden Elektroden durchgeführt.

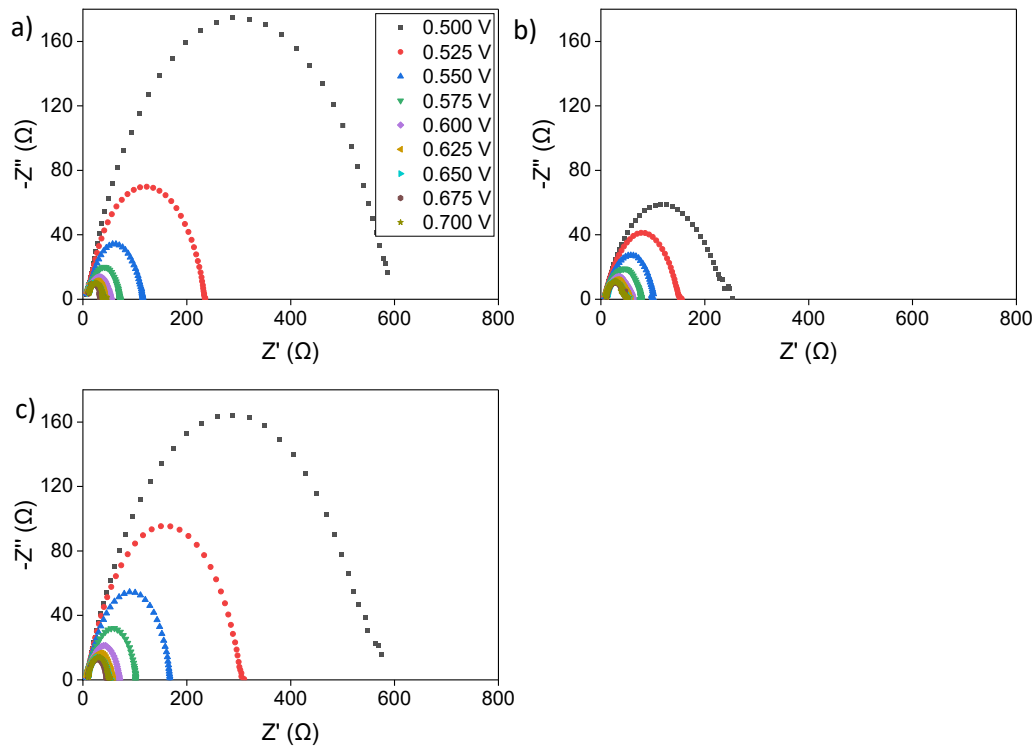


Abbildung A 3. EIS-Daten für a) NiFeC LDH, b) NiFeP LDH und c) NiFeB LDH bei neun ausgewählten Potenzialen von 0,500 bis 0,700 V (gegen Ag/AgCl) in 0,025-V-Schritten im Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz bei einer Amplitude von 10 mV.

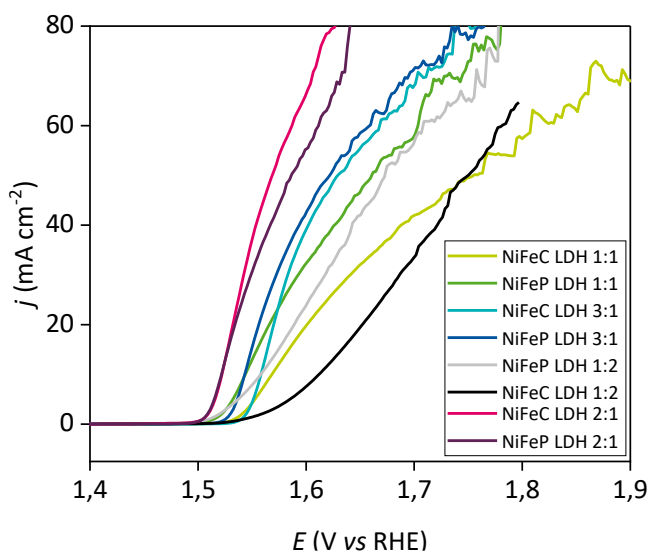


Abbildung A 4. Polarisationskurven NiFeC LDH und NiFeP LDH mit unterschiedlichen Ni:Fe-Verhältnissen in der OER gegen RHE ohne rühren. Die Messungen wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5mVs^{-1} an einem drei-Elektroden-Aufbau mit einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode in 1M KOH durchgeführt. Alle Daten sind 100 % iR -korrigiert.

6.3 Anhang Borbasierter Anionenaustausch

Tabelle A 1. SEM-EDX-Ergebnisse für das Ni:Fe-Verhältnis sowie für den Borgehalt (mg g^{-1}) für alle Kandidaten aus Kapitel 3.4.

Probe	Fe:Ni-Verhältnis (-) ^[a]	B (mg g^{-1}) ^[b]
NiFe(TB) LDH	$0,58 \pm 0,11$	54,7
NiFe(PBA) LDH	$0,47 \pm 0,03$	13,3
NiFe(BA) LDH	$0,46 \pm 0,02$	61,9
NiFe(BDBA) LDH	$0,50 \pm 0,05$	23,9
NiFe(BPBA) LDH	$0,44 \pm 0,04$	61,1

[a] Fe:Ni-Verhältnis bestimmt mittels SEM-EDX aus den atomaren Anteilen der Metalle. [b] Bor-Nachweis in NiFe LDH-Kandidaten mittels ICP-OES.

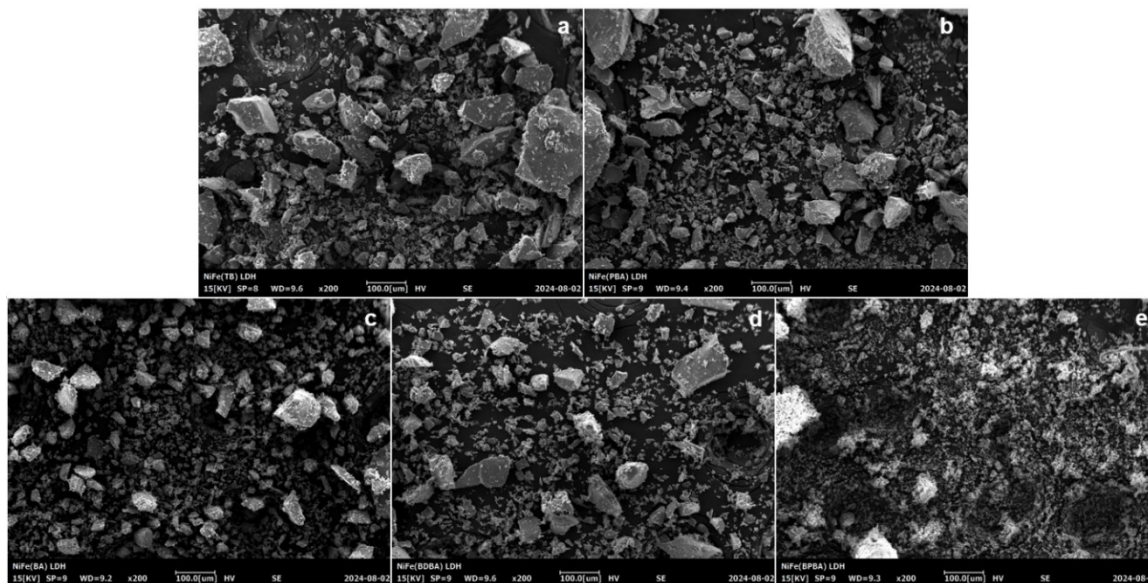


Abbildung A 5. SEM-Bilder von a) NiFe(TB) LDH, b) NiFe(PBA) LDH, c) NiFe(BA) LDH, d) NiFe(BDBA) LDH und e) NiFe(BPBA) LDH (Kapitel 3.4). Jede Probe zeigt eine ungleichmäßige Partikelgrößenverteilung, während NiFe(BPBA) LDH deutlich kleinere Partikelgrößen aufweist.

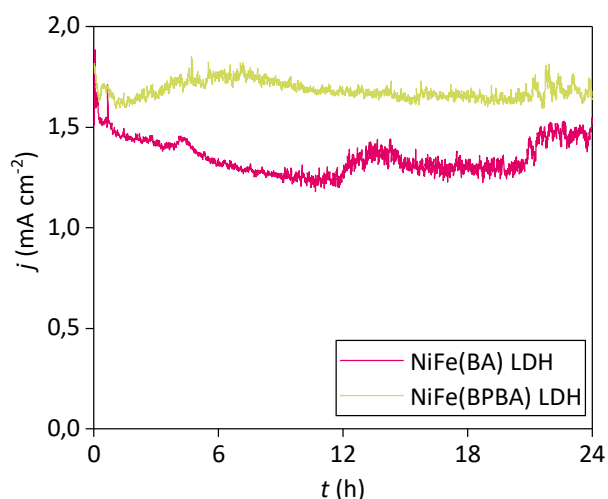


Abbildung A 6. J-t-Kurve von NiFe(BA) LDH (pink) und NiFe(BPBA) LDH (hellgrün), erhalten in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration mit GC als CE bei 1,7 V angelegter Spannung.

Tabelle A 2. Werte für den Lösungsmittelwiderstand R_s (Ω) und den Ladungstransferwiderstand R_{ct} (Ω), die sich aus der Anpassung der Nyquist-Diagramme in Abbildung 31 aus Kapitel 3.4 ergeben.

Probe	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
NiFe(TB) LDH	$1,030 \pm 0,003$	$2,641 \pm 0,012$
NiFe(PBA) LDH	$0,9927 \pm 0,0019$	$1,867 \pm 0,006$
NiFe(BA) LDH	$1,038 \pm 0,002$	$1,332 \pm 0,006$
NiFe(BDBA) LDH	$1,071 \pm 0,002$	$2,190 \pm 0,008$
NiFe(BPBA) LDH	$1,019 \pm 0,003$	$2,457 \pm 0,010$

6.4 Anhang schwefelbasierter Anionenaustausch

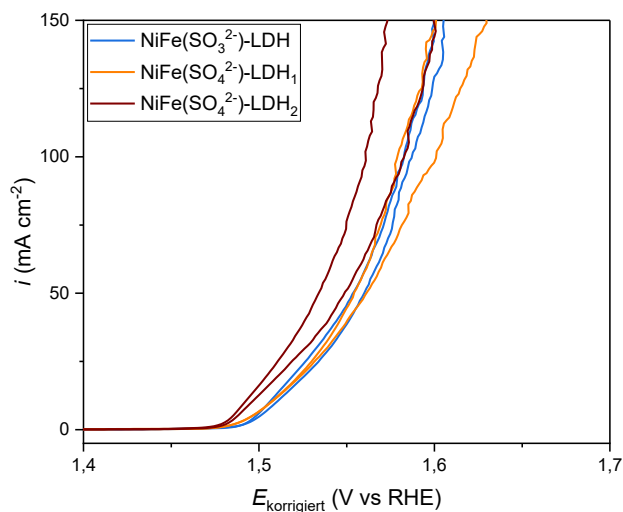


Abbildung A 7. Polarisationskurven von NiFe(SO₄²⁻) LDH₁ (orange), NiFe(SO₄²⁻) LDH₂ (dunkelrot) und NiFe(SO₃²⁻) LDH (blau) auf Ni-Blech gegen RHE. Die Messungen wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV s⁻¹ an einem Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode und einer Hg/HgO-Referenzelektrode in 1M KOH durchgeführt. Alle Messungen sind 100 % iR -korrigiert.

Tabelle A 3. Standard-Redoxpotenziale der verwendeten Zwischenschichtanionen.

Halbzellenreaktion	Redoxpotenzial (V)	Referenz
$\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-1,12	[145]
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	-0,93	[145]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	-0,58	[65]
$\text{HS}^- + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	-0,11	[146]
$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	0,52	[65]
$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	1,07	[65]
$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	1,36	[65]
$2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$	1,94	[65]

Tabelle A 4. pK_s -Werte der verwendeten Zwischenschichtanionen.

Anion	konjugierte Säure	pK_s -Wert	Referenz
SO_4^{2-}	HSO_4^-	1,99	[134]
SO_3^{2-}	HSO_3^-	7,2	[134]
HSO_3^-	H_2SO_3	1,85	[134]
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	HS_2O_8^-	-	-
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	HS_2O_3^-	1,74	[147]
Cl^-	HCl	-9,3	[147]
Br^-	HBr	-11,7	[147]
I^-	HI	-12,4	[147]

Nachfolgend werden die OER-Aktivitätsmessungen der schwefelbasierten NiFe LDHs aufgetragen auf Kohlenstoffpapier gezeigt. Abbildung A 8 zeigt beispielhaft zwei Aktivitätsmessungen von NiFe($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) LDH, sowie den Mittelwert.

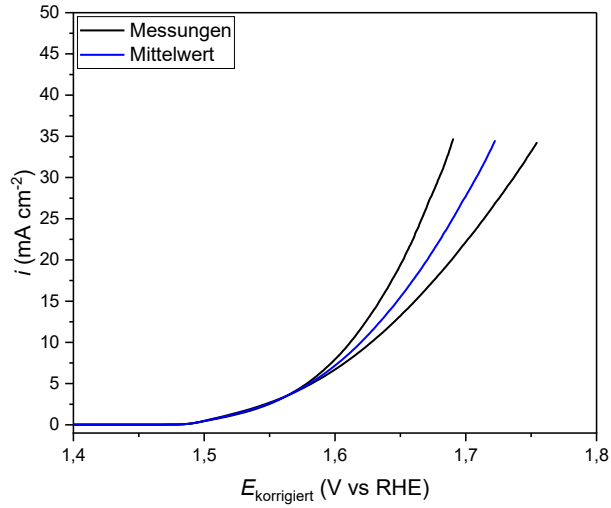


Abbildung A 8. Polarisationskurven von $\text{NiFe}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ LDH auf Kohlenstoffpapier in der OER gegen RHE. Die Messungen wurden mit einer Abtastrate von 5 mVs^{-1} an einem Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode und einer Hg/HgO-Referenzelektrode in 1M KOH durchgeführt. Alle Messungen sind 100 % iR -korrigiert.

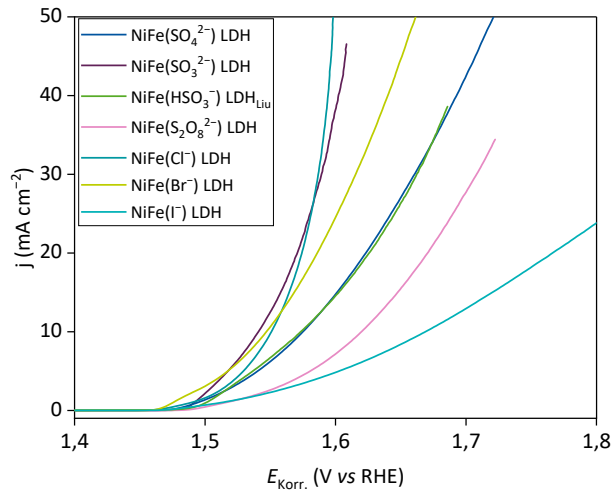


Abbildung A 9. Gemittelte Polarisationskurven von NiFe LDH, zwischengeschichtet mit SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Cl^- , Br^- und I^- auf Kohlenstoffpapier in der OER gegen RHE. Die Messungen wurden mit einer Abtastrate von 5 mVs^{-1} an einem Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode und einer Hg/HgO-Referenzelektrode in 1M KOH durchgeführt. Alle Messungen sind 100 % iR -korrigiert.

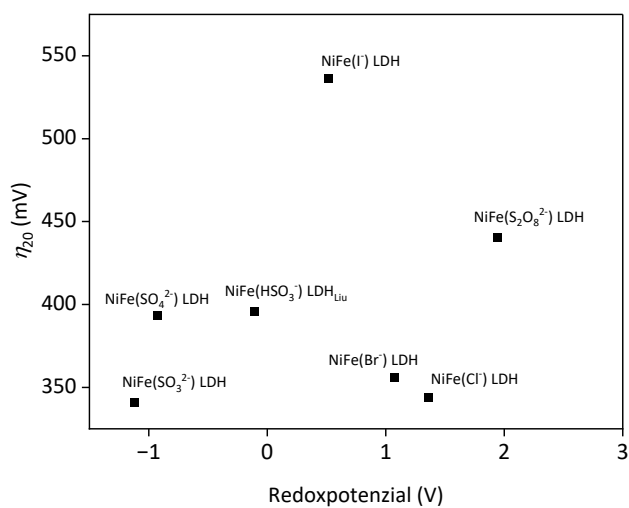


Abbildung A 10. Auftragung des Überpotenzials bei 20 mA cm^{-2} auf Kohlenstoffpapier in Abhängigkeit des Redoxpotenzials der Anionen.

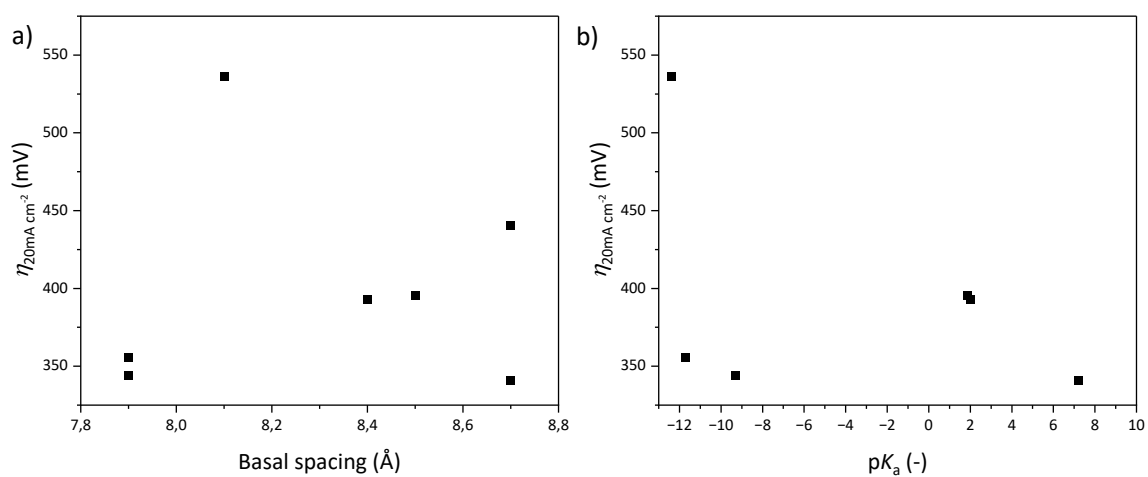


Abbildung A 11. Auftragung des Überpotenzials bei 20 mA cm^{-2} auf Kohlenstoffpapier in Abhängigkeit des Basalabstandes von NiFe LDH und des pK_s -Werts der konjugierten Säure des Anions.

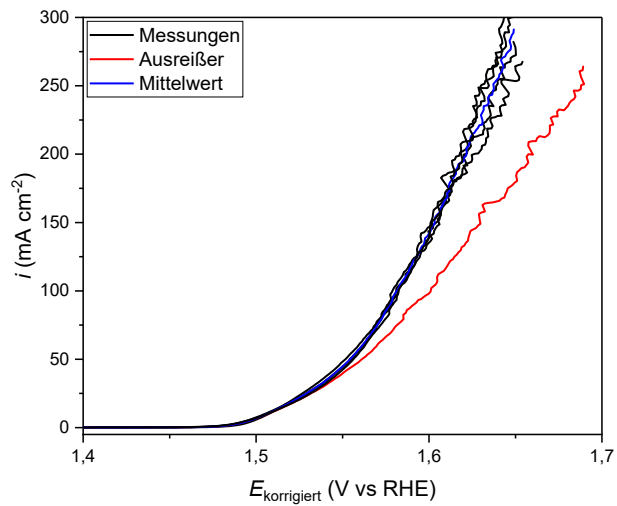


Abbildung A 12. Beispiel einer Mehrfachbestimmung der Aktivität von $\text{NiFe}(\text{SO}_4^{2-})$ LDH auf Ni-Blech gegen RHE. Die schwarzen und roten Kurven sind reale Messungen, wobei die roten Kurven als Ausreißer deklariert wurden und nicht in die Mittelwertbildung einbezogen wurden. Die blaue Kurve ist der Mittelwert aller schwarzer Kurven. Die Messungen wurden mit einer Abtastrate von 5mVs^{-1} an einem Drei-Elektroden-Aufbau mit einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode und einer Hg/HgO-Referenzelektrode in 1M KOH durchgeführt. Alle Messungen sind 100 % iR -korrigiert.

6.5 Anhang Variation der Kristallitgröße

Tabelle A 5. ICP-OES-Messergebnisse der Proben aus Kapitel 3.6.

Probe	Fe (mg g ⁻¹)	Ni (mg g ⁻¹)
FeNiBr ₃ LDH	417,9	111,1
FeNiBr ₆ LDH	403,4	124,5
FeNiBr ₉ LDH	446,3	11,6

Nachfolgend sind alle DLS Messungen aufgeführt, die für die Berechnung der Mizellengröße verwendet werden konnten.

Size Distribution Report by Intensity
v2.2

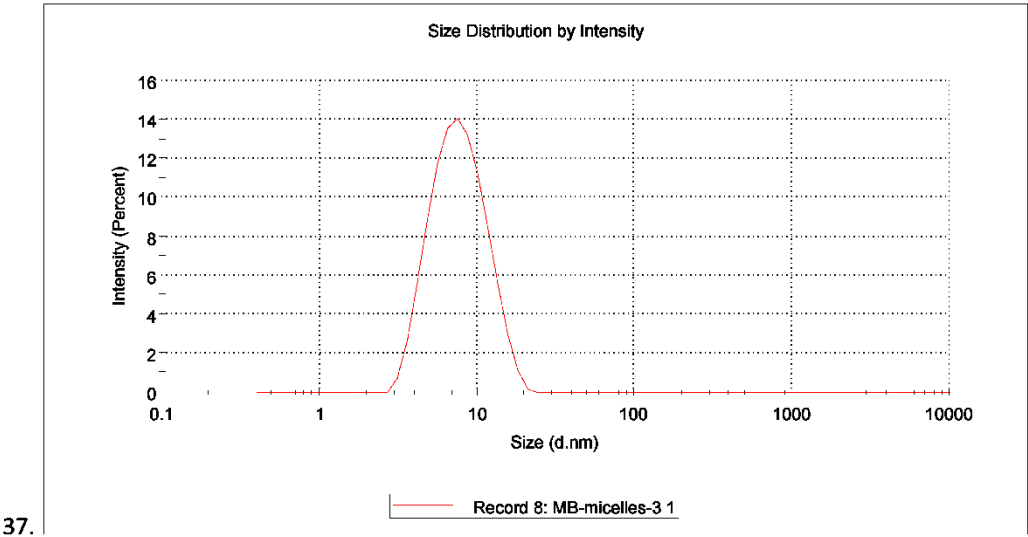


Sample Details

Sample Name: MB-micelles-3 1
SOP Name: mansettings.nano General
Notes: isooctane-water

10. Results
11. Isooctane
12. 1,391
13. 0,4730
14. 26 ноября 2024

File Name: microemulsions.dts		Dispersant Name:		r. 9:32:21	
1. Record Number: 8		i. Dispersant		15. 60	
2. Material RI: 1,45		RI:		16. 1,25	
3. Material Absorbtion: 0,001		Viscosity		17. 11	
4. System		(cP):			
5. Temperature (°C): 25,0					
6. Count Rate (kcps): 296,6	7. Measurement Date and Time:				
	8. Duration Used (s):				
	Measurement Position (mm):				
9. Cell Description: Glass cuvette with square a...	Attenuator:				
18.	19.	20. Size (d.nm...	21. % Intensity:	22. St Dev (d.n...	
23. Z-Average (d.nm): 6,916	26. Peak 1:	27. 8,127	30. 100,0	33. 3,175	
24. Pdl: 0,160	Peak 2:	28. 0,000	31. 0,0	34. 0,000	
25. Intercept: 0,562	Peak 3:	29. 0,000	32. 0,0	35. 0,000	
36. Result quality					
: Good					



Size Distribution Report by Intensity

v2.2

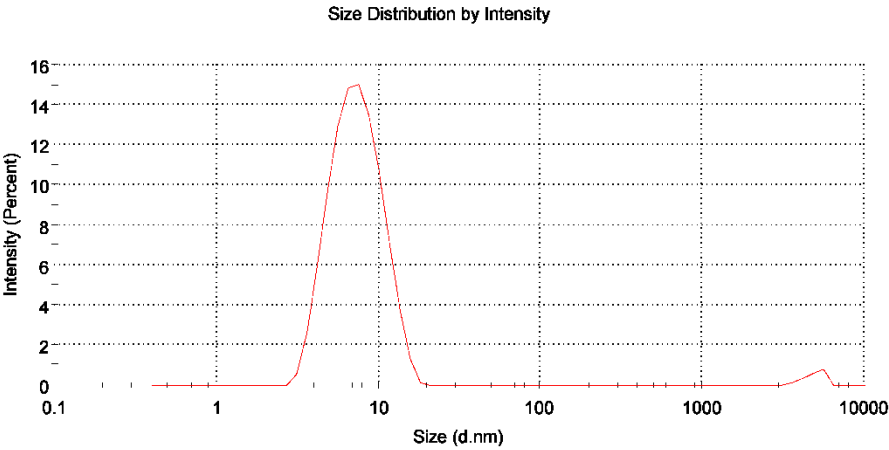


Sample Details	Results
Sample Name: MB-micelles-3 3	Isooctane
SOP Name: mansettings.nano General	1,391
Notes: isooctane-water	0,4730
	26 ноября 2024 г.
	9:37:16

File Name: microemulsions.dts	Dispersant Name:
Record Number: 10	Dispersant RI: 60
Material RI: 1,45	Viscosity (cP): 1,25
Material Absorbtion: 0,001	Measurement Date and Time: 11

System	
Temperature (°C): 25,0	Duration Used (s):
Count Rate (kcps): 298,0	Measurement Position (mm):
Cell Description: Glass cuvette with square a...	Attenuator:

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 7,175	Peak 1: 7,626	98,0	2,681
Pdl: 0,158	Peak 2: 4880	2,0	681,7
Intercept: 0,570	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			



Record 10: MB-micelles-3 3

Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-6 1

SOP Name: mansettings.nano General

Notes: isooctane-water

Results

Isooctane

1,391

0,4730

26 ноября 2024 г.

9:56:39

File Name: microemulsions.dts

Record Number: 14

Material RI: 1,45

Material Absorbtion: 0,001

Dispersant Name:

Dispersant RI: 60

Viscosity (cP): 4,65

Measurement Date and Time: 11

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s):

Count Rate (kcps): 338,4

Measurement Position (mm):

Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator:

Z-Average (d.nm): 5,962

Pdl: 0,162

Intercept: 0,597

Result quality : **Good**

Peak 1:

Size (d.nm...)

% Intensity:

7,130

100,0

Peak 2:

0,000

0,0

Peak 3:

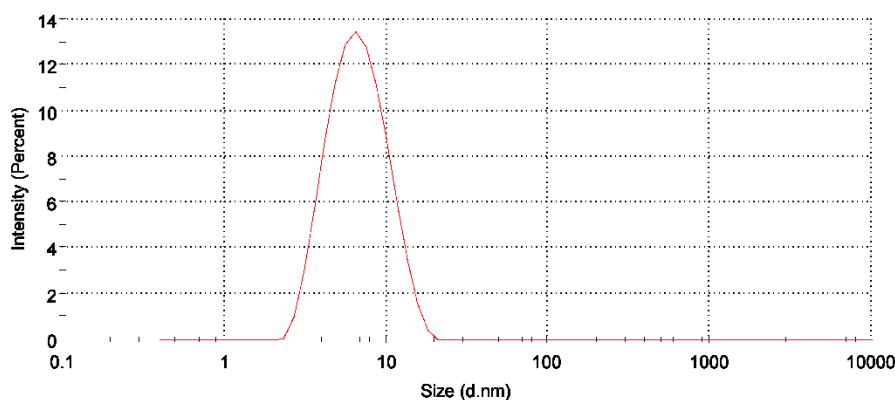
0,000

0,0

0,000

0,000

Size Distribution by Intensity



Record 14: MB-micelles-6 1

Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-6 2

SOP Name: mansettings.nano General

Notes: isooctane-water

Results

Isooctane

1,391

0,4730

26 ноября 2024 г.

9:58:56

File Name: microemulsions.dts

Record Number: 15

Material RI: 1,45

Material Absorbtion: 0,001

Dispersant Name:

Dispersant RI: 60

Viscosity (cP): 4,65

Measurement Date and Time: 11

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s):

Count Rate (kcps): 340,7

Measurement Position (mm):

Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator:

Z-Average (d.nm): 6,060

Pdl: 0,164

Intercept: 0,597

Result quality : **Good**

Peak 1:

Size (d.nm...)

% Intensity:

Peak 2:

Peak 3:

0,000

100,0

0,0

0,0

0,000

0,000

St Dev (d.n...

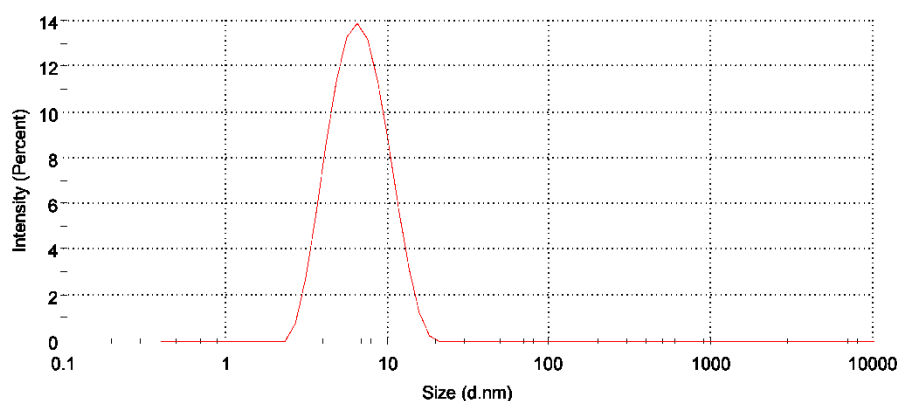
2,796

0,000

0,000

0,000

Size Distribution by Intensity



Record 15: MB-micelles-6 2

Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-6 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

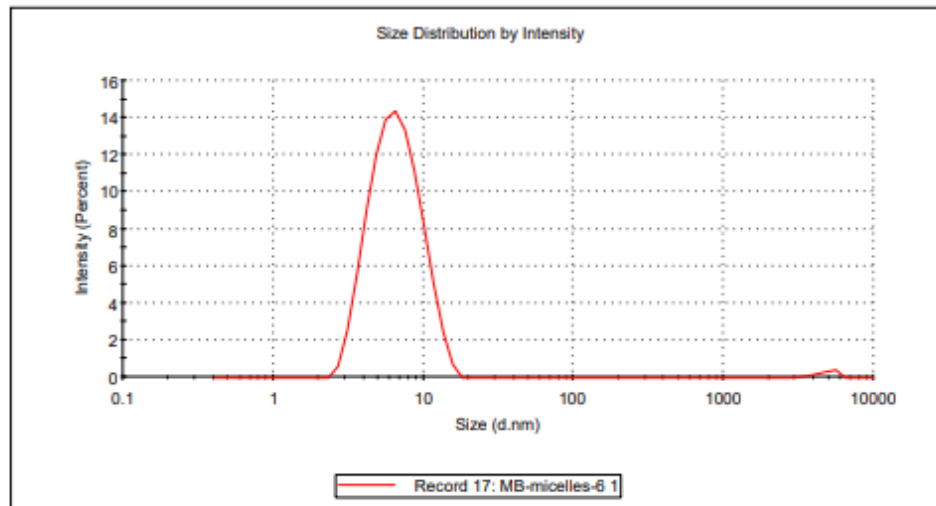
File Name: microemulsions.dts	Dispersant Name: Isooctane
Record Number: 17	Dispersant RI: 1,391
Material RI: 1,45	Viscosity (cP): 0,4730
Material Absorbtion: 0,001	Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:05:22

System

Temperature (°C): 25,0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 348,1	Measurement Position (mm): 1,25
Cell Description: Glass cuvette with square a...	Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 6,122	Peak 1: 6,885	98,9	2,580
PdI: 0,166	Peak 2: 4832	1,1	708,5
Intercept: 0,598	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-6 2

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts

Dispersant Name: Isooctane

Record Number: 18

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 1,45

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbtion: 0,001

Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:07:40

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 346,4

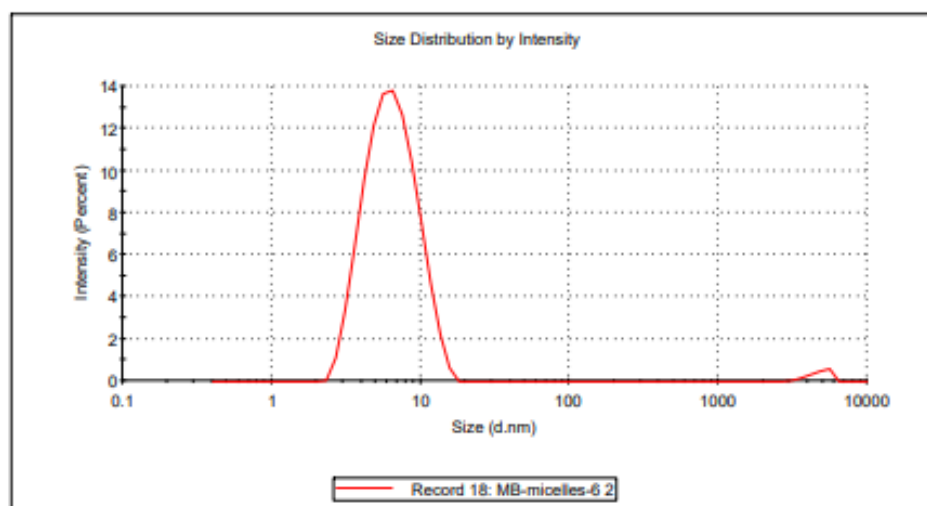
Measurement Position (mm): 1,25

Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 6,079	Peak 1: 6,714	98,4	2,584
Pdl: 0,163	Peak 2: 4774	1,6	735,5
Intercept: 0,594	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality: Good			



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-6 2

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts	Dispersant Name: Isooctane
Record Number: 18	Dispersant RI: 1,391
Material RI: 1,45	Viscosity (cP): 0,4730
Material Absorbtion: 0,001	Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:07:40

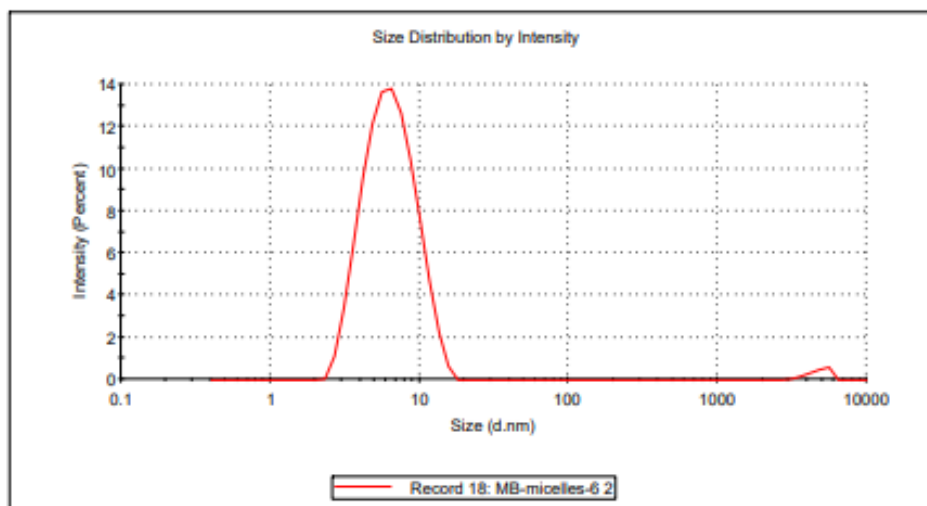
System

Temperature (°C): 25,0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 346,4	Measurement Position (mm): 1,25
Cell Description: Glass cuvette with square a...	Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 6,079	Peak 1: 6,714	98,4	2,584
Pdl: 0,163	Peak 2: 4774	1,6	735,5
Intercept: 0,594	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : **Good**



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-9 2

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts

Dispersant Name: Isooctane

Record Number: 21

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 1,45

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbion: 0,001

Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:28:57

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 361,8

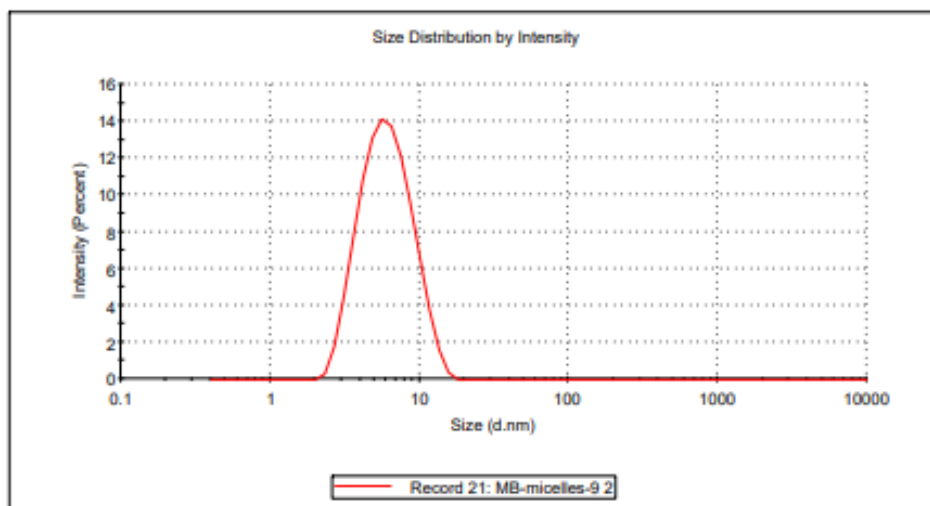
Measurement Position (mm): 4,65

Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 5,579	Peak 1: 6,371	100,0	2,472
Pdl: 0,151	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,611	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality: Good			



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-9 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts

Dispersant Name: Isooctane

Record Number: 23

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 1,45

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbtion: 0,001

Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:46:40

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 360,7

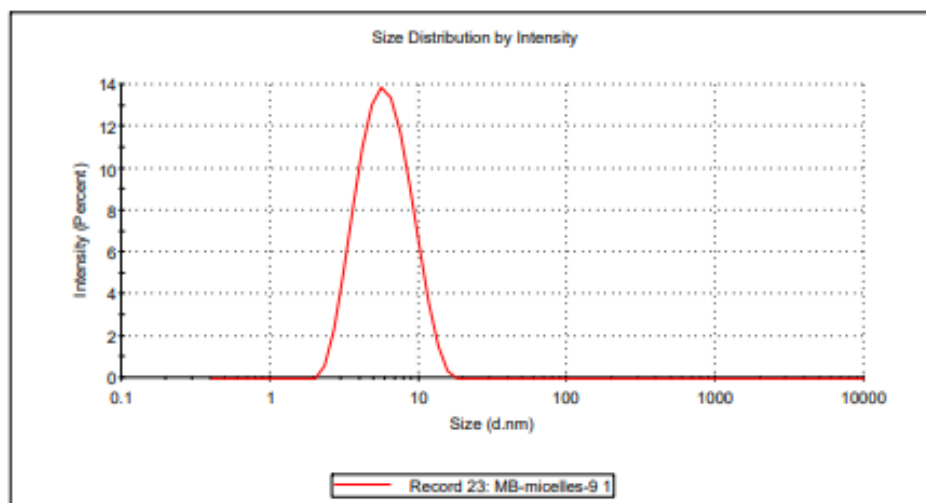
Measurement Position (mm): 1,05

Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 5,449	Peak 1: 6,270	100,0	2,477
Pdl: 0,120	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,601	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-9 2

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts

Dispersant Name: Isooctane

Record Number: 24

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 1,45

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbtion: 0,001

Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:48:58

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 363,6

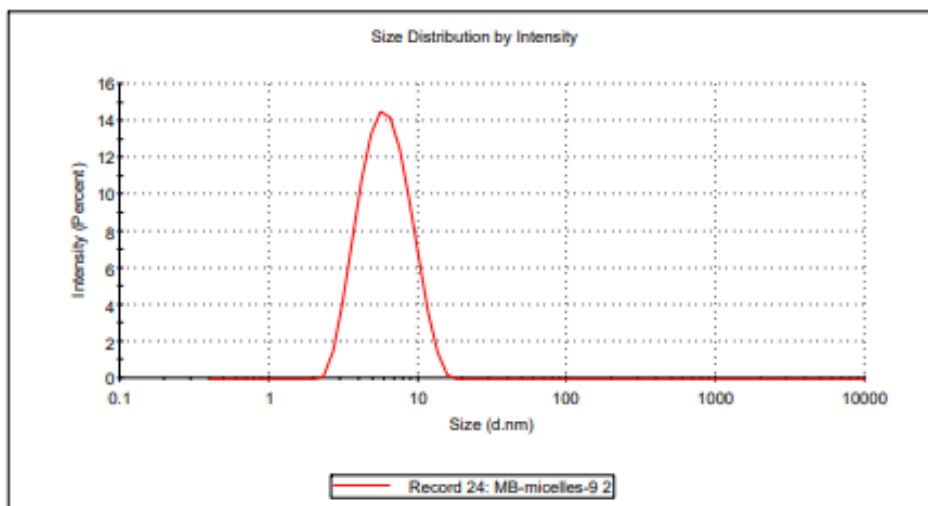
Measurement Position (mm): 1,05

Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 5,551	Peak 1: 6,376	100,0	2,393
Pdl: 0,127	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,604	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality: Good			



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-9 3

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts	Dispersant Name: Isooctane
Record Number: 25	Dispersant RI: 1,391
Material RI: 1,45	Viscosity (cP): 0,4730
Material Absorbtion: 0,001	Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:51:15

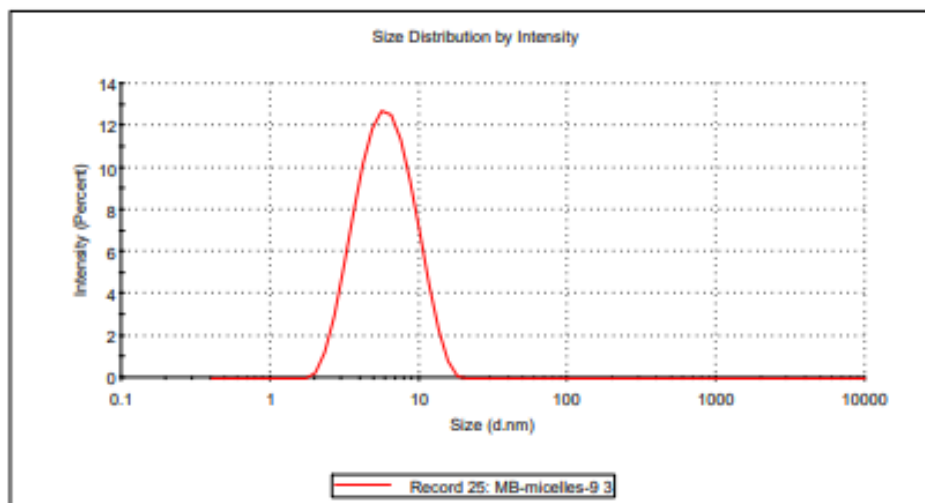
System

Temperature (°C): 25,0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 365,3	Measurement Position (mm): 1,05
Cell Description: Glass cuvette with square a...	Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 5,523	Peak 1: 6,435	100,0	2,753
Pdl: 0,122	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,602	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : **Good**



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-9 1

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts

Dispersant Name: Isooctane

Record Number: 26

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 1,45

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbion: 0,001

Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:54:10

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 360,8

Measurement Position (mm): 4,65

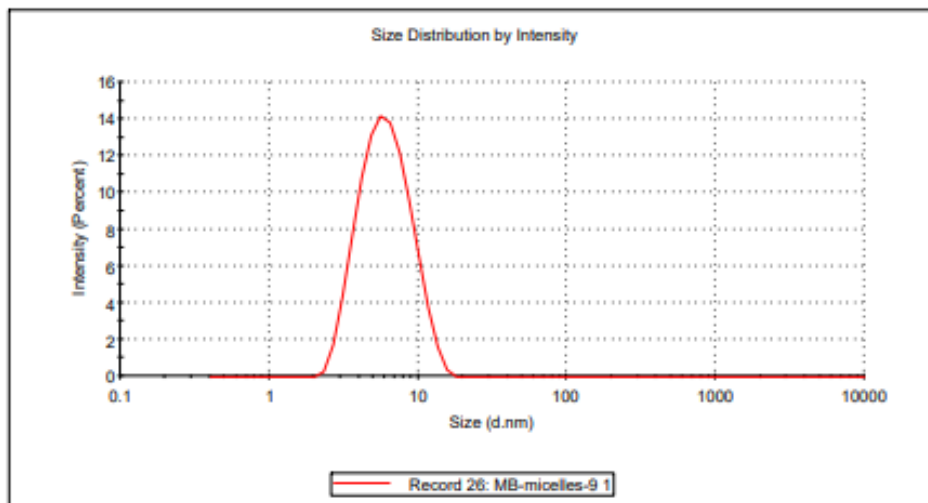
Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 5,406	Peak 1: 6,382	100,0	2,466
PdI: 0,161	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,608	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality: **Good**



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-9 2

SOP Name: mansettings.nano

General Notes: isooctane-water

File Name: microemulsions.dts

Dispersant Name: Isooctane

Record Number: 27

Dispersant RI: 1,391

Material RI: 1,45

Viscosity (cP): 0,4730

Material Absorbance: 0,001

Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:56:28

System

Temperature (°C): 25,0

Duration Used (s): 60

Count Rate (kcps): 363,9

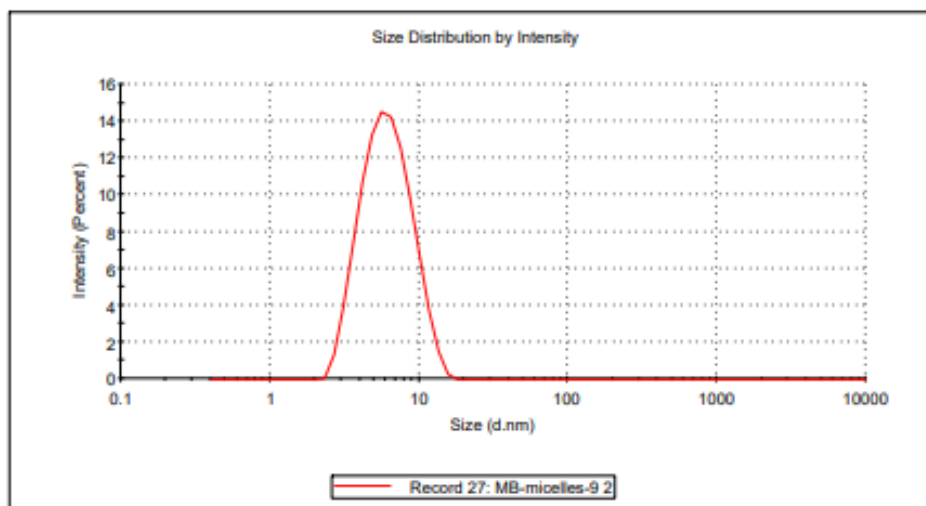
Measurement Position (mm): 4,65

Cell Description: Glass cuvette with square a...

Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 5,540	Peak 1: 6,424	100,0	2,410
Pdl: 0,141	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,607	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality: Good			



Size Distribution Report by Intensity

v2.2



Sample Details

Sample Name: MB-micelles-9 3
SOP Name: mansettings.nano
General Notes: Isooctane-water

File Name: microemulsions.dts	Dispersant Name: Isooctane
Record Number: 28	Dispersant RI: 1,391
Material RI: 1,45	Viscosity (cP): 0,4730
Material Absorbtion: 0,001	Measurement Date and Time: 26 ноября 2024 г. 10:58:45

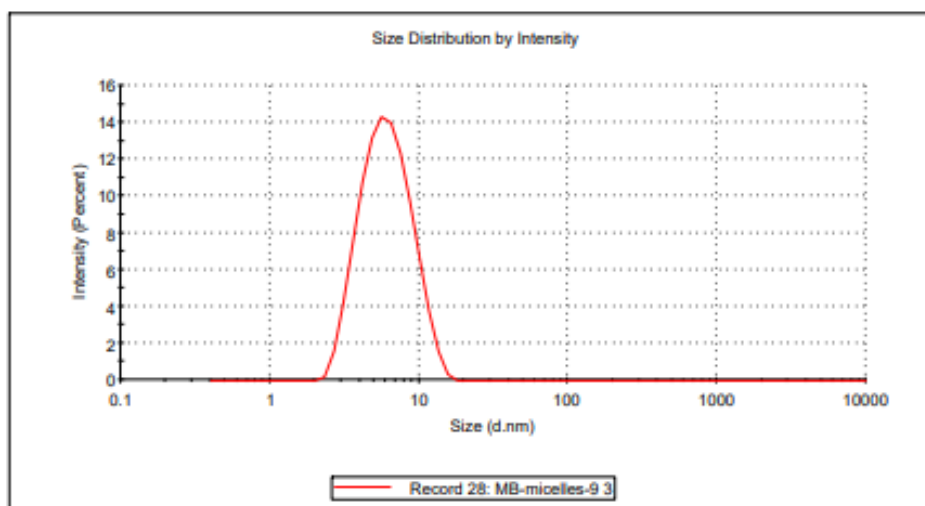
System

Temperature (°C): 25,0	Duration Used (s): 60
Count Rate (kcps): 361,5	Measurement Position (mm): 4,65
Cell Description: Glass cuvette with square a...	Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 5,523	Peak 1: 6,397	100,0	2,442
Pdl: 0,137	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,607	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality : **Good**



7 Referenzen

- [1] H. Lee, K. Calvin, D. Dasgupta, G. Krinner, A. Mukherji, P. W. Thorne, C. Trisos, J. Romero, P. Aldunce, K. Barrett et al., *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report, Geneva, Switzerland*, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), **2023**.
- [2] N. Abas, A. Kalair, N. Khan, *Futures* **2015**, *69*, 31.
- [3] S. Shiva Kumar, H. Lim, *Energy Rep.* **2022**, *8*, 13793.
- [4] D. Welsby, J. Price, S. Pye, P. Ekins, *Nat.* **2021**, *597*, 230.
- [5] IPCC (Hrsg.) *Global Warming of 1.5°C*, Cambridge University Press, **2022**.
- [6] A. M. Oliveira, R. R. Beswick, Y. Yan, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2021**, *33*, 100701.
- [7] J. Zhao, J.-J. Zhang, Z.-Y. Li, X.-H. Bu, *Small* **2020**, *16*, e2003916.
- [8] M. Hirscher, V. A. Yartys, M. Baricco, J. Bellosta von Colbe, D. Blanchard, R. C. Bowman, D. P. Broom, C. E. Buckley, F. Chang, P. Chen et al., *J. Alloys Compd.* **2020**, *827*, 153548.
- [9] I. Dincer, C. Acar, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 11094.
- [10] G. Kakoulaki, I. Kougias, N. Taylor, F. Dolci, J. Moya, A. Jäger-Waldau, *Energy Convers. Manage.* **2021**, *228*, 113649.
- [11] Y. Mu, R. Ma, S. Xue, H. Shang, W. Lu, L. Jiao, *Carbon Neutralization* **2024**, *3*, 4.
- [12] M.-I. Jamesh, X. Sun, *J. Power Sources* **2018**, *400*, 31.
- [13] M. K. Singla, J. Gupta, S. Beryozkina, M. Safaraliev, M. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *61*, 664.
- [14] K. Scott, *Sustainable and green electrochemical science and technology*, Wiley, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, **2017**.
- [15] Z. Hammi, N. Labjar, M. Dalimi, Y. El Hamdouni, E. M. Lotfi, S. El Hajjaji, *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, *80*, 1030.
- [16] J. Incer-Valverde, A. Korayem, G. Tsatsaronis, T. Morosuk, *Energy Convers. Manage.* **2023**, *291*, 117294.
- [17] IEA, "Global Hydrogen Review 2024", zu finden unter <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>, **2024**.
- [18] W. Nicholson, *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* **1800**, *6*, 340.
- [19] P. Millet in *Hydrogen Production (Hrsg.: A. Godula-Jopek)*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 33-62.
- [20] Zoulias E, Varkaraki E, Lymberopoulos N, Christodoulou CN, Karagiorgis GN., *Tcst* **2004**, *4*, 41.
- [21] M. Mori, T. Mržljak, B. Drobnič, M. Sekavčnik, *SV-JME* **2013**, *10*, 585.
- [22] A. Karmakar, K. Karthick, S. S. Sankar, S. Kumaravel, R. Madhu, S. Kundu, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 1314.

- [23] S. Sultan, J. N. Tiwari, A. N. Singh, S. Zhumagali, M. Ha, C. W. Myung, P. Thangavel, K. S. Kim, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*.
- [24] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337.
- [25] E. Fabbri, A. Habereeder, K. Waltar, R. Kötz, T. J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3800.
- [26] a) J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, J. K. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 83; b) E. Fabbri, T. J. Schmidt, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9765.
- [27] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159.
- [28] a) C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347; b) X. Xie, L. Du, L. Yan, S. Park, Y. Qiu, J. Sokolowski, W. Wang, Y. Shao, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*.
- [29] R. Kötz, H. J. Lewerenz, S. Stucki, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 825.
- [30] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, N. Kulyk, J.-P. Grote, A. Savan, B. R. Shrestha, S. Merzlikin, B. Breitbach, A. Ludwig et al., *Catal. Today* **2016**, *262*, 170.
- [31] R. Kötz, H. Neff, S. Stucki, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 72.
- [32] A. T. Marshall, R. G. Haverkamp, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1978.
- [33] a) L.-E. Owe, M. Tsympkin, K. S. Wallwork, R. G. Haverkamp, S. Sunde, *Electrochim. Acta* **2012**, *70*, 158; b) E. Mayousse, F. Maillard, F. Fouda-Onana, O. Sicardy, N. Guillet, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 10474; c) F. Mattos-Costa, P. de Lima-Neto, S. Machado, L. Avaca, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1515.
- [34] R. Hutchings, K. Miller, R. Ktz, S. Stucki, *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 3987.
- [35] L. C. Seitz, C. F. Dickens, K. Nishio, Y. Hikita, J. Montoya, A. Doyle, C. Kirk, A. Vojvodic, H. Y. Hwang, J. K. Nørskov et al., *Science* **2016**, *353*, 1011.
- [36] T. Audichon, T. W. Napporn, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K. B. Kokoh, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 2562.
- [37] Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Nishida, E. Sato, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 2360.
- [38] J. O. Bockris, T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 290.
- [39] J. O. Bockris, T. Otagawa, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2960.
- [40] a) I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *429*, 157; b) M. Li, Y. Xiong, X. Liu, X. Bo, Y. Zhang, C. Han, L. Guo, *Nanoscale* **2015**, *7*, 8920.
- [41] H.-Y. Wang, S.-F. Hung, H.-Y. Chen, T.-S. Chan, H. M. Chen, B. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 36.
- [42] a) M. S. Al-Hoshan, J. P. Singh, A. M. Al-Mayouf, A. A. Al-Suhybani, M. N. Shaddad, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 4959; b) N. K. Singh, R. N. Singh **1999**.

- [43] a) C.-W. Tung, Y.-Y. Hsu, Y.-P. Shen, Y. Zheng, T.-S. Chan, H.-S. Sheu, Y.-C. Cheng, H. M. Chen, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8106; b) H.-Y. Wang, Y.-Y. Hsu, R. Chen, T.-S. Chan, H. M. Chen, B. Liu, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*.
- [44] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého in *Dev. in Clay Sci.*, Elsevier, **2006**, S. 1021–1095.
- [45] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K.-C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 550.
- [46] a) F. Song, X. Hu, *J. Amer. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16481; b) X. Ge, C. D. Gu, X. L. Wang, J. P. Tu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17066; c) Y. Vlamidis, E. Scavetta, M. Gazzano, D. Tonelli, *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 653; d) M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8452.
- [47] P. M. Bodhankar, P. B. Sarawade, G. Singh, A. Vinu, D. S. Dhawale, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 3180.
- [48] F. Song, X. Hu, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4477.
- [49] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6744.
- [50] C. Feng, M. B. Faheem, J. Fu, Y. Xiao, C. Li, Y. Li, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4019.
- [51] B. M. Hunter, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Molecules* **2018**, *23*, 903.
- [52] D. Friebe, M. W. Louie, M. Bajdich, K. E. Sanwald, Y. Cai, A. M. Wise, M.-J. Cheng, D. Sokaras, T.-C. Weng, R. Alonso-Mori et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1305.
- [53] B. M. Hunter, N. B. Thompson, A. M. Müller, G. R. Rossman, M. G. Hill, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Joule* **2018**, *2*, 747.
- [54] N. Li, D. K. Bediako, R. G. Hadt, D. Hayes, T. J. Kempa, F. von Cube, D. C. Bell, L. X. Chen, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 1486.
- [55] M. Görlin, P. Chernev, J. Ferreira de Araújo, T. Reier, S. Dresch, B. Paul, R. Krähnert, H. Dau, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5603.
- [56] Z. Qiu, C.-W. Tai, G. A. Niklasson, T. Edvinsson, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 572.
- [57] a) Y. Gu, Y. Wang, W. An, Y. Men, Y. Rui, X. Fan, B. Li, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 6555; b) L. Dang, H. Liang, J. Zhuo, B. K. Lamb, H. Sheng, Y. Yang, S. Jin, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4321; c) H. Zhong, T. Liu, S. Zhang, D. Li, P. Tang, N. Alonso-Vante, Y. Feng, *J. Energy Chem.* **2019**, *33*, 130.
- [58] G. Zhang, J. Zeng, J. Yin, C. Zuo, P. Wen, H. Chen, Y. Qiu, *Appl. Catal., B* **2021**, *286*, 119902.
- [59] L. Wang, D. Liu, Z. Zhang, Y. Li, J. Liu, Y. Yang, B. Xue, F. Li, *J. Alloys Compd.* **2023**, *934*, 167846.
- [60] Y. Tang, Q. Liu, L. Dong, H. B. Wu, X.-Y. Yu, *Appl. Catal., B* **2020**, *266*, 118627.
- [61] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. B. Valim, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 64.
- [62] Y. Wang, D. Yan, S. El Hankari, Y. Zou, S. Wang, *Adv. Sci. (Weinheim, Ger.)* **2018**, *5*, 1800064.

- [63] B. M. Hunter, W. Hieringer, J. R. Winkler, H. B. Gray, A. M. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1734.
- [64] M. Luo, Z. Cai, C. Wang, Y. Bi, L. Qian, Y. Hao, L. Li, Y. Kuang, Y. Li, X. Lei et al., *Nano Res.* **2017**, *10*, 1732.
- [65] D. Zhou, Z. Cai, Y. Bi, W. Tian, M. Luo, Q. Zhang, Q. Xie, J. Wang, Y. Li, Y. Kuang et al., *Nano Res.* **2018**, *11*, 1358.
- [66] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 17.
- [67] Z. Zhang, J. Guo, Y. Sun, Q. Wang, M. Li, F. Cao, S. Han, *J. Compos. Sci.* **2023**, *7*, 486.
- [68] Z. Wan, Z. Ma, H. Yuan, K. Liu, X. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 4603.
- [69] a) J. Liu, J. Wang, B. Zhang, Y. Ruan, L. Lv, X. Ji, K. Xu, L. Miao, J. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 15364; b) S. Li, J. Liu, S. Duan, T. Wang, Q. Li, *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 847.
- [70] J. A. Carrasco, R. Sanchis-Gual, A. S.-D. Silva, G. Abellán, E. Coronado, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6798.
- [71] a) K. Gu, X. Zhu, D. Wang, N. Zhang, G. Huang, W. Li, P. Long, J. Tian, Y. Zou, Y. Wang et al., *J. Energy Chem.* **2021**, *60*, 121; b) Z. Lu, L. Qian, Y. Tian, Y. Li, X. Sun, X. Duan, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2016**, *52*, 908.
- [72] T. X. Nguyen, C.-C. Tsai, T. van Nguyen, Y.-J. Huang, Y.-H. Su, S.-Y. Li, R.-K. Xie, Y.-J. Lin, J.-F. Lee, J.-M. Ting, *Chem. Eng. J.* **2023**, *466*, 143352.
- [73] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Hoboken, **2006**.
- [74] P. Kurzweil in *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing (Hrsg.: P. T. Moseley, J. Garche)*, Elsevier, **2015**, S. 345–407.
- [75] Hrsg.: A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [76] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977.
- [77] C. Knoblauch, *Impedanzspektroskopie – Ein Überblick von der Theorie bis zur Anwendung*, 9. Aufl., WOTech GbR, **2015**.
- [78] J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *1*, 11.
- [79] Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14*, 397.
- [80] J. O. Bockris, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 817.
- [81] R. F. Scarr, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1526.
- [82] J. Tafel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1905**, *50U*, 641.
- [83] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13801.
- [84] O. van der Heijden, S. Park, R. E. Vos, J. J. J. Eggebeen, M. T. M. Koper, *ACS Energy Lett.* **2024**, *9*, 1871.

- [85] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2B. Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, 2. Aufl., Springer, New York, NY, **2004**.
- [86] J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.* **1924**, *19*, 659.
- [87] R. Guidelli, R. G. Compton, J. M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 245.
- [88] L. Negahdar, F. Zeng, S. Palkovits, C. Broicher, R. Palkovits, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 5588.
- [89] S. A. De Waal, E. A. Viljoen, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1077.
- [90] S. SASAKI, K. FUJINO, Y. TAKÉUCHI, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **1979**, *55*, 43.
- [91] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, *Solid State Ionics* **1995**, *78*, 123.
- [92] X. Geng, J. Kuai, X. Ren, W. Guo, *Water Sci. Technol.* **2022**, *86*, 3014.
- [93] Z. Qiu, C.-W. Tai, G. A. Niklasson, T. Edvinsson, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 572.
- [94] T. S. Munonde, H. Zheng, *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *76*, 105664.
- [95] R. Chen, S.-F. Hung, D. Zhou, J. Gao, C. Yang, H. Tao, H. B. Yang, L. Zhang, L. Zhang, Q. Xiong et al., *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1903909.
- [96] X. Long, J. Li, S. Xiao, K. Yan, Z. Wang, H. Chen, S. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7584.
- [97] H. He, J. Gu, X. Liu, D. Yang, Y. Zhu, R. Yao, Q. Fan, R. Huang, *Catalysts* **2020**, *10*, 431.
- [98] J. Zhou, L. Wang, Z. Zhang, J. Yu, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 509.
- [99] Y. Yang, L. Dang, M. J. Shearer, H. Sheng, W. Li, J. Chen, P. Xiao, Y. Zhang, R. J. Hamers, S. Jin, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*.
- [100] S. Sanati, Z. Rezvani, *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *48*, 199.
- [101] P. Wang, S. Zhang, Z. Wang, Y. Mo, X. Luo, F. Yang, M. Lv, Z. Li, X. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 5476.
- [102] R. W. G. Wyckoff, *Am. J. Sci.* **1920**, *s4-50*, 317.
- [103] M. W. Shafer, *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 1210.
- [104] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui, S. Todo, *Acta Cryst B* **1982**, *38*, 2121.
- [105] M. Berger, I. M. Popa, L. Negahdar, S. Palkovits, B. Kaufmann, M. Pilaski, H. Hoster, R. Palkovits, *ChemElectroChem* **2023**, *10*.
- [106] M. Berger, I. M. Popa, L. Negahdar, S. Palkovits, B. Kaufmann, M. Pilaski, H. Hoster, R. Palkovits, *Zenodo* **2023**.
- [107] D. G. Evans, R. C. T. Slade in *Structure and Bonding*, Vol. 119 (Hrsg.: X. Duan, D. G. Evans), Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 1–87.
- [108] A. Flegler, S. Müssig, J. Prieschl, K. Mandel, G. Sextl, *Electrochim. Acta* **2017**, *231*, 216.

- [109] a) W. Zhang, H. Guan, Y. Hu, W. Wang, X. Yang, C. Kuang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 22731; b) S. Han, S. Liu, S. Yin, L. Chen, Z. He, *Electrochim. Acta* **2016**, *210*, 942.
- [110] D. Li, H. Liu, L. Feng, *Energy Fuels* **2020**, *34*, 13491.
- [111] H. Kita, S. Ye, Y. Gao, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *334*, 351.
- [112] L. Lv, Z. Yang, K. Chen, C. Wang, Y. Xiong, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803358.
- [113] Y. Zeng, S. Zhou, *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 217.
- [114] R. L. Doyle, M. E. G. Lyons, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, H142-H154.
- [115] M. E. G. Lyons, R. L. Doyle, M. P. Brandon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21530.
- [116] R. L. Doyle, M. E. G. Lyons in *Photoelectrochemical Solar Fuel Production*, (Hrsg.: J. Bisquert, S. Giménez), Springer International Publishing, **2016**, S. 41-104.
- [117] A. A. Mizhir, A. A. Abdulwahid, H. S. Al-Lami, *Desal. Water Treat.* **2020**, *202*, 381.
- [118] B. E. Conway, M. Salomon, *Electrochim. Acta* **1964**, *9*, 1599.
- [119] D. A. Harrington, B. E. Conway, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1703.
- [120] M. Berger, A. Markus, S. Palkovits, R. Palkovits, *ChemElectroChem* **2024**, *11*.
- [121] M. Berger, A. Markus, S. Palkovits, R. Palkovits, *Zenodo* **2024**.
- [122] a) M. Praveen Kumar, M. Sasikumar, A. Arulraj, V. Rajasudha, G. Murugadoss, M. R. Kumar, S. Gouse Peera, R. V. Mangalaraja, *Catalysts* **2022**, *12*, 1470; b) Y. He, S. Zhou, Y. Wang, G. Jiang, F. Jiao, *J. Mater. Sci.:Mater. Electron.* **2021**, *32*, 21880.
- [123] X. Li, X. Hao, Z. Wang, A. Abudula, G. Guan, *J. Power Sources* **2017**, *347*, 193.
- [124] X. Long, J. Li, S. Xiao, K. Yan, Z. Wang, H. Chen, S. Yang, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7714.
- [125] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, *J. Solid State Chem.* **2001**, *162*, 52.
- [126] J. L. Anderson, E. M. Eyring, M. P. Whittaker, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1128.
- [127] X. Liu, J. Shi, X. Bai, W. Wu, *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *81*, 105840.
- [128] K. Zielinkiewicz, D. Baranowska, E. Mijowska, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 16907.
- [129] a) M. Borkowski, M. Richmann, D. T. Reed, Y. Xiong, *2193-3405* **2010**, *98*, 577; b) M. J. P. A. Batista, M. B. F. Marques, A. S. Franca, L. S. Oliveira, *Foods* **2023**, *12*.
- [130] A. Carugati, G. Lodi, S. Trasatti, *Mater. Chem.* **1981**, *6*, 255.
- [131] S. Klaus, Y. Cai, M. W. Louie, L. Trotochaud, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7243.
- [132] F. Dionigi, Z. Zeng, I. Sinev, T. Merzdorf, S. Deshpande, M. B. Lopez, S. Kunze, I. Zegkinoglou, H. Sarodnik, D. Fan et al., *Nat. Commun.* **2020**, *11*.
- [133] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4872.
- [134] Hrsg.: D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 85. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [135] I. M. Kolthoff, I. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3055-3059.

- [136] S. V. Prasanna, P. V. Kamath, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 6315.
- [137] Y. Liu, Z. Yang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 68584.
- [138] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* **1975**, *23*, 369.
- [139] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li, R. G. Compton, *Electrochem. Commun.* **2020**, *121*, 106867.
- [140] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 15. Aufl., Hirzel, Stuttgart, Leipzig, **2002**.
- [141] J. Du, H. Zhang, W. Hu, Z. Li, W. Gao, X. Wang, C. Li, *Small* **2023**, *19*, e2304245.
- [142] a) N. Eli'az, E. Gileadi, *Physical electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**; b) M. Wilhelm, A. Bastos, C. Neves, R. Martins, J. Tedim, *Mater. Des.* **2021**, *212*, 110188.
- [143] D. M. Morales, M. Risch, *J. Phys. Energy* **2021**, *3*, 34013.
- [144] F. Bellezza, M. Nocchetti, T. Posati, S. Giovagnoli, A. Cipiciani, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *376*, 20.
- [145] Hrsg.: D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 85. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [146] M. G. Liebensteiner, N. Tsesmetzis, A. J. M. Stams, B. P. Lomans, *Front. Microbiol.* **2014**, *5*, 428.
- [147] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Pearson- Studium, München, **2006**.

8 Publikations- und Konferenzliste

Wissenschaftliche Publikationen

- (1) **M. Berger**, I. Popa, L. Negahdar, S. Palkovits, B. Kaufmann, M. Pilaski, H. Hoster, R. Palkovits, Elucidating the Influence of Intercalated Anions in NiFe LDH on the Electrocatalytic Behavior of OER: A Kinetic Study, *ChemElectroChem* **2023**, *10*, e202300235.
-
- (2) **M. Berger**, A. Markus, S. Palkovits, R. Palkovits, Electrocatalytic Performance and Kinetic Behavior of Anion- Intercalated Borate-Based NiFe LDH in Alkaline OER, *ChemElectroChem* **2024**, *11*, e202400457.
-

Konferenzbeiträge

Vortrag auf dem Aachen Hydrogen Colloquium 2022, 03.–04. März 2022, Aachen, Deutschland

Vortrag auf der H2Giga Statuskonferenz 2022, 07.–08. September 2022, Frankfurt, Deutschland

Vortrag auf der GDCH Elektrochemiekonferenz 2022, 27.–30. September 2022, Berlin, Deutschland

Vortrag auf der H2Giga Statuskonferenz 2023, 20.–21. September 2023, Berlin, Deutschland

Vortragsfolien zur Verfügung gestellt auf der H2Giga Statuskonferenz 2024, 17.–18. September, Berlin, Deutschland

Posterbeitrag auf der (Bio)Process Engineering Konferenz 2022, 12.–15. September 2022, Aachen Deutschland

Posterbeitrag auf dem 56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.–17. März 2023, Weimar, Deutschland

Posterbeitrag auf dem Annual Meeting on Reaction Engineering 2023, 15.–17. Mai 2023, Frankfurt, Deutschland

Posterbeitrag auf der IUPAC|CHAINS 2023, 20.–25. August, Den Haag, Die Niederlande