

Entwicklung neuartiger MnPc, NiCoOx, Mn_xCo_yCO₃ Systeme für den Einsatz als elektrochemische Elektrodenmaterialien in der alkalischen Wasserspaltung

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

vorgelegt von

M.Sc.

Cornelia Broicher

aus

Köln

Berichter: Prof. Dr. Regina Palkovits

Prof. Dr. Marcel Liauw

Priv. Doz. Dr. Harun Tüysüz

Tag der mündlichen Prüfung: 26.11.2020

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2016 bis Dezember 2018 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) der RWTH Aachen University unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Regina Palkovits angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung:

Name: Cornelia Broicher

Matrikelnummer: 336592

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel: **Entwicklung neuartiger MnPc, NiCoOx, Mn_xCo_xCO₃ Systeme für den Einsatz als elektrochemische Elektrodenmaterialien in der alkalischen Wasserspaltung** eigenständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Bei der Anfertigung der Arbeit wurden die Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der RWTH eingehalten. Die Arbeit wurde bisher keiner Prüfungsbehörde vorgelegt, wobei Teile der Arbeit in wissenschaftlichen Zeitschriften und Konferenzbeiträgen veröffentlicht wurden (siehe Kapitel 10: Publikationen und Konferenzbeiträge).

.....

Ort, Datum

.....

Unterschrift

Es kommt nicht darauf an,
die Zukunft vorherzusagen,
sondern es kommt darauf an,
auf die Zukunft vorbereitet zu sein.

Perikles, 500 v. Chr.

Danksagung

Zunächst möchte ich Frau Prof. Dr. Palkovits herzlichst danken, dass sie mir die Möglichkeit gegeben hat, in ihrem Arbeitskreis an interessanten Themen für meine Promotion zu arbeiten. Ihr Vertrauen in meine Arbeit, die Freiheiten bei deren Gestaltung sowie die hilfreichen fachlichen Diskussionen habe ich stets sehr geschätzt. Herrn Prof. Dr. Liauw und Herrn Priv.-Doz. Dr. Harun Tüysüz gilt mein Dank für die bereitwillige Übernahme des Zweit- und Drittgutachtens der vorliegenden Arbeit und die Zeit und Mühe, die beide in meine Doktorarbeit investiert haben. Besonders möchte ich meine Betreuer Dr. Jens Artz und Dr. Stefan Palkovits an dieser Stelle hervorheben, die mir mit zahlreichen Ratschlägen und Hilfestellungen während der vergangenen drei Jahre zur Seite standen. Der größtmögliche Dank gilt meinem Mentor Dr. Rolf Albach, welcher mich in allen schönen aber auch schweren Forschungsphasen unterstützte, mir Wege aufzeigen konnte, Herausforderungen zu meistern und nicht aufzugeben. Besonders danken möchte ich meiner Kollegin Dr. Katharina Beine für die großartige Zeit während meiner Doktorarbeit. Diese Arbeit wäre in diesem Umfang nicht ohne Unterstützungen bei einigen analytischen Methoden möglich gewesen. Ich danke Herrn Pfänder für die zahlreichen STEM Aufnahmen. Des Weiteren gilt mein Dank der gesamten Analytikabteilung des ITMCs, besonders Frau Biener sowie Frau Bergstein und Herrn Vaeßen, die unzählige Proben für mich gemessen haben. An diese Stelle gehört auch der Dank an die Studierenden und Auszubildenden, die meine Arbeit durch ihre Forschungsarbeiten und Praktika unterstützt haben, ich danke: Christine Bollig und Jens Heller für die vielen Synthesen; Susanne Braun und Nikolas Mao Kubo für die zuverlässige Arbeit und die fachlichen Diskussionen am Ende meiner Arbeit. Viele Menschen haben einen Teil dieser (oder sogar die ganze) Arbeit Korrektur gelesen. Ein großes Dankeschön geht an Marvin Lionel Frisch, Sascha Kiske, Melanie Koenig, Dr. Denis Bernsmeier, Dr. Sören Dresch, Steffen Herrmann, Alexandra Göbel und Dr. Micheal Bernicke. Abschließend möchte ich im Besonderen meinen Eltern und meinen Großeltern danken, die mich für Chemie begeistert haben und mir das Studium finanziell ermöglichten. Weiterhin möchte ich meinen Geschwistern Theresa und Martin danken, welche mich in all meinen Entscheidungen gefördert und ermutigt haben.

Abkürzungsverzeichnis

\AA	entspricht der Einheit Angström
α	Durchtrittskoeffizient
ϕ	Phasenverschiebung
η_A	Aktivitätsüberspannung
η_M	Massentransportüberspannung
η_Ω	ohmsche Überspannung
ALD	Atomschichtabscheidung, (engl. Atomic Layer Deposition)
b	Tafelsteigung
C_{dl}	Doppelschichtkapazität, (engl. Double Layer Capacitance)
C_S	Material spezifische Kapazität
CE	Gegenelektrode, (engl. Counter Electrode)
$^{Cl-}$ MnCo-pH3-7	MnCo-Material hergestellt aus Chloridvorläufern bei pH3-7
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen, (Carbon Nano Tubes)
CMK-1	geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien basierend auf KIT-6
CMK-3	geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien basierend auf SBA-15
CV	Cyclovoltammetrie, (engl. Cyclic Voltammetry)
D_P	Porendurchmesser, (engl. Pore Diameter)
DFT	Dichtefunktionaltheorie, (engl. Density Functional Theory)
E	Potenzial
E^0	Thermodynamisches Standardpotenzial
E_{Zelle}^0	Thermodynamisches Standardpotenzial der Elektrolysezelle
ECSA	Elektrochemische Oberfläche, (engl. Electrochemical Surface Area)
ECSA _g	normierte elektrochemische Oberfläche
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse, (engl. Energy Dispersive X-Ray Analysis)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
F	Faraday-Konstante
Form	Partikelmorphologie bestimmt mittels SEM

FT	Fouriertransformation
GR	Mörsern, (Grinding)
ΔG^0	Änderung der freien Gibbs-Energie
ΔH^0	Standardbildungsenthalpie
HTS	Hydrothermalsynthese, (engl. Hydrothermal Synthesis)
HER	Wasserstoffherstellungsreaktion, (engl. Hydrogen Evolution Reaction)
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma-Optische Emissions Spektroskopie
IWI	Trockenimprägnierung, (engl. Incipient Wetness Impregnation)
j	Stromdichte (engl. current density)
j_0	spezifische Austauschstromdichte
$j_{1,6V}$	Stromdichte abgelesen bei 1,6 V vs. RHE
j_{gECSAg}	Normierte intrinsischen Katalysatoraktivität
KIT-6	mesoporöse Silikamaterialien vom Korea Institute of Technology
KL	Kantenlänge in μm mittels SEM bestimmt
LSV	Lineare Scanning Voltammetrie, (engl. Linear Sweep Voltammetry)
MnCo_2O_4	Mangankobaltoxid, Spinell
MnCoCO_3	Mangankobaltcarbonat
MnPc	Manganphthalocyanin
Mn/Co_V	Mn/Co -Verhältnis in % mittels XRF bestimmt
Mn/Co_A	Mn/Co -Anteil mittels STEM-EDX bestimmt
Mn_{ICP}	Mangananteil in gew.% mittels ICP bestimmt
$^{NO_3^-}\text{-MnCo-pH5,5}$	MnCo -Material hergestellt aus Nitratvorläufern bei pH5,5
n	Anzahl der Elektronen
NCNT	Stickstoff dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen, (engl. nitrogen doped CNT)
NHE	Normalwasserstoffelektrode, (engl. Normal Hydrogen Electrode)
NiCoOx	Nickelkobaltoxid
n.R.	nach der Reaktion
OCV	Ruhespannung, (engl. Open Circuit Voltage)

OER	Sauerstoffherstellungsreaktion, (engl. Oxygen Evolution Reaction)
OP	Überspannung η , (engl. overpotential)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion, (engl. Oxygen Reduction Reaction)
OZ	Oxidationszustand
R	ideale Gaskonstante
R_{CT}	Ladungstransferwiderstand, (engl. Charge Transfer Resistance)
R_E	Elektrolytwiderstand
RDS	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, (engl. Rate Determining Step)
RE	Referenzelektrode, (engl. Reference Electrode)
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode, (engl. Reversible Hydrogen Electrode)
RDE	Rotierende Scheibenelektrode, (engl. Rotating Disc Electrode)
ΔS^0	Standardentropie
SBA-15	mesoporöse Silikamaterialien, (engl. Santa Barbara Amorphous materials)
S_{BET}	spezifische Gesamtoberfläche nach der BET-Methode
SHE	Standard Wasserstoffelektrode, (engl. Standard Hydrogen Electrode)
STEM	Rasterelektronenmikroskopie, (engl. Scanning Transmission Electron Microscopy)
T	Temperatur
TF	Templatfrei, (engl. Template Free)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Katalytische Umsatzfrequenz, (engl. Turn Over Frequency)
U_{ist}	Istpotenzial
U_{soll}	Sollpotenzial
VP_{gesamt}	gesamtes Porenvolumen, (engl. total Pore Volume)
Vrg.	Vergrößerung
v.R.	vor der Reaktion

XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktometrie, (engl. X-Ray Diffraction)
XRF	Röntgenfluoreszenz-Diffraktometrie, (engl. X-Ray Fluorescence Diffraction)
WE	Arbeitselektrode, (engl. Working Electrode)
WI	Nassimprägnierung, (engl. Wet Impregnation)
Z	frequenzabhängige Reaktionsimpedanz
$ Z $	Amplitude
Z_{Re}	Realteil
Z_{Im}	Imaginärteil

Zusammenfassung

Englisch

Due to the ongoing depletion of fossile resources, the electrochemical splitting of water with non-noble metals is of increasing importance for the future energy supply. Water splitting is composed of two half side reactions, i.e. hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER). The OER is characterized by a complex reaction mechanism and thus limits the overall reaction kinetics. This thesis provides new fundamental insights into the complex relation of material composition and morphology as well as their individual impact on OER activity and stability. Via a hard-templating route, materials based on Mn-Phthalocyanine (MnPc) and Spinel Nickel Cobalt oxide were obtained in order to achieve mesoporosity with tailored pore size of 4 nm. Furthermore, non porous Mn/Co-carbonates (MnCoCO_3) with controlled particle size were synthesized. One part of the thesis discusses the synthesis and characterization of templated carbon based MnPc-catalysts. These show an ordered mesoporous CMK-3-replica structure as well as a significant OER activity with 10 mA cm^{-2} at an overpotential (OP) of 470 mV. Until now, MnPc-catalysts provide poor OER-stability. This is usually associated with carbon decomposition during OER in alkaline media. The performance can be mainly attributed to efficient graphitization and high Mn dispersion together with a tailored Mn^{2+} oxidation state. Transition metal oxides are well known to be stable under alkaline OER-conditions. In addition to insights into the reaction mechanism, a significant improvement of the catalytic activity could be obtained as a result of controlled templating compared to unstructured NiCoOx (350 mV at 10 mAcm^{-2}). Furthermore, robust synthesis routes were developed to tailor the geometrical structure and particle sizes and to obtain different shapes of Mn/CoCO₃ like spheres, cubes and rods. Electrocatalytic tests at 10 mAcm^{-2} showed an OP of 360 mV for $1,9 \mu\text{m}$ cubes. The effects of size and design of MnCoCO₃-particles have thus a crucial influence of both OER activity and stability. The different OER-activities are explained by the content of MnCo₂O₄-Spinel structures in the MnCoCO₃-particles which influence intrinsic catalyst activity.

Deutsch

Aufgrund der fortschreitenden Ressourcenverknappung ist die elektrochemische Spaltung von Wasser mit Nichtedelmetallen für die zukünftige Energieversorgung von großer Bedeutung. Die Wasserspaltung besteht aus zwei Halbzellenreaktionen, der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) und der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER). Die OER verfügt über einen komplexen Reaktionsmechanismus, welcher kinetisch limitiert ist. Diese Arbeit liefert grundlegende Einblicke in die komplexe Beziehung zwischen Materialzusammensetzung und Morphologie sowie in deren individuellen Einfluss auf die OER-Aktivität und -Stabilität. Mit Hilfe eines Templatierungsverfahrens wurden Materialien auf Basis von Mn-Phthalocyaninen (MnPc) und Spinell-Ni/Co-Oxiden (NiCoOx) erhalten, um eine Mesoporesität mit einer maßgeschneiderten Porengröße von 4 nm zu erreichen. Weiterhin wurden nicht poröse Mn/Co-Materialien mit kontrollierter Partikelgröße und Morphologie synthetisiert. Ein Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von MnPc-Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis. Diese zeigten eine geordnete mesoporöse CMK-3-Struktur sowie eine OER-Aktivität bei 10 mA cm^{-2} mit einer Überspannung (OP) von 470 mV. MnPc-Katalysatoren zeigten jedoch eine schlechte OER-Stabilität, welche mit der Kohlenstoffzersetzung während der OER in alkalischen Medien verbunden ist. Diese Aktivität kann auf eine effiziente Graphitisierung und eine hohe Mn-Dispersion zusammen mit einem maßgeschneiderten Ox-Zustand von Mn^{2+} zurückgeführt werden. Übergangsmetalloxide sind bekanntermaßen unter alkalischen OER-Bedingungen stabil. Zusätzlich zu den Einblicken in den Reaktionsmechanismus konnte eine signifikante Verbesserung der katalytischen Aktivität (350 mV bei 10 mA cm^{-2} mit mesoporösem NiCo_2O_4) erzielt werden anhand der Templatierung mittels KIT-6 im Vergleich zu untemplatiertem NiCoOx. Darüber hinaus wurden robuste Syntheserouten entwickelt, um die geometrische Struktur von Partikeln anzupassen und unterschiedliche Formen von $(\text{Mn}/\text{Co})\text{CO}_3$ wie Kugeln, Kuben und Stäbchen zu erhalten. OER-Tests bei 10 mA cm^{-2} zeigten ein OP von 360 mV für $1,9 \mu\text{m}$ Kantenlänge. Die Größe und das Design von $(\text{Mn}/\text{Co})\text{CO}_3$ -Partikeln haben aufgrund der anteiligen Phase des MnCo_2O_4 -Spinell einen entscheidenden Einfluss auf die OER-Aktivität, da die intrinsische Katalysatoraktivität beeinflusst wird.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Effiziente Energiebereitstellung und -nutzung als globale Herausforderung	5
1.2	Die Suche nach der optimalen Technologiekombination	7
1.3	Zielsetzung	8
2	Theoretische Grundlagen der Elektrokatalyse	11
2.1	Thermodynamik der Elektrodenreaktionen	11
2.2	Alkalische Wasserspaltung	16
2.3	Elektrochemische Messmethoden	18
2.4	Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA)	23
3	Stand der Forschung	25
3.1	Katalysatoren für die OER	25
3.1.1	Metalle	25
3.1.2	Übergangsmetalloxide	28
3.1.3	Poröse 3D-Nanostrukturen	36
3.1.4	Kohlenstoffhaltige Materialien	39
3.1.5	Katalysatorstabilität	41
4	Design von mesoporös-templatierten Mn-Phthalocyanin-basierten OER-Materialien	42
4.1	Charakterisierung	43
4.2	Aktivitätsmessungen	50
4.3	Stabilitätsmessungen	52
4.4	Zusammenfassung	54
5	Design von Spinell-basierten OER-Katalysatoren	56
5.1	Charakterisierung	57
5.2	Aktivitätsmessungen	62
5.3	Stabilitätsmessungen	66
5.4	Zusammenfassung	68

6 Design von Mn/Co-basierten OER-Katalysatoren	70
6.1 Charakterisierung	71
6.2 Einfluss der Partikelmorphologie sowie der Vorläufer auf die OER- Performance	81
6.3 Einfluss der Partikelgröße auf die OER-Performance	85
6.4 Korrelation des MnCo_2O_4 -Anteils und CoCO_3 -Anteils mit der OER-Aktivität	89
6.5 Vergleich der zugänglichen Katalysatoroberfläche anhand der N_2 - Physisorptionsmethode und der ECSA	90
6.6 Ermittlung der Umsatzfrequenz (TOF) für hergestellte Mn/Co-Materialien	92
6.6.1 Bestimmung der Umsatzfrequenz TOF	92
6.6.2 Umsatzberechnung am Beispiel der OER	92
6.6.3 TOF-Berechnung von CoCO_3 und MnCo_2O_4 (Spinell)	93
6.7 Untersuchungen zur Lastflexibilisierung der elektrochemischen Wasserelek- trolyse	98
6.8 Zusammenfassung	100
7 Zusammenfassung und Ausblick	101
8 Experimentalteil	105
8.1 Chemikalien	105
8.2 Katalysatorsynthese	106
8.3 Analytische Methoden	109
8.4 Elektrokatalytische Testung	112
9 Literatur	114
10 Publikationen und Konferenzbeiträge	I
10.1 Publikationen	I
10.2 Konferenzbeiträge	I
11 Anhang	III

1 Einleitung

1.1 Effiziente Energiebereitstellung und -nutzung als globale Herausforderung

Mit dem Pariser Energieabkommen von 2016 hat die Weltgemeinschaft erstmals den Klimawandel als globale Herausforderung anerkannt und sich zum gemeinsamen Handeln verpflichtet. Das Ziel ist die aktive Reduktion der Treibhausgasemissionen auf eine Nettotreibhausgasemission von Null.^[1] Zur Erreichung dieses Zieles sind schnelle und weitreichende Veränderungen in allen Bereichen der Gesellschaft notwendig.^[2-5] Am 11.12.2018 wurden bei der UN-Weltklimakonferenz in Katowice für alle Staaten, inklusive Schwellen- und Entwicklungsländer einheitliche Transparenzregeln und Standards zur CO₂-Erfassung vereinbart.^[6] Dies ermöglicht die Ratifizierung von Fortschritten. Die Reduktion von CO₂-Emissionen ist insbesondere wichtig, um eine Erderwärmung von über 1,5 °C zu vermeiden, die wahrscheinlich zu einer irreversiblen Schädigung der Umwelt führen würde. Exemplarisch wird ein modellbasiertes Dekarbonisierungsszenario vorgestellt, das eine mögliche CO₂-Minderungsstrategie in einem Zeitraum von 2020 bis 2050 aufzeigt (**Abbildung 1**).

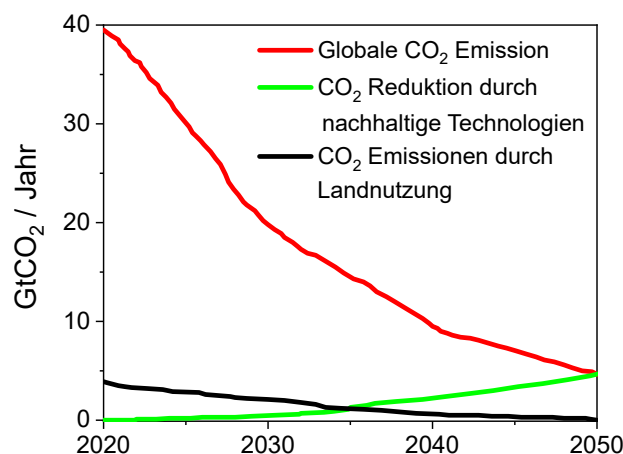


Abbildung 1: Exemplarische CO₂-Minderungsstrategie für die globale CO₂-Reduktion zur Erhaltung des 1,5-Grad-Zieles nach dem Pariser Energieabkommen.^[7]

Um die Ziele des Pariser Übereinkommens zu erreichen, müssen die globalen CO₂-Emissionen alle 10 Jahre halbiert werden. Zudem wird mit einem komplementären Rückgang der Landnutzungsemissionen gerechnet und zusätzlich müssen neue Technologien zur Dekarbonisierung eingesetzt werden. Dieses Szenario impliziert, dass der weltweite CO₂-Ausstoß bis spätestens 2020 seinen Höhepunkt von 40 Gigatonnen Kohlenstoffdioxid (GtCO₂/Jahr) erreicht. Bei einer sofortigen CO₂-Reduktion bestünde die Möglichkeit, Treibhausgasemissionen in GtCO₂ pro Jahrzehnt auf ein Minimum von 20 (bis 2030), 10 (bis 2040) und 5 (bis 2050) einzudämmen. Die CO₂-Emissionen aus der Landnutzung müssen von 4 GtCO₂ (2010) auf 2 (bis 2030), 1 (bis 2040) und 0 (bis 2050) gesenkt werden. Alternative Entwicklungen von energieeffizienteren industriellen Produktionstechnologien würde zu einer schnelleren Steigerung der CO₂-Entfernung von null bis mindestens 0,5 GtCO₂ pro Jahr (bis 2030); 2,5 (bis 2040) und 5 (bis 2050) führen. Mit Hilfe der vorgestellten CO₂-Minderungsstrategie kann im Jahr 2100 eine Nettotreibhausgasemission von Null erreicht werden. Dieser Weg ist notwendig, um die Klimaerwärmung zu stoppen und somit das 1,5-Grad-Ziel zu erreichen. Wenn die Emissionswende erst zu einem späteren Zeitpunkt (2025) erreicht würde, muss immer mehr CO₂ in einem kürzeren Zeitraum abgebaut werden, damit das 1,5-Grad-Ziel noch erreicht werden kann. Aus den vorangegangenen Gründen stehen alle Staaten der Welt vor der Herausforderung, die Energielandschaft so umzugestalten, dass eine effiziente, klimaneutrale Bereitstellung von Energie in allen Wirtschaftssektoren (z.B. Landwirtschaft, Bau, Finanzen, Produktion und Transport) erfolgen kann. Politik und Wirtschaft setzen mit der Energiewende auf den Einsatz erneuerbarer Energieträger (Wind- und Sonnenenergie in der Stromproduktion oder Biomasse, Solar- und Erdwärme in der Wärmebereitstellung), denn einzig die erneuerbaren Energien sind in der Lage, dezentrale, bezahlbare Energie mit verringerter CO₂-Emission im globalen Maßstab bereitzustellen.

Der von der Bundesregierung eingeführte Begriff Energiewende verkörpert den Anspruch einer internationalen Vorreiterrolle in Sachen Energiepolitik. Durch gezielte Förderprogramme konnte der Anteil von erneuerbaren Energien auf etwa 32 Prozent gesteigert werden.^[8] Ziele sind, bis 2050 den Anteil der erneuerbaren Energien auf 60 Prozent zu er-

höhen, die Energie möglichst effizient zu nutzen, Innovationszyklen in der Energietechnik zu beschleunigen und damit die Wettbewerbsfähigkeit der Volkswirtschaft zu stärken.^[1] Dadurch steigt jedoch die Herausforderung, fluktuierende Energiequellen in das bestehende Stromnetz zu integrieren. Zur Bewältigung dieser Herausforderungen wird über innovative Energietechnologien wie z. B. den Netzausbau, Lastmanagement und die Notwendigkeit der Energiespeicherung diskutiert.

1.2 Die Suche nach der optimalen Technologiekombination

Um die Abhängigkeit von äußeren Einflüssen (Windstärke, Sonnenintensität) zu minimieren, ist eine effiziente Stromspeicherung erforderlich. Diese ermöglicht die Speicherung der Überproduktion und Energieabgabe nach Bedarf. Bei der Umgestaltung des Energieversorgungssystems in Richtung Nachhaltigkeit könnte daher die Wasserelektrolyse eine Schlüsseltechnologie für die Integration erneuerbarer Energien werden. In **Abbildung 2** wird das Modell der Wasserstoffwirtschaft als optimale Gesamtlösung einer Wasserstoffinfrastruktur vorgestellt.

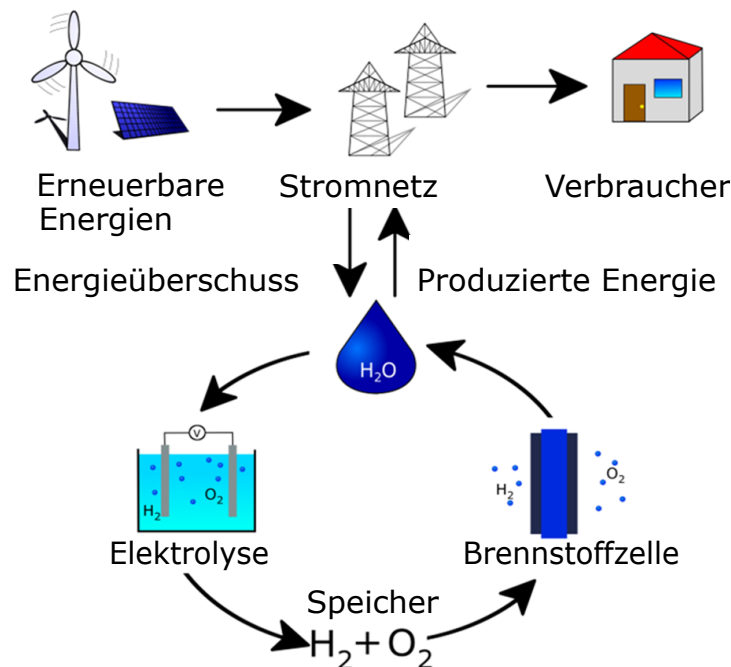


Abbildung 2: Wasserstoffwirtschaft: Ein vereinfachtes Modell der Wasserstoffinfrastruktur.

Die überschüssig erzeugte elektrische Energie wird mit Hilfe der Wasserelektrolyse in chemische Energie in Form von Wasserstoff umgewandelt und kann anschließend gespeichert werden (z.B. in Druckbehältern, unterirdischen Kavernen oder in chemischen Bindungen).^[8] In einer Brennstoffzelle kann der Wasserstoff unter kontinuierlicher Zugabe eines Oxidationsmittels (z. B. Sauerstoff) wieder in elektrische Energie umgewandelt werden. Somit ermöglicht die Herstellung von Wasserstoff eine sektorübergreifende Nutzung erneuerbarer Energien und eine Reduktion klimaschädlicher Treibhausgasemissionen in Sektoren wie z. B. der Mobilität und der Industrie.^[9] Die Vorteile der Elektrolyse liegen in der hohen Energiedichte, den schnellen Reaktionszeiten, der CO₂-freien Energiespeicherung sowie in der Möglichkeit, den bei der Elektrolyse gebildeten Wasserstoff in der Zukunft auch als Kraftstoff nutzen zu können.^[9]

1.3 Zielsetzung

Die Wasserelektrolyse als Schlüsseltechnologie für die Speicherung von Strom aus erneuerbaren Energien ist durch die Entwicklung von neuartigen Elektrodenmaterialien aufgrund von Leistungseinschränkungen an der Anode begrenzt. Die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) ist kinetisch limitiert und weist daher niedrige Geschwindigkeitskonstanten auf. Gleichzeitig kommt es zu strukturellen Veränderungen und Schädigungen der Elektrodenmaterialien, welche in einem Spannungsabfall resultieren. Aktuelle Herausforderungen auf dem Gebiet der Wasserelektrolyse sind die Effizienzsteigerung sowie die Kostenminimierung durch Verwendung gut verfügbarer Mangan-, Cobalt- und Nickeloxide. Das Ziel ist die kontrollierte Herstellung von maßgeschneiderten Elektrodenmaterialien zur Steuerung der elektrokatalytischen Eigenschaften in der OER im alkalischen Medium. Um diese komplexen fundamentalen Zusammenhänge von Materialeigenschaften in Bezug auf die OER-Aktivität zu verstehen und die Katalysatoroptimierung systematisch voranzutreiben, wurden in der vorliegenden Dissertation verschiedene Materialklassen hergestellt und charakterisiert.

Anhand der maßgeschneiderten Synthese von mesoporösen Mn-Phthalocyanin-basierten Materialien mittels Templatierung durch SBA-15 wurden folgende Fragestellungen beantwortet:

- Können metallfreie kohlenstoffhaltige Materialien die OER in gleichem Maße katalysieren wie metallhaltige Katalysatoren?
- Hat die kontrollierte und gezielte Templatierung mittels SBA-15 einen Einfluss auf die OER-Aktivität?
- Hat die verbesserte elektrische Leitfähigkeit der Manganphthalocyanin (MnPc) basierten Materialien einen Einfluss auf die OER-Aktivität?
- Warum sind kohlenstoffbasierte Materialien aktiv aber nicht stabil und wie kann Kohlenstoffkorrosion vermieden werden?

Darüber hinaus zielt diese Arbeit darauf ab, Struktur-Aktivitätsbeziehungen von (gemischten) NiCoOx-Spinellen als Katalysatoren für die OER zu identifizieren. Die elektrochemische Oberfläche (ECSA) der Materialien wird berücksichtigt, um eine bessere Vergleichbarkeit der Materialien zu ermöglichen. Zu diesem Zweck werden NiCoOx mit unterschiedlichen Metall-Gehalten hergestellt und der Einfluss der Zusammensetzung auf die Kristallstruktur sowie die spezifische Aktivität in der OER überprüft, wobei gezeigt wird, welche Eigenschaften die OER-Aktivität beeinflussen. Mittels Synthesen von mesoporösem NiCoOx für die OER konnten Analysen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung erfolgen und daher folgende Fragestellungen adressiert werden:

- Warum zeigen Metalloxide in pH=14 eine bessere OER-Stabilität im Vergleich zu kohlenstoffbasierten Materialien?
- Welchen Einfluss hat Templatierung auf vorher entwickelte Aussagen der Struktur-Aktivitätsbeziehung?

Die ECSA sowie die Umsatzfrequenz (TOF) der Mn/Co-Materialien wurden untersucht, um ein umfangreiches Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten. Es wurden Mn/Co-Materialien mit unterschiedlichen Mn-Gehalten hergestellt, wobei der Einfluss der Zusammensetzung auf die Kristallstruktur mittels Rietveld-Verfeinerung im XRD untersucht wurde. Eine abschließende Korrelation mit der OER-Aktivität erlaubte die Identifikation der aktiven Spezies.

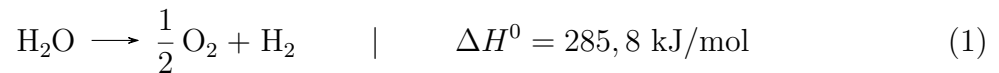
- Welchen Einfluss hat die Morphologiekontrolle auf die Aktivität?
- Welchen Einfluss hat die Partikelgröße auf die Aktivität?
- Wie wirkt sich der MnCo_2O_4 -Anteil auf die Kristallinität der Materialien und auf die OER-Aktivität und Stabilität aus?
- Warum zeigen Mn/Co-Materialien eine bessere Langzeitstabilität im Vergleich zu NiCoOx-Spinellen?

2 Theoretische Grundlagen der Elektrokatalyse

Die Elektrokatalyse ist ein Teilgebiet der heterogenen Katalyse und wird industriell für die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie eingesetzt. In elektrochemischen Vorgängen werden jedoch bei technisch relevanten Stromdichten erhebliche Überspannungen gemessen. Um bei der Elektrolyse eine möglichst hohe Energieeffizienz zu erzielen, sollte der Ladungsdurchtritt an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche mit einer hohen Geschwindigkeit ablaufen. Elektrokatalysatoren dienen zur Beschleunigung elektrochemischer Prozesse und besitzen das Vermögen, Überspannungen erheblich zu senken und somit den Wirkungsgrad des Gesamtsystems zu steigern.

2.1 Thermodynamik der Elektrodenreaktionen

Die Reaktionsgleichung für die elektrochemische Wasserspaltung ist in **Gleichung 1** dargestellt:



Die minimal erforderliche Spannung E^0 , welche angelegt werden muss, um eine Elektrolyse von Wasser unter Standardbedingungen (298 K, 1 bar) durchzuführen, ist in **Gleichung 2** beschrieben:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (2)$$

Diese Fundamentalgleichung verknüpft die Elektrochemie mit der Thermodynamik. Dabei wird ΔG^0 als die Änderung der freien Gibbs-Energie bezeichnet, F ist die Faraday-Konstante (96485,0 C mol⁻¹) und n gibt die Anzahl der Elektronen an, welche während der Reaktion übertragen werden (in diesem Fall ist $n = 2$). Die grundlegende Gibbs-Helmholtz-Gleichung wird wie folgt ausgedrückt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3)$$

Die molare Standardentropie ΔS^0 von Wasser, Sauerstoff und Wasserstoff ist wie folgt angegeben:

$$\begin{aligned}\Delta S_m^0(\text{H}_2) &= 130,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ \Delta S_m^0(\text{O}_2) &= 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ \Delta S_m^0(\text{H}_2\text{O}) &= 70,0 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\end{aligned}\quad (4)$$

Die Gesamtänderung der Standardentropie für die Wasserelektrolyse wird in Gleichung 5 ausgedrückt.

$$\Delta S_{\text{gesamt}}^0 = \Delta S^0(\text{H}_2) + 0,5 \Delta S^0(\text{O}_2) - \Delta S^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta S_{\text{gesamt}}^0 = 130,7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} + 0,5 \cdot 205,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - 70,0 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = \mathbf{163,2 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}}\quad (5)$$

Durch Einfügen von ΔS^0 und ΔH^0 in die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gleichung 3) wird die Änderung der freien Gibbs-Energie ΔG^0 unter Standardbedingungen bestimmt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \cdot 0,163 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = \mathbf{237,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}\quad (6)$$

Des Weiteren wird das thermodynamische Standardpotential E_{Zelle}^0 für die Wasserelektrolyse wie folgt bestimmt:

$$E_{\text{Zelle}}^0 = - \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = - \frac{237,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = -1,23 \frac{\text{J}}{\text{C}} = \mathbf{-1,23 \text{ V}}\quad (7)$$

Die ermittelte Spannung von -1,23 V gibt Auskunft über das thermodynamische Potential, das für die Wasserelektrolyse unter Standardbedingungen benötigt wird. Unter der Berücksichtigung der allgemeinen Redoxgleichung



kann die Abweichung des Potentials E durch Änderung der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Reaktionspartner $c(\text{Ox})$ und $c(\text{Red})$ im Vergleich zu den Standardbedingungen mit Hilfe der Nernst-Gleichung beschrieben werden.^[10,11]

Hierbei beschreibt $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ die ideale Gaskonstante.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c[Ox]}{c[Red]} \quad (9)$$

Das thermodynamische Standardpotenzial zur Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff ist ein theoretischer Wert und kann in der Realität nicht erreicht werden. Die in der Praxis gemessene Zellspannung weist einen gekrümmten Verlauf auf, da sie vom Zelldesign, den Reaktionsmechanismen, der Elektrolytzusammensetzung sowie der Größe der anliegenden Stromstärke abhängt. Somit setzt sich die Zellspannung aus dem Standardpotenzial E^0 , der Aktivitätsüberspannung η_A , der Massentransportüberspannung η_M und der Ohmschen Überspannung η_Ω zusammen (**Gleichung 10**).^[11] Die Überspannung η wird in der Literatur als die Abweichung des Elektrodenpotenzials vom Gleichgewichtspotenzial definiert, welche benötigt wird, um einen gewünschten Stromfluss durch eine Elektrode zu gewährleisten.^[12]

$$E_{Zelle} = E^0 + \eta_\Omega + \eta_A + \eta_M \quad (10)$$

In der folgenden schematischen **Abbildung 3** werden die verschiedenen Überspannungen dargestellt.

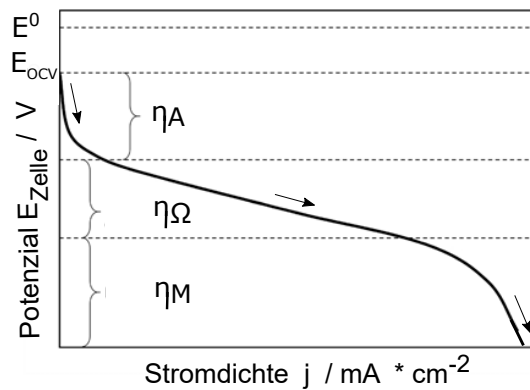


Abbildung 3: Potenzialverlauf einer Halbzelle bei Stromdurchfluss. Mit steigender Stromdichte treten nacheinander Potenzialverluste durch unterschiedliche Überspannungen auf.

Die Ruhespannung (OCV) beschreibt die Spannung, die im stromlosen Zustand gemessen wird. Bei niedrigen Stromdichten dominiert die Aktivitätsüberspannung η_A , auch Durchtrittsüberspannung genannt, und sorgt bei kleinen Stromdichten für ein nichtlineares Verhalten des Elektrodenpotenzials aufgrund der gehemmten Elektrodenkinetik des

verwendeten Katalysators. η_A wird durch den endlichen Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt hervorgerufen. Bei einer elektrochemischen Reaktion müssen sowohl die Aktivierungsenergien beim Durchtritt der Solvathülle innerhalb der Helmholtz-Schicht als auch bei der Oberflächendiffusion überwunden werden. Eine überschüssige Ladung am Katalysator führt zu einer kinetischen Stromlimitierung und erhöht somit das Standardpotenzial. Dieses Phänomen wird als Aktivierungspolarisation der verwendeten Elektrode bezeichnet. Der Einfluss der Durchtrittsüberspannung auf den Stromverlauf wird durch die Butler-Volmer-Gleichung (**Gleichung 11**) beschrieben, welche in (**Abbildung 4**) schematisch dargestellt wird. Im Gleichgewicht ergibt sich somit kein Nettostromfluss.

$$j = j_0 \cdot \left\{ e^{\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right)} - e^{\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right)} \right\} \quad (11)$$

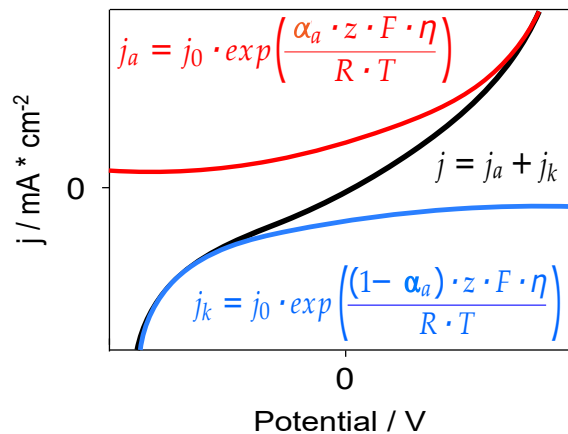


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Butler-Volmer-Gleichung.^[13]

Bei größeren Überspannungen kann die Butler-Volmer-Gleichung durch die Vernachlässigung der Rückreaktion des Ladungsdurchtritts vereinfacht werden, woraus die sogenannte Tafel-Gleichung folgt (**Gleichung 12**). Diese gilt bei sehr geringen Strömen, wenn keine Diffusionslimitierung auftritt:^[14]

$$\eta_A = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (12)$$

Die spezifische Stromdichte wird als j bezeichnet. Die Parameter α und j_0 werden als Durchtrittskoeffizient und als spezifische Austauschstromdichte bezeichnet und sind materialspezifisch und daher sehr stark von der Wahl des Katalysators abhängig. Anhand der halblogarithmischen Tafelauftragung können diese Parameter bestimmt werden. j_0 wird durch den Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse ermittelt und α ist antiproportional zur Steigung b . (**Abbildung 5**).

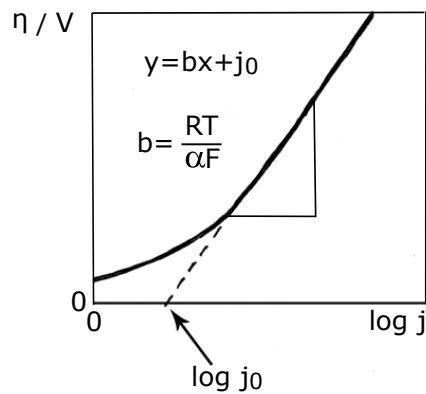


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Tafel-Auftragung für einen Anodenvorgang. Der lineare Bereich, der durch die Tafelgleichung beschrieben ist, wird Tafelgerade genannt.

Das Tafel-Diagramm findet häufig Verwendung in der Untersuchung katalytischer Eigenschaften wie der Bestimmung

- i) des RDS eines postulierten OER-Mechanismus
- ii) einer Transportlimitierung des erzeugten O_2 -Gases sowie
- iii) des eingeschränkten e^- -Transportes durch katalytische Schichten des Katalysators.

Im Gegensatz zu den nicht-ohmschen Widerständen (η_A und η_M) ist der ohmsche Widerstand unabhängig vom fließenden Strom. Durch die Umwandlung von elektrischer Energie in thermische Energie wird ein ohmscher Spannungsabfall verursacht, der sogenannte IR-Drop. Die ohmsche Überspannung η_Ω ist die Summe aller sich linear verhaltenden Überspannungen, wie z. B. die elektrischen Verluste an elektronisch leitenden Komponenten und Kontaktwiderständen sowie Verluste durch den Transport von Ionen durch den Elektrolyt.^[11]

$$\eta_\Omega = \sum_i R_i \quad (13)$$

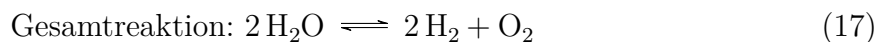
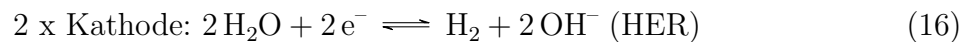
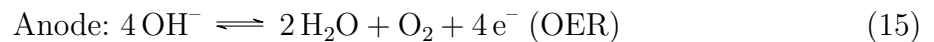
Die Massentransportüberspannung η_M nimmt bei hohen Stromdichten zu und wird durch die Transportgeschwindigkeit der Edukte an der aktiven elektrochemischen Oberfläche der Elektrode bestimmt. η_M ist bei Gasen und Flüssigkeiten konzentrationsabhängig. Daher treten an der Elektrodenoberfläche Konzentrationsgradienten auf, welche zu einer Störung der Gleichgewichtskonzentration führen. Bei der Wasserelektrolyse kommt es oft vor, dass die aktive Katalysatoroberfläche mit Gasblasen belegt ist und somit eine Stromlimitierung vorliegt, da die OH^- -Ionen nicht schnell genug die aktiven Zentren erreichen können, was zu einem exponentiellen Anstieg der Zellspannung führt. Bei ausreichend großen Stromdichten kann η_M durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden:^[10,11,15]

$$\eta_M = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right) \quad (14)$$

Mit modernen Potentiostaten besteht die Möglichkeit, den Ohmschen Spannungsabfall des Messaufbaus zu bestimmen und somit Potenziale zu korrigieren.

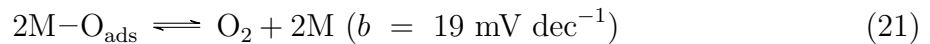
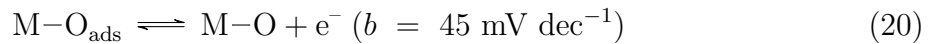
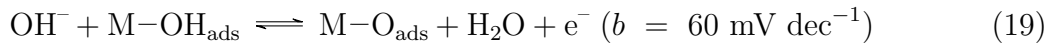
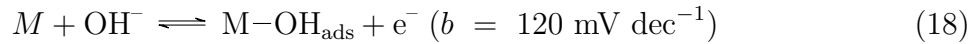
2.2 Alkalische Wasserspaltung

Ein 3-Elektrodenaufbau besteht aus Arbeitselektrode (WE), Referenzelektrode (RE) und Gegenelektrode (CE). Typischerweise wird 1M KOH-Lösung zur Untersuchung der Aktivität der Katalysatoren für die alkalische Wasserspaltung verwendet.^[16] An der Kathode läuft die Reduktionsreaktion unter Bildung von Wasserstoff (HER) ab, wohingegen die Oxidationsreaktion an der Anode unter Bildung von Sauerstoff (OER) stattfindet. Die Mechanismen für sowohl HER als auch OER sind in der Literatur beschrieben.^[17–19] Die Halbzellenreaktionen für die Wasserspaltung im alkalischen Medium sind nachfolgend aufgeführt:



Es ist bekannt, dass bei einer heterogen katalysierten OER vier Elektronentransferschritte involviert sind, bei denen verschiedene adsorbierte Oberflächenspezies (MO, MOOH)

gebildet werden (**Gleichung 15**).^[20-22] Der exakte Ablauf des OER-Mechanismus ist bisher noch nicht vollständig geklärt. Je nach Medium und katalytisch aktiver Spezies, an dem die Reaktion abläuft, werden verschiedenste Teilreaktionsmechanismen vorgeschlagen. Die meisten bestehen aus drei bis vier Teilreaktionen mit einem Adsorptionsschritt, zwei Elektronentransferreaktionen und einem Desorptionsschritt. Der gängigste und in der Literatur am häufigsten zitierte Reaktionsmechanismus für Edelmetall(oxid)katalysatoren im alkalischen Medium beruht auf der Theorie von Krasil'shchikov.^[23] Es werden folgende Übergangszustände (**Gleichung 18 - Gleichung 21**) mit der jeweiligen Tafelsteigung (b) formuliert:^[24]



Es ist bekannt, dass ein weiterer Mechanismus existiert, bei dem eine MOOH Spezies gebildet wird, welche dann in Gegenwart von OH^- zu O_2 , M und H_2O zerfällt (**Abbildung 6** und **Gleichung 22 - Gleichung 23**).^[25]

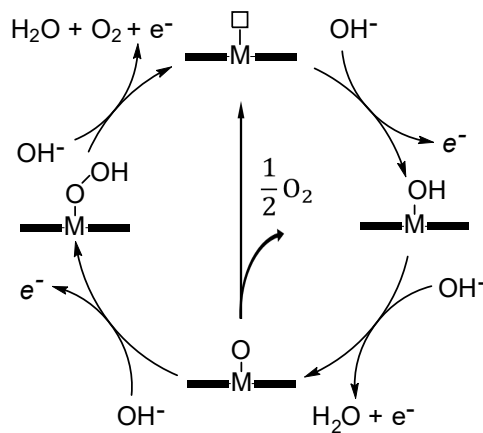
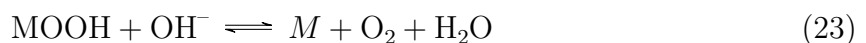
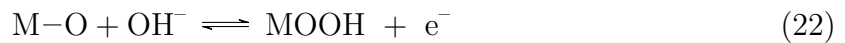


Abbildung 6: OER Mechanismus mit MOOH-Peroxidspezies als Intermediat.^[25]

Für ein tieferes Verständnis der ORR, welche die Umkehrreaktion der OER darstellt, wandte Nørskov 2004 Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT-Berechnungen) für die Sauerstoffreduktion an.^[26] Rossmeisl *et al.* konnten 2005 das Modellierungskonzept der Sauerstoffreduktion auf die Sauerstoffevolution von Metalloxid-Katalysatoren erweitern, indem die Adsorptions-Energien für verschiedene Oberflächen von Metalloxiden berechnet wurden.^[27,28] Mit der Annahme eines idealen Katalysators hätten aufeinanderfolgende Übergangszustände die gleichen Adsorptionsenergien. Dadurch würden alle Teilreaktionen bei gleichem angelegten Potenzial spontan ablaufen. In Bezug auf eine Gesamtänderung der freien Gibbs-Energie von 4,92 eV und ausschließlich Einelektronenübergängen wäre der ideale Unterschied in der Adsorptionsenergie 1,23 V.^[29] Es wurde diskutiert, ob an einem zweidimensionalen Katalysator die Adsorptionsenergien von (MOH und MOOH) miteinander korrelieren und eine Energiedifferenz von ungefähr 3,20 eV aufweisen. Dies bedeutet, dass ihre Adsorptionsenergien nicht unabhängig voneinander variiert werden könnten. Die Adsorptionsenergie von M-O als intermediäre Spezies kann als Aktivitätsdeskriptor für die OER dienen. Selbst wenn sich die Adsorptionsenergie von M-O im Zentrum der Adsorptionsenergien (MOH und MOOH) befinden würde, wodurch die Aktivierungsbarriere minimiert werden könnte, ist es mit keinem Katalysator möglich, unterhalb eines Überpotenzials (η) von 0,40 V die Sauerstoffentwicklung zu ermöglichen. Auch wenn sich die Forschung über die berechneten Adsorptionsenergien uneins ist, könnte durch die Einführung einer zweiten Oberflächenspezies die Korrelation dieser Bindungsenergien überwunden werden.^[30]

2.3 Elektrochemische Messmethoden

3-Elektroden Messanordnung

In den meisten Fällen wird bei elektrochemischen Messungen eine 3-Elektroden-Anordnung zur Spannungsregelung verwendet. Die angelegte Spannung zwischen WE und CE wird so eingestellt, dass ein bestimmtes Sollpotenzial (U_{soll}) zwischen WE und RE realisiert wird. Die (Ag/AgCl)-RE verfügt über ein konstantes Potenzial und wird auch als Potenzial-Nullpunkt bezeichnet. Wenn an der WE eine elektrochemische Reaktion

abläuft, verändert sich die Spannung U_{ist} zwischen WE und RE nach dem ohmschen Gesetz ($U = RI$). Da durch die RE kein Strom fließen darf, wird ein Strom von der CE zur WE geleitet, um die Spannung wieder an das gewünschte Sollpotenzial anzugleichen.

Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Die RDE ist charakteristisch für eine definierte Rotation der WE, wodurch die Diffusionseffekte verringert werden und der fließende Strom durch den Ladungsdurchtritt und die Reaktionskinetik begrenzt wird. Im RDE-Aufbau besteht die WE aus einer kreisförmigen Scheibe, welche in die Stirnseite eines aus isolierendem Material bestehenden Körpers eingebettet wird (**Abbildung 7**). Bei Rotation wird Elektrolytlösung längs der Rotationsachse transportiert und an der Stirnfläche des Zylinders radial nach außen abtransportiert. Die hydrodynamische Grenzschicht ist im laminaren Strömungsbereich über der gesamten Oberfläche konstant, woraus eine konstante Diffusionsschichtdicke resultiert und der Stofftransport abläuft. In Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit, der Elektrodenfläche, dem Diffusionskoeffizienten, der Viskosität der verwendeten Lösung sowie der Konzentration der reagierenden Spezies kann der Diffusionsgrenzstrom nach Levich^[31] bestimmt werden.

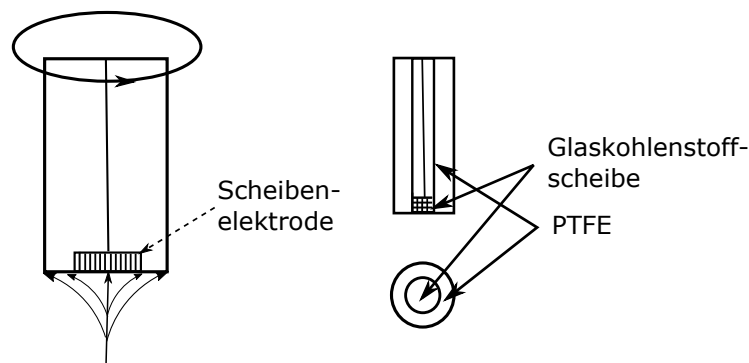


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der in Teflon gefassten Glaskohlenstoff-RDE (Querschnitt und Draufsicht).

Cyclovoltammetrie (CV)

Die Cyclovoltammetrie ist seit den 60er Jahren ein wichtiges Hilfsmittel bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen.^[32] Die Methode ermöglicht einen schnellen qualitativen

Einblick in das untersuchte System. Das Cyclovoltammogramm liefert Aussagen über reaktive Zwischenstufen. In cyclovoltammetrischen Messungen wird an die Arbeitselektrode eine Dreiecksspannung angelegt. Die Stromstärke j wird in Abhängigkeit zur Spannung U aufgezeichnet. Somit werden Stromspitzen beobachtet (**Abbildung 8**), welche genutzt werden, um die Art der ablaufenden Reaktionen zu charakterisieren.

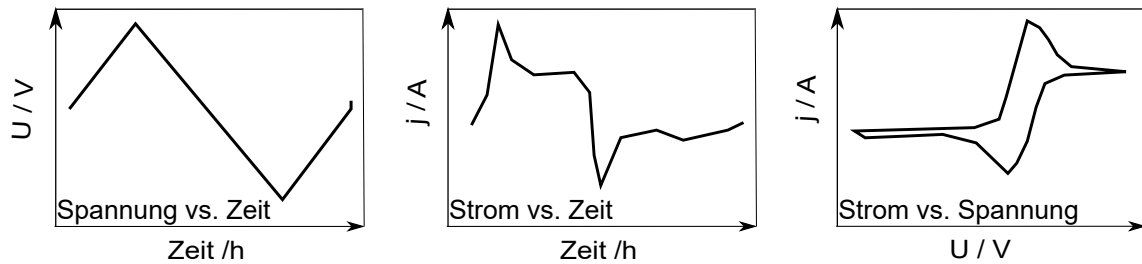


Abbildung 8: Beispielhafte Darstellung einer cyclovoltammetrischen Messung in Abhängigkeit von der Zeit und der Spannung.

Aktivitätsmessungen mittels linearer Sweep-Voltammetrie (LSV)

Bei der LSV variiert das Potenzial der WE linear mit der Zeit zwischen einem Anfangspotenzial und einem Endpotenzial (**Abbildung 9**). Wenn das Elektrodenpotenzial ansteigt, fließt ein Strom. Verglichen mit der CV-Messung zeigt die LSV-Messung kein Scheitelpunktpotenzial, dafür verfügt sie über einen Rückwärtsscan. Die Stromantwort wird als Funktion der Spannung oder der Zeit dargestellt.^[31,33] Der Datenverlauf einer LSV-Messung hängt von einer Reihe wichtiger Faktoren wie Geschwindigkeit der Elektronentransferreaktion und der chemischen Reaktivität ab.

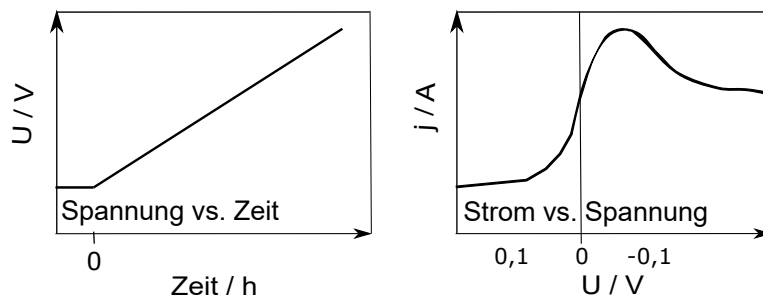


Abbildung 9: Beispielhafte Darstellung einer linearen Sweep-Voltammetriemessung in Abhängigkeit der Zeit und der Spannung.

Chronopotentiometrie (CP)

CP wird verwendet, um die Langzeitstabilität des Katalysators zu bestimmen. Hierbei wird eine konstante Stromdichte und eine konstante Rotationsgeschwindigkeit angelegt. Das Betriebspotenzial wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (**Abbildung 10**).

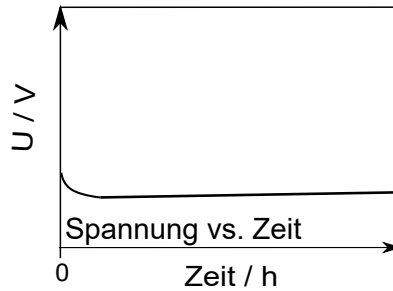


Abbildung 10: Beispielhafte Darstellung einer chronopotentiometrischen Messung in Abhängigkeit der Zeit und der Spannung bei konstant gehaltener Stromdichte.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

In der EIS werden auftretende Widerstände und Ladungstransferreaktionen in einem elektrochemischen System untersucht.^[19] Mit Hilfe von frequenzabhängiger Wechselspannung oder Wechselstrom wird das System aus dem Gleichgewicht gebracht und die entsprechende Strom- oder Spannungsantwort wird gemessen. Die Spannung wird mit einem sinusförmigen Signal, welches Amplitude genannt wird, überlagert, wodurch eine Frequenzvariation während der Messung erzielt wird. Die frequenzabhängige Reaktionsimpedanz Z , die Amplitude $|Z|$ und die Phasenverschiebung ϕ des Antwortsignals können bestimmt werden. Bei der frequenzabhängigen Reaktionsimpedanz Z handelt es sich um einen komplexen Widerstand. Daher kann er in die Vektordarstellung der komplexen Ebene übertragen werden. Diese wird beschrieben durch **Gleichung 24** und ist in **Abbildung 11** dargestellt.

Mit der somit bekannten Amplitude $|Z|$ und der Phasenverschiebung **Gleichung 24** ist es nun möglich, den Real- und Imaginärteil über **Gleichung 25** zu bestimmen.

$$\begin{aligned}
 Z &= Z_{Re} - i \cdot Z_{Im} \\
 |Z| &= \left(\sqrt{(Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)} \right)
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{Re} &= |Z| \cdot \cos\varphi \\
 Z_{Im} &= |Z| \cdot \sin\varphi
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

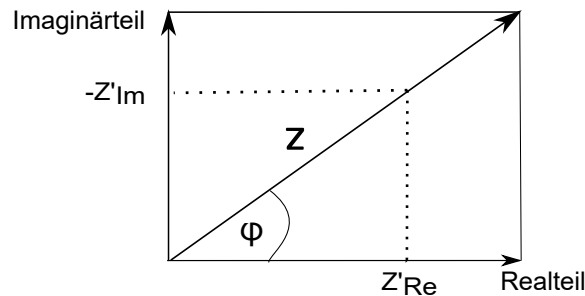


Abbildung 11: Vektordarstellung der Impedanz in der komplexen Ebene.

Impedanzdaten werden üblicherweise durch Anpassen an ein äquivalentes elektrisches Schaltungsmodell analysiert. Der Nyquist-Plot (**Abbildung 12a**) ergibt sich aus der elektrischen Schaltung (**Abbildung 12b**). Die meisten Schaltungselemente im Modell sind übliche elektrische Elemente wie Widerstände (R_E , R_{CT}), Kondensatoren (C_{dl}) und Constant Phase Element (CPE). Der Nyquist-Plot wird für die Auswertung verwendet, indem der Imaginär- und Realteil gegeneinander aufgetragen werden. Der Elektrolytwiderstand R_E wird aus dem ersten Schnittpunkt mit der x-Achse ermittelt. Durch den frequenzabhängigen Halbkreis kann der jeweilige Ladungstransferwiderstand R_{CT} bestimmt werden, indem der erste Schnittpunkt vom zweiten Schnittpunkt subtrahiert wird.

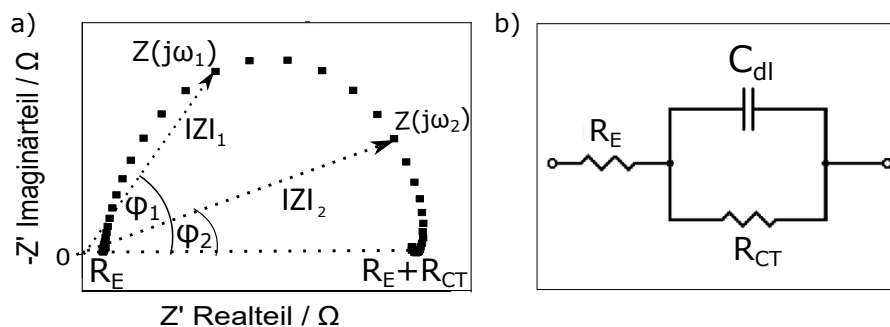


Abbildung 12: Beispielhafte Darstellung (a) Nyquist-Plot und (b) eines Ersatzschaltbildes (Randles Circuit).

2.4 Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA)

Die Methode zur Bestimmung der aktiven Oberfläche von Metalloxidmaterialien ist seit einigen Jahren in der Elektrochemie intensiv diskutiert worden.^[34–36] Ex-situ-Methoden wie N₂-Physisorption können wertvolle Informationen liefern, jedoch werden Änderungen der Oberfläche oder der Anzahl elektrochemisch zugänglicher Stellen nach dem Kontakt mit dem Elektrolyten nicht berücksichtigen. Eine höhere massenbasierte oder geometrische Aktivität kann durch eine bessere Zugänglichkeit für den Elektrolyten erreicht werden. Um vergleichbare Messungen für oxidische Materialien zu ermöglichen, wird die elektrochemische Doppelschichtkapazität als Maß für die Bestimmung der ECSA verwendet. Spezifische Kapazitäten C_s wurden für eine Reihe von oxidischen Systemen in alkalischen Lösungen gemessen, wobei typische Werte zwischen 0,022 und 0,130 mFcm⁻² liegen.^[37–39] Die ECSA einer Katalysatorprobe wird aus der Doppelschichtkapazität gemäß **Gleichung 26** berechnet:

$$\text{ECSA} = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (26)$$

Die Messung der Doppelschichtkapazität mittels CV wurde in einem nicht-Faradayschen Potenzialbereich ermittelt. Es wird angenommen, dass der gesamte gemessene Strom auf die Doppelschichtkapazität zurückzuführen ist. Der kapazitive Strom ΔJ wird im Bezug auf die RHE gemessen. Dabei werden CVs bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten ermittelt (**Abbildung 13**).

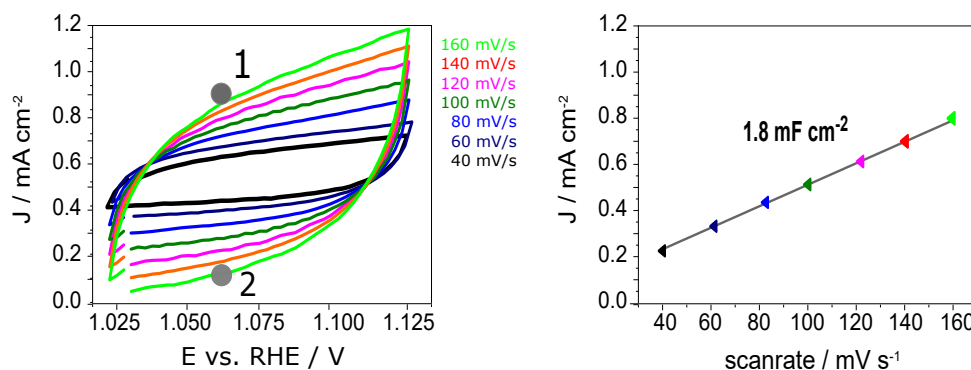


Abbildung 13: Berechnung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) von NiCo₂O₄.

Die Differenz des kapazitiven Stroms J der Hin- und Rückreaktion (Punkt 1 - Punkt 2) der durchschnittlichen Spannung wird gegen die Scangeschwindigkeit aufgetragen. Daraus ergibt sich ein linearer Zusammenhang, dessen Steigung ($b = 2C_{dl}$) beträgt. Die so erhaltene Steigung ist ein Maß der ECSA und ermöglicht die Bestimmung der Umsatzfrequenz TOF des Katalysatorsystems.

3 Stand der Forschung

3.1 Katalysatoren für die OER

Wie bereits in der Einleitung im Abschnitt 2.3 angedeutet, ist die benötigte Spannung für die Aktivierung der OER erheblich größer als die der HER, da die OER kinetisch limitiert ist. Deshalb ist die OER diejenige Halbzellenreaktion, die das größere Optimierungspotential im Bereich der Effizienzsteigerung und der Langzeitstabilität bietet.

3.1.1 Metalle

In den 40er und 50er Jahren wurden von Hickling^[40] und Rüttschi^[41] Experimente mit verschiedenen Elektrodenmaterialien durchgeführt, um ein Verständnis für die OER zu erlangen. Es wurden sieben Metalle als Anodenmaterialien getestet und für alle war eine erhebliche Überspannung erforderlich, um eine Stromdichte von 10 mAcm^{-2} zu erreichen (**Abbildung 14**). Die Studie zeigte, dass einige Metalle, z. B. Cu, Co, Fe und Ni, aktiver sind als Au, C und Pt. Dabei liefern Fe und Co die höchsten Aktivitäten mit einer Überspannung von 450 mV und 500 mV.

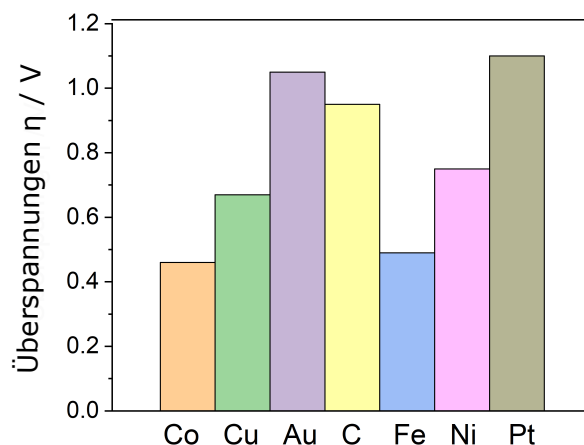


Abbildung 14: Identifikation der OER Katalysatoren mit der geringsten Überspannung bei 10 mAcm^{-2} .^[40] Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in 1 M KOH durchgeführt.

Pourbaix beobachtete erstmals 1959 elektrochemische Korrosion bei Elektroden aus Metallen der Platingruppe.^[42] Wissenschaftler orientierten sich an den metallspezifischen Pourbaix-Diagrammen, in denen thermodynamische Daten eines Metall-Elektrolyt-Korrosionssystems in Form eines kartesischen Koordinatensystems graphisch dargestellt wurden. Pourbaix-Diagramme geben Auskunft über mögliche Gleichgewichte zwischen Metall, elektrolytischer Lösung mit gelösten Metallionen und festen Sauerstoffverbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und Elektrodenpotenzial. Anhand der Pourbaix-Diagramme von (1) Mangan, (2) Ruthenium, (3) Nickel und (4) Kobalt (**Abbildung 15**) konnte die unterschiedliche Stabilität bestimmter Metalloxidspezies im sauren und alkalischen Medium gezeigt werden. Die Diagramme ermöglichen einen direkten Vergleich zwischen der stabilen oder gelösten Katalysatorspezies im Bereich der gestrichelten schwarzen Linie für die Wasseroxidation. Diese Korrelation ermöglichte die Zuordnung der quasi-reversiblen CV-Merkmale zu bekannten pH-abhängigen Redoxprozessen für Übergangsmetallionen in wässrigem Elektrolyten.

(1) Experimente mit Rutheniumoxid im alkalischen Medium zeigten die Bildung der löslichen RuO_4 -Spezies, welche zur vollständigen Auflösung des Katalysators führte.^[43] Im neutralen und sauren Medium reichten moderate Überspannungen von 200 mV aus, um eine Wasseroxidation durchzuführen.^[43]

(2) Das Pourbaix-Diagramm von Mangan zeigte im Bereich der schwarzen gestrichelten Linie die Bildung von Birnessit und Todorokit. Bei einer Potenzialerhöhung kam es zur Bildung einer löslichen MnO_4^{2-} -Gleichgewichtsspezies. In der OER wurde darauf geachtet, dass möglichst ein geringes Potential angelegt wurde und somit die Bildung von MnO_2 begünstigt blieb.^[43] Eine Überspannung von 300 mV reichte aus, um die Oxidation von MnO_2 zu MnO_4 im neutralen und schwach basischen Medium (pH 10) zu gewährleisten.^[43]

(3) Im Pourbaix-Diagramm des Nickels ergaben sich im Gleichgewicht $E = 0\text{ V}$ in Wasser drei Bereiche: Von pH 2-9 existierte Ni^{2+} , im Bereich zwischen pH 9 und pH 14 lagen verschiedene Nickelhydroxide vor und ab einem höheren Potenzial bildete sich NiO_2 , welches stabil war.^[44]

(4) Das Pourbaix-Diagramm von Kobalt beinhaltet lösliches $\text{Co}^{II}(\text{OH}_2)_6$ und unlösliche Kobalt-Aqua- / Hydroxid- / Oxid-Spezies.^[45,46] Im pH-Bereich von 8 bis 9,5 wurde die Oxidation von löslichem $\text{Co}^{II}(\text{OH}_2)_6$ zu einem unlöslichen Cobaltoxyhydroxid-Material beobachtet.

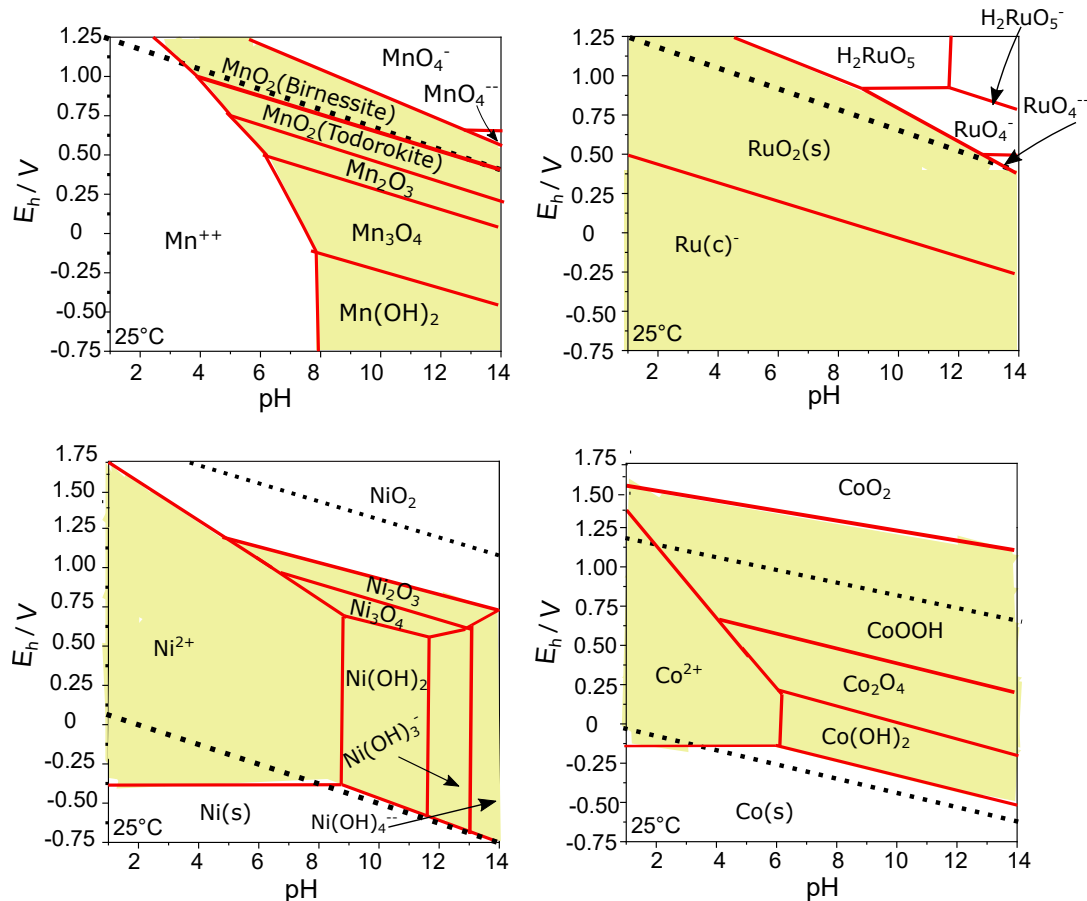


Abbildung 15: Pourbaix-Diagramme für Mn, Ru, Ni und Co bei einer Konzentration von 0,1 M des Metallions in Lösung. Die gestrichelte schwarze Linie entspricht dem Gleichgewichtspotenzial der Wasseroxidation zu Sauerstoff.^[43]

Unter Annahme dieser Pourbaixanalyse kann das Verständnis der Redoxereignisse, welche bei der Bildung des NiOx, MnOx, RuOx und CoOx auftreten, erworben werden. Diese Informationen sind relevant, um die gebildeten Spezies während der Wasserelektrolyse zu identifizieren und die Stabilität des Katalysators einzuschätzen und zu beurteilen. Jedoch ist anzumerken, dass kinetische Einflüsse durch unterschiedliche Morphologien oder Nanostrukturierungen der Katalysatormaterialien, zu Abweichungen vom vorhergesagten Verhalten in den Pourbaix-Diagrammen führen können.

3.1.2 Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide bieten breite Einsatzmöglichkeiten für Elektrodenmaterialien in der Elektrolyse und werden daher in drei verschiedene Materialklassen eingeteilt: (1) Edelmetalloxide (2) Nicht-Edelmetalloxide sowie (3) Übergangsmetallmischoxide.

Edelmetalloxide vs. Nicht-Edelmetalloxide

Ende der 50er Jahre fokussierte sich die Forschung auf die Untersuchung der Aktivität in Abhängigkeit verschiedener Materialeigenschaften, wie der Gitterabstand oder die Bindungsstärke zwischen Metall- und Hydroxidionen (M-OH).^[41] Erste Erkenntnisse der katalytischen Aktivität konnten in den 1960er Jahren von Winter^[47] und Boreskov^[48] durch die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen einer Sauerstoffspezies und dem Metall erhalten werden. Dieses Konzept wurde später von Trasatti^[49] erweitert und beinhaltet die Hypothese, dass die molare Bildungsenthalpie eines Metalloxides ein geeigneter Deskriptor ist, um beobachtete Aktivitätstrends zu erklären und vorherzusagen. Trasatti publizierte 1980 einen Volcano-Plot, welcher die OER-Aktivität (Überspannung) in Relation zur Änderung der Bildungsenthalpie verschiedener Metalloxide beschreibt (**Abbildung 16**).

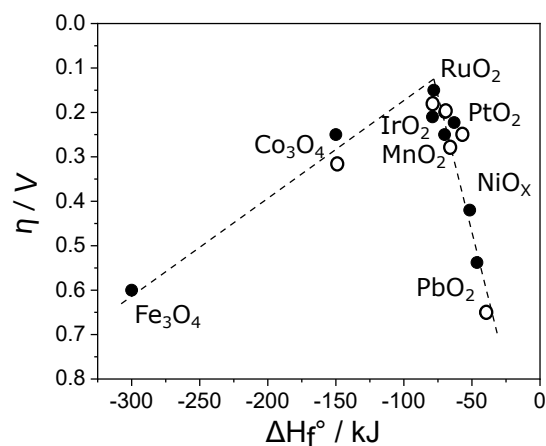


Abbildung 16: Elektrokatalytische OER-Aktivität verschiedener Oxide als Funktion der Enthalpieänderung im alkalischen (o) und sauren (•) Medium. Die Überspannung wurde bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ ermittelt.^[49]

Dieses Konzept baut auf das Sabatier-Prinzip der ausgewogenen Bindung und Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat in der Katalyse auf. Trasatti zufolge sind Oxide, die schwer oxidiert werden, nicht sehr aktiv, weil die Zwischenprodukte zu schwach adsorbieren. Andererseits sind Oxide, die zu leicht oxidiert werden, auch nicht sehr aktiv, weil die Zwischenprodukte zu stark adsorbiert werden. Die im Maximum des Volcano-Plots liegenden Oxide (RuO_2 und IrO_2) gehören zu den bisher aktivsten OER-Katalysatoren. Obwohl die IrO_2 -Katalysatoren im sauren Medium eine geringe Überspannung sowie eine angemessene Stabilität aufweisen, besteht durch die begrenzte Verfügbarkeit dieser Materialien weiterhin die Herausforderung, neue Elektrokatalysatoren auf Basis von unedlen Metallen mit geringen Kosten zu entwickeln (**Abbildung 17**).^[50] Gewählte Ansätze umfassen Oxide der Übergangsmetalle der ersten Reihe (Mn, Fe, Co, Ni usw.).^[25,51,52]

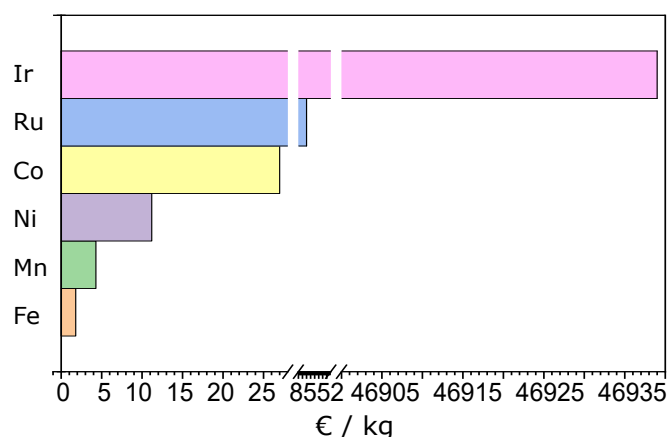


Abbildung 17: Weltmarktpreise der Metalle (Mai 2019).^[53]

Nicht-Edelmetalloxide

Cooper *et al.*^[54], Zhang *et al.*^[55] und Risch *et al.*^[56] zeigten, dass Nicht-Edelmetalloxide aufgrund ihrer gezielten Herstellung über bestimmte morphologische, als auch über chemisch-physikalische Eigenschaften verfügen, welche die OER-Aktivität beeinflussen können. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der (1) Oxidationszustände sowie der (2) Partikelgröße als auch der (3) Morphologie, Nanostrukturierung und der (4) Kristallstruktur auf die OER diskutiert.

(1) Im Photosystem II der Natur spielt Mangan aufgrund seiner vielfältigen Redoxchemie und der Verfügbarkeit eine wichtige Rolle. Bis jetzt ist noch nicht ausreichend verstanden worden, welche Oxidationszustände für eine hohe OER-Aktivität verantwortlich sind. Dazu wurden folgende Manganspezies (MnO_2 , Mn_2O_3 und $\text{Mn}(\text{OH})_2$) untersucht. Takashima *et al.*^[57] untersuchten mit einer *in-situ* UV-VIS Spektroskopiemethode die löslichen Mn-Ionen während der Wasseroxidation von einem δ - MnO_2 -Elektrokatalysator bei pH 4-13. Im sauren und neutralen Medium (pH 4-8) wurde eine Disproportionierung von Mn^{3+} -Ionen zu Mn^{4+} und Mn^{2+} beobachtet. Das gelöste Mn^{2+} -Ion wurde ab einem Potenzial von 1,4 V zu Mn^{3+} oxidiert und bei 1,8 V für pH 4-8 wurden Überspannungen zwischen 500-700 mV erzielt. Bei höheren pH-Werten > 9 lagen gelöste Mn^{3+} Ionen vor, welche dann zu Mn^{4+} oxidiert wurden.^[58] Im Anschluss erfolgte eine Komproportionierung von MnO_2 und $\text{Mn}(\text{OH})_2$, welches $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ bildete. Die Ergebnisse dieser Studie zeigten, dass im alkalischen Medium Mn^{3+} als aktive OER Spezies vorlag und somit geringere Überspannungen von 480 mV erzielt wurden. Daher kann angenommen werden, dass die Übergangsmetalloxide vor allem aufgrund ihrer mehrwertigen $\text{M}^{(+2/+3/+4)}$ -Oxidationszustände ausgezeichnete Kandidaten für die OER sind.^[54-56]

(2) Seit einigen Jahren forschen viele Arbeitsgruppen an NiO-Materialien für die OER, welche durch Einstellung der Partikelgröße und der Mikrostruktur der Oberfläche verbesserte katalytische Aktivitäten aufweisen.^[59] Fominykh *et al.*^[60] synthetisierten kristalline NiO-Nanopartikel mittels einer solvothermalen Reaktion. Die kristalline Struktur der erhaltenen 3,3 nm großen Nanopartikel entsprachen phasenreinem Nickel(II)Oxid. Die NiO-Nanopartikel zeigten im alkalischen Medium bei 0,37 V vs. Ag/AgCl eine Oxidation von NiO zu NiOOH und bei der darauf folgenden OER wurde eine Überspannung von 300 mV bei 10 mA cm^{-2} erzielt. Anhand der Ergebnisse dieser Studie wurde vermutet, dass die geringere Überspannung im Zusammenhang mit den kleiner werdenden NiO-Nanopartikel stehen, da diese zu einer Änderung der Oberflächeneigenschaften beitragen und eine erhöhte Anzahl an elektrokatalytisch aktiven Zentren aufwiesen. Darüber hinaus erforschten Stern *et al.*^[61] mit einer Diffraktometriemethode unter streifendem Einfall (GIXRD) inwiefern die unterschiedlichen Nickelphasen von Bulk und Nanopartikel basier-

ten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - und NiO_x -Materialien während der OER zu einer höheren Aktivität führen konnten. Durch ein oxidatives Potenzial bei 1,3 V wurde das NiO_x zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und dann weiter zu NiOOH umgewandelt. Die $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Nanopartikel wiesen eine Überspannung von 299 mV bei 10 mA cm^{-2} auf und zeigten eine höhere Aktivität im Vergleich zu den Bulk $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -, NiO_x - und NiO_x -Nanopartikeln ($\eta = 331 \text{ mV}$). Die höhere OER Aktivität der $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Nanopartikel konnte auf die sehr kleine Partikelgröße von 2,3 nm zurückgeführt werden, welche dementsprechend über eine höhere Anzahl an aktiven Zentren (Facetten, Ecken) verfügte. Die Ergebnisse dieser Studie zeigten, dass das NiOOH aufgrund seiner Doppelhydroxid-Schichtstruktur (LDH) die katalytisch aktive Phase repräsentierte. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass aufgrund des großen Zwischenblattabstandes in der LDH-Struktur die Bewegung von Elektronen und Hydroxidgruppen zwischen den Schichten ermöglicht werden konnte, im Vergleich zu den Bulk-Nickelmaterialien.

(3) Zudem konnte durch eine Erhöhung des Oberfläche- zu Volumenverhältnis die katalytische Aktivität der OER durch Nanostrukturierung von Metalloxiden verbessert werden.^[46,62,63] Anhand von experimentellen Arbeiten, welche durch DFT-Rechnungen unterstützt werden konnten, wurde nanostrukturiertes $\alpha\text{-MnO}_2$ als exzellenter Katalysator entdeckt, welcher einer ständigen Phasenumwandlung an der Oberfläche bei angelegtem Potenzial unterliegt. Es wird vermutet, dass während der OER eine Oberflächenrekonstruktion an der elektrochemischen Grenzfläche stattfindet.^[64-66] Gorlin *et al.*^[67] kombinierten die elektrochemische Charakterisierung mit ex-situ XPS-Messungen, um die Oberflächenoxidation von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Katalysatoren während der OER zu untersuchen. Anhand von Cyclovoltammetrie konnte die elektrochemische Oberflächenoxidation von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ unter Ausbildung einer MnO_2 -Schicht durchgeführt werden. Mittels XPS (Al $K\alpha$ 1486,6 eV Röntgenstrahlen) war es jedoch nicht möglich die $> 2 \text{ nm}$ dicke MnO_2 -Schicht zu identifizieren, daher wurden theoretische Berechnungen durchgeführt. Zudem berichteten Gorlin *et al.*, dass Manganoxide eine vergleichsweise gute OER-Aktivität in alkalischer Lösung zeigen (540 mV bei 10 mA cm^{-2}).^[68] Diese katalytische Aktivität ist auf die Nanostrukturierung zurückzuführen, die das Auftreten geeigneter aktiver Mn_XO_Y -Zentren bei den zugehörigen Potenzialen steuert.

(4) Bergmann *et al.* und Meng *et al.* untersuchten den Einfluss der Kristallstrukturen von α -, β -, γ -, δ - und amorphem MnO_2 auf die OER-Aktivität. Die von Meng *et al.* beobachtete Reihenfolge der Aktivität war $\alpha\text{-MnO}_2 > \text{amorphes MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2$, wobei $\alpha\text{-MnO}_2$ eine Überspannung von 490 mV bei 10 mA cm^{-2} erzielte.^[69] Die höhere OER-Aktivität wurde auf eine Reihe verschiedener Faktoren zurückgeführt, wie zum Beispiel: Valenzen, reichlich vorhandene Di- μ -Oxo Brücken in $\alpha\text{-MnO}_2$ und die niedrigen Ladungstransferwiderstände. Dismukes *et al.* vermuteten, dass Oxide, die mehr Mn^{3+} und Mn^{2+} enthalten, höhere OER-Aktivitäten aufweisen.^[70] Bergmann *et al.* zeigten eine Struktur-Aktivitäts-Beziehung durch Studien zweier Arten von MnOx , die durch chemische Synproportionierung (s- MnOx) und Imprägnierung (i- MnOx) hergestellt wurden.^[66] Die Aneinanderreihung von MnO_6 -Koordinationsoktaedern führt zu verschiedenen MnO_2 Modifikationen. z.B. $\beta\text{-MnO}_2$ (1x1) Tunnelstrukturen, $\gamma\text{-MnO}_2$ (2x1) Tunnelstrukturen oder $\delta\text{-MnO}_2$ dem geschichteten Manganoxid. Ein visueller Vergleich mit der Fourier-Transformation (FT) von EXAFS-Spektren aus Referenz Manganoxiden ($\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$) legt nahe, dass s- MnOx eine $\delta\text{-MnO}_2$ -artige Struktur aufweist, die hauptsächlich aus (Di- μ -oxo) verbundenen Manganoktaedern besteht. Das i- MnOx enthält einen signifikanten Anteil an (Mono- μ -oxo) verbundenen Mn-Oktaedern, was zur Bildung von Tunneln führt. Diese Tunnelstrukturen weisen größere inhärente Aktivitäten auf als die geschichtete Struktur. Anhand der beschriebenen Beispiele aus der Literatur kann angenommen werden, dass die katalytische Aktivität nicht nur von der chemischen Zusammensetzung abhängt, sondern auch von der Kristallstruktur und den morphologischen Einflüssen.

Im sauren Milieu ist jedoch die Aktivität von unedlen Übergangsmetalloxiden gering. Daher werden diese Materialien im neutralen bis basischen Milieu eingesetzt, wobei ihre Leistungsfähigkeit mit höherer OH^- Konzentration steigt.^[71,72] Es besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Elektrolytkonzentration, bei einer Konzentrationen des Elektrolyten bis max. 20%. Mit steigender Elektrolytkonzentration kann die Leitfähigkeit abnehmen, da die gegenseitigen Einflüsse der Teilchen aufeinander sehr groß sind und sich die Ionen gegenseitig in ihrer Beweglichkeit einschränken.

Übergangsmetalloxide vs. Übergangsmetallmischoxide

McCrory *et al.*^[39] verglichen die katalytische Aktivität mehrerer Übergangsmetalloxide in alkalischer Lösung (**Abbildung 18**). Die OER-Aktivität in 1 M NaOH der unterschiedlichen Katalysatorsysteme ist wie folgt angegeben: $\text{IrO}_x > \text{NiFeO}_x > \text{CoFeO}_x > \text{NiCoO}_x > \text{CoO}_x > \text{NiLaO}_x > \text{NiCuO}_x > \text{CoPi} > \text{NiO}_x > \text{NiCeO}_x$. In alkalischer Lösung erreichte jedes Nichtedelmetall-System bei 10 mAcm^{-2} eine Überspannung zwischen 0,33 und 0,43 V. Deshalb gelten Mischoxide als vielversprechende Kandidaten für die OER mit erhöhter Effizienz im Vergleich zu Monometalloxiden.^[73–76]

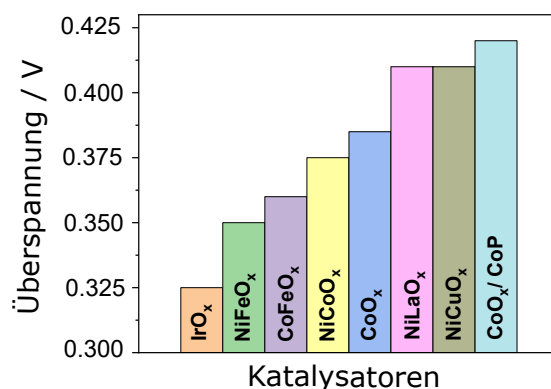


Abbildung 18: Aktivitätsvergleich von OER Katalysatoren in 1 M NaOH bei 10 mAcm^{-2} .^[39]

Die OER-Aktivität des NiO wurde unter Einbau anderer Metalle wie Fe und Co untersucht. Nardi *et al.* stellten NiO-Schichten mittels Atomschichtabscheidung (ALD) her und fügten dann *in situ* Fe durch den Elektrolyten hinzu. Dabei wurde festgestellt, dass die OER-Aktivität im Fe-gesättigten Elektrolyt erheblich erhöht ist.^[77] Verschiedene Metallvorläufer wie Metallhydroxide, Carbonate, Oxalate und anorganische Salze sowie diverse Herstellungstechniken wie z. B. Co-Fällung, Sprühyrolyse, elektrochemische Abscheidung usw. wurden untersucht.^[76] Für NiCoO_x gilt, dass die OER-Aktivität im alkalischen Medium signifikant durch den Ni-Gehalt beeinflusst wird, der die Adsorptionsenergie von mit Sauerstoff angereicherten Oberflächenspezies an aktiven Co^{IV} -Zentren einstellt und mit der für den $\text{Co}^{III} / \text{Co}^{IV}$ -Redox-Übergang benötigten Energie korreliert.^[78] Darüber hinaus können Materialmorphologien, z. B. spezifische Oberfläche und Porosität, die Zugänglichkeit der aktiven Zentren und den Transport von Elektrolytionen verbessern.

Anhand der Forschungsergebnisse aus der Literatur kann angenommen werden, dass die Einführung von Co oder Fe in NiO die elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials verbessert und die Bindungen sowie die elektronischen Strukturen des Materials modifiziert.

Spinelle

Die Spinellstruktur mit der allgemeinen Summenformel AB_2X_4 leitet sich von dem Magnesium/Aluminat-Spinell ($MgAl_2O_4$) ab. In der Struktur symbolisiert X in den meisten Fällen O^{2-} -Anionen, welche eine dichte Kugelpackung bilden und in der typischen Raumgruppe (Fd3m) kristallisieren.^[79] Ihre Ladungen werden durch Kombination der A- und B-Kationen ausgeglichen. Dabei können Kombinationen aus $A^{2+} + 2B^{3+}$, $A^{4+} + 2B^{2+}$ oder $A^{6+} + 2B^{+}$ auftreten, was zu sogenannten (2,3)-, (4,2)-, oder (6,1)-Spinellen führt. Am häufigsten kommt die (2,3)-Form vor, in welcher 1/2 der Oktaeder- und 1/8 der Tetraederlücken gefüllt werden. Weiter unterscheidet man zwischen normalen und inversen Spinellen. Normale Spinelle haben eine Ionenverteilung der Art $A(BB)O_4$ und inverse Spinelle von $B(AB)O_4$. Im Folgenden sind Beispiele für normale und inverse Spinelle aufgelistet.

Normale Spinelle: $MgAl_2O_4$ (2,3); Co_3O_4/Co_3S_4 (2,3); $GeNi_2O_4$ (4,2); WNa_2O_4 (6,1)

Inverse Spinelle: $MgIn_2O_4$ (2,3); $TiMg_2O_4$ (4,2); $NiLi_2F_4$ (2,1)

Entscheidend dafür, ob normale oder inverse Spinelle entstehen, sind z.B.: die relative Größe der A- und B-Ionen und die Ligandenfeldstabilisierungsenergien.

Komplexe Oxide des Spinelltyps haben in den letzten Jahren aufgrund ihrer bevorzugten strukturellen Eigenschaften sowie hoher Leitfähigkeit und hoher Stabilität großes Forschungsinteresse als OER-Katalysator erlangt. Verschiedene Spinelle auf Basis von MCo_2O_4 ($M = Zn, Ni, Cu, Mn$ usw.) wurden bereits im Jahre 2011 durch Cheng et al.^[80] in der Wasseroxidation eingesetzt. Aufgrund der variablen Valenzzustände Co^{3+}/Co^{2+} und Ni^{3+}/Ni^{2+} sowie der strukturellen Flexibilität von $NiCo_2O_4$ kann eine Feinabstimmung von katalytischen Eigenschaften erfolgen.

Nickel befindet sich auf den oktaedrischen Plätzen und Kobalt besetzt die oktaedrischen und tetraedrischen Plätze. Die physikochemischen Eigenschaften von Spinellen sind abhängig von der Zusammensetzung, den Strukturparametern sowie der Verteilung und dem Oxidationszustand der Kationen. Bis heute wurde eine Vielfalt von Synthesemethoden entwickelt, um nanostrukturierte Spinelloxide mit großer spezifischer Oberfläche und kleinen Kristallitgrößen zu synthetisieren, wodurch die elektrokatalytischen Eigenschaften dieser Materialien verbessert werden können.^[52,75,81–88]

MnCo₂O₄-Systeme wurden von mehreren Forschern mithilfe einer Elektrospinn-technik^[89] oxidativer thermischer Spaltung^[90] und hydrothormaler Synthese hergestellt.^[91] Die OER-Aktivität von Mn_{3-x}Co_xO₄-Systemen mit unterschiedlichen Mn/Co-Verhältnissen ($0 > x < 1$) wurde von Hirai *et al.*^[92] untersucht. Mn_{2,4}Co_{0,6}O₄ und Mn_{2,1}Co_{0,9}O₄ zeigten ein OP von 0,51 V und 0,49 V bei 3 mAcm⁻². Für Mn_{2,1}Co_{0,9}O₄ konnte eine Stabilität von über 100 Zyklen erreicht werden. Gleich *et al.*^[93] untersuchte die Auswirkungen der Atmosphäre (Stickstoff, Luft, Sauerstoff) auf die Kristallstruktur während einer thermischen Wärmebehandlung von Mangan-Kobaltoxid-Nanopartikeln nach der Synthese. Die Partikelgröße und Homogenität der Nanopartikel nahm mit dem Sauerstoffgehalt zu, während eine Veränderung der Kristallstruktur von Steinsalz zu reinem Spinell damit einher ging. Die Mangan-Kobaltoxid-Nanopartikel zeigten eine elektrokatalytische Überspannung von 370 mV bei einer Stromdichte von 1 mAcm⁻² hinsichtlich der Sauerstoffentwicklung im alkalischen Medium.

Vielversprechende Fortschritte bei den OER-Aktivitäten erzielten Menezes *et al.*^[94] durch die Verwendung mesoporöser kubischer MnCo₂O₄ und tetragonaler CoMn₂O₄, die durch thermischen Abbau von Carbonatvorläufern bei 400 °C in synthetischer Luft (20% O₂, 80% N₂) erhalten wurden. Die mesoporösen Mikrokugeln weisen einen Durchmesser von 2-4 μm auf und verfügen über eine spezifische Oberfläche von 11-37 m²g⁻¹. Es wurden Überspannungen von 0,51 V für MnCo₂O₄ und 0,60 V für CoMn₂O₄ bei 10 mAcm⁻² erzielt.

Kürzlich konnten Menezes et al.^[95] die Katalysatoraktivität und -stabilität durch die Herstellung von Mangan substituierten Spinellkobaltoxid ($Mn_{0.3}Co_{2.7}O_4$) signifikant verbessern. Durch den Einsatz von spektroskopischen und mikroskopischen Methoden konnte der Einfluss der Substitution von Mangan selektiv an dem *Oh* (Co^{3+})-Gittern und das Auftreten signifikanter oberflächenstruktureller Veränderungen während der Katalyse untersucht werden. Durch die Substitution von Mangan konnte die Gesamtoberfläche um ein Vierfaches vergrößert werden, wodurch aktivere Spezies an den oberflächennahen Stellen für die Katalyse erzeugt werden konnten. Während der Wasseroxidation wurde eine selektive Auflösung von Mangan in den *Oh*-Stellen des oberflächennahen Spinelloxidgitters beobachtet, wodurch ein Defekt in Form einer Vakanz in der Spinellkobaltoxidstruktur erzeugt wurde, was zur Ausbildung einer kobaltreichen Oxohydroxid-Hydroxid-Hülle auf dem Spinellkern führte. Unter Verwendung von 1 M KOH-Lösung wurde eine Überspannung von 0,32 V bei 10 mA cm^{-2} erhalten. Zur Herstellung hochaktiver OER-Elektrokatalysatoren ist jedoch noch ein rationaler Entwurf einfacher und wirksamer Strategien erforderlich.^[95]

3.1.3 Poröse 3D-Nanostrukturen

Poröse Materialien mit großer Oberfläche sind in vielen wissenschaftlichen und industriellen Bereichen von großem Interesse. Templatierungsverfahren werden für die gezielte Einstellung struktureller und textueller Parameter in Materialien herangezogen. Mikro- und mesoporöse Systeme bieten eine ausreichend große Oberfläche für katalytische Prozesse. Ein entscheidender Nachteil für mikroporöse Materialien ist das Auftreten von Transportlimitierungsprozessen während der Katalyse. Daher ist es wichtig, größere Porendurchmesser zu erzielen, um eine ausreichende Produktdiffusion zu gewährleisten. Möglichkeiten zur Optimierung der spezifischen Oberfläche von kristallinen Katalysatoren bietet das Nanocasting, auch harte Templatierung genannt.^[96–98] Kristalline Systeme neigen häufig dazu, kleine spezifische Oberflächen aufzuweisen und sind zudem unporös. Das Templatverfahren dient dazu, eine höhere Zugänglichkeit der Atome an der Oberfläche zu schaffen und gleichzeitig Porosität im Material zu induzieren. Zudem wird es genutzt, um Materialien unter Steuerung ihrer Struktur- und Textureigenschaften zu synthetisieren.

Nanocasting kann anhand schematischer Darstellung am Beispiel des SBA-15 **Abbildung 19** verdeutlicht werden. Die Synthese von mesoporösen Silikatemplaten (SBA-15, KIT-6) mit hoher Porenordnung erfolgt durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren (siehe **Abbildung 19 a**). Die Selbstorganisation von Polymertemplaten kann durch Überschreiten der kritischen Mizellbildungskonzentration ausgelöst werden. Durch die Zugabe eines Silika-Präkursors zum Synthesegemisch kommt es zur Ausbildung eines amorphen Silikagerüsts um die Mizellen herum. Nach der Bildung einer „Mesophase“ werden die Mizellen durch eine thermische Behandlung und Waschen entfernt und der Vorläufer in ein poröses Silikatemplat umgewandelt. Die zuvor eingeschlossenen Mizellen stellen ein zugängliches Porensystem bereit, das zu einem porösen Silikatemplat mit großer Oberfläche führt. Die Eigenschaften des Porensystems, wie Porendurchmesser und Porenordnung, können durch geeignete Wahl und Konzentration des Blockcopolymer leicht eingestellt werden.

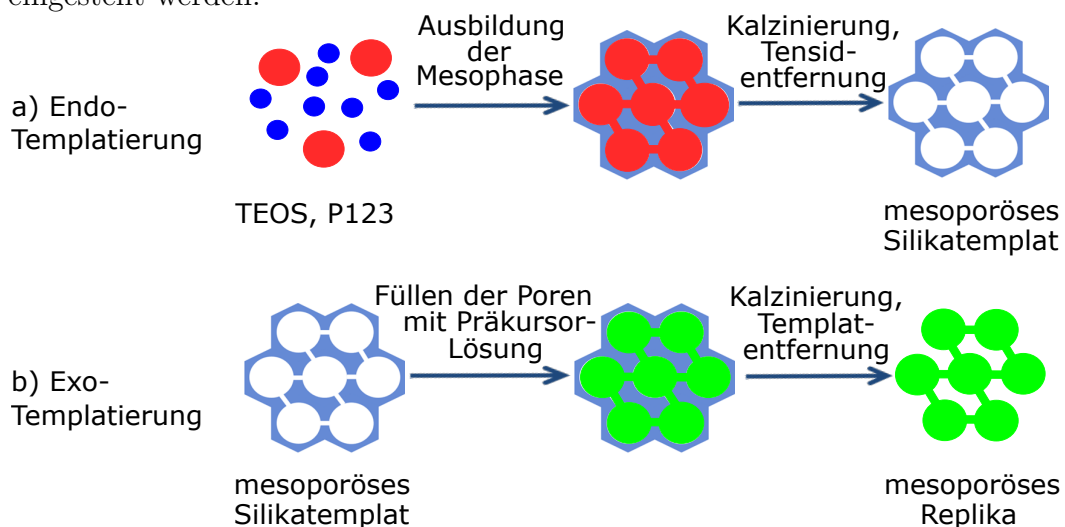


Abbildung 19: Beispielhafte Darstellung von (a) Endo-Templatierung und (b) Exo-Templatierung. Die Endo-Templatierung erfolgt durch die Bildung einer Mesophase mittels Selbstorganisation der Blockcopolymeren und dem Präkursor (TEOS) sowie der Synthese eines mesoporösen Silikatemplates (blau). Die Exo-Templatierung ist durch die Verwendung eines mesoporösen Silikatemplates (blau), die Bildung eines Kompositmaterials und der Synthese eines mesoporösen Replikamaterials (grün) gekennzeichnet.^[97,98]

Die Synthese von mesoporösen CMK-1, CMK-3-artigen Replika-Strukturen erfolgt durch Infiltrierung der Metallpräkursorlösung in das zuvor hergestellte mesoporöse Silikatemplat (**Abbildung 19 b**).

Durch die nachfolgende thermische Behandlung sowie das Herauslösen des Silikatemplates kann eine Hohlkörper-Struktur erzielt werden. Bei der Endotemplatierung wird ein Polymertemplat in ein entstehendes festes Material eingeführt, während bei der Exotemplatierung eine Vorläuferlösung in ein festes Templat infiltriert wird. Unabhängig vom Ansatz können durch beide Wege poröse Materialien erzielt werden.^[97,98] Verschiedene Metalloxide (Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , NiMn_2O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , NiO) wurden mit verschiedenen Silikamaterialien (SBA-15, KIT-6) strukturiert und in der OER eingesetzt.^[78,91,98–109] Durch die Templatierung mit KIT-6 und SBA-15 wurden Hohlstrukturen und poröse Materialien mit erhöhter spezifischer Oberfläche erhalten, welche Vorteile in der Elektrokatalyse zeigten. Co_3O_4 -Mikroröhren-Arrays wurden von Zhu *et al.* durch ein skalierbares elektrochemisches Selbsttemplationsverfahren hergestellt, das eine höhere OER-Aktivität zeigte.^[110] Wang *et al.*^[85] synthetisierten mit der harten Templatierungsmethode HU- NiCo_2O_4 und erzielten eine Tafel-Steigung von $33,8 \text{ mVdec}^{-1}$. Es wird angenommen, dass auch hier die Hohlräume und Poren in der Schale zur schnellen und effektiven Sauerstoffdiffusion und Elektrolytinfiltration des Katalysators führen und somit die elektrokatalytische Aktivität und Stabilität im alkalischen Medium erhöht werden kann. Durch die Verwendung von Templaten mit geeigneten Porenformen und -durchmesser können Stofftransportprobleme vermieden werden. Zhu *et al.*^[75,111] stellten NiCo_2O_4 -Hohlnanoschwämme sowie poröse NiCo_2O_4 -Nanoblätter her, die auf Nickelschaum geträgert waren und bei 10 mAcm^{-2} eine Überspannung vom 362 bzw. 379 mV erreichten. Habrioux *et al.*^[112] berichten über eine Oberflächenumstrukturierung nach dem ersten elektrochemischen Zyklus von mesoporösen $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ -Replika-Materialien, welche mittels KIT-6 hergestellt wurden. Darüber hinaus wurde vermutet, dass die OER-Aktivität im alkalischen Medium vom Ni-Gehalt abhängt, da die Adsorptionsenergie von sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies Co^{IV} mit der Energie korreliert, welche benötigt wird, um den Redoxübergang $\text{Co}^{III} / \text{Co}^{IV}$ zu ermöglichen. Darüberhinaus wird angenommen, dass diese Aktivitätssteigerung höchstwahrscheinlich auf die Bildung einer schichtartigen Nickel / Kobalt-Oxyhydroxid Oberfläche zurückzuführen ist, welche die Adsorptionsenergie von sauerstoffhaltigen Spezies stark verändert.

3.1.4 Kohlenstoffhaltige Materialien

Kohlenstoffbasierte Materialien wie z.B. mesoporöse Kohlenstoffe (CMK), Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), Graphen und Nanokohlenwasserstoffe weisen aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche eine erhöhte elektrochemische Leitfähigkeit von $1000 \mu S m^{-1}$ im Vergleich zu Übergangsmetalloxiden mit $1000 \mu S m^{-1}$ auf (**Abbildung 20**).^[113–116] Frühere Studien haben gezeigt, dass Kohlenstoffmaterialien, die mit nichtmetallischen Elementen wie z. B. Bor, Fluor, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel modifiziert werden, zunehmend an Bedeutung für Anwendungen (ORR, OER) in der Elektrokatalyse gewinnen.^[117–120] Die katalytische Leistung der Katalysatoren kann durch Dotierung mit Heteroatomen und durch die Einstellung der geometrischen und elektronischen Strukturen weiter verbessert werden.^[113–116] Es wird angenommen, dass sich die aktiven Zentren für N-haltige Spezies an Kohlenstoffatomen in der Nähe von Dotierungselementen befinden. Dies hilft, die Aktivierungsenergie für die OER durch Adsorption von OH^- zu verringern, wodurch der Ladungstransfer verbessert werden und die Rekombination der OER-Zwischenprodukte (O^{2-} , O_2^{2-}) zum Sauerstoffgas beschleunigt werden kann.

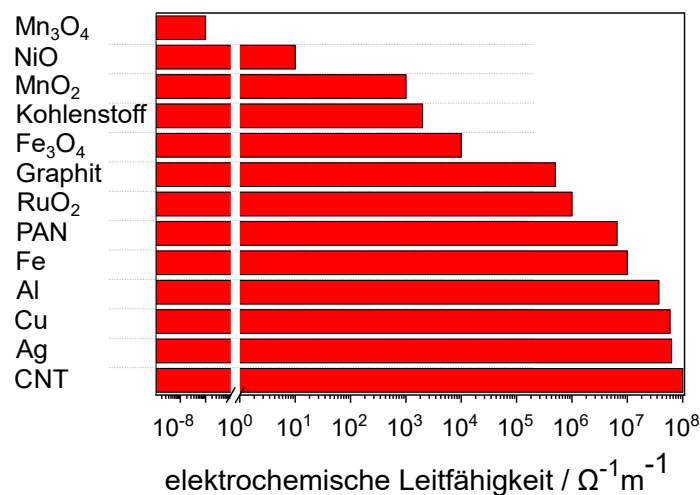


Abbildung 20: Elektrochemische Leitfähigkeit von verschiedenen Materialien in $\Omega^{-1}m^{-1}$.

Zhao *et al.* stellten Stickstoff-dotierten Kohlenstoff her, welcher ein Überpotenzial von 380 mV bei 10 mA cm^{-2} in 0,1 M KOH mit einer Massenbeladung von $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ aufwies.^[121] Es wird vermutet, dass die OER-Aktivität hauptsächlich von der Anzahl

der Pyridin-Zentren und der quaternären-N-Zentren abhängig ist. Die erhöhte katalytische Aktivität korreliert mit der Anzahl unterschiedlicher Dotier-Heteroatome, welche synergistische Effekte aufweisen können. Es wurde bestätigt, dass die OER-Aktivität durch gezielte Änderung der Dotierungstypen, Stellen, Niveaus und des Abstands zwischen den Dotierungen angepasst werden kann.^[121] Zum Beispiel synthetisierten Li *et al.* N / P-co-dotiertes Graphen / Kohlenstoff-Nanoblätter durch Pyrolyse von Graphenoxid, Polyanilin und Phytinsäure.^[122] Dieser Katalysator erzielte eine geringere Überspannung von 340 mV bei 10 mAcm^{-2} im Vergleich zu N-dotiertem Graphen. Das deutet darauf hin, dass die Dotierung mit mehreren verschiedenen Heteroatomspezies eine höhere OER-Aktivität zeigt. Metall- und Stickstoff-co-dotierte Kohlenstoffmaterialien (Me-N-C) weisen ebenfalls eine bemerkenswerte OER-Aktivität auf. Zhao *et al.* synthetisierten Fe-N-C und Co-N-C mit einer geringen Überspannung von 360 mV und 380 mV bei einer Stromdichte von 10 mAcm^{-2} . Die Aktivität der Me-N-C ist vergleichbar mit der Aktivität von IrO_2/C ($\eta = 370 \text{ mV}$ bei 10 mAcm^{-2}).^[123] Eine mögliche Erklärung für die geringe Überspannung könnte der Synergieeffekt zwischen Metall und Stickstoff sein. Bis jetzt ist noch unklar, ob das Übergangsmetall direkt an der Reaktion teilnimmt und die Kinetik verbessert. Antoni *et al.*^[113] synthetisierten dünne Schichten von Manganoxid auf stickstofffunktionalisierte Kohlenstoff Nanoröhren (NCNTs) und erzielten eine Überspannung von 470 mV bei 10 mAcm^{-2} . Eine Tafelsteigung von 75 mVdec^{-1} bestätigt die Vermutung, dass MnO_2 elektrochemisch zu $\gamma\text{-MnOOH}$ reduziert wurde. Unter den besten Mn-Katalysatoren befinden sich N-dotierte Manganoxide auf Kohlenstoffbasis. Masa *et al.* berichteten über Mn_xO_y -Partikel auf N-dotiertem Kohlenstoff mit einem OER-Potential von 1,68 V bei 10 mAcm^{-2} .^[120] Wang *et al.* verwendeten Cobalt-Phthalocyanin (Co-Pc) als Cobalt- und Stickstoffquelle für die Herstellung von Co dotierten N-CNT.^[123] Die Überspannung betrug 197 mV in 0,1 M KOH bei 10 mAcm^{-2} , welche bisher die niedrigste für diese Katalysatortypen ist.

3.1.5 Katalysatorstabilität

Die Stabilität spielt eine essentielle Rolle für die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren. Aufgrund der oxidativen und korrosiven Bedingungen kann der OER-Katalysator massiver Degradation unterliegen. Im sauren Medium weisen Oxide des Rutil-Types (AO_2) typischerweise die beste Langzeitstabilität auf, während in alkalischer Lösung Perowskite (ABO_3) und Spinell-Oxide (ABO_4) Verwendung finden.^[71,124] Die Schwierigkeit in der Elektrokatalyse ist es, geeignete Stabilitätsdeskriptoren zu finden, die zum Verständnis zwischen Struktur und Stabilität beitragen. In der Literatur wird die Stabilität von Metalloxidkatalysatoren im Allgemeinen durch potentiodynamische Messungen (chronoamperometrische oder chronopotentiometrische Experimente) untersucht. Im Standardwerk von McCrory *et al.*^[39] wurde ein Protokoll basierend auf Elektrolyse bei 10 mAcm^{-2} für 2 Stunden angewendet, um die Stabilität von OER-Katalysatoren in alkalischen Lösungen zu bewerten. Die meisten Oxide waren unter diesen Bedingungen stabil, nur CoFeO_x und IrO_x waren sehr instabil. Die Überspannung eines IrO_x -Filmes stieg von 0,32 auf 1,05 V. Während der OER kann es zur Auflösung der katalytischen Schicht kommen. Am Beispiel von Oxiden des Rutil-Types AO_2 (MnO_2 , RuO_2 , IrO_2 und TiO_2) konnte gezeigt werden, dass ein Übergang vom niedrigeren Oxid (AO_2) zu einem höheren Oxidationszustand (AO_4) möglich ist.^[125] Nach diesem Übergang wird das AO_4 durch die Aufnahme von Elektronen aus den sauerstoffhaltigen Spezies wieder zum Ausgangszustand (AO_2) reduziert. Daraus lässt sich schließen, dass die Aktivität des AO_2 -Katalysators im sauren als auch im alkalischen Medium vom Potenzial der AO_4 Bildung abhängt und die Stabilität des Katalysators beeinflusst.^[126,127] Zudem konnte gezeigt werden, dass die höher oxidierte Spezies verstärkt wasserlöslich ist.

4 Design von mesoporös-templatierten Mn-Phthalocyanin-basierten OER-Materialien

Teile dieses Kapitels wurden in „C. Broicher, J. Artz, S. Palkovits, H. Antoni, M. Drögeler, D. M. Morales, C. Stampfer and R. Palkovits, Mesoporous manganese phthalocyanine-based materials for electrochemical water oxidation via tailored templating, Catal. Sci. Technol., 2018, 8, 1517” publiziert.

Aus dem Stand der Forschung in Abschnitt 3.1.4 geht hervor, dass sich die mesoporösen kohlenstoffbasierten Materialien als vielversprechend für weiterführende Katalysatoroptimierungen erweisen. Es wurde gezeigt, dass Metall-Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoröhrchen (M-N-CNT) eine hohe OER-Aktivität aufweisen aufgrund des Synergieeffektes von Stickstoff mit dem Metalloxid. Aus diesem Grund liegt der Fokus dieses Kapitels auf der gezielten Herstellung maßgeschneiderter mesoporöser CMK-3-Materialien auf der Basis von Mangan Phthalocyanin (MnPc), welches als Mangan- und Stickstoffquelle dient. Zudem zeichnet sich MnPc durch seine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen aus. Die spezifische Oberfläche des MnPc soll anhand der harten Templatingmethode mit Hilfe geordneter mesoporöser Silikatemplate z.B. SBA-15 erhöht werden. Ein besonderes Augenmerk wird auf die geordnete Strukturierung gelegt, wobei verschiedene Imprägnierungsmethoden durchgeführt werden. Dabei soll untersucht werden, ob durch Nanostrukturierung die Anzahl der katalytisch aktiven elektrochemisch zugänglichen Zentren erhöht werden und dadurch die Aktivität verbessert werden kann. Zusätzlich soll erforscht werden, ob die höhere Leitfähigkeit der MnPc basierten Materialien im Vergleich zu Manganoxiden einen positiven Einfluss auf die OER-Aktivität aufweist. Letztendlich wird darauf eingegangen, ob anhand gezielter Strukturierung von a) metallfreien leitfähigen Kohlenstoffspezies, b) von Metalloxiden oder c) durch die Kombination von Metalloxiden auf nanostrukturiertem Kohlenstoff, die kinetische Limitierung der Anode verringert werden kann.

4.1 Charakterisierung

Es wurden mesoporöse Kohlenstoffe auf Basis von Mangan-Phthalocyanin (MnPc) aus SBA-15 repliziert und verschiedene Imprägnierungstechniken wie Nassimprägnierung (WI), Trockenimprägnierung (IWI) und Mörsern (GR) verwendet, um strukturierte CMK-3-MnPc-Replika herzustellen (**Abbildung 21**). Die CMK-3-MnPc-Materialien wurden analog zur von Lee *et al.*^[128] beschriebenen Synthese hergestellt. Wie im Stand der Forschung in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, wurde das Silikatemplat mit MnPc imprägniert und bei 1000 °C, 1 h unter Stickstoffatmosphäre karbonisiert. Die hohen Kalzinierungstemperaturen dienen einer Erhöhung des Graphitisierungsgrades der Materialien. Die Entfernung des porenformenden Hard-Templats erfolgte durch nachfolgendes Ätzen in wässriger 5M KOH-Lösung. Als Vergleich wurde zusätzlich eine templatfreie Synthesemethode durchgeführt, um den Einfluss der Strukturierung zu untersuchen.

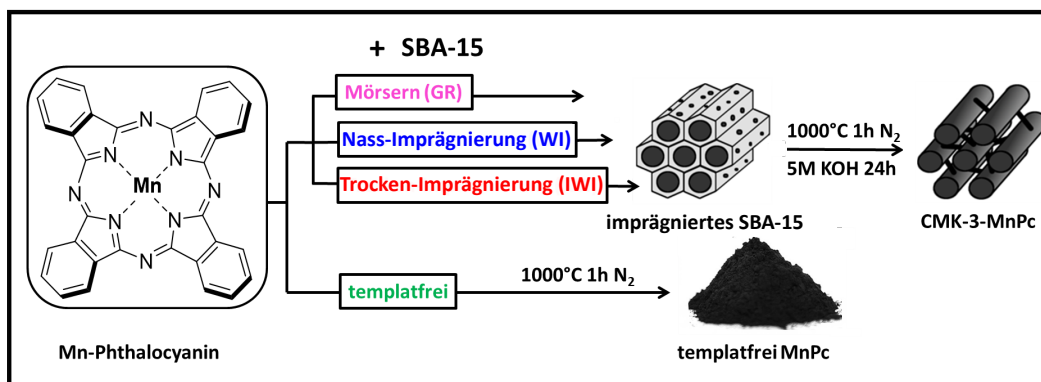


Abbildung 21: Synthese von CMK-3 Replika durch die Verwendung von SBA-15 als mesoporösem Silikatemplat. Herstellung von CMK-3-MnPc durch direkte Infiltration des Metalpräkursors (MnPc) in die Poren des SBA-15 Templates. Karbonisierung unter Stickstoffatmosphäre bei 1000 °C für 1 h. Templatablösung mit Hilfe von 5 M Kaliumhydroxid Lösung.^[129]

Anhand von thermogravimetrischen Messungen (TGA) konnte in einem Vorversuch der Massenverlust während der Karbonisierung unter Stickstoffatmosphäre von MnPc imprägnierten SBA-15 Proben (z. B. SBA-15 + MnPc (WI)) bestimmt werden. Die TGA-Messungen zeigen für alle MnPc-Materialien einen Massenverlust von 40% bei Temperaturen von über 350°C (**Abbildung A1**, siehe Anhang). Bei höheren Temperaturen bis 1000°C zeigte sich keine weitere signifikante Zersetzungsstufe, was auf eine hohe thermi-

sche Stabilität der hergestellten Materialien unter Stickstoffatmosphäre hindeutet. Alle Materialien wurden mit Hilfe weiterer physikochemischer Analysemethoden charakterisiert. Mittels Elementaranalyse konnte für die templatfreie Synthese ein Mangananteil von 9 *gew.%* ermittelt werden. Im Vergleich dazu zeigten alle strukturierten Materialien vergleichbare Mangananteile zwischen 7,1 und 7,8 *gew.%*. Dieses Ergebnis zeigt, dass durch die Strukturierung eine vollständige Zersetzung unterdrückt wird. Der Verlauf von N₂-Physisorption Isothermen zeigt für alle Materialien in CMK-3 Struktur eine Typ4 Isotherme. Die Analyse der Daten Mittels des BET-Modells belegt eine spezifische Oberflächen (S_{BET}) zwischen 582 und 1480 m²g⁻¹. Die templatfrei hergestellte Kohle hingegen besitzt nur eine sehr geringe S_{BET} von 43 m²g⁻¹. Es wird daher deutlich, dass die Verwendung einer Replikatechnik essentiell ist, um strukturierte Materialien mit hoher spez. Oberfläche herzustellen (**Abbildung 22**).

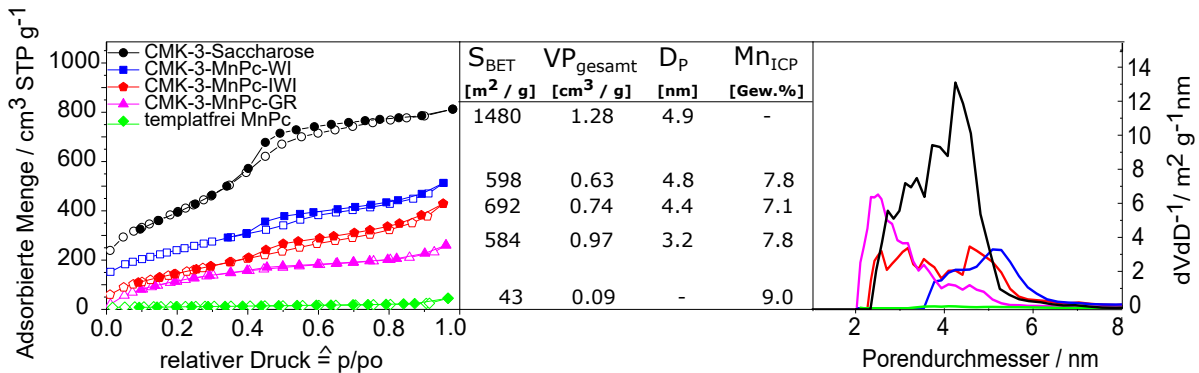


Abbildung 22: Links: Vergleich der N₂-Physisorptionsisothermen: spezifische Oberfläche (S_{BET}), Porenvolumen (V_P) und Mn-Gehalt (Mn_{ICP}) bestimmt durch ICP-OES. Rechts: Vergleich der Porendurchmesser von CMK-3-Saccharose (schwarz), CMK-3-MnPc-WI (blau), CMK-3-MnPc-IWI (rot), CMK-3-MnPc-GR (magenta) und templatfreiem MnPc (grün).

Durch die verschiedenen Imprägnierungsverfahren können mikro- und mesoporöse Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen von über 580 m²g⁻¹ und Porenvolumina von 0,6- 1,0 cm³g⁻¹ hergestellt werden. Eine DFT-Analyse der Daten der Stickstoffphysisorption zeigte für alle Materialien einen mittleren Porendurchmesser von 3,2- 4,9 nm. Trotz der thermischen Behandlung bei 1000°C und der verschiedenen Methoden der Imprägnierung sind die strukturellen Unterschiede sehr gering. Im Vergleich zu einem CMK-3-Referenzmaterial, welches durch Nass-Imprägnierung mit Saccharose als Kohlenstoffquelle

erhalten wurde, führt MnPc als Vorläufer sowohl zu geringeren spezifischen Oberflächen als auch zu geringeren Porenvolumina. Der Grund hierfür liegt im Entweichen von CO₂-Gas bei der thermischen Umwandlung von Saccharose.

Die Diffraktogramme der CMK-3-MnPc-Materialien zeigen breite Reflexe bei 2θ von 25° und 45°, entsprechend (002) und (110) der planar gestapelten Graphenschichten, zusammen mit Reflexen bei 2θ von 13°, 28°, 35° und 60° für Manganoxid (**Abbildung A2**, siehe Anhang).^[130–135] Darüber hinaus ist zu erkennen, dass sich einige Reflexe mit schwachen Reflexen von Mangancarbid bei 2θ von 28°, 41°, 48° und 68° überlappen.^[136] Kleinwinkelreflexe, die der Fernordnung der CMK-3-Struktur entsprechen, waren weniger ausgeprägt.^[137]

Raman-Spektroskopie wurde durchgeführt, um den Graphitisierungsgrad der CMK-3 Materialien zu untersuchen (**Abbildung 23**). Die Spektren aller Kohlenstoffmaterialien zeigen zwei unterschiedliche Banden. Die G-Bande bei 1590 cm⁻¹ ist charakteristisch für die Schwingung von sp²-Kohlenstoffatomen in der Ebene, während die D-Bande bei 1340 cm⁻¹ auf Kohlenstoffdefekte zurückgeführt werden kann. Für das Intensitätsverhältnis von D-zu-G-Band gilt folgender Zusammenhang: Je kleiner das Verhältnis aus ID/IG, desto höher der sp³-Bindungsanteil in der Kohlenstoffschicht. Alle Proben zeigen ein Intensitätsverhältnis der D- und G-Banden (ID / IG) im Bereich von 0,96 - 1,02 welches charakteristisch für die dreidimensionale CMK-3-Struktur ist.^[138] Der Graphitierungsgrad nimmt in der Reihenfolge CMK-3-MnPc-WI > templatfrei > GR > IWI ab. Die Form und Intensität der

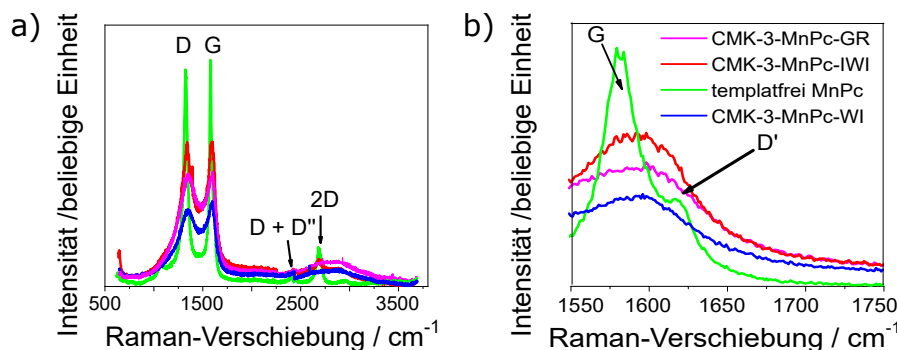


Abbildung 23: (a) Raman-Analyse und (b) Zoom in die G-Bande von CMK-3-MnPc-WI (blau), CMK-3-MnPc-IWI (rot), CMK-3-MnPc-GR (magenta), templatfreiem MnPc (grün).

G- und D-Banden sind charakteristisch für Materialien, die Graphenoxid enthalten.^[139,140] Alle Materialien weisen einen geringeren Anteil an amorphen Strukturen sowie graphitische Strukturen auf, die durch eine D + D'-Bande sowie eine 2D-Bande bestätigt werden. Die Intensität des 2D-Peaks, welche im Vergleich zum G-Peak viel geringer ist, weist auf graphitische Strukturen in den Materialien hin.

XPS-Studien von kohlenstoffhaltigen Materialien wurden durchgeführt, um die Oberflächenspezies und ihre Oxidationsstufen zu bestimmen. Das Übersichtsspektrum aller Materialien zeigt Signale, die typischerweise an der Oberfläche befindlichen Elementen wie Mn, O, C und N zugeordnet werden (**Abbildung 24** (a)). Die C 1s-Spektren von CMK-3-MnPc in **Abbildung 24** (b) weisen fünf Spezies auf: Carbid, C-C, C-O, C=O und O-C=O. Die graphitischen Anteile in den Proben führen zu einer asymmetrischen Peakform der C-C-Bindungsspezies bei einer Bindungsenergie von 284,5 eV, begleitet von dem strukturbezogenen pi*-Übergang bei 290 eV. Nur für Proben, die durch IWI und WI hergestellt wurden, tritt ein Carbid-Peak bei 282,8 eV auf. Das Tailing (starke Verbreiterung im absteigenden Teil) weist bei allen Messungen auf das Vorhandensein von Graphenoxid hin.^[141-143] **Abbildung 24** (c) zeigt die Mn 2p-Spektren der Materialien. Mn 2p^{3/2} und Mn 2p^{1/2} bei 641,5 und 653,3 eV werden mit einer Spinenergietrennung von 11,8 eV beobachtet. Alle CMK-3-MnPc Materialien zeigen ein kleines Satellitenmerkmal bei 647,0 eV^[144], welches bei CMK-3-MnPc-IWI am deutlichsten ausgeprägt ist. Das Satellitenmerkmal deutet auf inkorporierte Mn²⁺-Spezies hin. Demzufolge besteht das templatfreie Material aus Mn³⁺ / Mn⁴⁺ Spezies.^[144] In manchen Fällen ist die Unterscheidung der verschiedenen OZ (Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺) mit Hilfe des Mn 2p-Bereiches nicht eindeutig möglich, da das Satellitenmerkmal schwach ausgeprägt ist und die Mn³⁺, Mn⁴⁺ Spezies identische Peaks aufweisen. Jedoch können die Mn-OZ mithilfe der Mn 3s-Peakbereiche bestimmt werden, welche eine Multiplettaufspaltung zeigen (**Abbildung 24** (d)). Für alle synthetisierten Materialien gibt es einen Bindungsenergieabstand ΔE zwischen 5,77 und 6,20 eV im Vergleich zu den Literaturwerten von ΔE MnO (Mn²⁺) = 6,1 eV und ΔE Mn₂O₃ (Mn³⁺) = 5,3 eV.^[144] Für CMK-3-MnPc-WI und CMK-3-MnPc-IWI ist die Oxidationsstufe Mn²⁺ ($\Delta E = 6,15$ eV bzw. $\Delta E = 6,20$ eV).^[144,145]

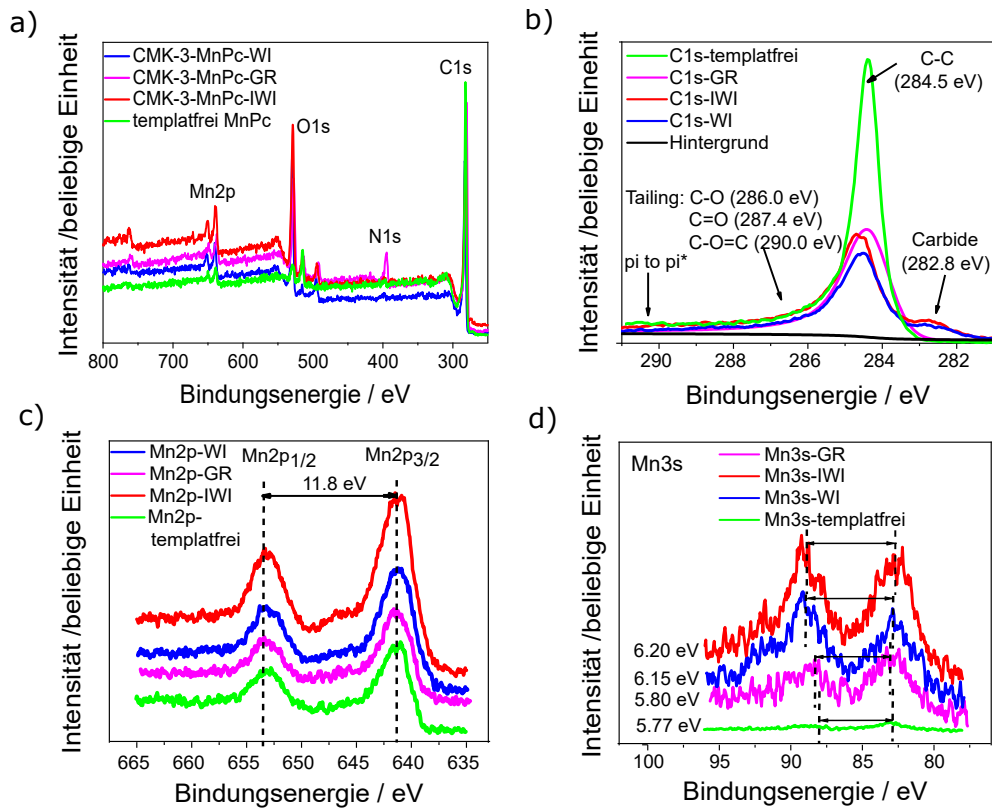


Abbildung 24: (a) XPS-Übersichtsspektrum, (b) C 1s-Spektren, (c) Mn 2p-Spektren und (d) Mn 3s-Spektren von templatfreiem MnPc (grün) und allen CMK-3-MnPc-Replikaten, die nach verschiedenen Imprägnierungsmethoden hergestellt wurden: Nass-Imprägnierung (blau), Mörsern (magenta), Trocken-Imprägnierung (rot) und templatfreier Ansatz (grün). Die XPS-Spektren wurden auf C 1s referenziert bei einer Bindungsenergie vom 284,5 eV.

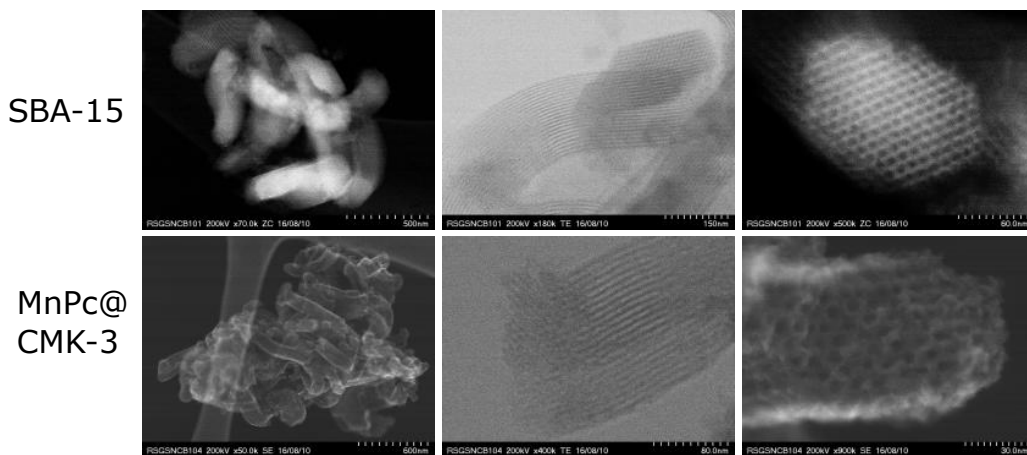


Abbildung 25: Direkter Vergleich der STEM-Aufnahmen von SBA-15 und MnPc@CMK-3. Angaben in at%.

In den Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)-Aufnahmen lassen sich die hexagonal angeordneten, nanoskaligen, stäbchenförmigen Morphologie erkennen, welche aus der inversen Abformung des SBA-15-Porensystems resultieren (**Abbildung 25**).

STEM wurde durchgeführt, um die Struktur der kohlenstoffhaltigen Materialien zu beobachten (**Abbildung 26**). Alle templatierten Materialien zeigten eine teilweise geordnete

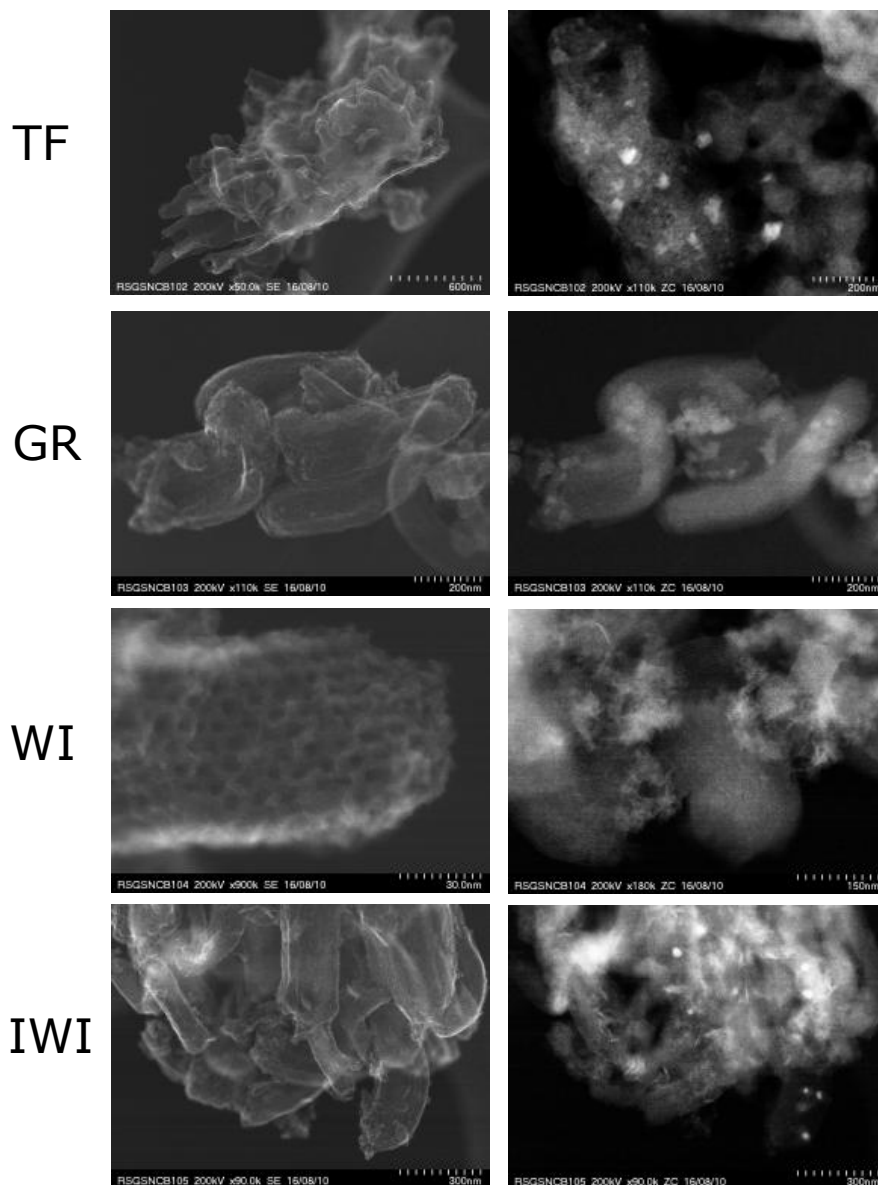


Abbildung 26: STEM-Aufnahmen des templatfreien (TF) MnPc, sowie der strukturierten CMK-3-MnPc-Materialien, welche anhand von verschiedenen Imprägnierungsmethoden (GR, WI und IWI) hergestellt wurden.

mesoporöse Struktur des CMK-3-MnPc. Auffällig ist, dass bei der templatfreien Synthese verhältnismäßig große MnO_x-NP gebildet werden, welche bei den templatierten Materialien nicht vorhanden sind. Die Imprägnierungsmethoden (WI, IWI, GR) weisen unterschiedliche Morphologien sowie Strukturen des Manganoxides auf. Für CMK-3-MnPc-GR und CMK-3-MnPc-IWI können Nanopartikel zusammen mit fein dispergierten Spezies beobachtet werden, die eine Inhomogenität dieser Materialien nahelegt. Im Gegensatz dazu zeigt CMK-3-MnPc-WI ausschließlich hochdisperses Manganoxid.

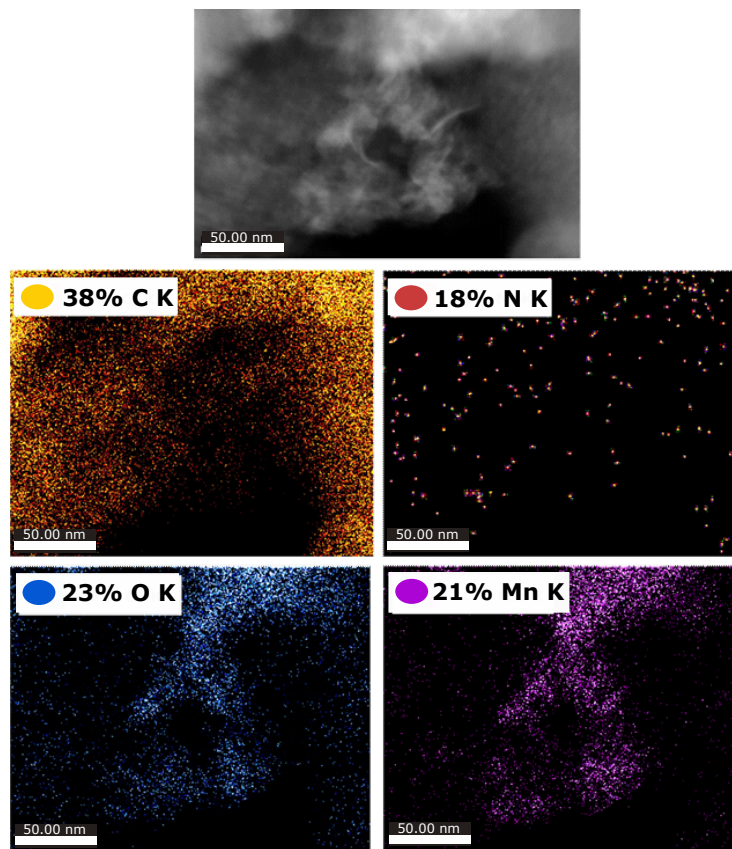


Abbildung 27: STEM-EDX-Analyse von Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Mangan von CMK-3-MnPc-WI.

STEM-EDX Aufnahmen (**Abbildung 27**) wurden durchgeführt, um einen Überblick über die Manganoxidverteilung zu erhalten. Das STEM-EDX von CMK-3-MnPc-WI bestätigte, dass die Verteilung der Mn-Spezies größtenteils homogen ist, hauptsächlich in Form von Manganoxid auf dem N-dotierten mesoporösen Kohlenstoffträger, was mit den erhaltenen Oxidationsstufen der XPS-Spektroskopie-Messungen (**Abbildung 24**) übereinstimmt.

4.2 Aktivitätsmessungen

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss von strukturierten und unstrukturierten sowie metallhaltigen und metallfreien Katalysatorsystemen auf die OER diskutiert. Anhand von voltametrischen Messungen wurde die elektrochemische Aktivität bzw. Stabilität von kohlenstoffhaltigen Materialien untersucht. Die Experimente wurden mit einer Scan-geschwindigkeit von 10 mVs^{-1} und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 U min^{-1} in 1 MKOH durchgeführt. Die Materialien zeigten unterschiedliche Aktivitäten in Bezug auf Überspannung und Stromdichte (**Abbildung 28**). CMK-3-MnPc-WI erreichte im CV-Experiment die höchste Stromdichte von etwa 40 mAcm^{-2} bei einem Potential von $1,8 \text{ V}$, wohingegen CMK-3-MnPc-GR und CMK-3-MnPc-IWI nur 30 mAcm^{-2} erreichten, während das templatfreie MnPc deutlich unter 30 mAcm^{-2} liegt.

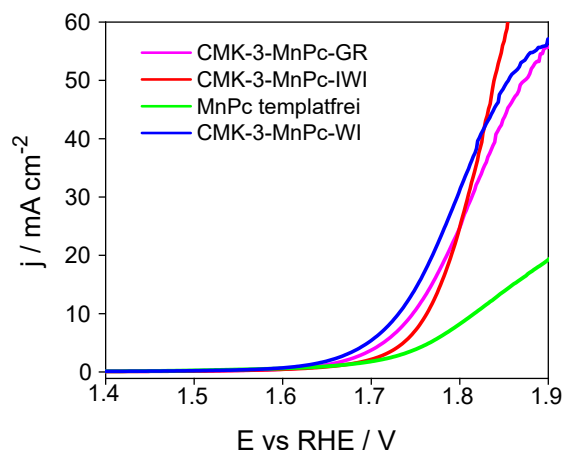


Abbildung 28: Vergleich der elektrokatalytischen Aktivitäten von templatfreiem MnPc (grün) und allen CMK-3-MnPc-Replikaten, die über verschiedene Imprägnierungsmethoden synthetisiert wurden: Nass-Imprägnierung (WI, blau), Mörsern (GR, magenta), Trocken-Imprägnierung (IWI, rot). Scan-Geschwindigkeit 10 mVs^{-1} bei 1600 Umin^{-1} in 1 MKOH , gemessen bei Raumtemperatur.

Anhand der Überspannung aller Materialien bei 10 mAcm^{-2} lassen sich wichtige Unterschiede zwischen templatfreier und templatgestützter Syntheseroute feststellen. Die Überspannung verringert sich von 590 mV (templatfreies Material) über 510 mV (CMK-3-MnPc-GR) und 500 mV (IWI) bis auf 490 mV (WI). Anhand von Aktivitätsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Herstellungsmethode einen entscheidenden Einfluss auf

die elektrokatalytische Aktivität der Materialien aufweist.

Das Tafel- und das Nyquist-Diagramm beschreiben Elektronentransferreaktionen an der Grenzfläche. Anhand des Tafel-Diagrammes wird für alle CMK-3-MnPc-Materialien eine Tafel-Steigung von 100-120 mVdec^{-1} beobachtet, was auf die Bildung adsorbierter Oberflächenspezies als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hinweist (**Abbildung 29**).^[146] CMK-3-MnPc-WI-Material zeigt die niedrigste Tafel-Steigung von 101 mVdec^{-1} , was darauf hinweist, dass eine geringe Überspannung mit niedrigeren Energiebarrieren beim ersten Elektronentransferschritt einhergeht, der die OER-Reaktion kinetisch hindert. Darüber hinaus führt ein niedriger Ladungstransferwiderstand zu einem effektiveren und schnelleren Ladungstransfer. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Aktivität und Ladungstransferwiderstand. CMK-3-MnPc-WI zeigt die höchste Aktivität bei geringstem gemessenen Widerstand von 800 Ω , gefolgt von MnPc-GR, sowie IWI von 1100 Ω und dem templatfreien Material von 1800 Ω .

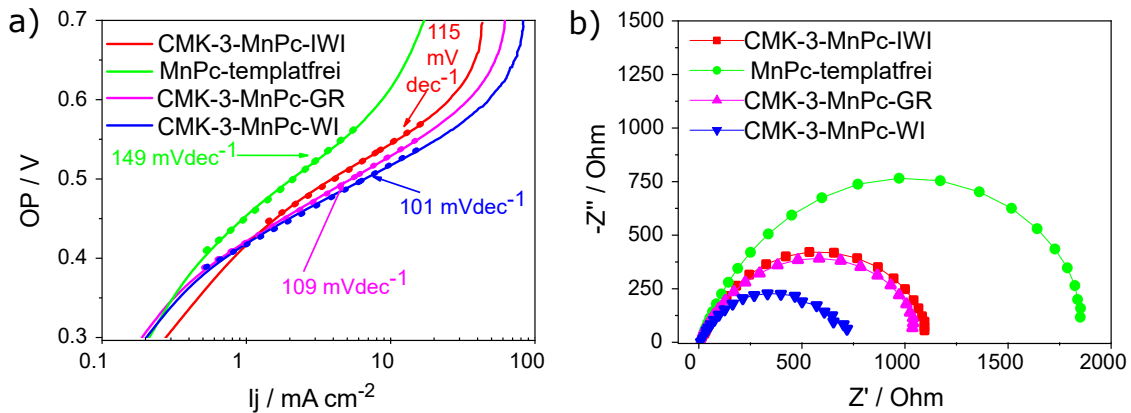


Abbildung 29: Tafeldiagramm (a) und Nyquist-Diagramm (b) in einem Frequenzbereich von 0,05–100000 Hz, erhalten durch elektrochemische Impedanzmessungen für CMK-3-MnPc-WI (blau), CMK-3-MnPc-IWI (rot), CMK-3-MnPc-GR (magenta), templatfreies MnPc (grün) bei 0,6 V gegen Ag/AgCl mit einer Amplitude von 0,01 V. Zum Anpassen der Impedanz-Daten wird üblicherweise ein äquivalentes elektrisches Schaltungsmodell z. B. der "Randles Circuit" verwendet. Das Schaltungsmodell besteht aus einem Elektrolytwiderstand R_S , in Reihe mit der Parallelkombination der Doppelschichtkapazität C_{dl} und einer Impedanz einer Faradayschen Reaktion. Siehe Abschnitt 2.3 **Abbildung 12**. Alle Messungen wurden in einer 1 M KOH-Lösung bei einer Scanrate von 5 mVs^{-1} bei 1600 Umin^{-1} durchgeführt.

4.3 Stabilitätsmessungen

Um die Stabilität der Materialien im OER-Regime zu untersuchen, wurden chronoamperometrische Tests durchgeführt, wobei die Materialien mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 Umin^{-1} in 1 M KOH bei 10 mAcm^{-2} gemessen wurden (**Abbildung 30**). CMK-3-MnPc-WI zeigte von den untersuchten Katalysatoren die höchste katalytische Aktivität, jedoch konnte nur eine geringe Stabilität von weniger als 400 s erhalten werden. Alle übrigen Materialien deaktivieren auf einer ähnlich kurzen Zeitskala trotz ihrer geringeren Aktivitäten. In der Literatur wird das Stabilitätsproblem von kohlenstoffbasierten OER-Materialien häufig diskutiert. Es wird bei erhöhten Potenzialen (10 mAcm^{-2}) durch eine Kohlenstoffkorrosion unter Entstehung von CO_2 -Gas ($\text{C} + \text{O}_2$ reagiert zu CO_2) erklärt. Der Katalysator wird bei einem Potenzial größer $1,68 \text{ V}$ oxidiert und dabei kommt es zur vermehrten Gasblasenbildung am Katalysatorfilm des Glaskohlenstoff-Tips, wodurch die Aktivität des Katalysator abfällt.

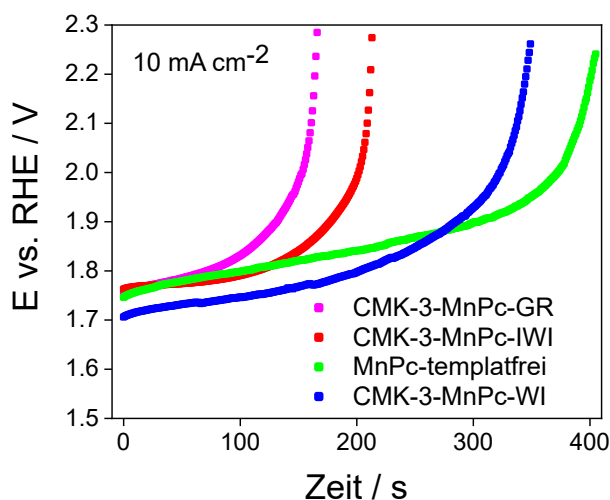


Abbildung 30: Chronoamperometrische Stabilitätsmessung bei konstanter Stromdichte von 10 mAcm^{-2} für templatfreies MnPc (grün) und für CMK-3-MnPc-Materialien, synthetisiert über verschiedene Imprägnierungsmethoden: Nass-Imprägnierung (WI, blau), Mörsern (GR, magenta), Trocken-Imprägnierung (IWI, rot).

Es stellt sich die Frage, ob sich die Oxidationszustände auf der Katalysatoroberfläche nach der OER verändern. Daher wurde das elektrochemisch aktivste Material (CMK-3-MnPc-WI) sowohl vor (v.R.), als auch nach (n.R.) den elektrokatalytischen OER-Tests mit Hilfe

von XPS untersucht. Da mittels XPS in **Tabelle 1** keine signifikanten Verschiebungen der Bindungsenergien sowie andere Oxidationsstufen gefunden werden konnten, wird angenommen, dass das Material in der OER schon über die höchste stabile Oxidationsstufe verfügt (**Abbildung 31**). Im Spektrum wurde ein CF_2 und ein F1s Reflex für (CMK-3-MnPc-WI-n.R.) ermittelt, welcher dem eingesetzten Nafion-Binder ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S} \cdot \text{C}_2\text{F}_4$) zugeordnet werden kann. Nafion wird in die Katalysatorfarbe hinzugegeben, um einen homogenen Film auf dem Glaskohlenstoff-Tip zu erzielen.

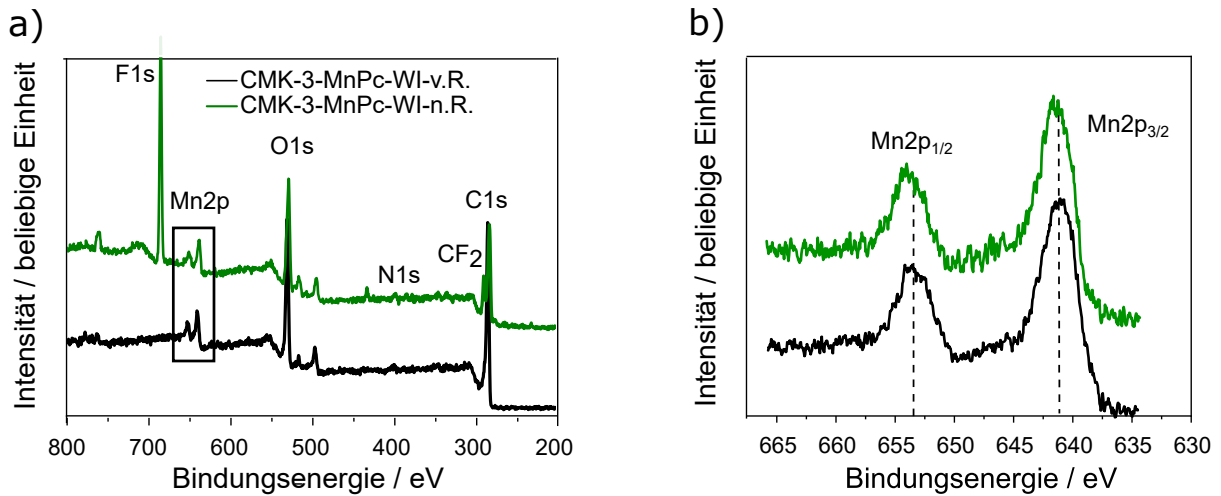


Abbildung 31: (a) XPS-Übersichtsspektrum und (b) Mn2p-Spektrum von CMK-3-MnPc-WI vor der Katalyse (schwarz) und CMK-3-MnPc-WI nach der Katalyse (grün).

Tabelle 1: Vergleich der Bindungsenergien [eV] ausgewählter Elementpeaks (C1s, CF_2 , N1s, O1s, Mn2p, F1s) vor und nach der OER von CMK-3-MnPc-WI.

Material	C1s	CF_2	N1s	O1s	Mn2p _{1/2}	Mn2p _{3/2}	F1s
	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]
CMK-3-MnPc-WI-v.R.	284,5	-	400,0	530,0	654,0	642,0	-
CMK-3-MnPc-WI-n.R.	283,8	288,0	400,0	529,5,0	654,0	642,0	684,0

In **Abbildung 32** wird der Einfluss der Präparation auf die OER-Aktivität gezeigt, indem templatierte und untemplatierte sowie metallhaltige und metallfreie Katalysatorsysteme mit literaturbekannten Materialien hinsichtlich ihrer Überspannung (η) verglichen werden. Das metallfreie templatierte Material als auch das templatfreie MnPc weist eine niedrige Aktivität von 590 mV auf. Daher wird deutlich, dass verschiedene Effekte wie

z. B. die Templatierung sowie der Einsatz eines aktiven Metall-oxides relevant für eine Aktivitätsverbesserung sind. Anhand der Aktivität des templatierten CMK-3-MnPc-WI kann gefolgert werden, dass nicht nur die exponierte katalytisch aktive Oberfläche des Metalloxides eine entscheidende Rolle spielt, sondern auch der Kohlenstoff als leitfähige Komponente relevant ist.

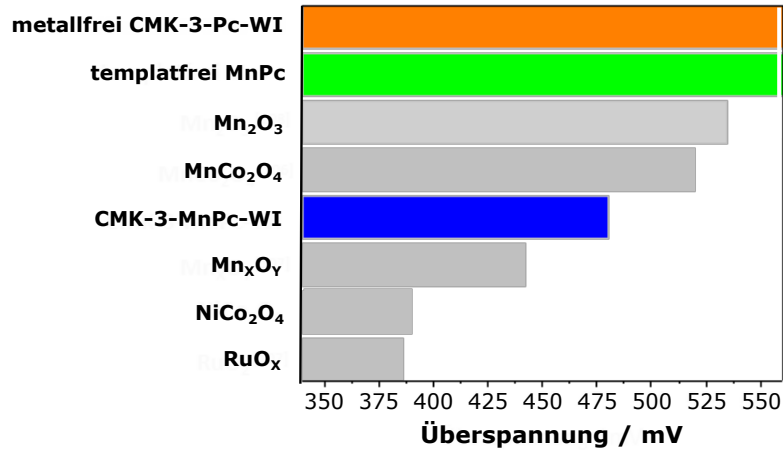


Abbildung 32: Vergleich des OP [mV] für metallfreies Pc (orange), templatfreies MnPc (grün) und CMK-3-MnPc-WI (blau), aufgenommen bei 10 mVs^{-1} bei 1600 Umin^{-1} in 1 M KOH , gemessen bei Raumtemperatur, im Vergleich mit Literatur bekannten Materialien: wie Mn_2O_3 ^[147], MnCo_2O_4 ^[148], Mn_xO_y ^[149], NiCo_2O_4 ^[91], RuO_2 ^[149] aufgenommen bei Scangeschwindigkeiten zwischen 6 und 10 mVs^{-1} bei 1600 rpm in $0,1 \text{ M KOH}$.

4.4 Zusammenfassung

Die Motivation für diese Studie ist der Mangel an aktiven Anodenmaterialien auf Nichtmetall- oder Übergangsmetallbasis für die OER, welche in einer alkalischen Wasserelektrolyse eingesetzt werden können. Die Spezies MnPc, welche durch Nass-Imprägnierung in die Poren des SBA-15 eingebracht, kalziniert und das Templat durch einen anschließenden Ätzprozess entfernt wurde, zeigte eine erhöhte elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Überspannung. Die Materialien weisen bei 10 mAcm^{-2} Überpotenziale zwischen 490 und 590 mV auf. Die Herstellungsmethode erwies sich als entscheidend, um geeignete physiko-chemische Eigenschaften (hoher Graphitisierungsgrad, hoher Stickstoffgehalt, exponierte aktive Katalysatoroberfläche) als Grundlage für eine hohe kata-

lytische Aktivität zu erzielen. Die Verwendung von unterschiedlichen Imprägnierungsmethoden führte zu verschiedenen strukturellen Merkmalen des Replika-Materials sowie zu homogenen und inhomogenen Manganoxidverteilungen. Die unterschiedlichen strukturellen Merkmale des Replika-Materials wurden durch STEM-Aufnahmen bestätigt. Anhand der beschriebenen Aktivitätsmessungen lässt sich schließen, dass die exponierte spezifische Katalysatoroberfläche durch Templatierung mittels SBA-15 sowie die Wahl der Imprägniermethode nicht alleine für eine optimierte OER-Aktivität verantwortlich sind. Kohlenstoff spielt als elektronenleitende Komponente aufgrund hoher Graphitisierung eine wichtige Rolle. Durch Verwendung von kohlenstoffhaltigen Katalysatoren kann der Elektronentransfer verbessert werden. Gleichzeitig ist das Kohlenstoffsystem limitiert, da der Kohlenstoff bei höheren Potenzialen oxidiert wird, was in einer unerwünschten Deaktivierung des Katalysators resultiert. Daraus lässt sich schließen, dass zukünftig kohlenstoffhaltige Materialien entwickelt werden müssen, welche mit einer Oxidschicht ummantelt sind, um den Kohlenstoff als Kern zu schützen. Ein Vorteil der vorgeschlagenen Synthesemethode besteht darin, dass sie nicht spezifisch für Mangan ist. Dies ermöglicht die Methode auf andere Metalle zu erweitern und weitere strukturell wichtige Merkmale wie den Graphitisierungsgrad zu optimieren. Insgesamt legen die Ergebnisse nahe, dass die Parameter: Graphitisierungsgrad, Verteilung der aktiven Metallspezies sowie deren Oxidationsstufe einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität im OER-Regime aufweisen. Insbesondere eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wirkt sich positiv auf eine beschleunigte Kinetik der OER aus, wodurch die benötigte Überspannung verringert werden kann. Der Einfluss des Mn-Carbids bei IWI und WI wurde nicht weiter untersucht.

5 Design von Spinell-basierten OER-Katalysatoren

Teile dieses Kapitels wurde bereits in „C. Broicher, F. Zeng, J. Artz, H. Hartmann, A. Besmehn, S. Palkovits and R. Palkovits, Facile Synthesis of Mesoporous Nickel Cobalt Oxide for OER - Insight into Intrinsic Electrocatalytic Activity, ChemCatChem 2019, 11, 412-416” publiziert.

Im vorherigen Kapitel wurde die Stabilität von MnPc-CMK-3-Katalysatoren in alkalischer Umgebung untersucht und eine geringe Langzeitstabilität unter katalytischen Bedingungen aufgezeigt. Da jedoch die Strukturierung von kohlenstoffbasierten Materialien mittels Silika-Templaten (SBA-15) erfolgreich war, wurde die Templatierungsmethode auf Metalloxide übertragen. In diesem Kapitel wird der Schwerpunkt auf die Untersuchung der Stabilität von strukturierten Nickelkobaltoxiden (NiCoOx) in alkalischer Umgebung sowie auf das Verständnis und die detaillierte Untersuchung der Struktur-Aktivitätsbeziehung von Metalloxiden gelegt. Daher werden NiCoOx-Spinelle mit unterschiedlichen Stöchiometrien hergestellt und der Einfluss der Zusammensetzung auf die Kristallstruktur sowie die spezifische OER-Aktivität überprüft. Die hydrothermale Synthese, die eine flexible Steuerung der Zusammensetzung ermöglicht, wird mit der harten Templatierung kombiniert, um verschiedene strukturierte NiCoOx zu erhalten (**Abbildung 33**). Anhand dieser NiCoOx wird die Elektronentransferkinetik im OER-Prozess und die intrinsische elektrokatalytische Aktivität untersucht, um Einblicke in die Struktur-Aktivitätsbeziehung in Bezug auf Zusammensetzung und Morphologie zu erhalten.

5.1 Charakterisierung

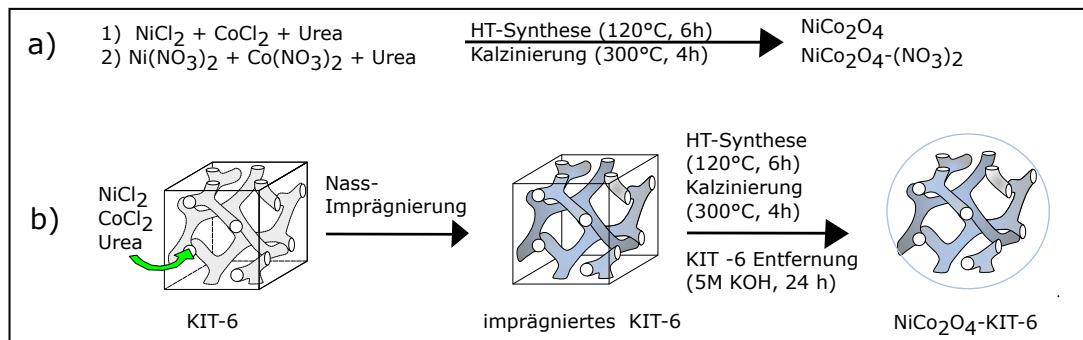


Abbildung 33: (a) Synthese von mesoporösem NiCo_2O_4 über Hydrothermalsynthese und (b) *In situ* Hydrothermalsynthese von strukturiertem NiCo_2O_4 , mit Hilfe von einem KIT-6-Templat.

Als Referenz wurden $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -Materialien unter Verwendung von Nickel- und Kobaltvorläufern in Gegenwart von Harnstoff in einem mit Teflon ausgekleideten Edelstahl-Autoklaven hergestellt (**Abbildung 33**). Es wurden entweder die Chloride oder die Nitrate zur Herstellung von $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ bei Metallverhältnissen (Ni/Co) von 1:1 und 1:2 verwendet. Die Benennung der $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -Materialien basiert auf dem eingesetzten Präkursor, z. B. für $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ (Chlorid) und $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-(NO}_3)$ (Nitrat). Alternativ wurde das strukturierte mesoporöse NiCo_2O_4 ausgehend von Chloridvorläufern im Verhältnis 1:2 unter Verwendung von KIT-6 über die harte Templatierung hergestellt und mit der Bezeichnung $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-KIT-6}$ versehen (**Abbildung 33** (b)). Alle Materialien wurden vier Stunden bei 300°C unter Sauerstoff kalziniert, gefolgt von der Entfernung des Templates für die strukturierten Materialien.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) der aus Chlorid-Vorläufern hergestellten templatierten und untemplatierten NiCoOx zeigen signifikante Reflexe bei 2θ -Werten von 19,0 (111), 31,1 (220), 36,7 (311), 38,6 (222), 44,6 (440), 55,4 (422), 59,1 (511), 64,9 (440) und 77,2 (533), entsprechend der gewünschten Spinellstruktur (**Abbildung 34**).^[106–108,150] Die Verschiebung der charakteristischen Reflexe von $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z\text{-(NO}_3)$, ist vermutlich auf eine unvollständige Umwandlung der Nitratvorläufer bei 300°C zurückzuführen. Eine Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) wurde durchgeführt, um die Zusammensetzung der synthetisierten NiCo-Spinelle zu ermitteln (**Tabelle 2**).

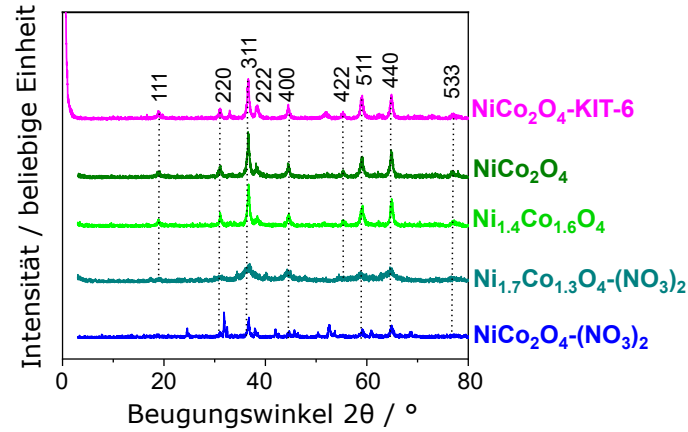


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramme von strukturiertem NiCo_2O_4 und unstrukturiertem $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_Z$ aus Chlorid- und Nitratvorläufern.

Tabelle 2: Vergleich der spezifischen Oberfläche (S_{BET}) und des NiCo-Anteils mittels XRF von $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_Z$ -Materialien und der Referenz $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_Z$ -(SA) von Sigma Aldrich.

Material	S_{BET}	D_P	Ni/Co-Anteil
	$[\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$[\text{nm}]$	$[\%]$
$\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_4$ -(SA)	20.0	5.0	50/50
NiCo_2O_4 -(NO_3) ₂	46.0	4.0	33/67
$\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4$ -(NO_3) ₂	27.0	4.0	58/42
NiCo_2O_4	36.0	3.5	32/68
$\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4$	26.0	3.4	45/55
NiCo_2O_4 -KIT-6	155.0	5.1	36/64

Stickstoffphysisorptionsmessungen wurden durchgeführt, um die poröse Natur aller $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_4$ -Materialien zu untersuchen. Gemäß der IUPAC-Klassifikation können die Isothermen aller Materialien als Typ II-Isothermen für nicht poröse Materialien mit einer leichten Hysterese des Typ H4 klassifiziert werden (**Abbildung 35**). Alle durch Hydrothermalsynthese hergestellten $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_4$ -Materialien weisen relativ geringe spezifische Oberflächen von 27 bis $46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf, vergleichbar mit kommerziell erhältlichem $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_4$ -(SA) mit $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Im Vergleich dazu weist das strukturierte mesoporöse NiCo_2O_4 -KIT-6 eine hohe spezifische Oberfläche von $155 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf (**Tabelle 2**). Für alle Materialien wurde ein mittlerer Porendurchmesser von 5,0-8,0 nm ermittelt, was auf das Vorhandensein von Mesoporen hindeutet. In den hergestellten Materialien finden sich, im Gegensatz zum Templat KIT-6, keine Mikroporen vor.

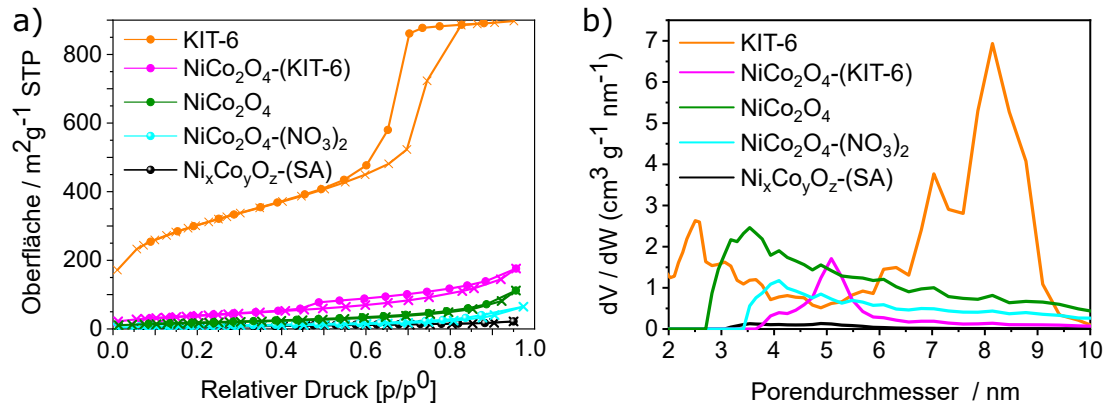


Abbildung 35: N₂-Physioptions-Isothermen und DFT-Porengrößenverteilung von KIT-6 (orange), NiCo₂O₄-KIT-6 (magenta), Ni_xCo_yO_z-(SA) (schwarz), NiCo₂O₄ (grün) und NiCo₂O₄-(NO₃)₂ (blau).

STEM-Aufnahmen des KIT-6 sowie des NiCo₂O₄-KIT-6 zeigen stark aggregierte, stäbchenförmige Partikel. Die KIT-6 Partikel verfügen über eine Länge von 1 μm und eine Breite von 200 nm. Im Vergleich dazu sind die NiCo₂O₄-KIT-6 Partikel etwas kleiner und weisen eine Länge von 300 nm und eine Breite von etwa 100 nm auf. Die hochauflösten STEM-Aufnahmen in (**Abbildung 36**) zeigen für beide Materialien eine raue, lamellenartige, geordnete Oberfläche. Die parallel verlaufenden Lamellen weisen auf eine hoch geordnete Ausrichtung der zylindrischen Mesoporen hin. Demzufolge konnte für das NiCo₂O₄-KIT-6 Material eine erfolgreiche Strukturierung mit sichtbaren Netzebenen und einem Gitterabstand von 0,27 nm bestätigt werden.

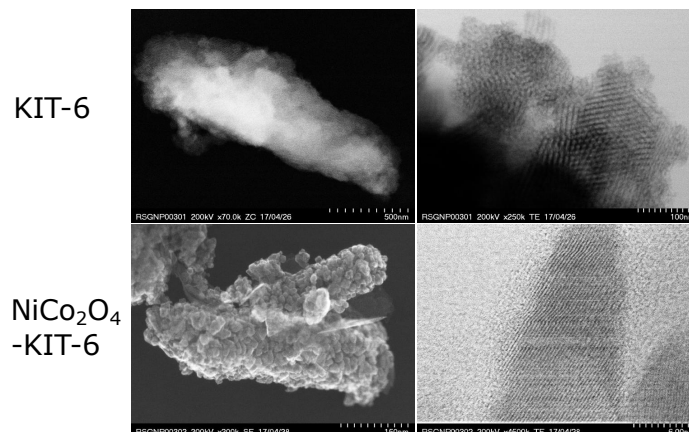


Abbildung 36: STEM-Bilder von strukturiertem, geordnetem mesoporösem NiCo₂O₄, mit einem Gitterabstand von 0,27 nm.

STEM-EDX-Aufnahmen (**Abbildung 37**) zeigen, dass beide Metalle Co und Ni im gesamten Material fein verteilt vorliegen und ca. 4% Silizium vom KIT-6 Templat vorhanden ist, welches im Laufe des Ätzprozesses nicht entfernt werden konnte. Vermutlich ist das Silika im Inneren der Struktur eingeschlossen. Zusätzlich liegen dünne Nanoschichten, bestehend aus NiO und NiCoOx, vor. Die mittels STEM-EDX-Analyse ermittelten Ni/Co-Verhältnisse stimmen mit den Ergebnissen von XRF mit geringfügiger Abweichung für ein Ni/Co-Verhältnis von 1:2 überein.

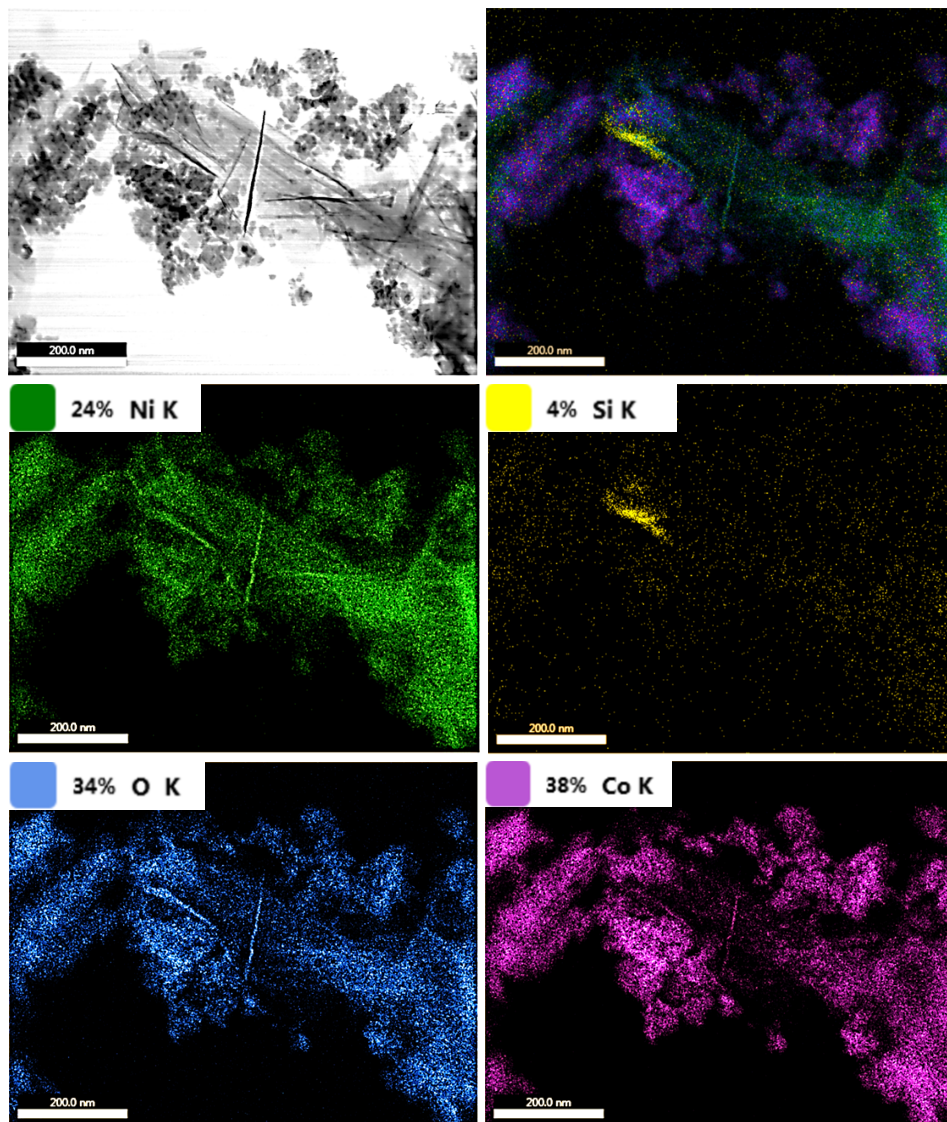


Abbildung 37: STEM-EDX-Analyse des strukturierten, geordneten mesoporösen NiCo_2O_4 (a) Übersichtsbild, (b) Elementverteilung, (c) Nickel, (d) Silizium, (e) Sauerstoff, (f) Kobalt. Angaben in at%.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) dient zur Analyse der Metall- und Sauerstoffspezies in den Oberflächenschichten der OER-Katalysatoren. Die vollständigen Übersichtsspektren von NiCo_2O_4 -KIT-6 und $\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ zeigen, dass keine anderen metallischen oder anorganischen Verunreinigungen vorhanden sind (**Abbildung 38**). Die hochauflösenden Spektren von Ni 2p, Co 2p und O 1s von NiCo_2O_4 -KIT-6 und $\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ wurden in **Abbildung 38 (b)** verglichen. Die XPS-Ergebnisse zeigen, dass NiCo_2O_4 -KIT-6 und $\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ aus folgenden Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} Spezies bestehen:^[151]

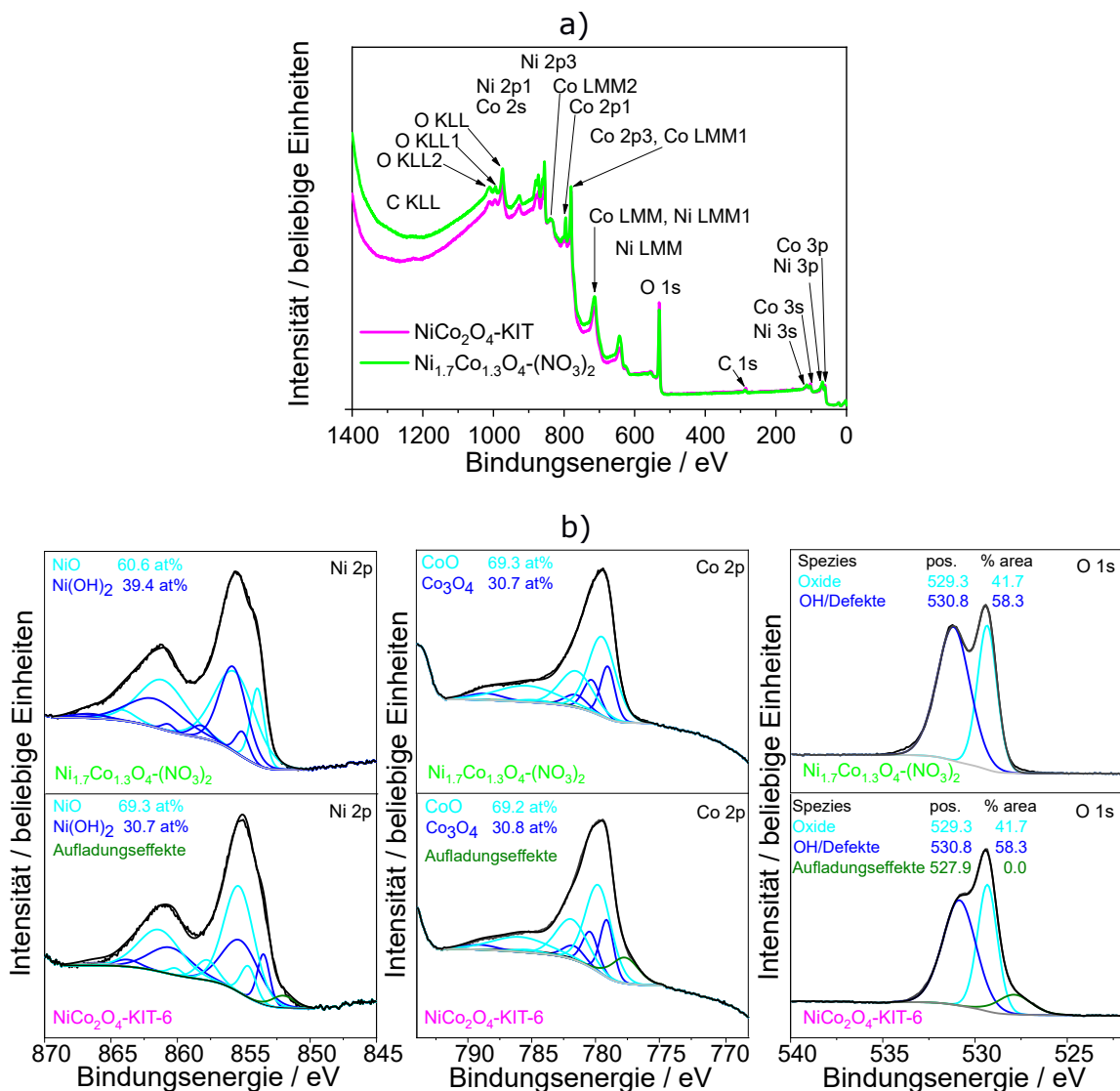


Abbildung 38: (a) XPS-Übersichtsspektrum, (b) Ni 2p-, Co 2p- und O 1s-Spektren von NiCo_2O_4 -KIT-6 (magenta) und $\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ (grün).

5.2 Aktivitätsmessungen

Der Einfluss des Nickel- und Kobaltgehaltes der $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -Materialien auf die elektrokatalytische OER-Aktivität wurde mittels LSV-Messungen untersucht (**Abbildung 39**). Die LSV-Messungen zeigen die niedrigste Überspannung von 350 mV bei 10 mA cm^{-2} für das strukturierte NiCo_2O_4 -KIT-6, gefolgt von 360 mV für NiCo_2O_4 auf Basis von Nitrat- und Chloridvorläufern. Kommerzielles NiCoOx von Sigma Aldrich erreicht eine Überspannung von 380 mV, gefolgt von 410 mV für $\text{Ni}_{1,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4-(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ni}_{1,4}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$. Dementsprechend ermöglicht ein höherer Kobaltgehalt eine niedrigere Überspannung, während die Vorläufer von geringerer Bedeutung zu sein scheinen. Zudem wurde die OER-Aktivität aller NiCoOx -Materialien bei 100 mA cm^{-2} verglichen (**Abbildung 39(b)**). Das niedrigste Potenzial von 1,58 V konnte für NiCo_2O_4 -KIT-6 erzielt werden. NiCo_2O_4 weist ein Potenzial von 1,62 V auf, gefolgt von 1,70 V für kommerzielles $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -(SA) und 1,71 V für $\text{NiCo}_2\text{O}_4-(\text{NO}_3)_2$. $\text{Ni}_{1,4}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ und $\text{NiCo}_2\text{O}_4-(\text{NO}_3)_2$ weisen das höchste Potenzial von 1,81 V auf. Ein Vergleich der elektrokatalytischen Aktivität zwischen den synthetisierten NiCo_xO_y -Proben und dem Literaturbenchmark IrO_2 ergab bei 10 mA cm^{-2} eine η von 320 mV für IrO_2 ^[112] und 340 mV für NiCo_xO_y -KIT-6.

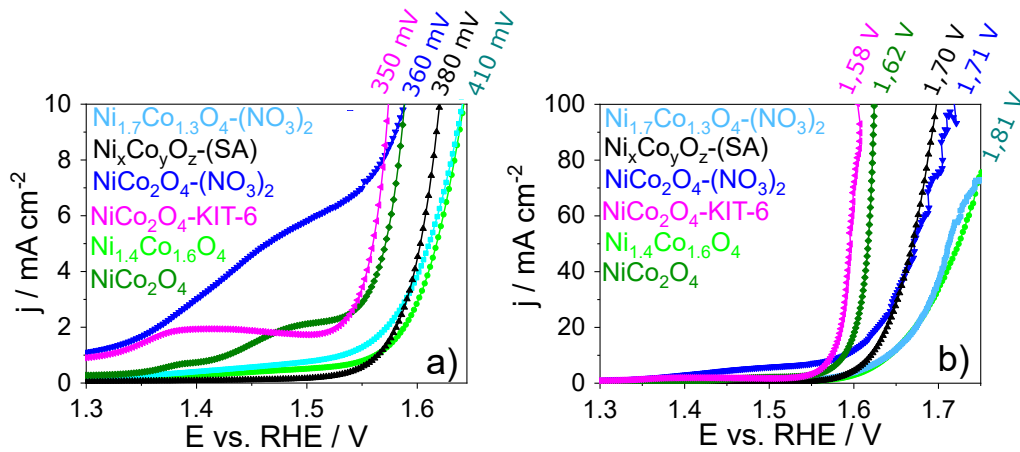


Abbildung 39: LSV bei maximal (a) 10 mA cm^{-2} und (b) 100 mA cm^{-2} für NiCo_2O_4 (dunkelgrün), $\text{Ni}_{1,4}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ (hellgrün), $\text{NiCo}_2\text{O}_4-(\text{NO}_3)_2$ (hellblau), $\text{Ni}_{1,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4-(\text{NO}_3)_2$ (dunkelblau), NiCo_2O_4 -KIT-6 (magenta) und das kommerziell erhältliche $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ -(SA) (schwarz) bei Scangeschwindigkeiten zwischen 6 und 10 mVs^{-1} bei 1600 rpm in 0,1 M KOH.

Darüber hinaus wurden die kinetischen Parameter untersucht, welche die Elektronentransferreaktionen an der Grenzfläche beschreiben, um die Katalysatoraktivität zu bewerten.

Das Tafel-Diagramm (**Abbildung 40**) gibt Auskunft über die Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche. Somit kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) ermittelt werden.^[28] Im folgenden Abschnitt wird die Tafelsteigung in Bezug auf den Reaktionsmechanismus anhand der NiCoOx-Spinelle diskutiert. Basierend auf der Analyse des Tafelplots wird deutlich, dass die Tafelsteigung (b) der untersuchten Materialien zwischen 43 und 199 mVdec^{-1} variiert, was unterschiedliche RDS impliziert. In der elektrochemischen OER-Reaktion korrelieren der Übertragungskoeffizient und die entsprechenden Tafelsteigungen mit den beteiligten 4-Elektronentransferreaktionen. Dementsprechend deutet eine kleine Tafelsteigung wie die 43 mVdec^{-1} des NiCo₂O₄-KIT-6 darauf hin, dass sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt am Ende der Mehrfachelektronen-Transferreaktion befindet und die Änderung der Überspannung (50 mV) gering ist im Vergleich zur ansteigenden Stromdichte (100 mAcm^2). Das bedeutet, dass eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erzielt werden kann, wenn im frühen Stadium der OER viele oberflächenadsorbierte Spezies (M-OH) vorliegen.^[25,152,153] Am Beispiel von Ni_{1.7}Co_{1.3}O₄-(NO₃)₂ wurden zwei Tafelsteigungen von 101 mVdec^{-1} und 199 mVdec^{-1} ermittelt, da bei höherer Stromdichte und Überspannung der Tafelanstieg nicht mehr linear ist. Bezogen auf die in der Literatur angegebene Tafelsteigung von 120 mVdec^{-1} kann für Ni_{1.7}Co_{1.3}O₄-(NO₃)₂ angenommen werden, dass eine Spezies dominiert, die sich unmittelbar vor der Ausbildung von M-OH_{adsorbiert} befindet.^[25] Das kommerzielle Ni_XCo_YO_Z-(SA) erzielte eine Tafelsteig-

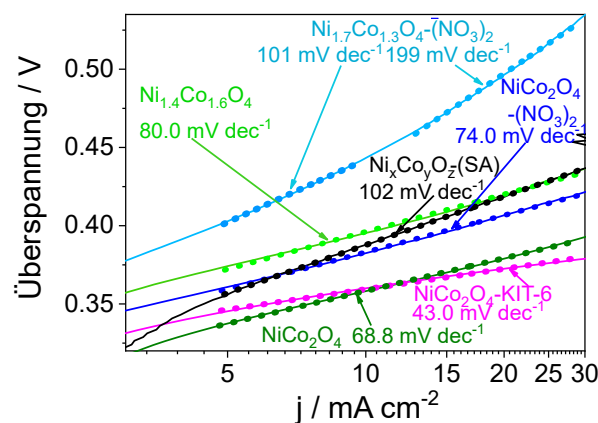


Abbildung 40: Tafeldiagramm von Ni_XCo_YO₄-Materialien mit einer Scangeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} , 1600 U/min , 1 M KOH : NiCo₂O₄ (dunkelgrün), Ni_{1.4}Co_{1.6}O₄ (hellgrün), NiCo₂O₄-(NO₃)₂ (hellblau), Ni_{1.7}Co_{1.3}O₄-(NO₃)₂ (dunkelblau), NiCo₂O₄-KIT-6 (magenta) und das kommerziell erhältliche Ni_XCo_YO_Z-(SA) (schwarz).

ung von 102 mVdec^{-1} , welche den ersten Elektronentransfer von M zu $\text{M-OH}_{\text{adsorbiert}}$ beschreibt. Für NiCo_2O_4 wurde eine Tafelsteigung von 69 mVdec^{-1} ermittelt, was darauf hindeutet, dass die chemische Umwandlung von $\text{M-OH}_{\text{adsorbiert}}$ zu $\text{M-O}_{\text{adsorbiert}}$ geschwindigkeitsbestimmend ist.^[154] Die berechnete Tafel-Steigung von NiCo_2O_4 -KIT-6 (43 mVdec^{-1}) ist vergleichbar mit der Tafelsteigung der bisher effizientesten $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_Z$ OER-Katalysatoren. NiCo_2O_X -Hohlnanoschwämme und aktivierte Nickel-dotierte Spinell-oxide zeigen in 1 M KOH eine Tafelsteigung von 36 mVdec^{-1} .^[155,156] Andere Elektrokatalysatoren wie z. B. NiCo_2O_4 -Nanoblätter und Ir/C weisen eine Tafelsteigung von ungefähr $60\text{-}63 \text{ mV dec}^{-1}$ auf.^[157,158] In der Literatur wurden Tafelsteigungen von 68 mVdec^{-1} für $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ in 1 M KOH angegeben.^[159,160]

Um die elektronischen Ladungsübertragungsprozesse und das kapazitive Verhalten der Materialien genauer zu untersuchen, wurden elektrochemische Impedanzmessungen durchgeführt, die in **Abbildung 41** zusammengefasst sind. Ein Zweifach-Konstanten-Ersatzschaltbild wurde verwendet, um die Impedanzdaten zu analysieren und den R_{CT} durch geeignete Kurvenanpassung zu erhalten (**Tabelle 3**). Die Impedanzspektren zeigen

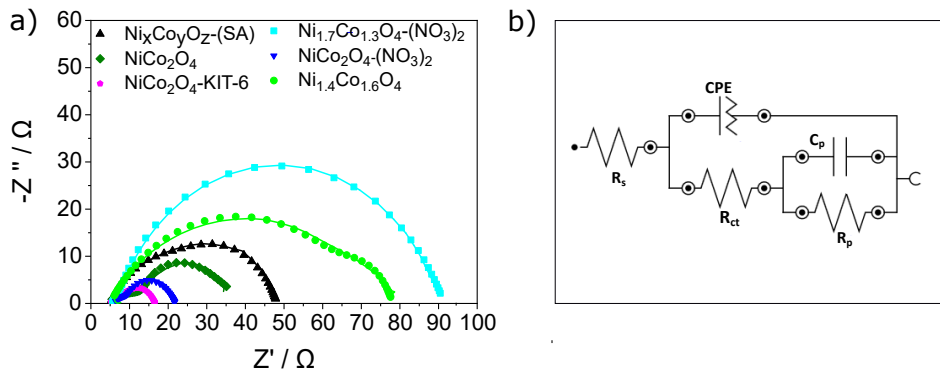


Abbildung 41: (a) Nyquist-Diagramm in einem Frequenzbereich von $0,05 - 100000 \text{ Hz}$, erhalten durch elektrochemische Impedanzmessungen von NiCo_2O_4 -KIT-6 (magenta), NiCo_2O_4 (dunkelgrün), $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ (dunkelblau), $\text{Ni}_{1,7}\text{Co}_{1,3}\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ (hellblau), $\text{Ni}_{1,4}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ (hellgrün) und kommerziellen $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_Z\text{-(SA)}$ (schwarz) bei $0,6 \text{ V}$ gegen Ag / AgCl mit einer Amplitude von $0,01 \text{ V}$. Die Impedanzdaten wurden unter Verwendung einer Zweifachkonstanten-Ersatzschaltung (b) angepasst. R_S ist der Elektrolytwiderstand. CPE ist ein Element mit konstanter Phase, das sich auf die Doppelschichtkapazität bezieht. R_{CT} ist der Ladungsübertragungswiderstand. C_p und R_p sind Kapazität und Widerstand in Bezug auf die Sauerstoffadsorption. Alle Messungen wurden in einer 1 M KOH-Lösung bei einer Scanrate von 5 mVs^{-1} mit einer RDE bei 1600 U/min durchgeführt.

einen vollständigen Halbkreis für alle Materialien, wobei $\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4$ zwei Halbkreise aufweist. Ein sehr niedriger R_{CT} von $16\ \Omega$ wurde für NiCo_2O_4 -KIT-6 erzielt und bestätigt eine höhere Ladungsübertragungsfähigkeit während des OER-Prozesses.^[104,161] Im Gegensatz dazu weisen die meisten unstrukturierten Materialien einen etwas höheren R_{CT} von $35 - 90\ \Omega$ auf, mit Ausnahme von $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$, welches $21\ \Omega$ erreichte.

Im Folgendem wird die intrinsische Katalysatoraktivität (j_{ECSA}) bestimmt, indem die katalytische Stromdichte (j) mittels der elektrochemischen Oberfläche (ECSA) normiert wird (**Tabelle 3**). Die ECSA wird berechnet anhand der Doppelschichtkapazität (C_{dL}), welche durch die materialspezifische Kapazität (C_S) ($0.026\ \text{mFcm}^{-2}$) dividiert wird.^[162–164] Die C_{dL} wurde aus Cyclovoltammetrie-Kurven in nicht-Faradayschen Potenzialbereichen (1,0 bis 1,1 V gegen RHE) extrahiert und durch Auftragen von $\delta J = J_1 - J_2$ bei 1,05 V / RHE gegen die Scanrate berechnet (**Abbildung 42**). Die C_{dL} von $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_4$ -Materialien liegt zwischen $0,3$ und $1,8\ \text{mFcm}^{-2}$. NiCo_2O_4 -KIT-6 weist im Vergleich zu untemplatierten $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_4$ -Materialien den höchsten C_{dL} -Wert von $1,8\ \text{mFcm}^{-2}$ auf, was darauf hinweist, dass sich eine große Menge an OH^- Ionen in der Doppelschicht befindet und an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird. NiCo_2O_4 -KIT-6 weist die höchste ECSA von $9,5$

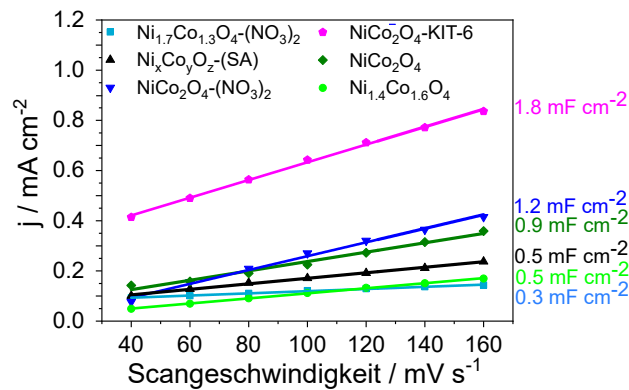


Abbildung 42: Doppelschichtkapazitätsmessungen zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von sechs verschiedenen $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_4$ -Materialien $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(Cl)}$ -KIT-6 (magenta) und $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(Cl)}$ (dunkelgrün), $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ (dunkelblau) $\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ (hellblau), $\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4\text{-(Cl)}$ (hellblau) und das im Handel erhältliche $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_2\text{-(SA)}$ (schwarz) bei verschiedenen Durchlaufraten zwischen $40\text{--}160\ \text{mVs}^{-1}$, $1600\ \text{U/min}$, $1\ \text{MKOH}$. Der anodische Ladestrom wird als Funktion der Abtastrate aufgetragen. Die ermittelte Doppelschichtkapazität des Systems wird als Durchschnitt des Absolutwerts der Steigung der linearen Anpassung an die Daten angenommen.

mit der höchsten (j_{ECSA}) von $7,2 \text{ mAcm}^{-2}$ bei $\eta = 370 \text{ mV}$ auf. Im Vergleich dazu zeigen die unstrukturierten NiCoOx-Materialien eine ECSA zwischen 1,6-6,3 sowie eine j_{ECSA} von $2,3\text{-}4,2 \text{ mAcm}^{-2}$ bei $\eta = 370 \text{ mV}$. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Strukturierung nicht nur die aktive Katalysatoroberfläche vergrößert, sondern auch einen wichtigen Einfluss auf die intrinsische Aktivität hat, indem sowohl die ECSA als auch der C_{dL} in die Berechnung integriert wurden.

Tabelle 3: Tafelsteigung (b), Ladungstransferwiderstände (R_{CT}), Doppelschichtkapazität (C_{dL}), elektrochemische Oberfläche (ECSA), der normierten elektrochemischen Oberfläche ($ECSA_g$), Aktivität (j, bei 1,6 V vs. RHE) und normierte intrinsische Katalysatoraktivität (j_{gECSAg}) von $Ni_XCo_YO_Z$ -Materialien.

Material	b	R_{CT}	C_{dL}	ECSA	$ECSA_g$	$j_{1,6V}$	$j_{gECSAg;1,6V}$
	[$mVdec^{-1}$]	[Ω]	[$mFcm^{-2}$]	[-]	[cm^2]	[$mAcm^{-2}$]	[$mAcm^{-2}$]
$Ni_XCo_YO_4$ -(SA)	102	47.2	0.5	19	2.6	10	3.8
$NiCo_2O_4$ -(NO_3) ₂	74	21.4	1.2	46	6.3	15	2.4
$Ni_{1.7}Co_{1.3}O_4$ -(NO_3) ₂	199	90.0	0.3	12	1.6	6	3.8
$NiCo_2O_4$	69	35.7	0.9	38	4.7	20	4.2
$Ni_{1.4}Co_{1.6}O_4$	80	79.2	0.5	19	2.6	6	2.3
$NiCo_2O_4$ -KIT-6	43	16.4	1.8	69	9.5	68	7.2

In diesem Kapitel wurde ein Standardwert von $0,026 \text{ mFcm}^{-2}$ für die spezifische Kapazität C_s von NiCoOx verwendet, basierend auf dem angegebenen Bereich für Metallelektroden in sauren und alkalischen Elektrolytlösungen. Darin könnte ein Fehler bei der Genauigkeit der ECSA-Schätzungen liegen. Die Doppelschichtkapazitätsmessungen setzen voraus, dass die Metalloxidkatalysatoren gleichermaßen leitfähig sind, was eine weitere mögliche Fehlerquelle bei diesen Messungen darstellt. Da die ECSA-Schätzungen innerhalb einer Größenordnung genau sind, können die Werte nur als ungefähre Richtwerte für den Vergleich der Oberflächenrauheit dienen.

5.3 Stabilitätsmessungen

Die Langzeitstabilität ist eine wichtige Eigenschaft für die praktische Anwendung von Elektrodenmaterialien in der Industrie. Um die Stabilität des Katalysators zu untersu-

chen, wurde eine Langzeitmessung (V-t-Kurve) bei einer Stromdichte von 10 mAcm^{-2} aufgezeichnet (**Abbildung 43**). Dazu wurden Spinelloxide mit unterschiedlicher Ni- und Kobaltzusammensetzung sowie mit unterschiedlicher Porosität untersucht, um den Einfluss auf die Stabilität zu evaluieren. Interessanterweise erzielten die unstrukturierten NiCoOx-Materialien mit einem Ni/Co-Verhältnis von 1:1 eine Langzeitstabilität von sechs und acht Stunden, während die NiCoOx-Materialien mit einem Ni/Co-Verhältnis von 1:2 nur zwei Stunden stabil blieben und dann vollständig deaktivierten. Im Vergleich dazu deaktivierte der kommerziell erhältliche $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Ox}$ -Katalysator von Sigma-Aldrich sofort nach Beginn der Chronopotenziometriemessung. NiCo₂O₄-KIT-6 erzielte die beste OER-Aktivität von 1,6 V vs. RHE bei einer konstanten Stromdichte von 10 mAcm^{-2} während des Langzeitstabilitätstests von 10 Stunden. Nach 10 Stunden setzte ein langsam fortschreitender Deaktivierungsprozess ein, welcher nach weiteren sechs Stunden schließlich zur vollständigen Deaktivierung führte. Eine mögliche Erklärung, warum die strukturierten NiCoOx stabiler sind als die unstrukturierten, kann auf die starke Kopplung zwischen Co_3O_4 und dem mehrwertigen Ni-Kation zurückgeführt werden. Die Besetzung von mehrwertigen Ni-Kationen an den oktaedrischen und tetraedrischen Stellen des Co_3O_4 -Spinells könnte die Oberflächenamorphisierung von Katalysatoren während der Wasseroxidation wirksam unterbinden und die Langzeitbeständigkeit verbessern.^[165] Es wird angenommen,

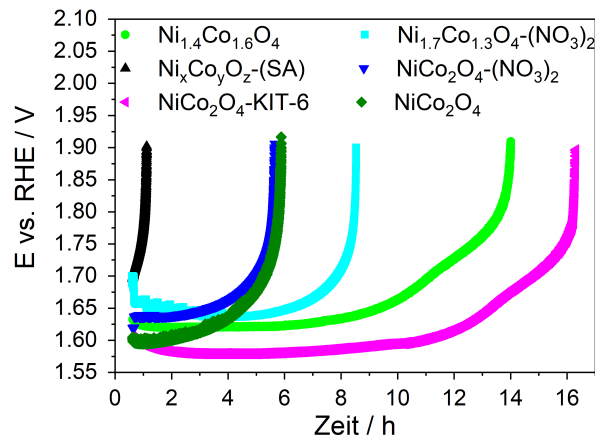


Abbildung 43: Chronoamperometrische Stabilitätsmessung bei konstanter Stromdichte von 10 mA cm^{-2} für $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(Cl)-KIT-6}$ (Magenta) und $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(Cl)}$ (dunkelgrün), $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ (dunkelblau) $\text{Ni}_{1.7}\text{Co}_{1.3}\text{O}_4\text{-(NO}_3)_2$ (hellblau), $\text{Ni}_{1.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_4\text{-(Cl)}$ (hellblau) und das kommerziell erhältliche $\text{Ni}_X\text{Co}_Y\text{O}_Z\text{-(SA)}$ (schwarz) bei 1600 U/min, 1 M KOH.

dass auch hier die Hohlräume und Poren des strukturierten Materials zur schnellen und effektiven Sauerstoffdiffusion und Elektrolytinfiltration des Katalysators führen und somit die elektrokatalytische Aktivität und Stabilität in alkalischem Medium verbessert werden konnte. Zusätzlich wird vermutet, dass ein verbesserter Abtransport von O_2 sowie eine gute elektrische Leitfähigkeit die Stabilität des Katalysators begünstigen würden. Weitere Arbeiten sind jedoch erforderlich, um den Abbau- und Amorphisierungsmechanismus von NiCo_2O_4 -Katalysatoren unter OER-Bedingungen zu verstehen.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte anhand der Synthese von untemplatierten NiCoOx -Materialien gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität stark von dem eingesetzten Kobaltanteil im Spinell abhängt. Zusätzlich konnte dargestellt werden, dass synergistische Effekte zwischen Ni und Co die katalytische Aktivität verglichen mit den reinen Metalloxiden erhöhen. Zudem konnte in dieser Studie beobachtet werden, dass die elektrochemische Aktivität durch das Templatieren von NiCo_2O_4 mit KIT-6 positiv beeinflusst werden kann, was zu maßgeschneiderten Materialeigenschaften mit hoher elektrochemischer Oberfläche und geringem

Ladungsübertragungswiderstand führt. Es wird vermutet, dass diese Eigenschaften auf eine verbesserte Zugänglichkeit von aktiven Zentren und einen erleichterten Transport von Elektrolytionen in NiCo₂O₄-KIT-6 zurückzuführen sind, wodurch der R_{CT} auf $16,4\ \Omega$ minimiert und die kinetischen Limitierungen des ersten Elektronentransferschritts verringert werden konnten. Durch die Templatierung von NiCo₂O₄ wird die über die ECSA berechnete intrinsische katalytische Aktivität und die spezifische Stromdichte deutlich erhöht, was durch den Vergleich mit nicht strukturierten Nickelkobaltoxiden verdeutlicht wird. Darüber hinaus zeigt NiCo₂O₄-KIT-6 eine gute Stabilität zusammen mit einer niedrigen Überspannung von 350 mV bei einer Stromdichte von $10\ \text{mAcm}^{-2}$ und einer niedrigen Tafelsteigung von $43\ \text{mVdec}^{-1}$. Zukünftige Studien zielen auf weitere Erkenntnisse über den Ursprung einer verstärkten intrinsischen katalytischen Aktivität durch Materialtemplatierung ab.

6 Design von Mn/Co-basierten OER-Katalysatoren

Wie in Kapitel 3.1.5 bereits dargestellt, ist die Langzeitstabilität von OER-Materialien eine große Herausforderung für die Kommerzialisierung der Wasserelektrolyse, da viele Materialien bei langen Reaktionszeiten eine starke Strukturkorrosion erfahren und sich ablösen. Daher ist es wichtig, ein klares Verständnis der Oberflächenchemie zu erhalten, um aktive und stabile OER-Katalysatoren entwickeln zu können. In der Literatur wird beschrieben, dass MnCo_2O_4 -Materialien durch Kalzinieren von $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ bei erhöhter Temperatur zwischen 300-600 °C hergestellt werden können.^[94,95,166] Bisher wurde die katalytische OER-Aktivität und Stabilität von Mn/Co-Mischmaterialien während des thermischen Übergangs bei 300°C von $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ zu MnCo_2O_4 nicht untersucht. Demzufolge ist weitgehend ungeklärt, welche Rolle die beiden Verbindungen $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ und MnCo_2O_4 in der OER spielen. Die derzeitige OER-Katalysatorforschung hat gezeigt, dass nicht nur die Anzahl von aktiven Metallzentren sowie deren intrinsische Aktivitäten für eine hohe OER-Aktivität verantwortlich sind, sondern auch die Partikelgröße und Morphologie des Materials von Bedeutung sind. Daher wird versucht, über gezielte Variation der Mn/Co- Zusammensetzung maßgeschneiderte Partikelmorphologien zu erzeugen, wobei der Einfluss der Zusammensetzung auf die Kristallstruktur mittels Rietveld-Verfeinerung untersucht wird. Darüber hinaus werden in diesem Kapitel mittels einer pH-kontrollierten Hydrothermalsynthese (HTS) der Einfluss der Partikelgröße auf die OER-Aktivität und Stabilität untersucht. Zusätzlich wird die ECSA und die TOF der Mn/Co-Materialien untersucht, um ein umfangreiches Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten. Anschließend wird eine Studie zur Lastflexibilisierung mit dem stabilsten Mn/Co-Material durchgeführt, um die Katalysatorstabilität unter industriellen Bedingungen weiter zu evaluieren.

6.1 Charakterisierung

Es wurden Mn/Co-Materialien auf Basis von Mangan- und Kobalt-Präkursoren (Chlorid und Nitrat) in Gegenwart von Harnstoff bei pH 5,5 in einem Autoklaven hergestellt (**Abbildung 44**). Durch Zugabe von 1 M HCl oder 0,1 M Ammoniak-Lösung konnte eine pH-Wert-Änderung von pH 5,5 auf pH 3 und pH 7 erzielt werden. Harnstoff reagiert bei leicht erhöhten Temperaturen in wässriger Lösung zu NH_3 (NH_4^+) und CO_2 (CO_3^{2-}), welches als Fällungsmittel dient.^[167]

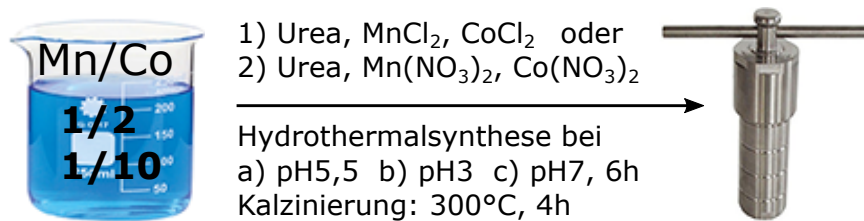


Abbildung 44: Herstellung von Mn/Co-Materialien mittels HTS bei 120°C und anschließender Kalzinierung bei 300°C.

Während der HTS fallen somit Carbonate aus. Alle Materialien wurden bei 300°C vier Stunden lang an Luft kalziniert. Die Benennung der Mn/Co-Materialien basiert auf den eingesetzten Vorläufern (Chlorid und Nitrat), den verschiedenen Mn/Co-Verhältnissen (1:2 und 1:10) und den unterschiedlichen pH-Werten (3; 5,5; 7). Es ergibt sich folgende Bezeichnung: *Vorläufer* MnCo(Mn/Co-Verhältnis)-pH.

Der folgende Abschnitt beschreibt die morphologische und elementare Zusammensetzung der Mn/Co-Materialien, welche mittels XRF, XRD, N_2 -Physisorption, XPS, SEM und STEM-EDX-Analysen quantitativ bestimmt werden konnte.

Anhand von STEM-Aufnahmen (**Abbildung 45**) der Mn/Co-Materialien konnten unterschiedliche Morphologien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beobachtet werden. Die dargestellten STEM-Bilder zeigen eine kubische Morphologie für Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 sowie eine sphärische Morphologie für NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5 und eine stäbchenförmige Morphologie für Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5 und NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5. Mit abnehmendem Mn-Gehalt werden hauptsächlich stäbchenförmige Partikel gebildet. Zudem spielt der Vor-

läufer in der Ausbildung der Partikelmorphologie eine wichtige Rolle. Durch den Einsatz von Chloridvorläufern können kubische Partikel hergestellt werden, wohingegen mit Nitratvorläufern bevorzugt runde Partikel (Kugel oder runde Stäbchen) hergestellt wurden. In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass durch das Variieren des Mn/Co-Verhältnisses sowie der Vorläufer MnCo-Partikel mit definierter Morphologie hergestellt werden können.

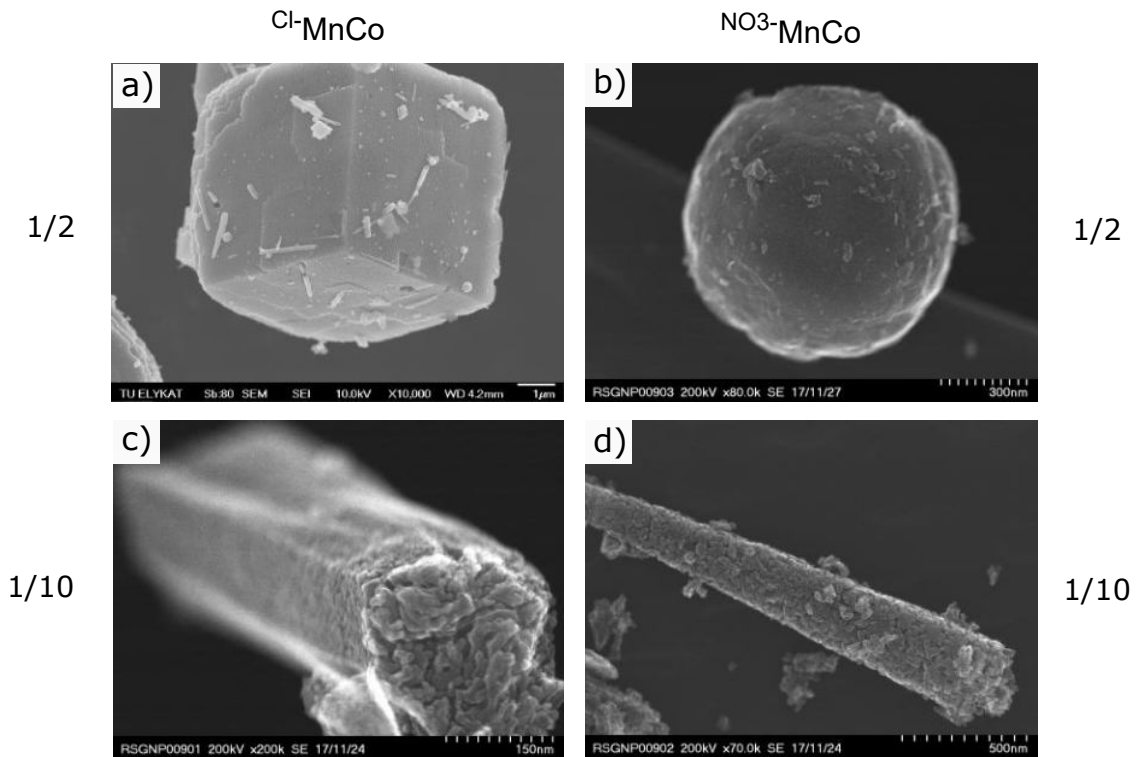


Abbildung 45: STEM-Aufnahmen von (a) Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5, (b) NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5, (c) Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5 und (d) NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5.

Weiterhin wird die Variation der Partikelgröße anhand der kontrollierten Einstellung des pH-Werts bei pH 3-7 für chloridbasierende Mn/Co-Materialien untersucht (**Abbildung 46**). Die Übersichtsbilder zeigen, dass eine Variation des pH-Wertes bei der Synthese einen geringen Einfluss auf die resultierenden Partikelgrößen aufweist. Die kubischen Partikel hergestellt bei pH 3 bis pH 7, bestehen aus kleinen Kuben und sind in Schichten aufgebaut. Zudem konnte bei pH 3 hauptsächlich agglomerierte Partikel ohne bevorzugte Kristallwachstumsrichtung beobachtet werden. Eine Erhöhung des pH-Werts führt zu weniger agglomerierten kubischen Partikeln. Mn/Co-Materialien hergestellt bei pH 3 zeigen im Vergleich zu Mn/Co-Materialien hergestellt bei pH 5,5 bis pH 7 eine glat-

te Partikeloberfläche. Auffällig ist, dass bei pH 5,5 und pH 7 die kubischen Partikel eine rauere Oberfläche mit einer sichtbaren Nanostrukturierung aufweisen. Aufgrund von Aufladungseffekten im SEM bei pH 7 ist die Nanostrukturierung nicht eindeutig zu erkennen.

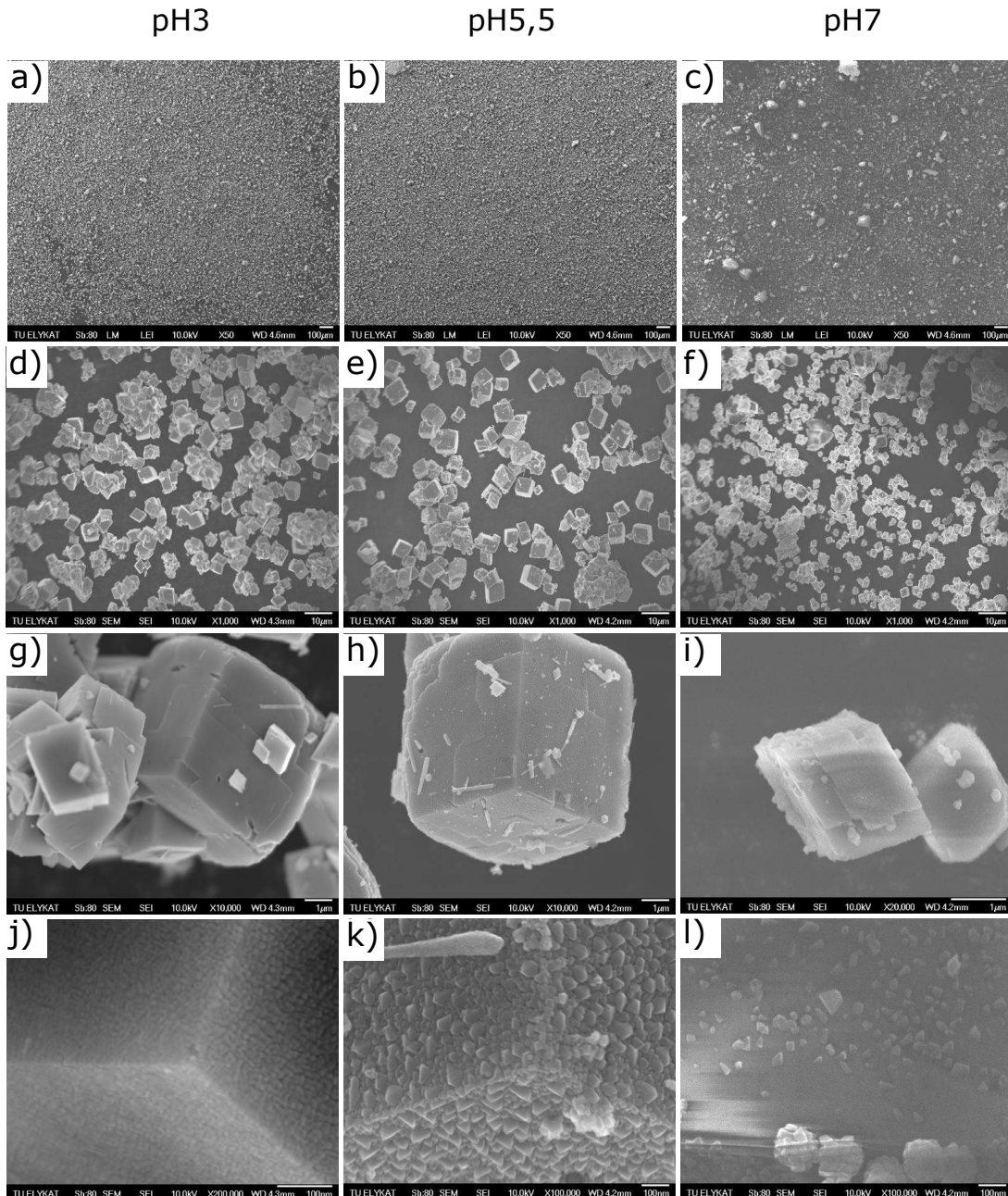


Abbildung 46: STEM-Aufnahme von Cl^- -MnCo(1:2)-pH3, Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 und Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 (a, b, c) Übersichtsbild, 50fache Vergrößerung (Vgr.), (d, e, f) Partikelgrößenverteilung bei 10 kV, 1000fache Vgr. $10 \mu\text{m}$, (g, h, i) 10 kV, 10000fache Vgr., $1 \mu\text{m}$, (j, k, l) 10 kV, 200000fache Vgr., $0,1 \mu\text{m}$.

Es wurden SEM-Bilder aufgenommen, um die Partikelgrößenverteilung der kubischen Partikel auszuwerten (**Abbildung 47**). Die Partikelgrößenverteilung der SEM-Aufnahmen zeigt, dass die kubischen Partikel einheitliche Kantenlängen aufweisen, jedoch in ihrer Größe leicht variieren. Für $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH3}$ wurde die größte durchschnittliche Kantenlänge von $4,1 \pm 0,36 \mu\text{m}$ ermittelt. Im Vergleich zu $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH3}$ konnte für $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH5,5}$ eine etwas geringere durchschnittliche Kantenlänge von $3,2 \pm 0,31 \mu\text{m}$ ermittelt werden. $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH7}$ zeigte die geringste durchschnittliche Kanten-

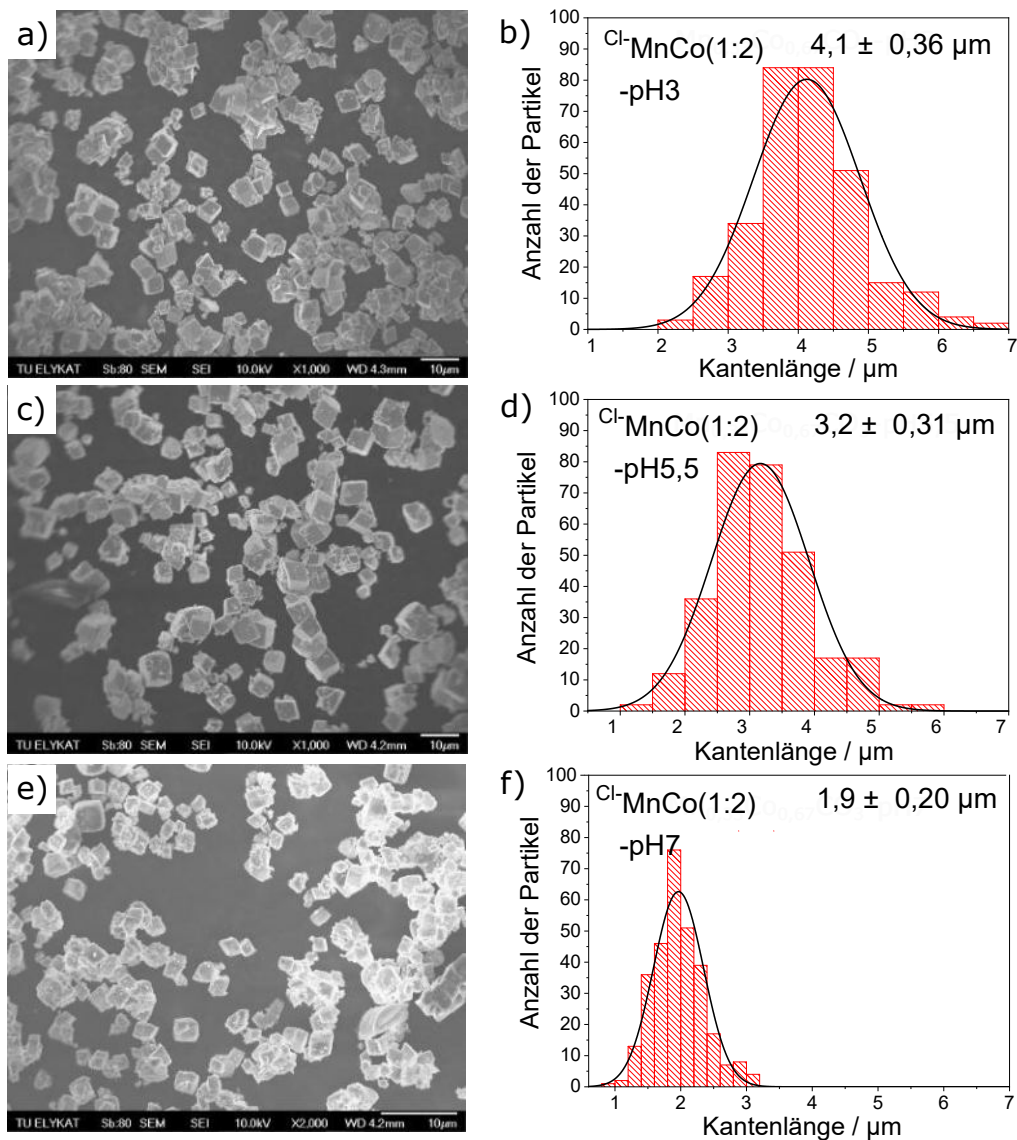


Abbildung 47: SEM-Bilder und entsprechende Histogramme der Partikelgrößenverteilung von (a, b) $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH3}$ (c,d) $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH5,5}$ und (e,f) $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH7}$. Achtung: (e) hat einen anderen Maßstab.

länge von $1,9 \pm 0,20 \mu\text{m}$. Das Fazit dieser Studie ist, dass mit höherem pH-Wert kleine Partikelgrößen erzielt werden können. Zudem wurde für Cl^- -MnCo(1:2)-pH3 eine Standardabweichung von $0,36 \mu\text{m}$ mit einem relativen Fehler von 8,8 % im Vergleich zu Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 von $0,32 \mu\text{m}$ (9,7 %) und Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 von $0,20 \mu\text{m}$ (11,0 %) ermittelt. Diese Studie zeigt, dass durch die kontrollierte Einstellung des pH-Werts die Partikelgröße variiert werden kann. Der pH-Wert beeinflusst folglich die Wachstumsrate der Partikel. Dies lässt sich anhand der Beeinflussung der Carbonationen-Konzentration, welche aus dem Zerfall des Harnstoffs resultieren und als Fällungsmittel fungieren, durch eine Änderung der H^+ -Konzentration erklären. Bei niedrigem pH-Wert (pH 3), liegt eine geringe Konzentration an dissoziierten CO_3^{2-} -Ionen vor. Es bilden sich daher weniger Nukleationskeime in der Lösung, was schließlich dazu führt, dass eine vergleichsweise geringere Anzahl größerer Partikel resultiert.

XPS-Studien von chloridbasierenden Mn/Co-Materialien hergestellt bei pH 3–pH 7 wurden durchgeführt, um die Oxidationsstufen zu bestimmen (**Abbildung 48**). Das Übersichtsspektrum (a) aller Materialien bestätigt die an der Oberfläche befindlichen Elemente, welche Mn, O, C und Co zugeordnet werden. Die Mn/Co-Materialien, weisen einen signifikanten Unterschied in der Materialzusammensetzung auf. Bei pH 3 wurde nur 9,4% C mit 33,2% Co gefunden, im Vergleich zu pH 5,5 mit 18,2% C und 24,3% Co und zu pH 7 mit 29,3% C und 19,1% Co. Es lässt sich schlussfolgern, dass mit zunehmendem pH-Wert der Anteil an C an der Oberfläche steigt, während der Co-Anteil sinkt. Der pH-Wert beeinflusst die $[\text{H}^+]$ - und $[\text{CO}_3^{2-}]$ -Ionen Konzentration. Die Erklärung ist, dass bei pH 3 der Anteil an gelöstem Carbonat geringer ist, als bei pH 5,5 und pH 7. Dementsprechend fällt der größte CO_3^{2-} -Anteil bei pH 3 aus und beteiligt sich nicht am Partikelwachstum. Zusätzlich unterscheiden sich die Sauerstoffspezies (b) der unterschiedlichen Materialien. Bei pH 7 ist die Bildung der Carbonatspezies sehr ausgeprägt, wohingegen bei pH 3 und pH 5,5 der Anteil an gebildeten Hydroxid- und Oxidspezies erhöht ist, was auf die Anwesenheit von Spinellen hinweist.^[94,95] Das hochauflösende Spektrum von Mn 2p (c) weist bei allen pH-Werten ein Satellitenmerkmal auf. Desweiteren verfügt der Mn 2p^{3/2}- Peak über eine eindeutig identifizierbare Form am oberen Rand, welche auf MnO hinweist. Zudem

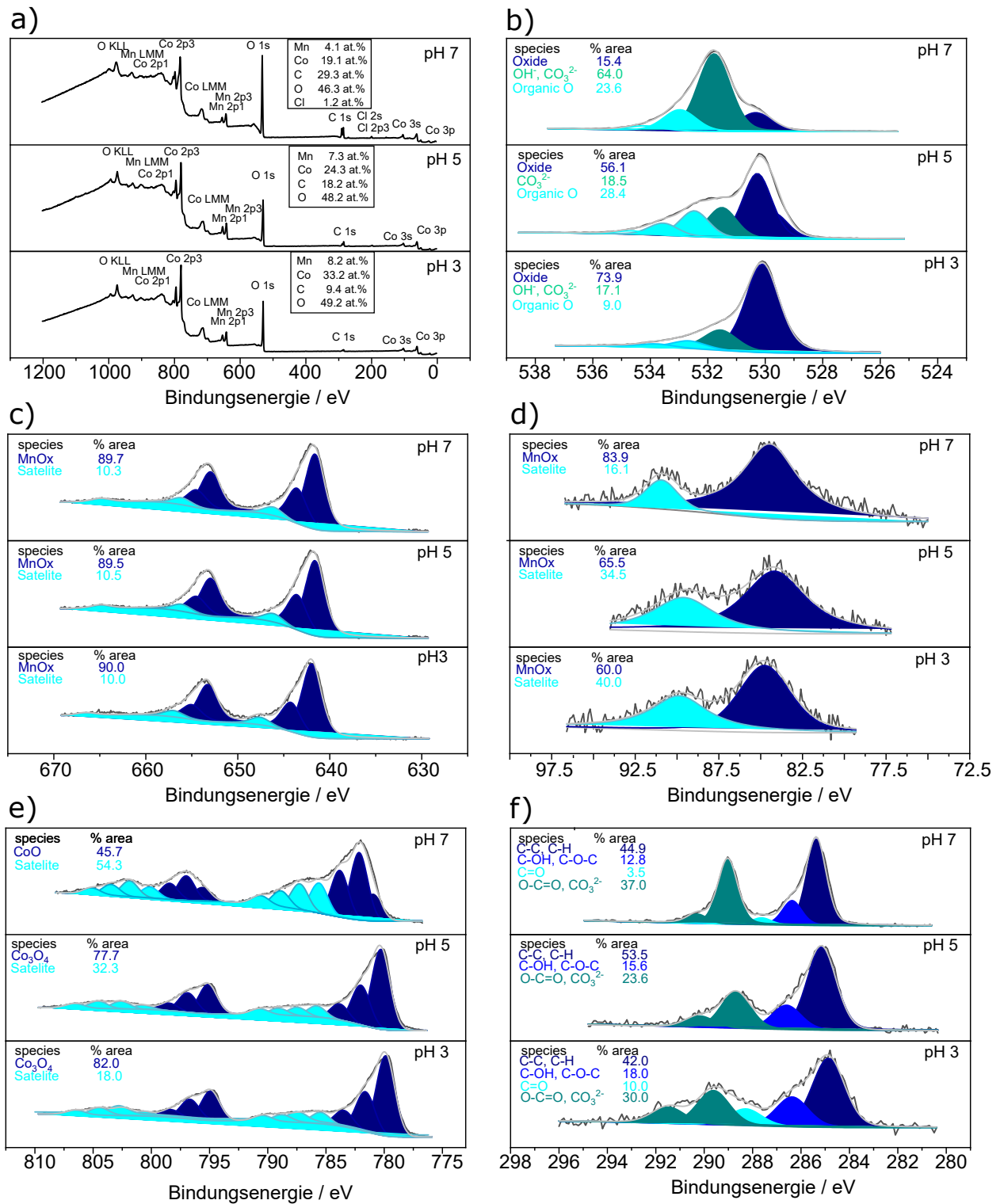


Abbildung 48: (a) XPS-Übersichtsspektren und XPS-Elementspektren für Mn/Co-Proben hergestellt bei pH 3-7 von (b) O 1s, (c) Mn 2p, (d) Mn 3s, (e) Co 2p und (f) C 1s. Die XPS-Spektren wurden auf C 1s bei einer Bindungsenergie vom 285,0 eV referenziert.

wurden die Mn-Oxidationsstufen anhand des Mn 3s-Peaks (d) unterschieden, da der Peak über zwei Multiplett-Komponenten verfügt. Für pH 3 und pH 5,5 wird eine Peakaufspaltung von $\Delta E = 5,3 \text{ eV}$ und $\Delta E = 5,5 \text{ eV}$ beobachtet. Verglichen mit der Literatur zeigen die bei pH 3 und pH 5,5 synthetisierten Materialien Oxidationszustände (OZ) von Mn_2O_3 (Mn^{3+}) auf.^[144] Für pH 7 wurde die größte Peakaufspaltung von 6,5 eV ermittelt, welches auf Basis von Literaturdaten auf einen OZ von MnO (Mn^{2+}) hinweist.^[144] Für die gemessenen Proben wurden die Co-OZ (e) ermittelt, welche anhand von Satellitenmerkmalen des Co 2p-Spektrums unterschieden wurden. Bei pH 7 wurde eindeutig Co^{2+} quantifiziert, da ausgeprägte Co 2p-Satelliten bei 786 eV vorhanden waren. Verglichen mit den Materialien hergestellt bei pH 3 und pH 5,5 lagen gemischte OZ Co(II)/Co(III) vor und kleinere Satellitenmerkmale wurden gefunden.^[94,95,144] Das C 1s-Spektrum (f) weist für pH 7 den größten CO_3 -Anteil von 37% auf gefolgt von pH 3 mit 30% und pH 5,5 mit 23%. Ein erhöhter Carbonat-Anteil an der Oberfläche stabilisiert aufgrund der Coulomb-Repulsion kleinere Partikel. Die XPS-Ergebnisse stimmen gut mit den STEM-EDX-Ergebnissen überein. Die chemische Beschaffenheit der Oberfläche ist folglich ähnlich zu der im Volumen der untersuchten Materialien.

Anhand von XRF-Analyse und STEM-EDX-Analyse konnte das Mn/Co-Verhältnis bestimmt werden. Cl^- -MnCo(1:2)-pH3; Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 und Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 weisen ein präzises Mn/Co Verhältnis von 1:2 auf, wohingegen NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5 über ein Mn/Co Verhältnis von 1:1,5 verfügt. Verglichen dazu weist Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5 ein Mn/Co Verhältnis von 1:9 und NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5 ein Mn/Co Verhältnis von 1:11 auf. Die Analysemethoden XRF und STEM-EDX zur Bestimmung der Mn/Co-Verhältnisse zeigen nur geringe Abweichungen, welche vernachlässigbar sind. Das bedeutet, dass die Einstellung von verschiedenen MnCo-Verhältnissen durch eine kontrollierte Synthese problemlos durchführbar ist und eine homogene Verteilung der MnCo-Metallspezies vorliegt. Darüber hinaus wurden N_2 -Physisorptionsmessungen durchgeführt, um die poröse Natur aller Mn/Co-Materialien zu untersuchen (**Abbildung A3**) und (**Tabelle 4**). Gemäß der IUPAC-Klassifizierung können die Isothermen aller Materialien als Typ II-Isothermen für nicht poröse Materialien mit einer leichten Hysterese vom

H4-Typ klassifiziert werden, die auf eine Kapillarkondensation in einigen wenigen vorhandenen Mesoporen hinweist. Alle durch HTS hergestellten Mn/Co-Materialien weisen eine niedrige spezifische Oberfläche S_{BET} von maximal $149,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf. Diese Ergebnisse sind mit Mn/Co-Materialien aus der Literatur vergleichbar.^[94]

Die Mn/Co-Materialien wurden mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht, um Strukturinformationen sowie die Zusammensetzung zu erhalten. Die in **Abbildung 49** dargestellten XRD-Diffraktogramme aller hergestellten Mn/Co-Materialien wurden mittels Rietveld-Verfeinerung ausgewertet. Aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen

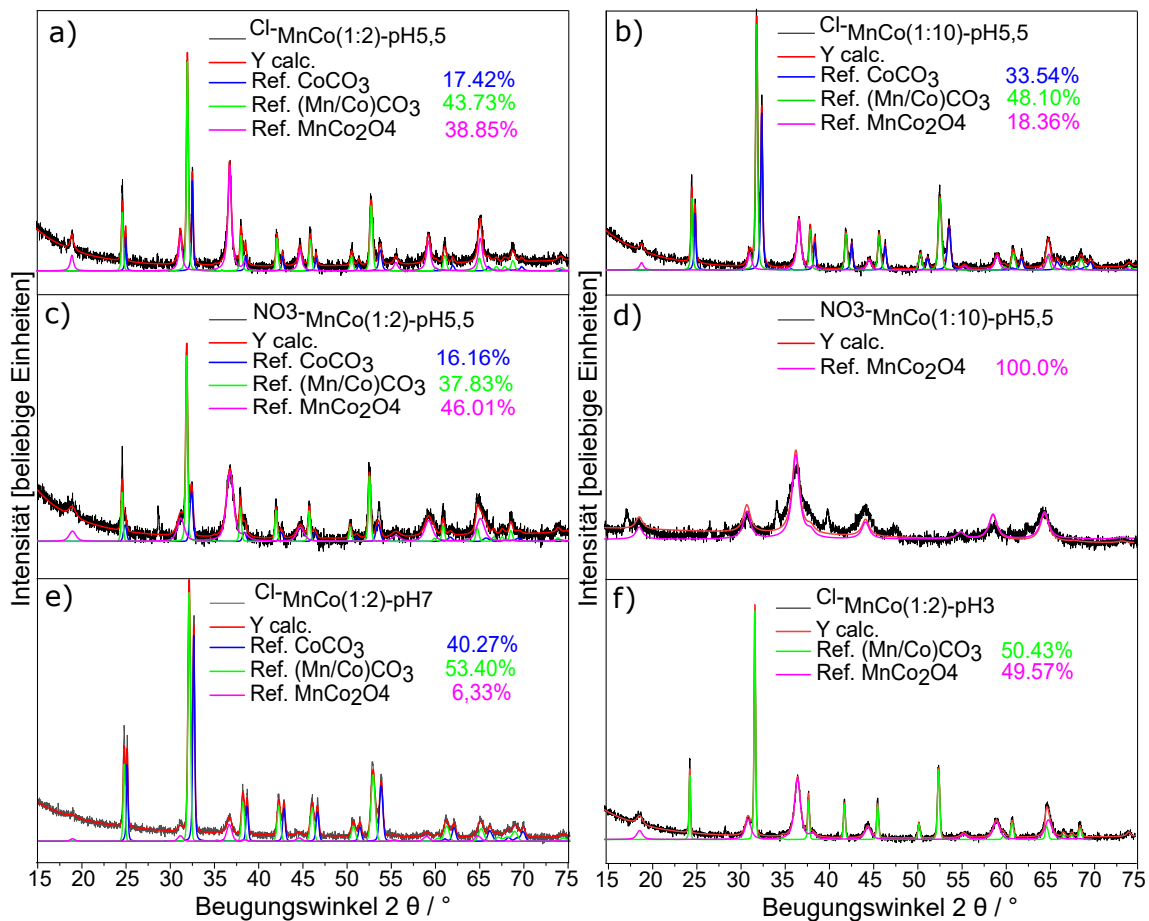


Abbildung 49: XRD-Diffraktogramme von (a) Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5, (b) Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5, (c) NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5, (d) NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5, (e) Cl^- -MnCo(1:2)-pH7, (f), Cl^- -MnCo(1:2)-pH3. Aufgetragen sind die gemessenen Peakintensitäten (schwarz), die berechneten Peakintensitäten (rot), verglichen mit bekannten Strukturen aus der Kristalldatenbank: $(\text{Co},\text{Mn})\text{Co}_2\text{O}_4$ -Spinell (magenta) (JCPDF Card No. 23-1237) Kristallsystem: kubisch, Raumgruppe: $Fd-3m$, CoCO_3 (blau) und $(\text{Mn},\text{Co})\text{CO}_3$ (grün) (JCPDF Card No. 11-692) Kristallsystem: trigonal, Raumgruppe: $R-3cH$.

konnten die Reflexlagen bei 2θ einem bestimmten hkl-Wert zugeordnet werden. $^{NO_3^-}$ -MnCo(1:10)-pH5,5 zeigte eine reine Phase bestehend aus $MnCo_2O_4$ -Spinell, (JCPDS-Datenbank 23-1237)^[94] mit folgenden Reflexlagen bei 20,0 (111), 31,7 (220), 37,1 (311), 40,0 (222), 43,0 (400), 52,4 (422), 60,0 (511), 62,6 (440), 75,4 (533) und 79,4 (622) auf. Für alle anderen Materialien konnte eine Mischphase aus $(Mn/Co)CO_3$ mit folgenden Miller Indizes bei 25,0 (012), 31,7 (014), 37,1 (100), 43,0 (113), 52,4 (024) und 62,6 (122) zugeordnet werden.^[94] Der Anteil an $(Mn/Co)CO_3$ beträgt je nach Material zwischen 37 und 53%. Eine kristalline $CoCO_3$ -Phase mit einem Anteil von 16-40% wurde für $^{Cl^-}$ -MnCo(1:2)-pH5,5; $^{Cl^-}$ -MnCo(1:10)-pH5,5, $^{NO_3^-}$ -MnCo(1:2)-pH5,5 und $^{Cl^-}$ -MnCo(1:2)-pH7 beobachtet. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung zeigen, dass fast alle Mn/Co-Materialien aus zwei segregierten Phasen ($MnCo_2O_4$ (Spinell) und $CoCO_3$) bestehen sowie einer Mischphase $(Mn/Co)CO_3$. Die leichte Verschiebung der Reflexe wurde aufgrund des Einbaus von Co in das Mn-Gitter beobachtet. Ferner variierte der Anteil der ausgebildeten kristallinen $MnCo_2O_4$ -Spinellphasen zwischen 6,3 bis 100%.

Die **Tabelle 4** dient als Übersicht über die synthetisierten Materialien. Anhand der verwendeten Analysenmethoden hat sich herausgestellt, dass bei der HTS überwiegend Mn/Co-Mischmaterialien aus $(Mn/Co)CO_3$, $CoCO_3$ und $MnCo_2O_4$ entstanden sind. Es konnte gezeigt werden, dass das Mn/Co-Verhältnis sowie der in der Synthese verwendete Vorläufer (Chlorid, Nitrat) entscheidend für die Partikelmorphologie sind. Es konnten unterschiedliche Morphologien synthetisiert werden, wobei Kuben und eckige Stäbchen basierend auf Chloridvorläufern sowie Kugeln als auch runde Stäbchen basierend auf Nitratvorläufern erhalten wurden. Es konnte beobachtet werden, dass mit abnehmendem Mn-Gehalt hauptsächlich stäbchenförmige Partikel ausgebildet werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Kantenlänge (KL) der kubischen Partikel durch den pH-Wert kontrolliert werden kann. Anhand der Partikelgrößenverteilung konnte ein Trend beobachtet werden, dass bei steigendem pH-Wert (pH 3 bis pH 7) die KL und somit auch die Partikelgrößen verringert werden. Zusätzlich weisen die Mn/Co-Materialien eine moderate S_{BET} von maximal $149,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf. Mittels XPS wurden für die chloridbasierten Materialien hergestellt bei pH-Werten (3-7) die OZ von $Co^{2+/3+}$ und $Mn^{2+/3+}$ ermittelt.

Tabelle 4: Vergleich der spezifischen Oberfläche (S_{BET}), des Porendurchmessers (D_P), des MnCo-Verhältnisses ($MnCo_V$), des MnCo-Anteils ($MnCo_A$), der Partikelmorphologie (Form), der Kantenlänge (KL) sowie der Anteile der Mischoxidmaterialien $CoCO_3$, $(Mn/Co)CO_3$ und $MnCo_2O_4$ bestimmt mittels N_2 -Physisorption, XRF, STEM-EDX, SEM, XRD und XPS von allen hergestellten Mn/Co-Materialien.

Material	S_{BET} [$m^2 g^{-1}$]	D_P [nm]	$MnCo_V$ [%]	$MnCo_A$	Form	KL [μm]	$CoCO_3$ [%]	$(Mn/Co)CO_3$ [%]	$MnCo_2O_4$ [%]	OZ
Cl^- -MnCo(1:2)-pH3	46,0	5,5	35/65	1/2	Kubus	4,1 \pm 0,36	-	50,43	49,57	$Mn^{3+}/Co^{2+}/3+$
Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5	12,2	5,1	33/67	1/2	Kubus	3,2 \pm 0,31	17,42	43,73	38,85	$Mn^{3+}/Co^{2+}/3+$
Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5	65,0	5,0	10/90	1/9	Stäbchen	2,2 \pm 0,32	33,54	48,10	18,36	-
NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5	104,8	5,5	40/60	1/1,5	Kugel	0,6 \pm 0,32	16,16	37,83	46,01	-
NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5	43,8	4,9	9/91	1/11	Stäbchen	2,0 \pm 0,35	-	-	100,00	-
Cl^- -MnCo(1:2)-pH7	149,8	5,5	36/64	1/2	Kubus	1,9 \pm 0,20	40,27	53,40	6,33	Mn^{2+}/Co^{2+}

6.2 Einfluss der Partikelmorphologie sowie der Vorläufer auf die OER-Performance

Die elektrochemischen Untersuchungen zur Aktivität und Stabilität der bei pH 5,5 hergestellten Mn/Co-Materialien zeigen eine Überspannung von 370 mV bis 421 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} in 1 M KOH-Lösung (**Abbildung 50**).

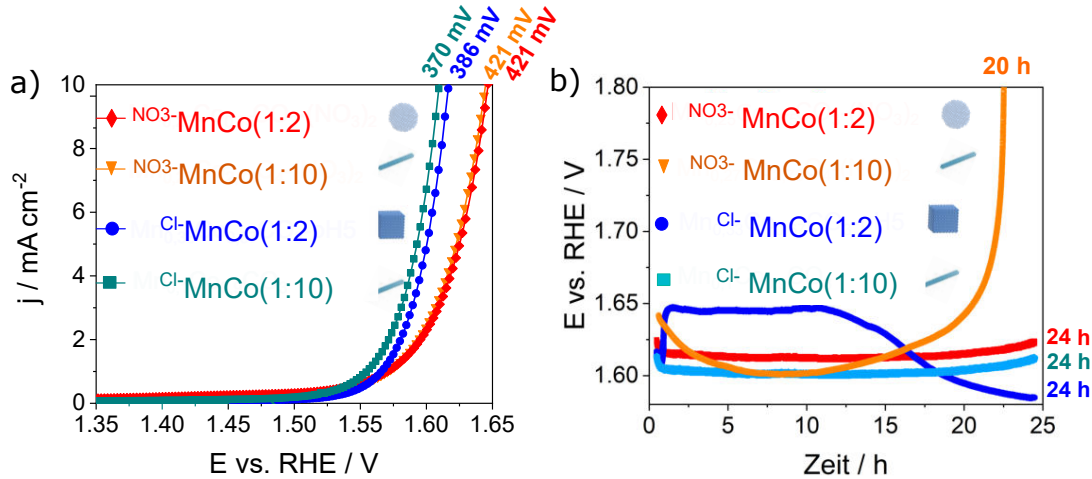


Abbildung 50: Vergleich der elektrokatalytischen Aktivitäten und Stabilitäten von Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 (dunkelblau), NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5 (rot), NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5 (orange), Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5 (hellblau). Scan-Geschwindigkeit 10 mVs^{-1} , 1600 Umin^{-1} , 1 M KOH.

Die Überspannung verringert sich von 421 mV für NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5 und für NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5 auf 386 mV für Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 bis zu 370 mV für Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Partikelmorphologie keinen signifikanten Einfluss auf die OER-Aktivität hat und keine sichtbaren Trends abgeleitet werden können. Jedoch konnte ein Einfluss des verwendeten Vorläufers beobachtet werden, da die chlorid-basierenden Vorläufer eine höhere OER Aktivität aufweisen, verglichen mit den nitratbasierten Vorläufern. Die elektrochemische Stabilität der bei pH 5,5 hergestellten Materialien wurde anhand chronopotenziometrischer Tests durchgeführt. Alle Mn/Co-Materialien zeigen eine hohe Katalysatorstabilität von bis zu 20 Stunden bei einem Potential von 1,65 V. Interessanterweise zeigte Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 innerhalb der ersten zwei Stunden einen Potenzi sprung von 1,61 V auf 1,65 V, war dann 10 Stunden konstant und stabilisierte und aktivierte sich erneut innerhalb weiterer 10 Stunden und

erzielte ein Potential von 1,58 V. Es wird vermutet, dass zu Beginn die aktiven Zentren blockiert sind und somit das Potenzial steigt. Weiterhin wird angenommen, dass sich das System nach 10 Stunden äquilibriert hat und somit das Potenzial wieder sinkt und eine Aktivierung der aktiven Spezies an der Katalysatoroberfläche stattgefunden hat. Im Vergleich dazu zeigt $^{NO3-}MnCo(1:10)-pH5,5$ eine Aktivierungsphase in den ersten fünf Stunden, ist dann über einen kurzen Zeitraum von etwa fünf Stunden konstant (1,60 V), deaktiviert anschließend zunächst langsam (über weitere zehn Stunden bis 1,65 V) und schließlich vollständig nach 20 Stunden. Die Deaktivierung des Katalysatormaterials ist häufig auf das Ablösen der Katalysatorspezies vom Elektroden tip zurückzuführen. Weitere Studien (**Abbildung A4**) zeigen, dass die niedrige Kalzinierungstemperatur von 300°C verantwortlich für die gute Katalysatoraktivität ist. Katalysatoren, welche bei höheren Temperaturen kalziniert wurden, zeigen bei 10 mAcm⁻² größere Überspannungen aufgrund von Kristallwachstumseffekten, was eine Verringerung der Anzahl an katalytisch aktiven Zentren zur Folge hat. Basierend auf den Aktivitäts- und Stabilitätsuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Partikelmorphologien zu minimalen Unterschieden in der OER-Performance führen und die Überspannung nicht mit der Morphologie korreliert.

Um das kapazitive Verhalten der Proben weiter zu analysieren, wurden Impedanzmessungen durchgeführt (**Abbildung 51** (a)). Das Schaltbild (b) mit zwei Zeitkonstanten wurde verwendet, um die Impedanzdaten zu analysieren und Kurvenanpassungen durchzuführen. Die ermittelten R_{CT} -Werte aus dem Nyquist-Diagramm (a) sind für die bei pH 5,5 hergestellten Mn/Co-Materialien in **Tabelle 5** zusammengefasst. Auffällig ist, dass die Mn/Co-Materialien mit einem Verhältnis von 1:10 geringere R_{CT} -Werte (19 Ω und 23 Ω) aufweisen im Vergleich zu Mn/Co-Materialien mit einem 1:2 Verhältnis (31 Ω und 50 Ω). Somit verfügen Mn/Co-Materialien mit einem geringeren Mn-Anteil über einen niedrigeren Ladungstransferwiderstand während des OER-Prozesses. Gemäß der in Kapitel 2.1 eingeführten Tafelsteigung und dem in Kapitel 2.2 postulierten OER-Mechanismus wird die Katalysatorleistung bewertet. Die Tafelsteigungen für die Mn/Co-Materialien variieren zwischen 56,9 und 74,2 mVdec⁻¹ (**Abbildung 51** (c)).^[168] Eine Tafelsteigung von

$50,4 \text{ mVdec}^{-1}$ für Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 und $56,9 \text{ mVdec}^{-1}$ für Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5 deuten darauf hin, dass der zweite Elektronentransferschritt geschwindigkeitsbestimmend ist (Abbildung 51 (c)).^[25] Die berechnete Tafelsteigung von $50,4 \text{ mVdec}^{-1}$ liegt sehr nah an den Werten der bisher besten Mn/Co-Katalysatoren.^[25,28,150,169–171] Die nitratbasierten Mn/Co-Materialien zeigen Tafelsteigungen zwischen $73,2$ - $74,2 \text{ mVdec}^{-1}$, was darauf hindeutet, dass der erste Elektronentransferschritt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

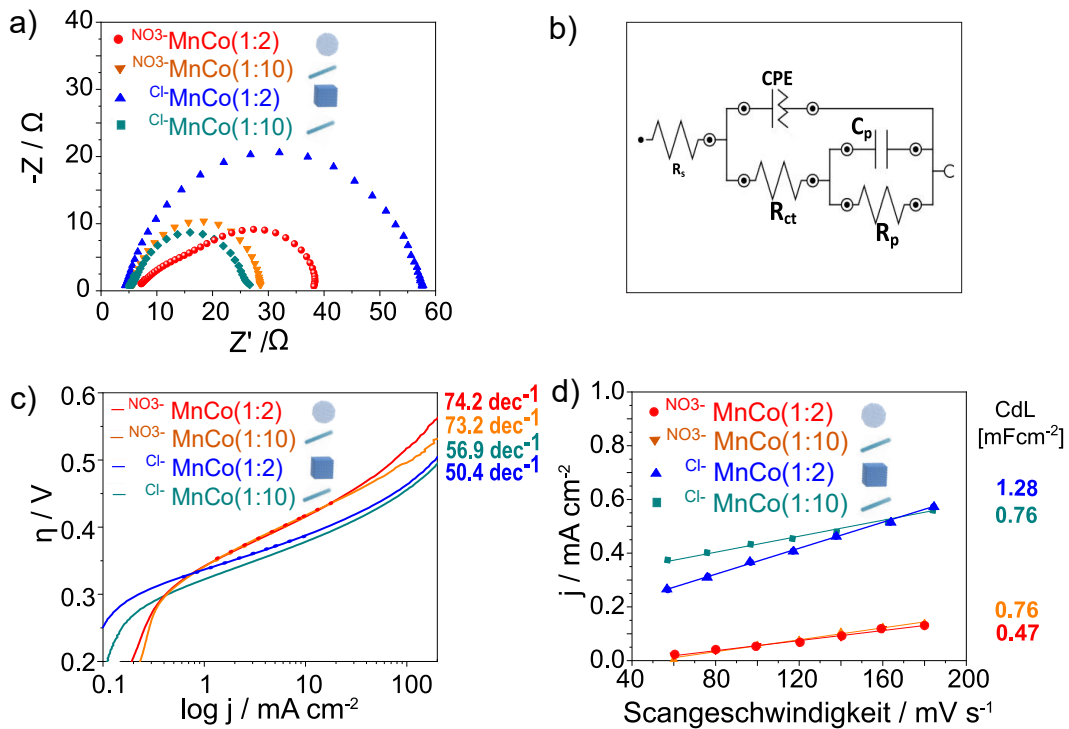


Abbildung 51: Elektrochemische Methoden für die Untersuchung von Mn/Co-Materialien mit Hilfe des (a) Nyquist-Diagramms bei $0,6 \text{ V}$ gegen Ag / AgCl mit einer Amplitude von $0,01 \text{ V}$. (b) Ersatzschaltbild. Die Impedanzdaten wurden unter Verwendung einer Zweifachkonstanten-Ersatzschaltung (durchgezogene Linie) angepasst. R_s ist der Elektrolytwiderstand. CPE ist ein Element mit konstanter Phase, das sich auf die Doppelschichtkapazität bezieht. R_{CT} ist der Ladungsübertragungswiderstand. C_p und R_p sind Kapazität und Widerstand in Bezug auf die Sauerstoffadsorption. Alle Messungen wurden in einer 1 M KOH -Lösung bei einer Scanrate von 5 mVs^{-1} mit einer RDE bei 1600 Umin^{-1} durchgeführt. (c) Tafeldiagramm mit einer Scangeschwindigkeit von 5 mVs^{-1} , 1600 Umin^{-1} , 1 M KOH . (d) C_{DL} -Diagramm für die Doppelschichtkapazitätsmessungen zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei verschiedenen Durchlaufzeiten zwischen 40 - 160 mVs^{-1} , 1600 Umin^{-1} , 1 M KOH . Der anodische Ladestrom wird als Funktion der Abtastrate aufgetragen. Die ermittelte Doppelschichtkapazität des Systems wird als Durchschnitt des Absolutwerts der Steigung der linearen Anpassung an die Daten angenommen.

Die Tafelsteigung von $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH}5,5$ und $^{Cl-}\text{MnCo}(1:10)\text{-pH}5,5$ ist geringer im Vergleich zu den nitratbasierten Mn/Co-Materialien, was auf Unterschiede im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hindeutet. Basierend auf den vorliegenden Daten wird vermutet, dass sich bei den chloridbasierten Vorläufern eine Cobaltoxyhydroxid (CoOOH) Spezies ausbildet, welche als aktives Zentrum für die Sauerstoffentwicklungsreaktion fungiert. Im Gegensatz dazu können die nitratbasierten Mn/Co-Materialien während der OER durch die stark gebundenen OH-Gruppen $M - \text{OH}_{ads}$ auf der Oberfläche negativ beeinflusst werden, was die elektrokatalytische Aktivität vermindert.

Die aktive Katalysatoroberfläche wird gemäß der in Kapitel 2.3 eingeführten C_{dL} und der aus der Literatur bekannten spezifischen Kapazität bestimmt.^[25,68,172] Die C_{dL} von Mn/Co-Materialien liegt zwischen $0,47 - 1,28 \text{ mFcm}^{-2}$ (**Abbildung 51** (d) und **Tabelle 5**). $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH}5,5$ (dunkelblau) zeigt im Vergleich zu den an deren Materialien die höchste Doppelschichtkapazität von $1,28 \text{ mFcm}^{-2}$. Die erhöhte C_{dL} könnte durch die Nanostrukturierung des Kuben erklärt werden, welche im SEM beobachtet werden konnte. Die chloridbasierten Mn/Co-Materialien weisen im Vergleich zu den nitratbasierten Materialien höhere C_{dL} Werte von $1,28 \text{ mFcm}^{-2}$ und $0,76 \text{ mFcm}^{-2}$ auf, was darauf hindeutet, dass sich zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Elektrolyten eine größere Menge an OH^- -Ionen befindet. Da die ECSA proportional zur C_{dL} ist, zeigt dementsprechend $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH}5,5$ auch die höchste ECSA. Wenn die ECSA mit der Stromdichte bei einer bestimmten Überspannung (1,6 V) korreliert wird, kann eine normalisierte Aktivität j_{gECSA} erhalten werden, die eine von der Oberfläche und den aktiven Stellen entkoppelte Aktivität darstellt. Alle erhaltenen J_{gECSA} -Werte befinden sich in einem Bereich von $0,14$ bis $0,42 \text{ mA/cm}^2$ in einem schmalen Größenbereich. $^{Cl-}\text{MnCo}(1:2)\text{-pH}5,5$ zeigt die höchste ECSA ($4,3 \text{ cm}^2$) und einen J_{gECSA} -Wert von $0,19 \text{ mAcm}^{-2}$. Mn/Co-Materialien mit verschiedenen Metallverhältnissen, Morphologien und Vorläufern eignen sich alle, die OER in alkalischem Milieu zu katalysieren. Da die unterschiedliche Partikelmorphologie keinen signifikanten Einfluss auf die OER zeigt, scheinen die katalytisch aktiven Zentren unabhängig von geometrischen kristallographischen Merkmalen wie Miller-Indexebenen, Knicken, Stufen, Ecken oder Kanten zu sein.

Tabelle 5: Zusammenfassung der kinetischen Untersuchung anhand der Tafelsteigung (b), des Ladungstransferwiderstandes (R_{CT}), der Doppelschichtkapazität (C_{dL}), der elektrochemischen Oberfläche (ECSA), der flächen normierten elektrochemischen Oberfläche (ECSA_g), der Aktivität (j, bei 1,6 V vs. RHE) und der intrinsische Katalysatoraktivität (j_{gECSAg}) von Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5, NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5, Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5, NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5.

Material	b	R_{CT}	C_{dL}	ECSA	ECSA _g	$j_{1,6V}$	$j_{gECSAg;1,6V}$
	[dec ⁻¹]	[Ω]	[mFcm ⁻²]	[-]	[cm ²]	[mAcm ⁻²]	[mAcm ⁻²]
Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5	50,4	51	1,28	32	4,3	6	0,19
Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5	56,9	19	0,76	19	2,6	8	0,42
NO_3^- -MnCo(1:2)-pH5,5	74,2	31	0,47	12	1,6	2,7	0,23
NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5	73,2	23	0,76	19	2,6	2,7	0,14

6.3 Einfluss der Partikelgröße auf die OER-Performance

In **Abbildung 52** wird der Einfluss der Partikelgröße auf die OER-Performance von Mn/Co-Materialien untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass sich eine Variation des pH-Wertes auf die Partikelgröße auswirkt. Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 (1,9 μm) erreichte bei einem Potenzial von 1,6 V die höchste Stromdichte von etwa 10 mAcm⁻², gefolgt von Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 (3,2 μm) mit 6 mAcm⁻², wohingegen Cl^- -MnCo(1:2)-pH3 (4,1 μm)

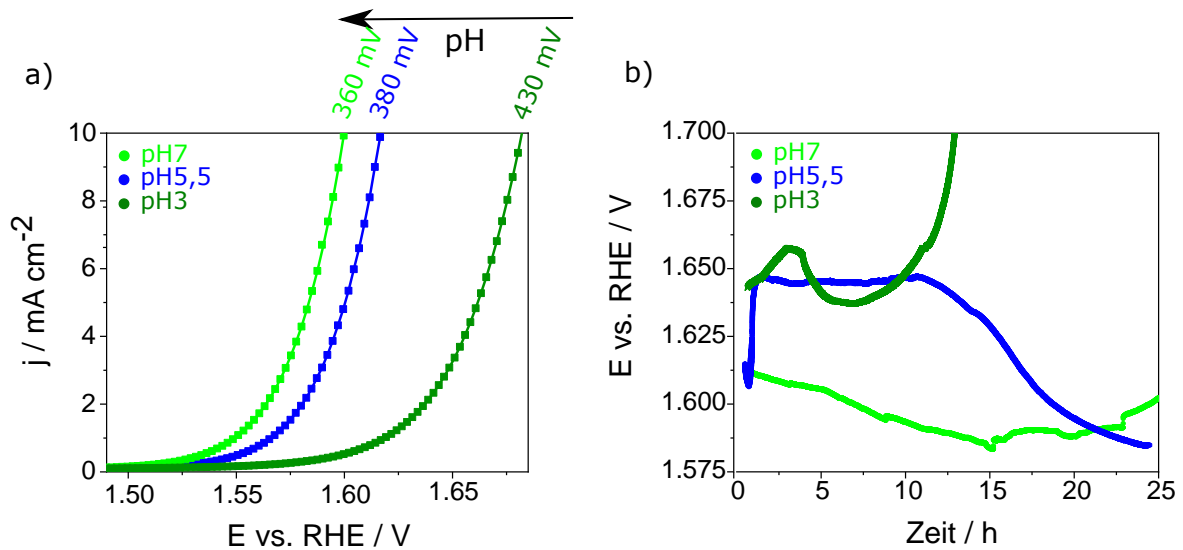


Abbildung 52: Vergleich der elektrokatalytischen Aktivitäten (a) und Stabilitäten (b) von Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 (dunkelblau), Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 (hellgrün), Cl^- -MnCo(1:2)-pH3 (dunkelgrün). Scan-Geschwindigkeit 10 mVs⁻¹, 1600 Umin⁻¹, 1 M KOH.

eine deutlich niedrigere Stromdichte von $1,2 \text{ mAcm}^{-2}$ erzielte. Während für größere kubische Partikel mit einer Partikelgröße von $4,1 \mu\text{m}$ (hergestellt bei pH 3) eine hohe Überspannung von 430 mV erhalten wird, nimmt die Überspannung mit abnehmender Partikelgröße und zunehmendem pH-Wert in der Synthese ab. Die bei pH 5,5 mit einer Partikelgröße von $3,2 \mu\text{m}$ und bei pH 7 mit einer Partikelgröße von $1,9 \mu\text{m}$ hergestellten Materialien weisen eine Überspannung von 380 mV bzw. 360 mV auf. Dieser beobachtete Trend zur Variation der Partikelgröße belegt, dass kleinere Partikel aufgrund des höheren Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses aktiver sind.

In **Abbildung 52 (b)** wurden chronopotenziometrische Stabilitätsuntersuchungen von chloridbasierten Mn/Co-Materialien durchgeführt. Größere Partikel der Cl^- -MnCo(1:2)-pH3 ($4,1 \mu\text{m}$) weisen im Vergleich zu den kleineren Partikeln von (Cl^- -MnCo(1:2)-pH7, $1,9 \mu\text{m}$) ein höheres Anfangspotenzial (1,64 V) bei 10 mAcm^2 auf. Nach sieben Stunden deaktiviert das Material jedoch vollständig. Für Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 ($1,9 \mu\text{m}$) und Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 ($3,2 \mu\text{m}$) konnte eine katalytische Aktivität über 24 Stunden erzielt werden, wobei Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 ($1,9 \mu\text{m}$) die beste Langzeitstabilität in einem nahezu konstanten Potenzialbereich von 1,58 - 1,61 V aufweist. Das Potenzial nimmt in den ersten 15 Stunden leicht ab von ungefähr 1,61 V auf 1,58 V. Danach steigt das Potenzial noch zehn weitere Stunden auf ungefähr 1,60 V an, was wahrscheinlich auf das Ablösen des Katalysatorfilms von der Elektrode zurückzuführen ist. Jedoch bleibt der Katalysator nach den anfänglichen Aktivierungsprozessen innerhalb der ersten fünfzehn Stunden mit nur geringen Schwankungen bei ungefähr 1,6 V stabil. Der Cl^- -MnCo(1:2)-pH7-Katalysator zeigt eine sehr gute Stabilität in der OER in einem alkalischen Elektrolyten mindestens 24 Stunden lang. Es wird angenommen, dass die Stabilitätsunterschiede der Mn/Co-Materialien auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung (MnCoCO_3 , CoCO_3 und MnCo_2O_4) zurückzuführen sind.

Um die katalytischen Aktivitäten in Korrelation zu den kapazitiven Eigenschaften der Materialien zu setzen, wurden Impedanz-Messungen durchgeführt (**Abbildung 53** und **Tabelle 6**). Es wird der Zusammenhang zwischen dem Ladungstransferwiderstand in Ab-

hängigkeit von der Partikelgröße untersucht. Während für größere kubische Partikel mit einer Partikelgröße von $4,1 \mu\text{m}$ (hergestellt bei pH 3) ein höherer Ladungstransferwiderstand von 150Ω erhalten wird, nimmt der Ladungstransferwiderstand mit abnehmender Partikelgröße und zunehmendem pH-Wert in der Synthese ab. Die bei pH 5,5 mit einer Partikelgröße von $3,2 \mu\text{m}$ und bei pH 7 mit einer Partikelgröße von $1,9 \mu\text{m}$ hergestellten Materialien zeigen einen Ladungstransferwiderstand von 50Ω bzw. 19Ω .

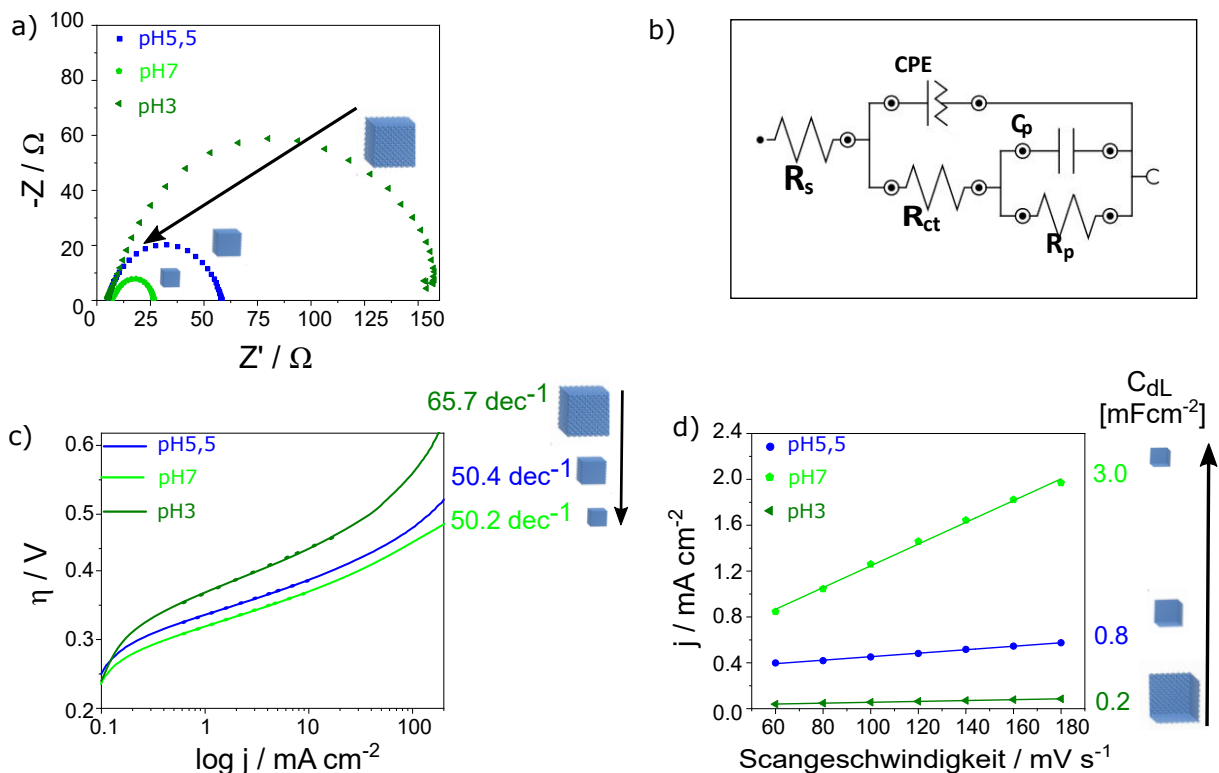


Abbildung 53: Elektrochemische Methoden für die Untersuchung von Cl^- -MnCo(1:2)-Materialien hergestellt bei pH-Werten zwischen 3 und 7 anhand des (a) Nyquist-Diagramms bei $0,6 \text{ V}$ gegen Ag / AgCl mit einer Amplitude von $0,01 \text{ V}$. (b) Ersatzschaltbild. Die Impedanzdaten wurden unter Verwendung einer Zweifachkonstanten-Ersatzschaltung (durchgezogene Linie) angepasst. R_s ist der Elektrolytwiderstand. CPE ist ein Element mit konstanter Phase, das sich auf die Doppelschichtkapazität bezieht. R_{CT} ist der Ladungsübertragungswiderstand. C_p und R_p sind Kapazität und Widerstand in Bezug auf die Sauerstoffadsorption. Alle Messungen wurden in einer 1 MKOH -Lösung bei einer Scanrate von 5 mVs^{-1} mit einer RDE bei 1600 Umin^{-1} durchgeführt. (c) Tafeldiagramm mit einer Scangeschwindigkeit von 5 mVs^{-1} , 1600 Umin^{-1} , 1 MKOH . (d) C_{dL} -Diagramm für die Doppelschichtkapazitätsmessungen zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bei verschiedenen Durchlaufzeiten zwischen $40\text{-}160 \text{ mVs}^{-1}$, 1600 Umin^{-1} , 1 MKOH . Der anodische Ladestrom wird als Funktion der Abtastrate aufgetragen.

Die Tafelsteigung der Mn/Co-Materialien hergestellt bei verschiedenen pH-Werten (pH 3 bis pH 7) liegt zwischen $50,2\text{-}65,7\text{ mVdec}^{-1}$ (**Abbildung 53** (c)). Die berechnete Tafelsteigung von $50,2\text{ mVdec}^{-1}$ für $\text{Cl}^{-}\text{-MnCo}(1:2)\text{-pH7}$ ($1,9\text{ }\mu\text{m}$) und $50,4\text{ mVdec}^{-1}$ für $\text{Cl}^{-}\text{-MnCo}(1:10)\text{-pH5,5}$ deutet darauf hin, dass der zweite Elektronentransferschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Wenn eine Transportlimitierung innerhalb des Katalysatorsystems vorhanden ist, kommt es zu einer Zunahme der Tafelsteigung, wie für $\text{Cl}^{-}\text{-MnCo}(1:2)\text{-pH3}$ (65 mVdec^{-1} , $4,1\text{ }\mu\text{m}$) zu beobachten ist. Die abgeleiteten Tafelsteigungen stimmen gut mit Literaturberichten für thermisch hergestelltes $(\text{Mn/Co})\text{CO}_3$ überein ($60\text{-}80\text{ mVdec}^{-1}$).^[94,95,166] Basierend auf den in dieser Arbeit erzeugten Daten lässt sich die Hypothese aufstellen, dass größere Mn/Co-Partikel mit verringertem Oberflächen-zu-Volumenverhältnis den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt innerhalb des OER-Mechanismus beeinflussen und die Tafelsteigung daher stark erhöhen.

Um die Überspannung mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche zu korrelieren, wird die ECSA aus der C_{dL} berechnet (**Abbildung 52** und **Tabelle 6**). Die C_{dL} von Mn/Co-Materialien liegt zwischen $0,2$ und $3,0\text{ mFcm}^{-2}$. $\text{Cl}^{-}\text{-MnCo}(1:2)\text{-pH7}$ ($1,9\text{ }\mu\text{m}$) weist die höchste Doppelschichtkapazität von $4,7\text{ mF/cm}^{-2}$ auf, was anhand von STEM-Aufnahmen auf die Nanostrukturierung der Kuben zurückgeführt werden könnte. Im SEM kann gezeigt werden, dass sich auf der Partikeloberfläche viele kleine Partikel befinden, welche zur Oberflächenvergrößerung beitragen. Diese erhöhte Porosität kann auch anhand der Stickstoffphysisorptions-Isotherme von $\text{Cl}^{-}\text{-MnCo}(1:2)\text{-pH7}$ bestätigt werden. Für eine Normierung der Aktivität wird die elektrochemisch aktive geometrische Oberfläche verwendet. Alle erhaltenen J_{gECSA} -Werte befinden sich in einem engen Bereich von $0,13$ bis $0,30\text{ mAcm}^{-2}$. $\text{Cl}^{-}\text{-MnCo}(1:2)\text{-pH7}$ ($1,9\text{ }\mu\text{m}$) mit den kleinsten kubischen Partikeln zeigt die höchste ECSA ($10,6\text{ cm}^2$) und den kleinsten J_{gECSA} ($0,13\text{ mAcm}^{-2}$ bei $\eta = 370\text{ mV}$) auf, im Vergleich zu den übrigen Mn/Co-Materialien (**Tabelle 6**). Der beobachtete Effekt einer niedrigeren Überspannung für kleinere kubische Partikel kann daher in der Tat auf die Vergrößerung der Oberfläche und insbesondere der elektrochemisch aktiven Oberfläche zurückgeführt werden. In diesem Kapitel wurde ein Standardwert von $0,040\text{ mFcm}^{-2}$ für die spezifische Kapazität C_s von MnCoOx verwendet.

Tabelle 6: Zusammenfassung der kinetischen Untersuchung anhand der Tafelsteigung (b), des Ladungstransferwiderstandes (R_{CT}), der Doppelschichtkapazität (C_{dL}), der elektrochemischen Oberfläche (ECSA), der flächennormierten elektrochemischen Oberfläche (ECSA_g), der Aktivität (j, bei 1,6 V vs. RHE) und der intrinsischen Katalysatoraktivität (j_{ECSA_g}) von Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5; Cl^- -MnCo(1:2)-pH7; Cl^- -MnCo(1:2)-pH3

Material	b	R_{CT}	C_{dL}	ECSA	ECSA _g	$j_{1,6V}$	$j_{gECSA_g;1,6V}$
	[mVdec ⁻¹]	[Ω]	[mFcm ⁻²]	[-]	[cm ²]	[mAcm ⁻²]	[mAcm ⁻²]
Cl^- -MnCo(1:2)-pH3	50,4	150	0,20	5	0,68	1,2	0,24
Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5	65,7	50	0,78	32	4,3	6,0	0,30
Cl^- -MnCo(1:2)-pH7	50,4	19	3,00	75	10,6	10,0	0,13

6.4 Korrelation des MnCo₂O₄-Anteils und CoCO₃-Anteils mit der OER-Aktivität

Da die Mn/Co-Materialien mit unterschiedlichen Mn/Co-Verhältnissen bei einer Kalzinierungstemperatur von 300°C hergestellt wurden, variiert der relative Anteil an kristallinem MnCo₂O₄ im Material. Daher bestehen fast alle Mn/Co-Proben aus zwei segregierten Phasen (MnCo₂O₄ und CoCO₃) sowie aus einer Mischphase (Mn/Co)CO₃. Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Anteile an MnCo₂O₄ in den Materialien ermittelt, welche mit der OER-Aktivität korreliert werden können (**Abbildung 54**).

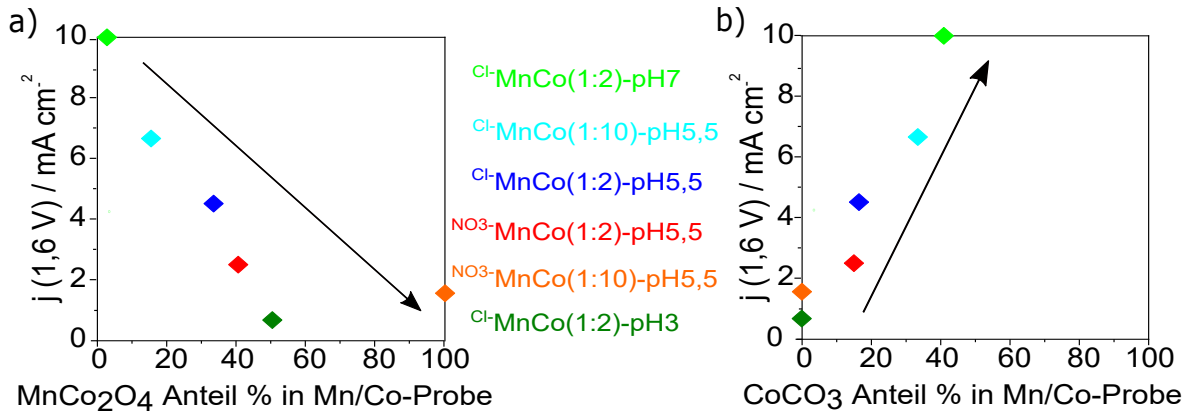


Abbildung 54: Korrelation des Spinell-Anteils mit der OER-Aktivität zur Ermittlung der aktiven Spezies für Cl^- -MnCo(1:2)-pH5,5 (dunkelblau), Mn_{0,4}Co_{0,6}CO₃-(NO₃)₂ (rot) im Verhältnis zu der, Cl^- -MnCo(1:10)-pH5,5 (hellblau), NO_3^- -MnCo(1:10)-pH5,5 (orange), Cl^- -MnCo(1:2)-pH3 (dunkelgrün) Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 (hellgrün). Dazu wurde die Stromdichte j bei 1,6 V im Verhältnis zum Anteil an MnCo₂O₄ pro Mn/Co-Material aufgetragen.

Wird die Stromdichte aller Materialien bei 1,6 V gegen RHE gegen den Anteil an Spinell und CoCO_3 in der Probe aufgetragen, so wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Spinell-Anteil die OER-Aktivität abnimmt und mit zunehmendem CoCO_3 Anteil die OER-Aktivität verbessert werden kann. Die intrinsische Aktivität von CoCO_3 ist folglich erhöht in der alkalischen OER. Wie in (**Abbildung 54**) dargestellt, kann ein nahezu linearer Zusammenhang für die Aktivität mit dem Gehalt an Spinell- bzw. CoCO_3 -Phase ermittelt werden.

6.5 Vergleich der zugänglichen Katalysatoroberfläche anhand der N_2 -Physisorptionsmethode und der ECSA

Die zugängliche Partikeloberfläche kann mit Hilfe von zwei Methoden charakterisiert werden. Anhand von N_2 -Physisorptionsmessungen wird die S_{BET} ermittelt und durch CV-Messungen wird die ECSA berechnet. Die S_{BET} wurde ex-situ durch Stickstoffadsorptions-/Desorptionsvorgänge ermittelt, während bei der ECSA das Material mit Hilfe von Drop-casting auf einer Glas-Kohlenstoffscheibe aufgetragen und in 1 M KOH gemessen wird. Ein direkter Vergleich von S_{BET} und ECSA aller Materialien wird in **Abbildung 55** gezeigt. Die elektrochemische Oberfläche gibt Auskunft über die zur Verfügung stehende Oberfläche, welche elektrochemisch genutzt werden kann und zum Ladungstransfer beiträgt. Im Gegensatz dazu gibt die S_{BET} die Porosität eines Materials im physikalischen Kontext an. Das $^{Cl-}$ -MnCo(1:2)-pH7 sowohl als auch das IrO_2 und RuO_2 verfügen über ähnlich hohe ECSA- und N_2 -Physisorptionswerte. Es wird angenommen, dass bei nanostrukturierten Materialien S_{BET} mit der ECSA ausreichend korreliert. Auffällig ist jedoch, dass sich die Übergangsmetalloxide (MnO , CoO , Co_3O_4) auf der mittleren unteren Hälfte des Diagramms befinden. Demnach besteht für die unporösen Übergangsmetalloxide eine unzureichende Korrelation der S_{BET} mit der ECSA, was bedeutet, dass diese beiden Methoden hierbei nicht gleichzusetzen sind. Es ist ein linearer Trend für den Zusammenhang von ECSA und spezifischer Oberfläche zu erkennen. Somit steigt die ECSA für die meisten Materialien mit Erhöhung der spezifischen Oberfläche an. Zusätzlich muss bei der ECSA-Berechnung beachtet werden, dass die Inks (Coating-Lösungen) mit einem

Nafion-Binder präpariert werden, welcher die aktiven Zentren teilweise blockiert. Dieses Phänomen ist eine mögliche Erklärung für die beobachteten geringfügigen Abweichungen der BET-Oberfläche mit der elektrochemischen Oberfläche.

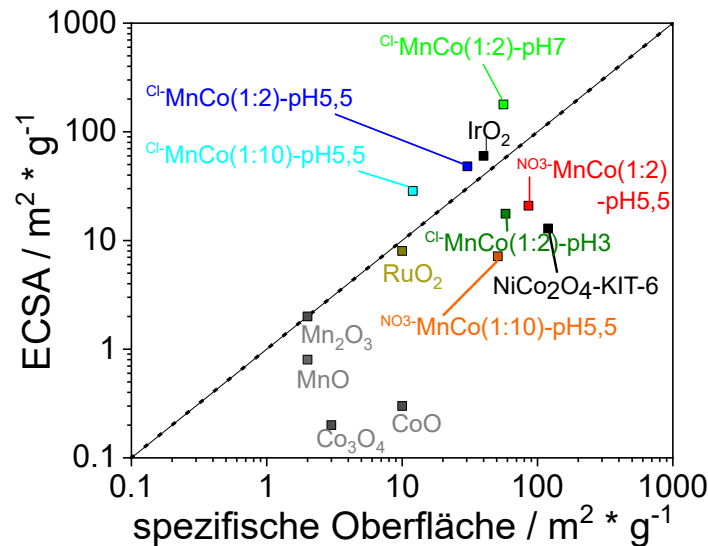


Abbildung 55: Korrelation der N_2 -Physisorptionsmethode mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) für verschiedene Mn/Co-Materialien und Literatur bekannten IrO_2 , RuO_2 , MnO , Co_2O_3 , Mn_2O_3 , CoO .

In der Literatur wurde während der OER-Reaktion von $Mn_xCo_yO_z$ -Materialien eine Katalysatorumstrukturierung beobachtet, da Mangan bei pH 14 aus dem Oh -Gitter der Spinellstruktur herausgelöst wurde.^[95] Die erhaltene Defektstruktur besteht aus einer dünnen amorphen Co-reichen Schicht mit Mn-Fehlstellen und weist einen hohen Anteil an Cobaltoxyhydroxidspezies (Co-O) auf, welche die aktiven Zentren bilden. Es wird angenommen, dass die Co-Spezies den größten Anteil der Katalyse übernehmen und die Manganoxide die OER nur geringfügig katalysieren. Aufgrund dieser Vermutung wird im folgenden Kapitel die TOF für die Mn/Co-Systeme berechnet und nur die Co-Spezies werden als aktive Zentren betrachtet.

6.6 Ermittlung der Umsatzfrequenz (TOF) für hergestellte Mn/Co-Materialien

Die TOF-Berechnung soll als Aktivitätsparameter dienen und zu einem tiefgreifenden Verständnis aktiver OER-Materialien beitragen. Die Bestimmung der TOF am Beispiel der OER ist derzeit noch kein wissenschaftlicher Standard, daher folgt ein kurzer theoretischer Exkurs zu der TOF-Berechnung am Beispiel der Mn/Co-Systeme.

6.6.1 Bestimmung der Umsatzfrequenz TOF

Die TOF beschreibt in der Katalyse die Anzahl an katalytischen Zyklen, die ein Katalysator $n(\text{Substrat})$ pro Zeiteinheit (t) und katalytisch aktivem Zentrum $n(\text{Kat})$ umsetzen kann. Die TOF ist ein Maß für die Effizienz eines Katalysators. Obwohl nur eine bestimmte Anzahl an Oberflächenatomen tatsächlich katalytisch aktiv ist, wird in der Praxis vereinfacht angenommen, dass alle Oberflächenatome der katalytisch aktiven Phase Aktivzentren sind. Daher wird die gesamte zugängliche Katalysatoroberfläche für weitere Berechnungen verwendet (**Gleichung 27**).

$$\text{TOF} = \frac{n(\text{Substrat})}{n(\text{Kat}) \cdot t} \quad (27)$$

6.6.2 Umsatzberechnung am Beispiel der OER

Da die ECSA ein Maß für die Fläche der katalytisch aktiven Zentren darstellt, ermöglicht die Kenntnis dieser Größe eine exaktere Bestimmung der TOF (Gleichung 28). Hierbei ist es jedoch erforderlich, die Anzahl der aktiven Metallzentren pro Elementarzelle (EZ) $n(MZ)$ mit Hilfe der ECSA zu berechnen sowie die Menge an gebildetem Sauerstoff $n(O_2)$ zu ermitteln (**Gleichung 28**).

$$\text{TOF}(\text{OER}) = \frac{n(O_2)}{n(MZ)} = [\text{s}^{-1}] \quad (28)$$

Letztere wird die molare Sauerstoffbildung $n(O_2)$ wie folgt berechnet: Die gemessene Stromdichte j der OER-LSV-Polarisationsmessung wird mit der Avogadro-Konstante N_A

($6,023 \cdot 10^{23}$ Moleküle O_2) multipliziert. Das Produkt der Multiplikation wird durch die 4 übertragenen Elektronen pro gebildetem O_2 -Molekül sowie durch die Faraday-Konstante F (96485,3 C; $1 C = 1000 mAs$) dividiert (**Gleichung 29**).

$$n(O_2) = \frac{j \cdot N_A}{4 \cdot F} = [s^{-1} \cdot cm^{-2}] \quad (29)$$

Die Anzahl an aktiven Metallzentren $n(MZ)$ (**Gleichung 30**) kann anhand der Anzahl an aktiven Oberflächenatomen $n(OF)$ pro Volumen der Elementarzelle $V(EZ)$ multipliziert mit $ECSA$ bestimmt werden:

$$n(MZ) = \frac{n(OF)}{V(EZ)} \cdot ECSA = [cm^{-2}] \quad (30)$$

Zusammenfassend wird die TOF in **Gleichung 31** formuliert, welche in der Literatur als Maß für die intrinsische Katalysatoraktivität angesehen wird.^[173]

$$TOF(OER) = \frac{n(O_2)}{n(MZ)} = \frac{\frac{j \cdot N_A}{4 \cdot F}}{\frac{n(OF)}{V(EZ)} \cdot ECSA} = [s^{-1}] \quad (31)$$

6.6.3 TOF-Berechnung von $CoCO_3$ und $MnCo_2O_4$ (Spinell)

Basierend auf der durch Rietveld-Analyse ermittelten identischen Struktur von $CoCO_3$ und $(Mn/Co)CO_3$ sowie des prozentualen Anteils an $MnCo_2O_4$ (Spinell) in den hergestellten Mn/Co-Materialien wird die TOF-Berechnung durchgeführt. Aufgrund dieser Tatsache wird am Beispiel von $CoCO_3$ und $MnCo_2O_4$ die TOF-Berechnung exemplarisch bei einer Stromdichte von $10 mAcm^{-2}$ durchgeführt (**Gleichung 32**). Dazu wird zunächst die Menge an gebildetem Sauerstoff $n(O_2)$ (**Gleichung 29**)^[84] sowie die Anzahl der aktiven Metallzentren pro Elementarzelle $n(Co^{2+})$ (**Gleichung 30**) aus der Fläche $ECSA$ berechnet.

$$\begin{aligned} TOF(CoCO_3) &= \frac{n(O_2)}{n(Co^{2+})} \\ TOF(MnCo_2O_4) &= \frac{n(O_2)}{n(Co^{3+})} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
 n(O_2) &= 10 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1 \text{ A}}{1000 \text{ mA}} \cdot \frac{1}{1 \text{ A}} \cdot \frac{1}{\frac{\text{C}}{\text{s}}} \cdot \frac{1 \text{ mol } e^-}{96453,8 \text{ C}} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol } e^-} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \\
 &= 10 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle } O_2}{4 \cdot 1000 \text{ mA} \cdot 96453,8 \text{ C}} \\
 &= 1,56 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle } O_2 \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}
 \end{aligned}$$

Für die Berechnung der Anzahl an aktiven Metallzentren pro Oberfläche $n(MZ)$ wurde das jeweilige Volumen einer EZ der beiden CoCO_3 - und MnCo_2O_4 -Kristallstrukturen ermittelt. **Abbildung 56** und **Abbildung 57** zeigen die Kristallstruktur sowie die Einkristallparameter von CoCO_3 und MnCo_2O_4 . Mittels Kristallstrukturanalyse kann die Geometrie anhand von Gitterkonstanten a , b , c , α , β , γ sowie die Symmetrie anhand der Raumgruppe bestimmt werden.

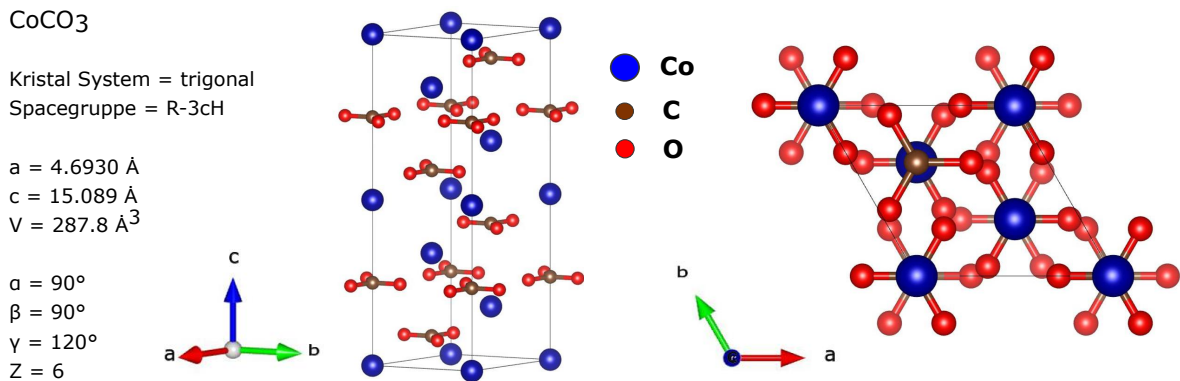


Abbildung 56: Kristallstruktur und Einkristallparameter von CoCO_3 .

Des Weiteren ist bei der Berechnung der Anzahl an aktiven Co-Atomen in der CoCO_3 -Phase zu beachten, dass in der hexagonal dichtesten Packung ein Sechstel der Lücken mit Cobalt und trigonal planaren Carbonat-Anionen besetzt ist (Zellbesetzungszahl Z gleich 6). Die Carbonat-Anionen sind waagrecht zu einer Raumdiagonalen ausgerichtet und benötigen entlang der Raumdiagonalen weniger Raum, sodass das Gitter entlang der senkrechten Ebene aufgeweitet ist. Es wird die Annahme getroffen, dass nur die $\text{Co}^{(2+/3+)}$ Oberflächenatome an der Katalyse teilnehmen. Somit wird das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis einer Elementarzelle mit $2/3$ beschrieben.^[174,175]

$$\begin{aligned}
 n(\text{Co}^{2+}) &= \left(\frac{n(\text{OF})}{V(\text{EZ})} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \text{ECSA} \\
 &= \left(\frac{6 \text{ Co Atome}}{4,693^2 \cdot 15,089 \text{ Volumen}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \text{ECSA} \\
 &= \left(\frac{6 \text{ Co}^{2+} \text{ Atome}}{287,8 \text{ \AA}^3} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \text{ECSA} \\
 &= 0,0757 \frac{\text{Atome}}{\text{\AA}^2} \cdot \text{ECSA} \\
 &= 0,757 \cdot 10^{15} \text{ Atome} \cdot \text{ECSA} = [\text{cm}^{-2}]
 \end{aligned}$$

Die Einheit Angström (\AA^2) entspricht $(10^{-8} \text{ cm})^2$. Die TOF von CoCO_3 kann mit der jeweiligen Stromdichte (hier exemplarisch 10 mAcm^{-2}) und dem ermittelten ECSA-Wert (hier exemplarisch 75) sowie der berechneten molaren Sauerstoffbildung und der Anzahl an aktiven Co^{2+} -Oberflächenatome für jedes Potenzial berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 \text{TOF}(\text{CoCO}_3) &= \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{Co}^{2+})} \\
 &= \frac{1,56 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle } \text{O}_2 \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}}{0,757 \text{cm}^{-2} \cdot 10^{15} \text{ Atome} \cdot 75} \\
 &= 0,28 \text{ s}^{-1} \tag{33}
 \end{aligned}$$

In **Abbildung 57** wird das Volumen der MnCo_2O_4 (Spinell) Elementarzelle mittels Kristallstrukturanalyse bestimmt.

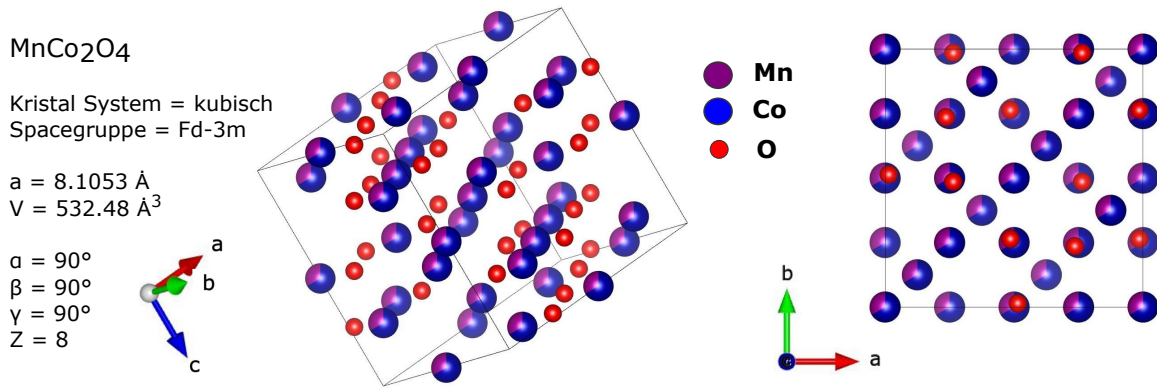


Abbildung 57: Kristallstruktur und Einkristallparameter von MnCo_2O_4 .

Bei der Berechnung der aktiven Co-Atome im MnCo_2O_4 (Spinell) ist zu beachten, dass die Hälfte der Oktaederlücken mit Co und ein Achtel der Tetraederlücken mit Mangan besetzt sind.

$$\begin{aligned}
 n(\text{Co}^{2+}) &= \left(\frac{n(\text{OF})}{V(\text{EZ})} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \text{ECSA} \\
 &= \left(\frac{16 \text{ Co}^{2+} \text{ Atome}}{8,105^3 \text{ Volumen}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \text{ECSA} \\
 &= \left(\frac{16 \text{ Co}^{2+} \text{ Atome}}{532,48 \text{ \AA}^3} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \text{ECSA} \\
 &= 0,0978 \frac{\text{Atome}}{\text{\AA}^2} \cdot \text{ECSA} \\
 &= 0,978 \cdot 10^{15} \text{ Atome} \cdot \text{ECSA} = [\text{cm}^{-2}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{TOF}(\text{MnCo}_2\text{O}_4) &= \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{Co}^{2+})} \\
 &= \frac{1,56 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle } \text{O}_2}{0,978 \cdot 10^{15} \text{ Atome} \cdot 75} \\
 &= 0,21 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned} \tag{34}$$

Die oben aufgeführten exemplarischen TOF-Berechnungen wurden vereinfacht, da der ermittelte Anteil an CoCO_3 und MnCo_2O_4 mittels Rietveld-Analyse in den hergestellten Proben nicht beachtet wurde. Jedoch wird prozentual der CoCO_3 und MnCo_2O_4 -Anteil für die Anzahl an aktiven Co^{3+} -Oberflächenatomen in **Abbildung 58** berechnet. Der TOF-Verlauf wird in Abhängigkeit der Überspannung (η) aufgetragen, um die intrinsische Aktivität bei 370 mV vs. RHE mittels ECSA und der Stromdichte zu evaluieren. Die Kenntnis über die TOF ermöglicht dann eine Bewertung der Elektrokatalysatoren, welche hinsichtlich ihres Designs, der aktiven Oberfläche und verbesserter Elektrolyt- und Gasdiffusion optimiert werden können. Es ist bekannt, dass der Vergleich von elektrokatalytischen Aktivitäten für verschiedene Katalysatormaterialien bei unterschiedlichen Testbedingungen schwierig ist, jedoch wird in der Literatur die TOF bei einem festen Überpotential von 370 mV ermittelt und die Materialien miteinander verglichen.

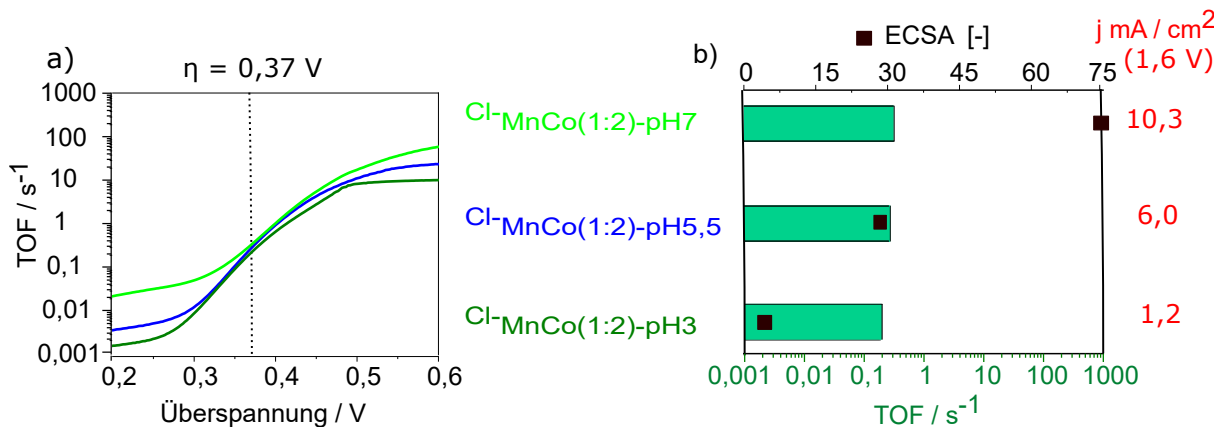


Abbildung 58: TOF-Verlauf in Abhängigkeit von der Überspannung sowie TOF/ECSA/Stromdichte-Diagramm für $\text{Cl}^- \text{MnCo}(1:2)\text{-pH}7$ (hellgrün), $\text{Cl}^- \text{MnCo}(1:2)\text{-pH}5,5$ (dunkelblau) und $\text{Cl}^- \text{MnCo}(1:2)\text{-pH}3$ (dunkelgrün). Die TOF wird bei 0,370 V vs. RHE ermittelt.

Die chloridbasierten Mn/Co-Materialien, hergestellt bei verschiedenen pH-Werten (3 bis 5) zeigen eine TOF zwischen ($0,23 \text{ s}^{-1}$ bis $0,25 \text{ s}^{-1}$). $\text{Cl}^- \text{MnCo}(1:2)\text{-pH}7$ erzielt die höchste TOF von $0,27 \text{ s}^{-1}$ und verfügt außerdem über die größte ECSA = 75. Auffällig ist, dass $\text{Cl}^- \text{MnCo}(1:2)\text{-pH}3$ die niedrigste TOF erzielt, da aufgrund von saurer HTS kein CoCO_3 ausgebildet wurde, verglichen zu pH 5,5 und pH 7. Der CoCO_3 und $(\text{Mn}/\text{Co})\text{CO}_3$ -Anteil (%) der Mn/Co-Materialien hat einen Einfluss auf die intrinsische Katalysatorak-

tivität, da er die Anzahl der aktiven Co-Atome beeinflusst und somit auch die ECSA sowie die erhaltene Stromdichte. Zusätzlich ist ein Trend zu beobachten, dass eine vergrößerte ECSA zu einer höheren OER-Aktivität führt. Jedoch ist aus der Literatur bekannt, dass nicht alle elektrochemisch aktiven Zentren zugänglich sind, sodass eine vergrößerte ECSA nicht in exponentieller Weise die katalytische Aktivität erhöht und daher alle drei Mn/Co-Materialien eine ähnliche TOF aufweisen.^[176] Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine hohe ECSA nicht alleine für eine gute OER-Performance verantwortlich ist. Zum Vergleich werden TOF-Werte der kürzlich publizierten OER-Elektrokatalysatoren herangezogen.^[176,177] Bemerkenswert ist, dass die TOF-Werte der Cl^- -MnCo(1:2)-Materialien bei pH 3-7 ($0,23-0,27 s^{-1}$ bei 370 mV) mit den angegebenen TOF-Werten in der Literatur übereinstimmen.^[176,177] Cao et al.^[173] erreichen TOFs von $0,05-4,0 s^{-1}$ bei 370 mV für CoOx/PCN und RuOx. Die vorgestellte Methode zur Bestimmung der TOF hat großes Potenzial zur Bewertung von Elektrokatalysatoren, da diese eine Einschätzung über die Struktur-Aktivitätsbeziehung liefert.

6.7 Untersuchungen zur Lastflexibilisierung der elektrochemischen Wasserelektrolyse

Die chemische Industrie ist der zweitgrößte Stromverbraucher im deutschen Industriesektor. Daher wird es immer wichtiger, Studien zum Lastmanagement und zur Lastflexibilisierung durchzuführen, damit die Produktion an das schwankende Stromangebot der erneuerbaren Energien angepasst werden kann und sich der Stromverbrauch flexibilisieren lässt. Das Ziel ist, neue Anlagen und auch die bisherigen kontinuierlich gefahrenen Chemie-Anlagen lastflexibel zu betreiben. Da die Wasserstoff-Technologie ein stetig wachsender und vielversprechender Markt ist, stellt sich die Frage, ob es technisch möglich ist, die elektrochemische Wasserspaltung an das schwankende Stromangebot der erneuerbaren Energien zu koppeln. Das bedeutet, dass die Elektrolyse heruntergefahren wird, wenn weniger elektrische Energie ins Stromnetz eingespeist wurde und bei Stromüberschuss wieder hochgefahren wird. Um diesen Prozess zu bewerten, stellt sich nicht nur die technische Machbarkeitsfrage, sondern auch die Suche nach dem optimalen Katalysator, welcher gute

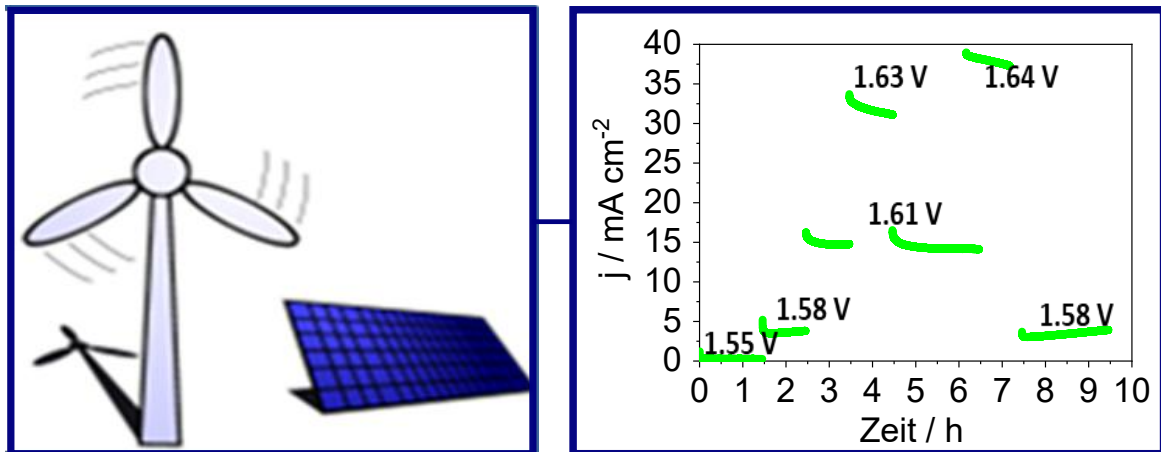


Abbildung 59: Untersuchungen zur Lastflexibilisierung der elektrochemischen Wasserelektrolyse, Chronoamperometrische Langzeitstabilitätsmessung für Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 (hellgrün) bei schwankenden Potenzialen (1.55V - 1.64V).

Langzeitstabilitäten in der Lastflexibilisierungsstudie aufweisen kann. Es muss überprüft werden, wie der Katalysator (Elektrodenmaterial) auf Potenzienschwankungen reagiert und ob mit erhöhter Katalysatordeaktivierung zu rechnen ist. Dazu wurden erste Untersuchungen zur Katalysatorstabilität und Katalysatorlanglebigkeit mittels RDE anhand einer chronoamperometrischen Stabilitätsmessung durchgeführt (**Abbildung 59**). Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 ($1,9 \mu\text{m}$) wurde aufgrund seiner ausgezeichneten Langzeitstabilität in Kapitel 6.3 ausgewählt und zeigt eine gute alkalische Langzeitstabilität von 9,5 Stunden bei schwankenden Potenzialen zwischen 1,55 V und 1,64 V gegen RHE. Erste Indizien der Stabilitätsuntersuchung an der RDE haben gezeigt, dass es möglich sein könnte, in der Zukunft eine Fahrweise der elektrochemischen Verfahren zu entwickeln, welche an das schwankende Angebot der erneuerbaren Energien angepasst werden kann. Durch die ausgezeichnete Langzeitstabilität bei schwankenden Potenzialen ist das Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 Material sehr vielversprechend für weitere Energieumwandlungs- und Speicheranwendungen in der Wasserstofftechnologie.

6.8 Zusammenfassung

Für die effiziente Erzeugung von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse ist das Design hochaktiver Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktionen eine der größten Herausforderungen. Diese Studie hat gezeigt, dass Mn/Co-Materialien geeignete Materialien für die elektrochemische Sauerstoffoxidation sind. Mn/Co-Materialien wurden durch einen hydrothermalen Ansatz unter Verwendung verschiedener Metallverhältnisse, Vorläufer und pH-Werte hergestellt, was zu unterschiedlichen Morphologien führte. Anhand der Rietveld-Methode zur Kristallstrukturanalyse und der XPS-Analyse konnte die Zusammensetzung der Mn/Co-Materialien aufgeklärt werden. Die Bildung von kugelförmigen, stabförmigen und kubischen Partikeln wurde durch STEM-Aufnahmen bestätigt, wobei die Größe der Kuben durch den pH-Wert der Synthese gesteuert werden kann. Alle Materialien zeigen eine vergleichbare normalisierte Aktivität und eine hohe Stabilität von mindestens 20 h bei chronoamperometrischen Messungen, unabhängig von Metallverhältnissen und Morphologien. Für verschiedene Größen von kubischen Partikeln nahm die erhaltene Überspannung von 430 mV bei 10 mAcm^{-2} auf 370 mV mit sinkender Kantenlänge ab, was die Vorteile der Oberflächenverbesserung zeigt. Durch kleinere Partikel konnten die Zugänglichkeit der aktiven Zentren für den Transport von Elektrolyt-Ionen verbessert werden sowie der Ladungstransferwiderstand minimiert und die kinetischen Grenzen des ersten Reaktionsschritts reduziert werden. Es konnte zudem gezeigt werden, dass der CoCO_3 -Anteil einen entscheidenden Einfluss auf die intrinsische Katalysatoraktivität der Materialien hat. Zusätzlich zeigt die Lastflexibilisierungsstudie von Cl^- -MnCo(1:2)-pH7 bei schwankenden Potenzialen (1,55 V bis 1,64 V) eine ausgezeichnete Langzeitstabilität und Korrosionsbeständigkeit gegenüber kohlenstoffbasierten Materialien sowie spinellbasierten Ni/Co-Oxiden. Anhand dieser vielversprechenden Ergebnisse wäre eine weiterführende Studie über den Einsatz von Mn/Co-Materialien in einer Flowcell oder einem Elektrolyseur der nächste Schritt in Richtung industrieller Anwendung und Machbarkeitsstudie.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die größte Limitierung bei der elektrokatalytischen Konvertierung von elektrischer Energie in Wasserstoff stellt die Überspannung in der OER-Teilreaktion dar. Inspiriert von Systemen in der Natur, stellen mangan- und kobalthaltige Materialien vielversprechende Katalysatoren zur Erhöhung der Effizienz der Wasserspaltungsreaktion dar. Diese Arbeit bietet grundlegend neue Einblicke in die komplexen Zusammenhänge von Materialzusammensetzung, Struktur und Morphologie sowie deren individuellen Einfluss auf Aktivität und Stabilität in der OER in alkalischem Medium.

Diese Dissertation präsentiert Studien zu drei verschiedenen maßgeschneiderten OER-Materialien, um ein tiefergehendes Verständnis der OER-Kinetik zu erlangen und somit Struktur-Aktivitätsbeziehungen ableiten zu können. Diese lassen sich wie folgt unterteilen:

- 1) mesoporöse kohlenstoffbasierte Manganphthalocyanine (MnPc-CMK-3)
- 2) mesoporöse spinellbasierte Nickel-Cobalt-Oxide (NiCoOx)
- 3) unporöse Mangan-Cobalt-Materialien ($Mn_xCo_yCO_3$ und $MnCo_2O_4$).

Wie in Kapitel 4 gezeigt werden konnte, können mit Hilfe eines Nanocastingansatzes unter Verwendung eines Hard-Templats (SBA-15) stabile, kristalline, mesoporös geordnete kohlenstoffbasierte Materialien mit stark erhöhter spezifischer Oberfläche hergestellt werden. Die Herstellungsmethode (GR, IWI, WI) von mesoporösen kohlenstoffbasierten Manganphthalocyaninen erwies sich als entscheidend, um geeignete physikalisch-chemische Eigenschaften für eine hohe Aktivität zu erzielen. Es konnten spezifische Oberflächen von bis zu $580\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und Porenvolumina von $0,6\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bis $1,0\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ erzielt werden. Die MnPc-CMK-3-Materialien zeigen in RDE-Experimenten Überpotenziale zwischen 490 mV und 590 mV bei 10 mA/cm^2 . Die verringerten Überspannungswerte lassen sich auf eine effiziente Graphitisierung und eine hohe Mn-Dispersion zusammen mit einer maßgeschneiderten Oxidationsstufe (Mn^{2+}) zurückführen. Zudem wurde gezeigt, dass metallfreie kohlenstoffhaltige Materialien (Pc-CMK-3, $\eta = 560\text{ mV}$ bei 10 mAcm^{-2}) und kohlenstofffreie Metalloxide (MnO_2 , $\eta = 581\text{ mV}$ bei 10 mAcm^{-2}) im Vergleich zu den metallhaltigen

kohlenstoffhaltigen Katalysatoren (MnPc-CMK-3-WI, $\eta = 490$ mV bei 10 mA cm^{-2}) eine geringere Aktivität und Stabilität aufzeigen. Daraus kann geschlossen werden, dass die katalytische OER an einem aktiven Metallzentrum bevorzugt abläuft. Allerdings kann durch Anwesenheit einer Kohlenstoffspezies der Elektrodentransport verbessert werden. STEM-Aufnahmen zeigen, dass bei der templatfreien Synthese große MnOx-NP gebildet werden. Bei templatierten Materialien hingegen sind vereinzelte NP zusammen mit fein dispergierten Mn-Spezies zu beobachten. Mittels XPS-Analyse der MnPc-CMK-3-Materialien konnte für CMK-3-MnPc-WI und CMK-3-MnPc-IWI die Oxidationsstufe Mn^{2+} bestimmt werden. Mn-Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis mit Templaten zeigen eine hohe OER-Aktivität, aber eine geringe OER-Stabilität aufgrund der Zersetzung von Kohlenstoff unter oxidativen Bedingungen in alkalischen Elektrolyten. Daher ist es zukünftig notwendig, stabilere kohlenstofffreie Materialien zu entwickeln, um ein rasches Ablösen der katalytisch aktiven Materialien und somit eine irreversible Deaktivierung zu verhindern. Weiterhin ist es nötig zu verstehen, welche Materialeigenschaften und Zusammensetzungen die Senkung der Überspannung sowie die Langzeitstabilität implizieren.

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4 wurden in Kapitel 5 Übergangsmetalloxide verwendet, welche in alkalischen Medien stabil sind. Als weitere Optimierungsmethode wurden NiCo-Spinelle mit Hilfe des Nanocastingansatzes unter Verwendung von KIT-6 als hartem Templat strukturiert. Spezifische Oberflächen von $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bis zu $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ konnten erzielt werden. Mittels LSV-Messungen konnten für die NiCoOx-Materialien Überspannungen zwischen 350 mV und 410 mV bei 10 mA/cm^2 gemessen werden, wobei der Einfluss des Nickel- und Kobaltgehaltes auf die Überspannung untersucht wurde. Die Studie zeigte, dass ein höherer Kobaltgehalt zu einer niedrigeren Überspannung führt. Der Einfluss der Metallsalz-Vorläufer erwies sich als unentscheidend. Zudem konnte eine Langzeitstabilität von 10 Stunden mit dem strukturierten Material erzielt werden. Zusätzlich konnte anhand des Tafelplots die Elektronentransferkinetik der NiCoOx-Materialien betrachtet werden, welche eine Tafelsteigung zwischen 43 mVdec^{-1} und 199 mVdec^{-1} aufwies. Das mesoporös strukturierte Ni/Co-Oxid zeigte im Vergleich zu den unstrukturierten Ni/Co-Oxiden einen positiven Einfluss im Reaktionsmechanismus, da der RDS um

einen Elektronentransferschritt ($\text{M-O}_{ads} \rightleftharpoons \text{M-O} + \text{e}^-$) verschoben werden konnte, welcher eine deutliche Verbesserung in der Wasseroxidationskatalyse zeigte. Mittels Templating konnte die Anzahl der verfügbaren aktiven Zentren erhöht und die Überspannung vermindert werden. Für NiCo_2O_4 -KIT-6 konnte die höchste ECSA von 9,5 mit der höchsten (j_{ECSA}) von 7,2 mAcm^{-2} bei $\eta = 370 \text{ mV}$ erzielt werden. Dies zeigt den großen Einfluss der Strukturierung auf die intrinsische Katalysatoraktivität.

Aufgrund der Aktivitäts- und Langzeitstabilitätsdaten der Ni/Co-Oxide wurden in Kapitel 6 Mn/Co-Carbonat-Materialien hergestellt und deren Syntheseparameter weiter optimiert. Über gezieltes Einstellen der Mn/Co-Zusammensetzung (1:2, 1:3, 1:10) konnten maßgeschneiderte Partikelmorphologien wie z.B. Kubus, Kugeln und runde sowie eckige Stäbchen erzeugt werden, welche keinen signifikanten Unterschied in der OER-Aktivität zeigten. Zusätzlich konnte durch die kontrollierte Erhöhung des pH-Wertes von 3 auf 7 die mittlere Partikelgröße der Kuben von $4,2 \mu\text{m}$ auf $1,9 \mu\text{m}$ verringert werden, welches einen positiven Einfluss auf die Überspannung von 0,43 V auf 0,37 V bei 10 mAcm^{-2} zeigte. Zudem konnten für diese Materialien Tafelsteigungen zwischen $50,2 \text{ mVdec}^{-1}$ und $65,7 \text{ mVdec}^{-1}$ errechnet werden. Mittels Rietveld-Analyse wurde die Zusammensetzung der Mn/Co-Materialien ermittelt, welche aus zwei segregierten Phasen (MnCo_2O_4 -Spinell und CoCO_3) sowie einer Mischphase $(\text{Mn/Co})\text{CO}_3$ besteht. Weiterhin wurde anhand der TOF-Evaluierung gezeigt, dass der MnCo_2O_4 -Spinellanteil (%) der MnCoCO_3 -Materialien einen Einfluss auf die intrinsische Katalysatoraktivität hat. Durch die erhöhte Anzahl an aktiven Co-Atomen wird die ECSA und dadurch auch die resultierende Stromdichte beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zugängliche Katalysatoroberfläche anhand der BET-Methode und der ECSA verglichen. Es wurde angenommen, dass bei nanostrukturierten Materialien die S_{BET} mit der elektrochemisch bestimmten ECSA in guter Näherung korreliert. Es zeigte sich jedoch, dass dieser Zusammenhang für die Übergangsmetall oxide (MnO , CoO , Co_3O_4 , NiCoOx) nicht bestätigt werden kann. $\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,67}\text{CO}_3$ -pH7 mit einer Partikelgröße von $1,9 \mu\text{m}$ erzielte die beste Langzeitstabilität von 24 Stunden bei 10 mAcm^{-2} . Daher wurde dieser Katalysator ausgewählt, um weitere Untersuchungen zur Lastflexibilisierung der elektrochemischen Was-

serelektrolyse durchzuführen. Die Lastflexibilisierungstudie hat gezeigt, dass MnCoCO_3 eine ausgezeichnete alkalische Langzeitstabilität von 9,5 Stunden bei schwankenden Potenzialen zwischen 1,55 V und 1,64 V gegen RHE aufweist. Die hergestellten Materialien liefern einen entscheidenden Beitrag für die Erforschung weiterer hochaktiver sowie gleichzeitig stabiler Elektrokatalysatoren in alkalischem Medium. Mit der Entwicklung eines geeigneten elektrochemischen Verfahrens, welches den starken zeitlichen Schwankungen regenerativ erzeugter Energien gerecht wird, kann ein großer Schritt in Richtung der industriellen Erzeugung von Wasserstoff auf elektrochemischem Wege gemacht werden. Die große Verfügbarkeit und der geringe Preis der untersuchten Katalysatormaterialien sind in diesem Kontext besonders hervorzuheben.

8 Experimentaltteil

Das vorliegende Kapitel enthält Informationen zur Synthese von OER-Katalysatoren und den angewandten Analysemethoden zur Bestimmung der Morphologie, Kristallinität, Phasenzusammensetzung, Oberfläche und Porengröße. Darüber hinaus wird die elektrokatalytische Testung ausführlich beschrieben und bietet Informationen zur Untersuchung der Aktivität der OER und der ECSA im alkalischen Medium.

8.1 Chemikalien

Tabelle 7: Ursprung und Reinheit aller verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Tetraethylorthosilicat	Sigma - Aldrich	99
NaOH	Chemsolute	$\geq 98,8$
Pluronic P ₁₂₃	Sigma - Aldrich	99
Methanol	Sigma - Aldrich	99
Ethanol	Sigma - Aldrich	99,8
Nafion®	Sigma - Aldrich	≥ 98
NiCo ₂ O ₄	Sigma - Aldrich	99
NiCl ₂	Sigma - Aldrich	99
CoCl ₂	Sigma - Aldrich	99
MnCl ₂	Sigma - Aldrich	99
Ni(NO ₃) ₂	Sigma - Aldrich	99
Co(NO ₃) ₂	Sigma - Aldrich	99
Urea	Sigma - Aldrich	99
Manganese(II)phthalocyanine	Alfa Aesar	≥ 99
Hydrochloric acid	ChemSolute	≥ 36
Natrium hydroxid	Merck	99
Potassium hydroxid	Merck	99

Der Ursprung und die Reinheit aller verwendeten Chemikalien sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet, sofern nicht anders angegeben.

8.2 Katalysatorsynthese

MnPc-CMK-3

Die Synthese von SBA-15 wurde gemäß dem Verfahren von Zhao *et al.*^[178] durchgeführt. Das erhaltene Material wurde im Folgenden als Hard-Templat für die Bildung von nanostrukturiertem Kohlenstoff verwendet. Geordnete mesoporöse Siliciumdioxid-Templates wurden unter Verwendung eines Tensids $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) und TEOS als Siliciumdioxidquelle hergestellt. P123 (6,0 g) wurde vollständig in 2 M HCl (180 mL) über Nacht bei Raumtemperatur gelöst. Dann wurde TEOS (12,6 ml) bei 35°C unter Rühren zu der Lösung gegeben. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei 120°C in den Ofen gestellt. Die weißen Niederschläge wurden durch Vakuumfiltration filtriert und zweimal mit destilliertem Wasser und zweimal mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde 24 Stunden bei 80°C getrocknet und sechs Stunden bei 550°C kalziniert.

Geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (CMK-3) wurden nach dem gleichen Verfahren hergestellt, das von Ryoo *et al.* eingeführt wurde.^[179] CMK-3 wurde mit Manganphthalocyanin (MnPc) als Kohlenstoffquelle durch Replizieren von mesoporösem SBA-15 (Hard-Templat) synthetisiert. Die Poren von SBA-15 wurden über verschiedene Imprägnierungsmethoden mit MnPc gefüllt. Das Gemisch wurde in einem Ofen eine Stunde bei 100°C, eine Stunde bei 350 °C und anschließend eine Stunde bei 1000 °C unter Stickstoffatmosphäre karbonisiert. Um das Siliciumdioxid-Templat aus dem Siliciumdioxid-Mn-Phthalocyanin-Verbundwerkstoff zu entfernen, wurde das resultierende schwarze Pulver mit 5 M NaOH-Lösung behandelt und 24 Stunden bei 100°C gekocht. Die Lösung wurde dann 15 Minuten lang bei 6000 Umin^{-1} zentrifugiert, gefolgt von Dekantieren der überstehenden Lösung. Das Sediment wurde in destilliertem Wasser dispergiert. Die Zentrifugation wurde zehnmal wiederholt, um einen neutralen pH-Wert der Überstandslösung sicherzustellen. Der Siliciumdioxid-Entfernungsschritt wurde wiederholt. Das Replika wurde

bei 100 °C getrocknet und geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien wurden erhalten (Abbildung 60).

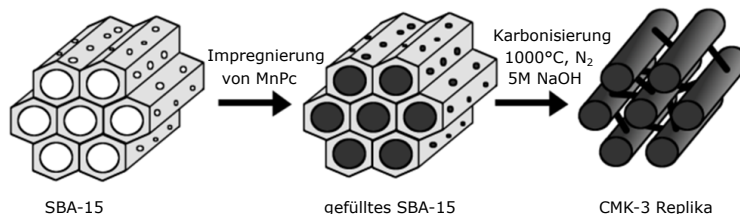


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Synthese von CMK 3-Replika unter Verwendung von mesoporösen Siliciumdioxidmaterialien aus SBA-15: Imprägnierung des Metallvorläufers in die Poren des SBA-15-Templates. Carbonisierung unter Stickstoffatmosphäre bei 1000°C für 1 h. Vorlagenentfernung mit 5 M Natronlauge.^[129]

Imprägnierungsmethoden

Mörsern (GR) (fest / fest Imprägnierung)

SBA-15 (1,0 g) wurde zu MnPc (1,0 g) gegeben und beide Materialien wurden zusammen gemörsert, bis ein homogenes grünlich gefärbtes Pulver gebildet wurde.

Nass-Imprägnierung (WI) (flüssig / flüssig Imprägnierung)

Typischerweise wurde MnPc (1,0 g) in Ethanol (50 ml) gelöst und SBA-15 (1,0 g) wurde zugegeben. Die Mischung wurde bis zu 60 °C erhitzt und 24 h gerührt, bis die Lösung farblos wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Trocken-Imprägnierung (IWI) (flüssig / fest Imprägnierung)

SBA-15 (1,0 g) wurde mit in Ethanol (2 ml) gelöstem MnPc (1,0 g) imprägniert. Die Metalllösung wurde mehrmals auf das SBA-15 getropft, bis eine homogene Masse erhalten wurde.

NiCo₂O₄ Synthese

Die hydrothermale Synthese wurde nach dem Syntheseverfahren von Prathap *et al.*^[180] durchgeführt. NiCl₂ (0,26 g), CoCl₂ (0,52 g) und Harnstoff (1,08 g) wurden unter Verwendung von destilliertem Wasser (30 ml) in einem mit Teflon ausgekleideten Edelstahlautoklaven gelöst. Nach zehnmütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde KIT-6 (0,055 g)

zu der Mischung gegeben. Nach der Imprägnierung über Nacht bei 60 °C wurde die hydrothermale Synthese durch Erhitzen des verschlossenen Autoklaven für sechs Stunden auf 120 °C gestartet. Nach dem Filtrieren der Lösung und mehrmaligem Waschen des Rückstands mit destilliertem Wasser und absolutem Ethanol wurde der Feststoff bei 80 °C getrocknet. Der trockene Feststoff wurde ferner vier Stunden bei 300 °C unter Luft mit einer Aufheizrate von 5 K pro Minute kalziniert. Dann wurde das Templat durch dreimaliges Ätzen mit einer 5 MKOH-Lösung entfernt. Nachdem das strukturierte NiCo₂O₄ mit destilliertem Wasser neutral gewaschen worden war, wurde es in Ethanol suspendiert und in einem Vakuumtrockenofen bei 60 °C zur Entfernung des Lösungsmittels getrocknet.

Mn/Co-Mischoxid Synthese

Es wurden Mn/Co-Materialien auf Basis von Mangan- und Kobalt-Präkursoren (Chlorid und Nitrat) in Gegenwart von Harnstoff bei pH 5,5 in einem Autoklaven hergestellt. Durch Zugabe von 1 M HCl oder 0,1 M Ammoniak-Lösung konnte eine pH-Wert-Änderung von pH 5,5 auf pH 3 und pH 7 erzielt werden. Alle Materialien wurden vier Stunden bei 300 °C kalziniert. Die Benennung der Mn/Co-Materialien basiert auf den eingesetzten Vorläufern (Chlorid und Nitrat), den verschiedenen Mn/Co Verhältnissen (1:2 und 1:10) und den unterschiedlichen pH-Werten (3; 5,5; 7). Es ergibt sich folgende Bezeichnung: *Vorläufer* MnCo(Mn/Co-Verhältnis)-pH.

***Cl*⁻-MnCo(1:2)-pH5,5 / *NO*₃⁻-MnCo(1:2)-pH5,5**

2 mmol, 0,36 g Mn(NO₃)₂ · 6 H₂O (oder 2 mmol, 0,52 g MnCl₂ · 6 H₂O) und 4 mmol, 0,71 g Co(NO₃)₂ · 6 H₂O (oder 4 mmol, 0,52 g CoCl₂ · 6 H₂O) wurden in Gegenwart von 18 mmol, 1,08 g Harnstoff bei pH5,5 in destillierten Wasser (30 mL) gelöst und in einem verschlossenen, mit Teflon ausgekleideten Edelstahlautoklaven zur Reaktion gebracht.

***Cl*⁻-MnCo(1:10)-pH5,5 / *NO*₃⁻-MnCo(1:10)-pH5,5**

1 mmol, 0,18 g Mn(NO₃)₂ · 6 H₂O (oder 1 mmol, 0,13 g MnCl₂ · 6 H₂O) und 1 mmol, 0,17 g Co(NO₃)₂ · 6 H₂O (oder 1 mmol, 0,13 g CoCl₂ · 6 H₂O) wurden in Gegenwart von 9 mmol, 1,08 g Harnstoff bei pH5,5 in destillierten Wasser (30 mL) gelöst und in einem verschlos-

senen, mit Teflon ausgekleideten Edelstahlautoklaven zur Reaktion gebracht.

***Cl*⁻-MnCo(1:2)-pH7**

2 mmol, 0,36 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (oder 2 mmol, 0,52 g $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und 4 mmol, 0,71 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (oder 4 mmol, 0,52 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) wurden in Gegenwart von 18 mmol, 1,08 g Harnstoff bei pH5,5 in destillierten Wasser (20 mL) gelöst und mit 10 ml 1 M Ammoniak-Lösung auf pH7 eingestellt.

***Cl*⁻-MnCo(1:2)-pH3**

2 mmol, 0,36 g $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 4 mmol, 0,52 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in Gegenwart von 18 mmol, 1,08 g Harnstoff bei pH5,5 in destillierten Wasser (20 mL) gelöst und mit 10 ml 1 M HCl, um pH3 eingestellt.

8.3 Analytische Methoden

Das vorliegende Kapitel gibt Auskunft über die Möglichkeiten der physikalisch-chemischen Analysetechniken zur Bestimmung von Morphologie (SEM / TEM), Kristallinität und Phasenzusammensetzung (XRD / XRF), Oberfläche (Physisorption), Oberflächenzusammensetzung (XPS) und Metallgehalt (ICP-OES).

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

SEM-Aufnahmen wurden unter Verwendung eines JEOL 7401F-Instruments mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV erhalten. Die Proben wurden alle in trockenem Zustand präpariert. SEM-Bilder wurden mit ImageJ analysiert, um die Partikelgrößenverteilung abzuleiten.

Scanning-Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (STEM)

STEM-Aufnahmen wurden mit einem STEM (Hitachi HD-2700 CS-corrected, 200 kV, Cold FEG, EDX Octane T Ultra W 100 mm² SDD TEAM-Software) bei einer Beschleunigung von 200 kV aufgenommen. Die Proben wurden alle in trockenem Zustand präpariert. TEM-Aufnahmen wurden im Hellfeld sowie im Dunkelfeld aufgenommen. Von allen

Proben wurde ein EDX-Spektrum aufgenommen.

Röntgenbeugung (XRD)

Die XRD-Diffraktogramme wurden mit einem Bruker D8 Advance-Instrument und einem Siemens D5000 Radiation unter Verwendung von Cu K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,15418 μm aufgezeichnet. Für die $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt.

Röntgenfluoreszenz-Diffraktometrie (XRF)

Röntgenfluoreszenz-Diffraktogramme wurden unter Vakuum mit einem Eagle II Spektrometer aufgenommen, um die Materialzusammensetzung zu ermitteln.

N₂-Physisorption

Die Oberfläche wurde mit N₂-Physisorption bei 77 K unter Verwendung der automatischen Gasadsorptionsstation Quadrasorb von Quantachrome (Asap 2000 von Micromeritics) gemessen. Vor der Adsorptionsmessung wurden die Proben zwei Stunden bei 150 °C im Vakuum entgast. Die Oberfläche wurde über die Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) berechnet. Die DFT-Porengröße konnte zusätzlich ermittelt werden. Die Methode zur Bestimmung der DFT-Porengröße basiert auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT), welche gegenüber den klassischen Modellen den Vorteil hat, dass die vollständige Adsorptionsisotherme im Bereich der Mikro- und Mesoporen mit einem einzigen Modell ausgewertet werden kann. Das Programm zur Bestimmung der DFT-Porengröße beschreibt die Adsorptionsisotherme auf der Basis der statistischen Thermodynamik durch die mikroskopischen Eigenschaften des Systems: Flüssigkeit/Flüssigkeit- und Flüssigkeit/Feststoff-Wechselwirkungen sowie durch Porengröße, Geometrie der Pore und Temperatur. Dadurch kann die Gleichgewichtsverteilung der Gasatome an der Feststoffoberfläche als Funktion des Druckes und der molekularen Eigenschaften der Systemkomponenten ausgedrückt werden.^[181]

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Spektren wurden mit einer STA 409 cell von Netzsch aufgezeichnet.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Daten wurden mit einem Phi5000 VersaProbe II-Spektrometer (ULVAC-Phi Inc., USA) unter Verwendung von $AlK\alpha$ als Anregungsquelle (1,486 keV) erhalten und bei 50 W, 15 kV, 200 μm betrieben. Die Vermessungsspektren wurden mit 187,5 eV Energie, 0,8 eV Schrittweite, 100 ms / Schritt erhalten. Hochauflösende Spektren wurden durch 23,5 eV Energie, 0,1 eV Schritt, 100 ms / Schritt erhalten. Die Verschiebung der Bindungsenergie wurde unter Verwendung des C1-Niveaus bei 285 eV korrigiert. Darüber hinaus zeigen die Angaben in at% einen relativen Fehler von 15% und wurden mit einem Shirley-Hintergrund und einem empirisch geräteoptimierten Sensitivitätsfaktor auf 100% indexiert. Die beobachteten Signale wurden schließlich mit spezifischen Bindungsenergien in Verbindung gebracht, die in der Literatur angegeben und im NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, aufgeführt sind.

Induktiv gekoppeltes Plasma - Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

Die Metalloxid-Proben wurden mithilfe von heißer konz. HNO_3 -Lösung in Lösung gebracht (saurer Aufschluss). Die Lösung wurde in einem SPECTRO Analytical Instruments (Model SPECTROFLAME) induktiv gekoppelten Plasmasystem (ICP-OES) analysiert, um den Metallgehalt zu bestimmen.

Raman-Spektroskopie

Konfokale Raman-Mikroskopbilder wurden in einem WITec Alpha 300R-Mikroskop erhalten, das mit einem 532 μm Festkörperlaser ausgestattet war.

8.4 Elektrokatalytische Testung

Elektrodenpräparation

Die Katalysator­tinte wurde durch Dispergieren des Katalysators (5 mg/ml) in einer Mischung aus Wasser (49 μl), Ethanol (49 μl) und Nafion (2 μl) hergestellt. Die Tinte wurde 15 Minuten lang geschüttelt und im Ultraschall behandelt. Um einen Katalysatorfilm mit einer Beladung von 100 $\mu\text{g cm}^{-2}$ zu bilden, wurde 2,27 μl der Katalysator­tinte auf eine geometrische Fläche von 0,1134 cm^{-2} pipettiert. Vorab wurde die Glaskohlenstoffoberfläche der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) gereinigt und poliert. Die Elektroden wurden unter Verwendung von 0,3 μm und 0,05 μm Polierpaste poliert, im Ultraschallbad behandelt und vor der Verwendung in Ethanol und Milli-Q-Wasser gereinigt. Nachdem der Polymerfilm auf den Glaskohlenstoffelektroden abgeschieden worden war, wurde er 30 Minuten lang bei Raumtemperatur getrocknet.

Elektrochemischer Aufbau

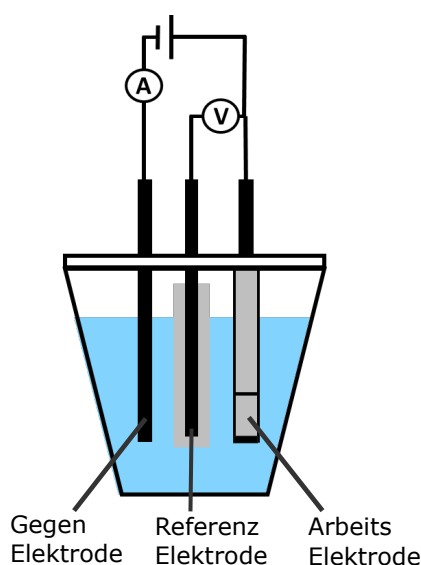


Abbildung 61: Elektrochemischer Aufbau zur Bestimmung der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) Aktivität und elektrochemisch zugängliche Oberfläche (ECSA). Auf Glaskohlenstoff wurden mittels Tropfbeschichtung eine katalytische Schicht aufgetragen, die als Arbeitselektrode diente. Als Referenzelektrode wurde Ag/AgCl und als Gegenelektrode Glaskohlenstoff verwendet. Das angelegte Potential wurde auf eine reversible Wasserstoffelektrode bezogen und der iR -Abfall wurde mittels EIS korrigiert. Elektrochemische Tests wurden in 1 M KOH durchgeführt.

Elektrochemische Messungen wurden in einer Messzelle unter Verwendung des standardmäßigen 3-Elektroden-Aufbaus bei Raumtemperatur durchgeführt. Die modifizierte Glaskohlenstoffoberfläche wurde als Arbeitselektrode verwendet. Ein Glaskohlenstoff-Stab und eine Ag / AgCl-Elektrode (3 M KCl) wurden als Gegenelektrode bzw. Referenzelektrode in 1 M KOH-Lösung eingesetzt. Die elektrokatalytische Aktivität wurde durch lineare Sweep-Voltammetrie (LSV) unter Verwendung eines Autolab-Potentiostaten (Metrohm) bei $0,01 \text{ Vs}^{-1}$ und 1600 Umin^{-1} untersucht. Die Potentiale wurden auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) bezogen. Vor dem Aufzeichnen von Daten wurden die Katalysatoren zunächst einem kontinuierlichen Potenzialzyklus (CV) unterzogen, bis stabile Voltammogramme erhalten wurden (20 CVs bei $0,1 \text{ Vs}^{-1}$). Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), gemessen im Frequenzbereich von 50 kHz bis 10 Hz bei offener Klemmspannung (OCP) mit einer Wechselstromstörung von 10 mVs^{-1} , wurde verwendet, um den nicht kompensierten Widerstand des Elektrolyten zu bestimmen. Die Langzeitperformance wurde über kontinuierliche Potenzialzyklen (20 CVs bei $0,1 \text{ Vs}^{-1}$) untersucht. Die EIS-Messung wurde bei offenem Stromkreis (OCP) durchgeführt. Stabilitätsmessungen wurden bei einem angelegten Strom von $0,001134 \text{ A}$ (10 mAcm^{-2}) bei 1600 Umin^{-1} erhalten.

9 Literatur

- [1] M. Burke, W. M. Davis, W. M. D. Hallo, *Nature* **2018**, *557*, 549–553.
- [2] J. Rogelj, G. Luderer, R. C. Pietzcker, E. Kriegler, M. Schaeffer, V. Krey, K. Riahi, *Nat. Clim. Chang.* **2015**, 519–527.
- [3] K. Anderson, G. Peters, *Nature* **2015**, *557*, 1–2.
- [4] O. Geden, *Nature* **2015**, 1–2.
- [5] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, M. R. Allen, *Nature* **2009**, *458*, 1158–1162.
- [6] C. Bals, R. Schwarz, L. Weischer, R. Baldrich, D. Eckstein, J. Grimm, M. Pouget, M. Treber, *Die 1,5-Grad-Herausforderung angehen: Höhere Klimaziele, verlässliche Finanzierung, starke Regeln*, Germanwatch, S. 1–32.
- [7] B. J. Rockström, O. Gaffney, J. Rogelj, M. Meinshausen, N. Nakicenovic, H. Joachim, *Sciencemag* **0207**, *355*, 1269–1271.
- [8] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Erneuerbare Energien in Zahlen*, **2018**, S. 80.
- [9] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today* **2004**, *57*, 39–44.
- [10] K. Teranishi, K. Kawata, S. Tsushima, S. Hirai, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A475.
- [11] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2013**, *38*, 4901–4934.
- [12] I. Mills, K. Homann, T. Cvitas, N. Kallay, K. Kuchitsu, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Bd. 55*, 2nd, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1993**.
- [13] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., (Hrsg.: Wiley-VCH), **2005**.
- [14] V. Liso, G. Savoia, S. S. Araya, G. Cinti, S. K. Kär, *Energies* **2018**.

-
- [15] R. Guidelli, R. G. Compton, J. M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 245–258.
- [16] H. Zhang, Y. Liu, H. Wu, W. Zhou, Z. Kou, S. J. Pennycook, J. Xie, C. Guan, J. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 20214–20223.
- [17] K. Zeng, D. Zhang, *Progress in Energy and Combustion Science: an international review journal* **2010**, *36*, 307–326.
- [18] M. Bodner, A. Hofer, V. Hacker, *Energy Environ.* **2015**, *4*, 365–381.
- [19] M. Lyons, M. Brandon, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 1425–1462.
- [20] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [21] S. Giménez, J. Bisquert, *Photoelectrochemical solar fuel production: From basic principles to advanced devices*, Springer, **2016**, S. 1–559.
- [22] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martinez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159–1165.
- [23] A. Krasil'shchikov, *Zh Fiz Khim* **1963**, *37*, 531.
- [24] Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14*, 397–426.
- [25] N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365.
- [26] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Johnsson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *108*, 17886–17892.
- [27] J. Rossmeisl, A. Logadottir, J. Nørskov, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 178–184.
- [28] J. Rossmeisl, Z. W. Qu, H. Zhu, G. J. Kroes, J. K. Nørskov, *J Electroanal Chem* **2007**, *607*, 83–89.
- [29] N. B. Halck, V. Petrykin, P. Krtil, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 13682–13688.
-

-
- [30] M. Busch, N. Halck, U. Kramm, S. Siahrostami, P. Krtil, J. Rossmeisl, *Nano Energy* **2016**, *29*, 126–135.
- [31] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Fundamentals and Applications*, **2001**.
- [32] C. Felix, B. J. Bladergroen, V. Linkov, B. G. Pollet, S. Pasupathi, *Catalysts* **2019**, *9*, DOI 10.3390/catal9040318.
- [33] G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697.
- [34] D. S. Hall, C. Bock, B. R. MacDougall, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H787–H795.
- [35] S. Watzele, A. S. Bandarenka, *Electroanalysis* **2016**, *28*, 2394–2399.
- [36] J. H. Pfisterer, Y. Liang, O. Schneider, A. S. Bandarenka, *Nature* **2017**, *549*, 74–77.
- [37] W. Badawy, A. Gad-Allah, H. Abd El-Rahman, M. Abouromia, *Surf. Coatings Technol.* **2002**, *27*, 187–196.
- [38] T. A. Centeno, F. Stoeckli, *J. Power Sources* **2006**, *154*, 314–320.
- [39] C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
- [40] S. Hill, **1947**, 236–246.
- [41] P. Rüetschi, P. Delahay, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 556–560.
- [42] J. V. M. N. de Zoubov, M. J. N. Pourbaix, *Platin. Met. Rev* **1959**, *3*, 47.
- [43] A. Izgorodin, O. Winther-Jensen, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 638–642.
- [44] L. F. Huang, M. J. Hutchison, R. J. Santucci, J. R. Scully, J. M. Rondinelli, *J. Phys. Chem. C* **2017**.
- [45] E. M. Garcia, J. S. Santos, E. C. Pereira, M. B. J. G. Freitas, *J. Power Sources* **2008**, 549–559.
-

-
- [46] J. B. Gerken, J. G. McAlpin, J. Y. Chen, M. L. Rigsby, W. H. Casey, R. D. Britt, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14431–14442.
- [47] E. R. S. Winter, *Inorg. Phys. Theor.* **1965**, 1962–1964.
- [48] G. K. Boreskov, L. A. Kasatkina, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *37*, 613–628.
- [49] S. Trasatti, *Electroanalysis* **1980**, *111*, 125–131.
- [50] P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7933–7947.
- [51] J. R. Galán-Mascarós, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 37–50.
- [52] H. Fei, Y. Yang, J. M. Tour, G. Ruan, C. Xiang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9518–9523.
- [53] D. R. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, **2019**.
- [54] J. K. Cooper, C. Zhu, J. W. Beeman, A. Schwartzberg, C. Kisielowski, L. H. Hess, K. A. Walczak, C. Wang, F. M. Toma, M. Favaro, S. Gul, J. Yano, I. D. Sharp, J. Yang, *Nat. Mater.* **2016**, *16*, 335–341.
- [55] M. Zhang, M. D. Respinis, H. Frei, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 362–367.
- [56] M. Risch, F. Ringleb, M. Kohlhoff, P. Bogdanoff, P. Chernev, I. Zaharieva, H. Dau, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 661–674.
- [57] T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1519–1527.
- [58] Z. M. Chan, D. A. Kitchaev, J. N. Weker, C. Schnedermann, K. Lim, G. Ceder, W. Tumas, M. F. Toney, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115*, E5261–E5268.
- [59] L. Han, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9266–9291.
- [60] K. Fominykh, J. Feckl, J. Sicklinger, M. Döblinger, S. Böcklein, J. Ziegler, L. Peter, J. Rathousky, E.-W. Scheidt, T. Bein, D. Fattakhova-Rohlfing, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3123–3129.
- [61] L. A. Stern, X. Hu, *Faraday Discuss.* **2014**, *176*, 363–379.
-

-
- [62] M. Grzelczak, J. Zhang, J. Pfrommer, J. Hartmann, M. Driess, M. Antonietti, X. Wang, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 383–388.
- [63] Y. Zhang, B. Cui, O. Derr, Z. Yao, Z. Qin, X. Deng, J. Li, H. Lin, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3376–3383.
- [64] F. Jiao, H. Frei, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1018–1027.
- [65] K. L. Pickrahn, S. W. Park, Y. Gorlin, H. B. R. Lee, T. F. Jaramillo, S. F. Bent, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1269–1277.
- [66] A. Bergmann, I. Zaharieva, H. Dau, P. Strasser, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2745–2755.
- [67] Y. Gorlin and T. F. Jaramillo, *Trans. E C S Soc. Electrochem.* **2011**, *41*, 1701–1707.
- [68] Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13612–13614.
- [69] Y. Meng, W. Song, H. Huang, Z. Ren, S. Y. Chen, S. L. Suib, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11452–11464.
- [70] D. M. Robinson, Y. B. Go, M. Mui, G. Gardner, Z. Zhang, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, J. Li, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3494–3501.
- [71] J. O. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *131*, 290.
- [72] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1503–1512.
- [73] G. Li, X. Gao, Z. Shao, J. Jia, H. Yu, B. Yi, J. Chi, L. Fu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 90397–90400.
- [74] H. Cheng, Y. Z. Su, P. Y. Kuang, G. F. Chen, Z. Q. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19314–19321.
- [75] C. Zhu, D. Wen, S. Leubner, M. Oschatz, W. Liu, M. Holzschuh, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7851–7854.
- [76] A. Eftekhari, *Mater. Today Energy* **2017**, *5*, 37–57.
-

-
- [77] K. L. Nardi, N. Yang, C. F. Dickens, A. L. Strickler, S. F. Bent, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1–10.
- [78] T. N. A. Habrioux, I. Abidat, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K.B., Kokoh, *ECS Trans.* **2017**, *77*, 15–24.
- [79] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10121–10211.
- [80] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 79–84.
- [81] L. Han, X.-Y. Yu, X. W. D. Lou, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4601–4605.
- [82] H. Hu, B. Guan, B. Xia, X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5590–5595.
- [83] Y. Li, P. Hasin, Y. Wu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1926–1929.
- [84] D. Cao, B. Lu, Y. Gao, P. Wang, G. Wang, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2010**, *36*, 72–78.
- [85] J. Wang, T. Qiu, X. Chen, Y. Lu, W. Yang, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 341–348.
- [86] H. C. Chien, W. Y. Cheng, Y. H. Wang, T. Y. Wei, S. Y. Lu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18180–18182.
- [87] Y.-Y. Hsu, R. Chen, H.-Y. Wang, H. M. Chen, B. Liu, T.-S. Chan, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500091.
- [88] C. Yuan, H. B. Wu, Y. Xie, X. W. Lou, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2014**, *53*, 1488–1504.
- [89] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller, J. A. Switzer, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3567–3573.
- [90] C. M. Hull, J. A. Koza, J. A. Switzer, *J. Mater. Res.* **2016**, *31*, 3324–3331.
- [91] C. Broicher, F. Zeng, J. Artz, H. Hartmann, A. Besmehn, S. Palkovits, R. Palkovits, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 412–416.
- [92] S. Hirai, S. Yagi, A. Seno, M. Fujioka, T. Ohno, T. Matsuda, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 2019–2023.
- [93] M. Gliech, A. Bergmann, C. Spöri, P. Strasser, *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 278–281.
-

-
- [94] P. W. Menezes, A. Indra, N. R. Sahraie, A. Bergmann, P. Strasser, M. Driess, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 164–167.
- [95] P. W. Menezes, A. Indra, V. Gutkin, M. Driess, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8018–8021.
- [96] R. Palkovits, T. Franken, *Chemie Ingenieur Tech.* **2014**, 1606–1614.
- [97] F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3730–3750.
- [98] X. Deng, S. Öztürk, C. Weidenthaler, H. Tüysüz, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, 21225–21233.
- [99] H. Tüysüz, Y. J. Hwang, S. B. Khan, A. M. Asiri, P. Yang, **2012**.
- [100] Harun Tüysüz, C. W. Lehmann, H. Bongard, B. Tesche, R. Schmidt, F. Schüth, *JACS* **2008**, 11510–11517.
- [101] M. Yu, G. Moon, E. Bill, H. Tüysüz, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1199–1209.
- [102] I. Spanos, M. F. Tesch, M. Yu, H. Tüysüz, J. Zhang, X. Feng, K. Müllen, R. Schlögl, A. K. Mechler, *ACS Catal.* **2019**, 8165–8170.
- [103] M. Yu, C. K. Chan, H. Tüysüz, *ChemSusChem* **2018**, 605–611.
- [104] X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz, *ACS Chem. Mater* **2017**, 40–52.
- [105] H. Li, S. Zhu, H. Xi, R. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 196–203.
- [106] H. Huwe, M. Fröba, *Carbon* **2007**, *45*, 304–314.
- [107] W. Yue, W. Zhou, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2359–2363.
- [108] A. Berko, A. Harrison, P. G. Bruce, A. V. Chadwick, A. H. Hill, F. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5262–5266.
- [109] F. Jiao, H. Frei, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2009**, *48*, 1841–1844.
- [110] Y. P. Zhu, T. Y. Ma, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2017**, *56*, 1324–1328.
- [111] C. Zhu, S. Fu, D. Du, Y. Lin, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 4000–4007.
-

-
- [112] T. N. A. Habrioux, I. Abidat, C. Canaff, C. Morais, C. Comminges, K.B., Kokoh, *ECS Trans.* **2017**, *77*, 15–24.
- [113] H. Antoni, D. M. Morales, Q. Fu, Y. T. Chen, J. Masa, W. Schuhmann, M. Muhler, *ACS Omega* **2018**, *3*, 11216–11226.
- [114] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16869–16878.
- [115] W. Xia, D. Su, A. Birkner, L. Ruppel, Y. Wang, C. Wöll, J. Qian, C. Liang, G. Marginean, W. Brandl, M. Muhler, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5737–5742.
- [116] W. Xia, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 630–644.
- [117] M. Zhang, L. Dai, *Nano Energy* **2012**, *1*, 514–517.
- [118] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y. Jin, S. Z. Qiao, *Small* **2012**, *8*, 3550–3566.
- [119] S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D. W. Chang, J. B. Baek, L. Dai, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2012**, *51*, 4209–4212.
- [120] J. Masa, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10240–10259.
- [121] Y. Zhao, R. Nakamura, K. Kamiya, S. Nakanishi, K. Hashimoto, *Nat. Commun.* **2013**, 2–8.
- [122] R. Li, Z. Wei, X. Gou, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1–29.
- [123] Y. Zhao, K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanish, *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 2583–2588.
- [124] Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *Volume 14*, 397–426.
- [125] S. Gottesfeld, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *86*, 89–104.
- [126] L. D. Burke, D. P. Whelan, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *103*, 179–187.
- [127] N. Danilovic, R. Subbaraman, K. C. Chang, S. H. Chang, Y. J. Kang, J. Snyder, A. P. Paulikas, D. Strmcnik, Y. T. Kim, D. Myers, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2474–2478.
-

-
- [128] K. T. Lee, X. Ji, M. Rault, L. F. Nazar, *Angew. Chem.* **2009**, 5771–5775.
- [129] C. Broicher, J. Artz, S. Palkovits, H. Antoni, M. Drögeler, D. M. Morales, C. Stampfer, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 1517–1521.
- [130] A. Singh, D. Roy Chowdhury, S. S. Amritphale, N. Chandra, I. B. Singh, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24200–24204.
- [131] K. Subramani, D. Jeyakumar, M. Sathish, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4952–4961.
- [132] M. M. Najafpour, F. Rahimi, E.-M. Aro, C.-H. Lee, S. I. Allakhverdiev, *J. R. Soc. Interface* **2012**, *9*, 2383–2395.
- [133] H. Si, H. Wang, H. Shen, C. Zhou, S. Li, S. Lou, W. Xu, Z. Du, L. S. Li, *Cryst.Eng.Comm.* **2009**, *11*, 1128–1132.
- [134] J. M. Juárez, M. Gómez, C. Oscar, *J. Porous Mater.* **2018**, *25*, 1359–1363.
- [135] D. P. Dubal, R. Holze, P. Gomez-Romero, *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 1–9.
- [136] X. Wang, Q. Li, H. Pan, Y. Lin, Y. Ke, H. Sheng, M. T. Swihart, G. Wu, *Nanoscale* **2015**, *7*, 20290–20298.
- [137] L. Solovyov, N. Shmakov, V. I. Zaikovskii, S. H. Joo, R. Ryoo, *Carbon* **2002**, *40*, 2477–2481.
- [138] K. T. Lee, J. Xiulei, M. Rault, L. F. Nazar, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5771–5775.
- [139] A. P. Philipse, M. P. B. Van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* **1994**, *10*, 92–99.
- [140] X.-J. Huang, Y.-G. Tang, L.-F. Yang, P. Chen, Q.-S. Wu, Z. Pan, *J. Mater. Chem. A.* **2015**, *3*, 2978–2984.
- [141] H. Feng, X. Wang, D. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 10160–10171.
- [142] B. Wei, L. Wang, Y. Wang, Y. Yuan, Q. Miao, Z. Yang, W. Fei, *J. Power Sources* **2016**, *307*, 129–137.
- [143] L. Ramqvist, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 2113–2120.
-

-
- [144] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- [145] J. L. Junta-Rosso, M. F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 305–314.
- [146] J. Moriarty, D. Honnery, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2010**, *35*, 12374–12380.
- [147] J. A. Turner, *Science* **2004**, *305*, 972.
- [148] W.-F. Chen, K. Sasaki, C. Ma, A. I. Frenkel, N. Marinkovic, J. T. Muckerman, Y. Zhu, R. Adzic, *Angew. Chem.* **2012**, 6131–6135.
- [149] G. M. Whitesides, G. W. Crabtree, *Science* **2007**, *315*, 796–798.
- [150] H. Shi, G. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25939–25946.
- [151] B. Tian, X. Liu, H. Yang, S. Xie, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1370–1373.
- [152] X. Wang, C. Yan, A. Sumboja, P. S. Lee, *Nano Energy* **2014**, *3*, 119–126.
- [153] J. Chao, L. Fanliang, C. Xuecheng, Z. Yang, R. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12721–12725.
- [154] T. Sönmez, S. J. Thompson, S. W. T. Price, D. Pletcher, A. E. Russell, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, H884–H890.
- [155] M. Zhou, Q. Weng, X. Zhang, X. Wang, Y. Xue, X. Zeng, Y. Bando, D. Golberg, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 4335–4342.
- [156] J. Suntivich, K. J. May, H. a. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science* **2011**, *334*, 2010–2012.
- [157] H. Wang, X. Wang, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2013**, *5*, 6255–6260.
- [158] L. Huang, X. Ge, S. Dong, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 32819–32825.
- [159] F. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M. Peña, J. Fierro, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2015**, *40*, 51–61.
- [160] C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
-

-
- [161] C Bocca, A Barbucci, M Delucchi, G Cerisola, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **1999**, *24*, 21–26.
- [162] S. Trasatti, P. A., *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 711–734.
- [163] J. Liang, Z. Fan, S. Chen, S. Ding, G. Yang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4354–4360.
- [164] Z. Yang, F. Xu, W. Zhang, Z. Mei, B. Pei, X. Zhu, *J. Power Sources* **2014**, *246*, 24–31.
- [165] N. I. Kim, Y. J. Sa, S. H. Cho, I. So, K. Kwon, S. H. Joo, J. Y. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F3020–F3028.
- [166] J. Li, S. Xiong, X. Li, Y. Qian, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2045–2054.
- [167] Z. Zhao, G. Tian, V. Trouillet, L. Zhu, J. Zhu, A. Missiul, E. Welter, S. Dsoke, *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1861–1872.
- [168] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [169] J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L. G. Arriaga, V. Antonucci, A. S. Aricò, *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13*, 1639–1646.
- [170] A. Bergmann, I. Zaharieva, H. Dau, P. Strasser, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2745–2755.
- [171] P. F. Smith, B. J. Deibert, S. Kaushik, G. Gardner, S. Hwang, H. Wang, J. F. Al-Sharab, E. Garfunkel, L. Fabris, J. Li, G. C. Dismukes, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2089–2099.
- [172] T. Takashima, K. Hashimoto, R. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18153–18156.
- [173] L. Cao, Y. Cao, X. Liu, Q. Luo, W. Liu, W. Zhang, X. Mou, T. Yao, S. Wei, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 15684–15689.
- [174] Z.-Q. L. Can Huanga, Ting Ouyanga, Ying Zoua, Nan Lia, *J. Mater. Chem. A.* **2018**, 1–26.
-

- [175] J. Luo, H. Wang, G. Su, Y. Tang, H. Liu, F. Tian, D. Li, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 14865–14872.
- [176] E. Locke, S. Jiang, S. K. Beaumont, *Top. Catal.* **2018**, *61*, 977–985.
- [177] F. Dionigi, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, DOI 10 . 1002 / aenm . 201600621.
- [178] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548–552.
- [179] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [180] M. U. Anu Prathap, C. Wei, S. Sun, Z. J. Xu, *Nano Research* **2015**, *8*, 2636–2645.
- [181] H. Schroder, K.-h. Radeke, *Umweltschutz* **1995**, *67*, 93–96.

10 Publikationen und Konferenzbeiträge

10.1 Publikationen

C. Broicher, F. Zeng, J. Artz, H. Hartmann, A. Besmehn, S. Palkovits, R. Palkovits, ChemCatChem, 2019, 11, 1, 412-416.

L. Wu, J. Artz, C. Broicher, K. Junge, H. Hartmann, A. Besmehn, R. Palkovits, M. Beller, Catal. Sci. Technol., 2018, 9, 1, 157-162.

A. K. Beine, C. Broicher, Q. Hu, L. Mayerl, T. Bisswanger, H. Hartmann, A. Besmehn, S. Palkovits, A. H. Lu, R. Palkovits, Catal. Sci. Technol., 2018, 8, 6311-6315.

C. Broicher, J. Artz, S. Palkovits, H. Antoni, M. Drögeler, D. M. Morales, C. Stampfer, R. Palkovits, Catal. Sci. Technol., 2018, 6, 8, 1517-1521.

F. Zeng, C. Broicher, S. Palkovits, K. Simeonov, R. Palkovits, Catal. Sci. Technol., 2018, 8, 367-375.

C. Broicher, S. R. Foit, M. Rose, P. J.C. Hausoul, R. Palkovits, ACS Catal., 2017, 7, 12, 8413-8419.

P. J. C. Hausoul, C. Broicher, R. Vegliante, C. Göb, R. Palkovits, Angewandte Chemie, 2016, 55, 18, 5597-5601.

10.2 Konferenzbeiträge

Vorträge

Cornelia Broicher*, Feng Zeng, Jens Artz, Stefan Palkovits, Regina Palkovits Highly active and stable spinel manganese cobalt oxide for water oxidation. ChemEner 25. - 27. Januar 2018 Berlin, Deutschland.

Cornelia Broicher*, Jens Artz, Stefan Palkovits, Regina Palkovits Manganese-Phthalocyanine based materials for electrochemical water oxidation. MANGAN Statuskonferenz 13. - 14. Oktober 2016 Berlin, Deutschland.

Cornelia Broicher*, Jens Artz, Stefan Palkovits, Regina Palkovits, Manganese-Phthalocyanine based materials for electrochemical water oxidation. GDCh Elektrochemie 26. - 29. September 2016 Goslar, Deutschland.

Poster

Cornelia Broicher*, Jens Artz, Stefan Palkovits, Regina Palkovits. Morphology controlled highly active and stable manganese cobalt oxide spinel for water oxidation. ISE Bologna: 2. - 7. September 2018, Italien.

Cornelia Broicher*, Feng Zeng, Jens Artz, Stefan Palkovits, Regina Palkovits. Highly active and stable manganese cobalt oxide spinel for water oxidation. 51.Jahrestreffen Deutscher Katalytiker: 14. - 16. März 2018, Weimar, Deutschland.

Cornelia Broicher*, Markus Rose, Stefan Palkovits, Peter Hausoul, Regina Palkovits. A Bipyridine-based Conjugated Microporous Polymer for the Ir-Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid. EURO MOF: 29.10 - 01.11.2017, Delft, Niederlande.

C. Broicher*, J. Artz, S. Palkovits, R. Palkovits. Structured Manganese-Phthalocyanine catalysts for electrochemical water oxidation. NCCC: 6. - 8. März 2017, Noordwijkerhout, Niederlande.

C. Broicher*, J. Artz, P. Hausoul, S. Palkovits, R. Palkovits. Manganese-Phthalocyanine based materials for electrochemical water oxidation. ISE: 21. - 26. August 2016, den Haag, Niederlande.

11 Anhang

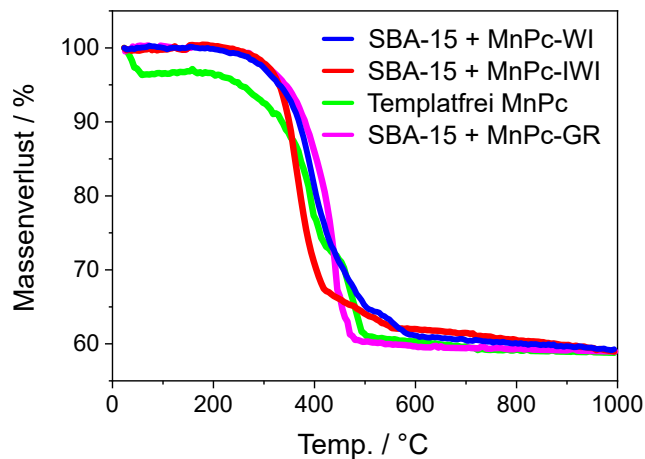


Abbildung A1: Thermogravimetrische Analyse unter N_2 -Atmosphäre von CMK-3-MnPc-WI (blau), CMK-3-MnPc-IWI (rot), CMK-3-MnPc-GR (magenta) und templatfreiem MnPc (grün).

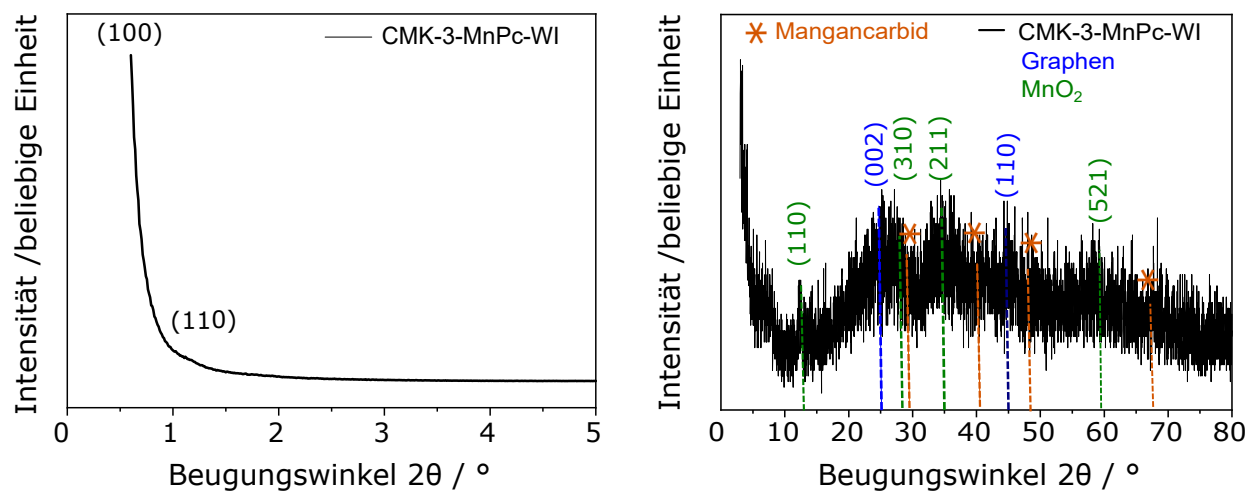


Abbildung A2: Röntgendiffraktogramme: (links) im Kleinwinkelbereich, (rechts) im Großwinkelbereich von CMK-3-MnPc-WI.

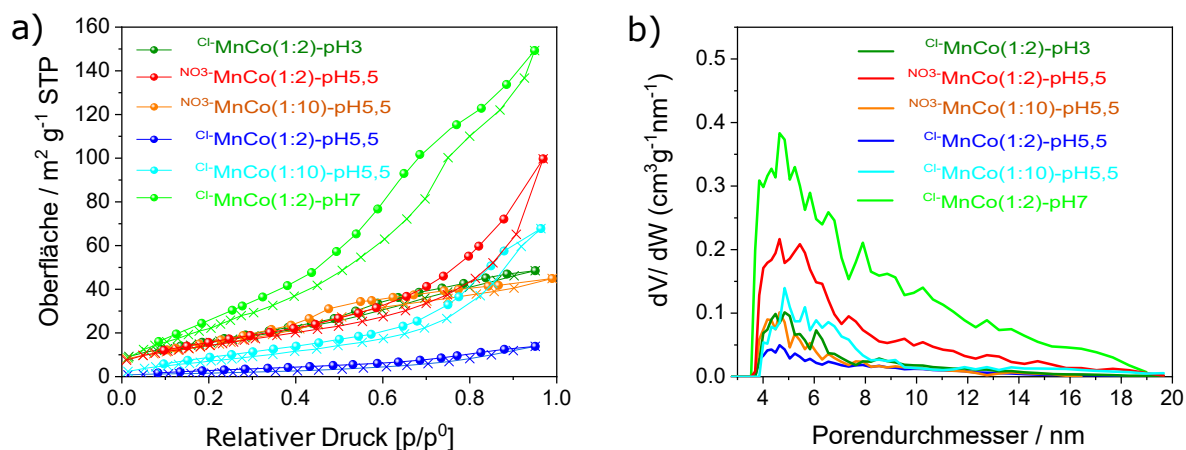


Abbildung A3: (a) N₂-Physorptionisotherme und (b) DFT-Porengrößenverteilung von Cl⁻MnCo(1:2)-pH3 (dunkelgrün), NO₃⁻MnCo(1:2)-pH5,5 (rot), Cl⁻MnCo(1:10)-pH5,5 (hellblau), Cl⁻MnCo(1:2)-pH7 (hellgrün), NO₃⁻MnCo(1:10)-pH5,5 (orange), Cl⁻MnCo(1:2)-pH5,5 (dunkelblau).

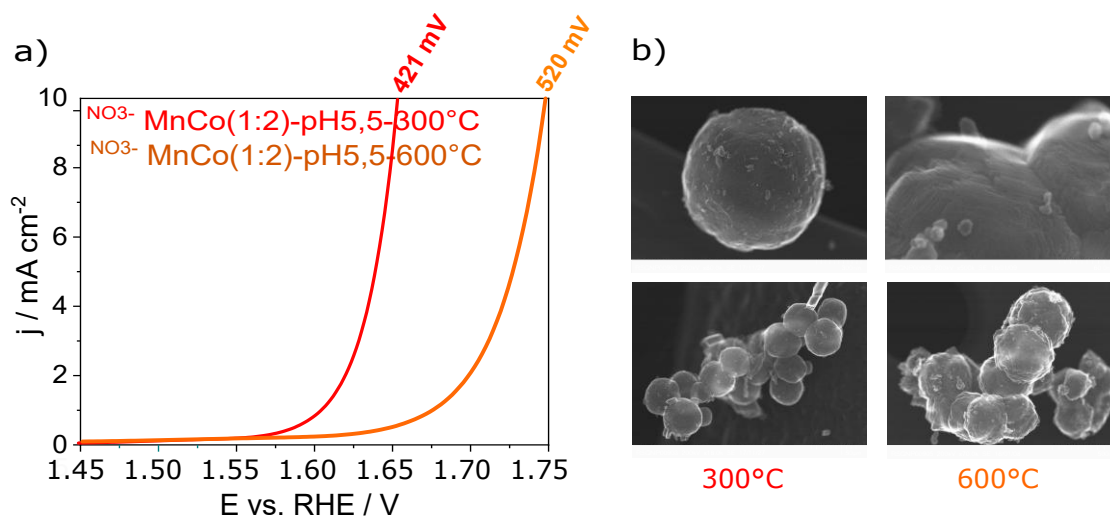


Abbildung A4: (a) Aktivitätsmessungen und (b) STEM-Aufnahmen von NO₃⁻MnCo(1:3)-pH5,5-300°C (rot) und NO₃⁻MnCo(1:3)-pH5,5-600°C (orange).

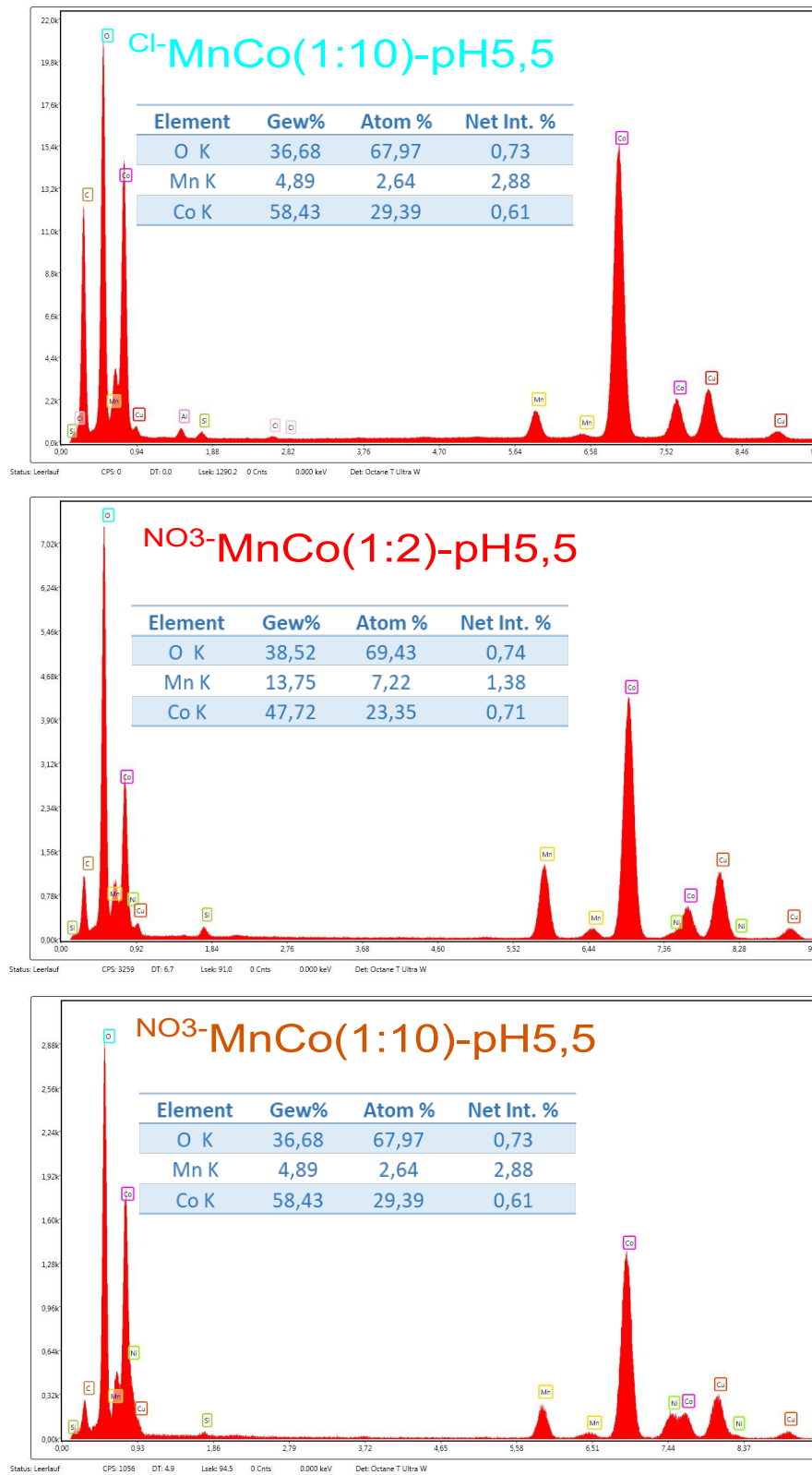


Abbildung A5: STEM-EDX-Spektren von Cl -MnCo(1:10)-pH5,5; NO_3 -MnCo(1:3)-pH5,5 und NO_3 -MnCo(1:10)-pH5,5.

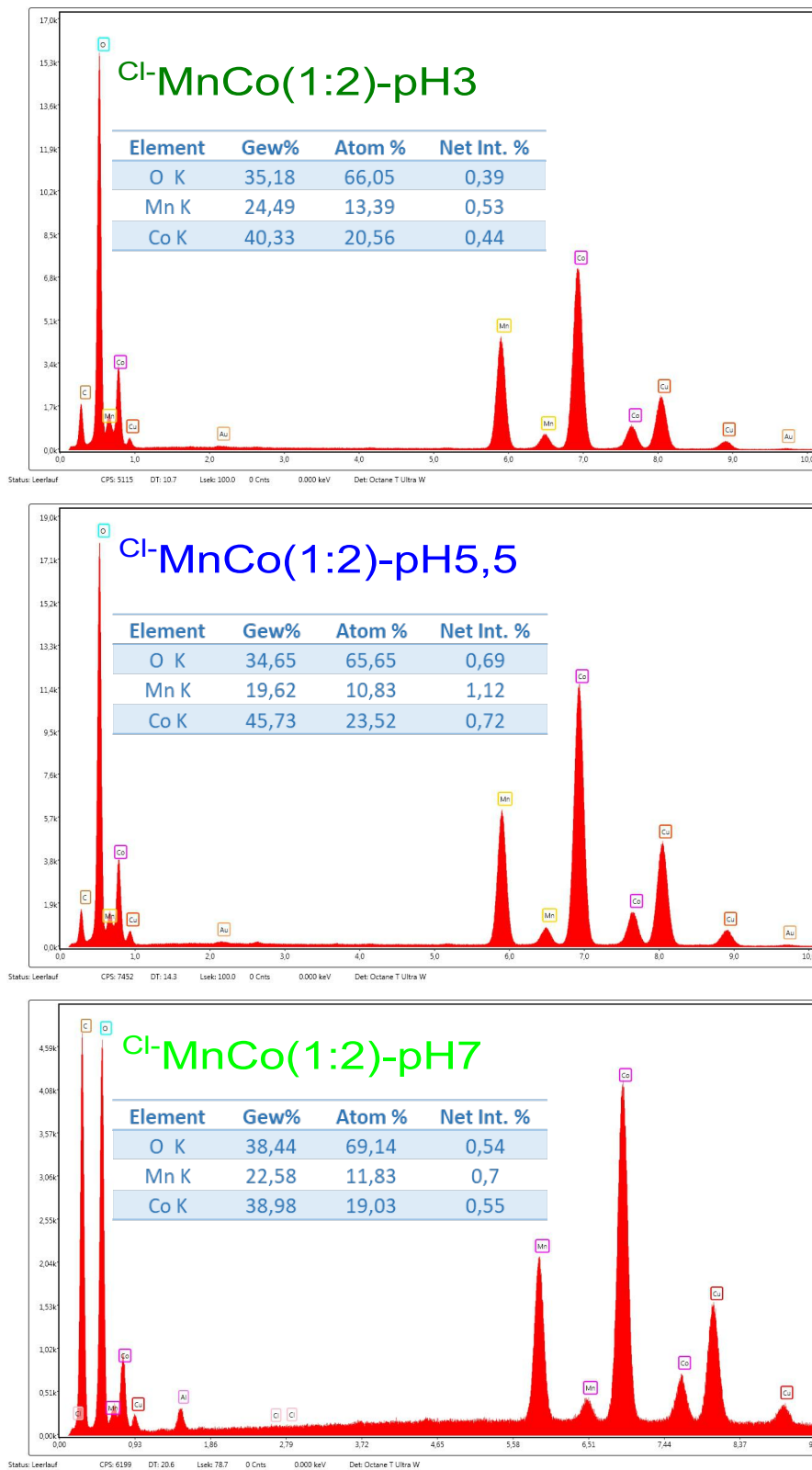


Abbildung A6: STEM-EDX-Spektren von Cl -MnCo(1:2)-pH3, Cl -MnCo(1:2)-pH5,5 und Cl -MnCo(1:2)-pH7.