

Einflüsse auf die Aktivität der alkalischen
Sauerstoffentwicklungsreaktion an nickelhaltigen Katalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Gerda Seiffarth
geb. am 30.03.1991 in Görlitz

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Bron
Prof. Dr. Peter Strasser

Datum der Verteidigung:

21.09.2018

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem Weg unterstützt haben. Die Zahl dieser Personen ist über die Länge der Zeit zur Bearbeitung des Themas sehr groß, einige wenige möchte ich hier aber gerne erwähnen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Bron, für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses interessanten Themas, für die Begleitung auf dem Weg bis zur Fertigstellung dieser Arbeit, den unzähligen Anmerkungen und Hinweisen, den aufschlussreichen Diskussionen, aber auch den Möglichkeiten einen Teil meiner Ergebnisse der Wissenschaftsgemeinschaft zu präsentieren.

Ein großer Dank geht auch an Matthias Steimecke. Mit seinem Interesse und seiner Unterstützung sind mir nie die Ideen zur weiteren Bearbeitung des Themas ausgegangen und in unseren Diskussionen sind viele wichtige Dinge meist viel verständlicher geworden.

Insgesamt möchte ich mich auch für die sehr schöne Arbeitsatmosphäre in der gesamten Arbeitsgruppe Bron bedanken. Ich hoffe ich bleibe euch allen in so angenehmer Erinnerung, wie ihr mir. Ebenso möchte ich mich bei den Leuten bedanken, die für mich die verschiedenen Messungen zur Charakterisierung ermöglicht haben und mich z. T. bei der Auswertung unterstützt haben (Eik, Annett, Sabine, F. Oehler, T. Walther, N. Quandt, S. Förster, F. Syrowatka, F. Heyroth).

Mit meiner Teilnahme am Mentoring-Programm habe ich auch viele „Leidensgenossinnen“ auf meinem Weg kennen gelernt, bei denen ich mich ebenfalls bedanken möchte. Unsere wenigen, aber immer sehr netten Treffen haben mir immer wieder gezeigt, dass man mit seinen Problemen bei solch einem Projekt nicht allein dasteht. Auch meiner Mentorin, Prof. Richter, möchte ich hier einen großen Dank aussprechen, vor allem für den manchmal nötigen Tritt in den Hintern.

Ein ganz besonderer Dank, und der ist mehr als verdient, geht an Martin und meine Familie. Die seelische Unterstützung, die bedingungslose Liebe und die von euch gegebene Geborgenheit sind manchmal mehr wert als jede wissenschaftliche Diskussion.

„Leider lässt sich eine wahrhafte Dankbarkeit mit Worten nicht ausdrücken.“

(Johann W. Goethe)

Inhalt

1	Einleitung.....	1
	Die Elektrolyse von Wasser	2
	Die Sauerstoffentwicklungsreaktion.....	4
	Nickelhydroxid	5
	Struktur von Nickelhydroxid	5
	Die Sauerstoffentwicklung an Nickeloberflächen	7
	NiFe-Hydroxide.....	9
	Nickeloxid	11
	Zielstellung	12
2	Methoden	13
	Stromdurchflossene elektrochemische Zellen	13
	Zyklische Voltammetrie und Linienvoltammetrie	15
	Elektrochemische Rastermikroskopie	17
	<i>In situ</i> -Raman-Spektroskopie	21
	<i>In situ</i> -Raman-Spektroskopie gekoppelt mit elektrochemischer Rastermikroskopie.....	22
3	Ergebnisse und Diskussion	23
	Nickelhydroxid als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung – Vergleich zweier Synthesemethoden.....	23
	Strukturelle Charakterisierung	23
	Elektrochemische Charakterisierung	27
	Einfluss des Elektrodenmaterials	32
	<i>In situ</i> -Raman spektroskopische Untersuchung der Oxidation von Nickelhydroxid.....	34
	Aktivität des Nickelhydroxids für die Sauerstoffentwicklung.....	41
	Ni _{1-x} Fe _x -Doppelhydroxide (NiFe-LDH) als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung	45
	Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von elektrochemisch abgeschiedenen CP-NiFe-LDH.....	45

	<i>In situ</i> -Raman-SECM-Untersuchungen der Oxidation und Aktivität für die OER an CP-NiFe-LDH	48
	Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von über Fällungsreaktion hergestelltem H-NiFe-LDH	54
	Elektrochemische und spektroskopische Verfolgung der Einlagerung von Eisen	59
	<i>In situ</i> -Raman gekoppelte SECM-Untersuchung an CP-Ni.....	59
	CV-Untersuchungen zur Art der Eisenverunreinigung.....	65
	Nickeloxid als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung.....	70
	Strukturelle Charakterisierung	70
	Elektrochemische Charakterisierung	77
	<i>In situ</i> -Raman spektroskopische Untersuchung der Nickeloxide	80
	Stabilität und Einfluss von Eisen-Verunreinigungen auf die Aktivität	83
4	Zusammenfassung.....	86
5	Ausblick.....	88
6	Experimenteller Teil	90
	Chemikalien.....	90
	Morphologische und strukturelle Charakterisierung und sonstige Geräte	91
	Synthese und Herstellung der Proben.....	96
	Elektrochemische Abscheidung von CP-Ni und CP-Ni _{1-x} Fe _x -LDH.....	96
	Fällung von H-Ni und Ni _{1-x} Fe _x -LDH.....	96
	Synthese von Nickeloxid	97
7	Literaturverzeichnis	98
8	Abkürzungsverzeichnis.....	102
9	Anhang.....	103

1 Einleitung

Im Jahr 2015 überstieg die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre, die mit als Hauptverursacher des Klimawandels neben der Anreicherung anderer gefährdender Klimagase gilt und durch die Verbrennung fossiler Energieträger gesteigert wird, erstmals im Jahresdurchschnitt über 400 ppm (in Deutschland an den Messstationen Schauinsland und auf der Zugspitze). [1] Durch den dadurch hervorgerufenen verstärkten Treibhauseffekt steigt im gleichen Zuge die mittlere Temperatur auf unserer Erde. So wurde für Dezember 2017 eine globale Temperaturanomalie von + 0.87 °C, bezogen auf den Mittelwert, gemessen (Hadley Center, 12/2017). [2] Mit dem Anstieg der mittleren Temperatur treten weitere klimatische Folgen, die für den Menschen negative Folgen haben können auf. Ziel muss es also sein die klimatischen Bedingungen der Erde nicht weiter zu stören und den CO₂-Ausstoß zu minimieren. Da durch das Verbrennen fossiler Energieträger zur Strom- und Wärmeerzeugung viele Treibhausgase entstehen, liegt aktuell der Fokus auf dem Ausbau Erneuerbarer Energien. In Deutschland bestehen ca. 50 % der installierten Kraftwerksleistung aus erneuerbaren Energien, wobei Onshore-Windkraftanlagen (22 %) und Solare Stromerzeugung (19 %) den größten Anteil haben. [3] Das Problem der Erneuerbaren Energien liegt in ihrer fluktuierenden und z.T. schwierig vorherzusagender Verfügbarkeit. Es werden demzufolge Speichermöglichkeiten zur Aufrechterhaltung des bisherigen Systems benötigt, die in Zeiten des Überschusses Strom in verschiedenen Formen speichern und in Zeiten des Bedarfes abgeben. Eine dieser Möglichkeiten zur Speicherung liegt in der Spaltung von Wasser in seine beiden Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff mittels elektrischer Energie, der sogenannten Elektrolyse von Wasser. Der entstandene Wasserstoff kann dabei als chemischer Energieträger gespeichert und bei Bedarf z.B. in einer Brennstoffzelle wieder in elektrische Energie umwandelt werden oder im größeren Zusammenhang zu Methan umgewandelt und in das schon vorhandene und gut ausgebaute Erdgasnetz eingespeist werden.

Die Elektrolyse von Wasser

Die elektrolytische Wasserspaltung ist eine seit über 200 Jahren bekannte Methode um Wasser in seine Bestandteile zu spalten.



Unter Standardbedingungen ist die Reaktion 1-1 endotherm und besitzt eine Spannung von $E_{\text{rev}}^0 = 1.23 \text{ V}$. Um Wasser zu spalten, muss elektrische Energie in das System gegeben werden, die diesem Wert mindestens äquivalent ist. In einer Elektrolysezelle (auch Elektrolyseur genannt) wird dabei zwischen der Anode und der Kathode, die sich in einer Elektrolytlösung befinden und miteinander elektrisch verbunden sind, eine Spannung U_{Zelle} angelegt (Abbildung 1).

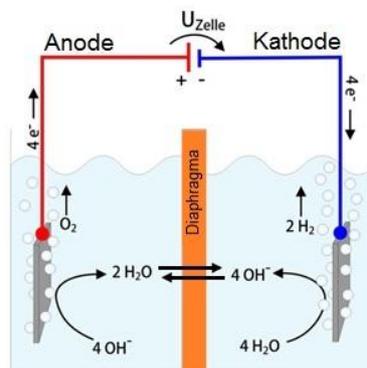


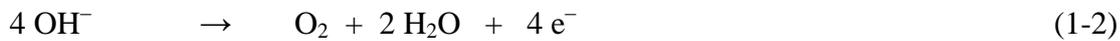
Abbildung 1: Schematische Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle nach [4].

Wasser-Elektrolysezellen werden prinzipiell in drei Arten unterteilt, die Protonenaustauschmembran-, die alkalische und die Festoxid-Elektrolysezelle. Jede dieser Elektrolysezellenarten unterscheidet sich in ihren leitenden Ionen und hat eigene Vor- und Nachteile. Die alkalische Elektrolysezelle (engl. alkaline electrolysis cell, AEC) ist eine gut etablierte und seit langem kommerzialisierte Technologie. Da keine edelmetallhaltigen Katalysatoren zu Einsatz kommen, ist die Kosteneffizienz hier sehr hoch, was den bedeutendsten Vorteil der AEC ausmacht. Auch im Bereich der Langzeitstabilität erweist sich die AEC als sehr gut, bis zu mehreren Jahrzehnten sind Elektrolysezellen im Einsatz. Es gibt Zellstapel bis in den oberen Megawatt-Bereich, was sie besonders attraktiv für Großanwendungen macht. Nachteile der AEC sind vor allem eine geringe Stromdichte bei gleichzeitig höherer Zellspannung (1.8-2.4 V) und eine schlechte Dynamik. Da die flüssige alkalische Elektrolytlösung in dem System umgepumpt wird, können Probleme mit Korrosion bzw. Alterung des Materials auftreten und somit die Stabilität beeinflussen.

In der praktischen Anwendung ist die angelegte Spannung durch verschiedene Verluste, auch Überspannungen genannt, in der Regel höher als die theoretische Spannung. Die wichtigsten Verluste sind dabei die Überspannungen an der Anode η_A bzw. Kathode η_K und die Ohm'sche Überspannung η_Ω . Additiv setzen diese sich mit der reversiblen Spannung zusammen. Insgesamt werden in der praktischen Anwendung je nach Art des Elektrolyseurs Wirkungsgrade im Bereich von 50 bis 90 % erreicht. Durch Analyse und Optimierung der einzelnen Komponenten, die die größten Energieverluste verursachen, kann die Gesamteffizienz des Systems verbessert werden. Typische Ansätze sind dabei: Minimierung des thermodynamisch nötigen Energieeinsatzes (Druckanpassung, Temperaturerhöhung), Reduktion der Spannungsverluste in der Elektrolysezelle, Eigenschaften der Elektrolytlösung, Optimierung des Elektrodenmaterials, worauf der Fokus dieser Arbeit liegen soll, usw. [5]

Die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. oxygen evolution reaction, OER) ist die anodische Halbzellenreaktion der Elektrolyse von Wasser. Für die alkalische Elektrolyse gilt folgende Gleichung 1-2:



Das Standardelektrodenpotential $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ beträgt +1.229 V vs. Standard-Wasserstoff-Elektrode. [6] Die OER ist die Teilreaktion, die die Gesamtreaktion limitiert, da sie mit einer Übertragung von vier Elektronen gekoppelt ist. Diese Reaktion ist kinetisch nicht begünstigt und verlangt nach einem Katalysator, der die Überpotentiale an der Elektrode reduziert. [7] Die Bildung von Sauerstoff findet immer an oxidierten Oberflächen statt. Ähnlich eines Volcano-Plots lässt sich für die OER eine Aktivierungsreihenfolge theoretisch mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnen. Dazu wird die Differenz der freien Bindungsenthalpie zwischen O^* und OH^* gegen die theoretische Überspannung aufgetragen (Abbildung 2). Eine optimale mittlere Bindungsenergie der OER-Intermediate beschreibt demnach ein hohes katalytisches Potential. Der hier erhaltene theoretische Trend kann außerdem in Experimenten nachverfolgt werden. [7] Ruthenium- und Iridiumoxid gelten als die aktivsten Katalysatoren, sind aber durch ihre geringe Häufigkeit auf der Erde sehr kostspielig. Als aktive, aber weitaus preisgünstigere Alternativen werden die Übergangsmetalloxide und -hydroxide angesehen. [8]; [9]

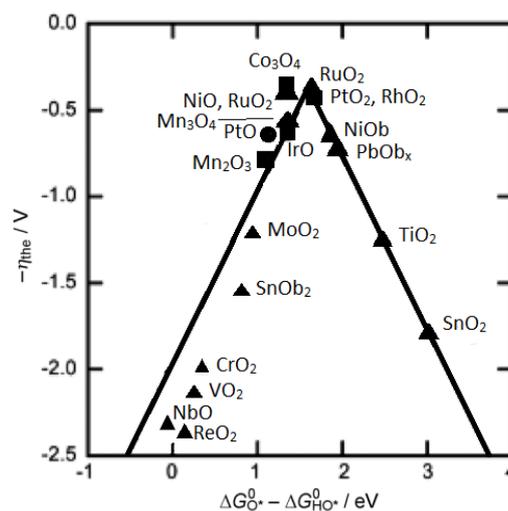


Abbildung 2: Die theoretischen Überpotentiale für die OER einiger Oxide in Abhängigkeit der Bindungsenergie zwischen O^* und OH^* , verwendet mit Genehmigung von [7].

Nickelhydroxid

Struktur von Nickelhydroxid

Zu den Übergangsmetallverbindungen, die eine hohe Aktivität für die OER zeigen, zählen vor allem Nickeloxid und Nickelhydroxid. Nickelhydroxid, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ist eine stabile Verbindung in alkalischer Lösung und tritt prinzipiell in zwei verschiedenen Phasen auf, die als α - und β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bezeichnet werden.

Beide Formen bestehen aus geordneten Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern mit Ni als Zentralatom und O/OH-Gruppen an den Ecken, die gleichzeitig die Verknüpfungspunkte der Oktaeder darstellen. Abbildung 3 A zeigt die Struktur schematisch. Während die α -Phase von ungeordneter Natur ist, da Wassermoleküle oder andere Anionen zwischen den Schichten eingebaut sind, weist die β -Phase eine wohldefinierte Struktur auf. Mischungen beider Phasen sind ebenso möglich. In β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ werden die Schichten durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, im Vergleich dazu sind Wasserstoffbrückenbindungen durch die eingebauten Fremdmoleküle in der ungeordneten α -Phase möglich. Die Struktur hat eine trigonale Kristallsymmetrie mit einem hexagonalen Gitter und der Raumgruppe P-3m1 und ist isoelektronisch zur Brucit-Struktur.

Beide Formen werden durch elektrochemische Oxidation in ihr entsprechendes Nickeloxyhydroxid, NiOOH , umgewandelt. Ausgehend von dem jeweils vorliegenden Ausgangsmaterial ergeben sich auch bei der oxidierten Form zwei Phasen, β - und γ - NiOOH , die sich neben ihrer Struktur bzw. ihrem Abstand der Schichten auch in der vorliegenden Oxidationszahl unterscheiden. α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kann durch Alterung in β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ entsprechend dem Bode-Zyklus umgewandelt werden, umgekehrt kann durch Überladung der oxidierten Form NiOOH und anschließender Reduktion zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ die β -Form in die α -Form umgewandelt werden (Abbildung 3 B). [10]; [11]

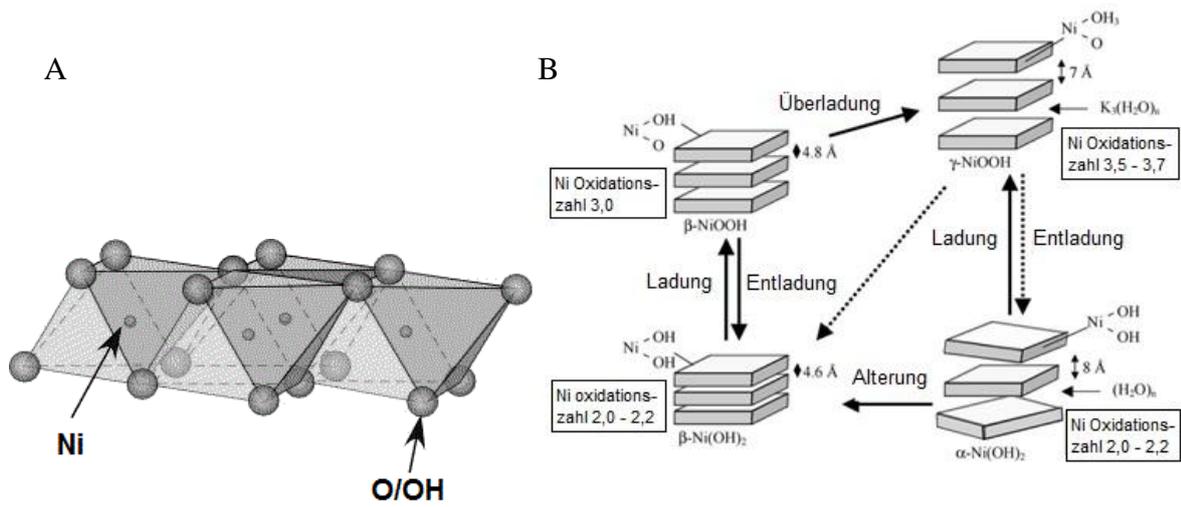


Abbildung 3 A: Schematische Darstellung einer $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Schicht nach [12], B: Bode-Diagramm, verwendet mit Genehmigung von [10].

Die Sauerstoffentwicklung an Nickeloberflächen

Die OER findet an dem oxidierten Ni(OH)₂, Nickeloxyhydroxid NiOOH, statt. Bei der Oxidation zu NiOOH werden die Hälfte der Protonen eliminiert, ohne die X-Ni-X (X = O/OH) Schichtstruktur zu verändern, dieser Prozess wird auch Hydroxid-geleitete Deprotonation genannt. Die Ni³⁺-Spezies kann auch weiter deprotoniert werden, wenn der pH-Wert höher als der pK_a-Wert der an NiOOH restlichen angehängten Protonen ist. Tatsächlich lässt sich ein pK_a-Wert von 12.2 bestimmen. [13] In dieser Arbeit wurden generell bei einem pH-Wert von 13 gearbeitet, eine vollständige Deprotonation ist in diesen Fällen somit wahrscheinlich. Mit der Bildung solch einer negativ geladenen NiO⁻-Spezies, welche ein Defizit an Protonen hat, wird ein kombinierter OH⁻/e⁻-Mechanismus über Oxyradikale für die Sauerstoffentwicklung ausgeschlossen. [14] Unabhängig davon, ob die Deprotonation von einem e⁻-Transfer entkoppelt ist, wird nach DFT+U-Kalkulationen von einem Mechanismus über diese Ni-O-O-H-Spezies ausgegangen. [8] Weiterhin ist durch Raman-Spektroskopie die Bildung einer O-O-Superoxid-Bindung nachgewiesen. [14]–[16] Es erschließen sich somit insgesamt für einen entkoppelten OH⁻/e⁻-Transfer-Mechanismus zwei mögliche Deprotonationswege: OH_{ads}⁻, das zu O_{ads}⁻ zunächst deprotoniert wird, oder OOH_{ads}, welches zu O_{2,ads}⁻ deprotoniert wird. Beide Oberflächenspezies bilden O₂ im Nachfolgenden durch Spaltung der Superoxid-Spezies. Beide Mechanismen sind im Überblick in Abbildung 4 dargestellt. [14]

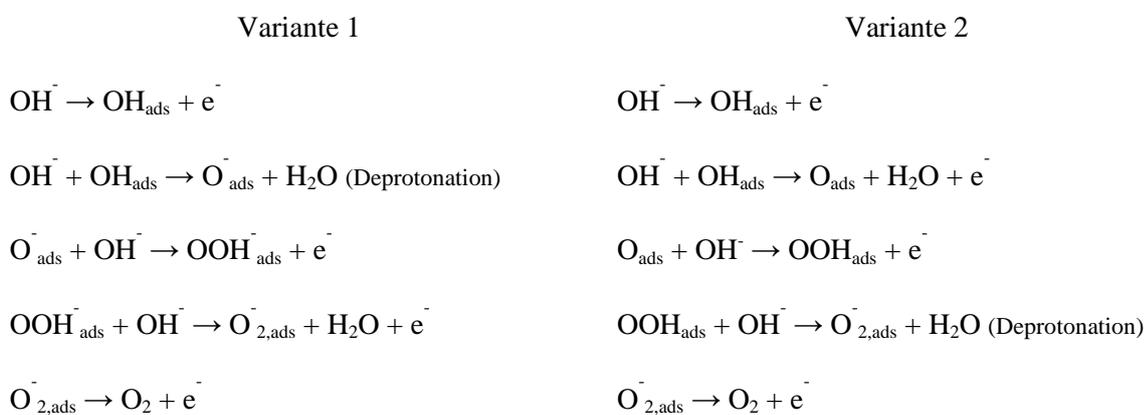


Abbildung 4: Vergleich der entkoppelten beiden Möglichkeiten eines OH⁻/e⁻-OER-Mechanismus an einer NiOOH-Oberfläche nach [14].

Durch Defekte und Fehlstellen, wie etwa dem Fehlen von Protonen oder Hydroxidgruppen, können die Schichtebenen bei der Oxidation parallel zur Schichtebene verschoben werden. NiOOH hat zudem eine signifikante Flexibilität verschiedene Valenz- und Protonenverteilungen anzunehmen, sodass viele Oxidationsstufen (Ni²⁺, Ni³⁺, Ni⁴⁺) und ein schnelles Wechseln dieser möglich sind. [17]; [18] Viele der strukturellen Möglichkeiten, die

sich weiter mit Fehlstellen und Defekten und den unterschiedlichen Stapelabfolgen ergeben, haben sehr ähnliche Oberflächenenergien. Das zeigt sich experimentell durch die hohe Variation und Unordnung allgemein und macht eine genaue Benennung der aktivsten Stelle für die OER schwierig. [18]

NiFe-Hydroxide

Wird $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in Anwesenheit von Eisen hergestellt oder gebildet, liegt eine andere Kristallstruktur vor. Analog zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bildet sich ebenso eine geschichtete Struktur aus. Diese sogenannten geschichteten Doppelhydroxide (engl. layered double hydroxide, LDH) bestehen aus positiv geladenen Schichtebenen, die durch den Einbau von Fe^{3+} -Ionen in die vorhandene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Struktur entstehen, und der Zwischenschichtebene, die durch eingelagerte Anionen negativ geladen ist und die positive Ladung der Schicht kompensiert. Zusätzlich kann auch Wasser zwischen den Schichten eingelagert sein und über Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten werden. Es ergibt sich daraus folgende Summenformel mit x Eisenanteil:



Eisen substituiert dabei die Ni-Atome, die das Zentralatom der Oktaeder in der Struktur bilden; das theoretische Limit der Löslichkeit von Eisen in der $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Struktur beträgt Ni:Fe 2:1, bedingt durch die Bildung von Fe-Fe-Bindungen und somit der Entstehung einer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Phase bei einem noch höheren Anteil an Eisen. [19] In NiFe-LDH ist neben der Kationenanordnung auch die Stapelung der Schichten beeinflusst. Jede Schichtebene ist in der Ebene, die senkrecht zur Stapelrichtung ist, verschoben, sodass die in die Zwischenebene reichenden Sauerstoffatome jeweils mit ihrem angehängten Protonen mit den Sauerstoffatomen der nächsten Schichtebene ein trigonal prismatisches Grundgerüst bilden. Die Elementarzelle wächst somit auf drei Schichtebenen an und ist in Abbildung 5 im Vergleich zur $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ -Struktur dargestellt. Es liegt eine trigonale Kristallsymmetrie mit rhomboedrischen Gitter und Raumgruppe R-3m vor. [9]

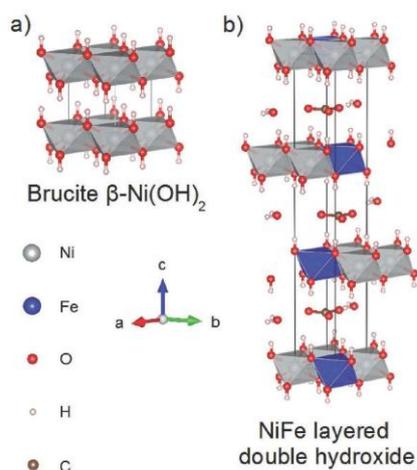


Abbildung 5: Schematische Darstellung der $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und NiFe-LDH-Struktur, verwendet mit Genehmigung von [9].

NiFe-LDH sind für die OER von signifikanter Bedeutung, da durch den Einbau von Eisen eine hohe Aktivität beobachtet wird und der Einbau von Eisen somit essentiell für einen guten OER-Katalysator ist. [20] Auch bei den NiFe-LDH ist eine Oxidation zu der entsprechenden NiFeOOH-Spezies nötig, um Sauerstoff zu entwickeln. Dabei substituiert Fe auch weiterhin Ni, die Bindungslängen der Fe-O-Bindungen entsprechen ungefähr denen der Ni-O-Bindungen und sind somit verkürzt, sie bieten deshalb eine optimierte Adsorptionsenergie der OER-Intermediate an. Fe ist dabei sowohl in Oxidationsstufen +3 und +4 zu finden, die mittlere Oxidationsstufe des oxidierten Hydroxids ändert sich dabei aber nicht. [19] Mit Hilfe von Mössbauer-Spektroskopie wurde Eisen in der Oxidationsstufe +4 in oxidierten NiFeOOH gefunden, das durch die Stabilisierung des NiOOH-Gitter durch ebendiese Fe-Stellen erreicht wird. [19]; [21] NiFeOOH hat eine ebenso hohe Flexibilität in der Protonenverteilung wie Ni(OH)₂, sodass wie im reinen Stoff verschiedene Energiezustände mit ähnlicher Energie möglich sind. Durch das positiv geladene Eisen in den Schichtebenen ist eine Verarmung von Protonen in der Nähe zur Kompensation der Ladung wahrscheinlich, was Ni²⁺ stabilisiert, das wiederum durch die überschüssigen OH⁻-Ionen kompensiert wird. [18] Eisen kann in seine stabilen Oxidationsstufen mit ähnlichen Energieanforderungen schnell wechseln. Eine schnelle Erhöhung der Oxidationsstufe, die für den ersten Schritt der OER, der Deprotonation, nötig ist, kann schnell erreicht werden, da Eisen elektronegativer als Nickel ist. Reines NiOOH dagegen benötigt eine höhere Energie für diesen ersten Schritt. [19] Weiterhin ist mit der Einlagerung von Eisen eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden, die aber allein die Aktivitätssteigerung der OER nicht erklären kann. [20] Eine Klärung, welche der beiden möglichen aktiven Stellen, Ni oder Fe, für eine erhöhte Aktivität der OER sorgt, konnte bisher noch nicht gefunden werden, trotz dass es schon einige Ansätze gibt. [8]; [16]; [21]; [22]

Nickeloxid

Der Forschungsschwerpunkt liegt aktuell auf Nickelhydroxid und seiner Beeinflussung der OER-Aktivität mit Hilfe von Eisen-Einlagerungen bzw. -Verunreinigungen. Strukturell ebenfalls aus Ni und O bestehend ist Nickeloxid. Für Nickeloxid liegt der Forschungsschwerpunkt nicht im Bezug zur Sauerstoffentwicklung, sondern es wird oft auf seine magnetischen Eigenschaften hin oder als Superkondensator untersucht. [23]–[26]

Nickeloxid, NiO, ist ein stabiles zweiwertiges Oxid des Nebengruppenelementes. Es hat eine kubische NaCl-Struktur (Abbildung 6 A) und Ni liegt in der Oxidationsstufe +2 vor. Es treten aber auch nicht-stöchiometrischen Verhältnisse von Ni zu O durch unvollständige Umwandlungen auf. [27] Nach dem Pourbaix-Diagramm sind Oxide in alkalischen Lösungen meist weniger stabil und hydratisieren an der Oberfläche zu ihrem entsprechendem Hydroxid oder im oxidierten Zustand zu dem entsprechenden Oxyhydroxid (Abbildung 6 B). [28]; [29]

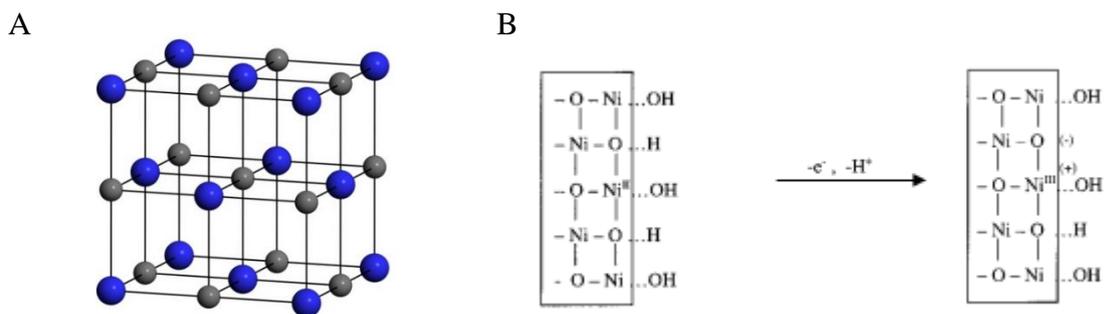


Abbildung 6 A: Schematische Darstellung der NaCl-Struktur nach [30], B: Schematische Darstellung der Hydratisierung der NiO-Oberfläche, verwendet mit Genehmigung von [28], Copyright 2001 American Chemical Society.

Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Aktivität der Sauerstoffentwicklung an Nickelverbindungen und die Beeinflussung dieser Aktivität durch strukturelle Änderungen. Es soll das häufig diskutierte Nickelhydroxid, NiFe-LDH-Verbindungen mit verschiedenen Eisenanteilen, aber auch das bisher wenig im Fokus liegende Nickeloxid als OER-Katalysatoren im Fokus stehen. Dabei soll zunächst auf die Herstellung der beiden unterschiedlichen Modifikationen von Ni(OH)₂ durch unterschiedlichen Syntheseverfahren eingegangen werden. Die elektrochemische Oxidation der Modifikationen und Aktivität für die OER sollen durch *in situ*-Raman-Spektroskopie verfolgt werden und im Folgenden auf ihre Aktivität hin untersucht werden.

Der Einfluss von Eisen-Verunreinigungen der verwendeten KOH-Lösung, aber auch der Einfluss der in der Struktur von vornherein eingebautem Eisen in NiFe-LDH, welcher auch in der Literatur stets eine Rolle spielt und essentiell für einen aktiven OER-Katalysator ist, steht außerdem im Fokus dieser Arbeit. Durch die Variation verschiedener Parameter sollen zum einen der Einbau bzw. die Einlagerung von Eisen-Verunreinigungen in die schon vorhandene Struktur verfolgt werden. Zum anderen sollen durch verschiedenen NiFe-LDH mit veränderbarem Eisenanteil Aussagen zum Einfluss des Eisens auf die OER-Aktivität getroffen werden. Zum Einsatz kommen dabei neben klassischen elektrochemischen Experimenten *in situ*-Methoden und spezielle elektrochemische Methoden wie die elektrochemische Rastermikroskopie, auch in gekoppelter Variation.

Ein weiterer Fokus liegt auf der Umwandlung von Nickelhydroxid in Nickeloxid und der damit möglichen Beeinflussung der Aktivität für die OER. Durch eine Temperaturbehandlung sollen unterschiedlich strukturierte Oxide, von denen generell eine höhere Stabilität erwartet wird, auf ihre Aktivität hin untersucht werden. Zum Abschluss und zur Zusammenführung der Ergebnisse der Hydroxide und der Oxide wird auch der Einfluss von Eisen-Verunreinigungen an diesen Proben untersucht werden.

2 Methoden

Stromdurchflossene elektrochemische Zellen

Zur Untersuchung von Redox-Vorgängen wie z.B. der zuvor erwähnten Oxidation von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zu NiOOH oder der Sauerstoffentwicklung bieten sich elektrochemische Methoden an. Eine einfache elektrochemische Zelle setzt sich aus den beiden Elektroden, die in eine Elektrolytlösung tauchen und mit ihr im chemischen Gleichgewicht stehen, zusammen. Sie wird in der Regel als galvanisches Element bezeichnet, wenn die Elektroden zusätzlich über einen ohmschen Widerstand verbunden sind. Auftretende Redox-Reaktionen werden dabei durch ihr Standard-Elektrodenpotential charakterisiert. Wird ein elektrischer Strom an dieses Element angelegt, wird das Gleichgewicht, in dem sich die Komponenten befinden, gestört und ein charakteristisches Strom-Spannung-Verhalten einer Zelle bzw. der Einzelelektroden und der Elektrolytlösung stellt sich ein. Die dabei auftretende Abweichung des Elektrodenpotentials wird von Überspannungen bzw. Überpotentialen festgelegt. Neben der Diffusions- und der durch gekoppelte Reaktionen hervorgerufene Reaktionsüberspannung beeinflusst die Durchtrittsüberspannung maßgeblich das Elektrodenpotential. Sie beschreibt die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektrode/Ionenleiter und ist abhängig vom Elektrodenmaterial, von den Verhältnissen im Elektrolyten und der beteiligten Redox-Spezies. Für diese Elektronenübergangsreaktionen an Grenzflächen gilt die Butler-Volmer-Gleichung (2-1)

$$i = i_0(\exp\{-\alpha f \eta\} - \exp\{(1 - \alpha) f \eta\}) \quad (2-1)$$

Dabei ist i_0 die Austauschstromdichte, α der Transferkoeffizient, f die Zusammenfassung der Konstanten $f = \frac{nF}{RT}$ und η das Überpotential. Für große Überpotentiale kann jeweils einer der beiden Terme vernachlässigt werden. Die Gleichung reduziert sich dann nach Logarithmieren zu der sogenannten Tafel-Gleichung 2-2:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (2-2)$$

mit $a = \frac{2,3 RT}{\alpha F} \log(i_0)$ und $b = \frac{-2,3 RT}{\alpha F}$, dem sogenannten Tafel-Anstieg. Experimentell werden oft Abweichungen von dem exponentiellen Verlauf erhalten, die durch die beiden oben genannten, zusätzlich auftretenden Hemmungen verursacht werden. Auch Mehrelektronenübergänge oder gekoppelte chemische Gleichgewichte können das theoretisch exponentielle Verhalten beeinflussen. Eine Berechnung der Austauschstromdichte und des

Transferkoeffizienten können nur durch präzise Experimente erzielt werden. Der Tafel-Anstieg kann aber als Vergleich unter gleichbleibenden Bedingungen für die OER herangezogen werden, wobei ein besonders niedriger Wert eine hohe Aktivität darstellt. Strom-Spannungs-Charakteristika werden nach den nachfolgend beschriebenen Methoden aufgenommen. [31]

Zyklische Voltammetrie und Linienvoltammetrie

Bei plötzlicher Änderung eines Elektrodenparameters wie Strom, Potential oder Konzentration benötigt ein System eine gewisse Zeit, um einen neuen stationären Zustand zu erreichen. Ein Zwischenbereich zwischen stationären und dynamischen Systemen entsteht, wenn eine nicht zu schnelle zeitlich lineare Potentialänderung auf eine Elektrode einwirkt. Die Zyklovoltammetrie (engl. cyclic voltammetry, CV), auch Zyklische Voltammetrie oder Dreiecksspannungsmethode genannt, ist eine solche quasistationäre Messmethode. Dabei wird eine Messzelle mit einer Dreielektrodenanordnung, Arbeits- (WE bzw. WE1), Gegen- (CE) und Referenzelektrode (RE), mit einem Potentiostaten mit Funktionsgenerator (PC) verbunden. Zur Bestimmung des Potentials einer stromdurchflossenen Arbeitselektrode kann deren Potential im Allgemeinen nicht gegen die ebenfalls stromdurchflossene Gegenelektrode gemessen werden. Als Potentialbezugspunkt wird die dritte zusätzlich eingeführte Elektrode, die keiner Strombelastung unterliegt, die sogenannte Referenzelektrode, hinzugefügt. Zwischen der Referenz- und Arbeitselektrode wird ein Potential angelegt, welches zuerst ansteigend bis zu einem oberen Umkehrpotential und anschließend abfallend bis zu einem unteren Umkehrpotential (siehe Abbildung 7 A) ist. Zwischen der Gegen- und Arbeitselektrode wird die entsprechende Stromantwort bei dem jeweiligen Potential gemessen. Der dabei gemessene Strom setzt sich aus Teilströmen, die von den im System enthaltenen Stoffen abhängig ist, zusammen.

Durch die Aufladung der Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche entstehen zum einen kapazitive Ströme. Deckschichtströme, die durch den Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten entstehen, können sich ausbilden, wenn keine Stoffe, die im gewählten Potentialbereich elektrochemisch umgesetzt werden können, in der Lösung vorhanden sind. Bei Elektrolytlösungen mit elektrochemisch aktiven Substanzen oder elektrochemisch aktiven Elektroden können die Deckschichten von der Strom-Spannungs-Charakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktion in der Lösung oder an der Oberfläche, dem Faraday'schen Teilstrom, überlagert werden. In der Regel kommt es dabei zu einer Ausbildung eines Strommaximums bzw. Strommaxima bei komplexen Systemen durch die Verarmung der elektroaktiven Spezies in der Diffusionsschicht während des Durchlaufs des Elektrodenpotentials. Die Anzahl der Zyklen kann beliebig variieren, je nach System können aber Veränderungen über die verschiedenen Zyklen beobachtet werden. Als Potentialgrenzen werden in wässriger Lösung zumeist die Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung gewählt.

Wichtige Parameter der zyklischen Voltammetrie sind die Vorschubgeschwindigkeit, die Geschwindigkeit mit der das Potential sich ändert, und die Elektrolytlösung. So sind z. B. Peakströme proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. [31]

In Abbildung 7 B ist der typische Verlauf einer CV-Messung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$, welches auf einer Glaskohlenstoffelektrode (GC-Elektrode) aufgetragen ist. Bei niedrigen Potentialen wird der Verlauf von kapazitiven Strömen bestimmt. Im oberen Potentialbereich ab 0.5 V steigt der Strom bis zu einem Maximum stark an und fällt anschließend wieder ab. Der somit entstandene Peak entspricht der oxidativen Elektronenübergangsreaktion von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zu der entsprechenden Ni^{3+} -Verbindung (NiOOH). Hierbei ist die genannte Reaktion nur theoretisch eine Ein-Elektronen-Übertragung, real ergibt sich durch Fehlstellen und Defekte, aber auch durch die unterschiedlichen Modifikationen von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ eine nicht klar definierte Anzahl an übertragenen Elektronen. Nach Erreichen des Umkehrpotentials erfolgt der Rücklauf. Analog zum Hinlauf erfolgt hier die Reduktion des oxidierten NiOOH zurück zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit einem entsprechenden kathodischen Peakminimum. [11]

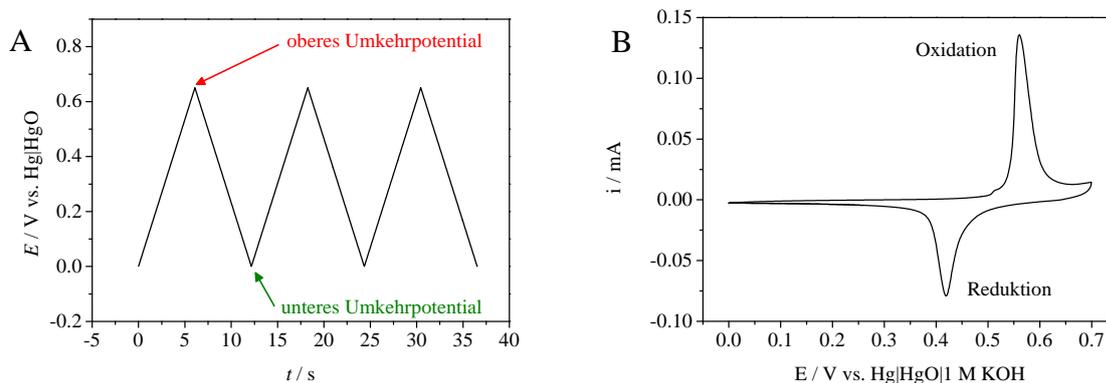


Abbildung 7 A: Potentialverlauf einer CV-Messung in Abhängigkeit von der Zeit, der Anstieg beschreibt die Vorschubgeschwindigkeit, B: CV von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (H-Ni), auf GC aufgetragen, in N_2 -gespülter 0.1 M KOH-Lösung, zwischen 0.0 und 0.7 V mit 1 mV s^{-1} .

Die quasistationäre Aufnahme eines Strom-Potential-Diagramms liefert eine schnelle Übersicht über das Redox-Verhalten eines elektrochemischen Systems. Das einmalige Durchlaufen des potentialansteigenden Astes zu positiveren Potentialen eines CVs wird Linienvoltammogramm (LSV) genannt. Dabei wird durch eine sehr geringe Vorschubgeschwindigkeit (1 mV s^{-1}) eine Annäherung an stationäre Verhältnisse erreicht und Strom-Spannung-Charakteristika können aufgenommen werden. [31]

Elektrochemische Rastermikroskopie

Die elektrochemische Rastermikroskopie (engl. scanning electrochemical microscopy, SECM) ist eine Methode, die mit Hilfe einer Ultramikroelektrode (UME) elektrochemische Prozesse oder strukturelle Eigenschaften einer Substratoberfläche charakterisieren kann. Grundlage dabei sind elektrochemische Reaktionen, die entweder an der UME und/oder am Substrat ablaufen können. Die UME hat im Gegensatz zu konventionellen Elektroden einen geringeren Durchmesser ($d < 50 \mu\text{m}$). Mit kleiner werdendem Radius wird die Diffusion der elektroaktiven Spezies durch den zusätzlichen Zugang zur radialen Diffusion an den Kanten erweitert, es bildet sich ein sogenanntes hemisphärisches Diffusionsfeldes (Abbildung 8 A) aus, wodurch der Massentransport zur Elektrode erhöht ist. Unter den folgenden Annahmen setzt sich der Strom aus einem zeitunabhängigen und einem zeitabhängigen Teilstrom (Gl. 2-3) zusammen: planare Elektrode, das Anlegen eines konstanten Potentialschrittes (CA) und, dass die Reaktion diffusionskontrolliert, also ohne zusätzlichen Massenstrom, abläuft:

$$i = \frac{nFAD^{0,5}c}{\pi^{0,5}t^{0,5}} + 4nFDcr_0 \quad (2-3)$$

$$i_\infty = 4nFDcr_0 \quad (2-4)$$

mit i als Strom, i_∞ dem Strom unter Gleichgewichtsbedingungen, n als Anzahl der übertragenden Elektronen, F der Faraday'schen Konstante, D der Diffusionskonstante, c Konzentration der Redoxspezies, r_0 als Radius der UME (hier: $12.5 \mu\text{m}$). Der erste Term ist die Strom-Zeit-Antwort, die auch für Makroelektroden unter diesen Bedingungen erhalten wird und durch die axiale Diffusion zu einer Oberfläche bestimmt wird. Der zweite Term wird durch die radiale Diffusion bestimmt und entspricht dem Strom unter Gleichgewichtsbedingungen (steady-state, Gl. 2-4), da er keine zeitliche Abhängigkeit hat, und somit bei Anlegen eines konstanten Potentials die Stromantwort bestimmt. Weiterhin wird bei der Verwendung einer UME ein höheres Verhältnis von Faraday'schen zu kapazitiven Strömen beobachtet. In Abbildung 8 B ist das CV einer Pt-UME in sauerstoffhaltiger alkalischer Lösung abgebildet. Zum einen ist der geringe Anteil an kapazitiven Strömen durch die geringe Doppelschichtkapazität zu erkennen. Zum anderen ist zu erkennen, dass in unmittelbarer Nähe der UME die Redox-Spezies, die in diesem Fall der in der Lösung enthaltene Sauerstoff ist, bei den entsprechenden Potentialen unterhalb von 0.1 V unmittelbar reduziert wird und einen konstanten Strom ausbildet, der durch die Diffusionslimitierung der UME zustande kommt.

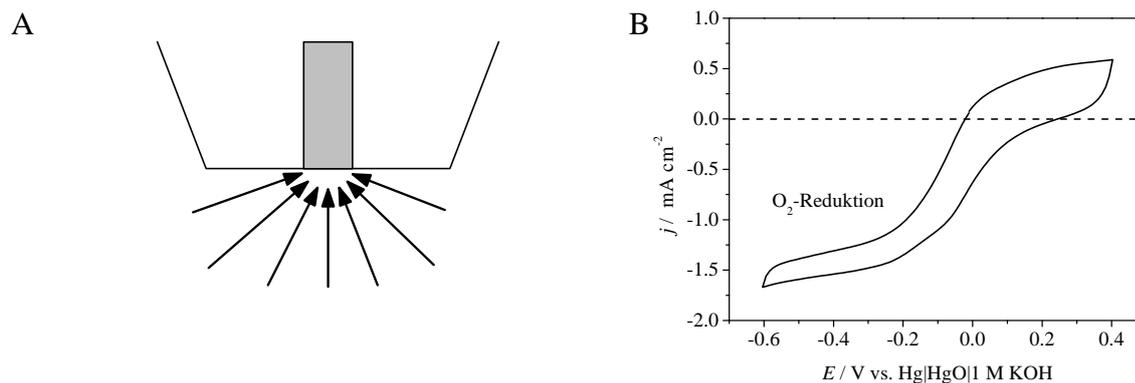


Abbildung 8 A: Schematische Darstellung einer UME, eingelassen in einen Glaskörper und Darstellung des hemisphärischen Diffusionsfeldes, B: CV einer Pt-UME (25 µm) in 0.1 M KOH-Lösung zwischen -0.6 und 0.4 V mit 100 mV s⁻¹.

Die UME ist zusammen mit dem Substrat (Arbeitselektrode, WE1) Teil einer elektrochemischen Zelle, die noch die zuvor schon erwähnten weiteren Elektroden enthält (RE, GE) und in die drei Raumrichtungen (x, y, z) durch Schritt-Motoren oder piezoelektrisch gesteuerte Elemente beweglich ist. Die laterale Auflösung wird durch den Radius der UME bestimmt.

In verschiedenen Modi können verschiedene Wechselwirkungen untersucht werden. Im Folgenden sollen der Resonanz-Modus (engl. feedback mode, FB) und der Substrat-Erzeuger/UME-Sammler-Modus (engl. substrate generation/tip collection, SG/TC), welche hier zum Einsatz kommen, näher erläutert werden. Der Resonanz-Modus ist ein grundlegender Modus und ermöglicht es, Informationen über die Kinetik des Elektronentransfers einer Oberfläche zu erhalten. Wird die UME an eine Oberfläche mit isolierenden Eigenschaften angenähert, verringert sich der Gleichgewichtsstrom an der UME, da die Diffusion durch die Annäherung an die Oberfläche eingeschränkt wird (negatives Feedback). Wird die UME an eine Oberfläche angenähert, die leitende oder halbleitende Eigenschaften hat, steigt der Strom an der UME an. Durch die Ausbildung eines Konzentrationsunterschiedes zwischen dem Bereich um die UME und der restlichen Lösung kann durch die Elektronenübertragung über den Leiter an der Substratoberfläche, die zuvor an der UME reduzierte Spezies rasch wieder oxidiert und damit für die Reaktion nachgeliefert werden (positives Feedback). Die Verläufe der Stromdichte in Abhängigkeit vom Abstand zum Substrat der beiden FB-Modi ist in Abbildung 9 A dargestellt. Wichtig für diese Experimente ist die Auswahl der Redox-Spezies, wobei die Natur des Substrats beachtet und mögliche Gasentwicklung verhindert werden sollte. Für die hier durchgeführten Experimente ist der in der Lösung enthaltene Sauerstoff die verwendete Redox-Spezies und wird hauptsächlich zur Annäherung der UME an die

Oberfläche verwendet. Mit Hilfe von Kalibrierkurven kann weiterhin der Abstand zwischen UME und Substrat bestimmt werden. Durch Abrastern von größeren Bereichen können außerdem Oberflächen in ihrer Ganzheit charakterisiert werden und lokale Unterschiede in Leitfähigkeiten bestimmt werden.

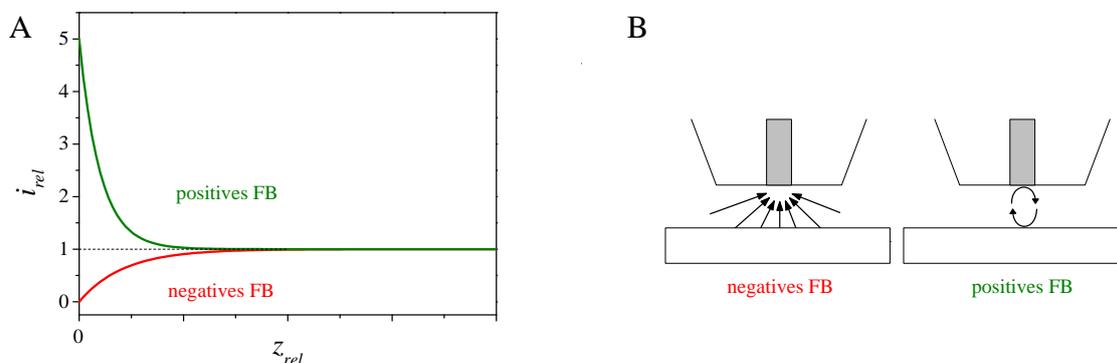


Abbildung 9 A: Stromverläufe im FB-Modus, B: Schematische Darstellung des FB-Modus.

Ein weiterer Modus, der im Zusammenhang mit den Experimenten in dieser Arbeit verwendet wurde, ist der SG/TC-Modus. Dabei wird am Substrat eine Redox-Spezies erzeugt, die dann durch Anlegen eines bestimmten Potentials an der UME wieder umgewandelt wird. Abbildung 10 A verdeutlicht den Modus schematisch. Er kann dazu eingesetzt werden, Konzentrationsprofile der Redox-Spezies im Diffusionsbereich zu bestimmen. In Abbildung 10 B sind die Verläufe der angelegten Potentiale und die entsprechenden Stromantworten von Substrat und UME für die hier gemachten Experimente zur Bestimmung des onset-Potentials und der Aktivität der Sauerstoffentwicklung dargestellt. Das onset-Potential ist definiert als das Potential, bei dem die OER beginnt. Am Substrat ist ein schrittweise steigendes, konstantes Potential bis in den Potentialbereich, bei dem die OER stattfindet, angelegt (Chronoamperometrie, CA) und an der UME ist ein konstantes Potential, bei dem der entstandene Sauerstoff reduziert wird (-0.6 V), angelegt. Die entsprechenden Ströme sind in der Abbildung schwarz bzw. grün dargestellt und es ist die Einstellung des zeitunabhängigen Gleichgewichtsstroms an der UME (grün) bei den jeweiligen Potentialschritten zu erkennen. Wird Sauerstoff am Substrat erzeugt, wird der Strom an der UME negativer, da die Menge an Sauerstoff, die reduziert wird, steigt. Die UME fungiert somit als eine Art Detektor für die Sauerstoffentwicklungsreaktion. [32] Auch hier ist ein Abrastern von Oberflächen möglich, um eine Verteilung der Redox-Spezies über dieser zu erhalten. Neben der chronoamperometrischen Verfahrensweise sind auch andere Experimente möglich, z.B. durch Anlegen eines LSV an der WE1 Kombination mit dem SG/TC-Modus. [33]–[36]

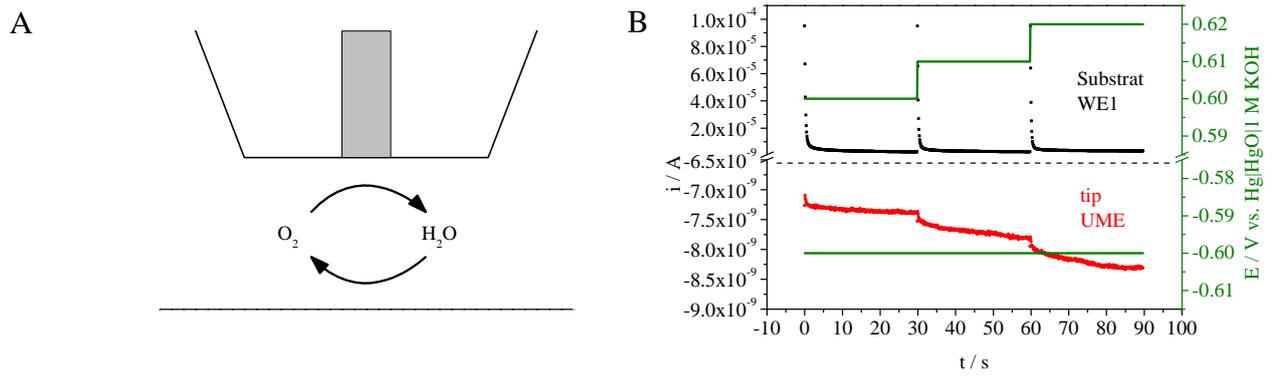


Abbildung 10 A: Schematischer Reaktionsverlauf im SG/TC-Modus, B: Verlauf der Potentiale und Stromantworten im SG/TC-Modus im Bereich des onset-Potentials über drei chronoamperometrisch angelegte Potentialschritte von jeweils 30 s.

***In situ*-Raman-Spektroskopie**

Spektroelektrochemische Methoden sind Techniken, bei denen elektrochemische Experimente mit spektroskopischen kombiniert werden, um Informationen über die Wechselwirkungen, Reaktionen usw. an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode zu erhalten. Durch Anwendung von *in situ*-Verfahren, bei denen eine ständige Potentialkontrolle durch einen Potentiostaten gewährleistet wird, kann das Auftreten von Reaktanden, Produkten und Zwischenprodukten verfolgt werden. Elektromagnetische Strahlung über eine große Bandbreite an Frequenzen, von Mikrowellen bis Synchrotronstrahlung, kann dabei zum Einsatz kommen. Hier wird die Raman-Spektroskopie genutzt, um detaillierte Aussagen über die Vorgänge an der Elektrode zu erhalten. Wird dabei monochromatisches Licht auf ein Molekül oder ein Festkörper eingestrahlt, emittiert dieses Licht gleicher Wellenlängen (Rayleigh-Streuung) und inelastisch gestreute Photonen. Diese bestimmten Banden werden durch Änderungen in der Schwingungs-, Rotations- oder elektronischer Energie hervorgerufen und sind charakteristisch für das Molekül und/oder den Festkörper. Um die Raman-Spektroskopie anzuwenden, muss sich die Polarisierbarkeit der Schwingung oder Rotation des Moleküls bzw. Festkörpers ändern. Bei der konfokalen Raman-Spektroskopie wird nur Licht aus einem bestimmten lokalen Bereich durch Fokussierung mittels einem Mikroskop-Objektiv analysiert. Die Auflösung wird dabei durch die Vergrößerung des Objektivs bestimmt. Aus dem Spektrum können verschiedene Materialeigenschaften abgeleitet werden und z.B. Aussagen über Kristallinität, Kristallorientierung, Zusammensetzung, Verzerrung, etc. getroffen werden.

Analog zu der Messabfolge im SG/TC-Modus, werden bei den *in situ*-Raman-Messungen chronoamperometrische, schrittweise steigende Potentialschritte angelegt. Nach einer kurzen Zeit, in der der Strom in seinen stationärer Zustand gelangt, wird bei gleichbleibenden Potential ein Raman-Spektrum aufgenommen. Durch eine Variation des aufgenommenen Frequenzbereichs lassen sich vielfältige Aussagen über die Katalysatoren während der Sauerstoffentwicklung machen.

***In situ*-Raman-Spektroskopie gekoppelt mit elektrochemischer Rastermikroskopie**

SECM-Experimente erlauben präzise Aussagen über die lokalen Eigenschaften einer Oberfläche bzw. eine genauere Analyse der OER an der Katalysatoroberfläche mittels dem SG/TC-Modus. Andererseits können durch die konfokale *in situ*-Raman-Spektroskopie strukturelle Eigenschaften des Katalysators analysiert werden. Eine Kombination aus beiden Methoden erlaubt demzufolge komplexe Aussagen über die Vorgänge an der Elektrode. Realisiert wurde diese Kopplung durch den in Abbildung 11 A schematisch dargestellten Aufbau. Eine Kombination der beiden lokalen Methoden wird durch den Einsatz einer optisch transparenten, Indium dotierten Zinnoxid-Elektrode (ITO, engl. indium doped tin oxide), die nur wenige Signale zum Raman-Spektrum liefert, erreicht. So kann die Raman-Spektroskopie in einem invertierten Aufbau durch die ITO-Elektrode hindurch mit der klassischen SECM-Apparatur kombiniert werden. Die verwendete Messprozedur ist an die *in situ*-Raman-Spektroskopie (s.o.) angelehnt, d.h. während der kurzen Gleichgewichtseinstellungszeit, die nach Anlegen eines CA-Potentialschrittes folgt, werden hier die Ströme sowohl an der UME als auch der Arbeitselektrode, der ITO-Elektrode mit entsprechendem Katalysatorfilm, aufgenommen. Im Anschluss daran erfolgt analog die Aufnahme eines Raman-Spektrums. Die Messabfolge ist in Abbildung 11 B dargestellt. [32]

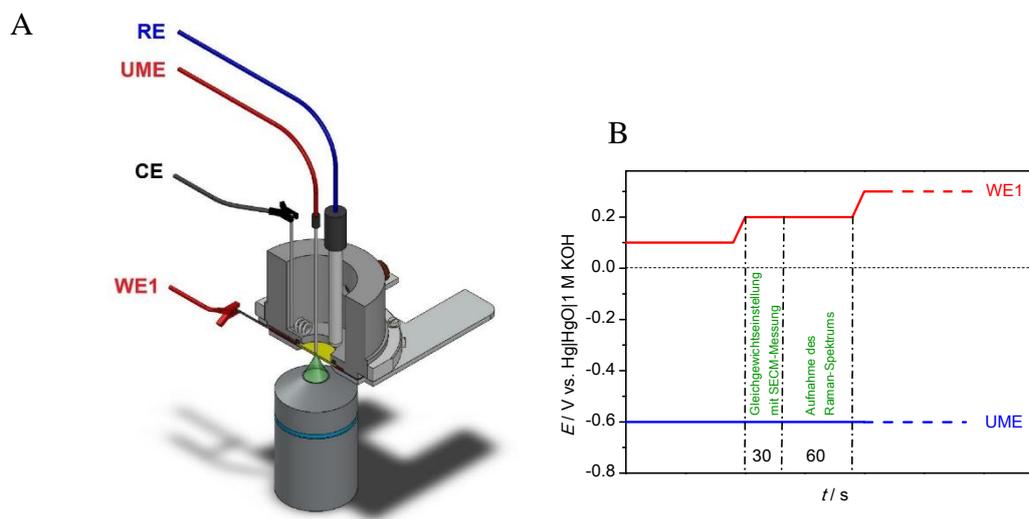


Abbildung 11 A: Schematischer Aufbau der *in situ* Raman-gekoppelten SECM-Messzelle, Referenzelektrode (RE), Ultramikroelektrode (UME), Gegenelektrode (CE), Arbeitselektrode (WE1, ITO-Elektrode), B: Messablauf der CA-Prozedur in gekoppelter Raman-SECM-Anordnung, vgl. Abbildung in [32].

3 Ergebnisse und Diskussion

Nickelhydroxid als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung – Vergleich zweier Synthesemethoden

Strukturelle Charakterisierung

Laut Pourbaix-Diagrammen herrscht die Hydroxid- bzw. Oxyhydroxid-Phase im alkalischen Bereich in Potentialbereichen, wie es in der OER der Fall ist, thermodynamisch vor, die Analyse von Nickelhydroxid ist also von grundlegender Bedeutung. [29] Nickelhydroxid, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, kann über eine Vielzahl an Methoden hergestellt werden. [37]; [38] Hier wurde Nickelhydroxid über zwei Synthesevarianten hergestellt, die elektrochemische Abscheidung (CP-Ni) und die Fällungsreaktion (H-Ni), welche im Folgenden analysiert und verglichen werden sollen.

Durch Fällung hergestelltes Nickelhydroxid (H-Ni) wurde mittels XRD und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Fällung erfolgte aus einer vorgelegten NiSO_4 -Lösung durch Zugabe einer alkalischen Lösung. In Abbildung 12 A ist das entsprechende Diffraktogramm bzw. in Abbildung B das Spektrum dargestellt. Die XRD-Reflexe lassen sich wie folgt dem Nickelhydroxid, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, zuordnen: 18.7° (001), 33.0° (100), 38.4° (101), 51.9° (102), 59.0° (110), 62.6° (111), 69.5° und 72.7° (JCPDS 74-2075) [39]–[41]. Neben sehr scharf ausgeprägten Reflexen erscheinen einige Signale mit einer hohen Halbwertsbreite. Die Verbreiterung des (001)-Reflexes lässt sich auf die Kristallitgrößen und unterschiedliche Abstände in den gestapelten Schichten, aus denen jeweils α - bzw. β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aufgebaut ist, zurückführen. Die hohe Breite der (10*l*) (*l*≠0) Signale wird auf Defekte/Fehler in den Sequenzen entlang der typischen Schichten von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zurückgeführt. Prinzipiell gibt es zwei Varianten von solchen Schichtenfehlern, die Wachstums- und Deformationsfehler genannt werden. Bei dem Wachstumsfehler wird die eigentliche Abfolge, nachdem eine fcc-Sequenz verschoben ist, fortgeführt und bei dem Deformationsfehler nach zwei fcc-Sequenzen. Da beide Varianten sowohl den (101)- als auch den (102)-Reflex beeinflussen, ist es nicht möglich, ein Verhältnis dieser beiden Defekte zu bilden. In der Umgebung solcher Defekte lassen sich Protonen, die nicht durch den Ladungsausgleich an dieser Stelle stabilisiert sind, finden. Dies kann einen Einfluss auf andere Charakterisierungs- und elektrochemische Methoden haben. [41]; [42]

In den Raman-Spektren in Abbildung 12 B, die mehrmals die gleiche Probe repräsentieren, erscheint eine wenig intensive Bande bei 448 cm^{-1} , die eine symmetrische Ni-OH Streckschwingung beschreibt. [43] Im Bereich der OH-Schwingungen über 3500 cm^{-1} erscheinen mehrere sehr intensive Banden, die das hier synthetisierte Material als $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ charakterisieren. Die stärkste, bei 3587 cm^{-1} erscheinende Bande ist der symmetrischen Streckschwingung (A_{1g}) der Hydroxylgruppen zuzuordnen. Sie wird von einer weniger intensiven Bande bei 3607 cm^{-1} begleitet, die Hydroxylgruppen, die in ihrer Schwingung freier sind und in schlecht kristallisiertem Material auftauchen, repräsentiert. [41] Es folgt dann im Bereich zwischen 3600 und 3700 cm^{-1} eine sehr breite und noch weniger intensive Bande, die der Hydroxylschwingung in ungeordneten Materialien, wie dem $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, zuordenbar ist. [41]

Zusammenfassend ist hier durch die Fällungsreaktion ein kristallines Nickelhydroxid entstanden, das geringfügige Fehlstellen ausweist und zum großen Teil aus der β -Modifikation besteht.

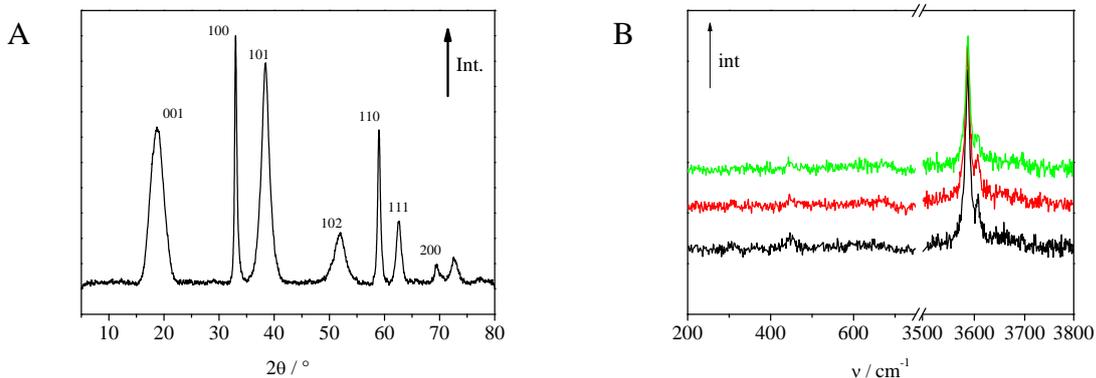


Abbildung 12 A: Röntgendiffraktogramm von H-Ni, B: Raman-Spektrum von H-Ni, drei verschiedene Stellen im Material.

Die elektrochemische Abscheidung ist eine weitere gängige und zügige Methode zur Synthese von Nickelhydroxid. [10] Durch Anlegen eines kathodischen, konstanten Stroms an eine leitfähige Elektrode, die sich in einer nickelhaltigen Salzlösung befindet, wird eine Abscheidung erreicht. Die Mechanismen der Abscheidung können dabei variieren. Vorgeschlagen für wässrige, ungepufferte Systeme ist, dass zunächst metallisches Nickel entsteht. Das Ni^{2+} -Ion der Lösung wird durch Wasser zu dem einfach positiv geladenen Nickelmonohydroxid-Ion reduziert, welches durch einen Ladungstransfer zunächst als adsorbierte Spezies an der Oberfläche angelagert wird und im Folgenden durch ein weiteres Ni^{2+} -Ion weiter zu metallischem Ni^0 reduziert wird. Das Ni^0 kann dann mit dem umgebenden Wasser zum Nickelhydroxid reagieren. [44] Unter Abwesenheit eines angelegten Potentials kann sich durch die Oxidation von Ni^0 durch benachbartes hydratisiertes $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wasserfreies, optisch schwarz erscheinendes Nickeloxid NiO bilden, sollte das entsprechende Ni^0 nicht mehr mit der Lösung verbunden sein. [15] In Abbildung 13 A ist eine aus mehreren Bildern zusammengestellte Kollage eines auf ITO abgeschiedenen Nickelhydroxid-Films abgebildet. Der kreisrund abgeschiedene Film hat eine für $\text{Ni}(\text{OH})_2$ typische hellgrüne Färbung und enthält wenige, dunkel erscheinende Bereiche. Eine Vergrößerung des Randbereichs dieses dunkel erscheinenden Bereiches ist in Abbildung 13 B mit Hilfe eines SEM-Bildes dargestellt. Während der großflächig ebene Bereich eine Dicke von unter 20 nm aufweist, bestehen die dunkler erscheinenden Bereiche aus bis zu 1 μm großen flockenähnlichen Formationen (siehe auch Anhang 9-1).

Eine Aufnahme von Raman-Spektren (Abbildung 13 C) der beiden unterschiedlichen Bereiche konnte durch die Verwendung eines konfokalen Raman-Spektrometers erreicht werden. Spektrum B zeigt die Schwingungen eines $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Films, die von dem Spektrum des unterliegenden ITO-Materials ergänzt werden. Die symmetrische Ni-OH-Schwingung bei 455 cm^{-1} und Ni-O-Schwingung bei 488 cm^{-1} sind charakteristisch für $\text{Ni}(\text{OH})_2$. [43] Die Schwingungsbanden bis 430 cm^{-1} und die wenig ausgeprägte bei 600 cm^{-1} konnte durch die Aufnahme eines Referenz-Spektrums dem ITO zugeordnet werden (vgl. Anhang 9-4). In Spektrum A sind die Schwingungen weniger gut ausgeprägt, aber es erfolgte hier eine Analyse des oberen Wellenzahlbereiches der Hydroxid-Schwingungen. Im Gegensatz zu den ausgeprägten Schwingungen des oben beschriebenen $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ist hier nur eine wenig intensive, sehr breite Bande zwischen 3600 und 3700 cm^{-1} zu beobachten. Diese ist typisch für ungeordnete Phasen [45], was darauf schließen lässt, dass durch elektrochemische Abscheidung das eher ungeordnete $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ entsteht. Die Ni-OH-Streckschwingung (455 cm^{-1}) tritt hier

ebenfalls bei etwas höheren Wellenzahlen als zuvor bei H-Ni (448 cm^{-1}) auf. Wie sich auch bei den OH-Schwingungen zeigt, liegt der Erhöhung meist eine höhere Unordnung zugrunde. Da die Schichtdicke sehr gering ist, entsprechend wenig Signal vom Detektor aufgenommen werden kann, ist auch die Ausprägung der Bande hier sehr gering. Spektrum C dagegen zeigt den Bereich, der optisch dunkler erscheint. Dieses wird dominiert von einer intensiven Schwingung um 500 cm^{-1} und ist charakteristisch für NiO. Die Streckerschwingung wird einem potentialunterstütztem Dehydrationsprozess von Ni(OH)_2 zu NiO-ähnlichen Strukturen zugeordnet. [14] Passend zu dem oben beschriebenen Mechanismus der Abscheidung über das Zwischenprodukt Ni^0 entstehen also einige wenige Bereiche, die von NiO dominiert werden.

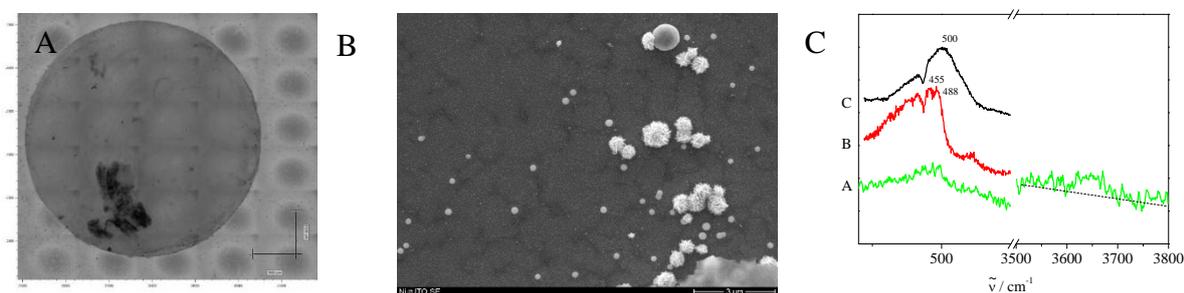


Abbildung 13 A: Bildcollage eines elektrochemisch abgeschiedenen Films (CP-Ni, $-50\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$, 1000 s), zusammengesetzt aus mehreren Einzelbildern, aufgenommen mit dem Lichtmikroskop des Raman-Spektrometers, B: SEM-Aufnahme des Randbereichs der in Bild A dunkel auftretenden Bereiche, C: Raman-Spektren von CP-Ni (grün: Spektrum bis 3800 cm^{-1} , rot: gleichmäßig erscheinende Fläche von CP-Ni, schwarz: dunkler Bereich).

Zwei verschiedene Elektrodenmaterialien wurde für die elektrochemischen Abscheidungen verwendet, polierte GC-Elektroden und mit Indium dotierten Zinnoxid-beschichtete Glas (ITO)-Elektroden, weil unterschiedliche Geometrien für die Folgeexperimente benötigt wurden. Die jeweiligen Abscheidungsexperimente unterscheiden sich teilweise sehr stark untereinander bei Wiederholung und auch zwischen den Elektrodenmaterialien geringfügig. Für die folgenden Charakterisierungen wurden möglichst nur gleichmäßig abgeschiedene Filme analysiert. Weiter verwendete Abscheidungen zeigen im Lichtmikroskop ein einheitliches und gleichmäßiges Bild mit nur wenig dunklen Bereichen. Abscheidungen, die sehr viele dunkle Bereiche auswiesen oder Risse und Furchen enthielten, wurden nicht weiter charakterisiert und verworfen bzw. die Abscheidung nach erneuter Reinigung der Elektrode wiederholt. Weitere strukturelle Charakterisierungen neben der Raman-Spektroskopie waren bei CP-Ni durch die geringe Probenmenge, die während einer Abscheidung erhalten wird, und die festgelegte Geometrie der Elektroden nur eingeschränkt möglich.

Elektrochemische Charakterisierung

Für einen Überblick über die Redox-Prozesse des Nickelhydroxids wurden zunächst Zyklovoltamogramme (CV) der beiden durch unterschiedliche Synthesemethoden hergestellten Hydroxide in alkalischer, N_2 gespülter und gereinigter (Fe-freier [20]) KOH-Lösung aufgenommen. Die aufgetragene Menge des pulverförmigen Fällungs-Nickelhydroxids auf die Elektrode (H-Ni, $17 \mu\text{g cm}^{-2}$) sollte theoretisch der des Abscheidungs-Nickelhydroxids (CP-Ni) entsprechen. Bei den Abscheidungsexperimenten kommt es aber zu keiner vollständig einheitlichen und reproduzierbaren Bildung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in Bezug auf die abgeschiedene Menge auf der Elektrode. Dies hätte durch eine Optimierung der Abscheidungsbedingungen eventuell erreicht werden können, was jedoch nicht Ziel dieser Arbeit ist. Durch die Unterschiede in den Abscheidungen ist der Vergleich mit den H-Ni-Proben stets mit Vorsicht zu betrachten und quantitative Aussagen sind zu vermeiden. Eine Methode zur effektiven und genauen Mengenbestimmung solcher Kleinstmengen wäre die elektrochemische Quarzkristall-Mikrowaage (EQCM), welche aber hier im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich war. [46]

In Abbildung 14 A und B sind die ersten fünf Zyklen von aufgenommenen CV-Messungen mit gleicher Vorschubgeschwindigkeit (50 mV s^{-1}) von den beiden durch verschiedene Synthesen hergestellten Nickelhydroxiden aufgezeichnet. In Abbildung 14 A ist die erste rot gekennzeichnete Kurve mit den darauffolgenden vier schwarzen Kurven von CP-Ni dargestellt. Es bildet sich ein Peak mit einem Maximum bei $0.60 \text{ V vs. Hg|HgO|1 M KOH}$ – im Folgenden sind alle Potentiale in Bezug auf diese RE angegeben, eventuelle Abweichungen davon sind gekennzeichnet – und im Rücklauf ein Peak mit einem Minimum bei 0.40 V aus. Nachdem im ersten Zyklus der Oxidationspeak geringfügig zu höheren Potentialen verschoben ist, stellt sich schnell ein stationäres CV ein, da die Kontaktierung zwischen Film und Elektrode des durch Abscheidung hergestellten Films besonders gut ist. Ein CV von H-Ni ist in Abbildung 14 B dargestellt. Die rot markierte Kurve beschreibt wieder den ersten Zyklus. In den 4 folgenden schwarz gezeichneten Kurven bilden sich zwei Oxidationspeaks und ein Reduktionspeak, der sich aus zwei überlagernden Peaks zusammensetzt, mit jedem Zyklus stärker aus. Im fünften Zyklus sind im Hinlauf ein Maximum bei 0.54 V und ein weitaus stärkeres Maximum bei 0.63 V ausgebildet. Gleichzeitig bildet sich das Reduktionsminimum bei 0.42 V im Rücklauf aus. Da das pulverförmige H-Ni mittels einer Suspension auf die GC-Elektrode aufgetragen wird, ist die elektrische Kontaktierung zwischen H-Ni und dem Elektrodenmaterial möglicherweise eingeschränkt, wodurch die Oxidation bzw. Reduktion nur nach und nach ausgebildet wird. Eine bessere Kontaktierung hätte durch Beimischung von elektrisch leitfähigem Kohlematerial

erreicht werden können, aber da dadurch eventuelle andere Effekte, z.B. die Wechselwirkungen zwischen H-Ni und dem Kohlematerial oder Korrosion die Messung hätten zusätzlich beeinflussen können, wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet. In den CVs beider Proben ist der Übergang von α - bzw. β -Ni(OH)₂ zu γ - bzw. β -NiOOH, Nickeloxyhydroxid, im Hinlauf und die jeweilige Reduktion zurück zu Ni(OH)₂ im Rücklauf zu beobachten. Ni(OH)₂ besitzt zwei Modifikationen, die bei unterschiedlichen Potentialen entsprechend dem Bode-Zyklus (vergleiche Abbildung 3) oxidiert werden. Der Übergang α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH hat ein Elektrodenpotential von $E_0 = 0.37$ V und der Übergang von β -Ni(OH)₂/ β -NiOOH hat ein geringfügig höheres Potential von $E_0 = 0.496$ V, jeweils vs. Hg|HgO|1 M KOH, der hier verwendeten RE. [38] Hervorgerufen wird dieser Unterschied in den Potentialen durch die unterschiedlichen Abstände der gestapelten Schichten in beiden Strukturen. [47] Die Strukturanalyse hatte ergeben, dass H-Ni vorrangig aus β -Ni(OH)₂ mit einem geringen Anteil von α -Ni(OH)₂ besteht. Das spiegelt sich nun auch in den CV-Messungen wieder. Der Peak mit geringer Intensität und bei niedrigeren Potentialen ist dem α -Ni(OH)₂ zuzuordnen und wird von dem intensiveren Peak des β -Ni(OH)₂ begleitet. Die Vermutung einer Mischung bestätigt sich hier also weiter. CP-Ni dagegen besteht zum Großteil aus α -Ni(OH)₂, demzufolge ist in den CV-Messungen nur ein dominanter Peak vorhanden. Dieser liegt mit seinem Maximum zwischen den beiden Maxima der H-Ni-Probe, aber die Intensität ist viel höher. Mit zunehmender Intensität verschiebt sich entsprechend das Maximum zu höheren Potentialen, was einen Vergleich schwierig macht. Zum besseren Vergleich der beiden Proben ist eine Analyse bei sehr geringen Vorschubgeschwindigkeit notwendig.

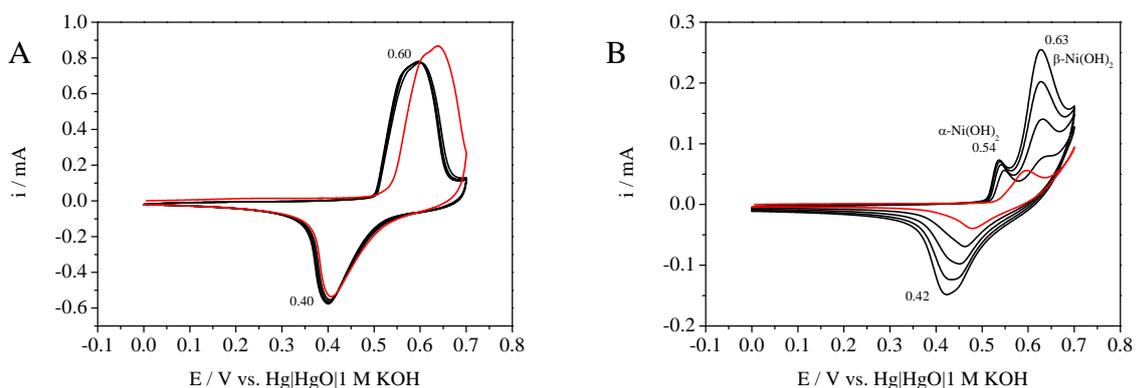


Abbildung 14 A: CV von CP-Ni mit 50 mV s^{-1} in gereinigter, N₂ gespülter 0.1 M KOH, 0.0 bis 0.7 V, 5 Zyklen, B: CV von H-Ni mit 50 mV s^{-1} in gereinigter, N₂ gespülter 0.1 M KOH, 0.0 bis 0.7 V, 5 Zyklen.

In Abbildung 15 C ist zunächst ein CV von H-Ni mit einer viel geringeren Vorschubgeschwindigkeit (1 mV s^{-1}) für eine genauere Analyse aufgetragen. Bei geringen Vorschüben können annähernd stationäre Bedingungen erreicht werden, das System kann somit vollständig reagieren und die von der Vorschubgeschwindigkeit abhängigen Peakpositionen sind zu geringeren Potentialen verschoben. CP-Ni hatte auch bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ein stabiles Verhalten gezeigt und wird daher hier nicht gesondert betrachtet. Deutlich zu erkennen ist, dass im ersten Zyklus im Vergleich zu den restlichen Zyklen der Oxidationspeak zu höheren Potentialen (0.64 V) verschoben ist und die Fläche unter der Kurve größer ist, der zugehörige Reduktionspeak im Rücklauf aber den gleichen Wert erreicht wie in den nachfolgenden Zyklen. Der Oxidationspeak erreicht dann einen stabilen Wert von 0.54 V im fünften Zyklus, der Reduktionspeak verbleibt bei 0.42 V . In Abbildung 14 B war dies nur bedingt erkennbar, da die Peaks durch die hohe Vorschubgeschwindigkeit zu weit in den Potentialbereich verschoben sind, der nicht mehr betrachtet wurde. Dieses dynamische oxidative Verhalten wird typischerweise mit einem Verbleiben von oxidierten Nickelstellen in dem Film während der Reduktion beschrieben. [48] Die starke Abweichung der Oxidation im ersten Zyklus wird darauf zurückgeführt, dass im ersten Durchlauf eine höhere Anzahl an Elektronen übertragen wird, da das Ausgangsmaterial über einen Zwischenschritt umgewandelt wird, ehe es in einen wiederholbaren CV-Zyklus eintritt. [49]

Generell scheint der Reduktionspeak im Gegensatz zu den Oxidationspeaks in allen Fällen wenig beeinflussbar durch die Synthese und die Vorschubgeschwindigkeit und erreicht sein Minimum immer um 0.40 V .

Zum weiteren Vergleich sind in Abbildung 15 B jeweils drei LSV-Kurven der beiden Proben, die im Anschluss an die dargestellten fünf CV-Zyklen aufgenommen wurden, aufgezeichnet. Hier ist nun ein direkter Vergleich des Oxidationsverhaltens der beiden unterschiedlich synthetisierten Hydroxide möglich, da durch die geringe Vorschubgeschwindigkeit ein möglichst stationäres Verhalten zu erwarten ist. Neben der Oxidation von Ni(OH)_2 ist in beiden Hydroxiden mit steigendem Potential die OER durch ein stetiges Steigen des Stroms im Anschluss an den Oxidationsprozess zu sehen. Die drei Kurven von H-Ni liegen im dargestellten Bereich fast übereinander, was eine hohe Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Experimente für diese Proben ausdrückt. Wie auch im CV ist ein wenig intensiver Peak mit Maximum bei 0.52 V zusammen mit einem intensiveren Peak mit Maximum bei 0.57 V zu sehen, die wieder die α - und β -Variante repräsentieren. Im Vergleich zu den Peakpositionen im CV, das nur mit 1 mV s^{-1} (Abbildung 15 A) aufgenommen wurde,

sind die Positionen leicht zu höheren Potentialen (0.54 vs. 0.57 V) verschoben. Der Einfluss, wie die Elektrode bzw. die H-Ni-Probe vorher behandelt wurde, ist dementsprechend sehr groß. Ein dritter, sehr breiter Peak mit einer etwas geringeren Intensität und einem Maximum bei 0.64 V erscheint zusätzlich. In Abbildung 15 A, welche die gleiche Probe mit gleicher Vorschubgeschwindigkeit zeigt, aber sich in der Vorbehandlung der Elektrode unterscheidet, ist dieser Peak nicht vorhanden, aber der nur im ersten Zyklus erscheinende Oxidationspeak bei höheren Potentialen hat die gleiche Position. Daraus lässt sich schließen, dass dies Ni-Stellen sind, die zum ersten Mal oxidiert werden. Experimente mit verschiedenen Beladungen von H-Ni auf der Elektrode haben weiterhin ergeben, dass dieser Peak intensiver wird, je höher die Beladung auf der Elektrode ist (Anhang 9-2), entsprechend ist dann, die Anzahl an Ni-Stellen höher, die zum ersten Mal oxidiert werden.

Die grün gezeichneten Kurven repräsentieren drei zufällig ausgewählte durch Abscheidung hergestellte Proben (CP-Ni). Im Bereich um 0.50 V erhebt sich in der Regel ein oder mehrere Peaks unterschiedlicher Intensität und Form, was wiederum auf die wenig einheitliche und reproduzierbare Abscheidung, besonders auf GC-Elektroden, zurückzuführen ist. Diese besitzen eine sehr glatte Oberfläche und bieten deswegen nur wenige Angriffsmöglichkeiten für die Kristallisation. Die Position des Oxidationspeaks ist aber der H-Ni- α -Form annähernd analog, d.h. durch elektrochemische Abscheidung wird vorrangig α -Ni(OH)₂ erhalten, was die Ergebnisse der strukturellen Analyse der Probe unterstützt.

Die Fläche unter der Kurve des Oxidations- und Reduktionspeak wird mit der elektrochemisch aktiven Oberfläche assoziiert und entspricht daher nur bedingt der Menge an aufgebrachtem Material auf der Elektrode, da einige Bereiche möglicherweise nicht elektrisch kontaktiert bzw. keinen Zugang zur Elektrolytlösung haben. Im Anschluss an die Nickelhydroxid-Oxidation, bei noch höheren Potentialen ist ein nochmaliger in der Regel starker Anstieg des Stromes zu verzeichnen, der die OER darstellt. Die Ausprägung ist dabei sehr unterschiedlich. Während die H-Ni-Proben einen sehr einheitlichen Anstieg zeigen, sind hier wieder die CP-Ni-Proben von starken Unterschieden untereinander geprägt, was an dem unterschiedlichen Verlauf der Kurven in Abbildung 15 B deutlich wird. Eine ausführliche Analyse der OER mit ihren Abhängigkeiten erfolgt später.

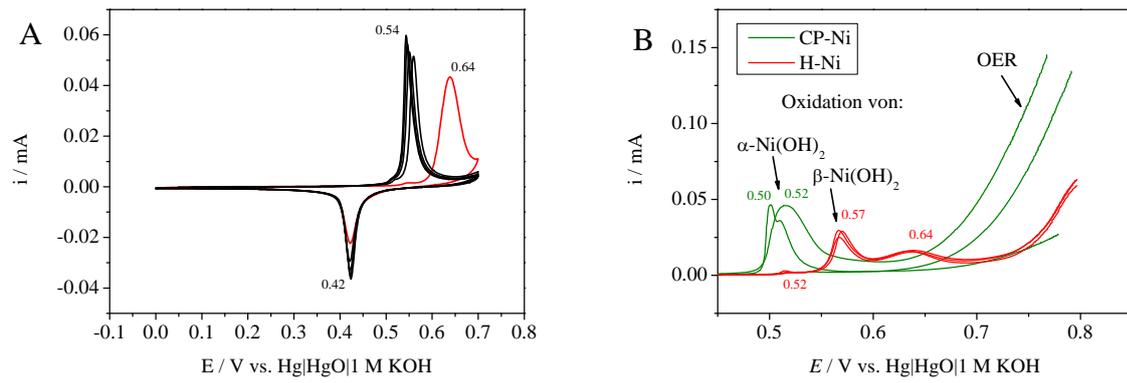


Abbildung 15 A: CV von H-Ni mit 1 mV s^{-1} in gereingter, N_2 gespülter 0.1 M KOH , 0.0 bis 0.7 V , 5 Zyklen, B: LSV von CP-Ni und H-Ni mit 1 mV s^{-1} in gereingter, N_2 gespülter 0.1 M KOH , 0.0 bis 0.8 V , gemessen im Anschluss an die CVs aus Abbildung 14 A bzw. B.

Einfluss des Elektrodenmaterials

Bei den in dieser Arbeit gemachten elektrochemischen Experimenten wurden, wie oben schon erwähnt, zwei verschiedene Elektrodenmaterialien verwendet. Der Einsatz war abhängig von der elektrochemischen Messung, die an der jeweiligen Probe erfolgen sollte, und der für diese Messung erforderlichen Geometrie. So wurden alle Messungen, die in Verbindung mit SECM-Experimenten, so auch die *in situ* gekoppelten Raman-SECM-Messungen, gemacht wurden, in der Regel auf ITO-Elektroden gemacht. Einfache Experimente wie CV, LSV oder auch die *in situ*-Raman-Aufnahmen, ohne eine Kopplung mit SECM wurden auf GC-Elektroden gemacht. Ein Vergleich, ob das Elektrodenmaterial Einfluss auf das elektrochemische Verhalten hat, muss zunächst geklärt werden, um die verschiedenen Experimente miteinander zu vergleichen. In Abbildung 16 A und B sind jeweils CVs mit den unterschiedlichen Elektrodenmaterialien dargestellt.

In Abbildung A ist der jeweils fünfte Zyklus einer H-Ni-Probe bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} auf den beiden Elektrodenmaterialien abgebildet. Sowohl der Oxidationspeak (0.60 V vs. 0.59 V) als auch der Reduktionspeak (0.45 V vs. 0.44 V) sind in ihren Positionen gering zu höheren Potentialen für das ITO-Material verschoben, es lässt sich demzufolge ein geringer Einfluss des Materials erkennen. Die Kontaktierung zwischen dem leitfähigen ITO ist im Vergleich zu dem kohlebasiertem Material der GC-Elektrode geringer, trotz dass die spezifische Leitfähigkeit des ITO-Materials mit 25 Ohm cm^{-2} relativ hoch ist. Der Unterschied kommt möglicherweise durch die Kontaktierung des ITO-Materials mit dem Silberring, der den Strom dann an den Potentiostaten weiterleitet. Dies ist zwar durch die Ringform eine sehr großflächige Kontaktierung zwischen den beiden Materialien, aber möglicherweise trotzdem ungenügend, um die gleiche Kontaktierung wie bei den GC-Elektroden zu erhalten. Bei dieser geringen Vorschubgeschwindigkeit hat der Einfluss nur einen geringen Stellenwert. Durch Zugabe eines leitfähigen Binders, wie z.B Nafion, oder kohlenstoffbasiertem Trägermaterial hätte die Kontaktierung insgesamt verbessern können, aber dadurch wären weitere Einflüsse wie oben schon erwähnt hinzugekommen, die nicht erwünscht waren.

In Abbildung 16 B ist für CP-Ni die Abhängigkeit des Materials dagegen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} dargestellt. Auch hier sind sowohl der Oxidationspeak (0.62 V vs. 0.59 V), als auch der Reduktionspeak (0.43 V vs. 0.40 V) beeinflusst. Auch hier ist der auf der ITO-Elektrode abgeschiedene Film in seinen Peakpotentialen zu höheren Werten verschoben. CP-Ni hat durch die Synthese mittels der elektrochemischen Abscheidung von

vornherein eine bessere Kontaktierung mit dem Elektrodenmaterial, dennoch beeinflusst das Material die elektrochemischen Eigenschaften. Unterschiede durch die Verwendung von unterschiedlichen Elektrodenmaterialien, besonders bei Abscheidungen von dünne Filmen, sind vielfältig bekannt. [48] Da aber die elektrochemischen Abscheidungen auch untereinander sehr viele Unterschiede aufweisen, ist der Einfluss des Elektrodenmaterials hier schwer abzuschätzen, sollte aber immer mit in Betracht gezogen werden.

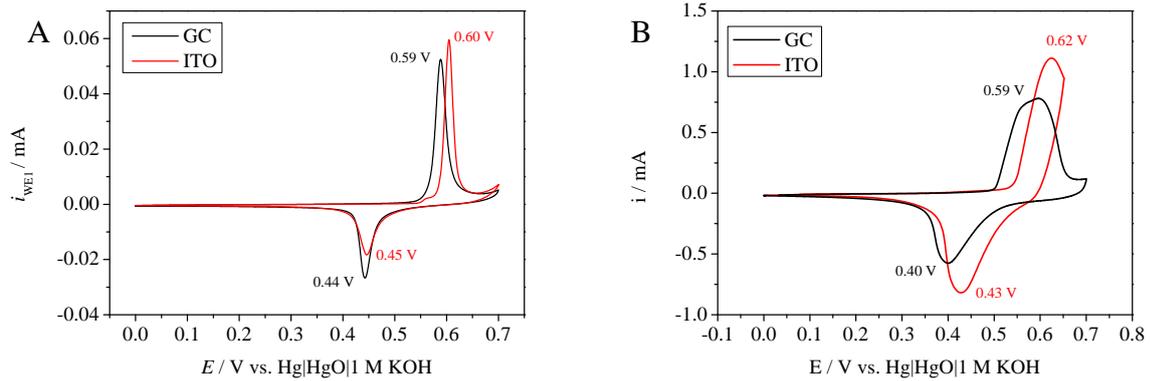


Abbildung 16 A: CV von H-Ni mit 1 mV s^{-1} in gereingter, N_2 gespülter 0.1 M KOH , 0.0 bis 0.7 V , 5. Zyklus, aufgetragen auf GC bzw. ITO ($17 \mu\text{g cm}^{-2}$), B: CV von CP-Ni mit 50 mV s^{-1} in gereingter, N_2 gespülter 0.1 M KOH , 0.0 bis 0.7 V bzw. 0.65 V , 5. Zyklus, abgeschieden auf GC bzw. ITO.

***In situ*-Raman spektroskopische Untersuchung der Oxidation von Nickelhydroxid**

Eine strukturelle Verfolgung der Redoxreaktion von Nickelhydroxid während des Anlegens von bestimmten Potentialen (CA) kann mit *in situ*-Raman-Messungen erreicht werden. Die elektrochemische Zelle, die mit ihren drei bzw. vier Elektroden für die Möglichkeit zu SECM-Messungen weiterhin bestehen bleibt, wird durch ein konfokales Raman-Spektrometer erweitert. Die Betrachtung der Reaktionen und Detektion der Sauerstoffentwicklung an der möglichen vierten Elektrode, der Ultramikroelektrode, erfolgt in einem späteren Kapitel. An der Arbeitselektrode (WE1) wird ein konstantes Potential angelegt. Dieses wird zunächst für eine kurze Zeit zum Übergang in einen stationären Zustand, in der der Strom in den zeitunabhängigen Term der Stromantwort übergeht, konstant gehalten und im Anschluss erfolgt die Aufnahme eines Raman-Spektrums bei ebendiesem Potential. Die Aufnahme des Spektrums kann je nach Anforderungen der Probe im gesamten Bereich des Spektrums variiert werden (vgl. Methodenteil). Hier soll zunächst der Bereich um 520 cm^{-1} , wo Metalloxid-Schwingungen auftreten können, analysiert werden. Im Anschluss wird zusätzlich auf den gesamten Messbereich $100\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ eingegangen.

Weiter ist zu beachten, dass während der Aufnahme der Raman-Spektren an den jeweiligen Potentialen möglicherweise Veränderungen des Materials während der Aufnahme auftreten könnten. Die Aufnahmezeit des Spektrums beträgt mindestens 60 s und während dieser Zeit liegt das Potential ununterbrochen an. Sollte der stationäre Zustand des Materials nicht nach den ersten 30 s, die zur Einstellung des Zustandes abgewartet werden, erreicht sein, erfolgt die Reaktion weiter bis dieser erreicht ist. Da die Stromantwort aber nach der eingestellten Zeit schon den Übergang zum stationären Teil in der Regel erreicht, ist dieser Einfluss vernachlässigbar klein (siehe auch Abbildung 10 B). Lediglich bei den Potentialen, wo viel Sauerstoff von dem Material entwickelt wird, wird kein stationärer Zustand des Stromes erreicht, da der Sauerstoff ununterbrochen gebildet wird und somit immer zum Strom beiträgt.

Die Oxidation von Ni(OH)_2 zu NiOOH , die schon in den CV und LSV-Experimenten beobachtet werden konnte, soll hier mit Hilfe der vom Potential abhängig aufgenommenen Raman-Spektren genauer untersucht werden. An der Arbeitselektrode (WE1), wo das entsprechende Nickelhydroxid aufgetragen ist, wird ein sich schrittweise erhöhendes konstantes Potential angelegt. Referenz- und Gegenelektrode sind analog zu den CV-Experimenten. Die Schrittweite der Potentialstufen beträgt zwischen 0.10 und 0.40 V 100 mV und ab 0.41 bis 0.70

V 10 mV. Als Grundlage zur Analyse dienen die in der inversen Konfiguration aufgenommenen Spektren auf ITO-Elektroden, wo zusätzlich mittels der Ultramikroelektrode die Sauerstoffentwicklung untersucht wird (SG/TC-Modus). [32]; [50] Die Auswertung der OER soll später erfolgen, zunächst soll nur der Oxidationsprozess der beiden unterschiedlich synthetisierten Nickelhydroxide analysiert werden. Da das Spektrum der ITO-Elektrode ebenfalls in den vorliegenden Spektren detektiert wurde, wurden alle Spektren auf das Spektrum, das bei einem Potential von 0.10 V aufgenommen wurde, korrigiert und anschließend basislinienkorrigiert. Dadurch entfallen auch die Schwingungen, die Ni(OH)₂ bei den niedrigen Potentialen gibt, da diese ebenfalls abgezogen werden. Da ihre Intensität aber im Vergleich zu den Peaks, die durch die Oxidation zu NiOOH entstehen, sehr viel geringer ist, und keine Änderungen in den niedrigen Potentialbereichen beobachtet wurden, sollen diese hier nicht betrachtet werden. Zur Bestimmung der Positionen der Banden wurden die Banden mit einer Gauss-Funktion angepasst, wobei der Mittelwert die Position beschreibt. In Abbildung 17 A sind die potentialabhängigen Raman-Spektren von H-Ni ab einem Potential von 0.40 V aufgezeichnet. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind einzelne Potentialschritte farblich hervorgehoben. Ab einem Potential von 0.55 V erscheinen zwei sehr intensive und gut definierte Schwingungsbanden, die mit der Oxidation zu NiOOH zusammenhängen. Die Bande um 475 cm⁻¹ beschreibt die E_g-Beugungsschwingung (δ -E_g) von NiOOH und die etwas weniger intensive Bande um 557 cm⁻¹ beschreibt die A_{1g}-Streckschwingung (ν -A_{1g}). [14]; [43]; [51] Die Intensität beider Banden nimmt mit steigendem Potential zu. Verdeutlicht wird das zusätzlich in Abbildung 17 B, wo die relative Intensität der intensiveren Bande der Beugungsschwingung aufgezeichnet ist. Die Intensität steigt bis ca. 0.65 V und bleibt dann auf einem ungefähr gleichen Wert. In Abbildung 17 B sind weiterhin die Stromwerte der WE1 (H-Ni) aufgetragen, genauer der Wert nach 30 s nach Anlegen des Potentials. Mit Beginn des Auftretens der Peaks steigt der Strom zunächst nur leicht an, steigt ab 0.62 V stark an und fällt ab 0.65 V nach Erreichen eines Maximums wieder ab. Das Maximum der Stromwerte fällt damit zusammen, dass sich die Intensität der Raman-Banden nicht weiter erhöht. Der Film scheint also ab diesem Potential vollständig oxidiert zu sein. Der Strom fällt nicht auf den Wert vor der Oxidation zurück, da die Doppelschichtkapazität nach der Oxidation zu NiOOH höher ist bzw. die OER schon beginnen kann, welche dann ebenfalls zum Strom beiträgt.

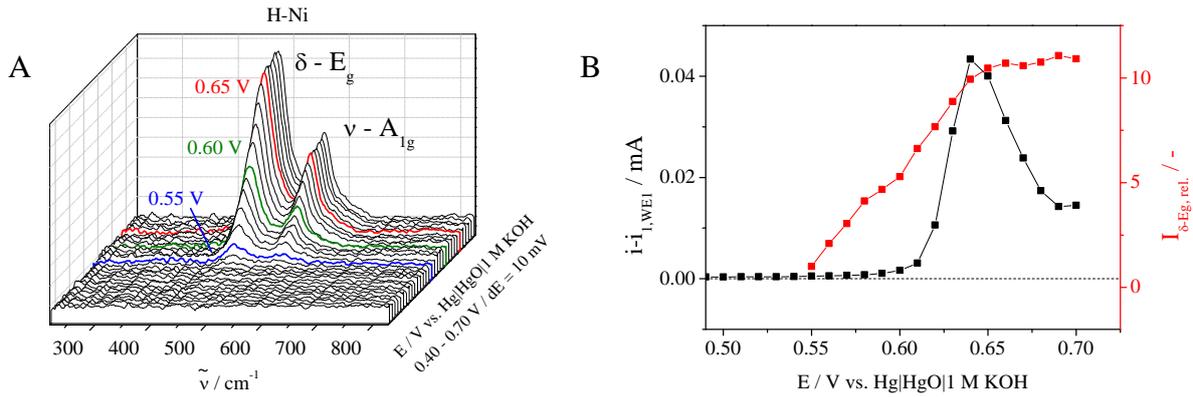


Abbildung 17 A: Raman-Spektren von H-Ni der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, B: Stromwerte von H-Ni der WE1 und relative Intensitäten der Beugungsschwingung der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung.

Die genauen Positionen der beiden Banden in Abhängigkeit des angelegten Potentials sind in Abbildung 18 A aufgeschlüsselt, zusammen mit denen von CP-Ni, deren Betrachtung im Folgenden kommt. Die Bande der Beugungsschwingung verändert ihre Position in dem untersuchten Bereich nicht, die Bande der Streckschwingung hat jedoch eine Blauverschiebung von anfänglich 553 cm^{-1} bei 0.55 V hin zu 557 cm^{-1} bei 0.70 V , welche durch die Charakteristik von NiOOH während der Elektrooxidation typischerweise auftritt. [43] Hier wird zunächst nur eine ausgewählte Stelle auf der Elektrode untersucht, die mit dem Objektiv des Raman-Spektrometers fokussiert wird. Es wurde eine möglichst einheitliche und für die Probe möglichst repräsentative Stelle ausgewählt. Später soll aber auch die Untersuchung von mehreren Punkten auf der Elektrode betrachtet werden, sodass genauere Aussagen zu den Verschiebungen der Bandenpositionen während der fortschreitenden Oxidation getroffen werden können. In Abbildung 18 B sind weiterhin die aufgenommen und hier unbearbeiteten Spektren der gleichen Elektrode bei der Wiederholung des Experiments gleich im Anschluss gezeigt. Der H-Ni-Film wird durch das Anlegen der reduktiven Potentiale, die am Beginn der Messung angelegt werden, unterhalb von 0.40 V nicht vollständig reduziert, was durch das Erscheinen der beiden charakteristischen Banden schon bei niedrigen Potentialen bewiesen wird. Mit dann wieder steigendem Potential fällt die Intensität der Banden zwar weiter ab, ehe sie dann ab 0.55 V wieder durch die erneute Oxidation zu NiOOH steigt. Der Film wird also unvollständig reduziert. In den oben gemachten CV-Experimenten war ein stetiges Steigen der Fläche unter dem Oxidationspeak mit jedem CV-Zyklus für H-Ni zu erkennen. Wenn der Film mit jeder Reduktion im rückwärtigen Zyklus des CVs nur unvollständig ist, kann dann im jeden folgenden Oxidationszyklus immer mehr Material auf der Elektrode oxidiert werden, da diese Stellen dann erst zugänglich sind. Der zuvor schon betrachtete, stetige Aufbau der Fläche kann

so erklärt werden. Die schlechte Kontaktierung des pulverförmigen Materials ist möglicherweise wieder die Ursache für dieses Verhalten.

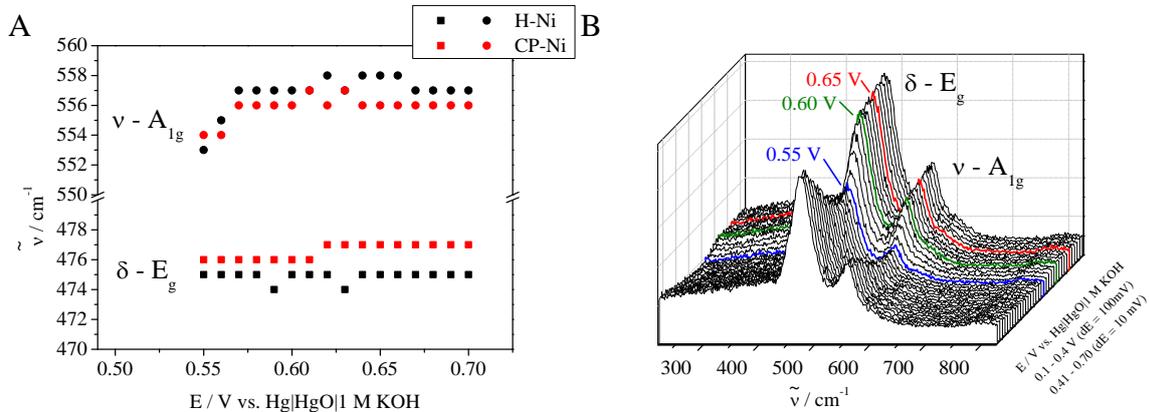


Abbildung 18 A: Positionen der Banden von H-Ni und CP-Ni der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, B: Raman-Spektren von H-Ni der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung bei Wiederholung der Messprozedur.

Nach gleicher Verfahrensweise wurde CP-Ni untersucht. In Abbildung 19 A sind analog zu H-Ni die Spektren in Abhängigkeit des angelegten Potentials aufgezeichnet. Auch hier erfolgen die oben genannte Subtraktion des Spektrums bei 0.10 V und eine Basislinienkorrektur. Die Oxidation zu NiOOH ist ebenso durch das Auftauchen der beiden charakteristischen Banden, der Beugungsschwingung hier um 475 cm^{-1} und der Streckschwingung um 556 cm^{-1} , nachgewiesen. Wie in Abbildung 19 B anhand der relativen Intensität der ebenfalls intensiveren Bande der Beugungsschwingung zu sehen ist, steigt ab 0.52 V die Intensität erst allmählich, aber dann ab 0.55 V rapide an. Im Gegensatz zu H-Ni ist die maximale Intensität schon bei 0.58 V, wo auch die Stromwerte ihr Maximum erreichen, zu beobachten. Die gute Kontaktierung, die durch die Abscheidung zu Stande kommt, lässt den Film schnell durchoxidieren. Alle Stellen sind elektrisch kontaktiert und müssen nicht wie bei H-Ni erst zugänglich gemacht werden. Die Oxidation beginnt schon bei niedrigerem Potential, da wie oben schon bewiesen der Film vorrangig aus $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ besteht, welches ein niedrigeres Elektrodenpotential hat. In Abbildung 18 A sind ebenfalls die genauen Positionen der beiden Banden aufgetragen. Die Beugungsschwingung verschiebt sich von 476 cm^{-1} bei 0.55 V hin zu 477 cm^{-1} bei 0.70 V, hat also eine leicht höhere Position im Vergleich zu H-Ni. Die Streckschwingung hat ebenso eine Blauverschiebung von 554 cm^{-1} hin zu 556 cm^{-1} und liegt leicht unter der Position von H-Ni. Die Unterschiede in den Schwingungsbändern ergeben sich möglicherweise durch die unterschiedlichen Synthesen und den beiden unterschiedlichen Modifikationen von Ni(OH)_2 . Sie sind aber nicht signifikant, zumal ebenfalls kleine Schwankungen in den Positionen z. B. durch die Kalibrierung oder das Anpassen und Auslesen der Position auftreten können.

Insgesamt unterscheiden sich also die beiden Modifikationen im oxidierten Zustand nur wenig voneinander. Das Problem der unvollständigen Reduktion zurück zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ist hier nicht aufgetreten, wieder bedingt durch die hohe elektrische Kontaktierung des Films.

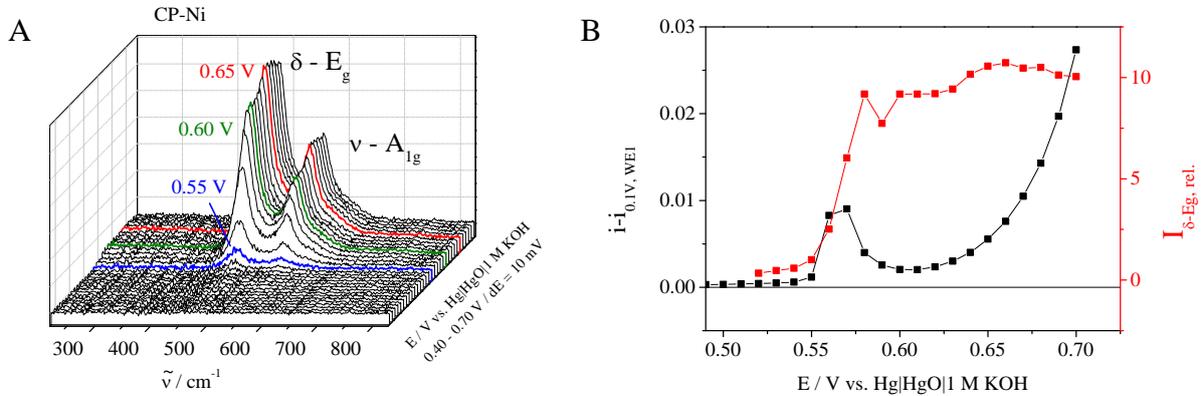


Abbildung 19 A: Raman-Spektren von CP-Ni der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, B: Stromwerte von CP-Ni der WE1 und relative Intensitäten der Beugungsschwingung der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung.

Eine weitere Charakteristik, die sich aus den Banden in den Spektren ableiten lässt, ist das Intensitätsverhältnis der beiden charakteristischen Schwingungen. Die relativen Bandenintensitäten sind sensibler, da sie von lokalen Strukturstörungen, Wasserstoff- oder Kristallgitterlücken und Oxidationszustand des Nickels abhängig sein können. [51]; [52] Das Intensitätsverhältnis wurde hier als Mittelwert aus den Spektren ab 0.60 V gemittelt, da keine weitere Änderungen in den Verhältnissen oberhalb dieses Potentials zu verzeichnen waren. Es ergibt sich somit für H-Ni ein Verhältnis $I_{\delta-Eg}/I_{\nu-A1g}$ von 2.03 ± 0.12 und für CP-Ni 1.90 ± 0.05 . Das Intensitätsverhältnis wird nur geringfügig von der Modifikation (α , β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$) und aber sehr stark von Eisen-Verunreinigungen bzw. dem in den Film eingebauten Eisen-Anteil bestimmt; der Einfluss von Eisen auf das System ist ein vieldiskutiertes, aktuelles Thema. [43]; [51]; [53]. Verschiedene Werte für das Intensitätsverhältnis werden gefunden, was eine Abhängigkeit von der Synthese vermuten lässt. So z.B. wird ein Verhältnis von 1.55 für elektrochemisch abgeschiedene Nickelhydroxid-Filme gefunden, das sich durch die Transformation der Modifikationen während der Alterung bzw. elektrochemischer Beanspruchung verringert. [51] Das Verhältnis sinkt mit steigendem Eisenanteil, was in einem späteren Kapitel noch ausführlich diskutiert werden soll. Der Wert für H-Ni sollte wenig von Eisenverunreinigungen beeinflusst sein, da laut Charakterisierungen mittels XRD und Raman eine $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Struktur ohne stärkere Verunreinigungen nachgewiesen ist (vgl. Anhang 9-8). Da der Wert von CP-Ni von dem Verhältnis von 2 geringfügig abweicht, lässt sich hier ein gewisser Anteil an Eisen in dem Film vermuten, der besonders die im nachfolgenden

betrachtete Aktivität beeinflusst. Tatsächlich ergeben ICP-OES-Analysen des abgeschiedenen Films einen Eisenanteil von 6 wt%, obwohl während der Abscheidung kein Eisen zugesetzt worden war. Das im Film enthaltenen Eisen beeinflusst so das Intensitätsverhältnis.

Eine weitere Analyse des gesamten Raman-Spektrums von Nickelhydroxid über einen Wellenzahlbereich von 100 bis 3800 cm^{-1} , hier sowohl H-Ni als auch CP-Ni aufgetragen auf GC-Elektroden, zeigt weitere Details der Oxidation von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zu NiOOH und führt hin zur OER, die schon in den LSV-Experimenten in Abbildung 15 B beobachtet wurde, und ihrem Mechanismus. Es werden hier die Spektren der beiden Proben auf GC-Elektroden gezeigt, da eine höhere Auflösung erreicht wurde. Zudem sind nur wenige Potentialschritte zur Aufnahme der Spektren angelegt worden, um die Gesamtmesszeit zu verkürzen. In Abbildung 20 A und B sind die bei bestimmten Potentialen ausgewählten Gesamtspektren der beiden Nickelhydroxide aufgetragen.

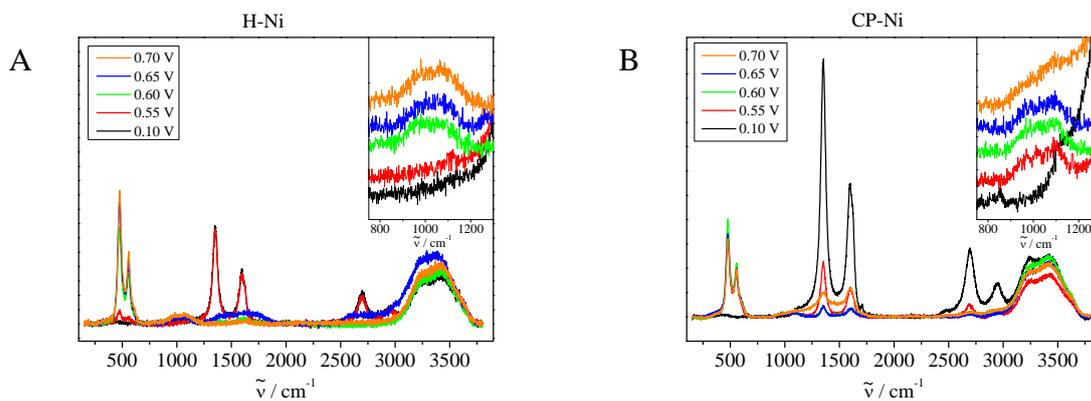


Abbildung 20 A: Raman-Spektren von H-Ni der in situ-Raman-Messungen auf einer GC-Elektrode in 0.1 M KOH-Lösung, B: Raman-Spektren von CP-Ni der in situ-Raman-Messungen auf einer GC-Elektrode in 0.1 M KOH-Lösung.

Im Bereich über 3000 cm^{-1} erscheint eine sehr breite Doppelbande, die ihre Intensität über den gesamten Potentialbereich kaum ändert. Sie wird mit Wasser, das zwischen der Linse des Spektrometers und der Probe befindet, assoziiert. [45] Da unabhängig vom angelegten Potential an der Arbeitselektrode Wasser immer in diesem Bereich zu finden ist, ist keine Änderung dieser Bande zu erwarten. Zuvor beobachtete Banden der OH-Schwingungen von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sind von dieser Doppelbande vollständig überlagert. Es sind somit keine weiteren Aussagen über vorherrschende Modifikationen oder Änderungen dieser möglich. Weiterhin sind die Signale der unterliegenden GC-Elektrode zu sehen und werden wie folgt zugeordnet: D-Bande bei 1350 cm^{-1} , die G-Bande bei 1590 cm^{-1} , und die dazugehörigen D'- und G'-Bande bei 2690 und 2950 cm^{-1} [45]. Die Intensität dieser Vibrationssignale nimmt mit der Oxidation zu NiOOH ab, da eine Färbung der Probe zu schwarz/dunkel mit der Oxidation einhergeht, die die GC-

Elektrode abschirmt, indem der Laserstrahl vollständig von der Probe absorbiert wird. [52] Da aber das Signal auch nach der Oxidation im Spektrum, wenn auch mit geringer Intensität, zu sehen ist, kann davon ausgegangen werden, dass das Signal immer aus der gesamten Probe gesammelt wird.

Weitaus wichtiger ist der Bereich zwischen 800 und 1300 cm^{-1} , der in den Abbildungen durch die Insete hervorgehoben ist. Mit der Oxidation zu NiOOH erscheinen hier Schwingungsbanden zwischen 950 und 1200 cm^{-1} . Diese zwei eher breiten Schwingungsbanden werden mit der Superoxid-Spezies NiOO^- , also einer O-O-Streckschwingung, verknüpft und als „aktiver Sauerstoff“ (engl. active oxygen) bezeichnet. [14]; [16] Experimente mit verschiedenen pH-Werten würden einen Intensitätsverlust dieser Bande bei Verringerung des pH-Wertes liefern; somit fände bei der Oxidation ein Hydroxid-Ion unterstützter Deprotonationsprozess statt, was die Bildung der negativ geladenen NiOO^- -Spezies zur Folge hat; DFT Berechnungen würden die Bildung dieser negativ geladenen Superoxid-Spezies unterstützen. [14] Demzufolge liegt NiOOH hier bei dem verwendeten pH-Wert von 13 in seiner deprotonierten Form vor, der Einfachheit halber wird im folgenden Text weiter von NiOOH gesprochen. Die Intensität dieser Banden verändert sich wie auch bei der Beugungs- und Streckschwingung des NiOOH nach Erreichen ihres Maximums nicht. Es werden also nicht mehr aktive Stellen gebildet, sondern mit höheren Potentialen wird nur die Kinetik der Reaktion vorangetrieben. [16]

Aktivität des Nickelhydroxids für die Sauerstoffentwicklung

Die Bildung der oben erwähnten negativ geladenen NiOO^- -Spezies führt nun weiter zum Mechanismus für die Sauerstoffentwicklung. Wie in Abbildung 15 B schon erwähnt, schließt sich an die Oxidation von Ni(OH)_2 die OER mit zunächst stetiger Zunahme des Gesamtstroms an. Da die nun vorliegende Nickel-Spezies schon deprotoniert ist, ist für die OER ein entkoppelter OH^-/e^- Mechanismus vorgeschlagen, wie im Grundlagenteil schon vorgestellt. [14]

Die Untersuchung der Aktivität der OER erfolgt hier anhand von SECM-SG/TC Modus-Experimenten. Der Vorteil dieser Methode ist, dass durch den Einsatz der UME eine Detektion des entstandenen Sauerstoffs vollzogen wird und Konkurrenzreaktionen wie die Oxidation der Probe nicht mit dem Strom überlagern. [50] Eine Beschreibung der Verfahrensweise ist im Methodenteil sowie eine genaue Beschreibung der Schritte im Experimentellen Teil gegeben. Während also an der Probe zunächst Nickelhydroxid oxidiert wird und anschließend Sauerstoff produziert werden kann, liegt an der UME ein konstantes reduktives Potential (-0.6 V) an, bei dem der produzierte Sauerstoff zurück in Wasser bzw. OH^- -Ionen reduziert wird. In Abbildung 21 A und B sind die gemessenen Ströme während der *in situ*-Raman-gekoppelten Experimente aufgezeichnet, bei denen die entsprechenden Raman-Spektren im vorherigen Kapitel analysiert wurden. Die Messungen erfolgten in einer gereinigten (Fe-freien) Lösung. Welchen Einfluss Eisenverunreinigungen in der Lösung auf die OER haben, wird im Folgenden noch genauer betrachtet werden. In beiden Abbildungen ist durch die ansteigenden Ströme an der WE1 mit der Bildung eines Maximums wieder die Oxidation von Ni(OH)_2 zu beobachten (siehe vorheriges Kapitel). Zusätzlich sind nun die Ströme der UME der jeweiligen Potentialschritte in den Abbildungen dargestellt. Die gemessenen Stromwerte an der UME können zum Teil positiv erscheinen, da sie um den Hintergrundstrom, also um den ersten gemessenen Wert (bei 0.1 V), korrigiert sind. Schwanken die Werte dann wie in Abbildung A um einen bestimmten Wert, können in den hintergrundkorrigierten Strömen positive Werte erhalten werden. Abbildung 21 A zeigt die Stromwerte von H-Ni, der Stromwert der UME bleibt über alle angelegten Potentialschritte auf einem Wert. In Abbildung 21 B, d.h. der CP-Ni-Probe, ist ein negatives Ansteigen des Stromes an der UME ab 0.63 V zu sehen. Dieser Anstieg zeigt die Bildung von Sauerstoff an, da nun der zusätzliche Sauerstoff, der an der Probe produziert wird, an der UME reduziert wird und ein stärker reduktiven Strom bewirkt. H-Ni verzeichnet kein Ansteigen des reduktiven Stromes, da kein Sauerstoff in dem gegebenen Potentialbereich entwickelt wird.

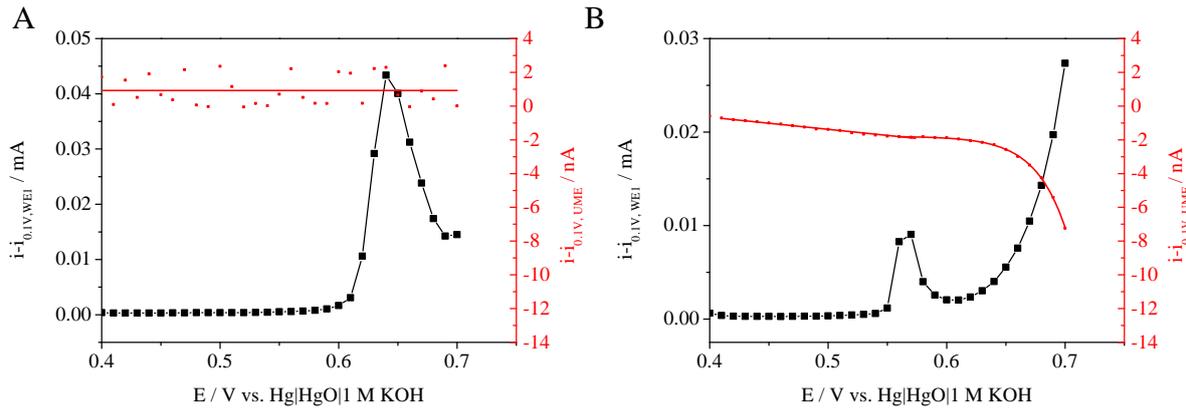


Abbildung 21 A: Stromwerte von H-Ni der WE1 und UME der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, B: Stromwerte von CP-Ni der WE1 und UME der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung.

Wie oben schon erwähnt ist der erste Oxidationszyklus in diesen Abbildungen betrachtet. Bei der H-Ni-Probe spielt dies eine größere Rolle, da im ersten Zyklus der Oxidationspeak zu höheren Potentialen verschoben ist. Trotz dieser Einschränkung ist kein Sauerstoff an der UME während der Oxidation sichtbar, obwohl der Strom der WE1 (H-Ni-Probe) ab 0.69 V auf einem gleichbleibend hohen Stromwert bleibt. Auf dieser Grundlage lässt sich vermuten, dass hier eigentlich Sauerstoff produziert wird. Werden der Mechanismus der OER und die zugehörigen Raman-Spektren betrachtet, fällt auf, dass die Grundlage für die OER eigentlich gegeben ist. Sobald NiOOH bzw. NiOO^- gebildet ist und mit Hilfe der O-O-Streckschwingung eindeutig nachgewiesen ist (siehe oben), sollte die Produktion von Sauerstoff beginnen können. Ebenso verhält es sich bei der CP-Ni-Probe in Abbildung B. Die Bildung von NiOOH wurde in den Raman-Spektren ab 0.55 V nachgewiesen, die Produktion von Sauerstoff ist theoretisch möglich. Auch lässt der Anstieg des Stromes an der WE1 schon ab 0.60 V die Vermutung zu, dass Sauerstoff an der Probe produziert wird. Erst ab 0.63 V erfolgt eine deutliche Abnahme des reduktiven Stromes an der UME, ab diesem Potential wird demzufolge Sauerstoff detektiert. Der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in alkalischer Lösung beträgt $1.87 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. [54] Diffusionslimitierungen können hierbei ausgeschlossen werden, da durch die relativ lange Zeit zur Einstellung des stationären Zustandes (30 s) der Sauerstoff den Diffusionsweg zwischen UME und Probe von 25 μm längst überschritten haben sollte. Die Produktion von Sauerstoff ist also in der Probe mit reinem Ni(OH)_2 und in gereinigter und somit Fe-freier Lösung sehr gehemmt. In der CP-Ni-Probe wurde Eisen nachgewiesen und tatsächlich wird stark vermutet, dass nur durch das enthaltene Eisen in Ni(OH)_2 es zu einer OER kommt. [20] Weiterhin soll die elektrische Leitfähigkeit durch das enthaltene Eisen des Dünnsfilms erhöht werden, wodurch ebenfalls eine gesteigerte Aktivität auftritt [29]. Auf dieser Grundlage wurde

das Experiment für CP-Ni in nicht gereinigter (Fe-haltig) KOH-Lösung wiederholt. Zur Herstellung der Lösung wurden KOH-Plättchen verwendet, die laut Analyse des Herstellers 1-2 ppm (chargenabhängig) Fe-Verunreinigungen enthalten. Das Intensitätsverhältnis $I_{\delta\text{-Eg}}/I_{\nu\text{-Alg}}$ beträgt 1.86 ± 0.03 und ist damit etwas geringer als das von der in gereinigter KOH gemessenen CP-Ni-Probe (1.90 ± 0.05), liegt aber noch immer innerhalb der Standardabweichung des vorherigen Verhältnisses. Es ist also anzunehmen, dass sowohl bei der Abscheidung wieder Eisenverunreinigungen im System eingebaut wurden als auch das in der KOH enthaltenen Eisen Einfluss auf die Struktur des Nickelhydroxids hat. Die Bandenpositionen der beiden prägnanten Schwingungen sind denen der in gereinigter KOH gemessenen Positionen gleich. Die der Beugungsschwingung zugeordnete Bande verschiebt sich von 475 cm^{-1} bei 0.54 V hin zu 477 cm^{-1} bei 0.70 V. Die Streckschwingung ist ebenfalls mit einer potentialabhängigen Blauverschiebung verbunden, so verschiebt sich die Bande von 554 cm^{-1} hin zu 556 cm^{-1} . Die Position der Bande ist von diesen geringen Anteilen an Eisenverunreinigungen demzufolge nicht beeinflusst. Weiterhin ist in Abbildung 22 B der Verlauf der Stromwerte der WE1 und der UME von CP-Ni über die angelegten Potentiale in der Fe-haltigen Lösung dargestellt. Wieder ist die Oxidation von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durch Ansteigen des Stroms an der WE1 ab 0.53 V mit einem Maximum bei 0.55 bzw. 0.56 V zu beobachten. Im Anschluss an die Oxidation ist ein starkes Ansteigen des Stromes zu verzeichnen, wesentlich intensiver als bei der Probe in gereinigter KOH. Auch die Ströme an der UME sind deutlich intensiver. Der reduktive Strom der OER ist nahezu 10-mal höher. Auch erreicht er hier nach einem exponentiellen Ansteigen im Bereich des onset-Potentials der OER einen linearen Verlauf, was auf eine fortwährende Sauerstoffproduktion schließen lässt. Das Bestimmen des onset-Potentials mit Hilfe der Ströme an der WE1 ist schwieriger, da zum einen nach der Oxidation eine höhere Doppelschichtkapazität vorliegt und zum anderen eventuell andere Reaktionen die OER überlagern. Die Ströme an der UME zeigen aber ein deutliches onset-Potential für die OER durch ein signifikantes Ansteigen des reduktiven Stromes bzw. dem Betrag des Stromes, hier bei 0.63 V. Das ermittelte onset-Potential ist dem der in gereinigten Lösung aufgenommenen Messung gleich.

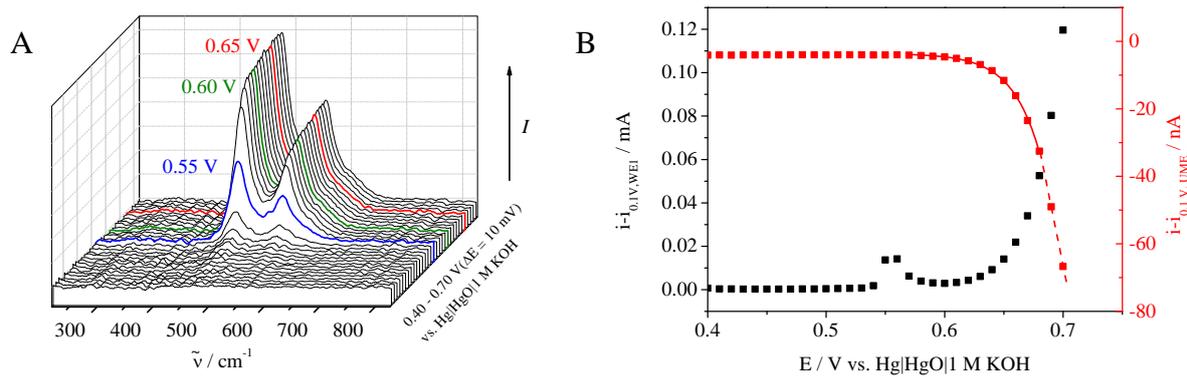


Abbildung 22 A: Raman-Spektren von CP-Ni der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in nicht gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, B: Stromwerte von CP-Ni der WE1 und UME der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in nicht gereinigter 0.1 M KOH-Lösung.

Trotz dass die Sauerstoffentwicklung von den wenigen Eisen-Verunreinigungen in ihrer Aktivität sehr stark beeinflusst ist, sind die Charakteristika der Raman-Spektren der oxidierten Nickel-Spezies nahezu unbeeinflusst. Genauso wenig beeinflusst die vor der Oxidation vorliegende Nickelhydroxid-Modifikation die Charakteristika. Nach der Oxidation zu NiOOH bzw. NiOO⁻, welche mit Hilfe der *in situ*-Raman-Spektroskopie hier vollständig verfolgt werden konnte, sind die Verhältnisse zur Sauerstoffentwicklung an der Oberfläche gegeben, sie findet aber nur geringfügig oder gar nicht statt, da möglicherweise die OER-Intermediate zu stark oder zu schwach an der Oberfläche gebunden sind. Mit dem Einbringen von Eisen in Form von Verunreinigungen in das System wird diese Hemmung gemindert und die Sauerstoffentwicklung findet statt. Das Eisen ist demzufolge essentiell für die Entwicklung von Sauerstoff an Nickelhydroxid-Oberflächen. Dies bringt die Frage auf, wie sich durch Eisen verursachte strukturelle Veränderungen weiter auf die OER auswirken, im nächsten Kapitel sollen demnach NiFe-LDH-Strukturen im Fokus stehen.

Ni_{1-x}Fe_x-Doppelhydroxide (NiFe-LDH) als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung

Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von elektrochemisch abgeschiedenen CP-NiFe-LDH

Die Einlagerung von Eisen während elektrochemischer Experimente ist vielfach beobachtet und diskutiert in der Literatur. Schon in den 80er Jahren wurde der Effekt beobachtet, aber erst in den letzten Jahren hat er an Bedeutung gewonnen, auch durch die Zugänglichkeit einer Vielzahl an *in situ* und *operando*-Methoden zur Charakterisierung. Schon geringste Verunreinigungen an Eisen beeinflussen die elektrochemische Antwort von Ni(OH)₂ und lassen die Aktivität für die OER stark steigen, wie auch im vorherigen Kapitel beobachtet wurde. Im gleichen Sinne begünstigt von vornherein in die Struktur eingebundenes Eisen die Aktivität. [20]; [55]; [56] NiFe-LDH sind ebenfalls in Schichten aufgebaute Strukturen. Die Struktur wurde im Grundlagenteil dargestellt. Ihren Zusammenhang zwischen dem Anteil an eingebautem Eisen in die Struktur und der Aktivität soll wieder an elektrochemisch abgeschiedenem CP-NiFe und gefälltem H-NiFe erfolgen. Teile der Ergebnisse aus diesem Kapitel sind veröffentlicht. [32]

Es erfolgt zunächst eine Diskussion über die Beeinflussung der Aktivität für die von elektrochemisch abgeschiedenen CP-NiFe. Ziel soll es sein, die Auswirkungen des Eisenanteils in der Struktur auf die Aktivität der OER zu untersuchen. Dazu wurden CP-Ni_{1-x}Fe_x-Dünnschichten auf ITO-Elektroden analog zu reinem Ni(OH)₂ (CP-Ni) abgeschieden und auf ihr Redox-Verhalten und auf ihre Aktivität für die OER hin untersucht. Wie bei den Abscheidungen des reinen CP-Ni-Dünnschichtes ist auch hier wieder zu beachten, dass es in der Regel zu keiner einheitlichen Abscheidung und dann zu entsprechenden Unterschieden in den nachfolgenden Messungen kommen kann. Dies muss aber hier hingenommen werden, da Möglichkeiten zur Verbesserung der Abscheidung nicht im Fokus stehen.

Zur Überprüfung, ob die in der Lösung angesetzten Eisenanteile auch den Anteilen in den abgeschiedenen CP-NiFe-Dünnschichten entsprechen, wurden ICP-OES-Messungen von den erst abgeschiedenen und im Anschluss in salpetersaurer Lösung aufgelösten CP-NiFe-Proben gemacht. Die Ergebnisse der ICP-OES-Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der Anteil an Eisen war in allen gemessenen Proben höher als der in der vorgegebenen Lösung zur Abscheidung, was auch in der Literatur so beobachtet wurde. [53] Zusätzliches Eisen kann zum einem schon während der Abscheidung eingebaut werden. Alle verwendeten Geräte wurden im Vorhinein gründlich mit schwefelsaurer Lösung gereinigt und anschließend gründlich mit

Wasser gewaschen, dennoch sind Spuren von Verunreinigungen, auch in den verwendeten Chemikalien möglich. So ist z.B. in der Salpetersäure, die zur Analyse verwendet wurde, ein Eisenanteil von $1 \cdot 10^{-5}$ % zu finden, der in die ICP-OES-Analysen mit eingeht. Eisen und Nickel haben unterschiedliche Standardredoxpotentiale, $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0.409 \text{ V}$ und $E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^0 = -0.23 \text{ V}$. [31] Bei der Abscheidung werden die jeweiligen Ionen zunächst reduziert, wie oben im Mechanismus der Abscheidung näher erläutert, und dann in das jeweilige Hydroxid umgewandelt. Durch die Unterschiede in den Potentialen ist die Triebkraft für Nickel theoretisch stärker, aber Eisen wird dennoch bevorzugt abgeschieden. Die nachfolgenden elektrochemischen Experimente zur Charakterisierung erfolgten in eisenfreier (gereinigter) und eisenhaltiger Lösung (nicht gereinigt, 1-2 ppm Fe-Verunreinigungen), wie auch schon bei den reinen Nickelhydroxiden. Zusätzliches Eisen kann auch durch Verunreinigungen in der verwendeten KOH in die Filme eingebaut werden. Von den ITO-Elektroden, die hier als Elektrodenmaterial verwendet wurden, zeigen XPS-Experimente, dass kein Eisen enthalten ist (ohne Abbildung), und sind somit als Eisenquelle auszuschließen. Aus XPS-Experimenten ergibt sich die Zusammensetzung der ITO-Elektrode mit einem Anteil von 10.3 wt% Sn aus dem Sn/In-Verhältnis. Aus ICP-OES-Messungen wurde eine Konzentration von 10.6 wt% Sn für die ITO-Elektrode gefunden (1.59 mg L^{-1} In und 0.22 mg L^{-1} Sn). Beide Ergebnisse decken sich. Es wurde nicht jeder abgeschiedene CP-NiFe-Dünnsfilm auf seine Zusammensetzung analysiert, es ist aber anzunehmen, dass der Eisenanteil in allen Abscheidungen höher ist und diesem Trend folgt.

Tabelle 1 Zusammensetzungen der abgeschiedenen NiFe-Filme auf ITO-Elektroden aus ICP-OES-Messungen der in saurer Lösung aufgelösten CP-NiFe-Filmen.

Probe	[Fe] / mg L^{-1}	[Ni] / mg L^{-1}	wt% Fe
Mol% der Lösung			
CP-Ni	0.032	0.496	6.1
CP-Ni _{0.99} Fe _{0.01}	0.036	0.503	6.7
CP-Ni _{0.975} Fe _{0.025}	0,063	0.345	15.4
CP-Ni _{0.95} Fe _{0.05}	0.121	0.433	21.8
CP-Ni _{0.90} Fe _{0.10}	0.133	0.316	29.6

Wie das eingebaute Eisen in den CP-NiFe-Filmen die elektrochemischen Experimente (CV) beeinflusst, ist in Abbildung 23 anhand von CV-Messungen der Proben mit unterschiedlichen Eisenanteilen gezeigt. Im CV werden die Oxidation zu NiFeOOH wieder durch einen Oxidationspeak im Hinlauf und die anschließende Reduktion im Rücklauf durch den

entsprechenden Reduktionspeak mit Ausbildung eines Minimums beobachtet. Klar zu erkennen ist die Verschiebung des Oxidations- bzw. Reduktionspeaks zu höheren Potentialen und Verringerung der Fläche unter den Peaks mit steigendem Eisenanteil. Dies wird durch die Stabilisierung des Ni-Gitters durch die unterschiedliche Elektronenkonfiguration des Eisens verursacht und ist vielfach beobachtet. [20]; [51]

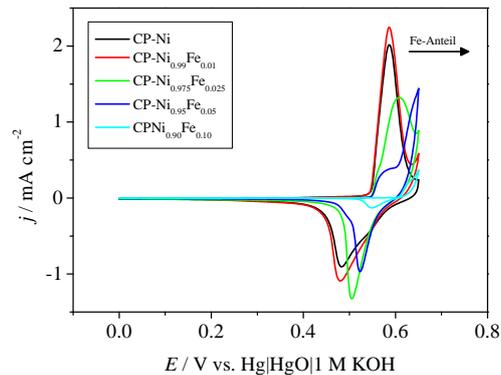


Abbildung 23 CV von CP-Ni_{1-x}Fe_x mit 50 mV s⁻¹ in gereinigter, N₂ gespülter 0.1 M KOH, 0.0 bis 0.65 V, 5. Zyklus.

CP-Ni, welches analog zu der CP-Ni-Probe im vorherigen Kapitel ist, sollte theoretisch aus reinem Ni(OH)₂ bestehen. Wie oben jedoch schon erwähnt, sind in dieser Probe schon Eisenverunreinigungen zu finden, obwohl es bei der Abscheidung nicht zugesetzt wurde. Der Eisenanteil von 6.7 wt% ist dem von CP-Ni_{0.99}Fe_{0.01} gleich, auch hier finden sich 6.7 wt% Eisenanteil. Da der Eisenanteil ähnlich ist, sind die elektrochemischen Charakteristiken im CV ebenfalls gleich. In CP-Ni_{0.975}Fe_{0.025} ist die Verschiebung der Peaks zu höheren Potentialen dann deutlich zu sehen und setzt sich bei den höheren Anteilen fort. Dabei ist das Eisen in die Struktur eingebaut, da es bei der Synthese zugesetzt wurde. Es ist nicht zwischen den Nickelschichtebenen eingelagert, sondern ersetzt die Nickelatome in den Schichten. [19] Da Eisen in der Oxidationsstufe +3 eingelagert wird, muss die überschüssige Ladung durch zwischen den Schichten eingelagerten Anionen kompensiert werden.

CP-Ni_{1-x}Fe_x-Dünnschichten konnten demnach erfolgreich auf ITO-Elektroden elektrochemisch abgeschieden werden, ebenso wie auf GC-Elektroden, was hier nicht weiter betrachtet werden soll. Der tatsächliche Eisenanteil ist dabei höher als der in der Abscheidungslösung veranschlagte Anteil. CV-Messungen zur Charakterisierung des Redox-Verhaltens der Dünnschichten zeigen die stabilisierende Wirkung des Eisens auf das Ni-Gitter.

***In situ*-Raman-SECM-Untersuchungen der Oxidation und Aktivität für die OER an CP-NiFe-LDH**

Wird $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_2$ elektrochemisch oxidiert, entsteht $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$ und es folgt wieder die OER bei weiter steigendem Potential. Die Untersuchung der Sauerstoffentwicklung erfolgte auch hier mittels der *in situ*-Raman gekoppelten SECM-Anordnung, um gleichzeitig Informationen über die Aktivität und Veränderungen in der Struktur währenddessen zu beobachten. In Abbildung 24 A sind die Ströme an der UME der *in situ*-Raman-gekoppelten SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung der verschiedenen $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ -LDH-Verbindungen dargestellt, wo die Aktivität der OER verfolgt werden kann. Die Messungen wurden hier z. T. vor dem Erreichen von 0.70 V abgebrochen, wenn die Ströme an der UME zu stark reduktiv wurden (um ca. -50 nA). Zur besseren Übersicht wurden die einzelnen Messpunkte durch einen exponentiellen Fit (Werte der Anpassung in Anhang 9-7) angepasst und hervorgehoben.

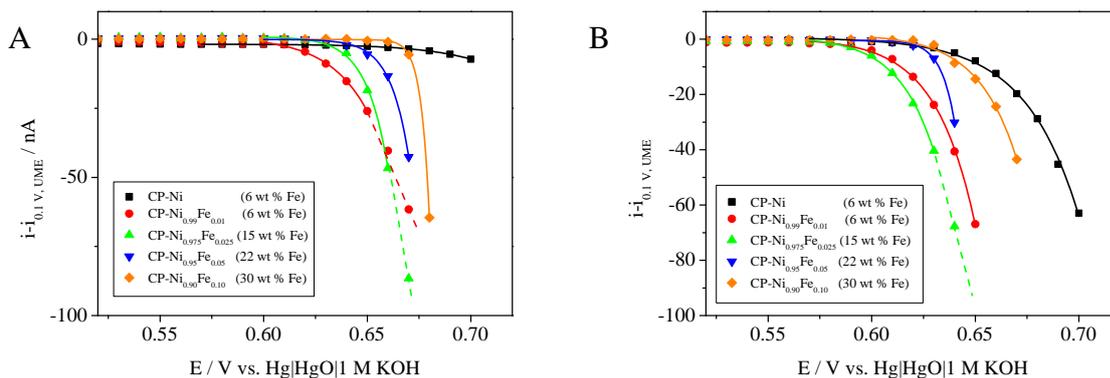


Abbildung 24 A Ströme an der UME der *in situ* gekoppelten Raman-SECM-Messungen in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung der verschiedenen CP- $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ -Proben, B Ströme an der UME der *in situ*-Raman gekoppelten SECM-Messungen in nicht gereinigter (Fe haltig) 0.1 M KOH-Lösung der verschiedenen CP- $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ -Proben, für beide Abbildungen wurden exponentielle Anpassungen der Punkte vorgenommen.

Durch die Verwendung der gereinigten KOH-Lösung kann eine weitere Verunreinigung und demzufolge ein Eiseneinbau in den vorliegenden CP-NiFe-Dünnschicht während der Messung ausgeschlossen werden. Die Ströme der UME des reinen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (analog CP-Ni) sind wenig reduktiv, die Aktivität ist dementsprechend gering. Trotz dass in völlig eisenfreier Umgebung die Aktivität von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit einem noch größeren Überpotential verbunden sein sollte [20], wird hier eine geringe Aktivität durch die Zunahme des reduktiven Stromes (betragsweise) ab 0.65 V beobachtet. Die Gründe wurden im vorherigen Kapitel diskutiert und sind auf den enthaltenen Eisenanteil, der aus ICP-OES-Ergebnissen geschlossen wurde, zurückzuführen. CP-Ni und CP- $\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}$ haben laut Analyse einen fast identischen Eisenanteil, dennoch ist

hier eine immense Aktivitätssteigerung bei CP-Ni_{0,99}Fe_{0,01} zu beobachten. Das onset-Potential befindet sich bei 0.61 V und der Anstieg des Stromes ist ungefähr 10-mal höher als in dem reinen CP-Ni-Dünnsfilm. Da bei der Synthese das Eisen gezielt zugesetzt wurde, ist der Einbau in die Volumenstruktur und die Ausbildung einer teilweisen NiFe-LDH-Struktur anzunehmen. Durch die Präsenz des Eisens optimiert sich die elektronische Struktur und die OER vollzieht sich leichter. [57] NiOOH ist ein n-leitender Halbleiter. Durch Eisen, das in der Oxidationsstufe +4 in der oxidierten Form zu erwarten ist, verändert sich die Ladungsträgerkonzentration, welche dann zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führt. [20] Mit steigendem Eisenanteil im abgeschiedenen CP-NiFe-Dünnsfilm verschiebt sich das onset-Potential nun wieder zu höheren Potentialen bis hin zu 0.68 V für CP-Ni_{0,90}Fe_{0,10}, aber die Ströme der UME steigen nach Überschreiten des onset-Potential mit steigendem Eisenanteil viel stärker an. Die Geschwindigkeit der OER ist also mit steigendem Eisenanteil viel höher. [20]

In Abbildung 24 B sind die analogen Ströme an der UME für die Messungen in nicht gereinigter KOH abgebildet. Die onset-Potentiale sind für alle Dünnsfilme schon bei niedrigeren Potentialen als bei den Messungen in der gereinigten Lösung, so z.B. liegt es bei Ni_{0,975}Fe_{0,025} schon bei 0.56 V im Gegensatz zu 0.63 V in der gereinigten Lösung. Die Präsenz des Eisens während der elektrochemischen Messung hat also einen signifikanten Einfluss auf die gemessene Aktivität. Die Einlagerung von Eisen beginnt unverzüglich, sobald die mit Eisen verunreinigte Lösung in Kontakt mit dem Dünnsfilm gebracht wird. Die Reihenfolge der onset-Potentiale verhält sich mit Ausnahme des Ni_{0,975}Fe_{0,025}-Dünnsfilmes wie in der gereinigten KOH, d.h. von CP-Ni zu CP-Ni_{0,99}Fe_{0,01} sinkt das onset-Potential und steigt dann mit steigendem Eisenanteil wieder an. Das stärker werdende Ansteigen des Stromes mit zunehmendem Eisenanteil nach Überschreiten des onset-Potentials, was bei den Proben in der gereinigten KOH-Lösung festgestellt wurde, ist hier nicht zu beobachten. Die Sauerstoffentwicklung ist bei allen Filmen ähnlich moderat in ihrem Anstieg. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 25, wo die Tafel-Anstiege der angepassten Kurven der Reaktion an der UME der verschiedenen CP-NiFe-Dünnsfilme aufgetragen sind. So sinkt zunächst der Tafel-Anstieg von CP-Ni um ca. die Hälfte sobald eine nicht gereinigte KOH-Lösung verwendet wird. Die Tafel-Anstiege der Experimente in gereinigter Lösung werden mit zunehmendem Anteil geringer und zeigen damit ebenfalls die zuvor erwähnte Abhängigkeit in Bezug auf den Anteil an Eisen in der Probe. In den CP-NiFe-Dünnsfilmen ist der Tafel-Anstieg in der Regel in eisenfreier Lösung niedriger. Dieser Trend wird mit steigendem Eisenanteil deutlicher. Mögliche Gründe für diese geringere Aktivität in der Fe-haltigen Lösung könnten sein, dass

zum einen der Einbau des Eisens in das schon vorhandene NiFe-LDH-Gitter mit der OER konkurriert, sollte das Eisen bei diesen höheren Potentialen, wo Sauerstoff entwickelt wird, ebenfalls eingebaut werden. Möglich ist auch, dass eine Umstrukturierung durch das Eisen ermöglicht wird. Für den Einbau von Eisen oder die Umstrukturierung würde ein Teil des Stromes, in diesem Sinne ein Teil der zugeführten Energie, verbraucht, der dann nicht für die OER zur Verfügung steht und somit die OER-Aktivität schwächt. Da umso höher der schon im Dünnfilm enthaltene Anteil an Eisen einen zusätzlichen Einbau schwieriger macht, wird dieser Effekt mit zunehmendem Eisenanteil deutlicher. Zum einen ist er durch das schon enthaltene Eisen schon stabilisiert und zum anderen ist die Grenze der möglichen Eisenkonzentration näher. Da die Dünnfilme möglicherweise von ihrer Oberflächenstruktur her nicht einheitlich sind, was durch die generellen Schwierigkeiten der elektrochemischen Abscheidungen kommt, kann der Eiseneinbau sehr unterschiedlich sein. Zwar ist anzunehmen, dass je mehr Eisen schon im Film vorhanden ist, der zusätzliche Einbau gehindert ist, kann aber hier durch die genannten Probleme bei den Abscheidungen nicht vollends nachgewiesen werden. Eine dritte mögliche Ursache für diesen beobachteten Effekt könnte sein, dass es zu einer Anreicherung von Eisen an der Oberfläche kommt. Es könnten möglicherweise Fe-Fe-Bindungen durch die Einlagerung gebildet werden, die insgesamt nicht so aktiv für die Sauerstoffentwicklung sind, wie die durch Eisen stabilisierten Ni-Stellen. [19] Mit den hier gemachten Experimenten konnte keine vollständige Klärung dieser Beobachtung erreicht werden und die Fragestellung bleibt weiter offen.

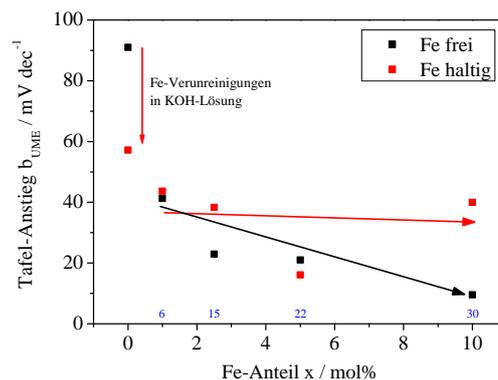


Abbildung 25 Tafel-Anstiege der angepassten exponentiellen Kurven der Ströme an der UME von den verschiedenen CP-Ni_xFe_x-Proben in (nicht) gereinigter Lösung, die blauen Ziffern entlang der x-Achse entsprechen den in den ICP-OES-Analysen gefundenen realen Fe-Anteil, Pfeile zur Veranschaulichung eingefügt.

Ebenfalls wurden bei allen Messungen der CP-NiFe-Dünnfilme die Raman-Spektren in der gekoppelten Anordnung aufgenommen. In Abbildung 26 A sind exemplarisch die Raman-Spektren der angelegten Potentiale der CP-Ni_{0.95}Fe_{0.05}-Probe in nicht gereinigter KOH-Lösung

aufgezeichnet. Die Oxidation des Dünnschichtfilms kann wieder durch das Auftreten der beiden charakteristischen Banden von NiOOH nachgewiesen werden. Die Oxidation zu NiFeOOH erfolgt erst bei höheren Potentialen, wie hier bei CP- Ni_{0,95}Fe_{0,05} ab 0.60 V, wie schon in den CV-Messungen zu sehen war, da das Eisen die schon erwähnte, stabilisierende Wirkung auf das gesamte Ni-Gitter hat.

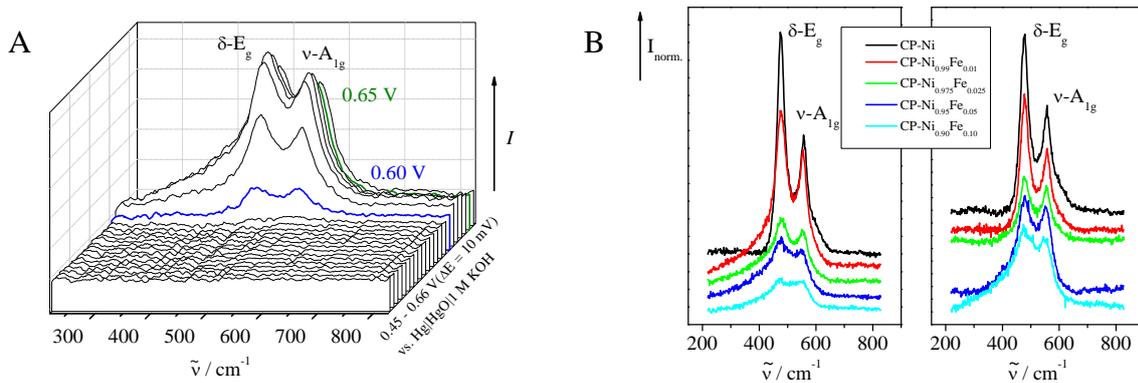


Abbildung 26 A: Raman-Spektren von CP-Ni_{0,95}Fe_{0,05} der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen in nicht gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, B: Übersicht der Raman-Spektren bei 0.65 V von CP-Ni_{1-x}Fe_x, links in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, rechts in nicht gereinigter 0.1 M KOH-Lösung.

Weiterhin ist in Abbildung 26 B eine Übersicht der Spektren bei 0.65 V der Messungen in gereinigter und nicht-gereinigter Lösung dargestellt. In allen Fällen ist der Dünnschichtfilm zu der entsprechenden Ni_{1-x}Fe_x-OOH-Verbindung oxidiert, was wieder durch das Erscheinen der beiden charakteristischen Banden nachgewiesen ist. Zum einen ist die Intensität der Signale abhängig vom Eisenanteil in den abgeschiedenen CP-NiFe-Dünnschichtfilmen. Mit zunehmenden Eisenanteil nehmen die beiden charakteristischen Schwingungen an Intensität ab. Ist Eisen in dem Film eingebaut, ist der Anteil an Ni-OH-Schwingungen geringer, da das Eisen die Gitterplätze von Nickel ersetzt. Demzufolge ist die Intensitätsabnahme zu erwarten gewesen. Zum anderen treten keine zusätzlichen Schwingungen durch das enthaltene Eisen auf. Dabei ist zu beachten, dass möglicherweise neu entstandene Schwingungen von den schon vorhandenen überlagert sein könnten. Aus den Raman-Spektren lassen sich nun wieder die Positionen der Schwingungsbanden und das Intensitätsverhältnis der beiden Banden $I_{\delta-E_g}/I_{\nu-A_{1g}}$ auslesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Position der Beugungsschwingung schwankt in beiden Lösungen um einen Mittelwert von 477 cm⁻¹. Dabei erhöht sich die Wellenzahl zunächst bis zu CP-Ni_{0,975}Fe_{0,025} auf 479 cm⁻¹ und fällt anschließend auf eine geringere Wellenzahl als in reinem Ni(OH)₂ (472 cm⁻¹). Die Position der Streckerschwingung zeigt zunächst bis CP-Ni_{0,975}Fe_{0,025} keine Anhängigkeit, sie schwankt um einen Wert von 555 cm⁻¹. Erst ab CP-Ni_{0,95}Fe_{0,05} ist dieser deutlich zu geringeren Wellenzahlen bzw. Energien (547

cm^{-1}) verschoben. Dabei ist aber zu beachten, dass die Intensität der Schwingungen bei diesen hohen Eisenanteil gering ist und die Qualität der Anpassung und Ermittlung der Position geringfügig beeinflusst sein kann. Da Streckschwingungen generell von der Bindungslänge abhängig sind und die Energie der Schwingung in diesen Proben niedriger im Vergleich zu den Proben mit geringerem Eisenanteil ist, ist anzunehmen, dass die Bindungslänge nach der Oxidation zu NiFeOOH beeinflusst ist. Bei den Messungen in gereinigter KOH war die Steigung des Stromes der OER in den Proben mit hohen Eisenanteilen sehr viel steiler als in den mit weniger Eisenanteil. Gleichzeitig ist hier eine Änderung der Energie der Streckschwingung zu beobachten. Die Bindungslänge ist für die Entwicklung von Sauerstoff günstiger, sodass Zwischenprodukte im Mechanismus weder zu stark noch zu schwach an NiFeOOH gebunden sind.

Tabelle 2 Positionen der Schwingungsbanden und ermitteltes Intensitätsverhältnis bei 0.65 V der CP-Ni_{1-x}Fe_x-Proben in (nicht) gereinigter 0.1 M KOH-Lösung der in situ Raman gekoppelten SECM-Messungen.

Probe	$\tilde{\nu}_{\delta\text{-Eg},0.65\text{ V}} / \text{cm}^{-1}$		$\tilde{\nu}_{\nu\text{-A1g},0.65\text{ V}} / \text{cm}^{-1}$		$I_{\delta\text{-Eg}}/I_{\nu\text{-A1g}}$	
	Fe-frei	Fe-haltig	Fe-frei	Fe-haltig	Fe-frei	Fe-haltig
CP-Ni	477	477	556	556	1.87	1.66
CP-Ni _{0.99} Fe _{0.01}	477	478	554	556	1.31	1.66
CP-Ni _{0.975} Fe _{0.025}	479	479	555	555	1.19	1.17
CP-Ni _{0.95} Fe _{0.05}	475	479	547	551	1.27	1.12
CP-Ni _{0.90} Fe _{0.10}	472	476	546	548	1.11	1.16

Ein weiterer Parameter ist das Intensitätsverhältnis der beiden Schwingungsbanden. Schon zuvor hat es Hinweise auf die Unordnung im Gitter gegeben. Ein hohes Verhältnis (≈ 2.00) wurde für das geordnete $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (H-Ni) gefunden. Das Verhältnis in den elektrochemisch abgeschiedenen Proben (CP-Ni) war geringfügig kleiner (≈ 1.90), was aber auch durch Eisenverunreinigungen verringert ist. In Fe-freier Lösung und theoretisch reinem Film, wo jedoch auch wieder von geringfügigen Eisenverunreinigungen ausgegangen werden muss, beträgt das Verhältnis 1.87. Dieses sinkt mit zunehmendem Eisenanteil und erreicht dann einen nahezu konstanten Wert von ca. 1.2 und sinkt erst bei sehr hohem Eisenanteil noch weiter auf 1.11. In der Fe-haltigen Lösung sind die Verhältnisse geringer, was auf einen weiteren Einbau von Eisen aus der Lösung und damit Absinken des Verhältnisses erklärbar ist. Es wird also

schon in dem kurzzeitigen Verweilen des Dünnsfilms in der Lösung Eisen eingebaut. Die Werte erreichen einen ebenso tiefen Wert von ca. 1.15, was dem Wert mit höchsten Eisenanteil in gereinigter Lösung ungefähr gleich ist. Auch hier ändert sich das Verhältnis mit zunehmendem Anteil nur noch wenig. Hier ist jetzt eine direkte Abhängigkeit zwischen Intensitätsverhältnis und Eisenanteil nachgewiesen.

Werden die spektroskopischen Ergebnisse mit den Aktivitäten verglichen, um eventuelle Schlüsse über die Struktur während der OER zu ziehen, zeigt sich kein klarer Trend. Zwar steigt die Aktivität mit zunehmendem Eisenanteil, aber die Positionen der Banden und die Intensitätsverhältnisse sind zwischen den Fe-freien und Fe-haltigen Messungen nicht präzise genug, um einen klaren Trend herauszustellen. Da das Raman-Signal weiterhin nicht nur auf der Oberfläche, sondern aus der Gesamtheit der Probe aufgenommen wird, können keine Aussagen darüber getroffen werden, ob nur an der Oberfläche die Eisen-Konzentration höher ist und demzufolge die OER-Entwicklung geringfügig eingeschränkt ist. Hier sind oberflächensensitive *in situ*-Methoden, die die Bindungsverhältnisse analysieren, von Nöten (z.B. XPS), um eine vollständige Aussage treffen zu können.

Die elektrochemisch abgeschiedenen Dünnsfilme mit verschiedenen Eisenanteilen zeigen zusammenfassend eine Abhängigkeit vom enthaltenen Eisen zum einen auf die Struktur und zum anderen auf die OER-Aktivität. Zunächst haben kleinste Verunreinigungen an Eisen in der Messlösung einen aktivierenden Einfluss, der aber mit steigendem Eisenanteil zu einer Hinderung der Aktivität führt, da die Einlagerung von Eisen möglicherweise in Konkurrenz zur OER steht. Mit zunehmendem Anteil steigt insgesamt die Aktivität der OER, das onset-Potential jedoch wird dann mit steigendem Anteil wieder zunehmend schlechter. Die höhere Aktivität durch stärkeres Ansteigen der Ströme merzt diesen Effekt dennoch zum Teil aus. Strukturell stabilisiert das eingebaute Eisen die zu Grunde liegende Struktur, verringert aber auch die Ordnung der Ni(OH)₂-Struktur, was in den Raman-Spektren durch eine Verringerung des Intensitätsverhältnisses der beiden charakteristischen Banden nachgewiesen ist und auf den Austausch von Fe mit den Ni-Gitterplätzen zurückzuführen ist. Das Intensitätsverhältnis ist demzufolge sehr sensitiv auf geringste Verunreinigungen und Veränderungen durch Eisen.

Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von über Fällungsreaktion hergestelltem H-NiFe-LDH

$\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-LDH}$ mit verschiedenen Eisenanteilen werden zusätzlich wieder über eine Fällungsreaktion hergestellt. Da hier eine genauere strukturelle Charakterisierung mittels XRD- und Raman-Messungen erfolgen kann, können weitere Eigenschaften der Struktur und ihre Wirkung auf die Aktivität der OER bei verschiedenen Eisenanteilen untersucht werden. Für die Fällung von H- $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ wurden geringe Mengen an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ stöchiometrisch zugesetzt. Da die Fällung aus den Nitraten der beiden enthaltenen Kationen und nicht wie zuvor bei dem reinen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (H-Ni) aus der Sulfat-Verbindung erfolgte, soll zusätzlich der Anionen-Effekt auf die Fällung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hier betrachtet werden. Da schon geringste Mengen an Eisen die Aktivität beeinflussen, wurden geringen Anteile an Eisen (bis 10 mol%) und das stöchiometrische $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-LDH}$ für die Herstellung der Proben gewählt.

Zur Charakterisierung sollen zunächst die Röntgendiffraktogramme betrachtet werden. In Abbildung 27 A sind unten die beiden $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Proben, die aus der nitrat-haltigen bzw. sulfat-haltigen Lösung gefällt wurden (H-Ni_NO3 und H-Ni_SO4), gezeigt. Die Reflexe sind analog zueinander und auch analog zu H-Ni (Abbildung 12 A), welches zuvor betrachtet wurde. Im Gegensatz dazu zeigt H- $\text{Ni}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}$ (pink) Reflexe im XRD, die dem stöchiometrischen $\text{Ni}_2\text{Fe}_1\text{-LDH}$ zuzuordnen sind [58] Das Verhältnis 2:1 beschreibt den maximal möglichen Anteil an Fe-Ionen in der LDH-Struktur, wo keine Fe-Fe-Bindungen ausgebildet werden und dient hier deswegen als obere Grenze für den Eisenanteil. Die Verbindungen mit 1, 5 und 10 mol% anteiligen Eisen sind ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Da die Reflexe denen von H-Ni_NO3 gleichen, zeigen diese Verbindungen prinzipiell die Struktur von $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Veränderungen ergeben sich hauptsächlich bei den (001) bzw. (003) und (006)-Reflexen der Verbindungen, also die Richtung der Stapelung. So beginnt sich der (001)-Reflex von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (18.8 °) schon bei H- $\text{Ni}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}$ zu teilen (17.0 und 19.4 °). Es kommt also zu Veränderungen in den Schichtabständen, da sich die (001)-Richtung entlang dieser Achse erstreckt. Wird Eisen in die Probe eingebaut, muss das enthaltene Eisen durch die Anionen in den Zwischenschichten kompensiert werden und es folgt demzufolge eine Expansion der Zwischenschicht. Durch den sehr geringen Anteil an Eisen wird diese Expansion womöglich durch die Kompression der angrenzenden Schicht ausgeglichen, was zudem die Verschiebung des Reflexes in die entgegengesetzte Richtung begründet. Bei H- $\text{Ni}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}$ erfolgt eine klare Separation der Reflexe, die sich weiter fortführt, und vergleichend mit H- $\text{Ni}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}$ in die (003)- und (006)-Reflexe übergeht. Die Intensität des (003)-Reflexes nimmt dabei mit steigendem Eisenanteil zu

und die Position verschiebt sich von 15.2° in $\text{H-Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ zu 11.6° in $\text{H-Ni}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}$. Die Verringerung des Winkels beschreibt in der Regel eine Vergrößerung der Atomabstände, die Schichtebene der LDH-Struktur weitet sich also weiter auf, da mehr Anionen in der Zwischenebene zur Ladungskompensation eingelagert werden müssen.

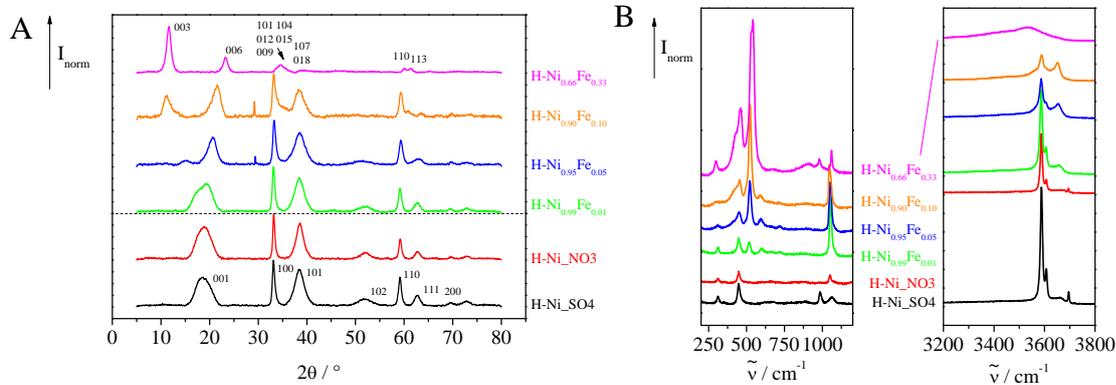


Abbildung 27 A. Röntgendiffraktogramme von $\text{H-Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$, B: Raman-Spektren von $\text{H-Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$.

In Abbildung 27 B sind weiter die Raman-Spektren der verschiedenen H-NiFe -Proben zu sehen. Die reinen Nickelhydroxide, die mit den verschiedenen anionen-haltigen Lösungen hergestellt wurden, unterscheiden sich nicht voneinander. Nur die Gruppenschwingungen der Nitrate, Sulfate und Carbonate über 1000 cm^{-1} sind entsprechend des verwendeten Anions in der Lösung verschieden. [59] Natriumcarbonat wurde bei der Synthese zur Stabilisierung des pH-Wertes zugesetzt. So ist die Sulfat-Gruppenschwingung nur in H-Ni_SO4 bei 985 cm^{-1} zu finden. Die Schwingungsbande bei 1050 cm^{-1} ist demzufolge eine Carbonatgruppen-Schwingung, die möglicherweise mit einer Nitratgruppenschwingung gemeinsam erscheint. Die Position der Ni-OH-Streckschwingung ist in beiden H-Ni -Proben gleich (447 cm^{-1} , siehe H-Ni). Mit steigendem Eisenanteil verschiebt sich diese Schwingung zu höheren Wellenzahlen, hin zu 462 cm^{-1} in $\text{H-Ni}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}$. Diese Verschiebung wird durch die stärker werdende Unordnung durch das enthaltene Eisen verursacht. [60] Gleichzeitig erhebt sich mit steigendem Eisenanteil auch noch eine zweite Schwingungsbande, die in $\text{H-Ni}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}$ bei 517 cm^{-1} zu finden ist und sich mit ebenfalls steigendem Anteil an Eisen in $\text{H-Ni}_{0.66}\text{Fe}_{0.33}$ zu 541 cm^{-1} verschiebt. Eine genaue Zuordnung dieser Raman-Schwingungsbande konnte in der Literatur nicht gefunden werden, aber analog zu IR-Spektren ist es eine M-O- oder O-M-O-Schwingungen in Verbindung mit Fe. [61] Im Bereich der OH-Schwingungen über 3000 cm^{-1} lassen sich ebenso wie in H-Ni zuvor die intensive Bande der A_{1g} -Streckschwingung, der Defektbande bei geringfügig höheren Wellenzahlen und eine sehr schwache, aber breite Bande, die der ungeordneten α -Struktur zuzuordnen ist, finden. Mit steigendem Eisenanteil nehmen die

Intensität der A_{1g} -Streckschwingung ab und die der ungeordneten OH-Streckschwingung zu. In $H-Ni_{0.66}Fe_{0.33}$ ist nur noch eine sehr breite Bande bei nun etwas geringeren Wellenzahlen zu finden. Da sich die Schichtabstände weiten, ist dieser Trend zu erwarten gewesen. Wie auch aus den XRD-Messungen vermutet, bestehen die H-NiFe-Proben aus einer Mischstruktur der beiden Materialien.

Ebenso wie von den elektrochemisch abgeschiedenen NiFe-LDH werden zunächst CV-Messungen zur Überprüfung des Redox-Verhaltens aufgenommen. Die entsprechenden Ergebnisse der CV-Messungen sind in Abbildung 28 A dargestellt, die Werte der Maxima/Minima sind ebenfalls im Diagramm gekennzeichnet. Wie zuvor bei den CP-NiFe-Verbindungen verschiebt sich die Oxidation bzw. auch die entsprechende Reduktion zu NiFeOOH mit steigendem Eisenanteil zu höheren Potentialen und die Fläche unter der Kurve nimmt ab, da das Nickel-Gitter durch das enthaltene Eisen stabilisiert wird. In Abbildung 28 B ist ein Ausschnitt des Oxidationspeaks der LSV-Messung, die sich wieder an die CV-Messung anschließt, für H-NiFe mit geringen Eisenanteilen in der gereinigten und der nicht-gereinigten KOH-Lösung gezeigt. Die Position des Maximums in der gereinigten Lösung unterscheidet sich für H-Ni_NO3 und H-Ni_SO4 nur geringfügig, der Einfluss des bei der Fällung verwendeten Anions ist für die elektrochemischen Messungen demzufolge ebenfalls gering. Die Position des Maximums ist für H-Ni_{0.99}Fe_{0.01} zu höheren Potentialen verschoben, was dem hier beobachteten Trend folgt. Für die drei Proben ist weiter eine Erhöhung der Maxima zu positiveren Potentialen zu erkennen, wenn die Messung in Fe-haltiger Lösung wiederholt wird d.h. das Eisen der Lösung baut sich auch hier wieder in die Probe ein.

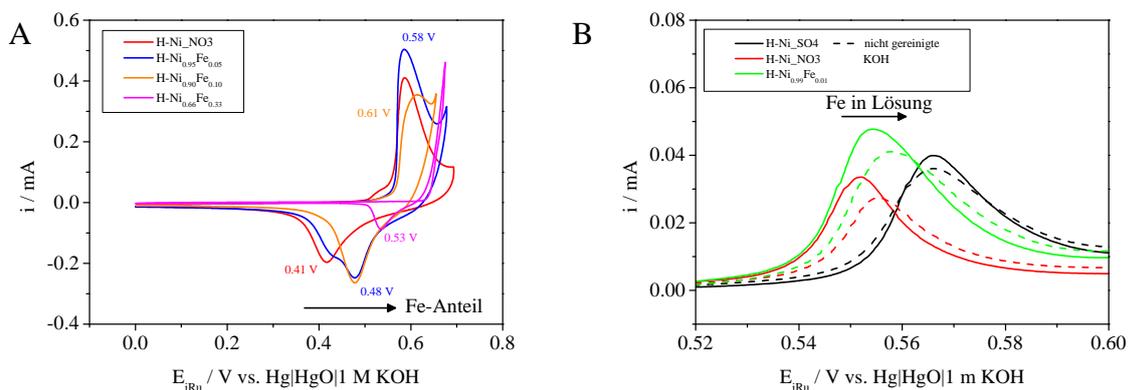


Abbildung 28 A: CV von $H-Ni_{1-x}Fe_x$ mit 50 mV s^{-1} in gereinigter, N_2 gespülter 0.1 M KOH , 0.00 bis 0.70 V , 5. Zyklus, B: detaillierte Darstellung des Oxidationspeaks in (nicht) gereinigter 0.1 M KOH des LSV mit 1 mV s^{-1} von $H-Ni_{1-x}Fe_x$ ($x \leq 1$).

Wird nun weiter die Aktivität für die OER der gefällten NiFe-LDHs untersucht, hier nur durch einfache LSV-Experimente, zeigen sich nun ähnliche Ergebnisse wie bei CP-NiFe. In

Abbildung 29 A sind die dazu aufgenommenen LSV-Messungen abgebildet. Ab 0.55 V ist wieder die Oxidation zu NiFeOOH durch die Ausbildung eines Peaks zu sehen, an die sich die OER anschließt. Durch die starke Sauerstoffentwicklung und dementsprechender Blasenbildung in den Proben mit hohem Eisenanteil knicken die Kurven im oberen Strombereich zum Teil ab. Außerdem ist durch den starken Anstieg des Stromes im OER-Bereich der Einfluss des unkompenzierten Lösungswiderstandes sehr hoch. Für eine genauere Betrachtung und dem Vergleich zu den zuvor diskutierten CP-NiFe-Proben soll daher hier auf die Tafel-Anstiege der NiFe-LDH-Proben eingegangen werden. Die Tafel-Anstiege sind in Abbildung 29 B für alle Proben, jeweils in gereinigter (Fe-freier) und nicht gereinigter (Fe-haltiger) Lösung dargestellt. Die beiden Proben ohne zugesetzten Eisenanteil (H.Ni_SO4 und H-Ni_NO3) zeigen wieder beide eine starke Verbesserung der Aktivität in der Fe-haltigen Lösung durch die Abnahme des Tafel-Anstieges um mindestens die Hälfte. Wieder sind die Eisen-Verunreinigungen der Messlösung für die Aktivitätssteigerung verantwortlich, wie mehrfach bewiesen. Ebenso nimmt der Tafel-Anstieg mit zunehmendem Eisenanteil ab. Bei den Proben mit einem Eisenanteil von 1, 5 bzw. 10 mol% ist wieder ein geringfügig niedrigerer Tafel-Anstieg in den Fe-freien Lösungen beobachtet, der auch mit steigendem Anteil an Eisen weiter abnimmt. Dies wurde auch schon bei den CP-NiFe-LDH-Proben beobachtet, der Einfluss scheint ebenso mit steigendem Eisenanteil zunächst zuzunehmen. Bei H-Ni_{0.66}Fe_{0.33} ist dieser Effekt jedoch nicht so stark ausgeprägt, obwohl bei CP-Ni_{0.90}Fe_{0.10} (ungefähr 30 wt.% Fe, entspricht 29 mol% Fe) diese Effekt ebenfalls beobachtet wurde. Für beide Lösungen ist der Tafel-Anstieg ähnlich, aber nochmal deutlich geringer als für die restlichen Proben. Schon bei den Ergebnissen zu CP-NiFe wurde vermutet, dass entweder der Eisenanteil durch das zusätzliche Eisen der Lösung an der Oberfläche größer ist, was die Aktivität für die OER vermindert, da die weniger aktiven Fe-Fe-Bindungen gebildet werden könnten. Zum anderen kann es während der OER zu einer Konkurrenz zwischen Sauerstoffentwicklung und möglicherweise gleichzeitigem Einbau von Eisen oder einer Umstrukturierung kommen. Da die Aktivität insgesamt an dieser Probe sehr hoch ist, ist der Einfluss dieses Effektes vermutlich geringer und somit nicht so gut nachzuweisen. Zur genaue Klärung, was genau an der Oberfläche vorgeht, sind weitere *in situ* Messungen erforderlich, die hier im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden konnten.

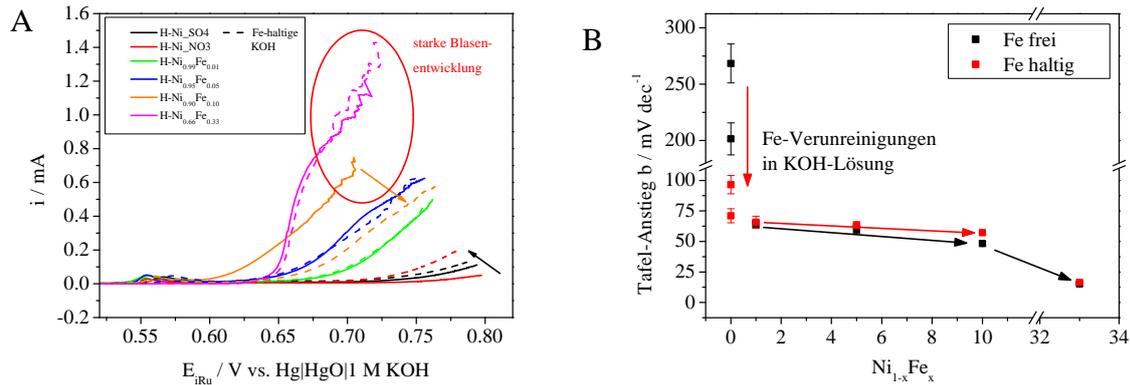


Abbildung 29 A: LSV von $\text{H-Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ mit 1 mV s^{-1} in (nicht) gereinigter, N_2 gespülter 0.1 M KOH , 0.00 bis 0.80 V , B: Tafel-Anstiege von $\text{H-Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ in (nicht) gereinigter 0.1 M KOH , Pfeile zur Veranschaulichung.

Durch die Untersuchung der gefällten NiFe-LDH-Proben mit geringen Eisenanteilen konnte zusammenfassend der Einfluss von geringen Eisen-Konzentrationen auf die Struktur untersucht werden. Mit dem Eintrag von Eisen ändern sich grundsätzlich die Schichtabstände zwischen den Schichten, die Ni(OH)_2 -Struktur bleibt aber zum Großteil noch erhalten. Das erklärt, warum die alle Charakterisierungsmethoden (CV, Raman, usw.) wenig sensitiv auf die geringfügigen Verunreinigungen und somit Strukturänderungen reagieren. Die Aktivitätsminderung der NiFe-LDH in Fe-haltiger Lösung wurde ebenfalls bei CP-NiFe-Proben beobachtet, wobei der Effekt hier weniger ausgeprägt ist, da die Eisenanteile insgesamt geringer sind.

Elektrochemische und spektroskopische Verfolgung der Einlagerung von Eisen

***In situ*-Raman gekoppelte SECM-Untersuchung an CP-Ni**

Die Eisenverunreinigungen, die sich in der KOH-Lösung befinden, beeinflussen die Aktivität der Dünnschichten erheblich, wie schon mehrmals im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen wurde. Zur Überprüfung inwieweit sich der Einbau von Eisen fortsetzt, ob eventuell eine Grenze erreicht wird und wieviel Eisen insgesamt eingebaut werden kann, wurden Experimente über mehrere Tage an einem CP-Ni-Dünnschicht gemacht. Die Messungen erfolgten auch hier über eine *in situ*-Raman gekoppelte SECM-Messung im SG/TC-Modus in der nicht-gereinigten KOH-Lösung, die oben schon zur Untersuchung der Sauerstoffentwicklung verwendet wurde. Nun wurde jedoch zum einen eine Reihe von Messpunkten auf dem Dünnschicht und zum anderen noch an mehreren Tagen vom System aufgenommen. Wieder werden die Ströme an der WEI bzw. UME und die entsprechenden Raman-Spektren in Abhängigkeit des angelegten Potentials aufgezeichnet. In Abbildung 30 A ist zunächst ein mit dem Lichtmikroskop aufgenommener Ausschnitt des untersuchten Dünnschichts dargestellt. Es handelt sich um einen abgeschiedenen CP-Ni-Dünnschicht. Die gezeichneten Linien repräsentieren dabei die an dem jeweiligen Tag angefahrenen Positionen, an denen die Messungen (Ströme und Raman) gemacht wurden. Eine Linie besteht dabei aus einer Anzahl von 11 Messpunkten im Abstand von 50 μm , also insgesamt 500 μm , die jeweils hintereinander bei einem angelegten Potential von der Messapparatur abgefahren werden. Da es Schwierigkeiten bei der genauen Positionierung der Messpunkte durch die verwendete Kamera gab, ergeben sich die leichten Schwankungen der Linien. Der Fokus liegt aber auf der Untersuchung der beiden unterschiedlichen Bereiche, die bei der Abscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ entstehen. In allen Messlinien sind beide Bereiche in den Messungen enthalten. Hier kommt der Einsatz der gekoppelten Methode besonders gut zur Geltung, da zum einen ortsabhängig die Struktur mit der Aufnahme eines Raman-Spektrums genauestens charakterisiert werden kann, und zum anderen die Aktivität an genau dieser Stelle mittels der UME ermittelt werden kann. Dazu wurden an jedem Messpunkt entlang der Linien wie zuvor nacheinander die Ströme der UME während der Einstellung des stationären Zustandes aufgenommen und im Anschluss ein Raman-Spektrum aufgenommen, erst danach wurde der nächste Messpunkt von der Messapparatur angefahren. Die gewählten Potentiale sind im Bereich von 0.40 bis 0.70 V in 50 mV-Schritten. Vor dem Beginn der Messabfolge wird das Potential zunächst 10 min konstant gehalten. Zur Grundlinienkorrektur der Ströme wird der

Wert jedes Messpunkten bei 0.40 V herangezogen. Diese *in situ*-Raman gekoppelte SECM-Messung erfolgte zuerst an drei aufeinanderfolgenden Tagen, dann an Tag acht, gefolgt von drei aufeinander folgenden Tagen (15-17) und dann wieder an Tag 22. Mit den beiden aus drei Tagen zusammenhängenden Messtagen sollte der Einfluss bei nicht ausgetauschter Messlösung untersucht werden, d. h. die Lösung wurde an diesen Tagen nicht gewechselt. Vor allen anderen Messungen wurde die Lösung jeweils gewechselt. Die Lagerung des Dünnsfilms über die Tage, an denen nicht gemessen wurde, erfolgte in der letzten Messlösung. Dadurch sollte einen möglichst hohen Eiseneinbau gewährleistet und den Film vor mechanischer Zerstörung während des Trocknungsprozesses geschützt werden.

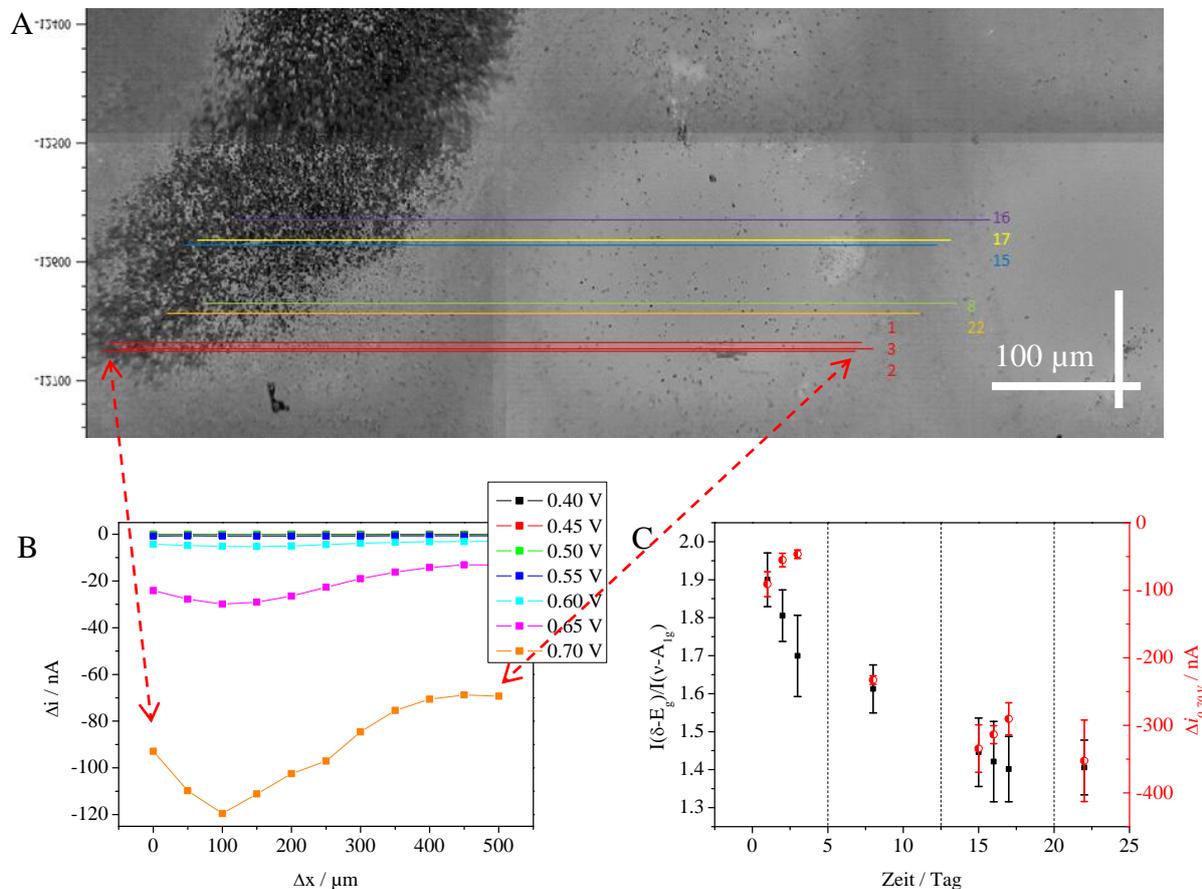


Abbildung 30 A: Lichtmikroskopische Aufnahme des Messbereichs, entlang der Linien wurde an dem jeweiligen Tag gemessen, jede Linie besteht auf 11 Messpunkten im Abstand von 50 μm, B: Ströme an der UME an Messtag 1 in Abhängigkeit des angelegten Potentials, Messpunkte sind zur Veranschaulichung linear verbunden, C: Intensitätsverhältnis der Raman-Spektren und Ströme an der UME bei 0.70 V über alle Messtage, die senkrechten Linien symbolisieren schematisch den Wechsel der Messlösung, der erst vor Beginn der nächsten Messung erfolgte.

In Abbildung 30 B sind die gemessenen Ströme der UME über die 11 Messpunkte an Tag 1 dargestellt. Unterhalb von 0.55 V sind die Ströme an allen Punkten sehr gering. Ab 0.60 V ist ein Ansteigen der reduktiven Ströme mit steigendem Potential zu sehen, was wieder durch die Sauerstoffentwicklung verursacht wird. Anhand der Ströme bei 0.70 V ist sehr gut zu sehen,

dass die Ströme abhängig vom den unter der UME liegenden Materialien sind. Der dunkel erscheinende Bereich, bei dem zusätzlich das schwarze Nickeloxid unter dem Ni(OH)_2 -Dünnschicht nachgewiesen wurde und zuvor schon betrachtet wurde, hat einen negativeren Strom. Er ist somit aktiver für die OER als der einheitliche Bereich, der nur aus Ni(OH)_2 besteht. Dieser Unterschied ist vermutlich nur der größeren Oberfläche dieses Bereiches zuzuschreiben, welcher sich durch die flockenähnliche Morphologie dieses Bereiches (vgl. Abbildung 13) ergibt, da keine Unterschiede in den aufgenommenen Raman-Spektren (s.u.) zu finden sind. Möglich ist aber auch eine bessere Leitfähigkeit, die durch das Nickeloxid als kompaktes Oxidmaterial hervorgerufen werden könnte.

In Abbildung 30 C sind dann die Mittelwerte der Ströme an der UME bei 0.70 V der verschiedenen Messtage zusammengefasst und mit dem Mittelwert des Intensitätsverhältnisses des Dünnschicht, welches sehr sensitiv auf den Einbau von Eisen reagiert, bei 0.70 V über den gesamten Messzeitraum aufgezeichnet. Die Ströme zeigen über den gesamten Zeitraum eine Aktivitätssteigerung von ungefähr -100 nA auf ca. -350 nA. Bei den Messungen an den drei aufeinanderfolgenden Tagen ist jeweils eine Deaktivierung zu beobachten. Da die Lösung über diese Messtage nicht gewechselt wurde und somit in Kontakt mit Luft trotz Abdeckung kommen konnte, sinkt der pH-Wert der Lösung (z.B. von pH 13 (Tag 15) auf 11.5 (Tag 17)) und die pH-Wert-abhängige Sauerstoffentwicklung tritt bei dann niedrigerem pH-Wert verzögert auf. Mit der Aktivitätssteigerung geht eine Verringerung des Intensitätsverhältnisses der beiden charakteristischen Banden im Raman-Spektrum einher. Von anfänglich 1.9 sinkt es auf 1.4 und erreicht einen nahezu konstanten Wert, sodass die Messreihe danach nicht weitergeführt wurde. Das Verhältnis von 1.9 ist dem der CP-Ni-Probe (1.9, siehe vorne) gleich. Aber auch hier ist wieder zu bedenken, dass der Film einen kleinen Teil Eisen in Form von Verunreinigungen von vornherein enthalten könnte. Das Verhältnis von 1.4, das sich über die gemessenen Tage einstellt, ist deutlich geringer, somit kann von einem Einbau von Eisen in das Ni(OH)_2 -Gitter ausgegangen werden. Berücksichtigt werden muss außerdem, dass möglicherweise der Ni(OH)_2 -Film altert. Dabei wandelt sich das ungeordnete α - Ni(OH)_2 in die korrekt gestapelte β - Ni(OH)_2 um. Dieser Alterungseffekt sollte durch den Einbau von Eisen gehindert sein, da nur die α -Modifikation zugänglich für den Einbau von Eisen ist, weil die Ladung über die in der Zwischenschicht enthaltene Anionen ausgeglichen werden kann. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Filmes in die β -Modifikation umgewandelt wird. Da die β -Modifikation ein höheres Intensitätsverhältnis (siehe H-Ni) hat, und hier aber eine Verringerung des Verhältnisses beobachtet wird, ist dies jedoch nicht wahrscheinlich.

Ebenso wie das Intensitätsverhältnis erreicht die Aktivität im gleichen Zuge einen konstanten Wert. Wird kein Eisen weiter eingebaut, steigt auch die Aktivität nicht weiter an, das Eisen ist demnach die treibende Kraft für die Aktivitätssteigerung.

Durch die Messung von mehreren Messpunkten sind jetzt auch genauere Aussagen zu den Bandenpositionen der beiden dominanten Banden in Abhängigkeit des angelegten Potentials zu treffen. In Abbildung 31 A ist eine Aufschlüsselung der Positionen und des Intensitätsverhältnisses der beiden Banden über die gemessenen Punkte am ersten Messtag dargestellt. Wie in Abbildung 30 A zu sehen, sind die Messpunkte links ($\Delta x = 0-100 \mu\text{m}$) über dem Teil des Dünnschlimes, wo das Nickeloxid unter dem Hydroxid liegt. Weder die Positionen noch das Intensitätsverhältnis zeigt eine klare Abgrenzung durch eine Veränderung der Parameter der beiden Bereiche. So ist weiter anzunehmen, dass das Nickeloxid von einer Schicht Nickelhydroxid umgeben ist, aus der der Hauptteil des Signals aufgenommen ist. Wie im nächsten Kapitel noch zu sehen ist, wird auch Nickeloxid zu NiOOH bei oxidativen Potentialen überführt. Beide Stoffe (Hydroxid und Oxid) überlagern sich in ihren Schwingungen und das aufgenommene, gemischte Signal ist kaum beeinflusst.

Abbildung 31 B zeigt die gemittelten Positionen der beiden Banden der ersten drei Messtage. Die Beugungsschwingung, wie oben schon gesehen in der Regel um 475 cm^{-1} , zeigt hier die deutliche Blauverschiebung der Bande mit zunehmenden Potential an allen Messtagen. Der Anstieg dieser Verschiebung nimmt über die 3 Tage zu, genauso wie sich die Position generell zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Wie in den Messungen zu den verschiedenen Eisenanteilen schon gesehen, nimmt die OER in ihrer Geschwindigkeit mit steigendem Eisenanteil zu. Wird demnach Eisen mit der Lagerung in der nicht-gereinigten KOH-Lösung eingebaut, steigt ebenso die Kinetik in dem vorliegenden Dünnschlilm und ein stärkerer Anstieg der Schwingung ist zu beobachten. Die Bandenposition der Streckschwingung, in der Regel um 556 cm^{-1} , zeigt keine klare Abhängigkeit, obwohl mit zunehmenden Eisenanteil eher eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahl (s.o.) beobachtet wurde. So sind über die drei Messtage positive, negative und gleichbleibende Anstiege in Abhängigkeit des angelegten Potentials beobachtet wurden. Die Bandenpositionen an Tag 22 bei 0.70 V betragen 479.9 ± 0.74 und $558.8 \pm 1.32 \text{ cm}^{-1}$. So ist die Streckschwingung weiterhin von dem eingebauten Eisen wenig abhängig, die Beugungsschwingung jedoch zeigt eine höhere Anregungsenergie mit dem zunehmenden Eisenanteil. Bei der Untersuchung der abgeschiedenen NiFe-Dünnschlilme war ebenfalls eine Steigerung der Schwingungsenergie der Beugungsschwingung bis zu CP-Ni_{0.975}Fe_{0.025} auf 479 cm^{-1} zu beobachten, die aber mit höherem Eisenanteil abfällt. Generell

liegen den Bandenpositionen etliche geringe Schwankungen im Bereich von bis zu 2 cm^{-1} zugrunde, die nicht genau geklärt werden können. Möglicherweise werden auch durch die Kalibrierung auf die Silizium-Schwingung, die zu Beginn der Messung gemacht wird, die ermittelten Positionen stark beeinflusst, was die Interpretation erschwert wird. Auch durch die Anpassung der Schwingungsbanden können zusätzliche Abweichungen hinzukommen.

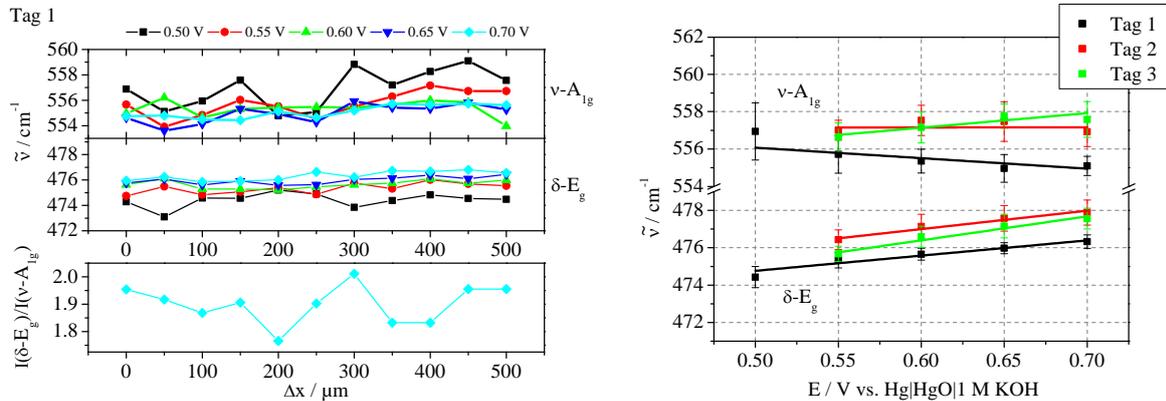


Abbildung 31 A: Ermittelte Positionen und Intensitätsverhältnis über die gemessenen Punkte an Messtag 1, lineare Verbindung zwischen Punkten nur zur besseren Sichtbarkeit eingefügt, B: Gemittelte Positionen der Schwingungsbanden von CP-Ni an den ersten drei Messtagen, lineare Anpassung zur Verdeutlichung.

Aus der Position der Schwingungen und dem Intensitätsverhältnis lässt sich alles in allem schließen, dass der CP-Ni-Dünnsfilm nach der Langzeitmessung einen Eisenanteil hat, der zwischen $\text{CP-NiFe}_{0.975\text{Fe}_{0.025}}$ und $\text{CP-Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ liegt, was einen ungefähren Eisenanteil von 15 bis 20 wt% entspricht. Damit ist das theoretische Limit von Ni:Fe 2:1 noch nicht erreicht, aber da keine weiteren Änderungen sowohl in der Aktivität als auch im Intensitätsverhältnis beobachtet werden, ist eine Grenze an einbaubarem Eisen für diesen Dünnsfilm zunächst erreicht. Möglicherweise sind einige Stellen des Filmes nicht zugänglich für den Einbau von Eisen bzw. diffundiert das Eisen nicht vollständig durch den Dünnsfilm durch, sodass keine tiefliegenden Schichten von Eisen beeinflusst werden. Da die Eindringtiefe des Lasers sehr hoch ist, setzt sich das Messsignal immer auf der gesamten Filmdicke zusammen und es entsteht ein gemischtes Signal aus allen Schichten, die aber von unterschiedlicher Zusammensetzung sein können.

Durch die gleichzeitige, orts aufgelöste Aufnahme von Raman-Spektrum und OER-Aktivität über mehrere Messtage kann der Einbau von Eisen aus einer nur mit geringen Verunreinigungen versehener 0.1 M KOH-Lösung beobachtet werden. Alleine durch die Lagerung in der eisenhaltigen Lösung wird es in die vorhandene $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Struktur eingebaut. Die damit einhergehenden Veränderungen der Struktur können in den Raman-Spektren durch eine Veränderung der beiden Parameter, Position und Intensitätsverhältnis, zum Teil verfolgt

werden. Das Intensitätsverhältnis, welches für den enthaltenen Eisenanteil sehr sensitiv ist, sinkt mit zunehmendem Anteil an Eisen und kann dabei sogar zur Quantifizierung der Menge an eingebrachtem Eisen herangezogen werden. Eine gute Kalibrierung mit verschiedenen Eisenanteilen sollte dabei zu Grunde liegen. Die bei der Abscheidung entstehenden Bereiche, bei denen Nickeloxid unter dem Nickelhydroxid liegt, zeigen eine höhere Aktivität für die OER, strukturell wurden aber keine Unterschiede zu dem restlichen Dünnsfilm gefunden. Das lässt den Schluss zu, dass eine gesteigerte Leitfähigkeit oder eine erhöhte Oberfläche in diesen Bereichen für die Aktivitätssteigerung sorgt.

CV-Untersuchungen zur Art der Eisenverunreinigung

Im letzten Kapitel dieses Abschnittes soll behandelt werden, welche Art von Eisenverunreinigungen in der verwendeten 0.1 M KOH-Lösung die Struktur des Nickelhydroxids beeinflussen und die Aktivität dadurch steigern. Im Folgenden soll durch Zugabe einer definierten Eisenmenge die Aktivitätssteigerung weiter untersucht werden. Die Experimente wurden zunächst an H-Ni-Proben durchgeführt, da sie in der Regel eine reproduzierbare und einheitliche Stromantwort während der elektrochemischen Experimente geben und sollen dann mit den Ergebnissen von CP-Ni verglichen werden. Zur Charakterisierung wurden CVs mit einer geringen Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} jeweils an der Probe aufgenommen. Zur Auswertung der Aktivitätssteigerung wurde der Strom der WE iR_u -korrigiert und auf den Wert bei 0.69 V des zweiten Zyklus normiert. Da sich im ersten Zyklus der Oxidationspeak immer bei einem viel höheren Potential erhebt und damit die OER überlagert, wird der Strom des ersten Zyklus nicht betrachtet. Die Zugabe von Eisen erfolgte in Form einer FeCl_2 bzw. FeCl_3 -Lösung ($2 \mu\text{L}$, 0.01 mol L^{-1}) zu unterschiedlichen Zeitpunkten in eine vorher gereinigte und somit Fe-freie KOH-Lösung. Die Konzentration an Fe-Ionen so wurde gewählt, dass sie der nicht gereinigten KOH-Lösung (2 ppm Fe) entspricht. Die dargestellten Werte beziehen sich immer auf eine Einzelmessung. In Abbildung 32 A ist die Zugabe der Fe^{3+} -haltigen Lösung zu verschiedenen Zeitpunkten bzw. ohne Zugabe dargestellt. Sobald die Fe^{3+} -haltige Lösung zugegeben wird, findet eine Aktivitätssteigerung der OER statt, die sich in jedem Zyklus weiter erhöht. Ein konstanter Wert wird in diesen Fällen nicht erreicht, selbst bei der Probe, die über zehn Zyklen hinweg untersucht wurde. Bei der Probe ohne Zugabe bleibt die Aktivität auf ihrem Niveau, sinkt sogar mit Anzahl der Zyklen weiter ab, die Aktivitätssteigerung wird somit definitiv von Eisen und seinem Einbau in das Ni(OH)_2 -Gitter verursacht. In den zugehörigen CV wurde unabhängig von jedweder Zugabe eine Verschiebung des Maximums des Oxidationspeaks von $3 \pm 1 \text{ mV}$ beobachtet, die in keinem Zusammenhang mit dem Einsatz von Eisen steht (Anhang Anhang 9-10), sondern generell in allen Proben beobachtet wird, auch bei den später folgenden CP-Ni-Proben.

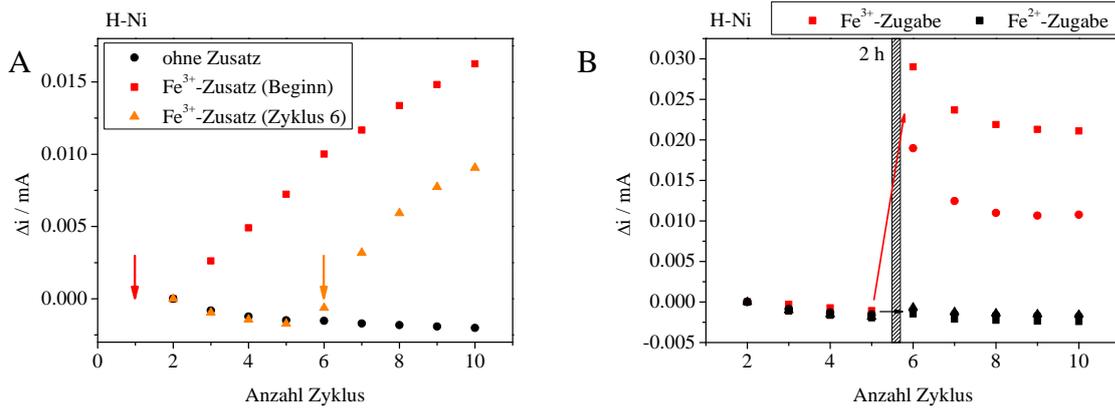


Abbildung 32 A: Ermittelte Ströme von H-Ni bei 0.7 V aus CV-Messungen (1 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.7 V) mit bzw. ohne Zugabe einer Fe^{3+} -haltigen Lösung nach dem fünften bzw. vor dem ersten Zyklus, B: ermittelte Ströme von H-Ni bei 0.7 V aus CV-Messungen (1 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.7 V) mit Zugabe einer Fe^{3+} - bzw. Fe^{2+} -haltigen Lösung nach dem fünften Zyklus und anschließender Wartezeit von 2 h.

In Abbildung 32 B ist dann zunächst die Fe^{3+} -Zugabe nach dem 5. Zyklus mit anschließender Wartezeit von zwei Stunden, in der an der Probe kein Potential angelegt wird. Die Zeitspanne wurde gewählt, da die Messung von fünf Zyklen ungefähr diese Zeit dauert. Nach dieser Wartezeit ist zunächst ein Ansteigen der Aktivität zu beobachten, die sich mit jedem Zyklus erst verringert, dann aber in einen konstanten Wert übergeht. Mit jeder Probe wird ein anderer Wert erreicht, wie anhand der zweiten Messung in der Abbildung deutlich wird. Die Gründe dafür sind vielfältig. Zwar geben die H-Ni-Proben in CV und LSV-Messungen sehr einheitliche Signale, die tatsächliche Verteilung auf der Elektrode kann sich dennoch unterscheiden. Hinzu kommt, dass durch die unterschiedliche Verteilung unterschiedliche aktive Stellen mehr oder weniger zur Verfügung stehen. Wird dann Eisen in Form der Lösung zugegeben, kommt die Diffusion der Ionen zur Elektrode hinzu. Auch fällt schwer lösliche $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus, welches möglicherweise nicht für den Einbau zur Verfügung steht. Das Eisen wird dann je nach Verfügbarkeit an verschiedenen Stellen in die Probe eingebaut, was weiter zu keiner Einheitlichkeit und Reproduzierbarkeit führt. Nichtsdestotrotz wird ein konstanter Wert bei diesen Messungen erreicht, was darauf schließen lässt, dass alles verfügbare Eisen der Lösung vollständig eingelagert ist oder kein Fe von der Probe weiter aufgenommen werden kann. Weiter sind die Ströme für die OER-Aktivität bei einer Zugabe einer Fe^{2+} -Lösung mit gleicher Konzentration und nach der gleichen Wartezeit von 2 h zu sehen. Hier findet keine Aktivitätssteigerung statt, was an den gleichbleibenden Strömen auch nach der Zugabe der Lösung zu beobachten ist. Wird Eisen also in der Oxidationsstufe +2 zugegeben, findet keine Einlagerung statt, trotz dass Fe^{2+} -Ionen in der Regel an Luft nicht stabil sind und zu Fe^{3+} oxidieren. Die Messung erfolgte hier zwar in einer N_2 -gespülten Lösung, dennoch erfolgt die elektrochemische Messung nicht in rigoros O_2 -freier Atmosphäre, eine Oxidation der Fe^{2+} -

Lösung ist somit definitiv wahrscheinlich. In der NiFe-LDH-Struktur, die sich bei der Einlagerung zum Teil ausbilden sollte, sind die Eisen-Ionen in Oxidationsstufe +3 vorhanden, was sich auch aus diesen Ergebnissen hier ergibt. Fe^{2+} -Ionen haben in oktaedrischer Koordination einen geringfügig höheren Ionenradius (low-spin 0.75 Å, high-spin 0.92 Å) als Fe^{3+} -Ionen (low-spin 0.69 Å, high-spin 0.785 Å). Da das Eisen in die Nickelstruktur eingelagert werden muss, und Nickelverbindungen noch geringere Ionenradien haben, ist das Fe^{2+} -Ion möglicherweise auch zu groß, um in die Struktur eingebaut zu werden. [27] Eine weitere Möglichkeit, warum die Aktivität durch die Fe^{2+} -Lösung nicht gesteigert wird, ist, dass die Ionen nicht zum Nickelhydroxid gelangen. Es bildet sich ebenfalls schwer lösliches $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aus, welches dann als schwer lösliches Salz nicht zur Elektrode diffundieren kann. Da die beiden Löslichkeitsprodukte unterschiedliche Potenzen in ihren Einheiten haben, ist ein direkter Vergleich der beiden schwer löslichen Verbindungen und eine Abschätzung, welches der beiden schwer löslicher ist, schwierig.

Eine Aufnahme von Raman-Spektren, z.B. vor und nach der Messung, um den Einbau auch hier spektroskopisch zu verfolgen, hat keine Ergebnisse gebracht. Wie auch schon in der zuvor dargestellten Messung über mehrere Tage und auch bei den Messungen in Fe-freier und Fe-haltiger Lösung sind bei geringen Anteilen von Eisen die Intensitätsverhältnisse, die sich zwar als sensitiv auf des enthaltenen Eisen ergeben haben, gleich und es konnte keine Veränderung in den Spektren festgestellt werden.

Zur Überprüfung, ob die gemessenen Ströme bei diesem Potential auch wirklich einer Sauerstoffentwicklung entsprechen, wurde das Experiment im SG/TC-Modus, der zuvor schon angewandt wurde, um entstehenden Sauerstoff zu detektieren, wiederholt. In Abbildung 33 A sind die entsprechenden Ströme an der UME dargestellt. Vor der Zugabe ist die Probe sehr inaktiv für die OER, nachgewiesen durch die geringen reduktiven Ströme an der UME. Nach der Eisenzugabe und anschließender Wartezeit ergibt sich das gleiche Bild, wie schon in den einfachen CV-Messungen. Die Aktivität steigt und stellt sich auf einen konstanten Wert innerhalb der fünf Zyklen ein. Möglicherweise sind in der Stromantwort der UME auch Teilströme, die durch die Reduktion der nun in der Lösung vorhandenen Eisen-Ionen verursacht werden, mit vorhanden. Das Standardredoxpotential von Fe^{3+}/Fe und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ liegt in basischer Lösung bei $E_0 = -0.81 \text{ V}$ und -0.69 V vs. SHE. Die Reduktion sollte also demzufolge bei einem angelegten Potential an der UME von -0.6 V vs. RE nicht zum Strom beitragen. [27] Alle weiteren, analog verlaufenden Experimente wurden demzufolge nur unter normalen CV-Bedingungen für den Vergleich gemacht, da der apparative Aufwand geringer ist.

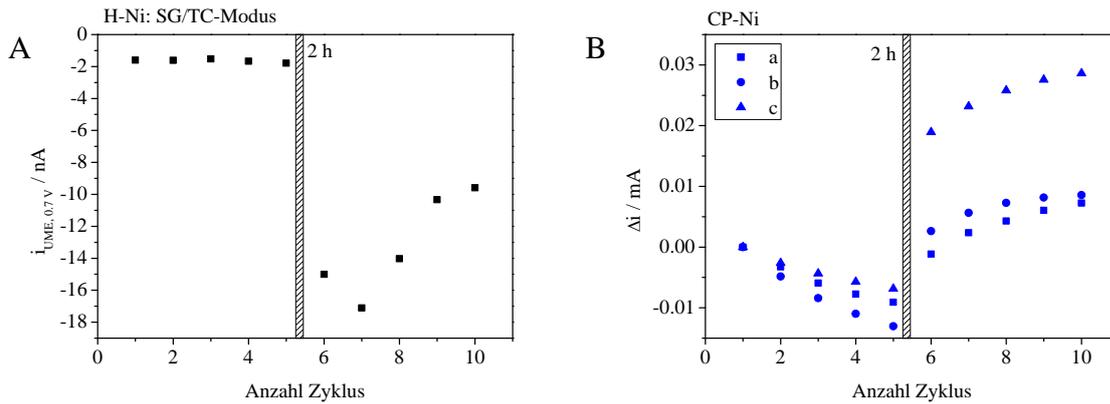


Abbildung 33 A: ermittelte Ströme an der UME (Sauerstoffreduktion, SG/TC-Modus) von H-Ni bei 0.7 V aus CV-Messungen (1 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.7 V) mit Zugabe einer Fe^{3+} -haltigen Lösung nach dem fünften Zyklus und anschließender Wartezeit von 2 h, B: ermittelte Ströme von CP-Ni bei 0.7 V aus CV-Messungen (1 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.7 V) mit Zugabe einer Fe^{3+} -haltigen Lösung nach dem fünften Zyklus und anschließender Wartezeit von 2 h.

In Abbildung 33 B ist zum Vergleich das Experiment mit CP-Ni dargestellt, da die spektroskopische Verfolgung des Eiseneinbaus ebenfalls an dieser Probe durchgeführt wurde. Hier ist während der ersten fünf Zyklen, in der die Probe in eisenfreier Lösung gemessen wird, wieder zunächst eine Deaktivierung in allen Proben zu beobachten. Mit Zugabe der Fe^{3+} -haltigen Lösung und der Einhaltung der Wartezeit von zwei Stunden ist auch hier eine Aktivitätssteigerung der OER durch Ansteigen der Ströme zu sehen. Im Gegensatz zu H-Ni ist aber zunächst eine weitere Steigerung der Aktivität, die nach den fünf Zyklen allmählich in einen konstanten Wert übergeht, zu beobachten. Da CP-Ni hauptsächlich aus der α -Modifikation von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ besteht, die durch teilweise eingelagertes Wasser und Anionen größere Schichtabstände aufweist, diffundiert möglicherweise während der Zyklen Eisen bzw. Eisen-Ionen in tiefere Lagen des Dünnsfilms und kann dort eingelagert werden. In H-Ni, welches hauptsächlich aus der β -Modifikation besteht, die sich durch die korrekte Stapelung der Schichten auszeichnet, ist dies nicht möglich, dort kann nur an der Oberfläche Eisen eingelagert werden, welche den gesamten Prozess begrenzt. Mit der Zugänglichkeit der tieferen Schichten in $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ist diese Grenze nicht vorhanden und Eisen kann in einer höheren Konzentration als in H-Ni eingelagert werden. Dennoch ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten der uneinheitlichen und wenig reproduzierbaren Einlagerungen in den Film, die durch die an sich schon wenig reproduzierbare Abscheidung ergänzt werden. In beiden Fällen wurden aber Aktivitätssteigerungen in diesem Experiment im Bereich zwischen 10 und $30 \mu\text{A}$ beobachtet, was das Experiment insgesamt vergleichbar macht.

Zusammenfassend wurde die Einlagerung bzw. der Einbau von Eisen mit Hilfe der Aktivitätssteigerung an CP-Ni und H-Ni durch einfache CV-Experimente verfolgt. Nach dem

spektroskopischen Nachweis im vorherigen Kapitel sind durch diese einfachen CV-Messungen noch weitere Details zur Einlagerung zum Vorschein gekommen. So führen nur Fe³⁺-geladenen Verunreinigungen zu einer Aktivitätssteigerung. Ein konstanter Wert für die Aktivitätssteigerung wird nicht in der α -Modifikation erreicht, da durch Diffusion in tiefere Schichten der Einbau nicht begrenzt ist.

Nickeloxid als Katalysator für die Sauerstoffentwicklung

Strukturelle Charakterisierung

Der Fokus der aktuellen Forschung liegt auf Ni(OH)_2 und NiFe-LDH und deren Aktivitäten für die OER. NiO_x hingegen wird in der Literatur für die Sauerstoffentwicklung wenig untersucht, ist aber als Superkondensator [25]; [26]; [62]–[64] oder für seine magnetischen Eigenschaften [23]; [24] bekannt. Da NiO eine dicht gepackte Struktur hat, wird eine höhere Stabilität im Vergleich zu der hydratisierten Struktur des Hydroxids erwartet und soll deswegen hier betrachtet werden. Der Einfluss einer generellen Strukturumwandlung, die nicht durch den Einbau bzw. die Einlagerung von Eisen hervorgerufen wird und aus Ni- und O-Atomen besteht, soll ein Gesamtblick auf das System Nickel für die Sauerstoffentwicklung geben.

Durch eine Temperaturbehandlung über 300 °C kann Nickelhydroxid in sein entsprechendes Oxid durch Abgabe von Wasser überführt werden [65]. Hier wurden verschiedene Temperaturen zur Synthese von NiO zwischen 300 und 1000 °C gewählt. Als Ausgangsstoff dient das zuvor schon charakterisierte H-Ni, welches zum großen Teil aus $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ mit einem kleinen Anteil an $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ besteht und eine kristalline Struktur hat, die einige Fehlstellen/Defekte enthält. Nach einer Hochtemperaturbehandlung werden in der Regel gut definierte Strukturen erhalten. Nickeloxid kristallisiert in einer kubischen Struktur, wobei Nickel in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Es sind aber auch nicht-stöchiometrische Verbindungen des Nickeloxides bekannt, die mit einer Veränderung der Oxidationsstufe einhergehen. [27]

In Abbildung 34 A ist eine TG- und DSC-Messung von H-Ni bis zu einer Temperatur von 1000 °C dargestellt. Ein erster Massenverlust ist ab 120 °C zu sehen. Er wird gefolgt von dem starken Massenverlust ab ungefähr 300 °C, der mit einer stark endothermen Änderung in der DSC-Messung einhergeht. Nach diesem Übergang folgen noch zwei weitere, nicht sehr intensive Übergänge bei 520 °C und 775 °C. Die dazugehörigen MS-Kurven ($m/z = 16$ und 18) sind in Abbildung 34 B dargestellt. An allen vier genannten Übergänge in den TG/DSC-Messungen sind positive Signale mit $m/z = 18$ (H_2O). Ihre Intensitäten stehen im Einklang mit den Intensitäten der DSC-Signale, ebenso wie positive Signale mit $m/z = 16$ (O). Die Maxima der MS-Signale kommen dabei leicht verzögert bei etwas höheren Temperaturen. Die Intensität des Signals mit $m/z = 16$ nimmt mit steigender Temperatur zusätzlich ab.

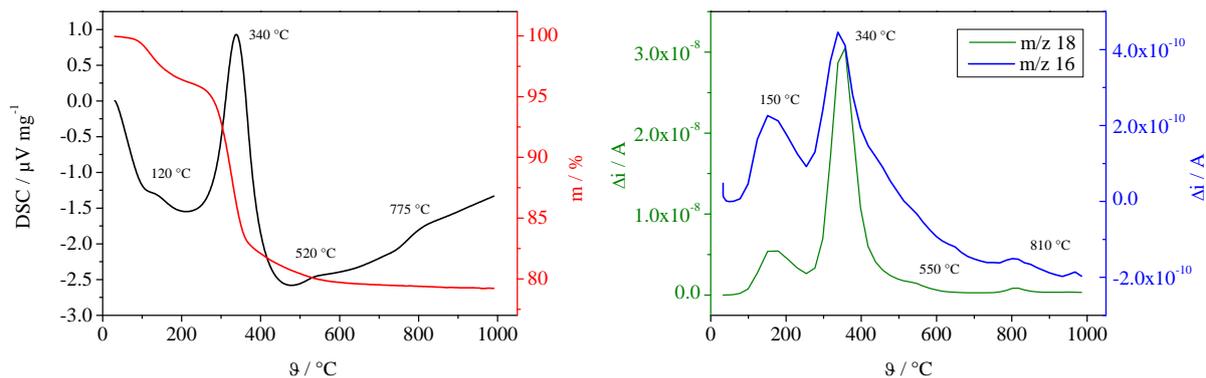


Abbildung 34 A: TG/DSC-Kurve von H-Ni von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Aufheizrate von 50 °C min⁻¹ in Ar/O₂(20 %), B: zugehörige MS-Kurven mit einer Akkumulationszeit von 5 s.

In Abbildung 35 A sind die Diffraktogramme der synthetisierten NiO-Proben, vergleichend mit dem Ni(OH)₂ (H-Ni), aufgezeichnet. Sie sind entsprechend ihrer Positionen kubisch ($a = b = c$) kristallisiertem NiO (JCPDS Nr. 47-1049) zuzuordnen. Eine Umwandlung zu NiO unter Abgabe von Wasser oberhalb von 300 °C ist somit nachgewiesen. Nur das Diffraktogramm von NiO-1000 zeigt zusätzliche Signale, die einer monoklinen Struktur zuzuordnen sind. [66] Die zugehörigen Rietveld-Verfeinerungen (Anhang 9-11) sind zusammen mit schematischen Modellen der beiden Elementarzellen hinterlegt (Anhang 9-12). Weiterhin sind die Parameter, die aus den Diffraktogrammen kalkuliert wurden in Tabelle 3 zusammengefasst. Zunächst einmal sinkt die Weite der Reflexe mit zunehmender Temperatur, bei der das jeweilige Nickeloxid synthetisiert wurde, was durch die wachsende Kristallitgröße zu begründen ist. Die Kristallitgröße wächst um das fast zehnfache von NiO-500 zu NiO-1000. Der Zellparameter sinkt und erreicht bei NiO-700 bzw. NiO-900 einen konstanten Wert. Diese Verminderung des Zellparameters mit wachsender Partikelgröße ist im Allgemeinen bekannt für Oxide. [67]–[72] Da für NiO-700 als auch NiO-900 der exakt gleiche Zellparameter ermittelt wurde, ist zunächst von der Bildung einer stabilen bulk-Zusammensetzung und -Struktur auszugehen. Im Gegensatz dazu zeigt NiO-1000 eine Verzerrung der kubischen Struktur (monoklin), welche für Hochtemperatur-NiO auch in der Literatur gefunden wird. [73] In Abbildung 35 D ist zusätzlich ein Reflex vergrößert dargestellt, an dem die Veränderung in NiO-1000 gut zu erkennen ist. XRD-Reflexe geben Auskünfte über die gesamte Struktur des Kristalls, es ist demzufolge davon auszugehen, dass die Veränderung zu einer monoklinen Struktur das gesamte Gitter der NiO-1000-Probe betrifft.

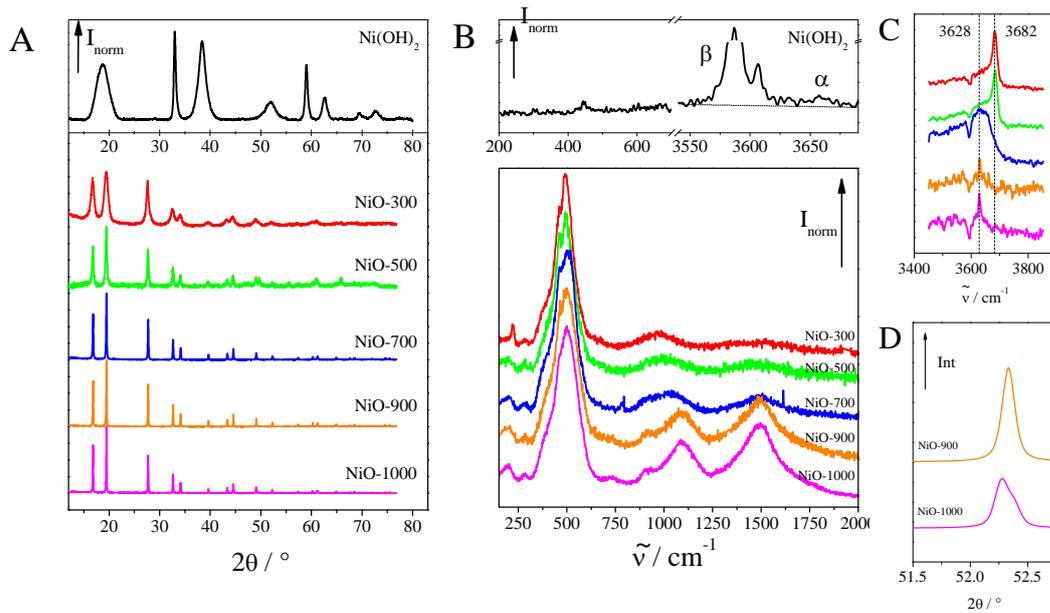


Abbildung 35 A; Röntgendiffraktogramme von Ni(OH)₂ (H-Ni) und der NiO-Proben, B: Raman-Spektren von Ni(OH)₂ (H-Ni) und den NiO-Proben C: Detail-Ansicht der Raman-Spektren der NiO-Proben, Legende wie in Abbildung A und B, D: Detail-Ansicht eines XRD-Reflexes (aus berechneten Daten der Rietveld-Näherung) von NiO-900 und NiO-1000.

Tabelle 3 Ermittelte XRD- und TEM-Parameter der NiO-Proben.

Probe	Raumgruppe	Zellparameter a / Å	Kristallitgröße	Partikelgröße
			(XRD) d / nm	(TEM) x / nm
NiO-300	Fm-3m	n.b. **	n.b.	7 ± 2
NiO-500	Fm-3m	4.1830(7)	11	19 ± 6
NiO-700	Fm-3m	4.1784(1)	44	45 ± 11
NiO-900	Fm-3m	4.1784(1)	95	95 ± 29
NiO-1000	C2/m	*	98	95 ± 38

*monoclinic primitive cell: a = 5.1101(5) Å, b = 2.9606(4) Å, c = 2.9556(4) Å, β = 125.230(1)°

**n.b. – nicht bestimmt

Zur weiteren Strukturaufklärung wurden Raman-Spektren der NiO-Proben aufgenommen, die in Abbildung 35 B abgebildet sind. Da NiO eine kubische NaCl-Struktur hat, sind durch die Symmetrie Raman-Schwingungen erster Ordnung verboten, aber Schwingungen höherer Ordnung oder aber Oberflächenschwingungen sind möglich. [74] In Abbildung 35 B sind die Spektren im Bereich von 100 bis 2000 cm⁻¹, wieder im Vergleich zu H-Ni, dem Ausgangsstoff für die Bildung von NiO, abgebildet. Zwischen 800 und 1700 cm⁻¹ erheben sich zwei Zwei-Magnonen-Banden (2M), die mit steigender Temperatur jeweils an Intensität zunehmen. Diese

Bande entsteht durch zwei sich entgegengesetzt ausbreitende Magnonen in größeren Partikeln. [24] Sie erscheint somit nur, wenn die Partikelgröße entsprechend groß ist. Demzufolge ist nur in den höher temperierten NiO-Proben, welche nach den Röntgendiffraktogrammen eine größere Partikelgröße besitzen, die Bande sichtbar. Im Bereich der Metalloxid-Schwingungen sind zwei Ni-O-Streckschwingungen (eine transversal und eine longitudinal optische Ein-Phononen-Schwingungen) zu finden. Die Position der intensiveren Bande der beiden Schwingungen verschiebt sich in NiO-300 von 492 cm^{-1} zu 501 cm^{-1} in NiO-1000 und ist mit einer Verbreiterung der Bande verbunden [24]; [75]. Die Blauverschiebung kann durch eine steigende Defektrate (z.B. Ni^{3+}) und einem demzufolge steigenden Oxidationszustand der Oberfläche hervorgerufen werden. Ist die Defektrate hoch, ist eine hohe Anzahl an möglichen Energiezustände an der Oberfläche möglich, die energetisch nah beieinander liegen und was demzufolge zu der beobachteten Verbreiterung der Bande führen kann. [76]. Weitere Banden im Bereich zwischen 700 und 1200 cm^{-1} erscheinen, die Zwei-Phononen-Schwingungen mit verschiedenen Ursprüngen zuzuordnen sind, sie sind aber für die Strukturaufklärung weniger interessant. [24] In Abbildung 35 C ist weiterhin die Region der OH-Schwingungsbanden gezeigt. Diese Spektren wurden mit einer höheren Akkumulation aufgenommen, um mögliche Signale aufzufangen. Es zeigt sich zunächst bei NiO-300 eine Schwingungsbande bei 3682 cm^{-1} , die mit steigender Temperatur verschwindet. Möglich ist, dass diese von Reste an Nickelhydroxid resultieren, da $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ in genau diesem Bereich eine breite Schwingungsbande hat. Sie verschwindet mit zunehmender Temperatur, da eine vollständige Umsetzung nahezu erreicht wird. In NiO-700 erscheint zusätzlich eine erst breite Bande bei 3628 cm^{-1} , die in NiO-900 und NiO-1000 als ausgeprägte Schwingungsbande zu sehen ist. Steigt die Defektrate (Ni^{3+}), sollten die daran angehängten OH-Schwingungen ebenfalls eine Veränderung zeigen, da sich die Schwingungsumgebung an dieser Stelle ändert. Die Verzerrung der Struktur von NiO-1000 und ebenfalls die damit einhergehende Beeinflussung der angehängten OH-Schwingungen kommen auch als Ursache dafür in Erwägung. Hierbei ist zu beachten, dass diese Verzerrung schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, als sie im XRD nachgewiesen wird. Sollte es nur an der Oberfläche zu dieser Verzerrung kommen, ist dies im XRD entsprechend noch nicht zu beobachten, da die Reflexe an dem Beugungsgitter des gesamten Kristalls entstehen und nicht oberflächensensitiv sind. NiO ist dafür bekannt, an der Oberfläche defekte Ni^{3+} -Verbindungen zu bilden, auch wenn diese thermodynamisch nicht begünstigt sind, und somit eine defektreiche Oberfläche zu erhalten. [77]; [78] Diese Defekte können auch durch die Exposition und die Lagerung an Luft entstehen. [76]

Zur weiteren Klärung, welche Bindungszustände sich zwischen Ni und O an der Oberfläche in den verschiedenen NiO-Proben ausbilden, wurden XP-Spektren aufgenommen. Abbildung 36 A bis C zeigen exemplarisch die O1s-Regionen von NiO-500,-900, und -1000. In allen Proben lassen sich zwei dominante Peaks finden. Der Peak bei 529.2 eV wird dem stöchiometrisch korrekten Ni(II)O zugeordnet und der zweite Peak bei 531.1 eV kann sowohl Ni(III)O als auch Ni(II)OH zugeordnet werden, welche an der gleiche Position zu finden sind. [79]; [80]. In Abbildung 36 D ist dann das Verhältnis der Flächen unter den beiden Komponenten für die Oxide aufgetragen. Es fällt von NiO-300 bis NiO-500 zunächst ab und steigt dann an und erreicht sein Maximum schon nahezu bei NiO-900. In NiO-300 wurde anhand der Raman-Spektren nur eine unvollständige Umwandlung in NiO vermutet, das Verhältnis wird durch die noch vorhandenen Reste von Ni(OH)₂ somit erhöht. Bei NiO-500 ist das Verhältnis minimal, der Anteil an nicht umgesetzten Ni(OH)₂ ist geringer, was ebenfalls in den Raman-Spektren beobachtet wurde. Ab NiO-700 war weiterhin eine weitere OH-Bande beobachtet wurden, zusätzlich ist hier nun ein steigendes Verhältnis der Komponente B zu finden. Die Bildung von defektreiche Ni³⁺-Verbindungen lässt sich also sowohl aus den Raman- als auch den XP-Spektren schließen. NiO-1000 hat im Vergleich zu den restlichen Proben eine verzerrte (monokline) Struktur, dadurch ändern sich möglicherweise die Bindungsverhältnisse und die Defektrate steigt nicht weiter an.

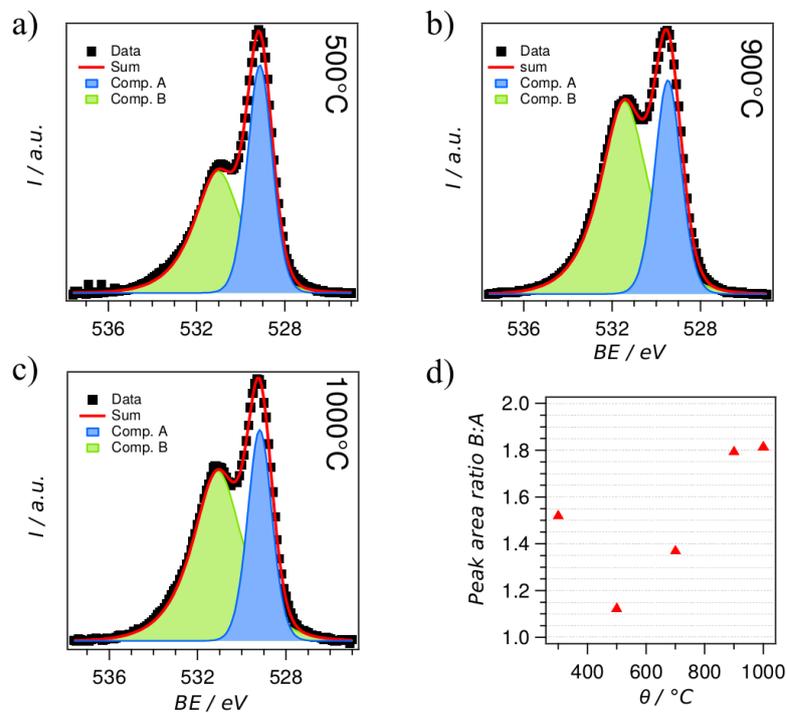


Abbildung 36 A-C: O1s-Regionen von NiO-500, NiO-900 und NiO-1000, D: Verhältnis der Flächen der O1s-Peaks der Komponenten A und B.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 37 zeigen zum Abschluss ebenfalls die wachsenden Partikelgrößen mit zunehmender Temperatur, die gemittelten Werte der Partikelgrößen sind ebenfalls in Tabelle 3 aufgelistet. In allen Proben sind Partikel ohne eine bevorzugte Geometrie zu finden. In NiO-900 und NiO-1000 sind weiterhin neben den großen Partikeln kleinere Bruchstücke von Partikeln zu finden. Da in den TG/DSC-Messungen ebenfalls ab ca. 800 °C nochmals eine Wasserabspaltung beobachtet wurde, lässt sich nun vermuten, dass diese durch das Brechen von den Partikeln und damit Freisetzen von noch nicht umgewandelten Hydroxid hervorgerufen wurde.

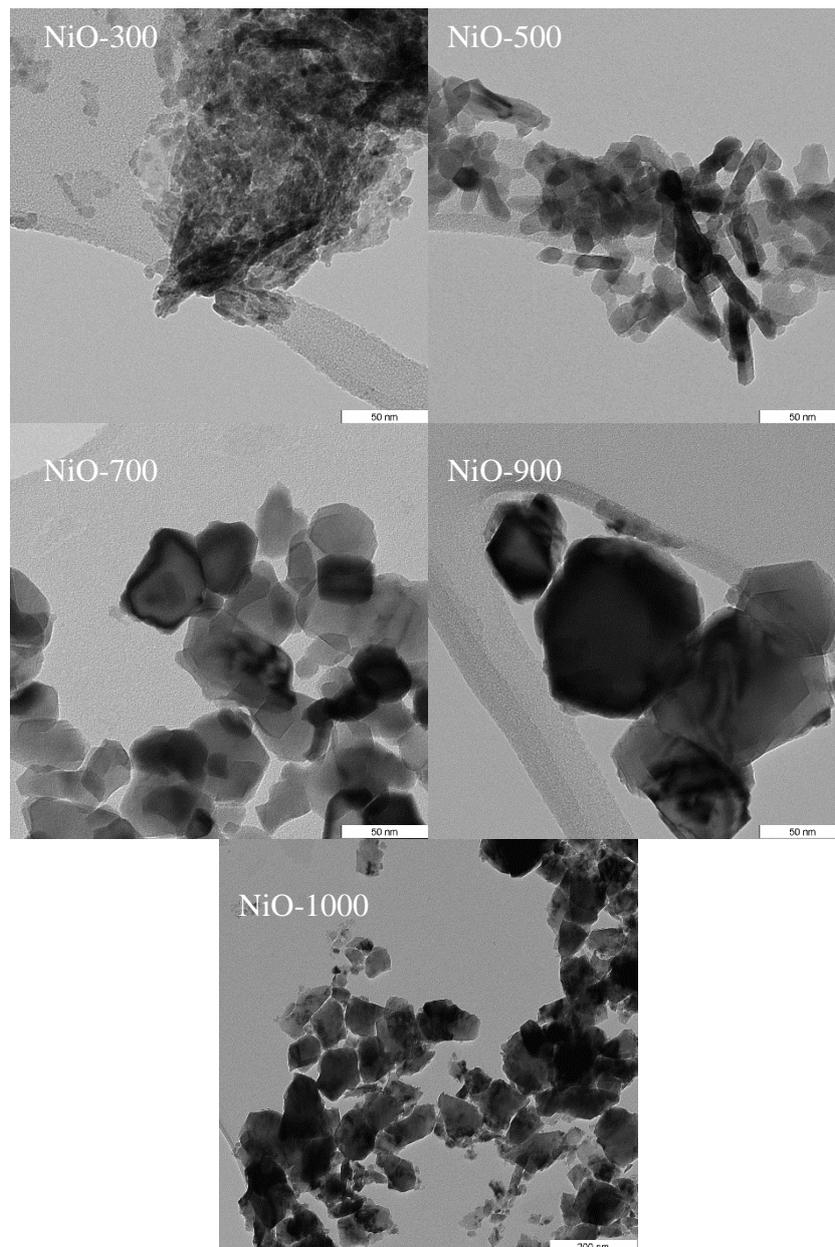


Abbildung 37: TEM-Aufnahmen der Nickeloxide.

Zusammenfassend ist NiO mit einer Temperaturbehandlung an Luft von mindestens 300 °C hergestellt worden. Bei 300°C sind dabei noch Reste an Hydroxid zu finden, die mit zunehmender Temperatur immer weiter verschwinden. Die Struktur wird dann mit steigender Temperatur definierter, aber an der Oberfläche kommt es zu einer Anreicherung von Defekten (Ni^{3+}). Bei 1000 °C ist eine Veränderung der zuvor kubischen Struktur zu einer monoklinen Struktur zu beobachten. Zusätzlich sinkt mit zunehmender Temperatur der Anteil der Oberfläche durch zunehmende Partikelgröße.

Elektrochemische Charakterisierung

Elektrochemische Messungen (CV, LSV) werden wieder verwendet, um zusätzliche Informationen über die Redox-Chemie der elektrochemisch aktiven Oberfläche und der Aktivitäten der Nickeloxide zu erfahren. Abbildung 38 A zeigt die Ergebnisse der CV-Messungen der NiO-Proben, die bei den verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden. In allen Proben werden im Hinlauf mit steigendem Potential Oxidationsströme (Maximum um 0.55 V) und eine Reduktion im Rücklauf mit der Ausbildung eines Minimums (0.45 V) beobachtet. Dieser Redox-Vorgang kann wieder der Bildung von NiOOH zugeordnet werden [81]. Oxide sind in der Regel in alkalischer Lösung nicht stabil und wandeln sich laut Pourbaix-Diagramm in Hydroxide, oder unter oxidativen Bedingungen in Oxyhydroxide, um. [82] Für NiO ist vorgeschlagen, dass es in wässriger und alkalischer Lösung eine Hydroxid-ähnliche Oberfläche bildet, weil die Reaktivität des Gitter-Sauerstoff hoch ist und die Metall-Sauerstoff-Bindung schwach. [28]; [29]. Mit steigender Temperatur sinkt die unter der Kurve eingeschlossene Fläche mit Ausnahme von NiO-900. Die sinkende Fläche unter dem Peak kann mit der wachsenden Partikelgröße und somit reduzierten Oberfläche mit zunehmender Temperatur begründet werden. In NiO-900 (orange) wird entgegen diesem Trend ein Ansteigen der Fläche beobachtet, welche dann in NiO-1000 wieder ungefähr auf die der NiO-700-Probe fällt. Da die im CV abgebildete Fläche von NiO-900 ungefähr der von NiO-300 entspricht und beide Proben aber sehr unterschiedliche Partikelgrößen (7 vs. 95 nm) haben, beeinflusst nicht nur die Partikelgröße die im CV zu sehende, elektrochemisch aktive Oberfläche. Da weiterhin NiO-700 und NiO-900 strukturell laut XRD ähnlich sind, ist auch die bulk-Struktur nicht für den Anstieg auszumachen. Weitere Effekte an der Oberfläche scheinen demnach eine Rolle zu spielen. Mit steigender Temperatur wurde eine steigende Defektrate (Ni^{3+}) in den XP-Spektren beobachtet. Ni^{3+} -Verbindungen an der Oberfläche sind mit einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit verbunden [83]; [84]. In NiO-1000 wurde eine ähnliche Defektrate gefunden, die Fläche des CV ist aber wieder deutlich reduziert, die elektrische Leitfähigkeit alleine kann das Verhalten demzufolge nicht erklären. Da aber NiO-1000 eine Strukturänderung erfährt, ist zu erwarten, dass sich die Charakteristiken im CV ändern.

Die elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffentwicklung wurde bei den Nickeloxiden lediglich mit einem LSV mit langsamer Vorschubgeschwindigkeit (1 mV s^{-1}) und nicht wie bei den Hydroxiden zuvor mittels SG/TC-SECM-Modus ermittelt. Die Oxidation zu NiOOH gibt nicht so intensive Signale in den CVs, wie es bei den Hydroxiden der Fall war, und die Bestimmung des Tafel-Anstieges wird nicht von anderen Signalen zusätzlich überlappt. Die

LSV-Polarisationskurven (Abbildung 38 B) wurden zunächst in gereinigter (eisenfreier) 0.1 M KOH zwischen 0.0 und 0.8 V gemessen, der Einfluss von Eisen bei diesen Proben erfolgt im Anschluss. Zum Vergleich sind die Ströme für Ni(OH)₂ (H-Ni) mit abgebildet. Für Ni(OH)₂ sind wieder die drei charakteristischen Peaks, die zuvor schon diskutiert wurden, zu sehen und für die NiO-Proben ergeben sich wie in den CV-Messungen Peaks an den gleichen Positionen mit einer geringeren Intensität, was durch die geringe Vorschubgeschwindigkeit hervorgerufen wird. Deutlich wird zudem der starke Unterschied zwischen den elektrochemischen Oberflächen des Hydroxids und den Oxiden. Die Fläche unter dem Peak des Hydroxids ist um ein vielfaches höher. Die Peaks, die mit der Oxidation zu NiOOH zusammenhängen, werden bei höheren Potentialen dann wieder von der Sauerstoffentwicklungsreaktion durch ein massives Ansteigen des Stromes überlagert. In Abbildung 38 C sind die erreichten Ströme bei 0.75 V vergleichend und zusammen mit den ermittelten Tafel-Anstiegen aufgetragen. Ni(OH)₂ hat zunächst eine hohe Aktivität für die OER und einen Tafel-Anstieg von 89 mV dec⁻¹. NiO dagegen hat zunächst eine geringere Aktivität für die OER, die mit zunehmender Temperatur weiter abnimmt. Analog dazu sinkt der Tafel-Anstieg stetig bis NiO-700 auf einen Wert von 138 mV dec⁻¹. Auffällig ist dann die immense Aktivitätssteigerung bei NiO-900, die sogar über die des Ni(OH)₂ hinausgeht. Außerdem ist der Tafel-Anstieg auch viel geringer, sogar mit 62 mV dec⁻¹ geringer als der von Ni(OH)₂. Da der Tafel-Anstieg so drastisch verbessert ist, scheint das Material über eine elektrokatalytische Struktur an der Oberfläche zu verfügen, die die für die OER-Intermediate optimierten Bedingungen liefert. Wird außerdem berücksichtigt, dass die elektrochemische Oberfläche in NiO-900 viel geringer ist im Vergleich zu H-Ni, gewinnt die Probe noch mehr an Bedeutung, da auf die Oberfläche bezogene Stromdichte noch viel höher wären. Das monoklinische NiO-1000 ist dann wieder weniger aktiv für die OER, aber aktiver als NiO-700. Die CV-Messungen hatten ergeben, dass die elektrochemisch aktive Fläche für NiO-700 und NiO-1000 ungefähr gleich ist. Die strukturelle Veränderung hat also nur einen geringfügigen Einfluss auf die Aktivität.

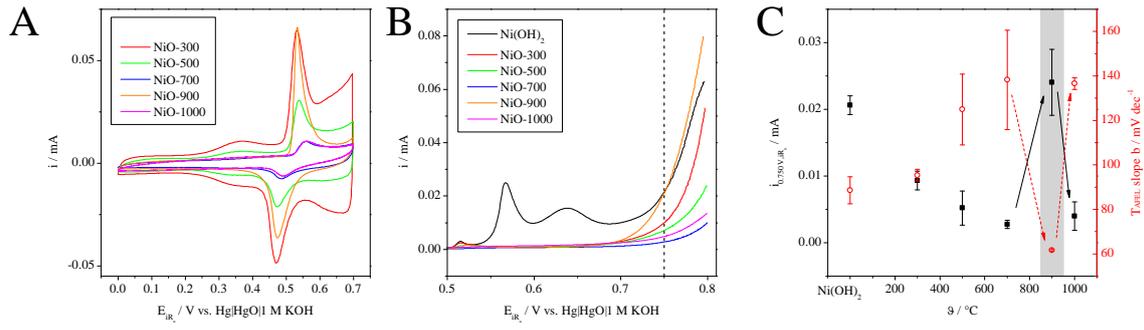


Abbildung 38 A: CV von Ni(OH)₂ und NiO zwischen 0.0 und 0.7 V mit 50 mV s⁻¹ in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, B: LSV von Ni(OH)₂ und NiO zwischen 0.0 und 0.8 V mit 1 mV s⁻¹ in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung, C: ermittelte Ströme der Probe bei 0.75 V, entnommen aus B und Tafel-Anstiege der Oxide.

***In situ*-Raman spektroskopische Untersuchung der Nickeloxide**

Die *in situ*-Raman-Spektroskopie soll auch hier wieder nähere Informationen über die Vorgänge an der Elektrode während der elektrochemischen Behandlung geben. So wurden an die auf GC-Elektroden aufgetragenen NiO-Proben wie zuvor bei den Hydroxiden die schrittweise steigenden Potentialschritte mit Aufnahme eines Raman-Spektrums an jeden Schritt angelegt. In Abbildung 39 A sind zunächst die Spektren der Proben bei 0.10 V, also vor der Oxidation zu NiOOH, dargestellt. Für Ni(OH)₂ wird wieder die Ni-OH-Streckschwingungsbande hier bei 460 cm⁻¹, die durch die Wechselwirkungen mit der wässrigen Lösung in ihrer Position verschoben ist, beobachtet. Für die Nickeloxide erscheinen wieder die beiden Banden der Ni-O-Schwingung, wie bei den Spektren im trockenen Zustand. Dabei sind für NiO-300 bis NiO-700 die Banden bei 490 cm⁻¹ (gemessen wieder an der leicht intensiveren Bande) zu finden, analog zu der vorherigen Position im trockenen Zustand. Für NiO-900 und NiO-1000 aber sind die Positionen dieser Banden deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, sie liegen bei 520 cm⁻¹. Die genauen Positionen sind in Tabelle 4 dargelegt. Im trockenen Zustand waren diese Schwingungsbanden um 504 cm⁻¹ zu finden, es erfolgt hier also nochmal einen deutliche Verschiebung in der wässrigen Umgebung, die Oberfläche geht eine deutliche Wechselwirkung mit der Lösung ein. Hier findet sich ein erster Hinweis darauf, dass die Oberfläche der NiO-900-Probe eher dem der NiO-1000-Probe mit ihrer veränderten monoklinen Struktur ähnelt.

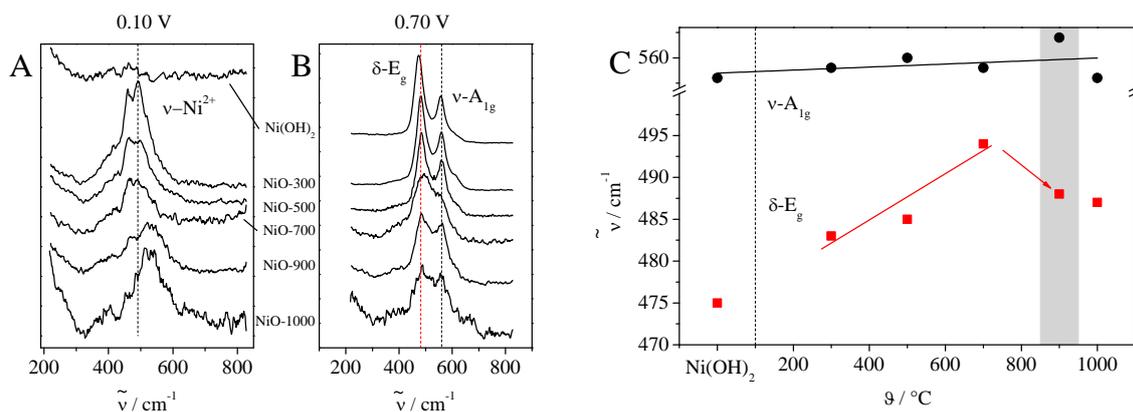


Abbildung 39 A: *in situ*-Raman-Spektren von Ni(OH)₂ und der NiO-Proben bei 0.10 V in 0.1 M KOH-Lösung, B: *in situ*-Raman-Spektren von Ni(OH)₂ und der NiO-Proben bei 0.70 V in 0.1 M KOH-Lösung, C: Positionen der Banden der *in situ*-Raman-Spektren von Ni(OH)₂ und der NiO-Proben bei 0.70 V in 0.1 M KOH-Lösung.

Tabelle 4: Ermittelte Parameter aus den Raman-Spektren von Ni(OH)₂ und den NiO-Proben bei 0.70 V.

Probe	$\nu(\text{Ni}^{2+})/\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{-A}_{1g}/\text{cm}^{-1}$	$\delta\text{-E}_g/\text{cm}^{-1}$	$I_{\nu\text{-A}_{1g}}/I_{\delta\text{-E}_g}$
Ni(OH) ₂	-	558	475	1.7
NiO-300	490	559	483	1.6
NiO-500	496	560	485	1.4
NiO-700	492	559	494	1.3
NiO-900	520	562	488	1.1
NiO-1000	520	558	487	1.1

Wird nun ein steigendes Potential angelegt, oxidiert Ni(OH)₂ bzw. NiO nun wieder zu NiOOH. Der Verlauf der Spektren in Abhängigkeit des angelegten Potentials ist im Anhang (Anhang 9-14) dargestellt. In Abbildung 39 B sind die Spektren der Proben bei 0.70 V dargestellt, wo sich alle Proben in ihren oxidierten Zuständen befinden, was wieder an den beiden charakteristischen Schwingungsbanden im Spektrum erkennbar ist. Die Intensität dieser Banden nimmt mit der Temperatur, die zur Synthese verwendet wurde, ab. Auch hier wird für NiO-900 wieder eine leichte Steigerung der Intensität gefunden. Die Positionen der beiden Schwingungsbanden sind in Tabelle 4 gezeigt und werden in Abbildung 39 C noch graphisch verdeutlicht. Dabei ist keine signifikante Veränderung der Position der Streckschwingung ($\nu\text{-A}_{1g}$) zu finden. Dahingegen ist die Beugungsschwingung ($\delta\text{-E}_g$) in den Nickeloxide zunächst zu deutlich höheren Positionen im Vergleich zu Ni(OH)₂ verschoben. Da eine hydratisierte Oberfläche in NiO gebildet wird, beeinflusst die unterliegende bulk-Struktur die Schwingungen der oxidierten Oberfläche. Weiter erfolgt mit zunehmender Temperatur eine weitere Steigerung der Schwingungsenergie, die in NiO-900 wieder absinkt und für NiO-1000 nahezu identisch ist. Das Intensitätsverhältnis der beiden Schwingungen nimmt ebenfalls mit zunehmender Temperatur ab und ist für NiO-900 und NiO-1000 gleich. Ein niedriges Intensitätsverhältnis hatte im Zusammenhang mit dem Einbau von Eisenverunreinigungen auf eine höhere Unordnung hingewiesen, welche hier möglicherweise durch die Anwesenheit von Ni³⁺-Verbindungen an der Oberfläche, die mit zunehmender Temperatur einen höheren Anteil haben, hervorgerufen wird. Durch die sehr ähnlichen Ergebnisse von NiO-900 und NiO-1000 unter *in situ*-Bedingungen ist anzunehmen, dass NiO-900 wahrscheinlich schon die Struktur von NiO-1000 an der Oberfläche ausgebildet, die aber erst im XRD bei NiO-1000 nachgewiesen ist.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass mit zunehmender Temperatur bei der Synthese von NiO zunächst eine Verminderung der Aktivität beobachtet wird. Diese steht im Zusammenhang mit der abnehmenden Oberfläche und der Erhöhung der Kristallinität der Oxide. NiO-1000 hat eine defektreiche, monokline Struktur, die nur wenig aktiver ist als die der sonst kubischen Oxide. NiO-900 dagegen zeigt eine immense Aktivitätssteigerung für die OER. Durch die ebenfalls defektreiche Oberfläche, die nach *in situ*-Spektroskopie eher der der NiO-1000 ähnelt, werden demzufolge die Bedingungen für die OER optimiert.

Stabilität und Einfluss von Eisen-Verunreinigungen auf die Aktivität

Katalysatoren, die zur Anwendung kommen sollen, sollten nicht nur eine hohe Aktivität für die zu katalysierende Reaktion aufweisen, auch die Stabilität des Katalysators spielt eine wichtige Rolle. NiO-900 hat im vorherigen Kapitel eine gute Aktivität für die OER gezeigt und soll nun zunächst auf seine Stabilität hin untersucht werden. Dafür wurden mehrmals 1000 CV-Zyklen zwischen 0.0 und 0.7 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V s^{-1} in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung mit anschließender CV- und LSV-Messung zur Ermittlung der Redoxvorgänge und Aktivitätsbestimmung an NiO-900 und H-Ni angelegt. In Abbildung 40 ist der Verlauf der Aktivität von NiO-900 und zum Vergleich von H-Ni aufgezeichnet. Nach 6000 Zyklen ist die Aktivität um 15 % des Ausgangswertes für NiO-900 gesunken. Nach den ersten 1000 Zyklen erfolgt zunächst eine leichte Steigerung der Aktivität, bevor das Oxid insgesamt deaktiviert wird. Zum Vergleich wird H-Ni auf die gleiche Weise untersucht. H-Ni verliert nach 6000 Zyklen 65 % seiner Aktivität, besonders in den ersten Zyklen fällt die Aktivität um ca. 50 % stark ab. NiO-900 ist ein kompaktes Oxid und weist eine hohe Stabilität auf, auch unter den stressigen Bedingungen, die bei dem ständigen Wechsel von oxidativen und reduktiven Potentialen durch Anlegen der hohen Vorschubgeschwindigkeit entstehen. Für das Hydroxid wird durch die Schichtstruktur eine niedrigere Stabilität im Gegensatz zu dem kompakten Oxid erwartet. Für schnelle Wechsel des Potentials ist Ni(OH)_2 als OER-Katalysator dementsprechend nicht geeignet. Nickeloxid ist demzufolge ein besserer Katalysator für die OER, da es sowohl eine hohe Stabilität als auch eine hohe Aktivität zeigt.

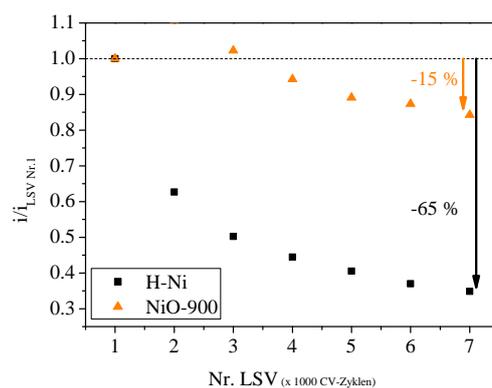


Abbildung 40: Ermittelte Ströme bei 0.80 V aus den LSV-Messungen (1 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.8 V) während des Stabilitätstests von H-Ni und NiO-900.

Zuletzt soll nun ein Blick auf die Aktivität in Gegenwart von Eisen-Verunreinigungen von NiO-900 gelegt werden. Der Einfluss von Eisen auf Nickelhydroxid wurde im Rahmen dieser Arbeit ausführlich diskutiert und soll nun auch auf die Nickeloxide angewandt werden. In

Abbildung 41 A sind dafür die Aktivitäten der Oxide in gereinigter bzw. nicht gereinigter KOH-Lösung, welche auch schon zuvor verwendet wurde, dargestellt. In allen Fällen ist die Aktivität durch die Verunreinigungen in der nicht gereinigten Lösung gesteigert. Die Aktivität von H-Ni übertrifft in der eisenhaltigen Lösung sogar die von NiO-900, da hier durch die gegebene Struktur des Hydroxids mehr Eisen eingelagert werden kann. Da die Oberfläche der Oxide hydratisiert ist, ist auch hier wieder eine Aktivitätssteigerung durch die Einlagerung von Eisen zu beobachten. Welchen Einfluss die unterliegende kubische bzw. monokline Oxidstruktur auf die Einlagerung hat, ist hier noch nicht weiter untersucht. Auffällig ist weiterhin, dass NiO-1000 (monoklin) besonders stark von den Eisen-Verunreinigungen im Gegensatz zu den restlichen Oxiden beeinflusst wird. Da die Elementarzelle in diesem Fall verzerrt ist, sind möglicherweise mehr Angriffspunkte für das Eisen gegeben, da eine andere energetische Situation an der Oberfläche vorliegt.

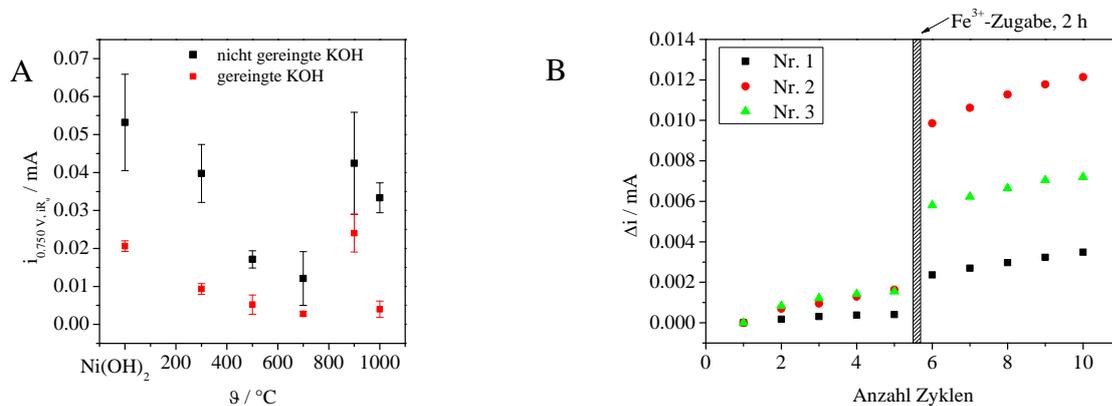


Abbildung 41 A: Ermittelte Ströme von Ni(OH)₂ und den NiO-Proben bei 0,75 V aus LSV-Messungen (1 mV s⁻¹, 0,0 bis 0,8 V) in (nicht) gereinigter 0,1 M KOH-Lösung, B: ermittelte Ströme von NiO-900 bei 0,7 V aus CV-Messungen (1 mV s⁻¹, 0,0 bis 0,7 V) mit Zugabe einer Fe³⁺-haltigen Lösung nach dem fünften Zyklus und anschließender Wartezeit von 2 h.

In Anlehnung an die Experimente mit gezielter Eisenzugabe, die schon mit H-Ni und CP-Ni durchgeführt wurde, soll an NiO-900 die Aktivität bei Zugabe von Fe³⁺-haltiger Lösung erfolgen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 B dargestellt. Auch hier ist wieder eine Aktivitätssteigerung nach der Zugabe der Fe³⁺-haltigen Lösung zu beobachten. In den drei veranschaulichten Experimenten wurde maximal eine Steigerung um 12 µA erreicht. H-Ni und CP-Ni hatten eine Steigerung des Stromes um bis zu 30 µA unter den gegebenen Bedingungen. Die Hydroxidstruktur liefert auch hier mehr Angriffspunkte zur Einlagerung und hat dementsprechend eine stärkere Aktivitätssteigerung. Aber NiO-900 verzeichnet eine stetige Steigerung der Aktivität mit jedem Zyklus. Bei den Hydroxiden war der Trend zu einem konstanten Wert zu beobachten, während das in dem Oxid nicht der Fall ist. Zudem ist auch schon in den ersten fünf Zyklen, wo kein Eisen in der Lösung enthalten ist ein stetiger Zuwachs

an Aktivität zu beobachten. NiO-900 hat also auch beim Anlegen einer geringen Vorschubgeschwindigkeit eine sehr gute Stabilität.

Das Nickeloxid NiO-900 beweist insgesamt also eine hohe Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion, genauso wie eine gute Stabilität beim schnellen Wechsel des angelegten Potentials, als auch beim langsamen Wechsel. Die Aktivitätssteigerung durch Eisenverunreinigungen ist weiterhin auch in den Oxiden zu finden, bedingt durch die Hydratisierung der Oberfläche. In nicht gereinigter Lösung ist Nickelhydroxid zwar aktiver, aber die insgesamt bessere Stabilität von NiO-900 macht es zu einem insgesamt attraktiven Katalysator für die OER. Fe^{3+} -Ionen, die durch Eisen-Verunreinigungen eingebaut werden können, und auch Ni^{3+} -Defekte lassen beide die Aktivität steigen.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde zusammenfassend ein Überblick über die Sauerstoffentwicklungsreaktion an sauerstoffhaltigen Nickelverbindungen und ihre Einflüsse auf die Aktivität erarbeitet. Zum einen wurde dafür Nickelhydroxid in seinen beiden Modifikationen hergestellt und zunächst strukturell untersucht. Durch elektrochemische Abscheidung aus einer nickelhaltigen Lösung entsteht die eher ungeordnete α -Modifikation, während durch die Fällungsreaktion vorrangig die β -Modifikation entsteht. Mittels *in situ*-Raman-Spektroskopie kann die elektrochemische Oxidation zu NiOOH verfolgt werden. Die strukturellen Unterschiede in den oxidierten Verbindungen, die sich aus den Spektren ableiten lassen (Positionen der Banden und Intensitätsverhältnis), sind nur gering. Die Sauerstoffentwicklung, die nach der Oxidation ermöglicht wird, läuft an beiden Modifikationen moderat ab und wird maßgeblich durch Eisen-Verunreinigungen der Messlösung und/oder strukturell eingebautem Eisen (NiFe-LDH-Struktur) beeinflusst. Mit Hilfe des SG-TC-SECM-Modus kann die Entwicklung von Sauerstoff mit der UME, die eine Detektor-Funktion ausübt, definitiv nachgewiesen werden und von Konkurrenzreaktionen getrennt werden. Generell wird dabei das reine Nickelhydroxid unabhängig von seiner Synthese in seiner Aktivität für die OER durch geringe Verunreinigungen mindestens verdoppelt. Dabei führen aber nur Fe^{3+} -Verunreinigungen zu der entsprechenden Steigerung, Zusätze durch Fe^{2+} -Ionen dagegen haben keinen aktivierenden Einfluss. Der Einbau von diesen Eisen-Verunreinigungen konnte weiterhin mit Hilfe von *in situ*-Raman-Spektroskopie verfolgt werden. Das Intensitätsverhältnis der beiden charakteristischen Banden hat sich dabei als ein sehr sensitiver Parameter für das enthaltene Eisen herausgestellt. Spuren von Eisen jedoch beeinflussen das Intensitätsverhältnis nur sehr wenig. Eine Quantifizierung des dann limitierten Eiseneinbaus in das elektrochemisch abgeschiedene α -Nickelhydroxid konnte durch den Vergleich mit den ebenfalls abgeschiedenen NiFe-LDH-Verbindungen mit verschiedenen Eisenanteilen erreicht werden. Die NiFe-LDH-Verbindungen konnten ebenso erfolgreich über die beiden Synthesevarianten hergestellt und charakterisiert werden. Die Aktivität für die OER steigt mit zunehmendem Eisenanteil durch eine mögliche Optimierung der energetischen Zustände für die Zwischenprodukte der OER. Im Gegensatz zu den reinen Nickelhydroxiden wurde eine Aktivitätsminderung durch in der Messlösung enthaltene Verunreinigungen festgestellt, wenn schon Eisen in der Struktur vorhanden ist. Dieser Effekt wurde an gefällten und elektrochemisch abgeschiedenen NiFe-LDH-Verbindungen gefunden.

Nickelhydroxid wurde weiterhin durch eine einfache Temperaturbehandlung in sein Oxid überführt. Die Strukturänderung zieht zunächst eine Verringerung der Aktivität mit sich, die auch mit steigender Temperatur durch die bessere Kristallinität und abnehmende Oberfläche weiter abnimmt. Wird Nickeloxid aber sehr hohen Temperaturen ausgesetzt, verzerrt sich seine Struktur, sodass eine monokline Elementarzelle der Struktur zugrunde liegt. In einem kleinen Bereich (900 °C), wo diese Strukturänderung an der Oberfläche möglicherweise schon vollzogen ist, der restliche Kristall aber noch in seiner kubisch kristallisierten Struktur vorliegt, ergibt sich ein Aktivitätsmaximum. Ni³⁺-Defekt-Verbindungen wurden zusätzlich noch an der Oberfläche nachgewiesen. Durch seine gute Stabilität übertrifft das hochtemperierte Nickeloxid sogar Nickelhydroxid in seiner Aktivität für die Sauerstoffentwicklung. Da die Oxide in der alkalischen Lösung an der Oberfläche hydratisieren, hat auch dort der Einfluss von den Eisen-Verunreinigungen der Lösung eine aktivitätssteigernde Wirkung.

Insgesamt treten immer wieder dreiwertige Defekte oder Fehlstellen - in Form von Fe³⁺-Verunreinigungen oder Ni³⁺ in den Nickeloxid-Verbindungen - mit einer Aktivitätssteigerung der Sauerstoffentwicklung auf. Eine Erhöhung des Oxidationszustandes vor der elektrochemischen Oxidation zu NiOOH scheint demnach einen positiven Effekt mit sich zu ziehen.

5 Ausblick

Diese Arbeit sollte zunächst einen ersten Überblick über die Effekte, die die Aktivität der OER an Nickeloberflächen steigern, geben, aufbauend auf den Ergebnissen ergeben sich aber weitere Fragen. Es wurde zunächst nur Nickelhydroxid mit zwei Synthesevarianten hergestellt, um grundsätzlich die beiden Modifikationen zu erhalten. Dabei hatten sich aber nicht perfekt kristallisierte Materialien ergeben, sondern z.T. Mischmaterialien, die auch Fehlstellen und Defekte erhalten. Der Einfluss dieser Defekte bzw. der Grad der Defektrate lässt noch Fragen offen. So könnte ein gut kristallisiertes Material mittels hydrothormaler Kristallisation hergestellt werden, welches nur wenige Fehlstellen enthält, und auf seine Aktivität hin untersucht werden.

Weiterhin wurden nur ausgewählte NiFe-Verhältnisse für die Synthese der NiFe-LDH untersucht, auch hier könnte eine Variation der Verhältnisse in engeren Schritten bzw. mit höheren Anteilen von Eisen noch fehlende Ergebnisse liefern.

Die Verfolgung des Eiseneinbaus wurde auch hier nur grundlegend analysiert, weitere Variationen sind möglich, um ein vollständiges Bild zum Einbau in vorhandene Nickel-Strukturen zu erhalten. Zum Beispiel könnte der Einfluss von Eisen-Verunreinigungen, die zuvor von ihrer ursprünglichen Oxidationsstufe in Fe^{2+} -Ionen durch die Zugabe eines Reduktionsmittels gezielt reduziert wurden, untersucht werden, da diese hier keine Aktivitätssteigerung verursacht hatten.

Weiter wurde die genaue Ursache für die Aktivitätsminderung der Eisen-Verunreinigungen in den NiFe-LDH-Verbindungen noch nicht gefunden, auch hier könnte durch Untersuchung der Oberfläche, z.B. mittels XPS, ein Hinweis auf eine mögliche andere Zusammensetzung der Oberfläche gewonnen werden, welches diese Beobachtung erklärt.

Für die Nickeloxide wurde eine Insel höchster Aktivität und Stabilität in Abhängigkeit ihrer Struktur bzw. Oberflächenstruktur gefunden. Auch hier ist eine genaue Betrachtung mit kleineren Temperaturschritten notwendig, um den genauen Temperaturbereich der Änderung nachzuvollziehen und die Strukturänderung zu verfolgen.

Offen ist auch die Frage, wie sich eine Temperaturbehandlung und damit Überführung in die jeweiligen Oxide der NiFe-LDH-Verbindungen auf die Aktivität für die OER auswirkt.

Der Einsatz von *in situ* und/oder *operando*-Methoden kann ebenfalls noch tiefere Einblicke in die Verhältnisse während der Sauerstoffentwicklung ermöglichen. Insgesamt bietet das Thema also noch weiterhin genug Anhaltspunkte für eine intensive Auseinandersetzung zwischen den strukturellen Gegebenheiten der Nickelverbindungen und ihrer Aktivität.

6 Experimenteller Teil

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Verwendete Chemikalien.

Chemikalien	Formel	Firma	Reinheit
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99.999%
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Carl Roth	99%
Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99.99%
Eisen(II)-sulfat-Hexahydrat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Carl Roth	99.5 %
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Merck	99%
Stickstoff	N_2	Linde	k.A.
Kaliumhydroxid	KOH	Carl Roth	99.98 % (1/2 ppm Fe)
Natriumcarbonat, wasserfrei	Na_2CO_3	Carl Roth	99%
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Carl Roth	$\geq 99,9 \%$
Schwefelsäure	H_2SO_4	Carl Roth	98%
Salpetersäure	HNO_3	Carl Roth	$\geq 65 \%$
Aluminiumoxid-Suspension (1 μm , 0.3 μm)	(1 Al_2O_3 in H_2O)	ATM GmbH	k.A.

Morphologische und strukturelle Charakterisierung und sonstige Geräte

Eine Präzisionswaage Excellence XS von Mettler Toledo wird zum Abwiegen der verschiedenen Substanzen genutzt. Zum Abmessen von volumetrischen Angaben unter 100 μL werden LLG Mikroliterpipetten verwendet. Weiterhin wird für Ultraschallbehandlungen ein Ultraschallbad Sonorex RK 255 H der Firma Bandelin und zur Aufrechterhaltung einer konstanten Wassertemperatur der Thermostat Haake F3 verwendet. Eine Eppendorf Centrifuge 5804 kommt beim Zentrifugieren zum Einsatz und ein memmert-Wärmeschrank dient zur Trocknung von Proben und Geräten.

Außerdem wird für alle Schritte ausschließlich deionisiertes Wasser mit einem elektrischen Leitwert von $0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$ aus einem Ultra Clear UV Reinstwassersystem des Unternehmens SGWater eingesetzt.

Induktiv-gekoppelte-Plasma (optische) Emissionsspektren (ICP-OES) werden mit einem ICP-Spektrometer Plasmaquant 110 am Institut für Geowissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg aufgenommen. Zur Vorbereitung werden Proben in 2.9 M HNO_3 -Lösung aufgelöst und bei Bedarf mit Wasser verdünnt.

Rasterelektronenaufnahmen werden mit einem Philips ESEM XL 30 FEG (Feldemission) Mikroskop am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften Halle aufgenommen. Als Detektoren dienen ein Sekundärelektronen- und ein Rückstreuelektronendetektor. Der Primärstrahl hat eine angelegte Beschleunigungsspannung von 12.0 kV, andere Spannungen sind angegeben. Transmissionselektronenaufnahmen (TEM) werden durch ein LEO 912 Mikroskop ebenfalls am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften Halle mit einer Beschleunigungsspannung von 120 keV aufgenommen. Zur Vorbereitung werden die Proben in Ethanol suspendiert und anschließend auf ein Kupfernetz pipettiert. In beiden Fällen befindet sich die Probe in einer Hochvakuumkammer.

XRD-Messungen von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (H-Ni) und H-NiFe-LDH wurden mit einem D8 Advanced X-ray-Diffraktometer von Bruker AXS (AK Ebbinghaus) aufgenommen, dabei wird eine $\text{Cu K}\alpha$ -Quelle ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) verwendet und im 2θ -Bereich von 5 bis 80° Diffraktogramme aufgenommen, die anschließend um ihre Basislinie korrigiert, geglättet und normiert werden. XRD-Messungen von NiO wurden mit einem STOE StadiMP-Diffraktometer (AK Ebbinghaus), welches mit einem Dectris Mythen 1K strip-Detektor ausgestattet ist und eine $\text{Mo-K}\alpha_1$ ($\lambda = 0.0709316 \text{ nm}$) verwendet. Die Diffraktogramme werden im 2θ -Bereich von 5 bis 76° für 60 min bei Raumtemperatur aufgenommen, zur Datenanalyse werden drei

Diffraktogramme akkumuliert, anschließend mit der DiffracPlus EVA Software ausgewertet, Rietveld-Verfeinerungen wurden mit FULLPROF Software Suite gemacht.

Raman-Spektren wurden mit einem konfokalen Mikroskop eines Renishaw InVia-Spektrometers mit verschiedene Objektiven (Leica, 5x bis 100x, 63x-Immersionsobjektiv) aufgenommen. Ein Cobolt CW DPSS-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und eine CCD-Detektor mit einem Beugungsgitter von 1800 l mm^{-1} wurden dabei verwendet. Vor Beginn der Messung wird das Raman-Spektrometer auf einen Silizium-Referenzpeak (520.4 cm^{-1}) kalibriert.

Zur Oberflächencharakterisierung wird ein XPS-Spektrometer (EA 125X Hemispherical Energy Analyzer, Omicron, AK Widdra) mit einer Omicron DAR 400-Röntgenquelle (Al K_{α} -Linie, 15 kV) verwendet. Übersichtsspektren werden mit einer Energie von 100 eV und Detail-Spektren mit 30 eV aufgenommen.

Massenspektrometer-gekoppelte Thermogravimetrie und Differentialkalorimetrie (TG/DSC-MS) wurden mit einer Netzsch STA449 F1 Jupiter[®] Thermowaage und einem Netzsch QMS 403 C Aëolos[®] Quadropol-Massenspektrometer aufgenommen, dafür wurden ~50 mg Probe in einem Aluminiumtiegel eingewogen und mit einer Aufheizrate von 50 K min^{-1} in 20 % O_2/Ar -Atmosphäre bis $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. MS-Spektren wurden mit einer Akkumulationszeit von 5 s aufgenommen.

Für die elektrochemischen Experimente wurde ein Autolab PGSTN128 (Metrohm) genutzt. Die Einkompartimentzelle (aus Glas, bzw. Teflon für ausschließlich Fe-freie Messungen) wird mit einer $\text{Hg}|\text{HgO}|1 \text{ M KOH}$ -Referenzelektrode (RE, Forschungsinstitut Meinsberg), einem Pt-Draht als Gegenelektrode und der auf den EDI 101 Rotator (Radiometer analytical) aufgeschraubten Glaskohlenstoff.(GC)-Elektrode, die in einer Teflon-Ummantelung eingefasst ist, als Arbeitselektrode (AE) ausgestattet. Als Lösung wurde gereinigte (Fe-freie) oder nicht gereinigte (Fe-haltig, 1 bis ppm Fe), N_2 -gespülte 0.1 M KOH (Carl Roth, 99.98 %)-Lösung verwendet. Für Fe-freie Messungen wurden alle verwendeten Geräte (außer RE) mit 0.1 M H_2SO_4 -Lösung (Carl Roth, 98%) und anschließend mit Wasser gründlich vor jeder Messung gereinigt.

Zur Vorbereitung und Präparation der Arbeitselektrode der H-Ni, H-NiFe und NiO-Proben wurden 0.44 mg des gefällten Produktes in 1 mL Wasser/Ethanol (vol%, 2:1) gegeben und im Ultraschallbad (Sonorex) suspendiert, bis eine stabile und gleichmäßige Suspension erhalten

wurde. 5 μL dieser Suspension wurden auf eine zuvor in 0.1 M H_2SO_4 (10-15 min) und anschließend mit Wasser gereinigten GC-Elektrode aufgetropft und unter Raumtemperatur getrocknet.

Die Arbeitselektrode (GC oder ITO) der elektrochemisch abgeschiedenen CP-Ni und CP-NiFe-Proben wurde im Anschluss der Abscheidung (siehe unten) lediglich mit Wasser lange gespült und in den elektrochemischen Experimenten in der 0.1 M KOH-Lösung im Anschluss ohne weitere Schritte verwendet.

CV-Messungen erfolgten dann in einem Potentialfenster von 0.00 bis 0.70 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} für fünf Zyklen. Anschließend erfolgt eine Aufnahme eines Impedanz-Spektrums zur Bestimmung des unkompenzierten Lösungswiderstandes, der in der Regel um 70Ω ist, und eines LSVs von 0.00 bis 0.80 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} . Nur für die CP-NiFe-Probenreihe wurde eine Anpassung der Potentialobergrenze der CV-Messung zu 0.65 V vorgenommen.

Weiterhin wurden CV-Messungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} im gleichen Potentialfenster und gleicher Anzahl an Zyklen mit anschließender Impedanz-Messung aufgenommen. Verwendete Parameter sind unter den jeweiligen Abbildungen angegeben. Die Elektroden wurden analog vorbereitet.

Gereinigte 0.1 M KOH-Lösung wurde durch folgende Methode hergestellt [20]: alle verwendeten Geräte wurden hier mit halb-konzentrierter H_2SO_4 -Lösung (Carl Roth, 98%) gereinigt und anschließend mit Wasser gründlich abgespült. In einem PP-Zentrifugen-Röhrchen wurden 1.8 g Nickelnitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 99.999%) in 3 mL Wasser aufgelöst und 10 mL einer 1 M KOH-Lösung (Carl Roth, 99.98%) wurde zugegeben. Das dabei ausgefällte $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wurde dreimal mit $\approx 40 \text{ mL}$ einer 0.1 M KOH-Lösung gewaschen und der Überstand wurde jeweils abzentrifugiert und verworfen. Der Feststoff wurde dann zur Reinigung verwendet, indem 45-50 mL 0.1 M KOH-Lösung zugegeben werden, der Feststoff durch kräftiges Schütteln suspendiert wird und die Suspension mindestens 12 h ruht. Die gereinigte Lösung wurde nach Zentrifugieren (5000 rpm) abdekantiert und sofort weiterverwendet oder in einem gereinigten PP-Zentrifugen-Röhrchen bis zur Verwendung gelagert.

Die Raman-Spektren der *in situ*-Raman-Messungen auf GC-Elektroden werden mit einem Renishaw InVia Raman-Spektrometer mit einem CCD-Detektor (Gitter: $1800 \text{ l} \cdot \text{mm}^{-1}$) aufgenommen. Ein Cobolt CW DPSS Laser der Wellenlänge 532 nm dient als Laserquelle. Die Fokussierung erfolgt je nach Messanordnung mit verschiedenen Objektiven (100x, 63x

(Immersionsobjektiv), 5x Vergrößerung, Leica). Die verwendete Software ist WiRe 3.3 (Renishaw). Alle Messungen erfolgen nach einer Kalibrierung mit einer polykristallinen Silizium-Referenzprobe bei $520,4\text{ cm}^{-1}$. Während der Aufnahme der Raman-Spektren werden elektrochemische Messungen mit einer Hg|HgO|1 M KOH-Referenzelektrode (Meinsberg) und einer Pt-Draht-Gegenelektrode am Autolab Bipotentiostat der Firma Metrohm durchgeführt. Die Arbeitselektrode wird wie oben vorbereitet. Chronoamperometrische Messungen (CA) mit einer potentialabhängigen Aufnahme eines Raman-Spektrums der Proben erfolgten durch stufenweises Anlegen von Potentialen von 0.10 bis 0.40 V in 100 mV-Schritten, von 0.40 bis 0.70 V in 10 mV-Schritten. Nach einer Zeit von 30 s wurde das Raman-Spektrum im Bereich von $217\text{ bis }827\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Experimente, bei denen ein Vollspektrum ($100\text{ bis }3800\text{ cm}^{-1}$ für 60 s) aufgenommen wird, erfolgen in gleicher Anordnung, die angelegten Potentialschritte sind dabei: 0.10, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70 V.

Die *in situ*-Raman gekoppelten SECM-Messungen werden mit einem hier entworfenen und zusammengestellten Kombigerät bestehend aus einem konfokalen invertierten Raman-Mikroskop der Firma Renishaw (s.o.) und elektrochemischen Rastermikroskop der Firma Sensolytics aufgenommen. [32] Für die Kopplung wurde die WiRe 3.3 Raman Software (Renishaw) der Nova 1.9 Software (Metrohm) extern verbunden. Für die elektrochemischen Messungen während der Kopplungsexperimente dienen eine Hg|HgO|1 M KOH-Referenzelektrode (Meinsberg) und eine Pt-Draht-Gegenelektrode als Elektroden und ein Autolab Bipotentiostat (Metrohm) zur Potentialkontrolle. Die Arbeitselektrode ist eine ITO-Elektrode, auf die ein vorher elektrochemisch abgeschiedener CP-Ni_{1-x}Fe_x-Dünnsfilm aufgebracht ist oder H-Ni aus der o.g. Suspension aufgetropft wurde ($17\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$). Zur Kontaktierung zwischen ITO-Elektrode und Potentiostat dient ein Silberring. Die Platin-Ultramikroelektrode, UME (Sensolytics), die als zweite Arbeitselektrode geschaltet ist, hat einen Durchmesser von $25\text{ }\mu\text{m}$ (RG 10). Vor Messungen mit gereinigter KOH werden alle verwendeten Geräte mit 0.1 M H₂SO₄-Lösung gespült und anschließend gründlich mit Wasser gewaschen. Vor der Messung wird ein CV an der UME mit 100 mV s^{-1} zwischen -0.6 und 0.4 V angelegt, bis eine stabile Stromantwort erhalten bleibt. Die UME wird in unmittelbarer Nähe des Randes des CP-Ni_{1-x}Fe_x-Dünnsfilms oder der H-Ni-Probe in ihren Arbeitsabstand von $25\text{ }\mu\text{m}$ durch Aufsetzen und anschließendes Anheben auf $25\text{ }\mu\text{m}$ gebracht. mittels des Mikroskops wird eine gleichmäßige abgeschiedene Stelle gesucht und als Messpunkt gewählt. An der Arbeitselektrode WE1 (ITO-Elektrode) wird nach einer 10 minütigen Gleichgewichtseinstellung bei 0.1 V stufenweise ein steigendes Potential angelegt, während die

UME bei einem konstanten Potential von -0.6 V über den gesamten Messzeitraum gehalten wird (SG/TC-Modus). Von 0.0 bis 0.4 V wird eine Schrittweite von 100 mV und ab 0.40 V bis 0.70 V eine Schrittweite von 010 mV angelegt. An jedem Potentialschritt erfolgt wieder zunächst eine Gleichgewichtseinstellung, dabei werden jetzt aber die Ströme an beiden Elektroden aufgezeichnet Während der Gleichgewichtseinstellung von 30 s wurde der Strom an der Arbeitselektrode WE1 und an der UME aufgezeichnet. Anschließend erfolgt eine Aufnahme eines Raman-Spektrums im Bereich von 214 bis 827 cm^{-1} für 60 s.

Für die Messungen über mehrere Tage und an mehreren Messpunkten entlang einer Linie wird die gleiche Messanordnung verwendet. Die Wahl des ersten Messpunktes erfolgt über das Mikroskop und die Ansteuerung der folgenden Messpunkte über die Software WiRe 3.3. Im Abstand von 50 μm werden jeweils 11 Messpunkte angesteuert. An der Arbeitselektrode WE1 (ITO-Elektrode) wird nach einer 10 minütigen Wartezeit bei 0.4 V stufenweise ein steigendes Potential angelegt, während die UME bei einem konstanten Potential von -0.6 V über den gesamten Messzeitraum gehalten wird (SG/TC-Modus). Eine Schrittweite von 50 mV von 0.40 V bis 0.70 V wird angelegt. An jedem Potentialschritt und Messpunkt erfolgt wieder zunächst eine Gleichgewichtseinstellung, dabei werden jetzt aber die Ströme an beiden Elektroden aufgezeichnet. Während der Zeit von 30 s wurde der Strom an der Arbeitselektrode WE1 und an der UME aufgezeichnet. Anschließend erfolgt eine Aufnahme eines Raman-Spektrums im Bereich von 214 bis 827 cm^{-1} für 60 s. Im Anschluss wird diese Prozedur an jedem Messpunkt wiederholt, erst dann folgt der nächste Potentialschritt.

Synthese und Herstellung der Proben

Elektrochemische Abscheidung von CP-Ni und CP-Ni_{1-x}Fe_x-LDH

Vor Beginn der Abscheidung werden die Teflon ummantelten GC-Elektroden in 0.1 M H₂SO₄-Lösung für 10-15 min im Ultraschallbad gereinigt, anschließend mit Aluminiumpaste (1 und 0.3 µm) und anschließend nur mit Wasser auf einem Polierfließ für jeweils 5 min poliert. Die ITO-Elektroden werden elektrochemisch durch CV-Zyklen mit 200 mV s⁻¹ von -1.0 bis 1 V mit einer Zyklenzahl von 100 aktiviert und gereinigt, nachdem sie für 15 min im Ultraschallbad in Aceton gereinigt wurden. Die Abscheidungsfläche der ITO-Elektroden wird durch Aufbringen eines ringförmig ausgestanzten (Ø 5 mm), handelsüblichen Klebestreifen begrenzt, der nach der Abscheidung entfernt wird.

Anschließend erfolgte bei beiden Elektrodenarten die chronopotentiometrische Abscheidung (CP) mit einer Stromdichte von 50 µA cm⁻² für 1000 s. Als Referenz-Elektrode dient eine Hg|Hg₂SO₄|K₂SO_{4,sat.} ($E_{RE} = 440$ mV vs. Ag|AgCl|KCl_{sat.}) und als Gegenelektrode ein Platin-Draht. Die Abscheidung erfolgt aus einer N₂-gespülten 0.01 M Ni(SO₄)₂-Lösung bzw. einer Mischung aus einer 0.01 M Ni(SO₄)₂-Lösung und 0.01 M Fe(SO₄)₂-Lösung in verschiedenen volumetrischen Anteilen entsprechend ihrer Bezeichnung. Im Anschluss wird der abgeschiedene Dünnschicht gründlich mit Wasser gewaschen.

Fällung von H-Ni und Ni_{1-x}Fe_x-LDH

Eine NiSO₄-Lösung, Ni(NO₃)₂-Lösung oder eine entsprechend ihrer Bezeichnung stöchiometrischen Mischung aus Ni(NO₃)₂ und Fe(NO₃)₃ (12.75 mmol, 25 mL) wird zu einer alkalischen Lösung aus NaOH (1.20 mol, 25 mL) and Na₂CO₃ (0.34 mol) zugetropft und bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension mit dem Hydroxid wird drei Tage bei 50 °C unter Rückfluss erhitzt. [57] Das hellgrüne (ockerfarben für die Ni_{1-x}Fe_x-LDH) Produkt wird durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen und im Anschluss die Waschlösung nach Zentrifugieren abdekantiert. Das enthaltene Produkt wird bei Raumtemperatur und bei Bedarf bei 100 °C im Wärmeschrank getrocknet.

Synthese von Nickeloxid

Nickelhydroxid (H-Ni) wird in einem Ofen mit einer Aufheizrate von 10 °C min^{-1} auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und im Anschluss für 60 min bei dieser Temperatur gehalten und auf Raumtemperatur abgekühlt. Folgende Temperaturen werden dabei verwendet: 300, 500, 700, 900, 1000 °C. Die Probenbezeichnungen NiO-x entsprechen dabei der eingestellten Temperatur.

7 Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/atmosphaerische-treibhausgas-konzentrationen#textpart-1>, 08.02.2018.
- [2] <https://crudata.uea.ac.uk/cru/data/temperature/#sciref>, 08.02.2018.
- [3] https://www.bundesnetzagentur.de/cln_1411/DE/Sachgebiete/ElektrizitaetundGas/Unternehmen_Institutionen/Versorgungssicherheit/Erzeugungskapazitaeten/Kraftwerksliste/kraftwerksliste-node.html, 08.02.2018.
- [4] http://www.ifam.fraunhofer.de/content/dam/ifam/de/images/dd/H2/Bildleiste_Elktrolyse_neu/010_elektrolyseschema.jpg, 16.09.2014, 15.00 Uhr.
- [5] K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 307–326.
- [6] D. Stolten, *Hydrogen energy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [7] I. Katsounaros, S. Cherevko, A. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 102–121.
- [8] Y. Dong, P. Zhang, Y. Kou, Z. Yang, Y. Li, X. Sun, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 1541–1548.
- [9] F. Dionigi, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 1600621.
- [10] M. Wehrens-Dijksma, P. Notten, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3609–3621.
- [11] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *Electrochim. Acta* **1966**, *11*, 1079–1087.
- [12] <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm>, 09.10.2017, 15.00 Uhr.
- [13] D. Bediako, Y. Surendranath, D. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3662–3674.
- [14] O. Diaz-Morales, D. Ferrus-Suspedra, M. Koper, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2639–2645.
- [15] M. Merrill, M. Worsley, A. Wittstock, J. Biener, M. Stadermann, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *717-718*, 177–188.
- [16] B. Trzeźniewski, O. Diaz-Morales, D. Vermaas, A. Longo, W. Bras, M. Koper, W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15112–15121.
- [17] A. Malsbury, C. Greaves, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 418–425.
- [18] J. Conesa, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 18999–19010.
- [19] D. Friebel, M. Louie, M. Bajdich, K. Sanwald, Y. Cai, A. Wise, M.-J. Cheng, D. Sokaras, T.-C. Weng, R. Alonso-Mori, R. Davis, J. Bargar, J. Nørskov, A. Nilsson, A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1305–1313.
- [20] L. Trotochaud, S. Young, J. Ranney, S. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6744–6753.
- [21] J. Chen, L. Dang, H. Liang, W. Bi, J. Gerken, S. Jin, E. Alp, S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15090–15093.
- [22] V. Fidelsky, M. Caspary Toroker, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8104–8108.

-
- [23] J. Richardson, D. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M. Twigg, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 6977–6982.
- [24] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärns, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2007**, *93*, 012039–012043.
- [25] K.-C. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 124–130.
- [26] V. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L210-L213.
- [27] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102., stark umgearbeitete und verb. Aufl., De Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [28] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3039–3044.
- [29] M. Stevens, L. Enman, A. Batchellor, M. Cosby, A. Vise, C. Trang, S. Boettcher, *Chem. Mater.* **2016**, *29*, 120–140.
- [30] http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/3d_molekuele/03_07_ionkrist.htm, 16.11.2017.
- [31] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [32] M. Steimecke, G. Seiffarth, M. Bron, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 10679–10686.
- [33] A. Bard, G. Denuault, R. Friesner, B. Dornblaser, L. Tuckerman, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1282–1288.
- [34] J. Kwak, A. Bard, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1221–1227.
- [35] C. Zoski, C. Luman, J. Fernandez, A. Bard, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4957–4966.
- [36] Zagal, Jose H.; Bedioui, Fethi (Hg.), *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes*, Cham, Springer International Publishing, **2016**.
- [37] S. Klaus, M. Louie, L. Trotochaud, A. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 18303–18316.
- [38] M. E. G. Lyons, A. Cakara, P. O'Brien, I. Godwin, R. Doyle, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 11768–11795.
- [39] Q. Song, Z. Tang, H. Guo, S. Chan, *J. Power Sources* **2002**, *112*, 428–434.
- [40] Z.-H. Liang, Y.-J. Zhu, X.-L. Hu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3488–3491.
- [41] M. Bernard, R. Cortes, M. Keddah, H. Takenouti, P. Bernard, S. Senyari, *J. Power Sources* **1996**, *63*, 247–254.
- [42] A. Ahlawat, V. Sathe, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1087–1094.
- [43] Y. Lo, B. Hwang, *Langmuir* **1998**, *14*, 944–950.
- [44] R. Oriňáková, A. Turoňová, D. Kladeková, M. Gálová, R. Smith, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 957–972.
- [45] D. Hall, D. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B. MacDougall, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3141–3149.
- [46] H. French, M. Henderson, A. Hillman, E. Vieil, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 192–207.
-

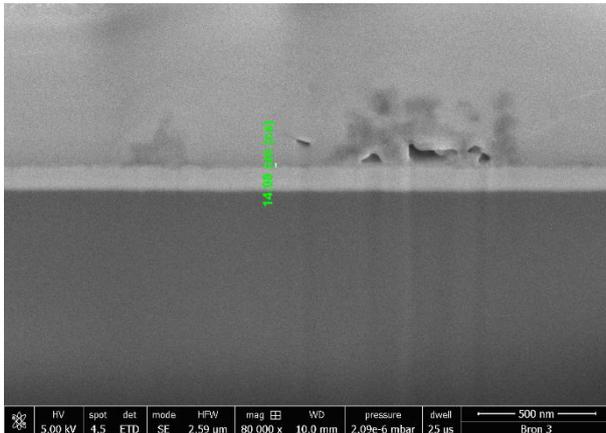
-
- [47] R. Smith, R. Sherbo, K. Dettelbach, C. Berlinguette, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5635–5642.
- [48] A. Batchellor, S. Boettcher, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6680–6689.
- [49] R. Smith, C. Berlinguette, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1561–1567.
- [50] G. Snook, N. Duffy, A. Pandolfo, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A262-A267.
- [51] S. Klaus, Y. Cai, M. Louie, L. Trotochaud, A. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 7243–7254.
- [52] R. Kostecki, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 485–493.
- [53] M. Louie, A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12329–12337.
- [54] X. Ge, Y. Liu, Goh, F W Thomas, Hor, T S Andy, Y. Zong, P. Xiao, Z. Zhang, S. Lim, B. Li, X. Wang, Z. Liu, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 12684–12691.
- [55] D. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 377–384.
- [56] D. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 723–728.
- [57] M. Oliver-Tolentino, J. Vázquez-Samperio, A. Manzo-Robledo, González-Huerta, Rosa de Guadalupe, J. Flores-Moreno, D. Ramírez-Rosales, A. Guzmán-Vargas, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22432–22438.
- [58] Y. Han, Z.-H. Liu, Z. Yang, Z. Wang, X. Tang, T. Wang, L. Fan, K. Ooi, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 360–363.
- [59] D. Long, *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 905.
- [60] W. Zhang, Y. Wu, J. Qi, M. Chen, R. Cao, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602547.
- [61] B. Hunter, W. Hieringer, J. Winkler, H. Gray, A. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1734–1743.
- [62] D.-W. Wang, F. Li, H.-M. Cheng, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1563–1568.
- [63] K.-W. Nam, W.-S. Yoon, K.-B. Kim, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3201–3209.
- [64] Y.-z. Zheng, H.-y. Ding, M.-l. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 403–407.
- [65] X. Ge, C. Gu, X. Wang, J. Tu, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 1004–1007.
- [66] T. Nathan, A. Aziz, A. Noor, S. Prabakaran, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1003–1009.
- [67] M. Peck, M. Langell, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4483–4490.
- [68] M. Ahmad, S. Bhattacharya, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 191906.
- [69] V. Swamy, D. Menzies, B. Muddle, A. Kuznetsov, L. Dubrovinsky, Q. Dai, V. Dmitriev, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 243103.
- [70] S. Tsunekawa, S. Ito, Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3845–3847.
- [71] A. Kremenović, B. Jančar, M. Ristić, M. Vučinić-Vasić, J. Rogan, A. Pačevski, B. Antić, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4356–4364.
- [72] V. Perebeinos, S.-W. Chan, F. Zhang, *Solid State Commun.* **2002**, *123*, 295–297.
-

- [73] R. Yuvakkumar, S. Lee, G. Lee, S. Hong, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *207*, 185–194.
- [74] R. Farrow, R. Benner, A. Nagelberg, P. Mattern, *Thin Solid Films* **1980**, *73*, 353–358.
- [75] M. Lacerda, F. Kargar, E. Aytan, R. Samnakay, B. Debnath, J. Li, A. Khitun, R. Lake, J. Shi, A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110*, 202406.
- [76] K. Kim, R. Davis, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1972**, *1*, 251–258.
- [77] A. Gonzalez-Elipe, J. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3080–3086.
- [78] 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.
- [79] K. Kim, N. Winograd, *Surface Science* **1974**, *43*, 625–643.
- [80] S. Oswald, W. Brückner, *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 17–22.
- [81] R. Barnard, C. Randell, F. Tye, *J. Appl. Electrochem.* **1980**, *10*, 109–125.
- [82] Z. Zeng, M. Chan, Z.-J. Zhao, J. Kubal, D. Fan, J. Greeley, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 18177–18187.
- [83] S. Mitoff, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 882–889.
- [84] N. Eror, J. Wagner, *phys. stat. sol. (b)* **1969**, *35*, 641–651.

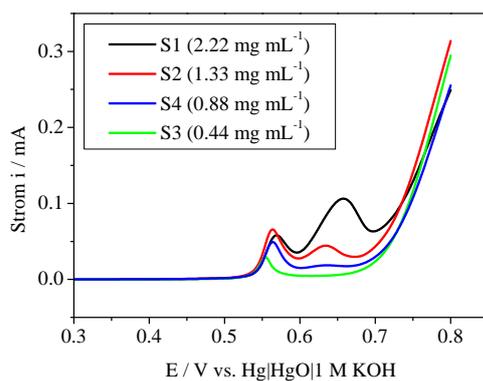
8 Abkürzungsverzeichnis

AEC	engl. alkaline elctrolysis cell, Alkalische Elektrolysezelle
OER	engl. oxygen evolution reaction, Sauerstoffentwicklungsreaktion
LDH	engl. layered double hydroxide, geschichtete Doppelhydroxide
CV	engl. cyclic voltammogram, Zyklovoltammogramm
LSV	engl. linear sweep voltammogram, Linienvoltammogramm
GC	engl. glassy carbon, Glaskohlenstoff
SECM	engl. scanning electrochemical microscopy, Elektrochemisches Rastermikroskop
UME	Ultramikroelektrode
FB	engl. feedback modus, Resonanz-Modus
SG/TC	engl. substrat generation/tip collection, Substrat-Erzeuger/UME-Sammler-Modus
n.b.	nicht bestimmt
RE	Referenzelektrode
WE1 / WE	engl. working electrode, Arbeitselektrode
CE	engl. counter electrode, Gegenelektrode
CP	Chronopotentiometrie
CA	Chronoamperometrie
ITO	engl. indium doped tin oxide, Indium-dotiertes Zinnoxid-
ICP-OES	Induktiv-gekoppelte-Plasma (optische) Emissionsspektroskopie
a. U.	engl. arbitrary unit, willkürliche Einheit

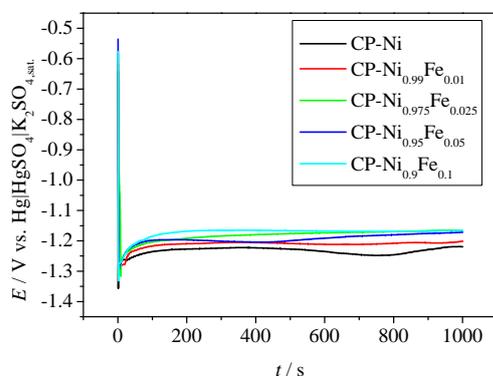
9 Anhang



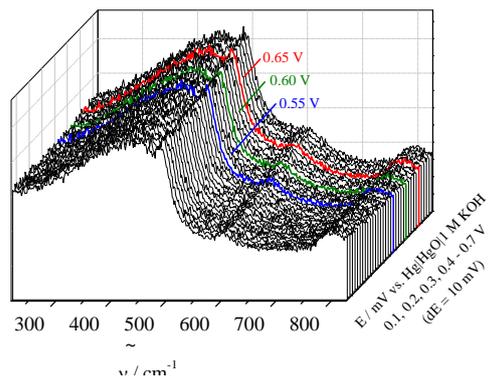
Anhang 9-1 Schichtdickenmessung von CP-Ni, abgeschieden auf ITO (-50 mA cm^{-2} , 1000 s), für die Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Pt-Steig mit dem Elektronenmikroskop abgeschieden, aus diesem wurde mit dem Ionenstrahl ein Stück entfernt und an der Schnittkante die Schichtdicke mittels SEM analysiert (FIB).



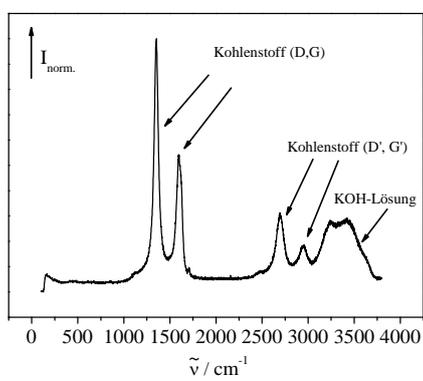
Anhang 9-2 LSV von H-Ni mit verschiedenen Beladungen (durch unterschiedliche Konzentrationen (wt%) der Suspension, Auftragung von je $5 \mu\text{l}$) von 0.0 bis 0.8 V in 0.1 M KOH, Vorbehandlung: 1. CV mit 50 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.7 V, 5 Zyklen, 2. CV mit 500 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.7 V, 500 Zyklen, 3. CV mit 50 mV s^{-1} , 0.0 bis 0.7 V, 5 Zyklen.



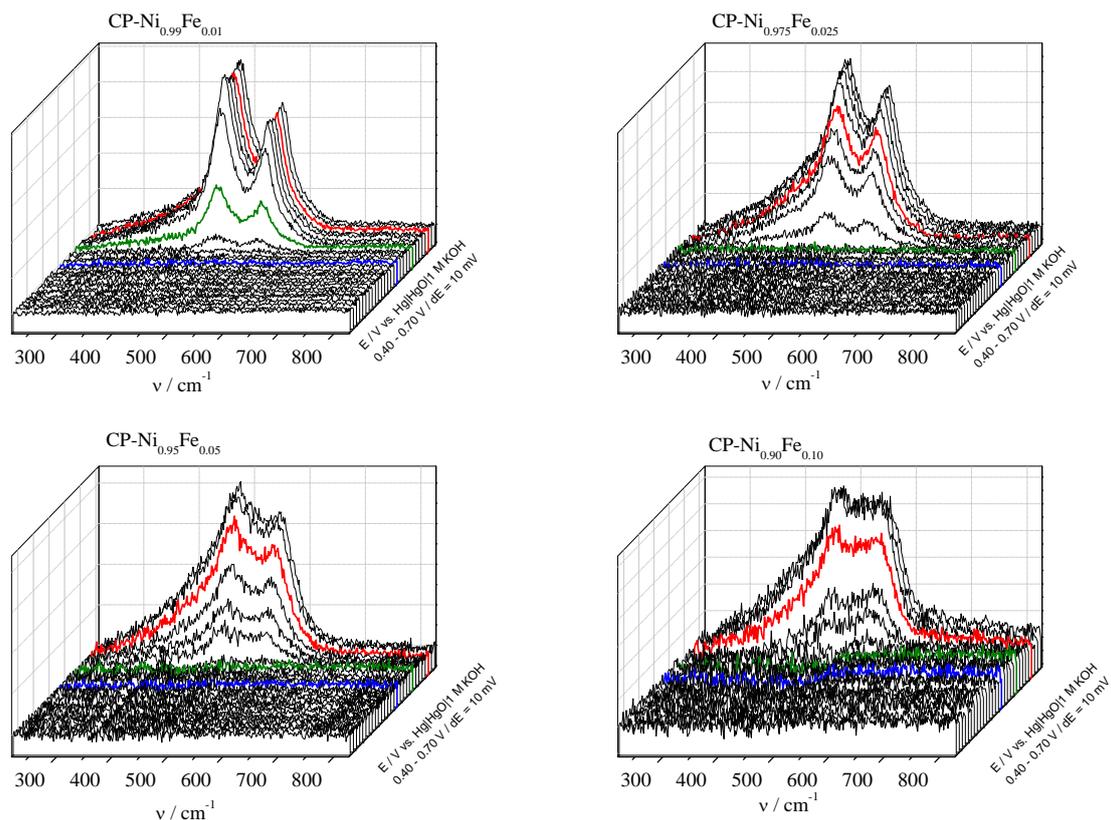
Anhang 9-3 Abscheidkurven von $\text{CP-Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ (ITO-Elektroden) zur Abscheidung wird für je 1000 s eine Stromdichte von $-50 \mu\text{A}$ an der jeweiligen Elektrode angelegt.



Anhang 9-4 Raman-Spektren von ITO in Abhängigkeit des angelegten Potentials an der WE1.



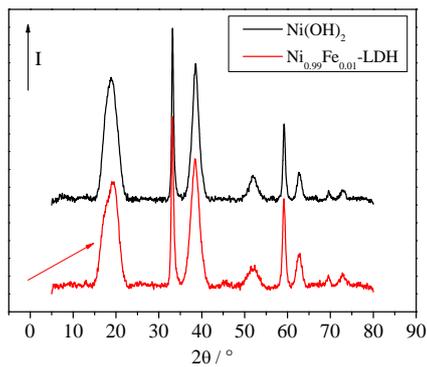
Anhang 9-5 Raman-Spektrum der GC-Elektrode in 0.1 M KOH-Lösung ohne angelegtes Potential.



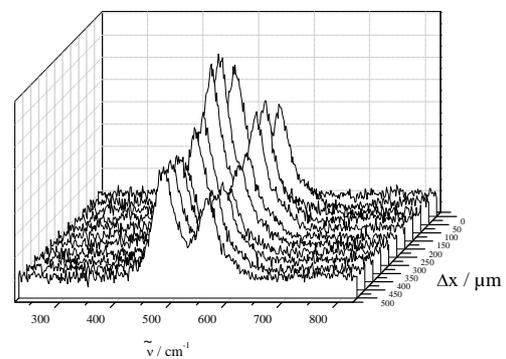
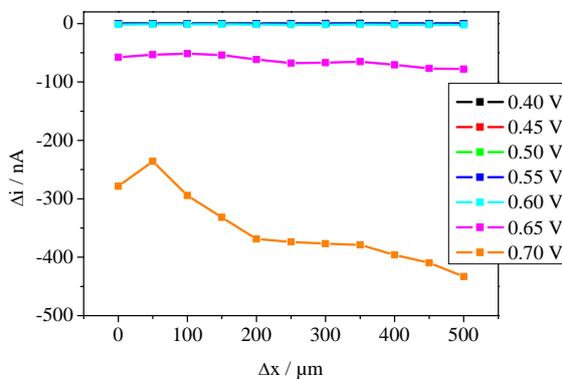
Anhang 9-6: Raman-Spektren der in situ-Raman gekoppelten SECM-Messungen der CP-Ni_{1-x}Fe_x-Proben in gereinigter 0.1 M KOH-Lösung im Bereich von 217 bis 827 cm⁻¹ ab 0.40 V bis Abbruch der Messung, die farblich hervorgehobenen Linien zeigen folgende Potentiale: blau: 0.55 V, grün: 0.60 V, rot: 0.65 V.

Anhang 9-7: Parameter der exponentiellen Anpassung der Stromwerte an der UME der in situ-Raman gekoppelten SECM-Experimente nach folgender Formel: $y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + y0$.

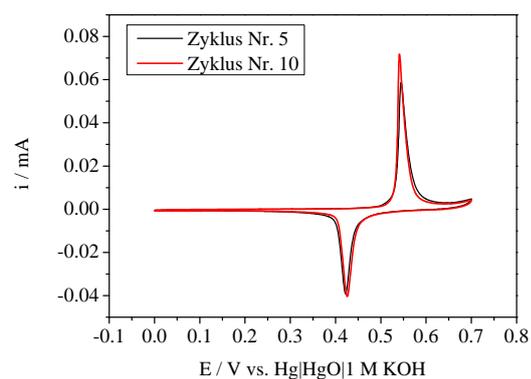
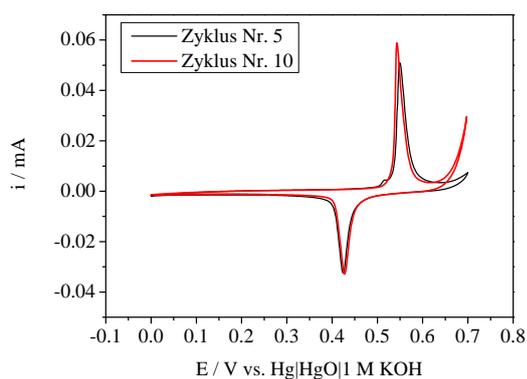
Probe	y0	$\Delta(y0)$	A1	$\Delta(A1)$	t1	$\Delta(t1)$	
CP-Ni	-1.79087E-9	1.56115E-11	-7.58585E-21	2.67407E-21	-0.02565	3.31887E-4	gereinigte KOH (Fe frei)
CP-Ni _{0.99} Fe _{0.01}	8.45625E-10	7.56281E-10	-4.41629E-23	1.16285E-22	-0.01909	0.00147	
CP-Ni _{0.975} Fe _{0.025}	9.12455E-10	5.01647E-10	-2.49025E-35	7.65448E-35	-0.01051	5.13762E-4	
CP-Ni _{0.95} Fe _{0.05}	-5.53397E-11	3.05192E-10	-2.78472E-40	8.3522E-40	-0.00904	3.65933E-4	
CP-Ni _{0.90} Fe _{0.10}	-1.24584E-10	1.55695E-10	-1.88973E-80	8.63703E-80	-0.00407	1.11406E-4	
CP-Ni	6.11782E-10	4.19889E-10	-8.67196E-20	6.90973E-20	-0.02561	7.47849E-4	nicht gereinigte KOH (Fe haltig)
CP-Ni _{0.99} Fe _{0.01}	3.68172E-10	5.04989E-10	-1.32694E-22	1.28723E-22	-0.01919	5.49084E-4	
CP-Ni _{0.975} Fe _{0.025}	9.91739E-10	5.82426E-10	-1.00163E-23	1.67548E-23	-0.01752	8.11899E-4	
CP-Ni _{0.95} Fe _{0.05}	-4.45107E-10	1.15951E-10	-1.03281E-49	2.23395E-49	-0.0067	1.51833E-4	
CP-Ni _{0.90} Fe _{0.10}	1.79978E-9	9.77694E-10	-1.57198E-23	4.27839E-23	-0.01882	0.00144	



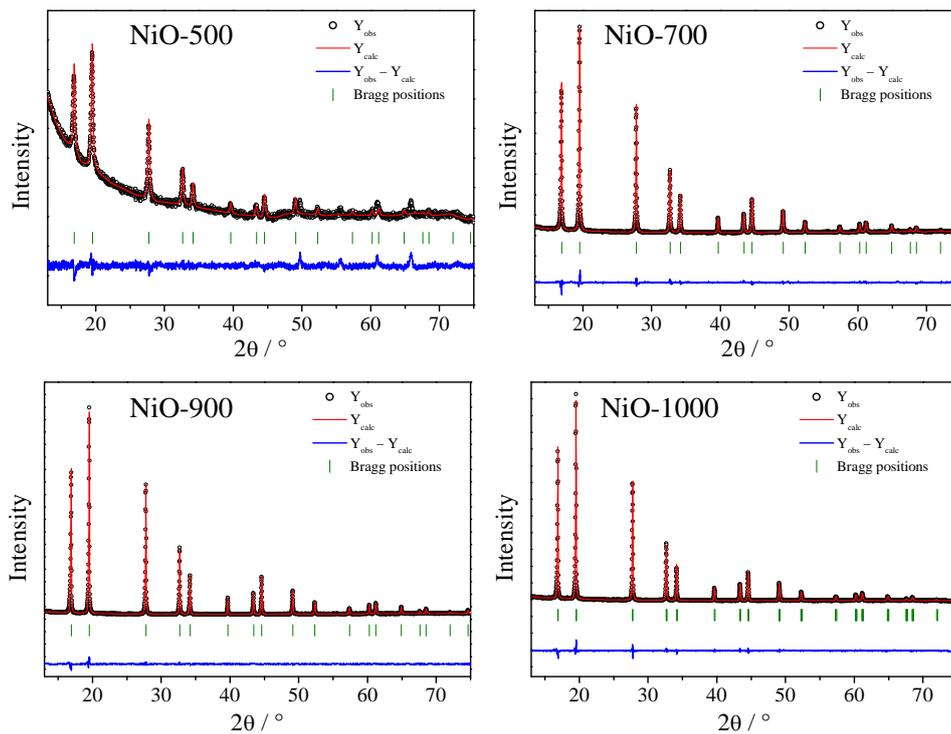
Anhang 9-8 XRD-Diffraktogramme von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und mit 1 % zugelegtem Fe-Anteil bei der Synthese (Fällungsreaktion, analog H-Ni-Synthese). Schon bei geringen Verunreinigungen von Eisen sind Verschiebungen der Reflexe zu beobachten.



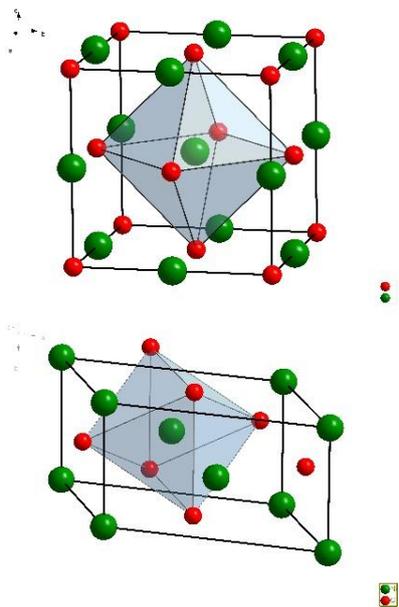
Anhang 9-9 links: Ströme der UME an Tag 22 der Messung im SG/TC-Modus über einen längeren Zeitraum, rechts: zugehörige Raman-Spektren (basislinienkorrigiert) bei 0.7 V.



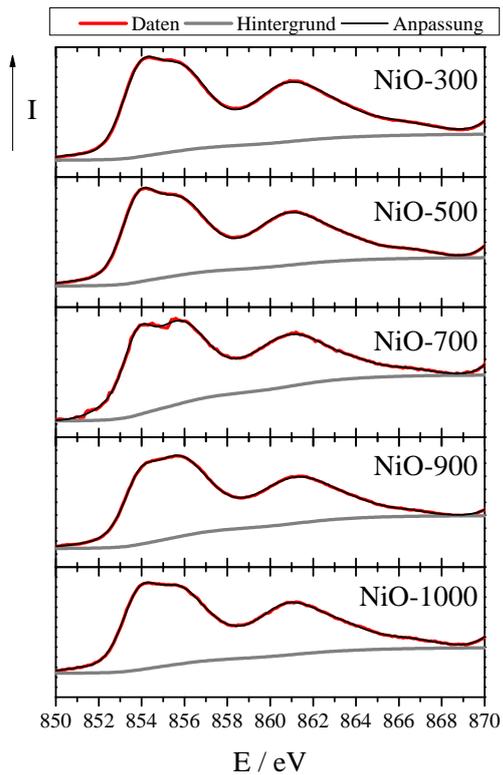
Anhang 9-10: CV mit 1 mV s^{-1} zwischen 0.0 und 0.7 V von H-Ni während der Fe-Ionen-Zugaben jeweils 5. und 10. Zyklus (entspricht 5. Zyklus nach Zugabe), links: Fe^{3+} -Zugabe, rechts: Fe^{2+} -Zugabe.



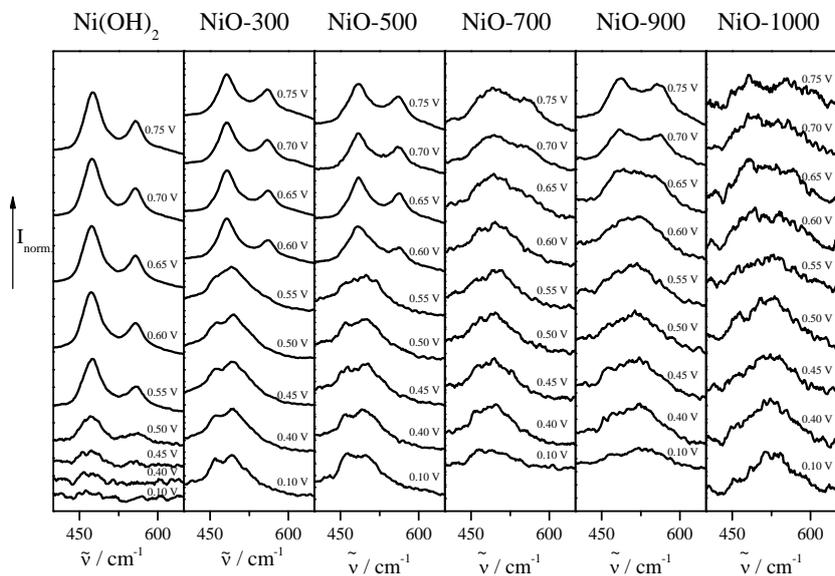
Anhang 9-11 Rietveld-Verfeinerungen und Positionen der NiO-Proben .

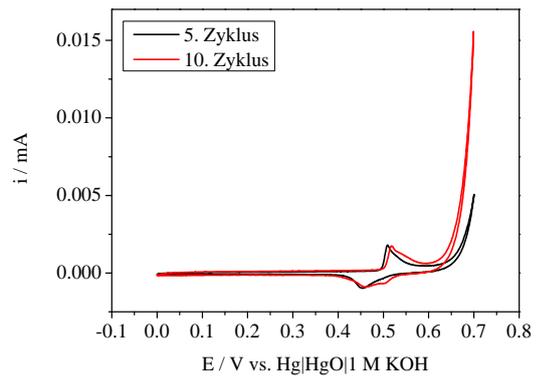


Anhang 9-12 oben: Strukturmodell einer kubischen Elementarzelle, rot Ni, grün O, unten: Strukturmodell einer monoklinen Elementarzelle, rot Ni, grün O, Oktaeder zur besseren Veranschaulichung gekennzeichnet.



Anhang 9-13 XP-Spektren (Ni2p Region) der Nickeloxide.

Anhang 9-14 in situ-Raman-Spektren der NiO-Proben und H-Ni ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), aufgetragen auf GC-Elektroden, ausgewählte Spektren, normiert und geglättet.



Anhang 9-15: CV von NiO-900 mit Fe^{3+} -Zugabe mit 1 mV s^{-1} zwischen 0.0 und 0.7 V, 10. Zyklus entspricht 5. Zyklus nach Zugabe.

Lebenslauf*Persönliches*

Name Gerda Seiffarth
Anschrift Alte Dorfstraße 35
06406 Bernburg (Saale)
Telefonnummer 0174 / 9583228
E-Mail gerda.seiffarth@web.de
Geburtsdatum 30.03.1991 in Görlitz
Staatsangehörigkeit Deutsch

Ausbildung

Seit 11/2014 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit **Promotion** (Technische Chemie, Prof. Bron) zum *Thema* „Einflüsse auf die Aktivität der alkalischen Sauerstoffentwicklungsreaktion an nickelhaltigen Katalysatoren“

10/2012 – 10/2014 **Master of Science** (Erneuerbare Energien, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
Abschlussarbeit: Synthese und Charakterisierung nickelhaltiger Oxide für die Sauerstoffentwicklung (Technische Chemie, Prof. Bron)

10/2009 - 09/2012 **Bachelor of Science** (Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
Abschlussarbeit: Synthese von Dihydro-Triterpenderivaten (Organische Chemie, AK Prof. Csuk)

08/2003 - 07/2009 Gymnasium „Carolinum“ Bernburg

Publikationen

- G. Seiffarth, M. Steimecke, F. Oehler, S. Rümmler, S. Förster, M. Bron, **2018**, in *Vorbereitung*.
- M. Steimecke, G. Seiffarth, and M. Bron, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 10679–10686.
- G. Seiffarth, M. Steimecke, T. Walther, M. Kühhirt, S. Rümmler, M. Bron, *Electroanalysis* **2016**, *28*, 2335–2345.

Tagungsbeiträge

- Incorporation of active impurities in nickel oxide leading to an improved activity for oxygen evolution reaction

Gerda Seiffarth, Matthias Steimecke, Stefan Rümmler, Michael Bron

Oral presentation, ISE 68th general meeting, 27.08. - 01.09.2017, Providence, RI (USA).

- Raman-coupled scanning electrochemical microscopy – investigation of oxygen evolution at NiFe thin film electrodes

Matthias Steimecke, Gerda Seiffarth, Michael Bron

Poster, ISE 18th topical meeting, 08. - 11.03.2016, Gwangju (Südkorea).

- Ni₃CoyFe₂O₄ on carbon supports as bifunctional electrocatalysts – an active material for both oxygen evolution and oxygen reduction reaction

Gerda Seiffarth, Matthias Steimecke, Mathias Kühhirt, Till Walther, Michael Bron

Oral presentation, ISE 18th topical meeting, 08. - 11.03.2016, Gwangju (Südkorea).

- Raman-coupled scanning electrochemical microscopy – investigation of oxygen evolution at NiFe-electrodes

Gerda Seiffarth, Matthias Steimecke, Michael Bron

Oral presentation, AGEF-Seminar 107, 08.04.2015, Oldenburg.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Weiterhin versichere ich, dass ich keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen habe und die Dissertation in der gegenwärtigen bzw. in einer anderen Fassung keiner anderen Fakultät vorgelegen hat.

Halle (Saale), den 09.10.2018

Gerda Seiffarth