

Maßschneidern von elektroaktiven organischen und anorganischen Funktionsmaterialien für elektrochemische Anwendungen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Chemie (Dr. rer. nat.) genehmigte
Abhandlung

vorgelegt von

Miriam Goll

aus Karlsruhe

Hauptberichterin:

Prof. Dr. Sabine Ludwigs

Mitberichter:

Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Prüfungsvorsitzender:

Prof. Dr. Frank Gießelmann

Tag der mündlichen Prüfung:

13.07.2017

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2018

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Zuhilfenahme anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt zu haben.

Stuttgart, Juni 2017

Miriam Goll

Zusammenfassung

Die mit dem Klimawandel einhergehende Erderwärmung stellt die Weltbevölkerung aktuell vor größte Herausforderungen. Besonders im Bereich der CO₂-neutralen Energieerzeugung und Speicherung müssen noch entscheidende Fortschritte gemacht werden. Unter den verschiedenen Materialien die für Anwendungen in diesem Gebiet denkbar sind, sollen hier halbleitende Polymere und Übergangsmetalloxide betrachtet werden. Die vorliegende Dissertation verwendet elektrochemische Methoden zur Synthese und Charakterisierung organischer und anorganischer Funktionsmaterialien und soll diese für mögliche Anwendungen optimieren.

Im ersten Teil steht die Entwicklung einer Plattform für die Synthese von elektroaktiven Polymerschichten mit vielfältigen weiteren Funktionalisierungsmöglichkeiten im Mittelpunkt. Hierzu wurden Azid-funktionalisierte 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT-N₃) haltige Polymerfilme mittels Elektropolymerisation hergestellt und anschließend über „Click-Chemie“ beispielsweise mit An- und Kationen funktionalisiert. Bei der ionischen Modifizierung wurden dabei weder die optischen noch die elektronischen Eigenschaften wesentlich verändert, wohl aber die Oberflächenpolarität der Filme. Die große Vielseitigkeit dieses Systems konnte gezeigt werden, indem zunächst ein lineares Copolymer mit 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) hergestellt wurde. Bei diesem konnte durch Variation des Co-Monomerverhältnisses die Konzentration der funktionellen Gruppen gezielt gesteuert werden. Der Nachweis gelang hier durch Modifikation mit einem Fluoreszenzfarbstoff. Durch Copolymerisation mit 2,2':3',2''-Terthiophen (3T) entstanden verzweigte Copolymere mit dreidimensionaler Architektur, in denen zusätzlich die elektronischen Eigenschaften eingestellt werden konnten¹⁻³. Die Charakterisierung erfolgte über verschiedene elektrochemische Methoden (Cyclovoltammetrie, *in situ*-Spektroelektrochemie, *in situ*-Leitwertmessungen), Infrarot- und Ramanspektroskopie sowie Wasserkontaktwinkelmessungen.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit der Herstellung kobalthaltiger Oxide und der Bestimmung und Optimierung ihrer elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der oxidativen Wasserspaltung, welche den Flaschenhals bei der elektrokatalytischen Konvertierung

elektrischer Energie in Wasserstoff darstellt. Dazu wurde die Methode der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der elektrochemischen Wasserspaltung, im Speziellen gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: oxygen evolution reaction, OER), neu von mir im Arbeitskreis etabliert. Dabei wurde eine verlässliche Methode zur Bestimmung des Überpotentials entwickelt. Kobaltoxid vom Spinelltyp (Co_3O_4) wurde über zwei verschiedene Syntheserouten, die Ammoniumcarbonatdiffusion und die Salzmetathese, bei denen basisches Kobaltcarbonat aus chloridhaltiger Lösung ausgefällt und schließlich in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in das Oxid überführt wird, hergestellt. Die kobalthaltigen Oxide wurden hinsichtlich ihrer elektrokatalytischen Eigenschaften untersucht. Schließlich wurde geprüft, ob sich die elektrokatalytische Aktivität optimieren lässt. Mittels Fremdionendotierung sollte das Überpotential herabgesetzt werden. In den Dotierungsversuchen in der Salzmetathese konnte keine Verbesserung der Aktivität erreicht werden, obgleich die Zugabe verschiedener Dotierungsionen wie Nickel, Lithium und Mangan einen großen Einfluss auf die Morphologie der erhaltenen Partikel hatte. In der Ammoniumcarbonatdiffusion hingegen zeigte sich, dass Dotierung mit Nickel sich positiv auf die elektrokatalytische Aktivität auswirkte, während Mangan und Lithium eher schlechtere Ergebnisse zeigten. Ferner wurden Kobaltoxide mit stäbchenförmiger Morphologie durch Mineralisation in Gegenwart löslicher und unlöslicher organischer Template („bioinspirierte Mineralisation“) hergestellt. Stäbchenförmiges Co_3O_4 , welches durch Mineralisation in Membranporen mit 100 oder 200 nm Durchmesser synthetisiert worden war, zeigte keine besondere elektrokatalytische Aktivität. Positiv beeinflusst wurde das Überpotential allerdings durch den Einsatz von Tabakmosaikviren (TMV), die als unlösliche organische Template während der Mineralisation zugegen waren. Diese in Kooperation mit dem Institut für Biomaterialien und biomolekulare Systeme der Universität Stuttgart hergestellten Oxide zeigten eine besonders hohe elektrokatalytische Aktivität gegenüber der OER.⁴ Neben den elektrochemischen Methoden wurden die Proben mittels Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, IR-Spektroskopie und Pulver-Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

- (1) Goll, M.; Ruff, A.; Muks, E.; Goerigk, F.; Omiecienski, B.; Ruff, I.; González-Cano, R. C.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 335.
- (2) Scheuble, M.; Goll, M.; Ludwigs, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (2), 115.
- (3) Link, S. M.; Scheuble, M.; Goll, M.; Muks, E.; Ruff, A.; Hoffmann, A.; Richter, T. V; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. *Langmuir* **2013**, *29* (49), 15463.
- (4) Schenk, A. S.; Eiben, S.; Goll, M.; Reith, L.; Kulak, A. N.; Meldrum, F. C.; Jeske, H.; Wege, C.; Ludwigs, S. *Nanoscale* **2017**, *9* (19), 6334.

Summary

The global warming associated with climate change currently presents the world's population with the greatest challenges. Particularly in the area of CO₂-neutral energy conversion and storage, decisive progress has to be made. Among various materials conceivable for applications in this field, the two material classes discussed here are semiconducting polymers and transition metal oxides. The presented thesis uses electrochemical methods for the synthesis and characterization of organic and inorganic functional materials and is intended to optimize them for possible applications.

The first part focuses on the development of a platform for the synthesis of electroactive, electrochromic polymer films with a wide range of other functionalization options. To this end, azide-functionalized 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT-N₃) containing compounds were prepared by means of electro-polymerization and subsequently functionalized via "click chemistry" using anionic and cationic modified alkynes. The ionic modification did not significantly alter either the optical or electronic properties of the polymer films, but has a profound influence on the surface polarity of the films. The great versatility of this system was demonstrated by first generating a linear copolymer with pristine 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). The concentration of the functional groups could be specifically controlled by varying the co-monomer ratio. The proof succeeded in this case by modification with a fluorescent dye. By copolymerization with 2,2':3',2''-terthiophene (3T), branched copolymers with a three-dimensional architecture were formed, in which the electronic properties could also be adjusted¹⁻³. Characterization was carried out by means of various electrochemical methods (cyclic voltammetry, *in situ* spectroelectrochemistry, *in situ* conductance measurements), infrared and Raman spectroscopy as well as water contact angle measurements.

The second part of the thesis deals with the synthesis of cobalt-containing oxides and the determination and optimization of their electro catalytic activity against the oxidative water splitting. The latter is considered to be the bottleneck in the electro catalytic conversion of electrical energy into hydrogen. For this purpose, the method of the rotating disk electrode for the determination of the electro catalytic activity against the electrochemical water splitting, in

particular against the oxygen evolution reaction (OER), was newly established in the working group. A reliable method for determining the overpotential has been developed. In the following, the work was concerned with the preparation of cobalt-containing oxides via two different routes, namely the ammonium carbonate diffusion method and the salt metathesis. In both methods, basic cobalt carbonate is precipitated from chloride-containing solutions and finally converted into the spinel-type oxide Co_3O_4 at elevated temperature in the presence of oxygen. The electro catalytic properties of the cobalt-containing oxides were investigated. Finally, it was explored whether the electro catalytic activity could be optimized. The overpotential should be reduced by means of foreign-ion doping. In the doping experiments during the salt metathesis, no improvement of the activity could be achieved, although the addition of different doping ions such as nickel, lithium and manganese had a profound influence on the morphology of the particles obtained. In the ammonium carbonate diffusion method, on the other hand, doping with nickel had a positive effect on the electro catalytic activity, while manganese and lithium showed rather poor results. Furthermore, cobalt oxides with rod-shaped morphology were prepared by mineralization in the presence of soluble and insoluble organic templates ("bio-inspired mineralization"). Rod-shaped Co_3O_4 particles, synthesized by mineralization in membrane pores with a diameter of 100 or 200 nm, showed no increased electro catalytic activity. However, the overpotential was positively influenced using tobacco mosaic viruses (TMV) as insoluble organic templates during mineralization. These oxides, produced in cooperation with the Institute for Biomaterials and Biomolecular Systems of the University of Stuttgart, showed a particularly high electro catalytic activity against the OER.⁴ Besides the electrochemical methods, the samples were characterized by light microscopy, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and powder X-ray diffraction.

- (1) Goll, M.; Ruff, A.; Muks, E.; Goerigk, F.; Omiecienski, B.; Ruff, I.; González-Cano, R. C.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 335.
- (2) Scheuble, M.; Goll, M.; Ludwigs, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (2), 115.
- (3) Link, S. M.; Scheuble, M.; Goll, M.; Muks, E.; Ruff, A.; Hoffmann, A.; Richter, T. V.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. *Langmuir* **2013**, *29* (49), 15463.
- (4) Schenk, A. S.; Eiben, S.; Goll, M.; Reith, L.; Kulak, A. N.; Meldrum, F. C.; Jeske, H.; Wege, C.; Ludwigs, S. *Nanoscale* **2017**, *9* (19), 6334.

Publikationen

Wissenschaftliche Artikel

- (1) Link, S. M.; Scheuble, M.; Goll, M.; Muks, E.; Ruff, A.; Hoffmann, A.; Richter, T. V.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. Electropolymerized Three-Dimensional Randomly Branched EDOT-Containing Copolymers. *Langmuir* **2013**, *29* (49), 15463–15473 DOI: 10.1021/la403050c.
- (2) Scheuble, M.; Richter, T. V.; Goll, M.; Link, S.; López Navarrete, J. T.; Ruff, A.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. Branched Polythiophenes by Ni-Catalyzed Kumada Coupling. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (23), 6824–6833, DOI: 10.1039/C4PY00899E.
- (3) Scheuble, M.; Goll, M.; Ludwigs, S. Branched Terthiophenes in Organic Electronics: From Small Molecules to Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (2), 115–137, DOI: 10.1002/marc.201400525.
- (4) Goll, M.; Ruff, A.; Muks, E.; Goerigk, F.; Omiecienski, B.; Ruff, I.; González-Cano, R. C.; Lopez Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Ludwigs, S. Functionalized Branched EDOT-Terthiophene Copolymer Films by Electropolymerization and Post-Polymerization “click”-Reactions. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 335–347, DOI: 10.3762/bjoc.11.39.
- (5) Trefz, D.; Ruff, A.; Tkachov, R.; Wieland, M.; Goll, M.; Kiriya, A.; Ludwigs, S. Electrochemical Investigations of the N-Type Semiconducting Polymer P(NDI2OD-T2) and Its Monomer: New Insights in the Reduction Behavior. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (40), 22760–22771, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05756.
- (6) Schenk, A. S.; Eiben, S.; Goll, M.; Reith, L.; Kulak, A. N.; Meldrum, F. C.; Jeske, H.; Wege, C.; Ludwigs, S. Virus-Directed Formation of Electrocatalytically Active Nanoparticle-Based Co₃O₄ Tubes. *Nanoscale* **2017**, *9* (19), 6334–6345, DOI: 10.1039/C7NR00508C

Vorträge auf Konferenzen

- (1) Goll, M.; Ruff, A.; Scheuble, M.; Muks, E.; Link, S.; Lopez-Navarrete, J.T.; Ruiz Delgado, M.C.; Ludwigs, S. *Electrochemical Synthesis & Spectroscopical Studies of EDOT Containing Conducting Copolymer & Blend Films*, ECHEMS 2014, 17.-20.06.2014, Wells, UK
- (2) Goll, M.; Ruff, A.; Scheuble, M.; Muks, E.; Link, S.; Lopez-Navarrete, J.T.; Ruiz Delgado, M.C.; Ludwigs, S. *Electrosynthesis of Branched EDOT Containing Conducting Copolymers – Electrochemical & Spectroscopical Studies*, Electrochemistry 2014, 22.-24.09.2014, Mainz, DE

Postervorstellungen auf Konferenzen

- (1) Link, S.; Goll, M.; Scheuble, M.; Richter, T. V.; Dirnberger, K.; Ludwigs, S. *Printable Semiconducting 3D-Polythiophenes for Electrochemical Devices*, UECT 2012, 3.-5.7.2012, Ulm, DE
- (2) Ruff, A.; Goll, M.; Muks, E.; Machinek, M.; Holst, A.; Link, S.; Omiecienski, B.; Ludwigs, S. *Hyperbranched EDOT containing polythiophenes via electropolymerization: electrochemical and optical properties* Erlangen International Symposium Flexible Electronics 2013, 19.-21.06.2013, Erlangen, DE
- (3) Scheuble, M.; Ruff, A.; Goll, M.; Richter, T.; Link, S.; Dirnberger, K.; Ludwigs, S. *Using Architecture as Toolbox: From Linear to Branched Polythiophenes* 2014 MRS Fall Meeting, 30.11.-05.12.2014, Bosten, USA
- (4) Schenk, A. S.; Eiben, S.; Goll, M.; Reith, L.; John, E.; Kulak, A. N.; Meldrum, F. C.; Wege, C.; Jeske, H.; Ludwigs, S. *Learning from Sea Shells – Bio-Inspired Approaches Toward Mesoscale Architectures in Functional Spinel Oxides* GRC Biomineralization, 14.-19.08.2016, Girona, ES

Danksagung

Frau *Prof. Dr. Sabine Ludwigs* danke ich herzlich für die Betreuung dieser Arbeit, die Aufnahme in ihren Arbeitskreis und die damit verbundene Möglichkeit meine Doktorarbeit auf einem spannenden und relevanten Themenfeld in sehr guter Atmosphäre mit hervorragender Ausstattung anzufertigen. In vielen fachlichen Diskussionen hat sie mir immer wieder neue Denkanstöße gegeben und dazu beigetragen, dass ich das eigene Arbeiten sowie das Präsentieren der Ergebnisse ständig verbessern konnte.

Herrn *Prof. Dr. Wolfgang Kaim* danke ich herzlich für die Übernahme der Zweitbegutachtung. Bei Herrn *Prof. Dr. Frank Gießelmann* möchte ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken.

Der *Carl Zeiss Stiftung* danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit im Rahmen des PostDoc-Stipendiums von Dr. Anna Schenk.

Dr. Carmen Ruiz-Delgado danke ich für die Messung und Auswertung von Raman-Spektren. *Dr. Ines Ruff* danke ich für die Messung und Auswertung von ortsaufgelösten IR-Spektren. *Dr. Björn Blaschkowski* und *Cora Bubeck* danke ich für die Messung und Auswertung von Pulver-Röntgendiffraktogrammen.

Bei *Dr. Adrian Ruff* und *Dr. Anna Schenk* bedanke ich mich für die Übernahme der jeweiligen Betreuung der beiden Unterkapitel dieser Arbeit. Die vielen fachlichen Diskussionen und Ratschläge waren von unschätzbarem Wert für mich und haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Auch für das konzentrierte Durchsehen der geschriebenen Arbeit und das Liefern vieler sinnvoller Kommentare und Anstöße möchte ich mich bei beiden herzlich bedanken.

Dr. Klaus Dirnberger danke ich für viele wissenschaftliche Diskussionen und sein unerschöpfliches Polymerwissen, welches er gerne mit uns teilte. Dem Umstand, dass mir seine Tür immer offen stand gilt, mein besonderer Dank.

Corinne Rost-Schmidt und *David Freytag* gilt mein Dank für die Hilfe bei Synthesen sowie dem Messen von NMR- und IR-Spektren. *Simon Tannert* möchte ich für die Erstellung und

Verbesserung der Origin-Skripte danken. Bei *Beatrice Omiecienski* möchte ich mich ganz herzlich für die unzähligen Hilfestellungen sowie die Unterstützung beim Aufbau neuer Setups im Labor bedanken.

Den Forschungspraktikanten *Matthäus Kalinowski, Erna Muks, Aggeliki Avramidou, Fabian Guba, Carina Schellenberg, Andre Michele* und *Marc Vocht* sowie den wissenschaftlichen Hilfskräften *Erna Muks, Felix Goerigk* und *Matthias Wieland* danke ich für die Zusammenarbeit und Ihren Betrag zu meiner Arbeit. *Jonglack Kim* danke ich für seinen Beitrag zu meiner Arbeit im Rahmen seiner Masterarbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für die wunderbare, kollegiale Arbeitsatmosphäre, durch die es immer Spaß gemacht hat zu Arbeiten und sich gegenseitig zu unterstützen. Meinen Mit-Doktoranden *Christoph Braun, Steffen Link, Kim Tremel, Florian Fischer, Martin Scheuble, Justus Back, Angelina Wimmers, Christian Rothe, Daniel Trefz, Philipp Gutbrod, Kirsten Bruchlos, Peter Reinold* und *Yannic Gross* möchte ich für die schöne gemeinsame Zeit danken.

Meinen Kommilitonen *Angela Holst, Johanna Spörl, Moritz Messner, Maurice Melcher* und *Susanne Rommel* danke ich für die gemeinsam verbrachte schöne Studienzeit innerhalb und außerhalb des Labors und des Hörsaals.

Meiner Familie danke ich für die große Unterstützung die ich durch sie erfahren habe. Meinen Eltern danke ich für die großzügige Finanzierung des Studiums. Besonders meinem Vater, der die Fertigstellung der Arbeit leider nicht mehr erleben kann, danke ich für das immerwährende große Interesse an meinem Studium und meiner Arbeit.

Mein größter Dank gilt meinem Mann und meinem Sohn, die diese Arbeit mitgetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theorie	3
2.1. Halbleitende Polymere für elektrochemische Anwendungen	3
2.1.1. Elektrochemische Synthese thiophenbasierter Polymere	9
2.1.1.1. Polymere auf Basis verzweigter Thiophene	10
2.1.1.2. Polymere auf Basis verzweigter Thiophene und EDOT	14
2.1.2. Gezielte Modifikation der Polymereigenschaften	17
2.1.2.1. Bandlückenmanipulation	17
2.1.2.2. Konjugierte Polyelektrolyte.....	21
2.1.2.3. „Click“- und „Elektro-Click“-Reaktionen zur Modifizierung von PEDOT-N ₃ -Filmen	25
2.2. Kobaltbasierte Übergangsmetalloxide für elektrochemische Anwendungen	28
2.2.1. Elektrokatalytische Wasserspaltung	29
2.2.2. Kobalt-basierte oxidische Materialien	33
2.2.2.1. Synthesemethoden von Spinell-Typ Kobaltoxid.....	35
2.2.2.2. Bioinspirierte Synthesestrategien	38
2.2.2.3. Elektrokatalytische Eigenschaften.....	43
3. Aufgabenstellung	53
4. Funktionalisierbare Polymerschichten.....	57
4.1. EDOT-Azid: Synthese der Reagenzien und Testreaktionen am Monomer	58
4.2. Funktionalisierbare EDOT-Azid-haltige Polymerfilme.....	62
4.2.1. Funktionalisierbare PEDOT-N ₃ Homopolymerfilme	62
4.2.1.1. Abscheidung und Charakterisierung der Präpolymerfilme	62
4.2.1.2. Polymeranaloge Funktionalisierung von PEDOT-N ₃	65

4.2.1.3.	Elektrochemische Charakterisierung der funktionalisierten Filme	68
4.2.2.	Steuerung der Funktionalisierungsdichte im Polymer durch Copolymerisation mit EDOT	75
4.3.	Zusätzliche Steuerung der elektronischen Eigenschaften durch Copolymerisation von EDOT-Azid mit 3T	82
4.3.1.	Polymersynthese	82
4.3.1.1.	Vergleichssystem EDOT/3T	82
4.3.1.2.	Copolymerisation von EDOT-N ₃ /3T.....	89
4.3.2.	Polymeranaloge Funktionalisierung von P(EDOT-N ₃ -co-3T)	91
4.3.3.	Elektrochemische Charakterisierung der funktionalisierten Filme.....	97
4.4.	Weitere Ansätze	102
4.5.	Zusammenfassung.....	108
5.	Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung	111
5.1.	Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)....	112
5.2.	Methoden zur Herstellung von Kobalt(II,III)-oxid	120
5.2.1.	Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode.....	120
5.2.2.	Salzmetathese und Präzipitalterung in Lösung	122
5.2.3.	Elektrochemische Charakterisierung	126
5.3.	Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid.....	128
5.3.1.	Modifikation der Zusammensetzung durch Dotierung mit Fremdionen	128
5.3.1.1.	In der Salzmetathese	128
5.3.1.2.	In der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode.....	149
5.3.2.	Modifikation der Morphologie durch lösliche und unlösliche organische Polyelektrolyte	160
5.3.2.1.	Strukturierung durch Membranen und Polyacrylsäure.....	160

5.3.2.2. Strukturierung durch Tabakmosaikviren	169
5.4. Zusammenfassung.....	174
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	177
6.1. Funktionalisierbare Polymerschichten	177
6.2. Kobaltoxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung....	182
7. Experimentalteil.....	187
7.1. Methoden.....	187
7.1.1. Elektrochemische Methoden.....	187
7.1.2. Spektroskopische, bildgebende und andere Methoden.....	195
7.2. Synthesen	199
7.2.1. Niedermolekulare Bausteine.....	199
7.2.2. Polymeranaloge Umsetzungen.....	208
7.2.3. Mineralisationen	209
8. Literatur	213
Abkürzungsverzeichnis.....	XV
Anhang.....	XIX

1. Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten hat die anwachsende Weltbevölkerung und deren immer höherer Lebensstandard zu einem stetig steigenden Energiebedarf geführt. Große Mengen an Energie sind in den fossilen Lagerstätten von Erdöl, Erdgas, Stein- und Braunkohle gelagert. Bei der Verbrennung dieser Stoffe wird CO₂ freigesetzt. Die globale anthropogene CO₂-Emission aus Forstwirtschaft und anderer Landnutzung sowie aus der Nutzung fossiler Brennstoffe, Zementproduktion und Flaring (Abfackelung von Erdgas und Abgasen bei der Erdölförderung und in der chemischen Industrie) hat seit 1845 dramatisch zugenommen, wobei besonders seit den 1950er Jahren ein enormer Anstieg von CO₂-Emissionen festgestellt werden kann.^[1]

Das gesteigerte Entweichen von CO₂ in die Atmosphäre macht die Erde zu einem Treibhaus und führt zu einem Ansteigen der Temperaturen. Das Jahr 2015 war das wärmste seit Beginn der Aufzeichnungen im Jahr 1880. Steigt die CO₂-Emission ungebremst weiter, ist ein Anstieg der Temperaturen bis zum Ende des 21. Jahrhunderts um 4 °C möglich.^[2] Dabei handelt es sich um einen anthropogenen, also von Menschen ausgelösten Klimawandel. Denn steigende Temperaturen können zu einem Anstieg der Meeresspiegel und zur Veränderung von Meeresströmungen und damit verbundenen extremen Wetterlagen wie Wirbelstürmen oder Dürren führen.^[3] Um einen solchen Klimawandel zu verhindern, ist es unumgänglich, den globalen CO₂-Ausstoß zu senken. Alternative Energiequellen müssen dann den großen Bedarf decken. Dabei haben sich bisher die Nutzung von Wasser-, Wind- und Sonnenenergie sowie die Energieerzeugung aus Biomasse etabliert. Neuerdings kommt auch die Nutzung der Erdwärme (Geothermie) hinzu. Im Jahr 2016 konnten in Deutschland mit 188,3 Mrd. KWh Strom aus erneuerbaren Energien erst 31,7 % des Strombedarfs gedeckt werden.^[4] Bedenkt man zusätzlich, dass auch im Bereich der Mobilität eine Verlagerung weg vom Verbrennungsmotor hin zu Elektromobilität stattfinden wird (laut Bundesregierung sollen bis 2030 sechs Millionen Elektroautos auf den Straßen unterwegs sein^[5]), so wird der Strombedarf wohl trotz anderweitiger Einsparungen (bspw. durch energetische Gebäudesanierung) weiter ansteigen.

1. Einleitung

Unklar ist weiterhin auch die Frage der Energiespeicherung. Anders als in der konventionellen Energieerzeugung, kann die Produktion der erneuerbaren Energien nicht dem tatsächlichen Bedarf angepasst werden. Für Phasen, in denen der Bedarf größer als der momentan maximal produzierbare Strom ist, muss elektrische Energie in großem Maßstab gespeichert werden. Zur langfristigen Aufbewahrung erscheint die Speicherung in chemischen Bindungen, z.B. in Wasserstoff sinnvoll. Im Energiepark Mainz, einer Kooperation der Hochschule Rhein-Main mit der Siemens AG, der Linde AG sowie den Mainzer Stadtwerken wird derzeit eine Power-to-Gas Anlage (hier wird elektrische Energie durch Elektrolyse von Wasser in Wasserstoff umgewandelt) mit 6 MW getestet, welche ab 2017 in den kommerziellen Testbetrieb gehen soll.^[6]

Die Energiespeicherung ist allerdings nur ein Beispiel von vielen, wenn es um die Entwicklung von Technologien im Zusammenhang mit erneuerbaren Energien geht. Ebenso im Fokus der Forschung steht beispielsweise die organische Photovoltaik zur sauberen Energieerzeugung^[7,8], oder organische Elektronik wie organische lichtemittierende Dioden (OLEDs)^[9,10] oder organische elektrochrome Fenster^[11,12]. Damit für die Energieerzeugung und die Umwandlung zur Speicherung effiziente und langlebige Verfahren zur Verfügung stehen, ist es unabdingbar mit Hilfe von Grundlagenforschung ein tiefes Wissen und Verständnis über die verwendeten Materialien zu generieren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit zwei Materialklassen für die durch ihre jeweiligen Eigenschaften Anwendungen im Bereich der erneuerbaren Energieerzeugung/-speicherung möglich sind. Vor allem mittels elektrochemischer Methoden sollen hier Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgezeigt werden.

2. Theorie

Im Folgenden sollen zwei vielseitige Materialklassen, halbleitende Polymere und Kobalt-basierte Übergangsmetalloxide, mit Bezug auf deren elektrochemische Anwendungen vorgestellt werden. So unterschiedlich beide sind, verbindet sie die Tatsache, dass sie eine ganze Bandbreite an Möglichkeiten für die Optimierung bezüglich verschiedener Anwendungen bereithalten. Halbleitende Polymere bieten verschiedenste Einsatzmöglichkeiten im Bereich der organischen Elektronik, wo sie als dünne Schichten aufgebracht für Ladungstransport in Feldeffekttransistoren oder Solarzellen sorgen oder als elektrochrome Fenster Verwendung finden. Kobalt-basierte Übergangsmetalloxide auf der anderen Seite sind vielversprechende Kandidaten für kostengünstige und effektive Elektrodenmaterialien in der elektrochemischen Wasserspaltung. Beide Felder sollen in den nächsten Kapiteln beleuchtet werden.

2.1. Halbleitende Polymere für elektrochemische Anwendungen

Seit der Entdeckung von intrinsisch leitenden Polymeren sind fast 40 Jahre vergangen und intensive Forschungsbemühungen haben verschiedenste mögliche Anwendungsgebiete aufgezeigt. Zunächst mögen diese Polymere, die elektrischen Strom und Ionen leiten können, als Kuriosität gegolten haben und das Interesse daran allein der wissenschaftlichen Neugier gedient haben. Inzwischen ist allerdings klar, dass die ungewöhnlichen Eigenschaften wie der Wechsel zwischen neutraler, nicht-leitender Form und dotierter, leitfähiger Form, oder aber andere variierbare Eigenschaften wie Farbe und Flexibilität, nicht nur besonders sind, sondern auch enormes Potential im Hinblick auf mögliche Anwendungen bieten.

Der überwiegende Teil der Forschung hat sich hierbei auf die Entwicklung polymerer Materialien zur Anwendung in der organischen Photovoltaik fokussiert. Die Elektrochemie findet bei der Charakterisierung dieser Funktionsmaterialien hauptsächlich zur Bestimmung der Bandlücke Anwendung. Es bestehen aber auch Anwendungen, die elektrochemische

2. Theorie

Reaktionen von halbleitenden Polymeren nutzen wie z. B. elektrochrome Fenster, Aktuatoren, Sensoren oder Batterien.^[11–16] Hierbei werden die speziellen Eigenschaften leitfähiger Polymere, wie Löslichkeit, Biokompatibilität, Flexibilität, die Fähigkeit ein ionisches Signal in ein elektronisches Signal umzuwandeln, die Möglichkeit zusätzliche Funktionalitäten einzuführen sowie die Stabilität für die jeweilige Anwendung genutzt, wie schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.^[17]

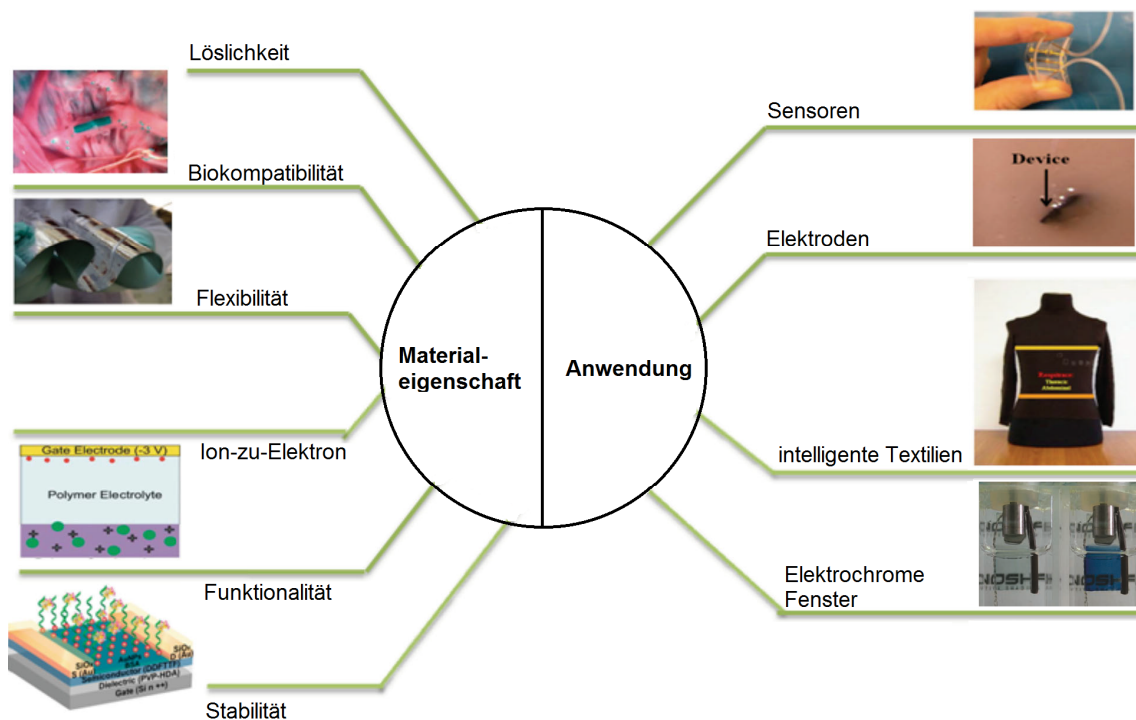


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Materialeigenschaften halbleitender Polymere und daraus resultierende Anwendungsmöglichkeiten. Modifizierte Abbildung nach Referenz^[17]. © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH

Elektronische Struktur

Konzentrierten sich die ersten Entdeckungen auf diesem Gebiet in den 70er Jahren von Heeger, MacDiarmid und Shirakawa auf Polyacetylen^[18–20], sind bald Polymere auf Basis von Benzol^[21], Anilin^[22], Pyrrol^[23] und Thiophen^[24] (Strukturformeln in Abbildung 2.2) in den Fokus gerückt, da sie eine einfache chemische Modifikation erlauben und ausreichende Stabilität gegenüber Luft und Temperatur aufweisen. Tatsächlich basierte das erste synthetisierte leitfähige Polymer auf einem Heterocyclen, nämlich Polyanilin. Es wurde schon

1862 von Henry Letheby durch Elektropolymerisation hergestellt,^[25] obwohl das Produkt lange noch nicht als Polymer erkannt wurde, da die Existenz solcher Makromoleküle erst 60 Jahre später von Staudinger postuliert wurde.^[26]

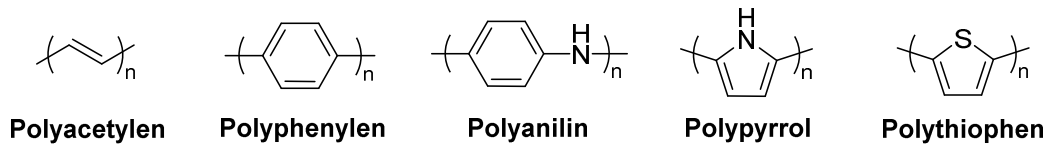


Abbildung 2.2: Strukturformeln von Polyacetylen, Polyphenylen, Polyanilin, Polypyrrol und Polythiophen

Inzwischen sind die charakteristischen elektronischen und optischen Eigenschaften der Polymere weitestgehend verstanden. Was alle genannten Polymere verbindet, ist das Vorliegen von alternierenden π - und σ -Bindungen, die das Zustandekommen von ausgedehnten π -Systemen zulassen. In Polyacetylen beispielsweise sind alle Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert. Da viele gleichartige Orbitale miteinander wechselwirken, spalten diese immer weiter auf, so dass keine diskreten Energieniveaus, sondern breite Bänder erhalten werden. Der Abstand zwischen dem besetzten bindenden π -Orbital (Valenzband oder auch HOMO, *highest occupied molecular orbital*) und dem unbesetzten π^* -Orbital (Leitungsband oder LUMO, *lowest unoccupied molecular orbital*) wird bei zunehmender Anzahl wechselwirkender Orbitale immer kleiner. Abbildung 2.3 zeigt schematisch diese Entwicklung. Ein Elektron ist im senkrecht stehenden p_z -Orbital lokalisiert. Im Falle einer vollständigen Delokalisation des π -Systems würde eine metallische Leitfähigkeit für neutrales Polyacetylen vorliegen. Die tatsächlich erreichte Leitfähigkeit liegt allerdings um Größenordnungen darunter. Grund hierfür ist die Peierls-Verzerrung, die eine gänzliche Aufhebung der Bindungslängenalternanz und damit eine Delokalisation der π -Elektronen verhindert und zur Bildung einer Bandlücke führt.^[27]

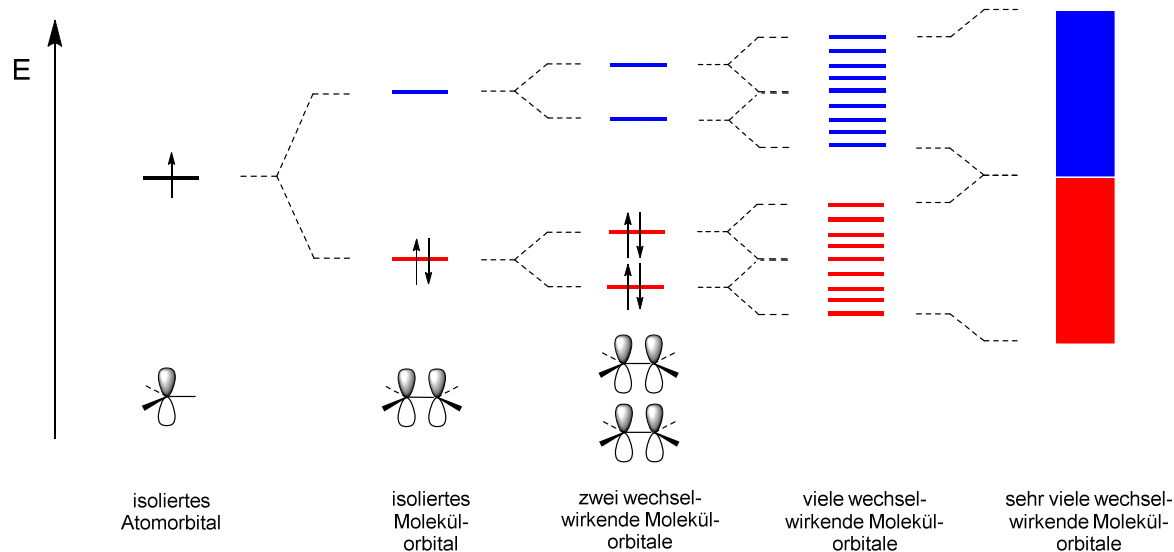


Abbildung 2.3: Übergang des energetisch höchsten Orbitals eines individuellen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms in zunächst π - (HOMO-) und π^* - (LUMO-)Molekülorbitale des Ethylens und dann sukzessive in die Bandstruktur des Festkörpers. Entnommen aus Referenz^[28]. © 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH

Erst durch Dotierung (meistens Oxidation, seltener auch Reduktion) des Polymers wird eine elektrische Leitfähigkeit, die im Bereich von Metallen liegen kann, erreicht. Die erzeugten Ladungen (Polaron genannt im Falle eines Radikalkat- oder anions, bzw. Bipolaron im Falle des Dikat- bzw. anions) werden im Molekül quinoid stabilisiert (Abbildung 2.4 a)). Dabei kommt es zu einer lokal begrenzten energetischen Anhebung des HOMO's bzw. einem Absinken des LUMO's. Die damit verbundene Verkleinerung der Bandlücke ist verantwortlich sowohl für die Erhöhung der Leitfähigkeit als auch für die Änderung der Absorption. Die Erzeugung von Ladungen im Inneren eines Polymerfilmes macht einen Ladungsausgleich erforderlich. Im Falle der oxidativen Dotierung mit einem Redox-Reagenz wie beispielsweise Iod oder 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan (F_4 -TCNQ) verbleibt das jetzt reduzierte und negativ geladene Reagenz zur Ladungsneutralisierung im Film. Wird die Dotierung durch elektrochemische Oxidation durchgeführt, erfolgt die Kompensierung der erzeugten Ladungen durch Ionen (Y^+ oder Z^- in Abbildung 2.4 a)), die aus dem Elektrolyten in den Film einwandern, wobei auch Lösungsmittelmoleküle aus der Solvathülle eingetragen werden, wie Abbildung 2.4 b) schematisch darstellt. Dieser Prozess ist mit einer merklichen reversiblen Volumenänderung des Filmes verbunden, was den Einsatz der Polymere als

2.1 Halbleitende Polymere für elektrochemische Anwendungen

Aktuatoren möglich macht. Abbildung 2.4 c) zeigt einen Aktuator bestehend aus Polypyrrol beschichtetem Gold, der einen Spannungswechsel in eine mechanische Bewegung, nämlich das Zusammenfallen einer Box, umwandelt.^[13]

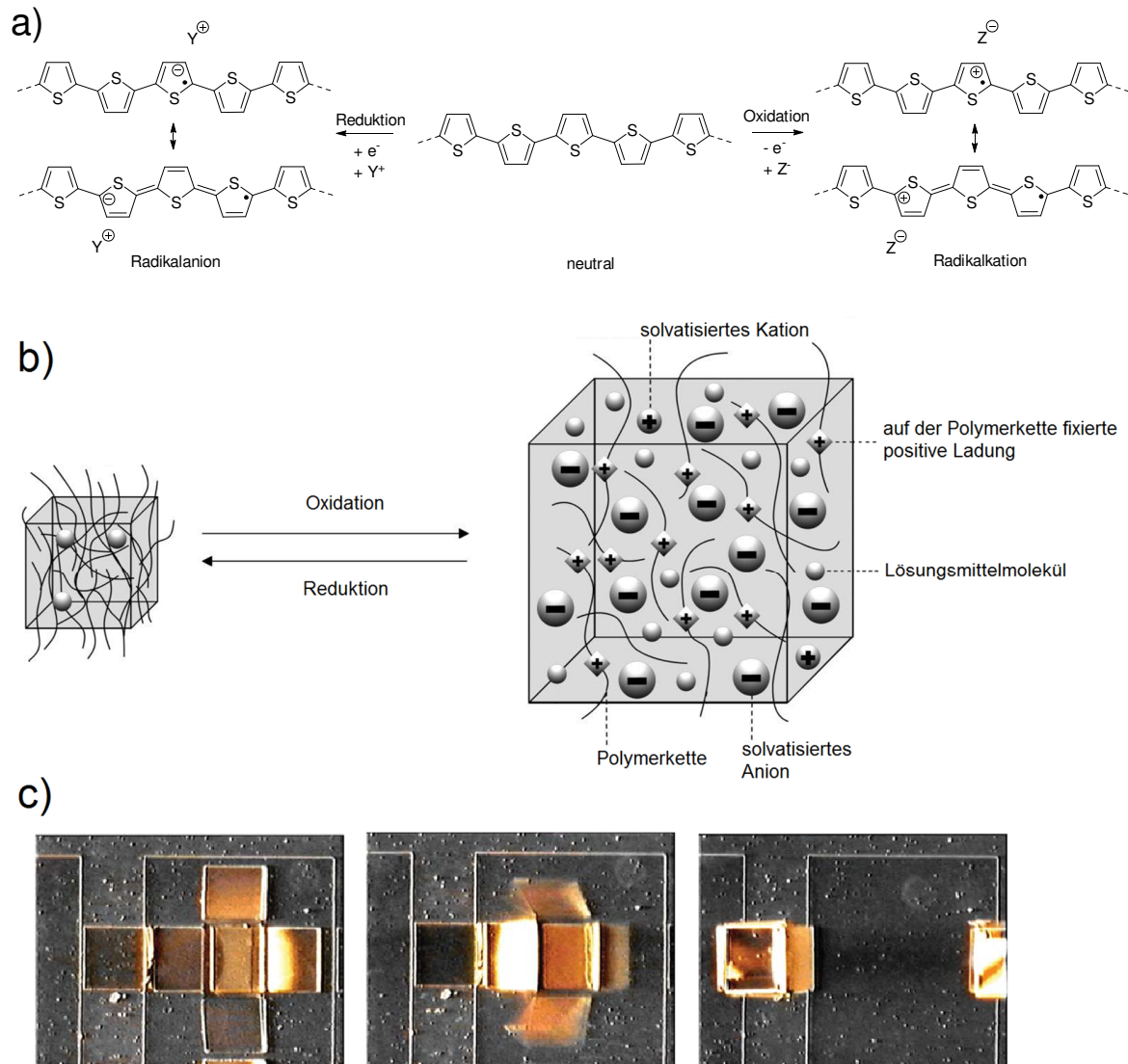


Abbildung 2.4: a) Oxidation und Reduktion eines Polythiophens führt zur Bildung von Radikalkat- und -anion. Jeweils in benzenoider und quinoider Stabilisierung dargestellt. b) Schematische Darstellung der Prozesse, die bei der elektrochemischen Oxidation eines Polymerfilmes stattfinden. Modifizierte Abbildung nach den Referenzen^[29,30]. c) Zweischiicht-Aktuatoren aus Polypyrrol/Gold bewirken das selbstständige Zusammenfallen einer Box unter Einfluss eines äußeren Potentials (von links nach rechts). Entnommen aus Referenz^[13] © 2008 Materials Research Society

Der elektrochemische Dotierungsvorgang kann mit elektroanalytischen Methoden verfolgt werden. Für einen gut charakterisierten und häufig verwendeten Vertreter leitfähiger Polymere,

2. Theorie

Poly(3-hexylthiophen) (P3HT, Strukturformel in Abbildung 2.5 b)), sind elektrochemische Daten in Abbildung 2.5 dargestellt. Mittels Cyclovoltammetrie (schwarze Kurven in Abbildung 2.5 a)) lässt sich P3HT reversibel p- und n-dotieren. Aus den Potential-Onsets (entspricht dem Potential bei dem der Strom durch Oxidation/Reduktion beginnt zu steigen) der Oxidation und der Reduktion lassen sich unter Berücksichtigung der Fermi-Energie der Referenz Ferrocen die absoluten Lagen des HOMOs und des LUMOs sowie die Bandlücke bestimmen.^[31,32] In Abbildung 2.5 a) ebenfalls gezeigt (rote Linien) ist der *in situ* dazu bestimmte Leitwert. Liegt er für das neutrale Polymer zunächst bei etwa null, steigt er sprunghaft an, sowohl bei der Oxidation des Polymers ($E > 0$ V vs. Fc/Fc^+ , p-doping) wie auch bei der Reduktion ($E < -2$ V vs. Fc/Fc^+ , n-doping). Wird simultan die Absorption des Filmes beim Vorgang der Oxidation beobachtet (siehe Abbildung 2.5 b)) zeigt sich die Bildung des Polarons durch sukzessives Verschwinden der Neutralbande (rotes Spektrum, aufgenommen bei 0 V vs. Fc/Fc^+ vor Beginn der Oxidation, markiert durch einen roten Pfeil im CV in Abbildung 2.5 a)) bei gleichzeitiger Ausbildung einer neuen Absorption bei höheren Wellenlängen (grünes Spektrum, aufgenommen bei 0,65 V vs. Fc/Fc^+ , markiert durch einen grünen Pfeil im CV in Abbildung 2.5 a)). Die Lagen von Neutral- und Radikalbande können hierbei Aufschluss über die elektronischen Zustände des Polymers liefern.

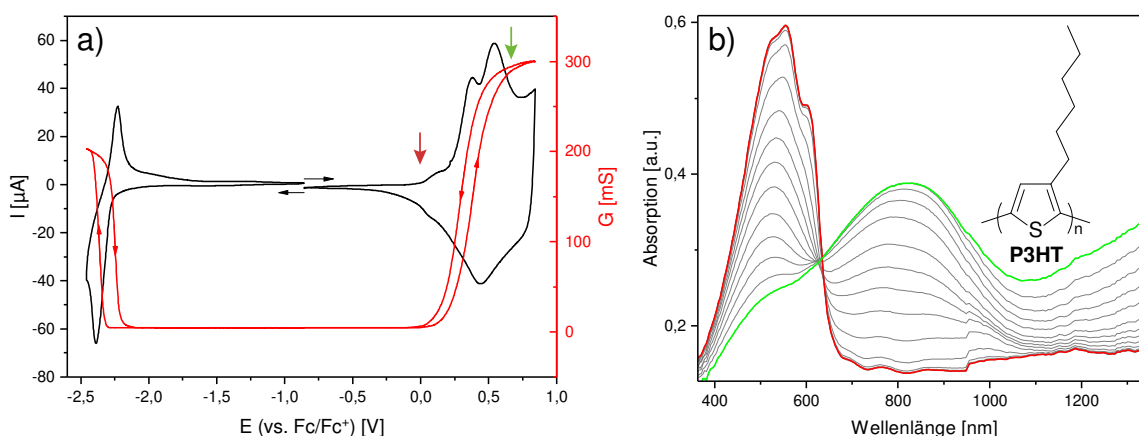


Abbildung 2.5: a) Cyclovoltammogramm (schwarz) mit *in situ* Leitwertmessung (rot) der Oxidation (p-Dotierung) und Reduktion (n-Dotierung) eines P3HT-Filmes auf interdigitierenden Platinelektroden. Oxidation und Reduktion wurden getrennt voneinander aufgenommen, schwarze Pfeile markieren Beginn der Messungen. b) Während einer Oxidation von 0 V vs. Fc/Fc^+ (rote Kurve) nach 0,65 V vs. Fc/Fc^+ (grüne Kurve) aufgenommene Absorptionsspektren. Entsprechende Punkte sind im CV durch einen roten, bzw. grünen Pfeil markiert. Außerdem ist die Strukturformel von P3HT abgebildet. Vorschubgeschwindigkeit $v = 20$ mV/s, Elektrolyt: 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$. Veröffentlicht in Referenz^[33].

In den meisten typischen Anwendungen von halbleitenden Polymeren wie organischen Transistoren, Solarzellen oder elektrochromen Fenstern, werden die Polymere als dünne Filme appliziert. Die Herstellung von Polymerfilmen kann entweder über chemische Synthese des Polymers und anschließende Abscheidung erfolgen oder direkt über elektrochemisch induzierte Polymerisation. Im folgenden Kapitel soll die Elektropolymerisation und darüber zugängliche thiophenbasierte Polymere näher beleuchtet werden.

2.1.1. Elektrochemische Synthese thiophenbasierter Polymere

Eine direkte, einfache und schnelle Methode zur Synthese von Polythiophenfilmen ist die elektrochemisch induzierte Polymerisation. Besonders elegant wird die Syntheseroute dadurch, dass Beschichtungen unterschiedlichster Elektrodenmaterialien und Geometrien mittels dieser Technik zugänglich sind.

Ein heute weithin akzeptierter Mechanismus der oxidativen Polymerisation von Thiophen ist in Abbildung 2.7 a) gezeigt. Die anodische Oxidation von Thiophenmonomeren führt zur Bildung von Radikalkationen, welche durch Rekombination unter sich anschließender Protoneneliminierung Dimere bilden. Dieser sich wiederholende Vorgang von Oxidation und Rekombination führt zur Bildung von Tetrameren, Oktameren und höheren Oligomeren. Wird eine bestimmte Kettenlänge erreicht, hat sich die Löslichkeit im gewählten Lösungsmittel so weit erniedrigt, dass sich die Polymerketten aus der Lösung auf der Elektrode abscheiden.^[30,34] Weiteres Wachstum kann von hier im Festkörper auftreten.^[35]

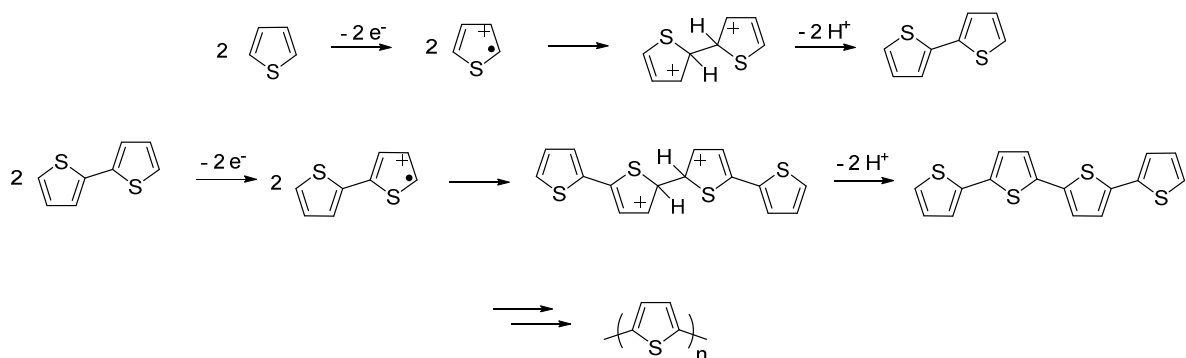
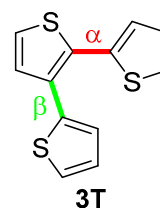


Abbildung 2.6: Polymerisationsmechanismus für Thiophenmonomere nach Referenz^[30].

2.1.1.1. Polymere auf Basis verzweigter Thiophene

Unterschiedlichste Thiophenmonomere sind für eine elektrochemisch induzierte Synthese verfügbar. Neben linearen Monomeren, die zwei endständige, azide Protonen tragen wie Thiophen oder 3-Hexylthiophen, können auch Monomere zum Einsatz kommen, die drei oder mehr solcher Protonen enthalten. Polymerisation solcher Monomere führt zu verzweigten Polymeren. Während in linearen Systemen, wie z.B. Poly(3-hexylthiophen), die Fähigkeit zur Kristallisation einen anisotropen Ladungstransport mit sich bringt, was bei großtechnischer Anwendung unerwünscht sein kann, führt das Einbringen von 3-Dimensionalität in die Struktur, zu isotropen Eigenschaften.^[36] Neben der Löslichkeit, können Energieniveaus und Absorptionseigenschaften des resultierenden Polymers beeinflusst werden. Die dreidimensionale Struktur kann auch zur Ausbildung einer offenporigen Struktur mit hoher Oberfläche führen, was für Sensor- und Batterie-Anwendungen von Vorteil ist.^[37,38]

Ein einfacher, verzweigter Monomer-Baustein, der die Synthese von 3D-strukturierten Polymeren erlaubt, ist 2,2':3',2''-Terthiophen (3T). Der zentrale Thiophenkern ist sowohl in einer α -Position wie auch in der benachbarten β -Position an einen weiteren Thiophenkern gebunden. Die Synthese von 3T wurde von Rossi^[39] und Kagan^[40] über Palladium und Nickel katalysierte



Kreuzkupplungsreaktion vorgestellt. Da die Protonen in α -Position eine erhöhte Acidität aufweisen, könne diese leicht abstrahiert werden und lassen damit weitere Modifikationen zu. Seither wurde eine Vielzahl von 3T-basierten Verbindungen synthetisiert, welche kürzlich durch unsere Gruppe in einem Review-Artikel zusammengetragen wurden.^[41]

Abbildung 2.7 zeigt das Cyclovoltammogramm einer potentiodynamischen Polymerisation von 3T. Bei 0,9 V vs. Fc/Fc⁺ ist die Redoxwelle der chemisch irreversiblen Oxidation des Monomers zu sehen. In den darauffolgenden Zyklen kann das Filmwachstum als steigendes Stromsignal bei Potentialen kathodisch zur Monomeroxidation beobachtet werden (Oxidation des entstandenen Polymers). Wie die Mulliken-Spinbesetzungsanalyse zeigt^[42] (Spindichten sind in Abbildung 2.7 a) an die entsprechende Position des Moleküls gesetzt) wird von den drei möglichen reaktiven Stellen des Moleküls (die drei endständigen α -C-Atome, die azide Protonen tragen), der α -gekuppelte Ring bevorzugt oxidiert, wobei aber alle Spindichten in derselben Größenordnung liegen, so dass durch Oxidation ein dreidimensionales Netzwerk

entstehen kann. Abbildung 2.7 b) zeigt das reversible p- und n-Dotierungsverhalten von elektropolymerisiertem P3T, aus dem sich das HOMO- bzw. LUMO-Niveau zu $-5,38$ eV und $-3,08$ eV berechnen lässt. Ebenfalls gezeigt als gepunktete Linie ist der hohe Leitwert des Polymers für sowohl p- wie auch n-Dotierung.^[43]

Die Elektropolymerisation eines 3T-Derivates, in dem die drei α -C-Atome durch Methylgruppen blockiert sind (3TMe₃, 5,5',5''-Trimethyl-2,2':3',2''-terthiophen), zeigte, dass die Polymerisation in 3T nur über die α -Protonen, nicht aber über β -Protonen verläuft. Hier bildete sich nämlich kein polymeres Produkt, stattdessen wurde in Acetonitril und Dichlormethan ein reversibles Oxidationssignal beobachtet. Die α - α -Kupplung der Monomereinheiten ist also in der 3T-Polymerisation der favorisierte Reaktionspfad.^[41]

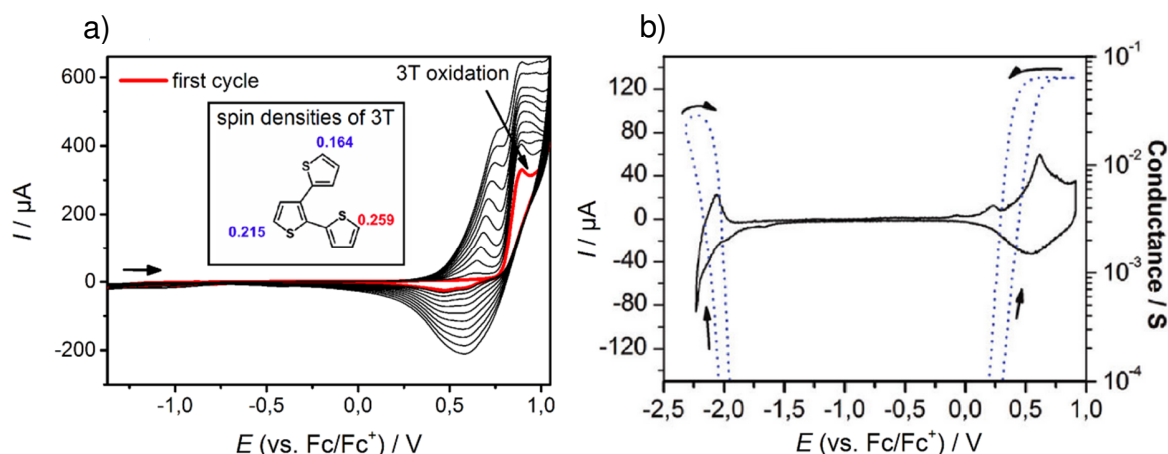
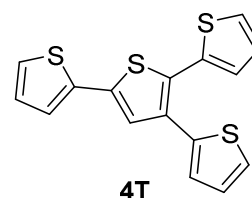


Abbildung 2.7: a) Cyclovoltammeterie von 3T auf Gold-Elektrode; erster (rote Linie) und folgende Zyklen, $c[3T] = 2$ mM. b) CV (durchgezogene Linie) und *in-situ* Leitwertmessung (gepunktete Linie) von P3T auf Pt-Elektrode. In 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN, $\nu = 20$ mV s⁻¹. Entnommen aus Referenz^[41], © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH

Die erste Elektropolymerisation eines Verwandten von 3T, 3'-thienyl-2,2':5',2''-Terthiophene (4T) wurde von Visy *et al.*^[44] unter galvanostatischen Bedingungen beschrieben. Die erhaltenen Polymerfilme waren teilweise löslich in Chloroform, wobei der höchste mittels MALDI-Massenspektrometrie ermittelte Polymerisationsgrad 6 Monomereinheiten betrug.^[45] Da eine Analyse der Polymerarchitektur nicht im Fokus dieser Studie stand, blieb die Frage bestehen, ob lineare oder verzweigte Polymere erhalten wurden. Ludwigs *et al.* untersuchten die Elektropolymerisationen von 3T und 4T genauer.^[43] Während der



2. Theorie

potentiodynamischen Polymerisation von 4T wurden verschiedene Umkehrpotentiale getestet. Es zeigte sich, dass mit niedrigen Umkehrpotentialen (nahe dem Maximum der Monomeroxidation) eine lineare Kupplung bevorzugt wird und ein Produkt mit einem langen α - α -konjugierten Rückgrat entstand, während bei Wahl des Umkehrpotentials $E_U \gg E_p(\text{Monomer})$ vorwiegend ein verzweigteres Produkt entsteht, in dem auch der β - α -konjugierte Thiophenring (blaue Kugeln im Schema in Abbildung 2.8 a)) an der Polymerisation teilnimmt. Eine erhöhte Absorption des Polymerfilmes im Bereich um 300 nm (siehe roter Pfeil in Abbildung 2.8 b)), welche durch die Überlagerung der kürzeren β -konjugierten Seitenketten von verschiedener Länge hervorgerufen wird, zeigte den erhöhten Grad an Verzweigung im Polymer an. 3T besitzt seinerseits als längste α -konjugierte Einheit eine Bithiopheneinheit, welche sich in ihrem Oxidationspotential weniger stark vom β -gekuppelten Ring unterscheidet. Während der Elektropolymerisation wird daher dieser Ring weniger diskriminiert und ein verglichen mit 4T höher verzweigtes System erhalten, was durch einen Vergleich mit den optischen und elektrochemischen Eigenschaften von P3T bestätigt wurde und sich auch in verbesserter Löslichkeit von P3T gegenüber P4T niederschlägt.^[43]

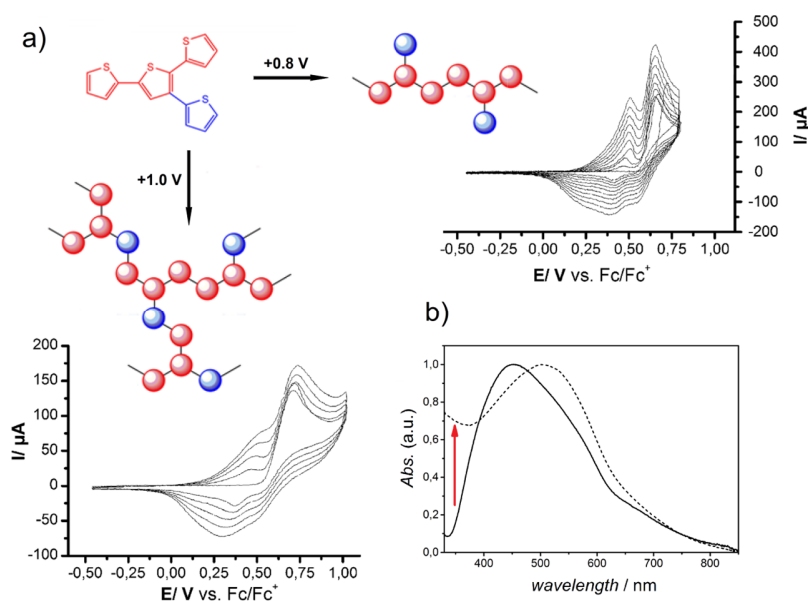
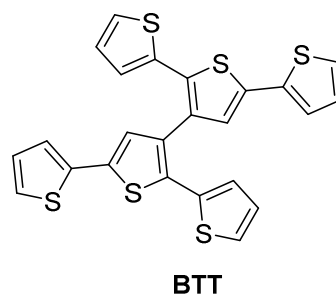
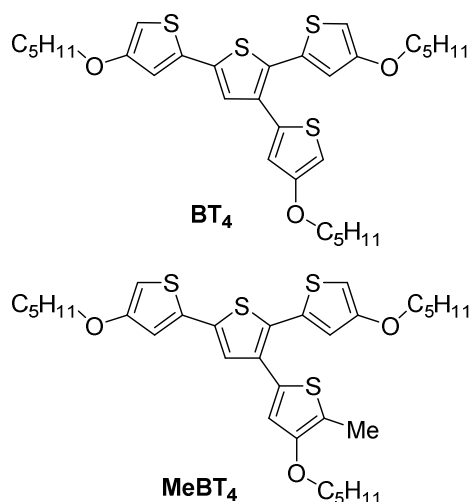


Abbildung 2.8: a) Elektrochemische Polymerisation der 4T Einheit bei unterschiedlichen Umkehrpotentialen von 0,8 V bzw. 1,0 V vs. Fc/Fc⁺, ITO Elektroden, 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mM}$. b) Absorptionsspektren von P4T Filmen, polymerisiert mit einem Umkehrpotential von 0,8 V (durchgezogene Linie) und 1,0 V (gepunktete Linie) welche den unterschiedlichen Grad an Verzweigung durch eine veränderte Absorption im Bereich niedriger Wellenlängen anzeigt. Adaptiert nach Referenz^[43]. © 2010 American Chemical Society

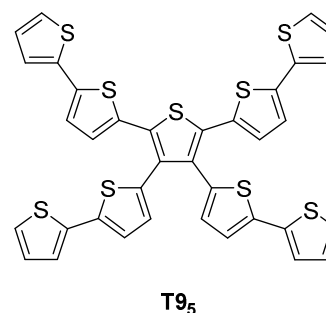
Komplexere 3T-Derivate wurden beispielsweise von Tanaka und Kumei hergestellt und elektropolymerisiert.^[46] Sie berichteten von der potentiodynamischen Elektropolymerisation von 3',3'-Bis-(2,2':5',2''-terthiophen) (BTT), wobei homogene Polymerfilme mit reversiblen p- und n-Dotierungsverhalten erhalten wurden.



Ein weiteres interessantes Beispiel der Elektropolymerisation verzweigter Thiophenmonomere wurde von Zotti *et al.*^[47] gegeben. Zwei dreifach 4-Pentoxy-substituierte 4T-Derivate wurden synthetisiert, die sich einzig in einer Methylgruppe unterscheiden (BT₄ und MeBT₄). Diese verhindert in MeBT₄ die Polymerisation über den β-gekoppelten Ring und führt somit zu linearen Polymeren. Beide Monomere wurden elektropolymerisiert und die Leitfähigkeit der erhaltenen Polymere getestet. Es zeigte sich, dass die aus BT₄ synthetisierten Polymere um den Faktor 1000 leitfähiger sind als die entsprechenden MeBT₄ basierten Materialien. Diese Veränderung der Leitfähigkeit wurde darauf zurückgeführt, dass die erhaltenen Verzweigungen im auf BT₄ basierenden Polymer konjugierte Brücken zwischen verschiedenen Polymerketten bilden und somit die Leitfähigkeit heraufsetzen.^[47]



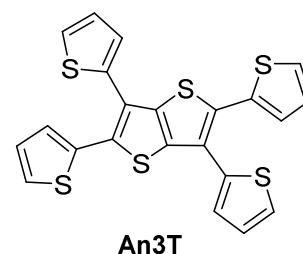
Die Elektropolymerisation "spinnenartiger" Oligothiophene wurde von Sannicolo *et al.*^[48,49] beschrieben. Hier wurde beobachtet, dass sich Polymerfilme nur bis zu einer maximalen Anzahl von fünf linear gekoppelten Thiophenringen im Monomer elektrochemisch synthetisieren lassen (T_{9₅}). Monomere mit ausgedehnterem π-System konnten nicht mehr



2. Theorie

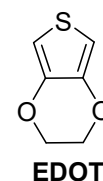
oxidativ gekuppelt werden. Außerdem gaben Experimente mit einem Deuterium-markierten Derivat von T9₅ Aufschluss über die Regiochemie der oxidativen Kupplung dieses Monomers. Laser-Desorptions-/Ionisations-Massenspektrometrie zeigte, dass die Kupplung zwischen den langen α -konjugierten Ketten 1000-mal schneller abläuft als die Kupplung der kürzeren β -verknüpften Seitenketten. Die polymeren Produkte der Elektropolymerisation von T9₅ können also eher als lineare Polymere mit kurzen Seitenketten, denn als verzweigte Systeme angesehen werden.

Ein anellierter Verwandter von 3T (An3T) wurde von Ge *et al.*^[50] synthetisiert und elektropolymerisiert. Der anellierte Bithiophenkern mit den vier angehängten Thiophenringen lieferte nach Elektropolymerisation stabile, elektrochrome Filme, die einen Farbumschlag von gelb nach violett während dem oxidativen Laden zeigten.



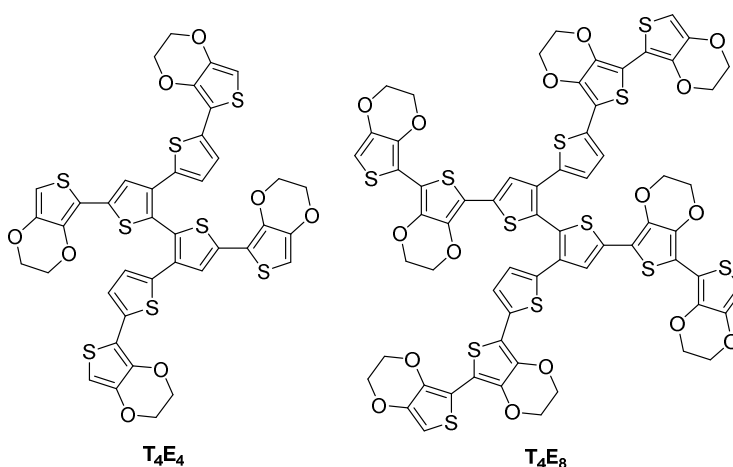
2.1.1.2. Polymere auf Basis verzweigter Thiophene und EDOT

3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) ist eines der erfolgreichsten Monomere für leitfähige Polymere und bis heute das einzige, das großtechnisch synthetisiert und angewandt wird. Die Ethylenoxidbrücke mit den freien Elektronenpaaren am Sauerstoff führt zu einer besonders elektronenreichen Verbindung. Im Polymer liegt eine planarisierte all-trans Konfiguration der Monomereinheiten vor. Dies wird durch nichtkovalente, attraktive S–O Wechselwirkungen erklärt,^[51] was zu einem energetisch sehr hochliegenden HOMO und somit hoher thermodynamischer Stabilität im oxidierten Zustand führt. Die erste Erwähnung von Verbindungen, die das bizyklische System aus einem Thiophen und einem 1,4-Dioxanring, anelliert über die Einfachbindung des Thiophens enthalten, fand schon in den 1930er Jahren statt. Hier war allerdings nur die 2,5-Dicarboxylsäure der Verbindung genannt.^[52] Die genaue Syntheseroute wurde dann 1967 von Tilak *et al.* beschrieben,^[53] wobei die heute großtechnisch angewandte Synthese dieser Vorschrift mit nur kleineren Änderungen immer noch folgt.



Polymere, die sowohl eine verzweigende Thiopheneinheit als auch den Baustein EDOT enthalten und die so die Eigenschaften verzweigter Polymere, wie gute Löslichkeit und isotropen Ladungstransport mit denen des PEDOTs, wie die hohe Stabilität im oxidierten Zustand und gute Leitfähigkeit verbinden sollen, wurden von mehreren Gruppen über die anodische Oxidation synthetisiert. Diese Arbeiten sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Roncali *et al.* synthetisierten unter anderem Monomere, die aus einem gedrehten 2,2'-Bithiophenkern bestehend aus 4 Thiopheneinheiten aufgebaut sind und an jedem dieser Thiophenringe eine EDOT- (T₄E₄) oder eine bis-EDOT-Endgruppe (T₄E₈)



enthalten.^[36,54–59] Elektropolymerisation dieser Monomere führte zu Polymernetzwerken, deren elektronische Eigenschaften durch die Länge der einzelnen konjugierten Äste bestimmt ist. Abbildung 2.9 zeigt *in situ*-spektroelektrochemische Daten von Polymeren die durch Elektropolymerisation von T₄E₄ (a, c) beziehungsweise T₄E₈ (b, d) stammen. Aufgrund eines starken Abweichens von einer planaren Struktur des 2,2'-Bithiophenkerns und dem hohen sterischen Anspruch der EDOT-Endgruppen des Monomers liegen im Polymer die einzelnen Äste elektronisch isoliert voneinander vor. Während für Poly(T₄E₄) eine relativ schmale Absorptionsbande und während der Oxidation kein Auftreten von bipolaronischen Strukturen im Spektrum gefunden werden kann, wird eine breitere Absorptionsbande für Poly(T₄E₈) sowie für die Oxidation das Auftreten einer neuen Absorptionsbande bei ca. 1000 nm und damit eines Bipolarons beobachtet, da hier längere konjugierte Abschnitte den Aufenthalt von zwei Ladungen möglich machen. Das System wurde daraufhin als „Poly(Oligomer)“ beschrieben, in dem diskrete konjugierte Segmente vorliegen.

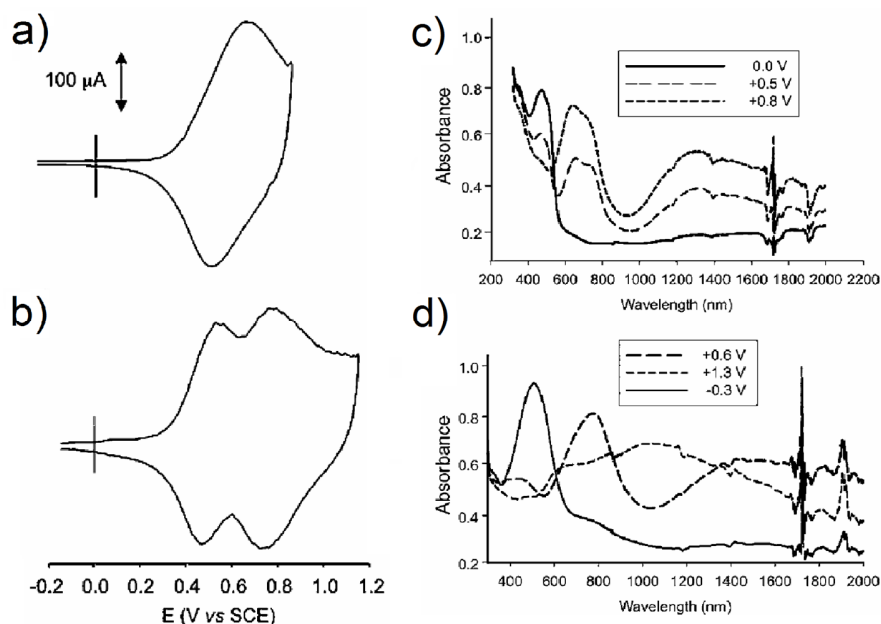
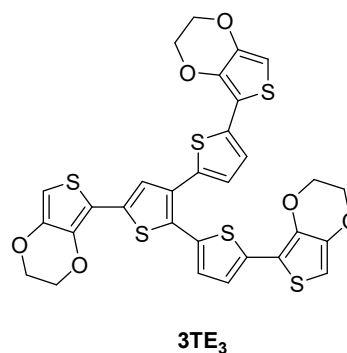


Abbildung 2.9: Cyclovoltammogramme und *in situ* Spektroelektrochemie von a, c) Poly(T₄E₄) und b, d) Poly(T₄E₈) auf ITO Elektroden in 0,1 M Bu₄NPF₆/MeCN, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Entnommen aus Referenz^[57]. © 2010 The Royal Society of Chemistry

Ein weiteres Beispiel für ein 3T und EDOT enthaltendes Polymer wurde von Ludwigs *et al.* gegeben^[60]. Hier wurde ein Monomer mit 3T Kern und drei EDOT Endgruppen (3TE₃) verwendet. Die potentiodynamische Elektropolymerisation dieses Bausteines ist in Abbildung 2.10 A gezeigt. Sie lieferte ein Polymer, dessen Oxidationsonsetpotential E_{onset}^{ox} mit -0,1 V vs. Fc/Fc⁺ (entspricht einem HOMO-Niveau von -5,0 eV)



zwischen denen der Polymere P3T ($E_{onset}^{ox} = 0,3 \text{ V}$, HOMO -5,4 eV) und PEDOT ($E_{onset}^{ox} = -0,8 \text{ V}$, HOMO -4,3 eV) liegt, wie es dem Graphen in Abbildung 2.10 B zu entnehmen ist, der neben dem Cyclovoltammogramm von P(3TE₃) auch die von P3T und PEDOT enthält.

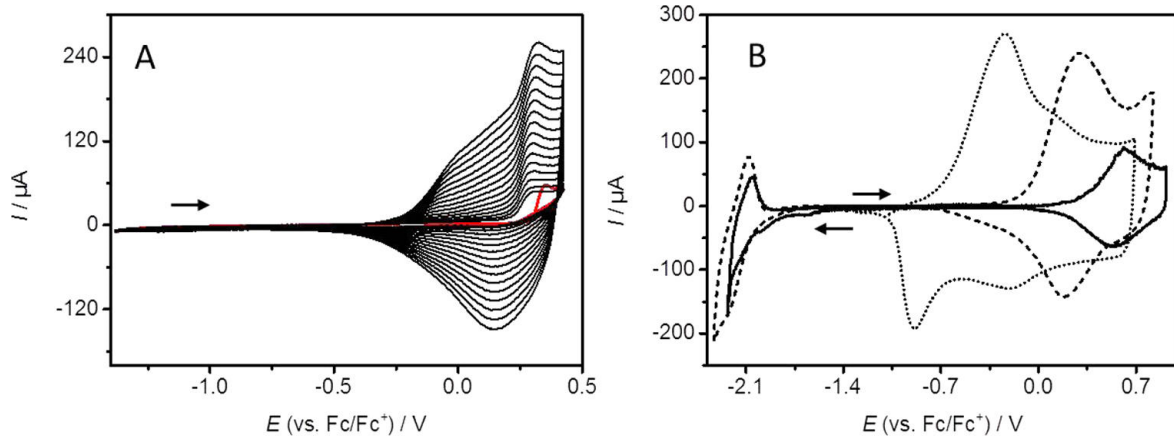


Abbildung 2.10: A: Potentiodynamische Polymerisation von 3TE₃ ($c(3\text{TE}_3) = 0,6 \text{ mM}$, $\nu = 50 \text{ mV/s}$) in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN. B: Cyclovoltammogramme der Oxidationen und Reduktionen von P(3TE₃) (gestrichelte Linie) und P3T (durchgezogene Linie) sowie der Oxidation von PEDOT (gepunktete Linie) auf ITO-Elektroden in monomerfreier Lösung (0,1 M NBu₄PF₆/MeCN, $\nu = 20 \text{ mV/s}$). Entnommen aus Referenz^[60]. © 2013 American Chemical Society

2.1.2. Gezielte Modifikation der Polymereigenschaften

2.1.2.1. Bandlückenmanipulation

Die vielen verschiedenen Anwendungsgebiete von leitfähigen Polymeren erfordern Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Besonders die Lage des HOMO sowie die HOMO-LUMO Bandlücke sind entscheidend für die Möglichkeit einer Anwendung, sei es in organischen Solarzellen (OSCs)^[7,8], organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs)^[9,10], organischen elektrochromen Fenstern^[11,12], organischen Feldeffekttransistoren (OFETs)^[61] oder Sensoren basierend auf elektrolytverbrückten organischen Feldeffekttransistoren (EGOFETs)^[62,63].

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Bandlücke zu modifizieren. Am weitesten verbreitet ist es, die verwendeten Monomere chemisch zu verändern. Über eine Versteifung des konjugierten Systems synthetisierten Roncali *et al.* beispielsweise Polythiophene mit verkleinerter Bandlücke^[64]. Hier wurde ein lineares Terthiophen-Monomer, dessen einzelne Ringe über CH₂-Gruppen verbrückt wurden und das so in einer planaren all-*cis* Konfiguration fixiert war, mit dem unverbrückten linearen Terthiophen verglichen. Sowohl die Bandlücke

2. Theorie

des Monomers, wie auch die des resultierenden Polymers konnte durch die Versteifung drastisch reduziert werden.

Eine andere Möglichkeit ist es, elektronenziehende oder -schiebende Gruppen am Monomer anzubringen. Diaz *et al.* substituierten Thiophen mit einer Methyl-Gruppe sowie einfach bzw. zweifach mit Brom und fanden für die Polymere aus den verschiedenen Thiophenmonomeren eine Verschiebung des HOMO-Niveaus um bis zu 0,7 eV.^[65] Die verwendeten Monomere sind in Abbildung 2.11 a) mit dem jeweiligen Oxidationspotential von Monomer und Polymer gezeigt.

Verschiedenste bis-EDOT-Monomere mit verschiedenen Spacern zwischen den EDOT-Einheiten wurden von Groenendaal *et al.* elektropolymerisiert.^[66] Als Spacer kamen Vinylen ($E_g = 1,4$ eV), 2,5-Dialkoxythiophen ($E_g = 1,75$ bis $2,0$ eV), Bisphenylen ($E_g = 2,3$ eV) und Carbazol ($E_g = 2,5$ eV) zum Einsatz. So konnten Polymere, deren Bandlücke zwischen 1,4 und 2,5 eV variierte, hergestellt werden. Die einzelnen Polymere weisen auf Grund ihrer unterschiedlichen optischen Bandlücke, unterschiedliche Farben im neutralen Zustand auf. Die dadurch zu erreichende Bandbreite an möglichen Farben der neutralen Polymere ist in Abbildung 2.11 b) gezeigt.

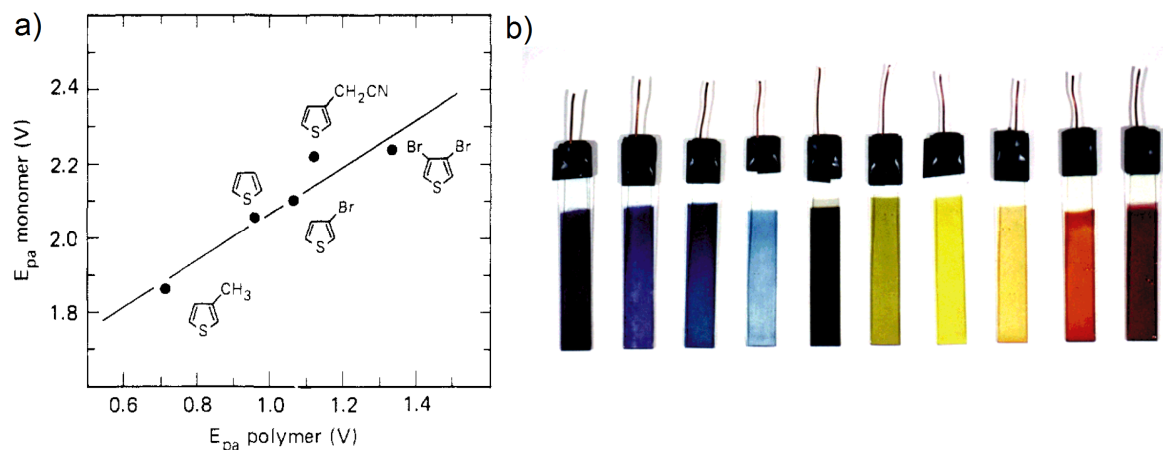
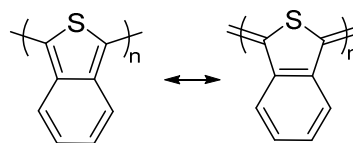


Abbildung 2.11: a) Verschiedene substituierte Thiophenmonomere. Aufgetragen ist das Oxidationspotential des Monomers gegen das des zugehörigen Polymers. Entnommen aus Referenz^[65] © 1983 American Chemical Society. b) Farbvarianz von PEDOT-Derivaten in ihrer neutralen Form. Entnommen aus Referenz^[66]. © 2000 WILEY-VCH Verlag GmbH

Eine weitere Möglichkeit ist es, den quinoiden Charakter eines Polymers zu erhöhen. Dies wurde durch die Gruppe um Wudl gezeigt, die durch geeignete Wahl des Elektrolyten während der Elektropolymerisation von Isothianaphtalen den quinoiden Charakter des erhaltenen Polymers einstellen konnten.^[67]



Eine besonders ausgiebig studierte Möglichkeit der Herabsetzung der Bandlücke ist die Copolymerisation verschiedener Monomere. Beispielsweise ist durch den Einsatz von Donor-Akzeptor Co-Monomeren die Synthese von Polymeren mit niedriger Bandlücke möglich.^[68–70] Die meisten Synthesen von Donor-Akzeptor-Copolymeren beruhen dabei auf metallorganischen Kupplungsreaktionen. Aber auch Fälle einer Copolymerisation ist es möglich, diese mittels elektrochemisch induzierter Polymerisation durchzuführen. Dabei können auch komplexere Monomere, die bereits aus unterschiedlichen Bausteinen zusammengesetzt sind, zum Einsatz kommen. Beispiele hierfür sind die bereits in Kapitel 2.1.1.2 gezeigten EDOT-enthaltenden verzweigten Monomere von Roncali *et al.*^[36,54–59] und Ludwigs *et al.*^[60] Die Elektropolymerisation von Monomergemischen auf der anderen Seite ist eine einfache Möglichkeit zur Synthese von Polymerfilmen mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Hierzu gibt es eine Vielzahl von Beispielen in der Literatur, wobei eine gezielte Modifikation der Bandlücke meist nicht Ziel der Studien war. Mit der Kombination von Pyrrol und Thiophen^[71,72], Pyrrol und 2,2'-Bithiophen^[73,74], EDOT und Dicyanovinylensubstituiertem Cyclopentabithiophene^[75] oder EDOT und einem Benzamidin-substituierten Fluoren-Derivat^[76] seien nur einige davon genannt. Die Strukturformeln der so erhaltenen Polymere sind in Abbildung 2.12 gezeigt.

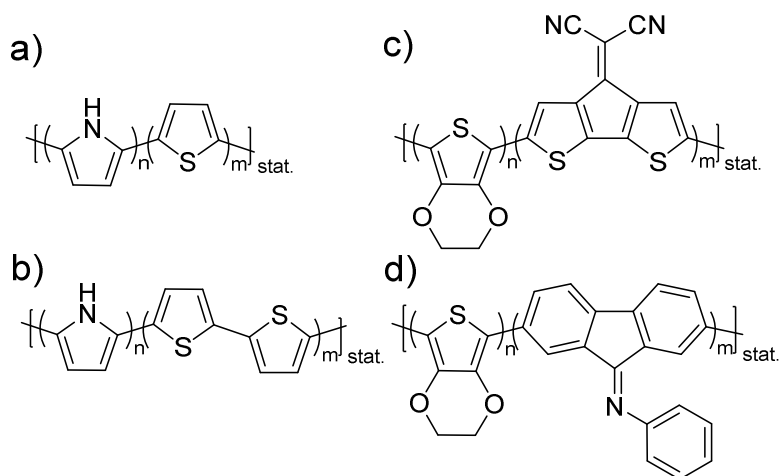


Abbildung 2.12: Strukturformeln der Polymere die bei elektrochemischer Copolymerisation von a) Pyrrol und Thiophen, b) Pyrrol und 2,2'-Bithiophen, c) EDOT und Dicyanovinyl-substituiertem Cyclopentabithiophen sowie d) EDOT und einem Benzamidin-substituierten Fluoren-Derivat erhalten werden können.^[71-76]

Aufbauend auf die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Experimente mit dem Monomerbaustein 3TE₃, der sowohl 3T wie auch EDOT enthält und ein Polymer mit elektronischen Eigenschaften, welche zwischen denen von P3T und PEDOT liegen, bildet, synthetisierten Ludwigs *et al.* Copolymere durch Elektropolymerisation von Monomergemischen von 3T und EDOT. Beide besitzen ein ähnliches Oxidationspotential ($E^{\text{ox}} = 1,0 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ für EDOT und $E^{\text{ox}} = 0,9 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ für 3T), daher eignen sie sich für eine elektrochemische Copolymerisation.^[60] Es stellte sich heraus, dass sowohl die HOMO-Niveaus und elektrochemischen Bandlücken wie auch die Absorptionsmaxima der Copolymere in den Grenzen der Homopolymere eingestellt werden konnten. Cyclovoltammogramme von drei Copolymeren verschiedener Monomerzusammensetzung und die Strukturformel der resultierenden Copolymere sind in Abbildung 2.13 gezeigt. Mittels chemischer Polymerisation mit FeCl₃ wurden Vergleichsmaterialien in unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und Charakterisierung mittels Diffusions-¹H-NMR und MALDI-TOF Spektrometrie legte eine Copolymerbildung für alle getesteten Verhältnisse nahe. Die optischen und elektronischen Eigenschaften von chemisch und elektrochemisch hergestellten Polymeren glichen sich in dem Maße, dass auch im Falle der durch Elektropolymerisation hergestellten Polymere eine Copolymerisation angenommen werden

kann, wenn gleich ein tatsächlicher Beweis ausblieb. Ein allgemeines Problem bei der Charakterisierung elektropolymerisierter Filme ist es, dass meist nur kleinste Mengen an oft unlöslichem Material erhalten werden.

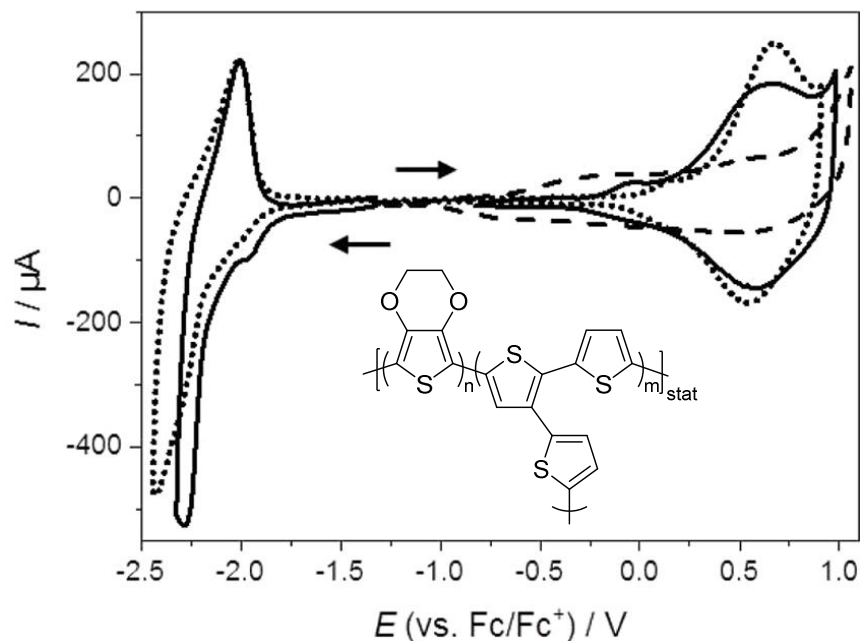


Abbildung 2.13: Copolymerisation von 3T und EDOT in verschiedenen Monomerverhältnissen liefert Copolymere mit maßgeschneiderten Redoxeneigenschaften. Cyclovoltammogramme von P(EDOT-co-3T-[1:1]) (gestrichelte Linie), -[1:3] (durchgezogene Linie) und -[1:10] (gepunktete Linie). Filme auf Gold in monomerfreier Lösung (0,1 M NBu₄PF₆/Acetonitril, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Entnommen aus Referenz^[60]. © 2013 American Chemical Society

Auch über die Bandlücke hinaus lassen sich Eigenschaften in konjugierten Polymeren gezielt modifizieren, wie das nächste Kapitel zeigen soll.

2.1.2.2. Konjugierte Polyelektrolyte

Konjugierte Polyelektrolyte (engl. Conjugated Polyelectrolyte, CPE) sind halbleitende Polymere, an die kovalent ionische Gruppen angebunden sind.^[77] 1987 wurden sie von Wudl, Heeger *et al.* erstmalig untersucht.^[78,79] Sie synthetisierten 3-(2-Sulfonatoethyl)-substituiertes und 3-(4-Sulfonatobutyl)-substituiertes Polythiophen (P(3SET) und P(3SBT)), Strukturformeln

2. Theorie

in Abbildung 2.14 a)). An diesen Polymeren konnte ein Selbstdotierungs-Effekt beobachtet werden: Wird das Polymer geladen, stößt es Natrium-Kationen ab und die kovalent gebundenen Sulfonsäure-Gruppen sorgen für den Ladungsausgleich, ohne dass Ionen aus dem Elektrolyten aufgenommen werden müssen, was durch Quarzmikrowaagenmessungen sowie Bestimmung der Natrium-Konzentration im Elektrolyten gezeigt werden konnte.^[80] Die Reaktionsgleichung dieses Prozesses ist in Abbildung 2.14 b) gezeigt. Über diesen Mechanismus ist ein schnelles Schalten zwischen der neutralen und der geladenen Spezies möglich.^[81] Ein strukturverwandtes Polymer auf Basis von EDOT, Poly(4-(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl-methoxy)-1-butansulfonsäure (PEDOT-S, Strukturformel in Abbildung 2.14 a)), wurde von Reynolds *et al.* synthetisiert.^[82] Für p-dotierbare Polymere sind hier vorallem anionische Seitengruppen wie $-\text{SO}_3^-$ oder $-\text{CO}_2^-$ interessant.

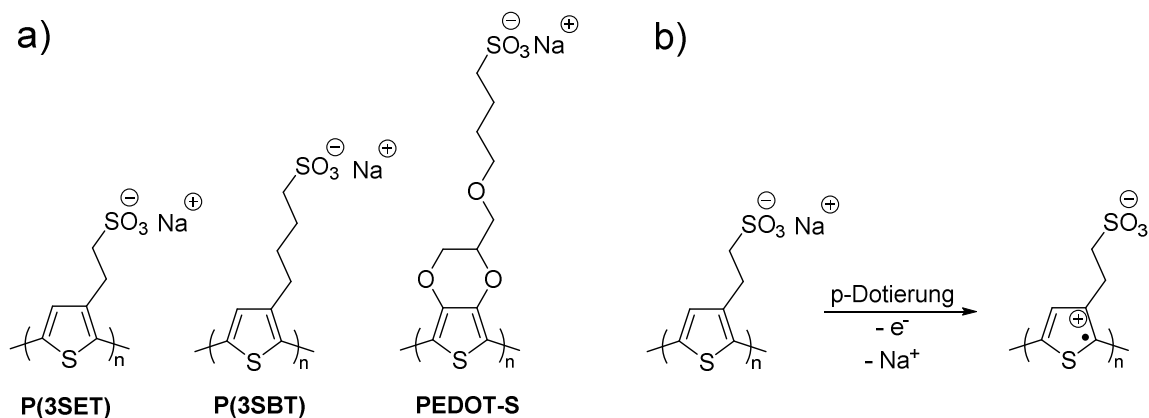


Abbildung 2.14 a) Strukturformeln der Polymere P(3SET), P(3SBT) und PEDOT-S. b) Reaktionsgleichung der p-Dotierung von P(3SET) unter Abstoßung von Natrium-Ionen.

Die Einführung von Ionen in ein konjugiertes Polymer kann aus verschiedenen Gründen von Vorteil sein. Durch die Modifizierung mit Ionen werden dem unpolaren Polymerfilm polare Gruppen und damit eine zusätzliche Funktionalität hinzugefügt. Beispielsweise können ionische Polymere als Donormaterial in Solarzellen verwendet und mit geeigneten gegenteilig geladenen Akzeptormolekülen in schichtweise aufgebauten *layer-by-layer* Solarzellen verwendet werden.^[83] Der schematische Aufbau einer solchen Solarzelle ist in Abbildung 2.15 gezeigt.

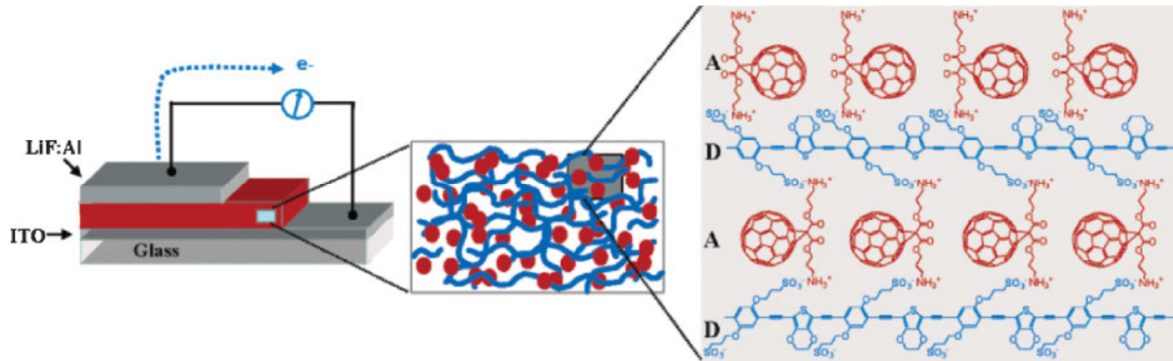


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau einer Solarzelle mit schichtweisem Aufbau der aktiven Schicht von anionisch geladenen Donor- (D) und kationisch geladenen Akzeptor-Schichten (A). Entnommen aus Referenz^[83]. © 2005 American Chemical Society.

Auch die Löslichkeit des Polymers kann durch Einbringen von Ionen beeinflusst werden. Die bereits genannten Polymere P(3SET), P(3SBT) und PEDOT-S aus Abbildung 2.14 a) sind wasserlöslich. Das gezielte Einstellen der Löslichkeit wurde beispielsweise von Ludwigs *et al.* an einem P3T-Derivat gezeigt.^[84] Hier führte das polymeranaloge Anhängen von Carboxyl- sowie Imidazolium-Gruppen zu Löslichkeit in alkalischer wässriger Lösung beziehungsweise ionischen Flüssigkeiten.

Eine andere Motivation für das Einbringen von ionischen Gruppen sind Sensoranwendungen. Hier wird z.B. das Quenchen bzw. Amplifizieren der Fluoreszenz bei Wechselwirkung mit dem Analyten detektiert.^[85–87] Ein Beispiel, in dem einzig die Anwesenheit von Quecksilberionen, nicht aber die von neun anderen Ionen durch Quenchen der Fluoreszenz von einem Carbonsäurederivat von Poly(p-Phenylethyne) detektiert werden kann, ist in Abbildung 2.16 a) gezeigt. Eine andere Möglichkeit der Realisation eines Sensors auf Basis von CPEs ist die Verwendung eines elektrolytverbrückten organischen Feldeffekttransistors (EGOFETs). Bei diesem Messaufbau wird ein Transistor mit einem CPE aufgebaut, wobei als Dielektrikum ein Elektrolyt verwendet wird, in den die Gate-Elektrode taucht. Kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem CPE und dem meist ionischen Analyten ändert sich die Transistorcharakteristik, zum Beispiel durch eine veränderte Leitfähigkeit des CPEs in Gegenwart des Analyten, was eine Detektion ermöglicht.^[88–91] Der schematische Aufbau eines solchen EGOFETs ist in Abbildung 2.16 b) gezeigt.

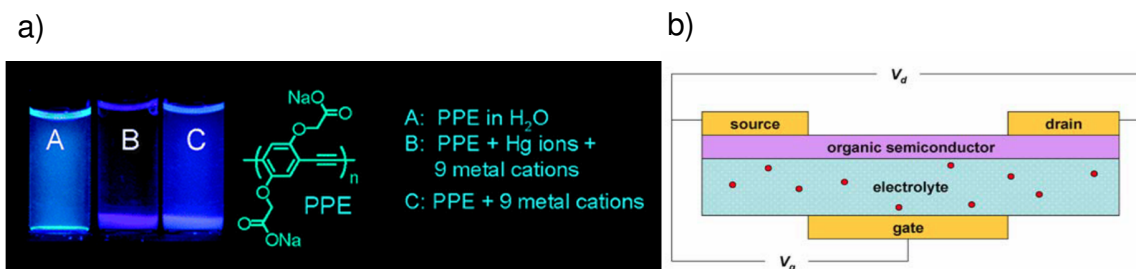


Abbildung 2.16: links: Selektives Quenchen der Fluoreszenz durch Anwesenheit von Quecksilberionen, nicht aber durch die von neun anderen Ionen von einem Carbonsäurederivat von Poly(p-Phenylethyne). Entnommen aus Referenz^[92]. © 2006 American Chemical Society. Rechts: Schematischer Aufbau eines EGO-FETs. Entnommen aus Referenz^[62]. © 2005 Springer-Verlag

Eine weiteres interessantes Anwendungsgebiet der konjugierten Polyelektrolyte ist die Verwendung in organischen Solarzellen oder LEDs als Elektronen- oder Lochtransportierende Zwischenschichten^[93-99], wobei für eine Polymer/Fulleren Solarzelle mit invertiertem Aufbau eine Erhöhung der Effizienz um bis zu 140 % bei Einsatz eines Imidazol-substituierten Polythiophens als CPE-Zwischenschicht beobachtet werden konnte.^[100] Die Strukturformel und der schematische Aufbau der Solarzelle sind in Abbildung 2.17 gezeigt. Der Effekt wird weitestgehend der Modifizierung der Austrittsarbeit der Elektrodenoberfläche durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit dem CPE zugeschrieben. Ebenfalls diskutiert werden CPEs im Zusammenhang mit Biokompatibilität von Elektrodenoberflächen.^[101-103]

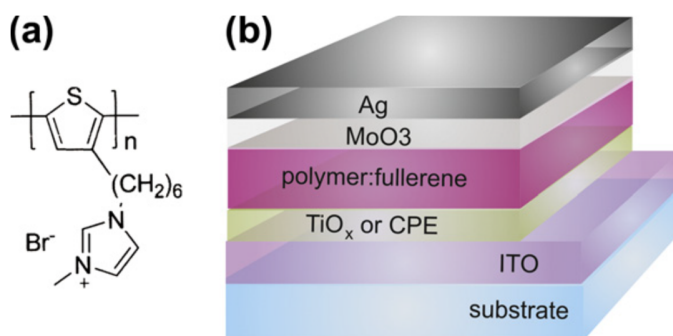


Abbildung 2.17: a) Strukturformel von Poly(3-[6-(N-methylimidazolium)hexyl]thiophen) Bromid P3ImHT und b) schematischer Aufbau der invertierten Solarzelle. Entnommen aus Referenz^[100]. © 2013 Elsevier B.V.

Bleibt die Frage bestehen, welche synthetischen Möglichkeiten zur Einführung von solchen funktionellen Gruppen bestehen. Möchte man zusätzliche funktionelle Gruppen wie z.B. Ionen in ein Polymer einführen, bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten: entweder werden die Gruppen vor der Polymerisation in das Monomer eingeführt oder die Funktionalisierung erfolgt polymeranalog. Die direkte Elektropolymerisation ionischer Monomere wurde beispielsweise von Reynolds *et al.* an Sulfonsäure-modifiziertem Pyrrol durchgeführt.^[104,105] Heeger *et al.*^[78,79,106], Bäuerle *et al.*^[107] und Visy *et al.*^[108] synthetisierten Sulfon- und Carbonsäure-modifizierte Polythiophene, um daran den sogenannten „Selbstdotierungseffekt“ von CPEs^[81] zu studieren. Zotti *et al.* synthetisierten einen Blend verschiedener Polymere indem sie Sulfonsäure-modifiziertes Bithiophen im Wechsel mit Bipyrrol elektropolymerisierten.^[109] In einigen Fällen ist die direkte Polymerisation ionischer Monomere nicht möglich. Beispielsweise im Falle des Sulfonsäure-modifizierten Pyrrols war eine Polymerisation nicht möglich. Einzig die Copolymerisation mit Pyrrol führte letztendlich zu einem polymeren Produkt.^[104] In einem solchen Fall ist eine polymeranaloge Umsetzung unumgänglich.

Polymeranaloge Reaktionen müssen mit hohem Umsatz bei milden Reaktionsbedingungen ablaufen, damit gewährleistet ist, dass das konjugierte Rückgrat des Polymers nicht beschädigt wird und dennoch eine ausreichend hohe Anzahl an funktionellen Gruppen im Polymer erzeugt wird. Hier bietet sich die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Alkinen und Aziden („Click“-Reaktion^[110]) an, denn beide genannten Voraussetzungen können hier problemlos erfüllt werden. So hat sich ebendiese als verbreitete Reaktion bei polymeranalogen Umsetzungen etabliert.^[111,112]

2.1.2.3. „Click“- und „Elektro-Click“-Reaktionen zur Modifizierung von PEDOT-N₃-Filmen

Ein leicht zugänglicher Baustein, der eine polymeranaloge Umsetzung mittels „Click“-Reaktion zulässt ist Azidomethyl-substituiertes 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT-N₃ oder EDOT-Azid). Dieser wurde von Bäuerle *et al.* 2008 erstmals synthetisiert und zur Herstellung von elektropolymerisierten PEDOT-N₃-Filmen verwendet, die über „Click“-Reaktionen mit

2. Theorie

verschiedenen Redox-aktiven Einheiten funktionalisiert wurden.^[113–115] Abbildung 2.18 zeigt die Strukturformeln von PEDOT-N₃ und die der verwendeten Alkine sowie deren Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition, wobei als Produkt PEDOT-clickR mit der über einen Triazolring angebindenen Gruppe R entsteht.

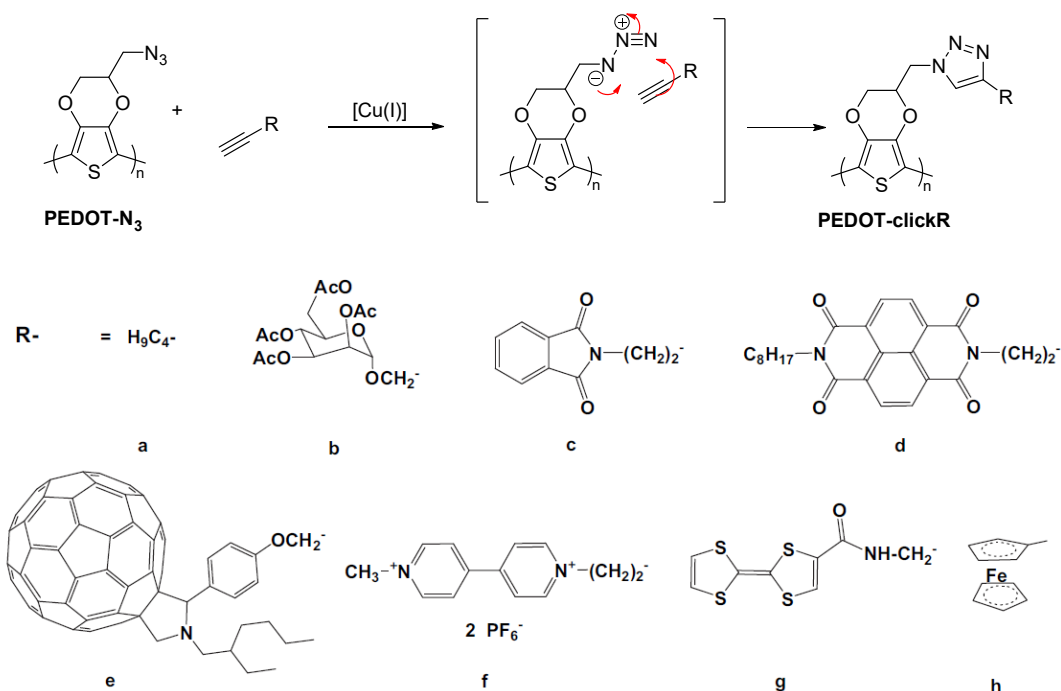


Abbildung 2.18: Strukturformel von PEDOT-N₃ und schematische Darstellung der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition unter Ausbildung der Triazol-Einheit mit angebindenen Resten R. Entnommen aus Referenz^[114]. © 2010 Elsevier Ltd.

Guittard *et al.* verwendeten den selben Baustein und erzeugten durch „Click“-Reaktion mit Alkyl- und Aryl-Alkinen an elektropolymerisierten Filmen super- und parahydrophobe Oberflächen.^[116–118] Ein propargyl-substituiertes, mittels Eisen(III)chlorid polymerisiertes Poly(3,4-Propylendioxythiophen) wurde von Kumar *et al.* hergestellt.^[119] Durch die anschließende „Click“-Reaktion, durch welche negativ und positiv geladene Gruppen eingeführt wurden, wurde ein wasserlösliches Polymer erhalten.

Eine besondere Variante der 1,3-dipolaren Cycloaddition ist die „Elektro-Click“ Reaktion. Hierbei wird die für die 1,3-dipolare Cycloaddition benötigte Kupfer(I)-Spezies in einer elektrochemischen Zelle *in situ* direkt vor der polymerbeschichteten Elektrode aus Cu(II)-Salzen gebildet. Larsen *et al.* zeigten, dass es so möglich ist ortsaufgelöst verschiedene Farbstoffe an PEDOT-N₃ anzubinden.^[120–122] Sie verwendeten dazu interdigitierende

PEDOT-N₃ beschichtete Elektroden (zwei ineinander verschränkte Kämmen) mit 20 µm Kammabstand, wobei jeder Kamm einzeln kontaktierbar war (siehe Elektroden Set 1 und 2 in Abbildung 2.19 A). Zunächst wurde ein Alkin-modifiziertes Fluorescein und ein Cu(II)-Salz in die Zelle gegeben und das Potential von Elektroden set 1 auf -0,25 V erniedrigt, was zur Bildung von Cu(I) in direkter Nähe der Elektroden des Sets 1 und der dortigen „Click“-Reaktion mit dem Farbstoff führt (Abbildung 2.19 B). Nach Austausch des Fluorescein-Alkines durch Rhodamin-Alkin (violett) und der Umkehr der Elektrodenpotentiale, wird der violette Farbstoff an den Polymerfilm auf Elektroden-Set 2 gekuppelt (Abbildung 2.19 C). Mittels der gleichen Technik konnte die selbe Gruppe nachweisen, dass PEDOT-N₃ in DMSO komplett quillt, während in Wasser als Reaktionsmedium kein Quellen stattfindet und eine Modifizierung nur an der Oberfläche des Filmes erreicht wird.^[123] Inagi *et al.* modifizierten PEDOT-N₃ über „Elektro-Click“-Reaktion in einer speziellen elektrochemischen Zelle mit einem fluorinierten Alkin und konnten so Filme synthetisieren, deren Wasserkontaktwinkel graduell variierbar war.^[124]

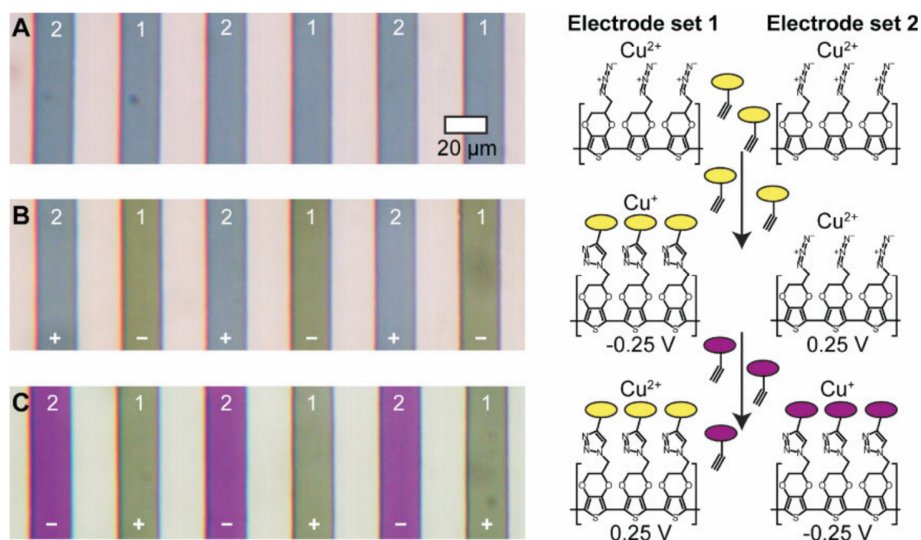


Abbildung 2.19: Funktionalisierung von 20 µm breiten Elektroden, welche mit PEDOT-N₃ beschichtet sind orts aufgelöst mit zwei verschiedenen Farbstoffen. Entnommen aus Referenz^[121]. © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH

Dieses Kapitel hat die Eigenschaften von halbleitenden Polymeren beleuchtet und besonders thiophen-basierte Polymere im Hinblick auf deren Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt. Das nächste Kapitel stellt kobaltbasierte Übergangsmetalloxide mit Fokus auf deren Einsatzmöglichkeiten in der elektrokatalytischen Wasserspaltung in den Mittelpunkt.

2.2. Kobaltbasierte Übergangsmetalloxide für elektrochemische Anwendungen

Im Zuge der Energiewende wird es wahrscheinlich nötig sein, elektrische Energie in Form von chemischen Bindungen in einem Kraftstoff zu speichern. Eine besonders vielversprechende mögliche Reaktion hierzu ist die Reduktion von Protonen unter Bildung molekularen Wasserstoffs. Wird als Protonen- und Elektronenquelle Wasser verwendet schließt der Prozess die oxidative Bildung von Sauerstoff mit ein. Der Gesamtprozess ist also eine Wasserspaltung, siehe Abbildung 2.20. Die Sauerstoffbildung ist hierbei komplexer, da vier Elektronen übertragen werden müssen und eine neue Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung gebildet werden muss. Intensive Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Entwicklung geeigneter Elektrodenmaterialien, die die Wasserspaltung bei Potentialen nahe der thermodynamischen Untergrenze möglich machen. Auch in der Entwicklung der artifiziellen Photosynthese, bei der Sonnenenergie in speicherbare Kraftstoffe gewandelt wird („Solarkraftstoffe“), ist die Wasseroxidation der Flaschenhals.^[125] Um in einem wirtschaftlichen Prozess einsetzbar zu sein, müssen die Materialien eine hohe Aktivität besitzen sowie korrosions- und langzeitstabil sein.^[126]

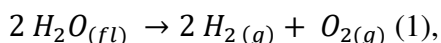


Abbildung 2.20: Elektrokatalytische Zersetzung von Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff. Entnommen aus Referenz^[127]

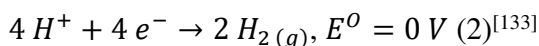
2.2.1. Elektrokatalytische Wasserspaltung

Die elektrolytische Wasserspaltung ist eine der ersten Reaktionen, die in der modernen Elektrochemie untersucht wurden. Im Januar 1800 veröffentlichte Alessandro Volta mit der Volta'schen Säule die erste Batterie, somit stand erstmals ein dauerhafter elektrischer Strom, der elektrochemische Experimente dieser Art überhaupt möglich macht, zur Verfügung.^[128] Nur Monate später zeigte Humphry Davy, dass sich Wasser mittels Anlegen einer Spannung in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen lässt.^[129] Humphry Davys Schüler Michael Faraday beschrieb später mit den Faraday'schen Gesetzen die Grundgesetze der Elektrolyse genauer.^[130] Zunächst blieb die Wasserspaltung technisch gesehen allerdings uninteressant. Erst ab Beginn des 20. Jahrhunderts dann wurde die elektrolytische Wasserspaltung zur Synthese von hochreinem Wasserstoff für spezielle industrielle Zwecke genutzt.^[131] Als sich durch Verbesserung von Technik und Materialien die Effizienz auf über 50 % steigerte und sich durch Einsatz von Membranen als Separatoren der Platzbedarf minimierte, kamen weitere Einsatzmöglichkeiten der Technologie wie z.B. die Sauerstoffversorgung in U-Booten in Betracht.^[132] Der Anteil des durch Elektrolyse hergestellten Wasserstoffs blieb aber minimal. Erst die Herausforderungen durch Klimawandel und Energiewende machten die Technologie von Neuem interessant und setzten die Suche nach effektiven Katalysatormaterialien wieder in Gang.

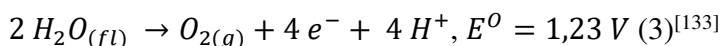
Bei der elektrokatalytischen Wasserspaltung wird folgende Reaktion, katalysiert an der fest-flüssig-gasförmig Dreiphasengrenzfläche beobachtet:



welche in zwei die Halbzellenreaktionen



an der Kathode, auch genannt Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen evolution reaction, HER), und



an der Anode, auch genannt Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. Oxygen evolution reaction, OER), aufgeteilt werden kann. Bei letzterer sind mehrere oberflächenadsorbierte Zwischenstufen involviert, wobei jeder einzelne Schritt mit Effizienz- und Spannungsverlusten behaftet sein kann. In elektrochemischer Umgebung besitzt die HER an ausgewählten Edelmetallen eine extrem hohe Austauschstromdichte j_0 , welche ein Maß für die intrinsische Umsatzfrequenz des elektrochemischen Halbzellenprozesses ist. An Platin-Elektroden kann j_0 bis zu mehreren Hundert A/cm^2 groß sein, was auf eine reversible Halbzellenreaktion mit hohen Reaktionsraten schließen lässt.^[132] Die OER auf der anderen Seite besitzt auf Platin (eines der katalytisch aktivsten Materialien für diese Reaktion) lediglich Stromaustauschdichten von $10^{-9} A/cm^2$,^[125] daher beschäftigt sich ein Großteil der Forschung mit der Verbesserung der Kinetik der OER.

Das Überpotential η ist ein fundamentales Konzept zur Charakterisierung eines elektrokatalytischen Prozesses.^[134–136] Es beschreibt die Abweichung der angelegten Spannung (oder der Zellausgangsspannung in einem galvanischen Experiment) V_{op} von der thermodynamisch reversiblen Zellspannung V_{rev} (V_{rev} ist 1,23 V im Falle der Wasserspaltung). Das Überpotential setzt sich aus mehreren Teilen zusammen: dem ohmschen Spannungsabfall (ohmsches Überpotential), Limitierungen aus dem Massentransport (Transportüberpotential) sowie der kinetischen Hinderung der einzelnen Reaktionsschritte auf Grund von Aktivierungsbarrieren (Reaktionsüberpotential).^[125] Das Gesamtüberpotential ist eine Funktion des fließenden Stroms und kann mit dem langsamsten einzelnen Reaktionsschritt mit der höchsten Aktivierungsenergie in Verbindung gebracht werden.^[137] Abbildung 2.21 zeigt schematisch die Prozesse, die an einem Katalysatorpartikel während der Wasserspaltung ablaufen. Insgesamt ist die Sauerstoffentwicklungsreaktion weitaus weniger gut verstanden als die Wasserstoffentwicklungsreaktion. Während die HER über nur eine adsorbierte Zwischenstufe (H_{ad}) verläuft, spielen in der OER vermutlich drei adsorbierte Zwischenstufen (OH_{ad} , O_{ad} und OOH_{ad}) eine Rolle.^[125,138]

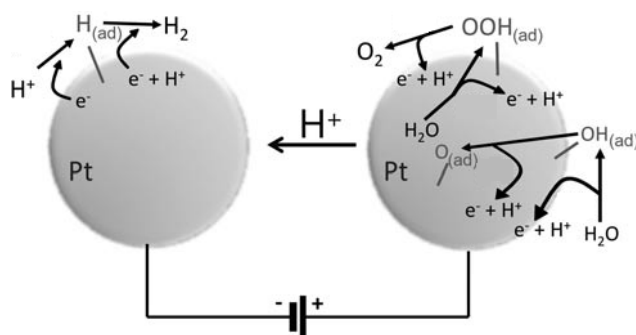
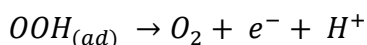
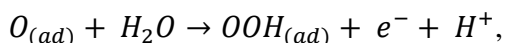
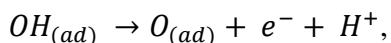
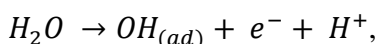


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der an Katalysatorpartikeln ablaufenden Reaktionsschritte. Für die HER: $H^+ + e^- \rightarrow H_{(ad)}$ und $H_{(ad)} + e^- + H^+ \rightarrow H_2$. Für die OER: $H_2O \rightarrow OH_{(ad)} + e^- + H^+$, $OH_{(ad)} \rightarrow O_{(ad)} + e^- + H^+$, $O_{(ad)} + H_2O \rightarrow OOH_{(ad)} + e^- + H^+$, $OOH_{(ad)} \rightarrow O_2 + e^- + H^+$. Entnommen aus Referenz^[125]. © 2010 WILEY-VCH Verlag

Der Mechanismus ist letztlich nicht vollständig geklärt und stark vom verwendeten Elektrodenmaterial abhängig.^[139–143] Zur Berechnung eines theoretischen Überpotentials legten Rossmeisl *et al.* eine Datenbank von berechneten Adsorptionsenergien auf verschiedenen Oxidoberflächen an und setzten den Reaktionsmechanismus wie folgt voraus:



Möglicherweise ist die Bildung der Peroxo-Spezies der am wenigsten favorisierte und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wobei weiterhin aber zu beachten ist, dass es einen Zusammenhang zwischen den Chemisorptionsenergien der einzelnen Adsorbate, im speziellen $HOO_{(ad)}$ und $HO_{(ad)}$ gibt.^[125] Dieser Zusammenhang definiert das niedrigste mögliche Reaktionsüberpotential der OER^[137]. Das tatsächliche Überpotential wird daher bestimmt durch die Adsorptionsenergie $O_{(ad)}$. Die Differenz der Adsorptionsenergien $\Delta G_{O_{(ad)}}^0 - \Delta G_{HO_{(ad)}}^0$ beschreibt somit die theoretische OER Aktivität.^[137] Trägt man die theoretischen Überpotentialwerte, für verschiedene Oxide gegen die Differenz der Adsorptionsenergien auf, erhält man einen Vulkanoplot aus dem ersichtlich wird, dass neben den sehr seltenen Ruthenium-, Iridium-, Rhodium- und Platinoxiden auch Mangan-, Nickel- und besonders

2. Theorie

Kobaltoxide theoretisch eine ideale mittlere Affinität zu den Zwischenprodukten aufweisen und somit interessante Katalysatormaterialien darstellen.

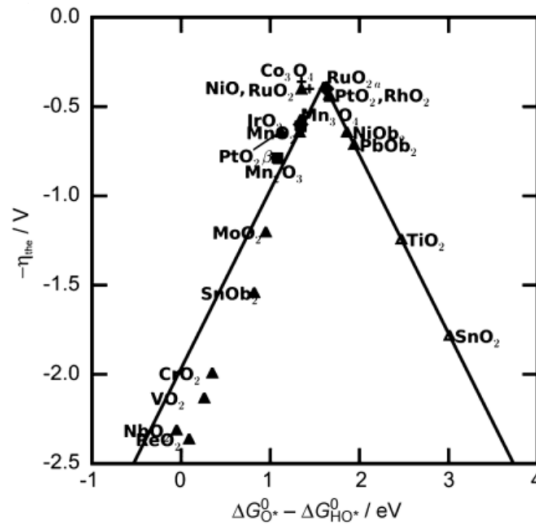


Abbildung 2.22: Aktivitätstrends gegenüber der OER für verschiedene Oxide. Die negativen Werte des theoretischen Überpotentials wurden gegen Differenz der Gibbs-Energien der Adsorbate geplottet. Entnommen aus Referenz^[137]. © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH

An einer tatsächlichen Katalysatoroberfläche führt allerdings die Vielzahl von strukturell unterschiedlichen Facetten zu einer Bandbreite von Adsorptionszentren mit unterschiedlichen Koordinations- und Chemisorptionseigenschaften. Die tatsächliche Struktur des Katalysators am Koordinationszentrum ist meistens unbekannt, zumal Abweichungen vom idealen Kristallgitter (Defekte) vermutlich eine große Rolle spielen.^[125] Vielleicht ist es aber möglich, HOO_(ad) im Vergleich zu HO_(ad) zu stabilisieren, beispielsweise über drei-dimensionale Strukturen, raue Oberflächen oder Zeolithe, und so den universellen Zusammenhang zwischen HOO_(ad) und HO_(ad) auszuhebeln.^[137]

Hieraus wird ersichtlich, dass das Überpotential auch von strukturellen Parametern des Katalysators wie der Zugänglichkeit zu potentiellen Chemisorptionzentren der Zwischenstufen abhängig ist.^[144,145] Eine weitere wichtige Voraussetzung für eine hohe elektrokatalytische Aktivität ist eine hohe elektrische Leitfähigkeit, welche die Basis für effektiven Ladungstransfer ist.^[125] Auf Grundlage dieser Erkenntnisse sollen nun einige Strategien zur Optimierung von Katalysatormaterialien mit Schwerpunkt auf Kobalt(II,III)-oxiden vorgestellt werden.

2.2.2. Kobalt-basierte oxidische Materialien

Bei der Untersuchung neuer Katalysatormaterialien standen bisher vor allem Übergangsmetalloxide (RuO_2 , IrO_2 , PbO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ...) ^[146], darunter auch Spinell-Typ Übergangsmetalloxide (Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , ...) ^[147-149] und Perowskite (LaNiO_3 , LaCoO_3 , ...) ^[150] im Fokus. Kobalt-basierte Spinelloxide erscheinen dabei besonders geeignet, da sie eine hohe Aktivität aufweisen, günstig, stabil, gut leitfähig, leicht zugänglich und vergleichsweise umweltverträglich sind.

Kobalt(II,III)oxid (Co_3O_4) besitzt anders als andere Übergangsmetalle eine „normale“ Spinell-Struktur, da die vorliegenden low-spin Co(III) Zentren gut in Oktaederlücken stabilisiert werden können. ^[151] Der Kristall besteht aus einer kubisch-dichtesten Packung von O^{2-} -Ionen, welche oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Lücken aufweist. Zwei- und dreiwertige Metall-Ionen besetzen diese Lücken, wobei in der „normalen“ Spinell-Struktur (analog zu MgAl_2O) die höher geladenen dreiwertigen Ionen die Oktaederlücken beziehen und die zweiwertigen Ionen die Tetraederlücken füllen. Hierbei wird die Hälfte der Oktaederlücken und ein Achtel der Tetraederlücken gefüllt. ^[151] Abbildung 2.23 A zeigt die Elementarzelle von Co_3O_4 . Ebenfalls abgebildet sind verschiedene Kristallfacetten. Natürlich vorkommendes Co_3O_4 bildet ein verkürztes Oktaeder, das von den katalytisch inaktiveren (001) und (111) Facetten begrenzt wird, in denen nur Co^{2+} Ionen vorkommen. ^[152] Die reaktivere (110) Facette enthält sowohl Co^{2+} als auch Co^{3+} Ionen. ^[153]

Die Charakterisierung von Co_3O_4 kann beispielsweise mittels Pulverröntgendiffraktometrie erfolgen. Abbildung 2.24 zeigt ein aus Einkristalldaten berechnetes Dirrfaktogramm (JCPDS 42-1467), sowie ein experimentell bestimmtes in dem alle Reflexe zugeordnet wurden.

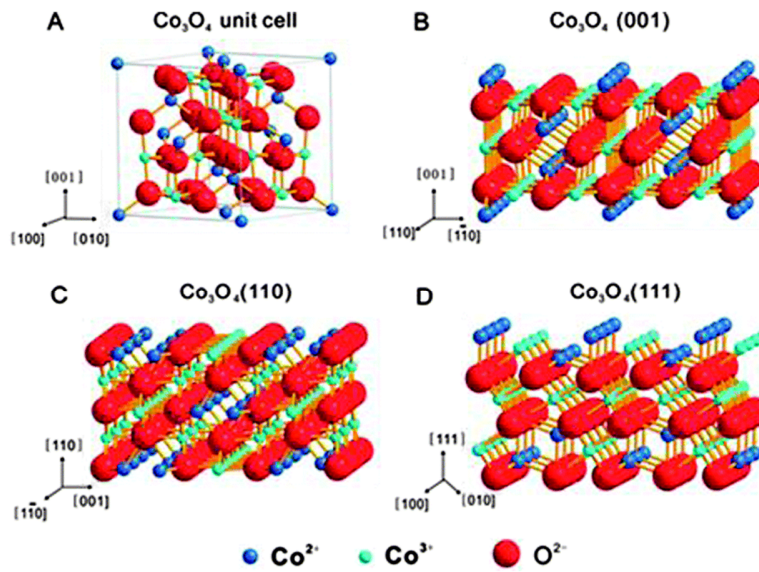


Abbildung 2.23: Atomare Konfiguration der Elementarzelle, sowie der (001), (110) und (111) Kristallfacetten von Spinell-Typ Kobaltoxid. Rote Kugeln: O²⁻, blaue Kugeln Co²⁺, türkise Kugeln: Co³⁺. Entnommen aus Referenz^[154]. © 2014 Royal Society of Chemistry

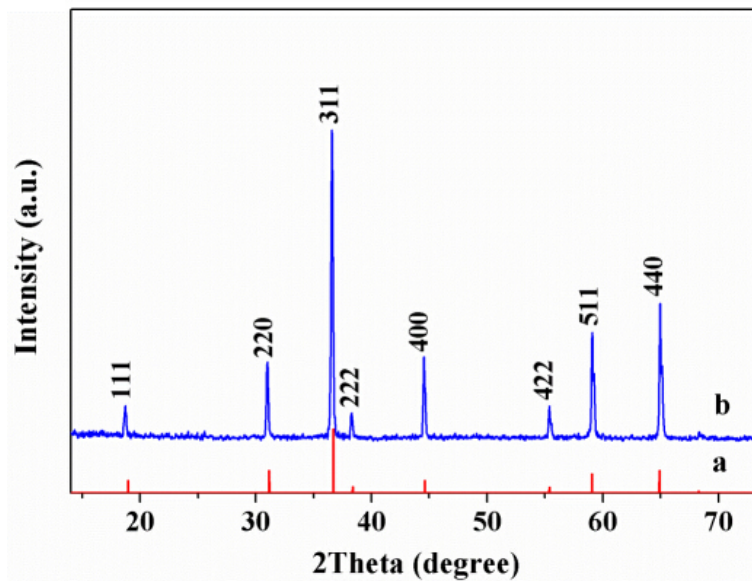


Abbildung 2.24: Pulver-Röntgendiffraktogramme a) berechnetes Diffraktogramm von Co₃O₄, kubisches Spinell (JCPDS 42-1467) b) experimentelles Diffraktogramm, in dem die Reflexe zugeordnet wurden. Entnommen aus Referenz^[155]. © 2015, Min Kang, et al.

2.2.2.1. Synthesemethoden von Spinell-Typ Kobaltoxid

Für Spinell-Typ Kobaltoxid gibt es eine ganze Reihe möglicher Syntheserouten, wobei es für die letztendliche Anwendung in der Elektrokatalyse wichtig ist, dass die Produkte als Pulver oder dünne Filme erhalten werden. Häufig steht das gezielte Strukturieren der Kobaltmaterialien bei der Synthese im Vordergrund.

Thermische Zersetzung von Kobaltsalzen

Beim einfachsten Weg zur Synthese von Kobalt(II,III)oxid werden Kobaltsalze wie $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CO}_3)_2$ oder $\text{Co}(\text{OH})_2$ an Luft auf etwa 250-700 °C erhitzt und es bildet sich Co_3O_4 durch Zersetzung der thermisch instabilen Vorläuferverbindung.^[151] Zur Einstellung von Morphologie und Kristallinität der erhaltenen Produkte wurde die Methode weiterentwickelt. Im Folgenden sind einige gängige Methoden beschrieben.

Chemische Sprühpyrolyse

Bei der chemischen Sprühpyrolyse wird eine Lösung eines Kobaltsalzes bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Trägergases auf ein geheiztes Substrat gesprüht, wobei das Lösungsmittel verdunstet und sich die Reagenzien unter Bildung der Oxidphase zersetzen. Typische verwendete Salze sind $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und CoCl_2 wobei die thermische Zersetzung bei 300-500 °C stattfindet.^[156,157]

Sol-Gel-Methode

Bei der Sol-Gel Methode werden Kobaltsalze in organischen Lösungsmitteln gelöst, wobei sich ein Gel bildet, welches im Anschluss erhitzt wird.^[158,159] Über diese Synthesemethode sind Kobaltoxidpulver mit Partikelgrößen im Nanometerbereich zugänglich. Baydi *et al.* zeigten, dass ein über die Sol-Gel-Methode hergestelltes Kobaltoxid eine erhöhte Leitfähigkeit und ein erniedrigtes Überpotential, verglichen mit einem Produkt hergestellt durch einfache Nitratzersetzung bei gleicher Temperatur, aufwies.^[160]

Hydrothermalsynthese

Bei der Hydrothermalsynthese werden Kobaltsalze in einem Autoklaven bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht. Hierbei können durch verschiedene (meist organische) Additive, sowie durch Einstellung von Reaktionsdauer und Temperatur die

Morphologie sowie die Kristallinität der Produkte kontrolliert werden.^[161–164] Meist werden hier als Produkte Kobaltcarbonate erhalten, die durch Kalzinieren in Co_3O_4 überführt werden können. Durch geeignete Wahl der Additive und Reaktionsbedingungen kann allerdings hoch-kristallines Spinell-Typ Kobaltoxid auch direkt erhalten werden. Durch Zugabe von Natriumdodecylsulfat und Natriumborhydrid zu einer Kobaltchloridlösung ist es beispielsweise möglich hoch-kristalline Kobalt(II,III)-oxid Nanowürfel zu synthetisieren.^[148] TEM und HR-TEM-Bilder dieser Nanowürfel sind in Abbildung 2.25 gezeigt.

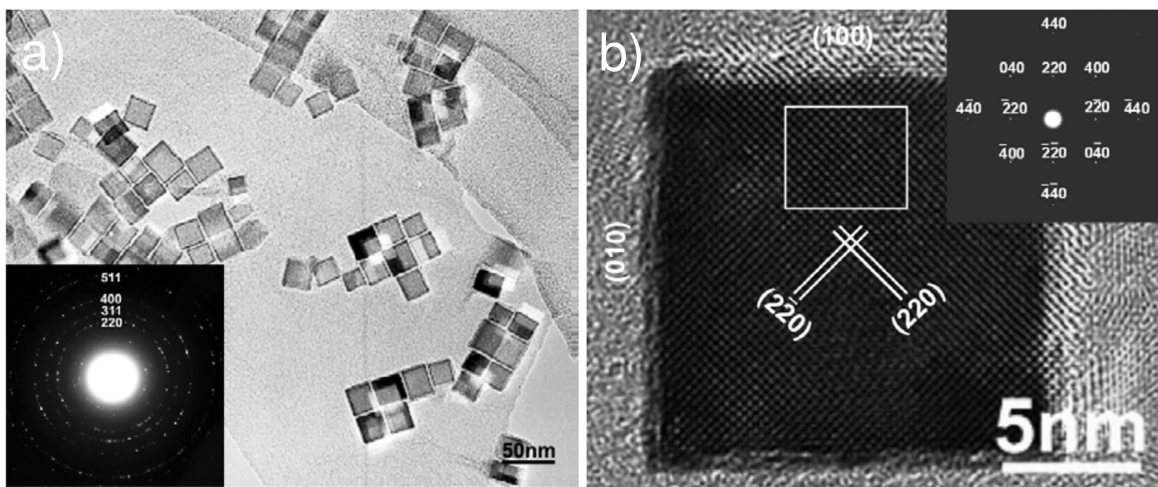


Abbildung 2.25: a) TEM-Aufnahmen der durch Zugabe von Natriumdodecylsulfat und Natriumborhydrid durch Hydrothermalsynthese synthetisierten Kobalt(II,III)-oxid Nanowürfel. Der Einsatz zeigt das Elektronenbeugungsmuster eines Ausschnitts mit mehreren Würfeln. b) HR-TEM-Aufnahme eines einzelnen Würfels. Der Einsatz zeigt das Beugungsmuster das erhalten wird, wenn der Strahl senkrecht auf eine der Würfelflächen gerichtet wird. Entnommen aus Referenz^[148]. © 2005 IOP Publishing Ltd

Elektrochemische Synthese

Meistens werden über die elektrochemische Abscheidung Präkursoren zu Co_3O_4 synthetisiert, welche sich nachfolgend über Kalzinieren in Co_3O_4 umwandeln lassen. Besonders häufig wird eine $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung kathodisch umgesetzt, wobei das Nitrat zu Hydroxid-Ionen reduziert wird und das gebildete Hydroxid mit dem anwesenden Co^{2+} auf der Elektrode als $\text{Co}(\text{OH})_2$ ausfällt. Die Reaktionsgleichung einer solchen Synthese und eine REM-Aufnahme der dabei erhaltenen $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Filme ist in Abbildung 2.26 a) dargestellt.^[165–169] Es ist ebenfalls möglich Spinell-Typ Kobaltoxid elektrochemisch zu synthetisieren. Dabei muss die Abscheidung oxidativ aus alkalischer Lösung von Co^{2+} erfolgen. Zur Stabilisierung der Co^{2+} -Spezies müssen

2.2 Kobaltbasierte Übergangsmetalloxide für elektrochemische Anwendungen

dabei Komplexierungsreagenzien wie Tartrat oder Glycin zugegeben werden, die verhindern, dass $\text{Co}(\text{OH})_2$ ausgefällt wird.^[170–173] Ein Gähnen des Materials ist dann nicht nötig. Abbildung 2.26 b) zeigt die Reaktionsgleichung einer solchen Synthese und die REM-Aufnahme eines so synthetisierten Co_3O_4 -Filmes. Switzer *et al.* konnten dabei zeigen, dass die Kristallinität des erhaltenen Co_3O_4 stark von der während der Abscheidung verwendeten Stromdichte und Temperatur abhängt.^[173]

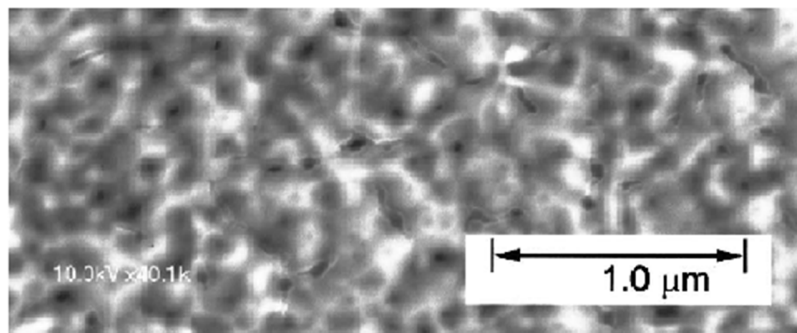
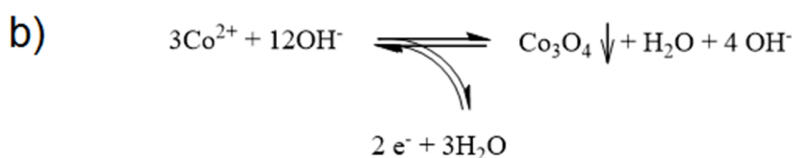
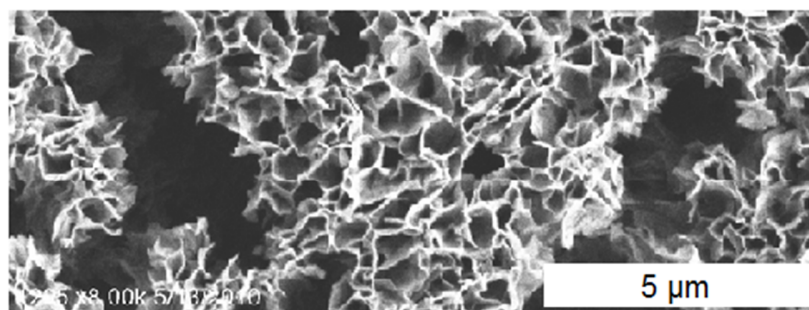
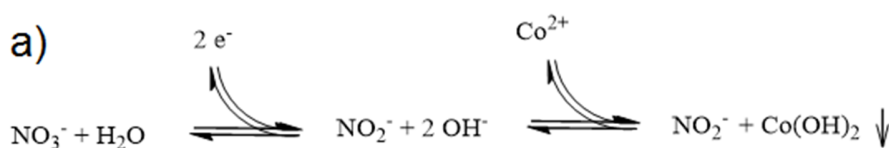


Abbildung 2.26: a) Kathodische Abscheidung von $\text{Co}(\text{OH})_2$ und REM-Aufnahme eines $\text{Co}(\text{OH})_2$ -Filmes, der durch Abscheidung aus einer 0,05 M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und 0,1 M KNO_3 -Lösung auf Stahl-Elektroden synthetisiert wurde. Entnommen aus Referenz^[169]. © 2011 Kaunas University of Technology. b) Anodische Abscheidung von Co_3O_4 und REM-Aufnahme eines Co_3O_4 -Filmes, der durch Abscheidung aus einer 1 mM CoSO_4 und 10 mM Glycin-Lösung auf Gold-Elektroden synthetisiert wurde. Entnommen aus Referenz^[171]. © The Electrochemical Society, Inc.

2.2.2.2. Bioinspirierte Synthesestrategien

Ein neuartiger Ansatz anorganische Materialien zu strukturieren ist die bioinspirierte Mineralisation. Die Strukturierung anorganischer Materie durch biologische Prozesse, wie sie in fast allen Lebensformen vorkommen, nennt man Biomineralisation. Die unterschiedlichen Ausformungen von CaCO_3 in Seeigelstacheln (siehe Abbildung 2.27 a, b)) oder Perlmutter oder die feinen Mikroskelette von Kieselalgen (siehe Abbildung 2.27 c)) und Strahlentierchen aus SiO_2 passen eigentlich nicht mit dem klassischen Bild von anorganischen Materialien als steife und unveränderliche Materie überein.^[174] Tatsächlich sind die Vorgänge die zur Bildung solcher Materialien führen komplexer, als dass sie auf einfache anorganische Prozesse der Mineralisation zurückführbar wären. Die Mineralien entstehen durch Wechselwirkung der anorganischen Komponente mit vom Organismus zur Verfügung gestellten löslichen Proteinen oder als Nachbildungen von Anordnungen organischer Materie, welche durch zelluläre Prozesse geordnet wurde. In den meisten Fällen entstehen so Verbundwerkstoffe aus organischer und anorganischer Materie. Hierbei können erstaunliche Eigenschaftsänderungen, verglichen mit dem reinen anorganischen Material festgestellt werden.

Die Idee der bioinspirierten Synthese ist es nun, diesen Prozess nachzuahmen und durch die Gegenwart organischer Template während der Mineralisation Materialien mit optimierten Eigenschaften unter sanften Bedingungen zu erzeugen.

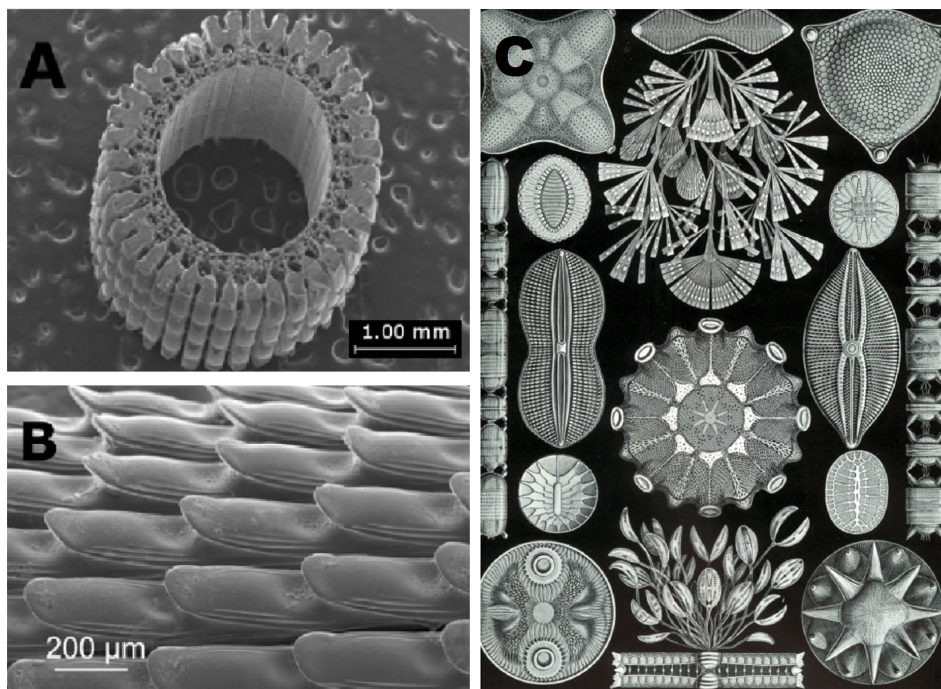


Abbildung 2.27: A, B) REM-Bilder eines Seeigelstachels aus einem Calcit-Einkristall. Entnommen aus Referenz^[175] © 2012 Tsafnat *et al.* c) Graphische Zeichnung der Skelette verschiedener Kieselalgen. Entnommen aus Referenz^[176]. © 1904 Verlag des Bibliographischen Instituts

Angelehnt an die Natur können verschiedene Strategien verfolgt werden. Beispielsweise können lösliche oder unlösliche organische Substanzen während der Kristallisation zugegeben werden. Gelöst können die (meist ionischen) Substanzen mit Ionen oder gebildeten Clustern in Lösung wechselwirken und so die Gestalt, den Polymorph, die Oberflächenbeschaffenheit und die Größe der erhaltenen Partikel beeinflussen.^[177] Oft werden hierbei ionische Polypeptide verwendet, die den Proteinen nachempfunden sind, die in den Biomineralien der Natur gefunden werden.^[178] Aber auch durch den Einsatz synthetischer Polyelektrolyte wie Poly(styrolsulfonat) (PSS)^[179] oder Poly(acrylsäure) (PAA)^[180] lässt sich beispielsweise das Kristallisationsverhalten von CaCO_3 gezielt beeinflussen. Die durch Zugabe verschiedener Konzentrationen PSS zugänglichen Kristallitformen von Calcit-Mesokristallen sind in Abbildung 2.28 gezeigt. Unlösliche Additive wie Proteine^[181] oder Viren^[182] auf der anderen Seite können als Schablonen für die Kristallisation dienen. Die organischen Additive können in beiden Fällen in die entstehende Struktur eingebaut werden, so dass ein Nanokompositmaterial entsteht.

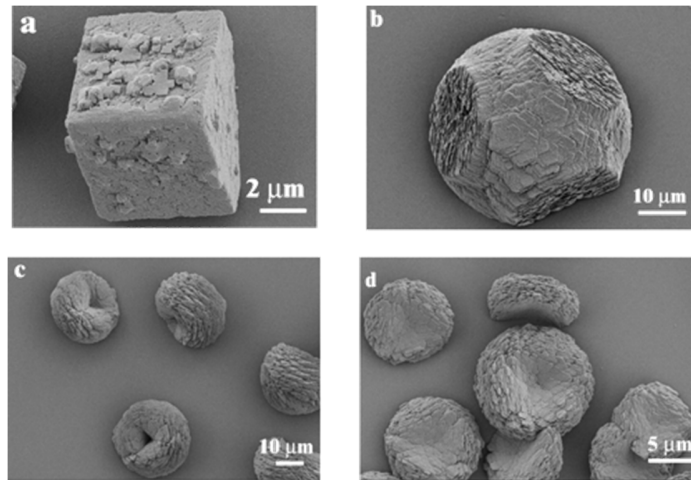


Abbildung 2.28: REM-Bilder von Calcit-Mesokristallen die mit verschiedenen Konzentration von Ca^{2+} und PSS erhalten wurden (a) $[\text{Ca}^{2+}]$ 1.25 mmol/L, [PSS] 0,1 g/L. (b) $[\text{Ca}^{2+}]$ 1.25 mmol/L, [PSS] 1.0 g/L. (c) $[\text{Ca}^{2+}]$ 5 mmol/L, [PSS] 0,1g/L. (d) $[\text{Ca}^{2+}]$ 5 mmol/L, [PSS] 1.0 g/L. Entnommen aus Referenz^[179]. © 2005 American Chemical Society

Eine andere Strategie ist die Mineralisation im beschränkten Volumen (*Confinement*). Hier wurde beispielsweise CaCO_3 in ionenspurgeätzten Membranen mineralisiert,^[183] wobei kleinere Poren (200 nm) nur in zusätzlicher Gegenwart von löslichen Additiven (beispielsweise sauren Polypeptiden), die ein frühes Ausbilden von großen Kristalliten und damit Verstopfen der Poren verhindern, vollständig infiltriert werden konnten.^[178]

Meist beschäftigt sich die Forschung der bioinspirierten Mineralisation mit Materialien, die auch in der Biomineralisation der Natur Verwendung finden, wie CaCO_3 , SiO_2 oder $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Im Sinne der Elektrokatalyse funktionelle Materialien auf Basis von Kobalt, Nickel, Ruthenium oder Iridium sind zu toxisch oder zu selten für die natürliche Biomineralisation. Trotzdem kann es lohnenswert sein, diese Materialien in der biomimetischen Mineralisation zu erproben um auf diese Weise komplexe Architektur mit inhärenten Funktionseigenschaften zu kombinieren.

Zur Strukturierung anorganischer Materialien mittels unlöslicher Template eignen sich Viren, da sie eine monodisperse Größenverteilung aufweisen und aus Proteinen bestehen, deren funktionelle Gruppen als Nukleationszentren dienen können. Eines der besterforschten Viren

ist das Tabakmosaikvirus (TMV). Tabakmosaikviren sind stäbchenförmig Nanopartikel, bestehend aus einem inneren Strang DNA, welcher so von 2130 gleichartigen Proteinen umgeben wird, dass Röhren mit 300 nm Länge, 18 nm äußerem Durchmesser und 4 nm innerem Durchmesser entstehen.^[184] Zur Veranschaulichung ist ein Tabakmosaikviruspartikel in Abbildung 2.29 a) schematisch dargestellt. Bill *et al.* verwendeten Tabakmosaikviren als unlösliches organisches Templat für die Abscheidung von Zinkoxid.^[185] Dazu wurden Silizium-Substrate zunächst mit TMV-Partikeln imprägniert. Die auf den Silizium-Trägern immobilisierten TMV-Partikel wurden für 1,5 Stunden bei 60° in eine wässrige Zinkacetat-Lösung getaucht, welche zusätzlich Polyvinylpyrrolidon zur Strukturdirigierung und Tetraethylammoniumhydroxid zur Einstellung des pH-Wertes enthielt. AFM-Bilder von TMV-Partikeln vor und nach der Abscheidung von ZnO sind in Abbildung 2.29 b) zu sehen. Es zeigte sich, dass ZnO vorallem auf den TMV Partikeln abgeschieden worden war. Aus dem Kompositmaterial wurden Feldeffekttransistoren gefertigt und so eine um zwei Größenordnungen höhere Ladungsträgermobilität des TMV/ZnO-Komposits, verglichen mit reinem Zinkoxid, festgestellt. Die Autoren vermuten, dass eine Fähigkeit der Tabakmosaikviren Ladungen in den Halbleiter zu injizieren der Grund für die erhöhte ladungsträgermobilität ist.

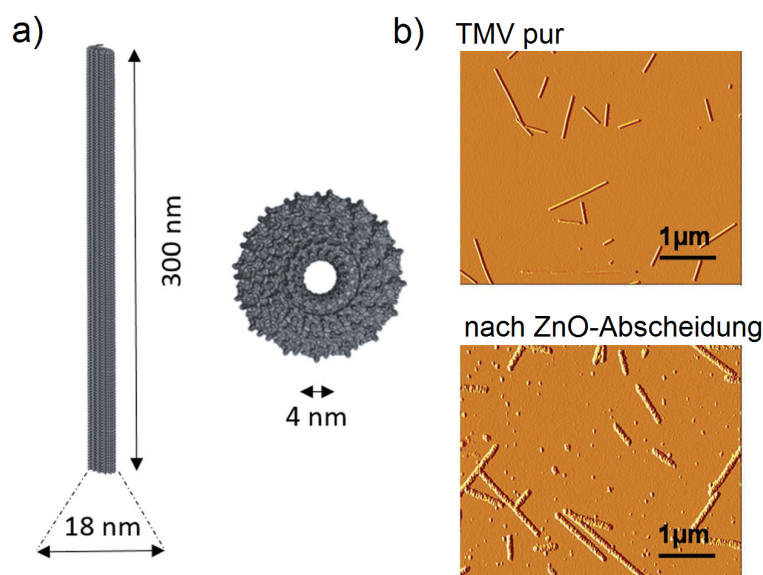


Abbildung 2.29: a) Schematische Darstellung eines Tabakmosaikviruspartikels. Entnommen aus Referenz^[186] © 2017 The Royal Society of Chemistry. b) AFM-Aufnahmen von auf dem Träger immobilisierten TMV-Partikeln vor und nach der Abscheidung von ZnO. Entnommen aus Referenz^[185] © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH

2. Theorie

Ein weiterer erfolgreicher Templat-basierter Ansatz wurde von Belcher *et al.* verfolgt.^[187] Sie modifizierten stäbchenförmige Biophagen vom Typ M13 so, dass sie metallisches Kobalt anlagerten. Nach Selbstorganisation der Viren auf Polyelektrolyt-Filmen, welche durch eine *layer-by-layer*-Abscheidung von linearem Polyethylenimin und Polyacrylsäure (100 Doppelschichten) synthetisiert worden waren, und Oxidation zu Co_3O_4 wurde das auf diese Weise nanostrukturierte Material als Elektrode in Lithiumionenbatterien getestet, wobei das Viren-dirigierte Produkt eine erhöhte Kapazität im Vergleich zu ohne Viren hergestelltem Material zeigte. Abbildung 2.30 a) zeigt die schematische Vorgehensweise dieser Arbeit, b und c) zeigen TEM-Aufnahmen der mit Co_3O_4 ummantelten Viren.

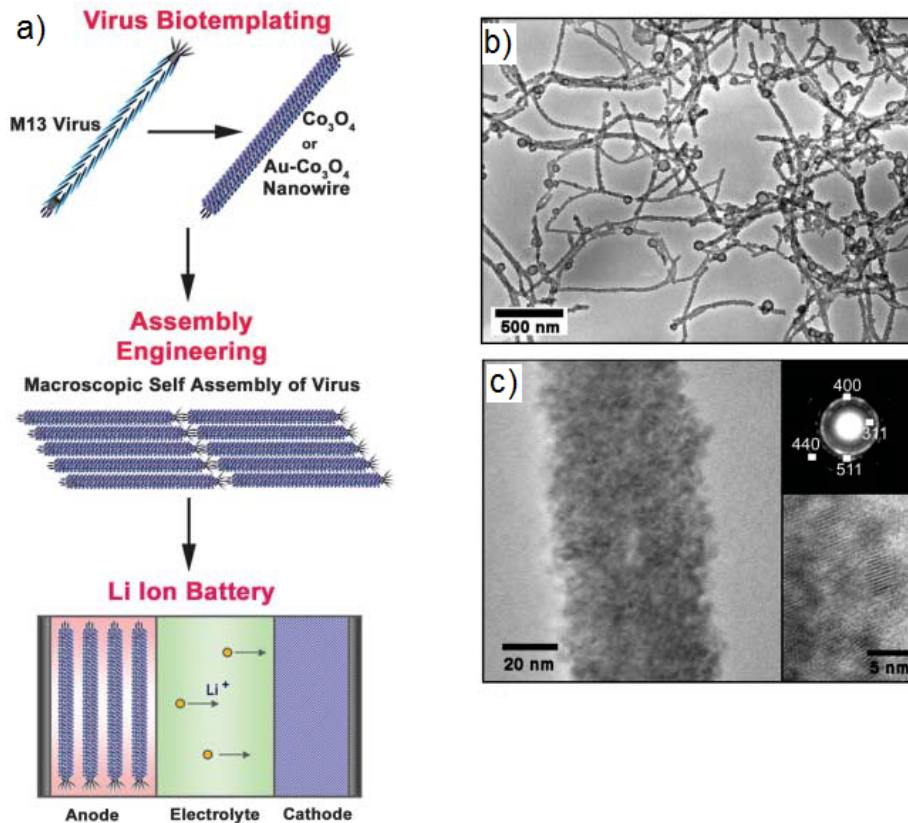
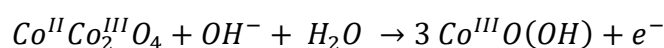


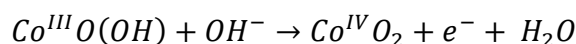
Abbildung 2.30: a) Schematische Darstellung der Virus-basierten Synthese und Selbstorganisation von Elektroden für Lithiumionenbatterien. b, c) TEM-Aufnahmen von auf Viren abgeschiedenem Co_3O_4 . Entnommen aus Referenz^[187]. © 2008 American Association for the Advancement of Science

2.2.2.3. Elektrokatalytische Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrokatalytischen Eigenschaften eines neuen Katalysatormaterials gegenüber der OER wird das zu untersuchende Material auf eine Elektrode aufgebracht und in eine elektrochemische Messzelle mit 3-Elektroden Aufbau in wässrigen Elektrolyten eingebracht. Wird das Potential der oxidbeschichteten Arbeitselektrode immer weiter erhöht, setzt die Wasserspaltung ein. Dabei wird der Kobaltoxidfilm auf der Elektrode oxidiert, wobei meistens zwei Signale kathodisch zum Signal der Wasserspaltung beobachtet werden können. Abbildung 2.31 zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm von Spinell-Typ Kobaltoxid. Das erste Signalset Ia/Ic bei $E_{1/2} = 0,2$ V vs. SCE wird meistens dem Übergang



zugeordnet. Das zweite Signalset IIa/IIc bei $E_{1/2} = 0,55$ V vs. SCE kann folglich der Reaktion



zugeordnet werden.^[170,188–190] Dabei sind Stromhöhe und Potential des Paares IIa/IIc in der Literatur reproduzierbar wiedergegeben. Anders ist es im Falle des ersten Paares Ia/Ic. So zeigten beispielsweise Switzer *et al.* dass das Paar Ia/Ic für sehr kristalline Proben fast völlig verschwindet.^[173]

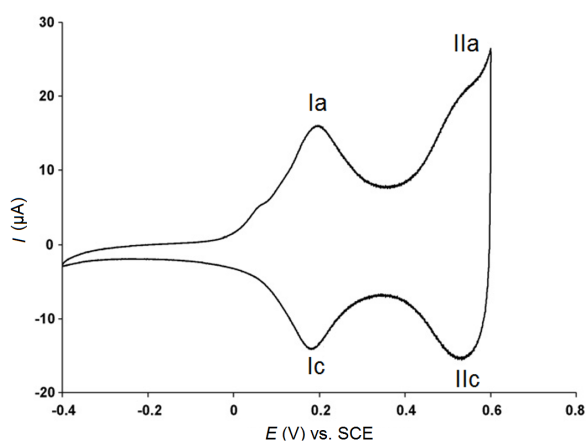


Abbildung 2.31: Cyclovoltammogramm einer mit Kobalt(II,III)-oxidnanopartikeln modifizierten Glaskohle-Elektrode. Phosphatpufferlösung mit pH 12, Vorschubgeschwindigkeit 20 mVs^{-1} . Wiedergegeben nach Referenz^[191]. © 2007 Elsevier B.V.

2. Theorie

Wird das Potential weiter erhöht, setzt die Wasserspaltung unter Sauerstoffbildung ein. Um den Massentransport an der Elektrode zu gewährleisten sollte das Experiment möglichst mit einer rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt werden. Zur Einschätzung der elektrokatalytischen Aktivität kann entweder die Menge des gebildeten Sauerstoffs detektiert werden oder auch aus dem Anstieg des Stromes durch Anwenden der Tafelgleichung die Tafelgerade und Austauschstromdichte berechnet werden. Da es sich bei der OER allerdings um einen vier-Elektronen-Prozess handelt sind Tafelgerade und Austauschstromdichte schwer zu interpretieren und es hat sich stattdessen bewährt, das Überpotential η (entweder den Onset oder das Überpotential das zum Erreichen bestimmter Stromdichten nötig ist, bspw. 10 oder 100 mA/cm²) zu bestimmen.^[145,192] Nachfolgend sollen einige Beispiele die bisher auf diesem Gebiet erfolgten Arbeiten ausschnittsweise beleuchten.

CoO(OH) wurde 1950 von El Wakkad und Hickling aus wässriger Kobaltsulfatlösung mit Zusatz von H₃BO₃ und NH₄Cl abgeschieden.^[193] Sauerstoffentwicklung wurde beobachtet aber nicht genauer beschrieben. Es konnte allerdings beobachtet werden, dass ein Auflösen der Kobaltoxid-Elektroden während der Elektrokatalyse nur in Gegenwart von Phosphat in der Lösung unterbunden werden konnte. Anfang der 90er Jahre beschrieben Tseung *et al.* die Abscheidung von CoO_x aus wässriger CoCl₂-Lösung.^[194–197] Die erhaltenen Filme zeigten eine Oberfläche die mit Knötchen bewachsen war und unter stark alkalischen Bedingungen konnte ein Überpotential für die OER von 390 mV erhalten werden. Eine REM-Aufnahme eines solchen Filmes ist in Abbildung 2.32 a) gezeigt. Heutzutage beschäftigt sich ein Großteil der Publikationen mit kristallinem Kobalt(II,III)-oxid. Großes Interesse hat hier beispielsweise eine Veröffentlichung von Kanan und Nocera erzeugt. Sie führten eine Elektroabscheidung auf ITO-Elektroden aus Co²⁺ haltiger Lösung durch, welche zusätzlich Kalium- und Phosphationen enthielt.^[198] Die Filmmorphologie war hier abhängig von der Abscheidungszeit, der Zusammensetzung des Elektrolyten und dem angelegten Potential, während die elektrokatalytische Aktivität davon weitgehend unabhängig war. Abbildung 2.32 b) zeigt REM-Aufnahmen die die Filmmorphologie bei verschiedenen Abscheidungszeiten zeigen. Bei pH 7 wurde für 1 mA/cm² ein Überpotential von 410 mV für die OER erreicht. Besonders attraktiv an dieser Synthese sind die hohe Aktivität im neutralen pH-Bereich, die günstigen Ausgangsmaterialien sowie der beobachtete Selbstheilungsmechanismus, der darauf beruht, dass sich der abgeschiedene CoO_x-Film im Gleichgewicht mit gelösten Co-Spezies vor

der Elektrode befindet und es in jedem katalytischen Zyklus zu einem Anlösen und erneuten Abscheiden auf der Elektrodenoberfläche kommt.^[199,200]

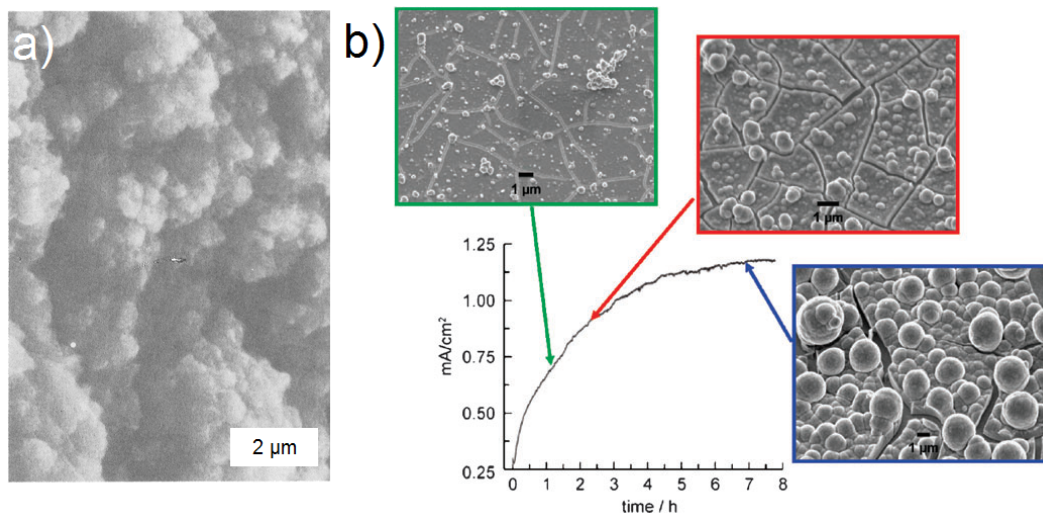


Abbildung 2.32: REM-Aufnahmen von CoO_x-Filmen synthetisiert durch elektrochemische Abscheidung. a) Abscheidung aus 0,25 M CoCl₂ bei 20 mA/cm². Entnommen aus Referenz^[196]. © 1991 The Electrochemical Society. b) Profil der Stromdichte bei Abscheidung von CoO_x bei 1,29 V vs. NHE aus Phosphat-Pufferlösung bei pH 7, welche 0,5 mM Co²⁺ enthält. REM-Aufnahmen von Filmen mit verschiedener Abscheidungsdauer. Entnommen aus Referenz^[199]. © 2009 The Royal Society of Chemistry.

Bald stellte sich heraus, dass sich die elektrokatalytische Aktivität im Besonderen durch Generierung geeigneter Morphologien, sowie durch das Einbringen von Fremdionen in das Kristallgitter positiv beeinflussen lässt. Auf diese beiden Verfahren soll nun im Speziellen eingegangen werden.

Optimierung der katalytischen Eigenschaften durch Fremdionendotierung

Die Inkorporation von Fremdionen kann sich, durch vermehrtes Auftreten von Fehlstellen, die Exponierung anderer Kristallfacetten oder die Änderung der Morphologie, positiv auf die elektrokatalytische Aktivität auswirken. Ein solcher Einfluss wurde bereits für eine Reihe von Metall-Ionen gezeigt. Die Dotierung von Co₃O₄ mit Kupfer^[201], Zink^[202], Eisen^[145] oder Lanthan^[203] konnte das Überpotential senken. Besonders häufig wird der nahe Verwandte des Kobalts, Nickel, verwendet. Außerdem zeigten Mangan und Lithium besonders vielversprechende Ergebnisse. Auf diese Metalle soll im Folgenden eingegangen werden.

2. Theorie

Mangan- und Kobalt-Ionen wurden von Driess und Strasser *et al.* in verschiedenen Mischungsverhältnissen (Co:Mn = 2:1 und 1:2) verwendet um poröse „Mikrokugeln“ aus Spinell-Typ MnCo_2O_4 und CoMn_2O_4 zu synthetisieren.^[204] REM-Aufnahmen und Pulver-Röntgendiffraktogramme beider Gemische sind in Abbildung 2.33 zu sehen. Die porösen Kugeln hatten Durchmesser von ca. 2 μm und kristallisierten in zwei verschiedenen Spinellgittern, MnCo_2O_4 im kubischen und CoMn_2O_4 im tetragonalen. Sie zeigten, dass das Überpotential der OER von der Zusammensetzung der Kugeln abhängt und dass, anders als bei vielen anderen Kobaltmaterialien, ebenfalls die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl. Oxygen reduction reaction, ORR) mit nennenswerter Effizienz betrieben werden kann, was einen bifunktionellen Katalysator zugänglich machte.

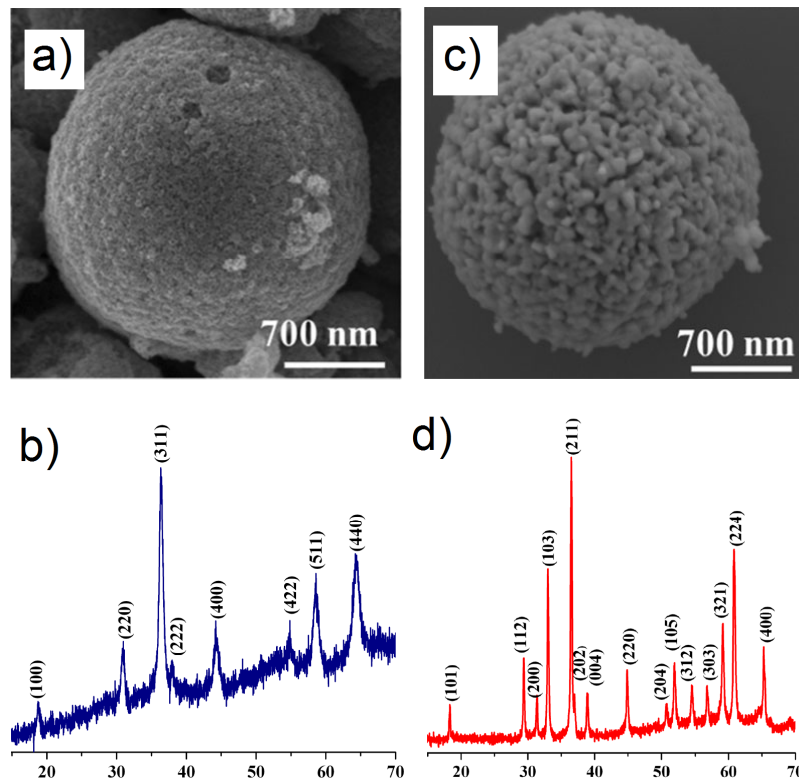


Abbildung 2.33: a) REM-Aufnahmen und P-XRDs von a, b) MnCo_2O_4 (kubisches Spinell, Zuordnung der Miller-Indizes (hkl) gemäß JCPDS 23-1237) und c, d) CoMn_2O_4 (tetragonales Spinell, JCPDS 77-471). Entnommen aus Referenz^[204]. © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH.

Lithium wurde bspw. von Dismukes *et al.* als Dotierung-ion eingesetzt.^[205] Sie zeigten, dass bei Einsatz von LiCoO_2 zur Elektrokatalyse mobile Lithiumionen an der Elektrolyt-Festkörper

Grenzfläche aus der inaktiveren Schichtstruktur von LiCoO_2 das aktivere kubische LiCo_2O_4 bilden. Mit diesem Katalysator wurde eine Verbesserung des Überpotentials von ~ 40 mV gegenüber reinem Co_3O_4 erreicht. Auch Manthiram *et al.* setzten Lithium erfolgreich zur Dotierung ein.^[206] In einem Sinterprozess synthetisierten sie bei verschiedenen Temperaturen Spinell-Typ LiCoO_2 . Während bei einer hohen Sintertemperatur von 800 °C (HT- LiCoO_2) keine Verbesserung des Überpotentials verglichen mit dem Ausgangsmaterial Co_3O_4 erreicht werden konnte, erniedrigte sich das Überpotential gegenüber der OER um ~ 50 mV bei einer niedrigeren Sintertemperatur von 400 °C (LT- LiCoO_2). Abbildung 2.34 zeigt die Pulver-Röntgendiffraktogramme und Voltammogramme der verschiedenen getesteten Materialien zusammen mit dem State-of-the-Art Katalysator IrO_2 .

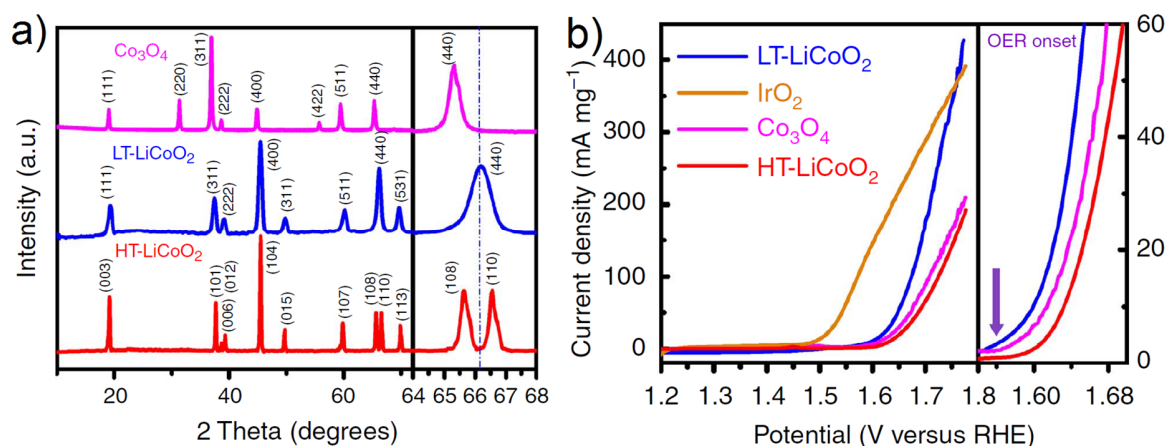


Abbildung 2.34: a) P-XRD und b) Linear Sweep Voltammogramme (LSV) von LT- LiCoO_2 (bei 400 °C gesintert), IrO_2 , Co_3O_4 und HT- LiCoO_2 (bei 800 °C gesintert) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20mVs^{-1} und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm in $0,1\text{M KOH}$ bei pH 13. Aktivitäten sind IR-kompensiert und bezogen auf die eingesetzte Masse. Entnommen aus Referenz^[206]. © 2014 Macmillan Publishers Limited.

Nickelsubstituierung wurde von anderen Gruppen getestet. Wu *et al.* generierten gemischte Kobalt und Nickel enthaltende Spinell-Oxide über die oxidative Elektroabscheidung von Mischungen von Kobalt- und Nickelnitrat in Gegenwart von Glycin.^[172] Es wurden dabei verschiedene Verhältnisse Kobalt/Nickel getestet und es zeigte sich, dass eine 1 : 1 Mischung beider Ionen in der Ausgangslösung die elektrokatalytisch aktivsten Materialien erzeugte. Singh *et al.* stellten NiCo_2O_4 und Co_3O_4 über chemische Spraypyrolyse her. NiCo_2O_4 hatte hier bezogen auf die Menge eingesetzten Materials die höhere Aktivität gegenüber der OER.

2. Theorie

Betrachtet man allerdings die Aktivität proportional zur Oberfläche des Materials ist Co_3O_4 ungefähr doppelt so aktiv. Das deckt sich auch mit der Theorie, dass die Co^{3+} -Zentren, dann oxidiert zu Co^{4+} , die aktiven Stellen des Katalysators darstellen: Im Spinell-Gitter des NiCo_2O_4 sind sie zur Hälfte durch Nickel ersetzt. Trotzdem wird aufgrund seiner hohen Aktivität NiCo_2O_4 als Katalysator mit hohem Potential für technische Anwendungen betrachtet.^[192] Eychmüller *et al.* synthetisierten ein Nickel-Cobalt-Oxid mit besonderer Morphologie.^[147] Durch Reduktion einer Ni^{2+} und Co^{2+} enthaltenden Lösung mittels Natriumborhydrid zum Metall und anschließender Kalzinierung erhielten sie einen „Nanoschwamm“ (Abbildung 2.35 a)), welcher in 0,1 M KOH ein besonders niedriges Überpotential gegenüber der OER von 362 mV bei 10 mA/cm² aufwies. Abbildung 2.35 b) zeigt Pulver-Röntgendiffraktogramme der getesteten Substanzen, während Abbildung 2.35 c) die Voltammogramme der getesteten Materialien zusammenfasst. Der „Nanoschwamm“ (Ni-Co₂-O) zeigt unter den verwendeten Bedingungen sogar bessere katalytische Eigenschaften als der State-of-the-Art Katalysator RuO_2 . Dieses Beispiel verdeutlicht noch einmal, welche wichtige Rolle die Morphologie bei der Katalyse spielt. Auf die gezielte Einstellung der Morphologie wird im nächsten Abschnitt eingegangen werden.

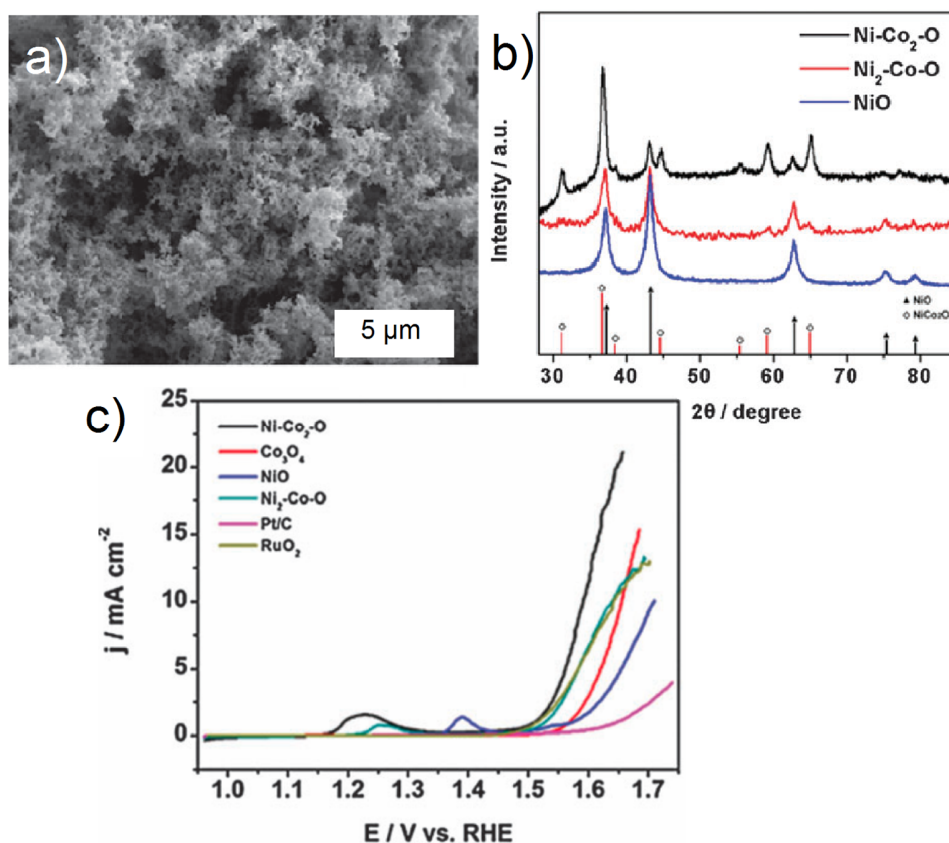


Abbildung 2.35: REM-Aufnahme eines Co-Ni-O Nanoschwamms und LSV Kurven der OER von modifizierten GC Elektroden (Ni-Co₂-O, NiO und Ni₂-Co-O Nanoschwämme, Co₃O₄ Nanopartikel und kommerzielles Pt/C und RuO₂ in 0,1 M O₂-gesättigter KOH. Beladung jeweils 0,2 mg cm⁻². Vorschubgeschwindigkeit 5 mV s⁻¹. Entnommen aus Referenz^[147]. © 2015 The Royal Society of Chemistry.

Optimierung der katalytischen Eigenschaften durch Morphologieänderung

Eine Methode, die vielfach zur Verbesserung der katalytischen Aktivität eingesetzt wird, ist die Verkleinerung der Partikel und damit Vergrößerung der (aktiven) Oberfläche. Die Größe der Partikel kann dabei bis in den Nanometerbereich gesenkt werden. Nanostrukturiertes Kobaltoxid wurde beispielsweise von Jiao und Frei in Siliziumdioxid-Trägern hergestellt.^[207,208] In der OER konnte damit bei pH 5,8 ein Überpotential von 350 mV erreicht werden. Bell und Tilley synthetisierten über Hydrothermalsynthese Nanowürfel mit unterschiedlicher Kantenlänge (6, 21 und 47 nm).^[209] Sie zeigten, dass bei der Vergrößerung der Oberfläche um eine Größenordnung sich das Überpotential der OER bei $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ um 50 mV erniedrigt.

2. Theorie

Aber auch die Form der Partikel ist von Bedeutung. Stäbchenförmiges Kobalt(II,III)-oxid wurde von Shen *et al.* über die Hydrothermalsynthese generiert.^[210] Dieses wurde in der elektrokatalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid getestet, wo es sich als aktiver und stabiler als sphärische Kobaltoxidpartikel erwies, was als klarer Beweis für die Morphologieabhängigkeit elektrokatalytischer Prozesse gewertet wurde. Abbildung 2.36 zeigt TEM-Aufnahmen der synthetisierten Nanostäbchen.

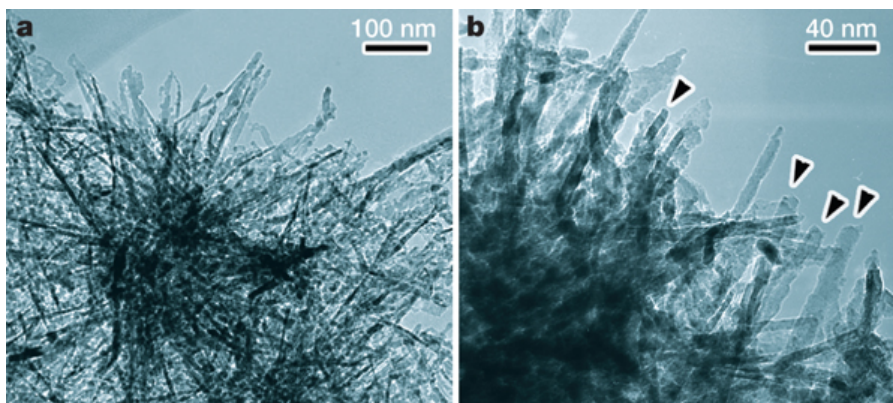


Abbildung 2.36: a) TEM-Aufnahme von Co_3O_4 Nanostäbchen. b) höhere Auflösung, Pfeilspitzen sollen die geraden Seiten und rechtwinklig abgeschlossene Enden der Nanostäbchen aufzeigen. Entnommen aus Referenz^[210]. © 2009 Macmillan Publishers Limited.

Sun *et al.* zeigten, dass stäbchenförmiges Spinell-Typ Kobaltoxid, welches über Hydrothermalsynthese hergestellt wurde, auch in der OER katalytisch aktiver ist als würfelförmiges Co_3O_4 . Die Betrachtung der Stromdichten gab weiterhin darüber Aufschluss, dass Materialien, in denen die (110)-Kristallfacette exponiert ist, aktiver sind als solche, in denen die (100)-Facette exponiert ist.^[211]

Partikel mit komplexerer Morphologie wurden von Liu *et al.* synthetisiert. Über Hydrothermalsynthese in Gegenwart von Harnstoff stellten sie Kobalt(II,III)-oxidpartikel mit igelartiger Struktur her.^[212] Abbildung 2.37 zeigt REM-, TEM- und HRTEM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel. Beim Test der OER in 1 M KOH wurde ein um 40 mV erniedrigtes Überpotential, verglichen mit massivem Co_3O_4 -Pulver, festgestellt. Die Autoren führten diese Verbesserung auf ein erleichtertes Ablösen der entstehenden O_2 -Gasblasen zurück.

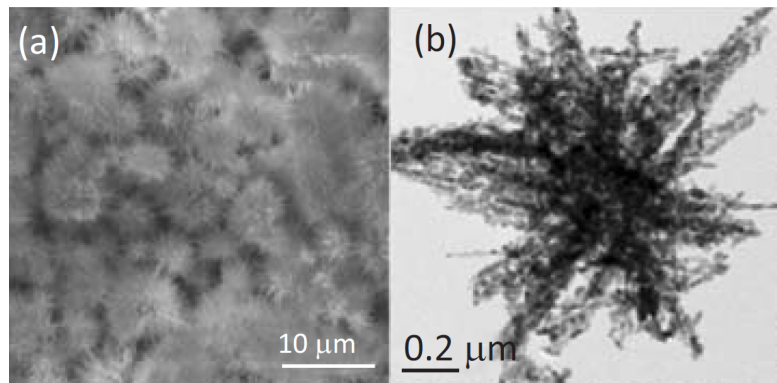


Abbildung 2.37: REM- und TEM-Aufnahmen der igelförmigen, unter hydrothermalen Bedingungen synthetisierten Co_3O_4 -Partikel. Entnommen aus Referenz^[212]. © 2015 Bentham Science Publishers

3. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von elektroaktiven organischen und anorganischen Funktionsmaterialien, wobei die Substanzen gezielt auf potentielle elektrochemische Anwendungen zugeschnitten werden sollen. Hierbei sollen einerseits Polymerfilme mittels Elektropolymerisation hergestellt und charakterisiert werden und andererseits über chemische Syntheserouten hergestelltes Kobaltoxid mittels elektrochemischen Methoden analysiert werden.

Funktionalisierbare Polymerschichten

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben sind die Einsatzmöglichkeiten von konjugierten Polymeren mannigfaltig und unterschiedlich und genauso sind auch die jeweiligen Anforderungen an das zu verwendende Polymer. Besonders häufig verlangt es die Anwendung, dass das Polymer eine passend definierte Bandlücke aufweist.^[7–12,61–63] Oft benötigt das Polymer neben den, dem konjugierten Polymer eigenen Eigenschaften noch weitere Funktionalität, sei es in Sensor-Anwendungen, in denen spezielle, meist ionische, Rezeptoren am Polymer für die selektive Detektion des Analyten führen^[85–87,92], in der Synthese von organisch/anorganischen Kompositmaterialien, in der ionische Gruppen als Nukleationszentren für das Kristallwachstum dienen^[213] oder es soll eine Biokompatibilität von Elektrodenoberflächen durch die Einführung ionischer Gruppen vermittelt werden.^[101–103]

Ziel dieser Arbeit soll es nun sein, einen Polymerfilm zu entwickeln, in dem die elektronischen Eigenschaften gezielt einzustellen sind und der darüber hinaus die Option bietet weitere funktionelle Gruppen in variierender Konzentration einfach einzuführen.

EDOT-N₃ und daraus aufgebaute Polymere PEDOT-N₃ lassen mittels kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Huisgens-Addition^[110] mit Alkinen unter Ausbildung eines Triazols die Einführung einer funktionellen Gruppe zu. Durch geeignete Wahl des Restes am Alkin sind hierbei unterschiedlichste Modifizierungen möglich. Ziel dieser Arbeit sollte es sein, zunächst PEDOT-N₃ mit geladenen Spezies zu modifizieren um so Polyelektrolyte herzustellen (vgl. Abbildung 3.1, Route A). Des Weiteren soll die Konzentration an Azid-Gruppen variiert und

3. Aufgabenstellung

somit die Funktionalisierungsdichte im Polymer eingestellt werden. Dazu sollen Copolymere synthetisiert und modifiziert werden, welche durch Copolymerisation mit EDOT entstehen (vgl. Abbildung 3.1, Route B). Außerdem sollen die elektronischen Eigenschaften des Polymers gesteuert werden. Vorarbeiten aus dieser Gruppe haben gezeigt, dass sich EDOT und 3T in unterschiedlichsten Verhältnissen copolymerisieren lassen, wobei sich die Bandlücke je nach Verhältnis der beiden Comonomere gezielt einstellen ließ.^[60] Diese Erkenntnisse sollen auf das System EDOT-N₃ / 3T übertragen werden. (vgl. Abbildung 3.1, Route C). Ziel ist hierbei ein Polymer, dessen elektronische Eigenschaften sich steuern lassen und das zusätzlich weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten bietet.

Die Charakterisierung der Polymerfilme soll über FT-IR-Spektroskopie, Wasserkontaktwinkelmessungen sowie elektrochemische *in situ*-Methoden wie *in situ*-Spektroelektrochemie und *in situ*-Leitwertmessungen erfolgen.

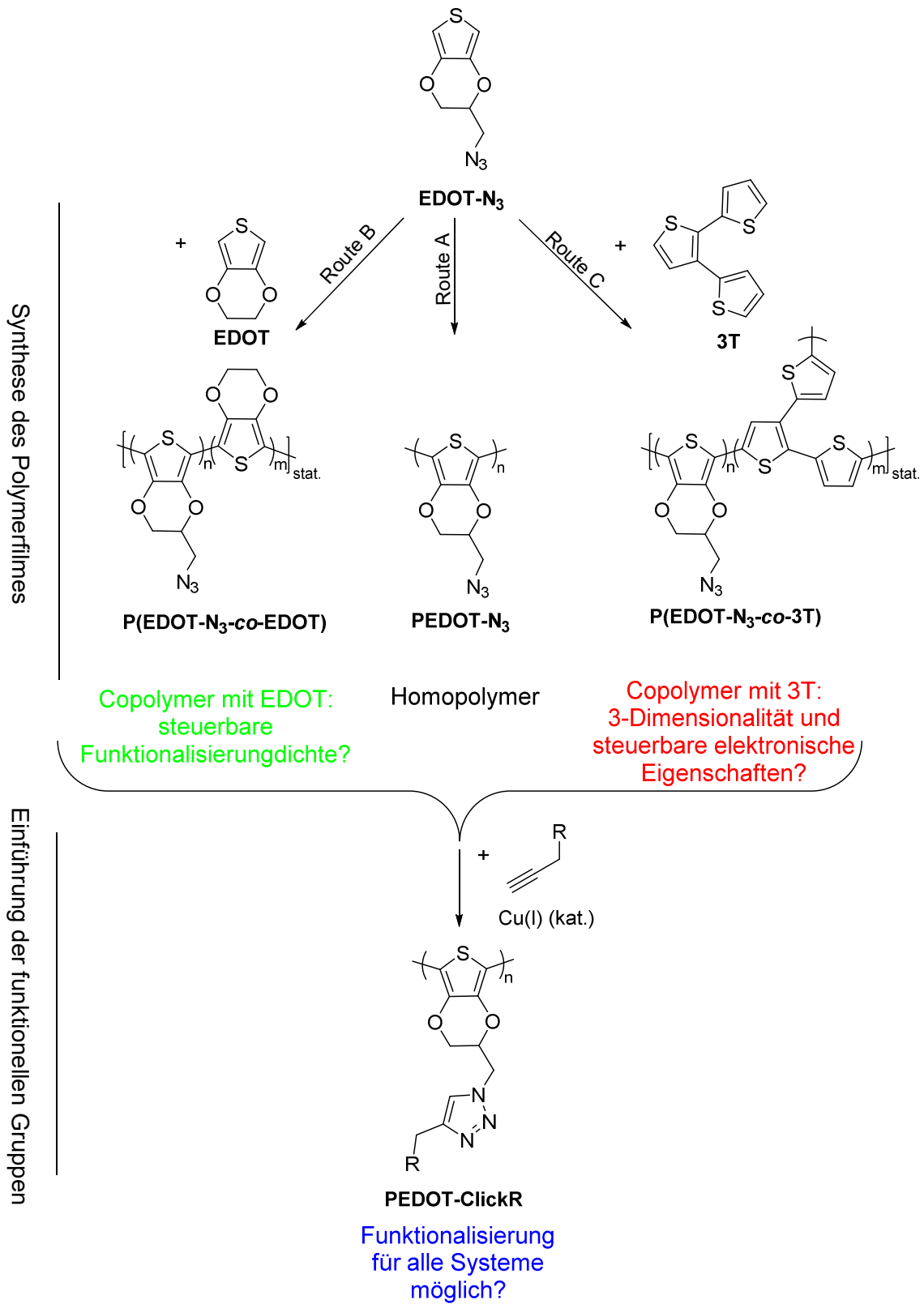


Abbildung 3.1: Syntheseroute zu linearen und verzweigten ionisch modifizierten Polymeren.

Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Im zweiten Teil der Arbeit sollen anorganische Funktionsmaterialien im Fokus stehen. Kobalt(II,III)-oxid vom Spinell-Typ zeigt vielversprechende Charakteristika als Elektrodenmaterial in der elektrokatalytischen Wasserspaltung.^[147–149] Ziel dieser Arbeit soll es sein, neuartige Kobaltoxidmaterialien bioinspiriert zu synthetisieren und auf ihre elektrokatalytische Aktivität hin zu untersuchen.

Kobalt(II,III)-oxid, das über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode und die Salzmetathese, zwei verschiedene bioinspirierte Syntheserouten, die unter milden Bedingungen laufen, hergestellt wurde, soll auf seine katalytische Aktivität hin überprüft werden. Dazu soll zunächst die Methode der rotierenden Scheibenelektrode etabliert werden, um charakteristische Merkmale wie das Überpotential eines Katalysators extrahieren zu können.

In einem zweiten Schritt soll dann die elektrokatalytische Aktivität der Materialien gesteigert werden. Dies soll über zwei verschiedene, in der Literatur häufig verwendete Ansätze erfolgen. Zum einen soll die Fremdionendotierung mit Lithium, Mangan und Nickel, welche in der Literatur zu einer Erniedrigung des Überpotentials gegenüber der OER um bis zu 50 mV führte, auf die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode und die Salzmetathese übertragen werden.^[147,172,192,204–206] Zum anderen soll durch Variation der Morphologie mittels löslicher und unlöslicher organischer Template ein positiver Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität erreicht werden.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

Es sollen halbleitende Polymerschichten synthetisiert werden, die die Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung tragen. Als Polymerbasis wurde dazu PEDOT-N₃ ausgewählt. Im speziellen sollen hier ionische Gruppen kovalent an das konjugierte System angehängt werden. Für die Modifizierung wurden drei Alkine ausgewählt, die entweder eine ladungsneutrale (1-Hexin), eine positiv geladene (3-Butin-1,2-dimethyl-1H-imidazolium Hexafluorophosphat, DMIM-Alkin) oder eine negative geladene (Natrium 3-(Prop-2-ynyloxy)propane-1-sulfonat, SO₃Na-Alkin) Gruppe tragen. Die SO₃Na-Gruppe wurde als Anion gewählt, da diese auch in der Literatur häufig zur Modifikation von halbleitenden Polymeren eingesetzt wurde, wobei an den SO₃Na-modifizierten Polythiophenen bereits der Selbstdotierungseffekt untersucht wurde.^[79,80,106] Als Kation wurde mit dem Imidazolium-Ion ein für ionische Flüssigkeiten typisches Ion ausgewählt. Ionische Flüssigkeiten haben mit ihren besonderen Eigenschaften wie der hohen chemischen Stabilität, der geringen Entflammbarkeit, dem extrem niedrigen Dampfdruck und der guten ionischen Leitfähigkeit großes Interesse in Bezug auf mögliche Anwendungen geweckt.^[214] In Kombination mit halbleitenden Polymeren konnte unter anderem bereits eine Erhöhung der Leitfähigkeit von PEDOT:PSS^[215], eine Verbesserung der Stabilität bei Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt in einem Superkondensator aus PEDOT^[216] sowie die Erzielung von Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten durch Anhängen von Imidazolium-Gruppen an ein verzweigtes Polythiophen^[84] gezeigt werden. Gleichzeitig ist bei dieser Auswahl das Einstellen der Oberflächenpolarität von hydrophil (DMIM-, SO₃Na-) bis hydrophob (Hexyl-) möglich, was für Anwendungen bezüglich Biokompatibilität von Elektrodenoberflächen oder der Sensorik von Bedeutung ist. Die drei Reaktionen wurden zunächst am Monomer getestet und dann in verschiedenen Polymerfilmen durchgeführt.

4.1. EDOT-Azid: Synthese der Reagenzien und Testreaktionen am Monomer

Monomersynthese

Die literaturbekannte Synthese von EDOT-N₃^[113,217] ist im Experimentalteil beschrieben. Das Reaktionsprodukt wurde mittels ¹H- und ¹³C-NMR charakterisiert. Abbildung 4.1 zeigt das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum. Die α-Hs des Thiophenringes (1 und 2) ergeben zwei Dupletts bei 6,4 ppm, welche aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit so nahe beieinanderliegen, dass es zu einem extremen Dacheffekt kommt. Die fünf Protonen der Ethylendioxybrücke (3, 4 und 5) erscheinen zwischen 3,5 und 4,5 ppm und zeigen ein komplexes, charakteristisches Kopplungsmuster.

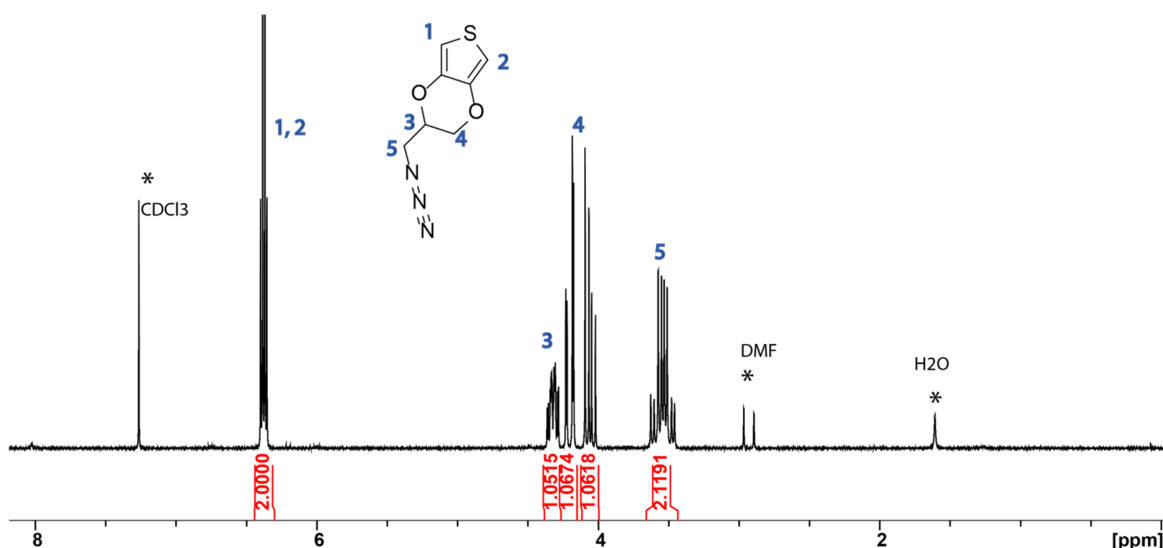


Abbildung 4.1: ¹H-NMR von EDOT-N₃, 250 MHz, CDCl₃

Testreaktion mit 1-Hexin

Die erfolgreiche Modifikation von EDOT-N₃ mit 1-Hexin wurde bereits von Bäuerle *et al.* durchgeführt, der zeigen konnte, dass die Cycloaddition sowohl am Monomer als auch im elektropolymerisierten Polymer mit hohem Umsatz durchgeführt werden kann.^[113] Die Testreaktion am Monomer EDOT-N₃ mit 1-Hexin konnte analog der Literatur mit Cu(MeCN)₄PF₆

4.1 EDOT-Azid: Synthese der Reagenzien und Testreaktionen am Monomer

als Katalysator in DMSO erfolgreich durchgeführt werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ist in Abbildung A 1 im Anhang gezeigt.

Synthese von und Testreaktion mit SO_3Na -Alkin

SO_3Na -Alkin wurde gemäß Literatur^[218] synthetisiert. Das NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung A 2 im Anhang gezeigt. Zum Test der „Click“-Reaktion wurde das Monomer EDOT- N_3 mit SO_3Na -Alkin zusammen mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) Hexafluorophosphat als Katalysator und Kupferpulver in trockenem DMSO drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Kupferpulver abfiltriert und die Reaktionslösung einrotiert. Das Produkt wurde gelbliches Öl in einer Ausbeute 93 % erhalten. Die Reaktionsgleichung und das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist Abbildung 4.2 zu sehen. Es verschwindet das Triplet des endständigen Alkin-Protons mit der charakteristisch kleinen Kopplungskonstante von 2,5 Hz zugunsten eines neuen Signales bei einer sehr hohen Verschiebung von 8,1 ppm, was die Bildung des Triazols aus Azid und Dreifachbindung bestätigt.

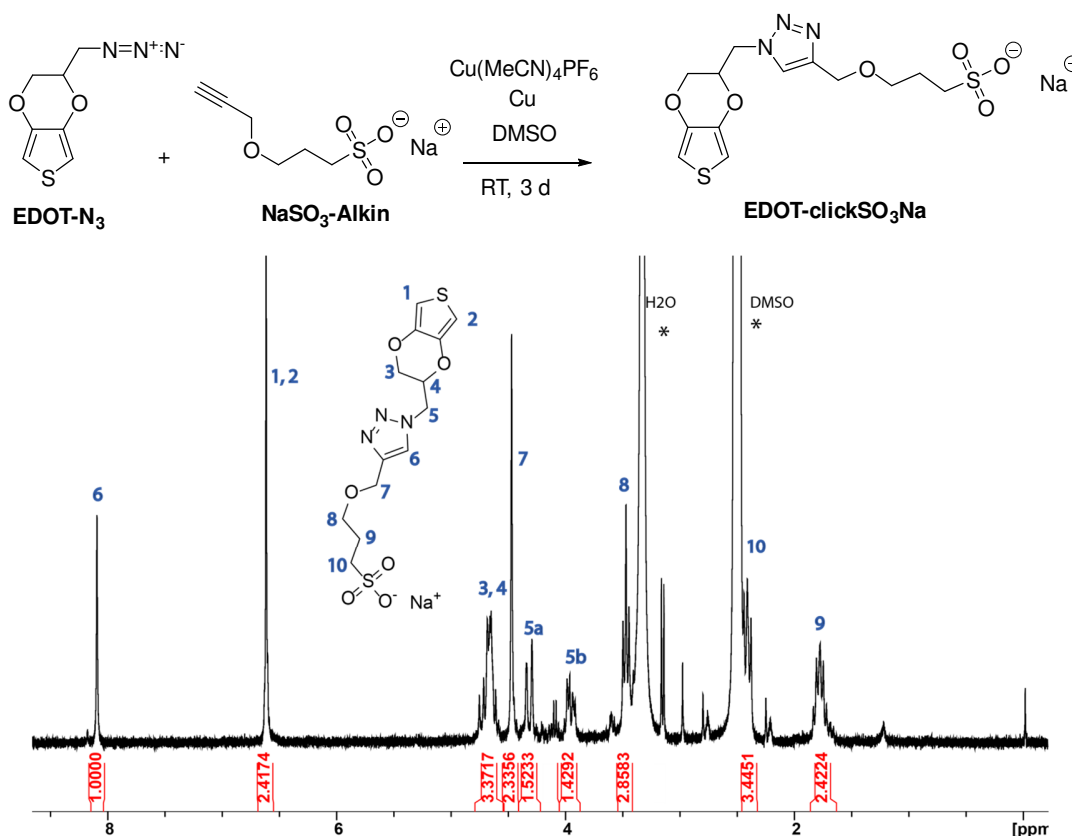


Abbildung 4.2: Reaktionsgleichung der Synthese von EDOT-clickSO₃Na mit zugehörigem $^1\text{H-NMR}$ des Produktes, 250 MHz, DMSO-d₆

Synthese von und Testreaktion mit DMIM-Alkin

Zur Synthese von DMIM-Alkin wurde 4-Brombutin und 1,2-Dimethyl-1H-imidazol in Toluol drei Tage refluxiert. Der gebildete Feststoff 3-Butin-1,2-dimethyl-1H-imidazolium Bromid wurde durch Umfällen gereinigt. Das Produkt wurde als wachsartiger gelblicher Feststoff mit einer Ausbeute von 68 % erhalten, der laut NMR noch mit 1,2-Dimethyl-1H-imidazol verunreinigt war. Zum Austausch des Bromids gegen das elektrochemisch inerte Hexafluorophosphat wurde in einer Salzmetathesereaktion eine wässrige Lösung des erhaltenen 3-Butin-1,2-dimethyl-1H-imidazolium Bromid mit einer wässrigen Ammoniumhexafluorophosphatlösung gemischt, und das Produkt DMIM-Alkin als weißer Feststoff in 37 %iger Ausbeute erhalten. Der erfolgte Anionen-Austausch wurde mittels Elementaranalyse bestätigt, in der sich zeigte, dass das Produkt kein Brom mehr enthält. Die Reaktionsgleichung der Synthese und das erhaltene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Produktes ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Besonders charakteristisch für Alkine ist die kleine Kopplungskonstante von 2,5 Hz über die Dreifachbindung hinweg zwischen den Protonen 1 und 2.

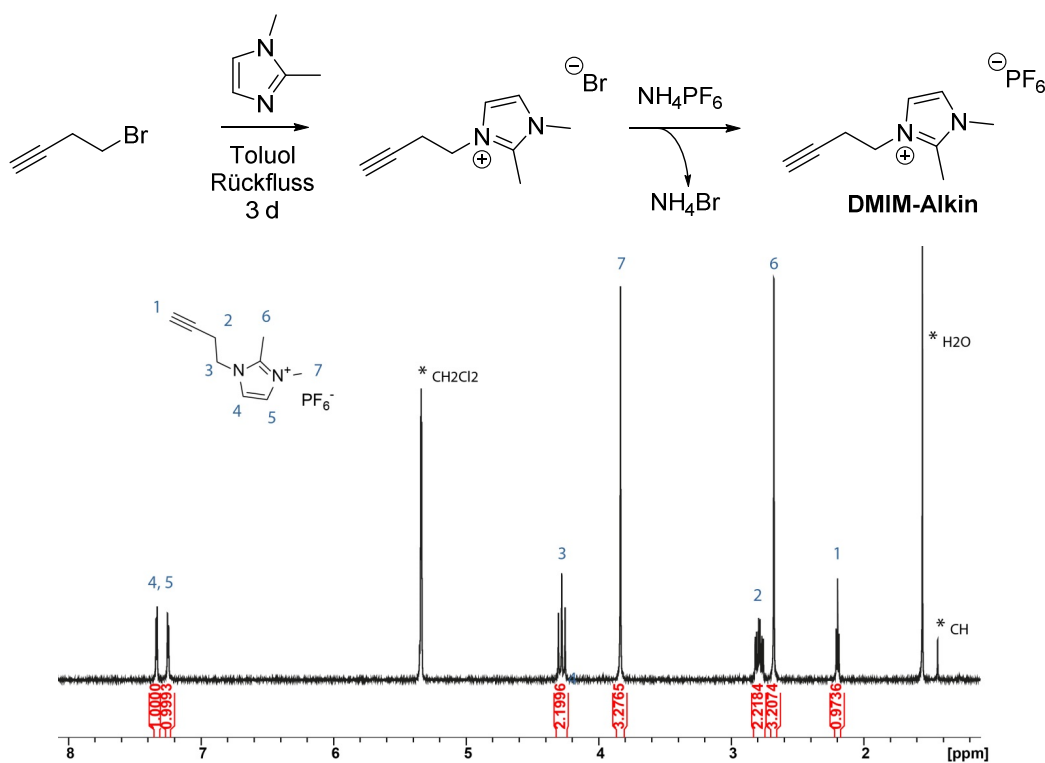


Abbildung 4.3: Reaktionsgleichung der zweistufigen Synthese von DMIM-Alkin mit zugehörigem $^1\text{H-NMR}$ des Produktes, 250 MHz, CD_2Cl_2

4.1 EDOT-Azid: Synthese der Reagenzien und Testreaktionen am Monomer

Zum Test der 1,3-dipolaren Addition an EDOT-N₃ wurde DMIM-Alkin analog der obigen Testreaktionen zusammen mit EDOT-N₃ und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) Hexafluorophosphat als Katalysator sowie Kupferpulver in trockenem DMSO drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration des Kupferpulvers wurde die Reaktionslösung einrotiert. Das Produkt wurde grünliches Öl in einer Ausbeute von 83 % erhalten. Abbildung 4.4 zeigt die Reaktionsgleichung und das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum. Auch in diesem Fall zeigt sich die Bildung des Triazolrings durch Verschwinden des endständigen Alkin-Protons bei 2,2 ppm bei gleichzeitigem Erscheinen eines neuen Singulett bei 7,6 ppm.

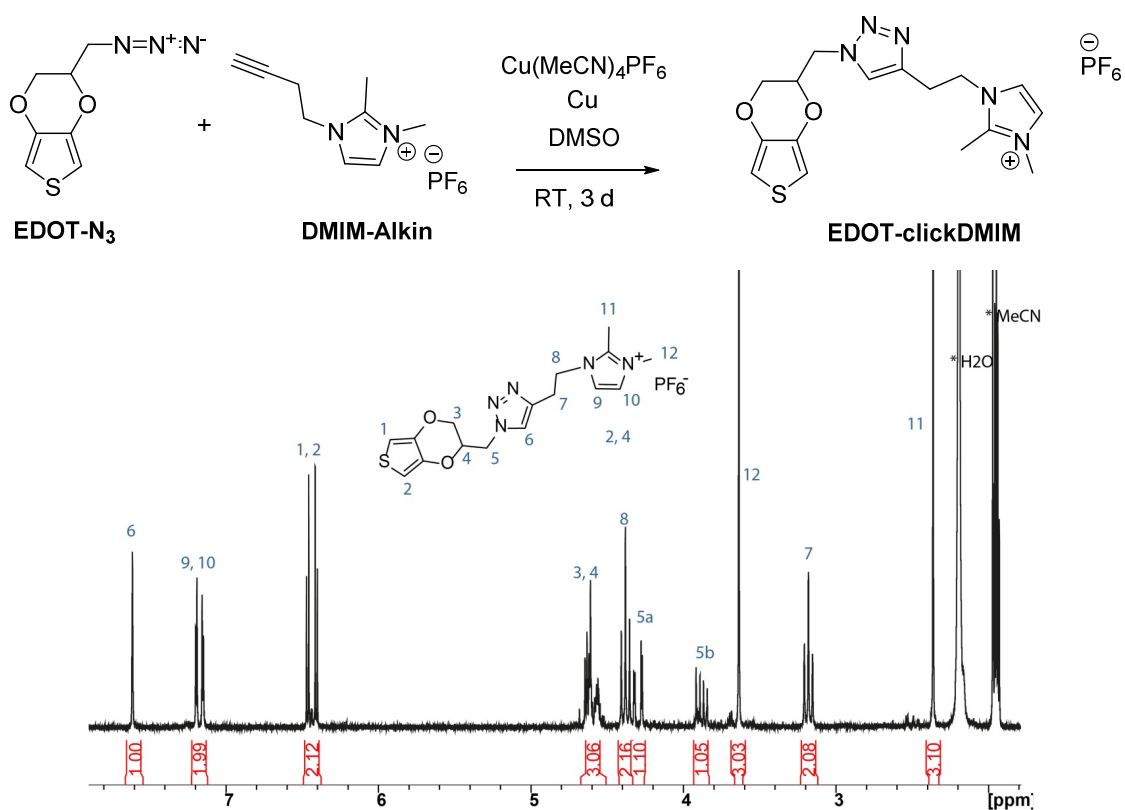


Abbildung 4.4: Reaktionsgleichung der Synthese von EDOT-clickDMIM mit zugehörigem ¹H-NMR des Produktes, 250 MHz, CD₃CN

Alle drei „Click“-Reaktionen können also am Monomer erfolgreich durchgeführt werden. In den folgenden Kapiteln sollen die Reaktionen polymeranalog an verschiedenen Polymeren durchgeführt werden.

4.2. Funktionalisierbare EDOT-Azid-haltige Polymerfilme

4.2.1. Funktionalisierbare PEDOT-N₃ Homopolymerfilme

4.2.1.1. Abscheidung und Charakterisierung der Präpolymerfilme

Das Monomer EDOT-N₃ wurde mittels Elektropolymerisation in Polymerfilme überführt. Abbildung 4.5 a) zeigt die Reaktionsgleichung der Polymerisation. Polymerfilme wurden in einem 3-Elektroden-Aufbau auf ITO-, Gold- oder Platin-Elektroden potentiostatisch durch Anlegen einer Spannung von 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s polymerisiert. Typischerweise lag die Konzentration von EDOT-N₃ hierbei bei 2 mM in 0,1 M NBu₄PF₆ in Acetonitril. Nach der Polymerisation wurden die Filme durch Anlegen von -1,4 V vs. Fc/Fc⁺ in den neutralen Zustand überführt, mit Acetonitril gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Zur Veranschaulichung des Filmwachstums wurde die Elektropolymerisation auch potentiodynamisch durchgeführt. Das erhaltene CV der potentiodynamischen Polymerisationen ist in Abbildung 4.5 a) gezeigt (2 mM EDOT-N₃ in 0,1 M NBu₄PF₆/Acetonitril auf ITO). Es ist erkennbar, dass zusätzlich zum Signal der Monomeroxidation bei ungefähr 1 V vs. Fc/Fc⁺ mit steigender Zyklenzahl (erster Zyklus in rot) bei einem Potential von ungefähr -0,5 V ein chemisch reversibles Signal hinzukommt, dessen Intensität von Zyklus zu Zyklus zunimmt und somit das Heranwachsen eines Polymerfilmes anzeigt. Am geringen Strom der Monomeroxidation in den ersten Zyklen ist zu erkennen, dass der Elektronendurchtritt zunächst nur gehemmt stattfindet. Das rasche Ansteigen des Stromes in den folgenden Zyklen lässt darauf schließen, dass der Elektronentransfer in die polymermodifizierte Elektrodenoberfläche weniger stark gehemmt ist. Dieses Phänomen wurde nur auf ITO-Elektroden beobachtet. Eine Mikroskop-Aufnahme eines auf Gold-Elektrode polymerisierten Filmes ist in Abbildung 4.5 b) gezeigt. Es ist zu sehen, dass sich auch auf Goldelektroden eher inhomogene Filme bilden. Charakterisierung der Polymerfilme in monomerfreier Lösung mittels Cyclovoltammetrie und mittels Absorptionmessungen (vgl. Abbildung 4.5 c und d) ergaben Charakteristika $E_{onset}^{ox} = -0,9$ V und $\lambda_{max} = 625$ nm für PEDOT-N₃. Damit ähnelt das Material stark elektropolymerisiertem PEDOT welches $E_{onset}^{ox} = -0,8$ V und $\lambda_{max} = 630$ nm besitzt^[60]. Die erhaltenen Werte stimmen mit den in der Literatur gefundenen Werten für PEDOT-N₃ überein.^[113,114]

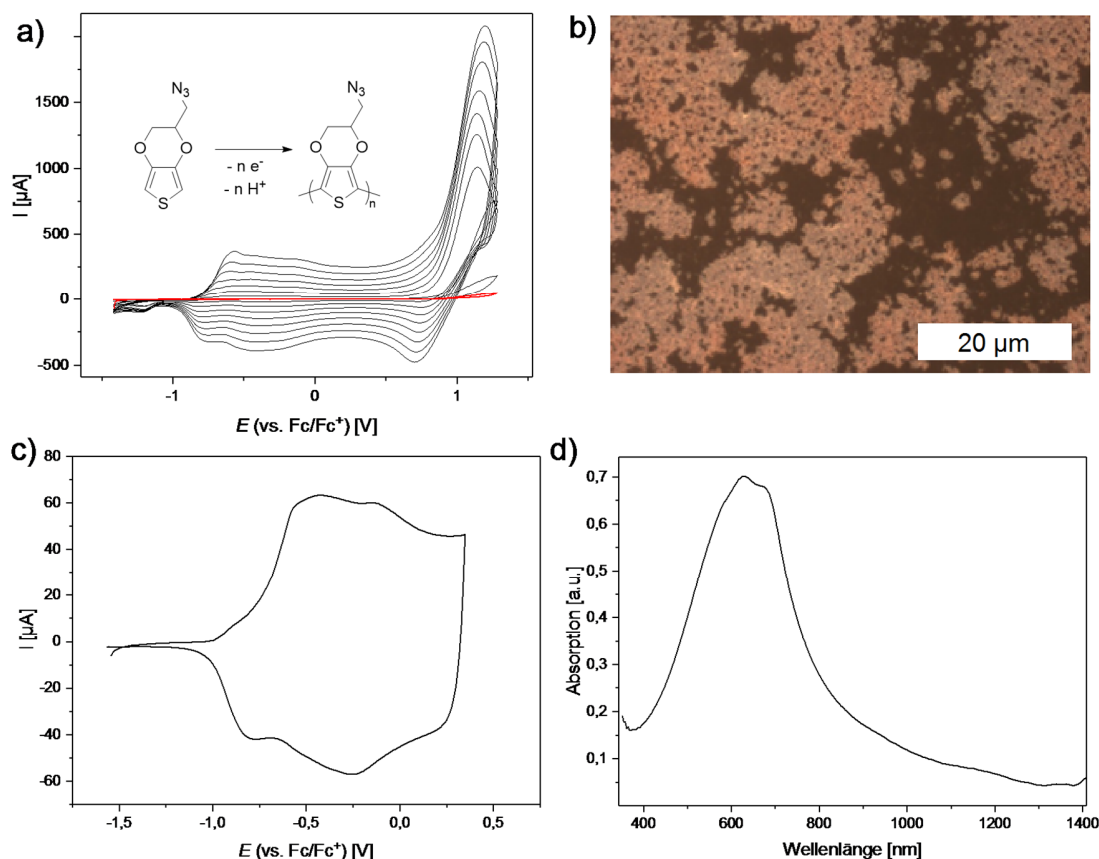


Abbildung 4.5: a) Potentiodynamische Polymerisation von EDOT-N₃ (2 mM) auf ITO-Elektrode mit Reaktionsgleichung der Elektropolymerisation von EDOT-N₃. b) Mikroskop-Aufnahme eines PEDOT-N₃-Films polymerisiert unter potentiostatischer Kontrolle (1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200 s auf Gold-Elektrode). c) Cyclovoltammogramm (2. Zyklus) und d) Absorptionsspektrum von PEDOT-N₃, $\nu = 50$ mV/s, Elektrolyt 0,1 M NBu₄PF₆ in Acetonitril, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Pt-Gegenelektrode. Ferrocen wurde als externer Standard vermessen. Unter Argonatmosphäre.

Charakterisierung mittels FT-IR-Spektroskopie

Die polymeranaloge Umsetzung der Polymere und der damit einhergehende Rückgang der Azid-Bande sollen spektroskopisch beobachtet werden. Daher wurden Monomer und Polymer mittels FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 4.8 zeigt die FT-IR-Spektren von EDOT-N₃ (graue Kurve) und PEDOT-N₃ (schwarze Kurve).

Das Spektrum des Monomers EDOT-N₃ (eine viskose Flüssigkeit), wurde mittels ATR-Technik auf einer Golden-Gate-Einheit aufgenommen. Außerhalb des Fingerprintbereiches ist eine Bande bei Wellenzahlen größer 3000 cm⁻¹ zu sehen, welche den sp²-hybridisierten Thiophenprotonen zuzuordnen ist, sowie Banden bei Wellenzahlen knapp unter 3000 cm⁻¹,

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

welche von den C-H-Schwingungen der sp^3 -hybridisierten Ethylenoxidbrücke herrühren.^[219] Als charakteristischstes Merkmal ist eine sehr intensive Bande bei 2100 cm^{-1} zu sehen, welche der asymmetrischen Streckschwingung der $N\equiv N$ -Bindung der N_3 -Gruppe zuzuordnen ist. Die zugehörige symmetrische Schwingung um 1275 cm^{-1} ist sowohl deutlich schwächer als auch sehr viel abhängiger von der elektronischen Umgebung der Azidgruppe und ist deswegen weniger zur Beobachtung geeignet.^[220]

Das Spektrum des Polymerfilmes auf Goldelektrode wurde mittels kombinierter Reflexions-Absorptions-Technik aufgenommen. Der IR-Strahl, der mit einem Einfallswinkel von 35° auf die Probe gerichtet wurde, reflektiert an der Goldoberfläche, durchquert den Film ein zweites Mal und wird daraufhin detektiert. Daraus resultiert eine Kombination aus Reflexion und Absorption. Im Fall von PEDOT scheint die Reflexion einen starken Einfluss zu haben, daraus resultieren Spektren, die nicht die typische Transmissionsbandenform haben sondern die die Gestalt der Ableitung einer solchen Bande aufweisen, wie es für Reflexionsspektren typisch ist.^[221] Eine Korrektur des Spektrums mit der Kramer-Kronig-Umwandlung war nicht möglich, daher sind die Spektren hier in der erhaltenen Form abgebildet, wobei eine Basislinienkorrektur an allen so aufgenommenen Filmspektren durchgeführt wurde. Es kann eine Bande bei 2100 cm^{-1} ausgemacht werden, die die Anwesenheit von Azid-Gruppen im Film nahelegt. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis und die ungewöhnliche Bandenform schränken allerdings die Aussagekraft der IR-Spektren von PEDOT- N_3 -Filmen ein.

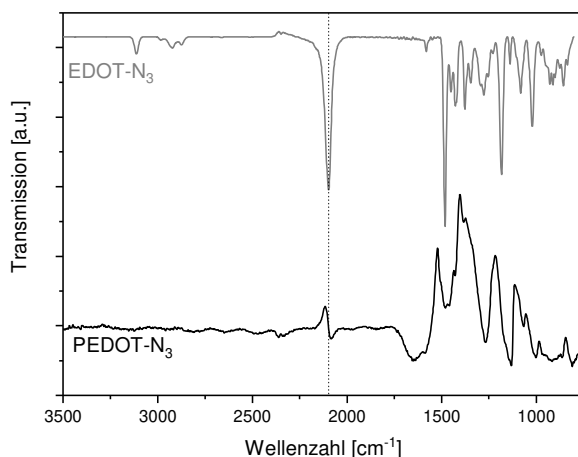


Abbildung 4.6: FT-IR-Spektren von EDOT- N_3 (graue Kurve, aufgenommen mittels ATR-Technik) und PEDOT- N_3 (schwarze Kurve, Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc^+ für 200s auf Gold-Elektrode, Transmission/Reflexion, RAS 35°). Spektren sind gegeneinander auf der Transmissionsachse verschoben und die Intensitäten angepasst.

4.2.1.2. Polymeranaloge Funktionalisierung von PEDOT-N₃

Larsen *et al.* zeigte, dass 1,3-dipolare „Elektro-Click“-Reaktion an in DMSO gequollenen PEDOT-N₃ Filmen zu einer durchgängigen Modifizierung führen, während bei der Verwendung eines zum Quellen des Filmes ungeeigneten Lösungsmittels (in seinem Fall Wasser) nur oberflächlich modifizierte Filme erhalten werden^[123]. Um eine komplette Modifizierung des Filmes zu erhalten wurde daher als Lösungsmittel für alle folgenden Experimente ebenfalls DMSO gewählt.

Zur polymeranalogen Modifikation von PEDOT-N₃ wurden auf unterschiedlichen Elektrodenmaterialien elektropolymerisierte PEDOT-N₃ Filme mit je einem der genannten Alkine 1-Hexin, SO₃Na-Alkin und DMIM-Alkin analog zu Bäuerle^[113] zusammen mit Cu(MeCN)₄PF₆ als Katalysator sowie Kupferpulver in trockenem DMSO unter Schutzgas drei Tage bei Raumtemperatur eingelegt. Danach wurden die Filme entnommen, mit DMSO und Methanol gewaschen und getrocknet. Abbildung 4.7 zeigt die entsprechenden Reaktionsgleichungen.

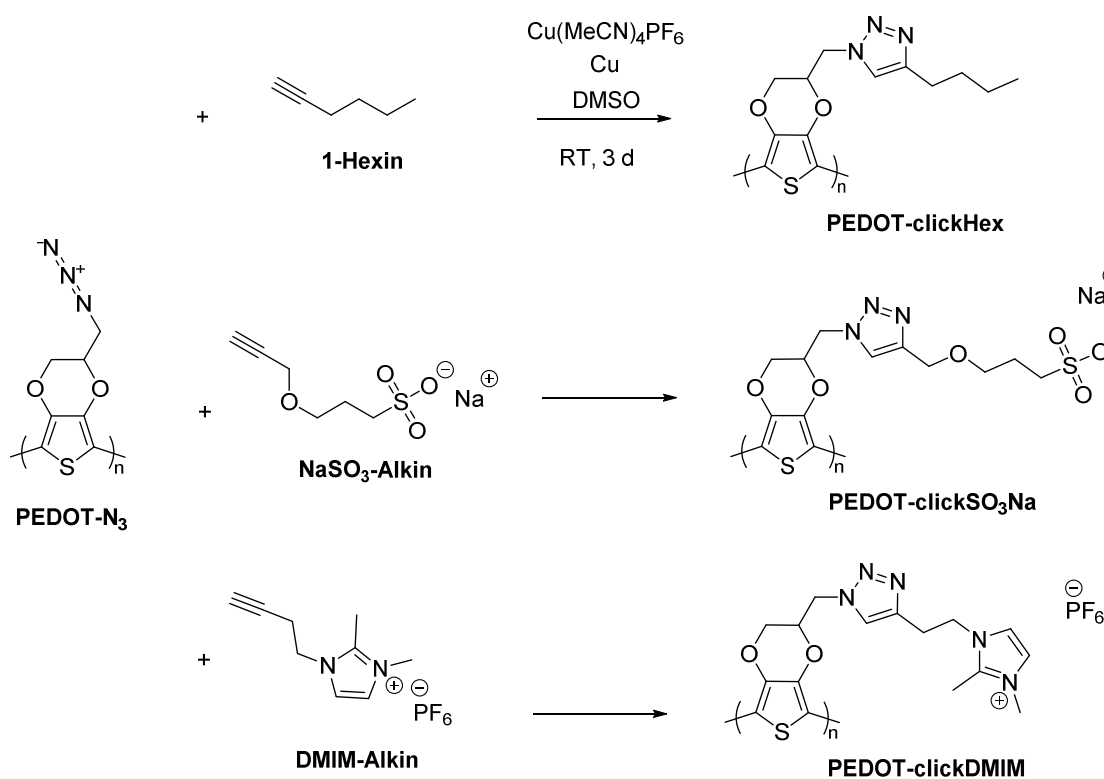


Abbildung 4.7: Synthese von modifizierten PEDOT-Derivaten

Charakterisierung mittels FT-IR Spektroskopie

Die Filme wurden mittels FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Wie in Kapitel 4.2.1.1 genauer beschrieben ist für PEDOT-N₃ die Azidbande bei ~ 2100 cm⁻¹ zu sehen, welche für alle modifizierten Filme (PEDOT-clickHex, rote Kurve, PEDOT-clickSO₃Na, grüne Kurve, PEDOT-clickDMIM, blaue Kurve) verschwunden ist, was auf eine erfolgreiche Umsetzung hinweist. Die Banden der C-N-Schwingungen aus dem neu gebildeten Triazolring haben eine geringere Intensität und können bei Wellenzahlen um 1600 cm⁻¹ nur erahnt werden. Um genaueren Aufschluss über die Spektren zu erhalten, wurden die IR-Spektren der monomeren Produkte der Testreaktionen ebenfalls vermessen. ATR-FT-IR Spektren der Verbindungen sind in Abbildung 4.8 als gepunktete Linien jeweils unterhalb der zugehörigen polymeren Produkte gezeigt.

In Rot ist das Spektrum von EDOT-clickHex gezeigt. Auch hier ist das Verschwinden der Azidbande zu beobachten. Das zusätzliche Auftreten von vergleichsweise intensiven Banden kurz vor 3000 cm⁻¹ spricht für zusätzliche Schwingungen von sp³-hybridisierten CH-Bindungen, wie es für die Butylgruppe zu erwarten war. Im Spektrum des Polymerfilmes PEDOT-clickHex ist die Schwingung der sp³-CH Bindungen der Hexylgruppe bei ~ 2900 cm⁻¹ (mit einem blauen Stern markiert) ebenfalls zu erahnen.

In Grün ist das Spektrum von EDOT-clickSO₃Na gezeigt. Hier ist ebenfalls die Azidbande bei 2100 cm⁻¹ fast vollständig verschwunden und zwei neue Banden, bei 1190 und 1030 cm⁻¹, können der antisymmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung der SO₃-Gruppe zugeordnet werden.^[222] Im Spektrum des Polymerfilmes überlappen allerdings diese charakteristischen Banden mit anderen Banden im Fingerprintbereich, sodass hieraus kein weiterer Aufschluss über eine Umsetzung entsteht.

Zuletzt sind in Blau die Spektren von PEDOT-clickDMIM und EDOT-clickDMIM gezeigt. Eine neue Bande bei 825 cm⁻¹ kann dem PF₆-Ion zugeordnet werden,^[223] was für eine erfolgreiche Einführung des PF₆-Ions und somit für eine erfolgreiche Umsetzung in beiden Fällen spricht. Die Umsetzung der drei Testreaktionen kann also gut mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden, nachdem zuvor die tatsächliche Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Auch im Falle der polymeranalogen Modifikation weist die FTIR-spektroskopische Untersuchung auf eine erfolgreiche Umsetzung der Filme hin.

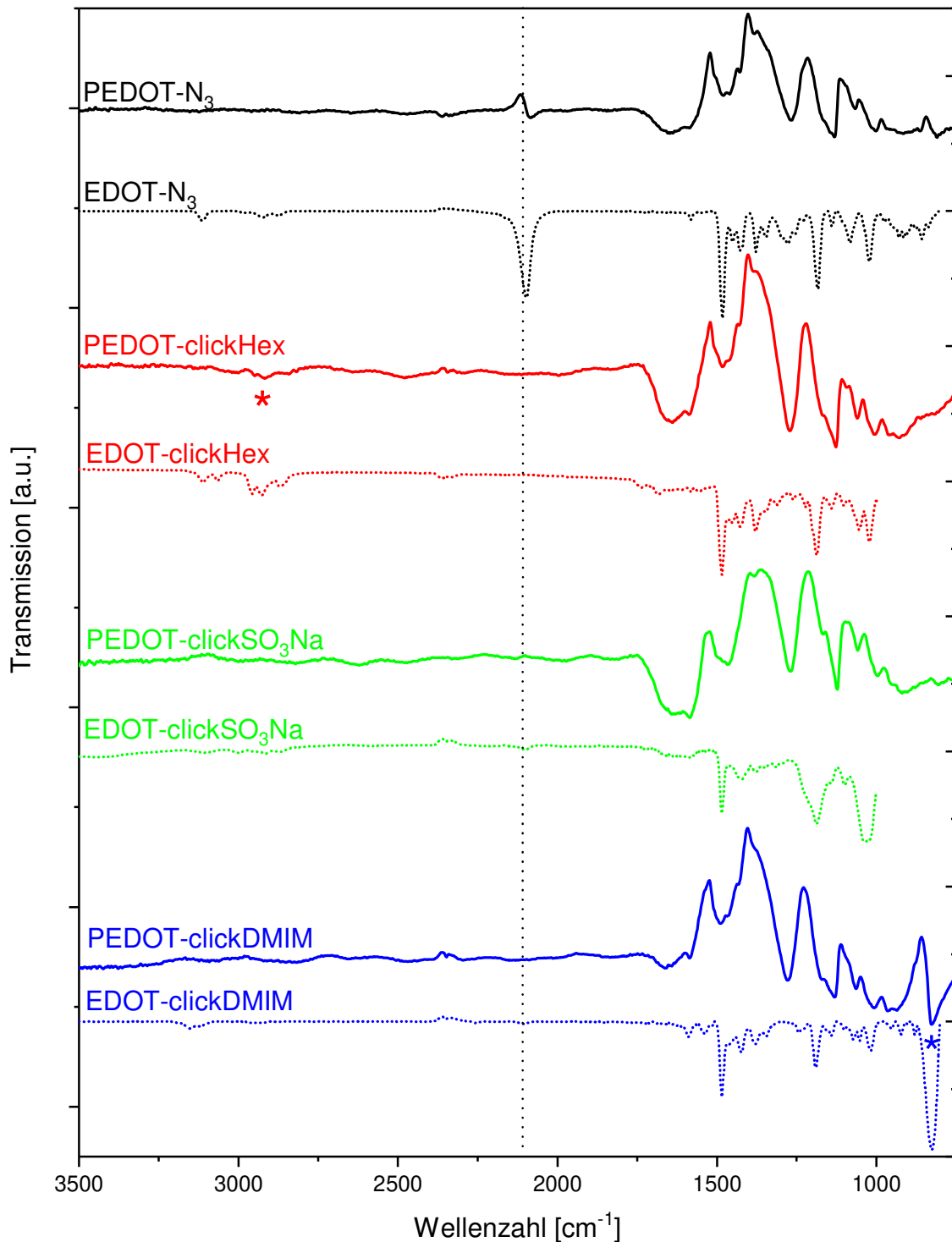


Abbildung 4.8: FTIR-Spektren von Polymerfilmen (durchgezogene Kurven) und Monomeren (gepunktete Linien): PEDOT- N_3 und EDOT- N_3 (schwarze Kurven), PEDOT-clickHex und EDOT-clickHex (rote Kurven), PEDOT-click SO_3Na und EDOT-click SO_3Na (grüne Kurven) und PEDOT-clickDMIM und EDOT-clickDMIM (blaue Kurven). Alle Polymerfilme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc^+ für 200s auf Gold, Transmission/Reflexion (RAS, 35°). Monomere in Substanz, ATR-Technik (Golden Gate).

Charakterisierung mittels Wasserkontaktwinkelmessung

Wasserkontaktwinkel wurden vor und nach der polymeranalogen Reaktion gemessen um die Oberflächenpolarität der Filme zu bestimmen. Aufnahmen der Wassertropfen auf den Filmoberflächen sind zusammen mit der jeweiligen Strukturformel der modifizierten Filmoberfläche in Abbildung 4.9 gezeigt. Während der Winkel bei der Modifizierung mit dem neutralen Hexylrest unverändert bleibt ($92 \pm 7^\circ$ für PEDOT-N₃, $96 \pm 3^\circ$ für PEDOT-clickHex), verkleinert er sich bei der Modifizierung mit den polaren ionischen Gruppen. ($77 \pm 3^\circ$ für PEDOT-clickDMIM, $58 \pm 7^\circ$ für PEDOT-clickSO₃Na). Das zeigt, dass die Oberflächenpolarität entsprechend der Erwartung modifiziert werden konnte. Die veränderten Wasserkontaktwinkel können ebenfalls als Indiz dafür gelten, dass die polymeranaloge Umsetzung auf den Filmoberflächen erfolgreich war.

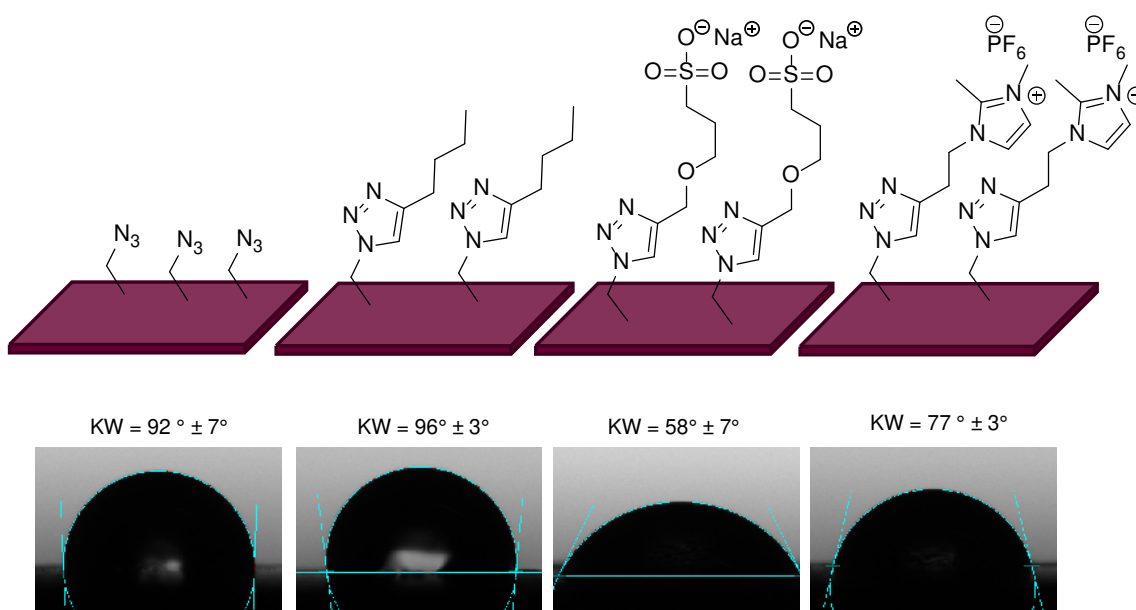


Abbildung 4.9: Wasserkontaktwinkel (KW) der Filme PEDOT-N₃, PEDOT-clickHex, PEDOT-clickSO₃Na und PEDOT-clickDMIM (von links nach rechts)

4.2.1.3. Elektrochemische Charakterisierung der funktionalisierten Filme

In Abbildung 4.10 sind die Cyclovoltammogramme der Filme von PEDOT-N₃ sowie der Filme nach der Modifizierung zu sehen. Für PEDOT-N₃ (schwarze Kurve) wird ein sehr breites Oxidationssignal mit einem Onset von -0,9 V vs. Fc/Fc⁺ erhalten, welcher mit in der Literatur

berichteten Werten für PEDOT-N₃ übereinstimmt.^[114] Die modifizierten Filme zeigen ebenfalls breite Oxidationssignale, wobei sich die Form der Signale leicht verändert hat. Da aber in konjugierten Polymeren generell sehr breite Oxidationssignale erhalten werden, die als eine Überlagerung von vielen einzelnen Oxidationen angesehen werden können, ist es schwierig diese veränderte Form der Voltammogramme einzelnen Ursachen, wie einer Veränderung der elektronischen Struktur der Polymere, einer Veränderung des Elektronendurchtritts oder einer Veränderung der Diffusion von Ionen im Film zuzuordnen. Ein dagegen einfach zu extrahierender Wert ist das Onsetpotential einer solchen Kurve. Es entspricht der Oxidation der Elektronen mit der höchsten Energie und kann somit dem HOMO des Polymers zugeordnet werden. Die Onsetpotentiale wurden über das Anlegen von Tangenten an die Voltammogramme bestimmt. Bei PEDOT-clickHex (rote Kurve) ist es mit -0,9 V unverändert im Vergleich zu PEDOT-N₃, bei PEDOT-clickSO₃Na ist es mit -1,0 V leicht erniedrigt und bei PEDOT-clickDMIM (blaue Kurve) ist es mit -0,8 V leicht erhöht. Damit weisen die modifizierten Filme alle sehr ähnliche Onsetpotentiale auf.

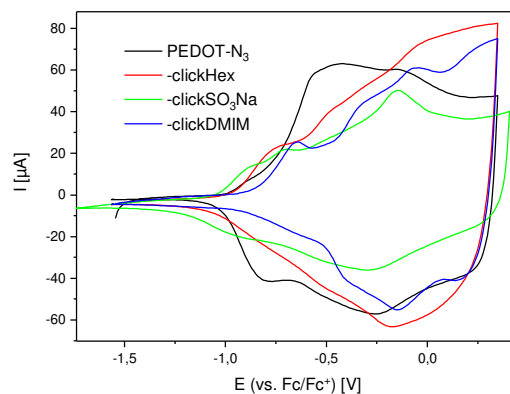


Abbildung 4.10: CVs von PEDOT-N₃ sowie nach „Click“-Reaktion. Bedingungen sind auf Seite 65 beschrieben. Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf Pt-Elektroden. Jeweils 2. Zyklus, CV gemessen mit 20 mV/s, 0,1 M NBu₄PF₆ / MeCN.

Zur zusätzlichen Charakterisierung und zur Überprüfung, ob auch die optischen und elektronischen Eigenschaften der Filme über die Modifizierung hinaus erhalten bleiben wurden mit Cyclovoltammetrie gekoppelt die Spektren des Filmes aufgenommen sowie der Leitwert bestimmt. Die Bestimmung des Leitwertes erfolgt in einem Messaufbau, in dem der Film auf interdigitierenden Platin-Elektroden abgeschieden wird. Beide Käme dienen

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

gemeinsam als Arbeitselektrode, wobei ein zweiter Potentiostat eine kleine Spannung von 10 mV zwischen beiden Kämmen anlegt und so einen Stromfluss messen kann, sobald der Polymerfilm durch die elektrochemische Dotierung leitfähig wird. Abbildung 4.11 zeigt *in situ*-Leitwertkurven von P3HT auf Platin-Elektroden mit verschiedenen Kammabständen. Das CV ist als gestrichelte Linie dargestellt und die Hinwege der Leitwertkurven als Durchgezogene Linien. Je größer der Kammabstand, desto größer ist der Versatz zwischen dem ersten Anstieg im CV und dem Anstieg des Leitwertes. Strom kann erst fließen, wenn das Polymer zwischen den Kämmen oxidiert wurde. Je größer der zu überwindende Abstand, desto mehr Spannung wird hier benötigt. Daher wurden für alle Experimente die Elektroden mit den kleinsten verfügbaren Kammabständen von 5 oder 10 μm verwendet.

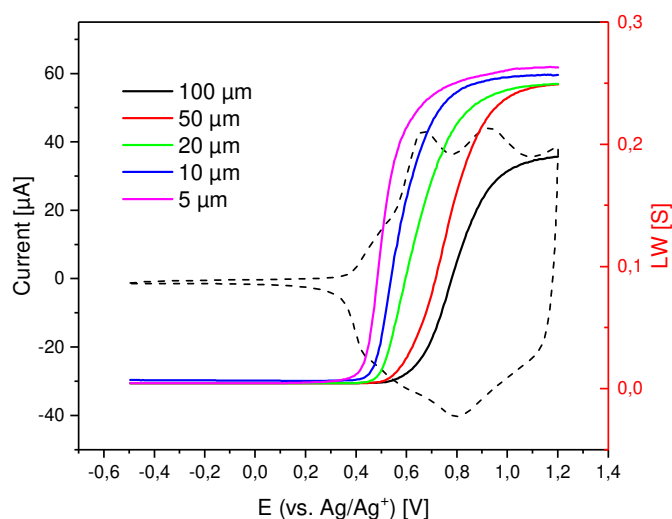


Abbildung 4.11: *in situ*-Leitwertmessungen von P3HT auf unterschiedlichen Platin-Elektroden. Polymerfilme (P3HT, \bar{M}_n 30900 g/mol, PDI 1.9, Merck EE101802) gespincoated aus Toluol. 50 mV/s, 0,1 M NBu₄PF₆ / MeCN.

Abbildung 4.12 a) zeigt die für das Ausgangspolymer PEDOT-N₃ aufgenommene *in situ*-Leitwertkurve. Der Leitwert von PEDOT-N₃ steigt ab einem Onsetpotential von -0,8 V stark an. Ab einem Potential von ca. -0,5 V verkleinert sich die Steigung des Anstieges und bei ca. 0,25 V erreicht der Leitwert ein Plateau mit einer Höhe von 270 mS. Nach Potentialumkehr ergibt sich ein ähnliches Bild, zwischen Hin- und Rücklauf liegt eine Hysterese. Abbildung 4.12 b) zeigt die zeitgleich dazu aufgenommenen Absorptionsspektren. Da es auf ITO-Elektroden teilweise schwierig war, homogene, ausgedehnte Filme von PEDOT-N₃ zu

erhalten, sondern es oft nur zu einer fleckigen Abscheidung der Filme kam, konnte so keine *in situ*-Spektroelektrochemie gemessen werden. Stattdessen wurden Filme auf interdigitierenden Platin-Leitwertelektroden abgeschieden und die Absorption durch diese semi-transparenten Elektroden hindurch gemessen. Der neutrale Polymerfilm (rote Kurve, aufgenommen kurz vor dem Onset des CVs, im CV markiert durch einen roten Pfeil) besitzt ein breites Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 625 nm. Bei -0,3 V (grüne Kurve, markiert im CV durch einen grünen Pfeil) ist die Absorption des neutralen Filmes zu einem Großteil verschwunden und es hat sich ein neues Absorptionsmaximum bei 995 nm ausgebildet, welches dem Polaron zuzuordnen ist. Bei weiterer Erhöhung des Potentials auf +0,3 V (blaue Kurve, markiert im CV durch einen blauen Pfeil) geht diese Bande wieder zurück und es bildet sich eine neue sehr breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei Wellenlängen größer 1600 nm, was die Bildung des Bipolarons nahelegt. Die Ausbildung von zwei isosbestischen Punkten (der erste bei 810 nm, der zweite bei 1060 nm) gibt Aufschluss darüber, dass tatsächlich drei verschiedene Spezies in diesem Reaktionslauf teilnehmen, deren Konzentrationen reziprok zueinander sind.

Für die modifizierten Polymerfilme wurden entsprechende Daten erhalten, wobei sich weder die Onsets von CVs und Leitfähigkeit, noch die Absorptionsmaxima der neutralen bzw. geladenen Polymere in Bezug auf die Modifizierung nennenswert verschoben haben. Tabelle 4.1 fasst alle erhaltenen Daten zusammen. Da die ionischen Gruppen elektronisch nicht direkt mit dem konjugierten System interagieren, sondern mittels eines Alkyl-basierten Spacers räumlich von ihm getrennt sind, entspricht dieser Befund den Erwartungen. Es ist also möglich, ionische Gruppen und somit zusätzlich Funktionalität in die Polymerfilme einzuführen, ohne in die optischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften des Filmes nennenswert zu verändern.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

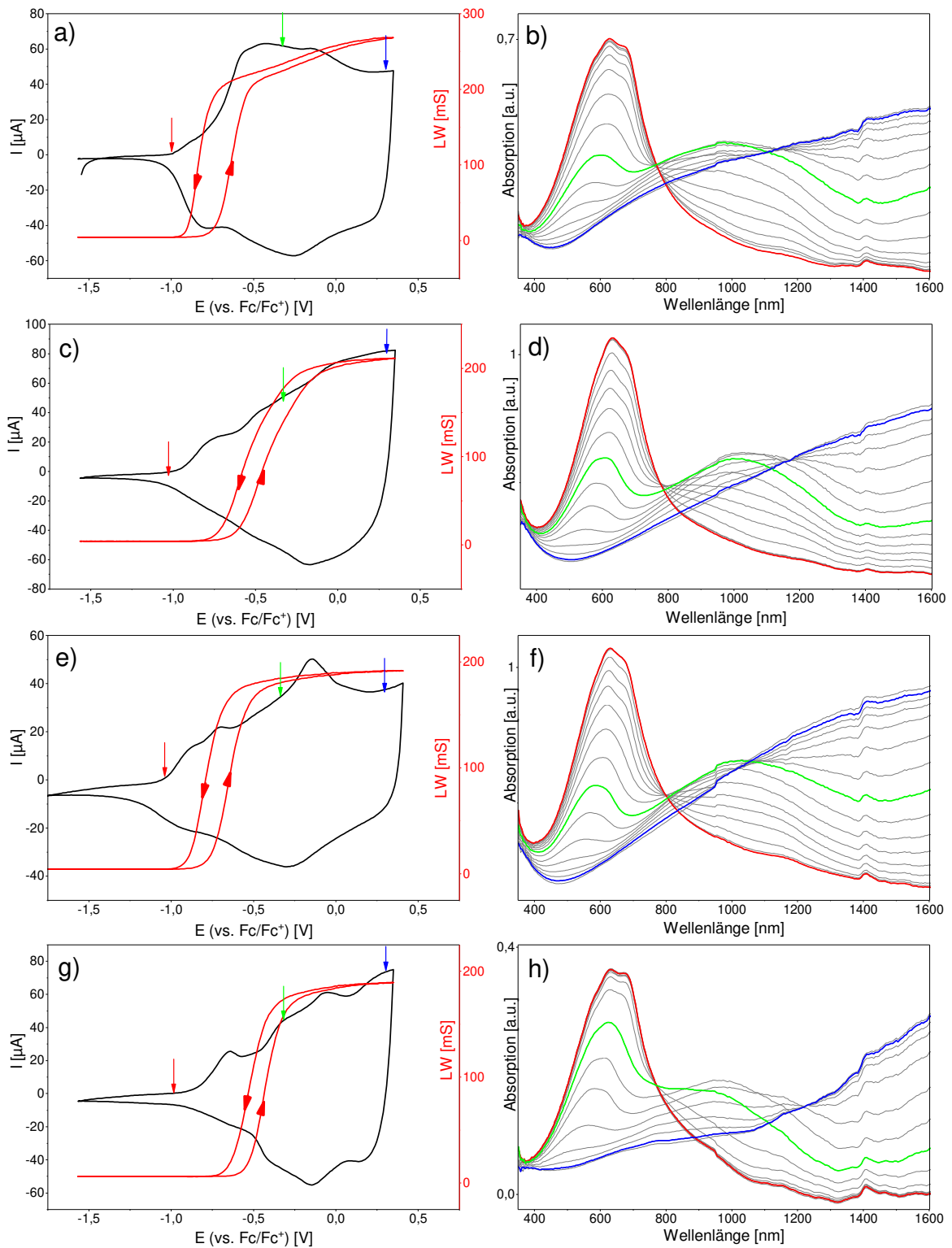


Abbildung 4.12: *in situ*-Spektroelektro-Leitfähigkeit von a, b) Homopolymer PEDOT-N₃. c, d) PEDOT-clickHex, e, f) PEDOT-clickSO₃Na und g, h) PEDOT-clickDMIM. Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf Pt 5 μm, jeweils 2. Zyklen, CV gemessen mit 20 mV/s, 0,1 M NBu₄PF₆ / MeCN.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Absorption sowie der CV/LW-Messungen von PEDOT-N₃ sowie der modifizierten Filme nach „Click“-Reaktion. 0,1 M NBu₄PF₆ / MeCN, 20 mV/s. (Elektroabscheidung auf interdigitierenden Pt-Elektroden (5 μm) unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN)

Polymerfilm	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}} [V \text{ vs. } Fc/Fc^+]$ (HOMO [eV]) ^a	$E_{\text{onset}}^{\text{LW}} [V \text{ vs. } Fc/Fc^+]$	$\lambda_{\text{max}} (\text{neutral})$ [nm] ^b	$\lambda_{\text{max}} (\text{Radikalkation})$ [nm] ^{b, c}
PEDOT-N ₃	-0,9 (-4,2)	-0,8	625	995
PEDOT-clickDMIM	-0,8 (-4,3)	-0,6	630	970
PEDOT-clickSO ₃ Na	-1,0 (-4,1)	-0,9	630	1010
PEDOT-clickHex	-0,9 (-4,2)	-0,7	630	1005

a: HOMO-Niveaus wurden berechnet unter Verwendung von -5,1 eV als Formalpotential des Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) Redoxpaares in der Fermi Skala^[32]; b: der Fehler wird auf ± 10 nm geschätzt; c: Werte wurde abgelesen bei $E = E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 0,5 \text{ V}$ wie beschrieben in Referenz^[60]

Selbst-Dotierung bei PEDOT-clickSO₃Na

An dem Sulfonsäure-modifizierten Film PEDOT-clickSO₃Na sollte der Selbst-Dotierungseffekt näher untersucht werden, bei dem im Polymer enthaltene, kovalent gebundene Ionen durch Dotierung entstandene Ladungen im Film kompensieren.^[80,104,105] Abbildung 4.13 zeigt die ersten 3 Zyklen der *in situ*-Leitfähigkeit von PEDOT-clickSO₃Na. Abbildung 4.13 a) zeigt die CVs, Abbildung 4.13 b) zeigt die *in situ* dazu aufgezeichneten Leitwertkurven. Es ist zu beobachten, dass sich der Leitwert während der ersten zwei Zyklen auch im Potentialbereich von -2 bis -1 V auf einem hohen Niveau befindet und sich nicht wie für den ungeladenen Film üblich auf 0 absenkt. Möglicherweise verbleiben Ladungen, die von den Sulfonsäureionen kompensiert sind, stabil im Polymer und sorgen somit für eine Leitfähigkeit. Ein Teil des Polymerfilmes bleibt also ständig stabilisiert im geladenen Zustand, unabhängig vom aktuellen Elektrodenpotential. Die Kompensierung von Ladungen in Polythiophenen durch kovalent gebundene Sulfonsäuregruppen wurde ebenfalls von Wudl und Heeger an den in Kapitel 2.1.2.2 gezeigten thiophenbasierten CPEs beobachtet.^[78–80] Auch für PEDOT-S, (Strukturformel in Abbildung 2.14 auf Seite 22) wurde beschrieben, dass eine komplette Entladung schwierig ist und Ladungen permanent im System verbleiben.^[52,224] Mit der Zeit werden aber anscheinend die Sulfonsäuregruppen am Polymer von Ionen aus dem Elektrolyten kompensiert und somit für die Ladungskompensierung inaktiviert, so dass der Effekt nach 3

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

Zyklen nicht mehr zu beobachten war. So nimmt auch der Strom des Redox-Signales des Polymers innerhalb dieser ersten drei Zyklen zu, da zuvor ständig geladenes selbst-dotiertes Polymer, welches im Cyclovoltammogramm nicht sichtbar war, langsam in an der Oxidation und Reduktion teilnehmendes Polymer umgewandelt wird, welches dann auch im Cyclovoltammogramm sichtbar wird. Weitere Studien zum Selbst-Dotierungseffekt in diesen Materialien sind hier nötig. Beispielsweise sollte hier der Einfluss von angehängtem Ion und Gegenion getestet werden. Auch die Frage, ob das kationisch-modifizierte Polymer PEDOT-clickDMIM möglicherweise bei der n-Dotierung des Polymers einen Selbstdotierungseffekt zeigt könnte dort geklärt werden.

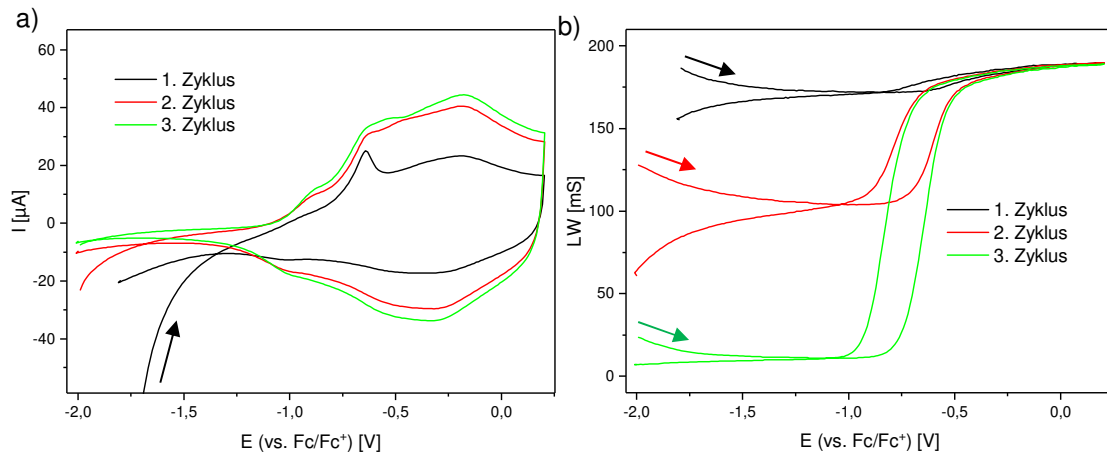


Abbildung 4.13: *in situ*-CV-LW von PEDOT-clickSO₃Na. Film auf Pt 5 µm, 20 mV/s, 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN.

4.2.2. Steuerung der Funktionalisierungsdichte im Polymer durch Copolymerisation mit EDOT

In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass es möglich ist ein Copolymer aus EDOT-N₃ und EDOT in einer chemisch induzierten Reaktion zu bilden.^[120] In Kooperation mit Jonglack Kim (Anfertigung der Masterthesis^[225] im AK Ludwigs unter meiner Mitanleitung) wurde die elektrochemische Copolymerisation von EDOT und EDOT-N₃ getestet sowie die polymeranaloge Funktionalisierung der Filme mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition analysiert. Die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse der Masterthesis sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

Synthese und Charakterisierung der Präpolymerfilme

Es wurde sowohl das Homopolymer PEDOT-N₃, als auch Copolymere P(EDOT-N₃-co-EDOT)(x/y) mit variierenden Verhältnissen EDOT-N₃ zu EDOT (x zu y) unter potentiostatischer Kontrolle durch Anlegen von 1,1 V vs. Ag/AgCl für 200s elektropolymerisiert. Die Charakterisierung sollte vor allem über ATR-FT-IR-Spektroskopie erfolgen. Allerdings ist die Spektrengestalt von PEDOT und PEDOT-N₃ wie bereits in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben sehr komplex. Auch die Intensität der Banden ist eher schwach. In Abbildung 4.14 a) sind die ATR-FT-IR-Spektren der beiden Homopolymere PEDOT (grüne Kurve) und PEDOT-N₃ (schwarze Kurve) zu sehen. Als charakteristisches Merkmal des PEDOT-N₃ gegenüber PEDOT kann die Azidbande bei 2098 cm⁻¹ ausgemacht werden. Abbildung 4.14 c) zeigt IR-Spektren der Copolymere P(EDOT-N₃-co-EDOT)(75/25) (rote Kurve), P(EDOT-N₃-co-EDOT)(50/50) (blaue Kurve) und P(EDOT-N₃-co-EDOT)(25/75) (pinke Kurve), welche durch Elektropolymerisation von Monomermischungen verschiedener Zusammensetzung synthetisiert wurden. In allen Spektren ist die Azidbande bei 2098 cm⁻¹ sichtbar, allerdings lässt die ungewöhnliche Spektrenform und die schwache Signalstärke keinen Rückschluss darauf zu, wie viel Azid im Verhältnis zu EDOT im Polymer vorhanden ist, ob z.B. das Verhältnis im entstandenen Polymer dem des Monomergemisches entspricht, und ob tatsächlich die Konzentration an Azidgruppen im Polymer steuerbar ist.

Die elektrochemische Charakterisierung der Filme in monomerfreier Lösung ist in Abbildung 4.14 b und d) zu sehen. Es zeigte sich für alle Polymerfilme eine ähnliche Gestalt des

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

Kurvenverlaufs und ähnliche Onsetpotentiale von $-0,9\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ für PEDOT und PEDOT- N_3 , welche in Übereinstimmung mit der Literatur sind^[113] und $-0,8\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ für P(EDOT- N_3 -co-EDOT)(75/25), P(EDOT- N_3 -co-EDOT)(50/50) und P(EDOT- N_3 -co-EDOT)(25/75).

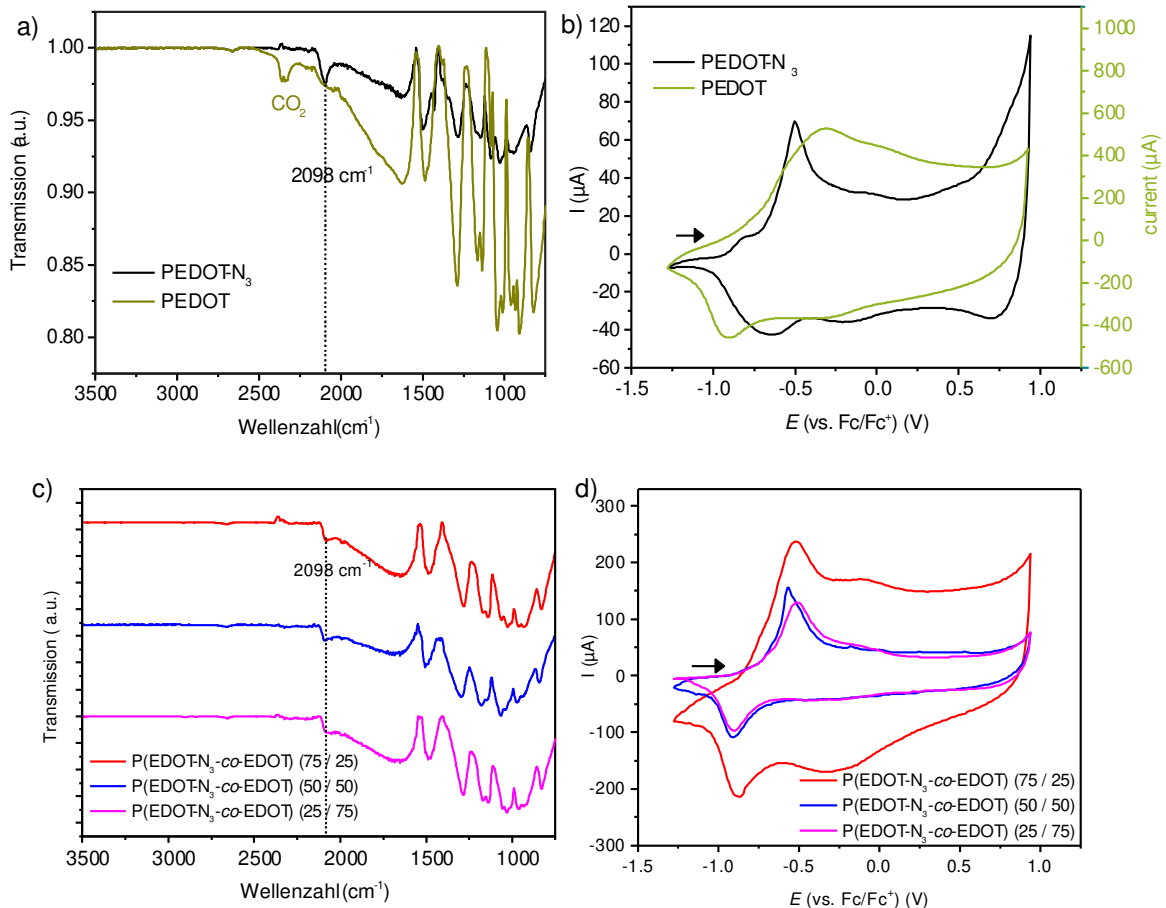


Abbildung 4.14: Infrarot-Spektren und CVs von a, b) PEDOT- N_3 (schwarze Kurve) und PEDOT (grüne Kurve), c, d) P(EDOT- N_3 -co-EDOT)(75/25) (rote Kurve), P(EDOT- N_3 -co-EDOT)(50/50) (blaue Kurve) und P(EDOT- N_3 -co-EDOT)(25/75) (pinke Kurve). Filme auf Gold. ATR-Technik, Golden Gate Einheit. Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei $1,1\text{ V vs. Fc/Fc}^+$ für 200s auf Gold-Elektroden. CV gemessen mit 20 mV/s , $0,1\text{ M NBu}_4\text{PF}_6 / \text{MeCN}$. Gemessen von Jonglack Kim, entnommen aus Referenz.^[225]

Polymeranalogue Funktionalisierung mit NaSO_3 -Alkin

Zur polymeranalogen Modifikation mit SO_3Na -Alkin wurden Polymerfilme verschiedener Zusammensetzung analog zu Bäuerle^[113] mit SO_3Na -Alkin, dem Cu(I) -Katalysator

Tetrakisacetonitrilkupfer(I) Hexafluorophosphat sowie elementarem Kupfer in DMSO zur Reaktion gebracht (siehe Abbildung 4.15).

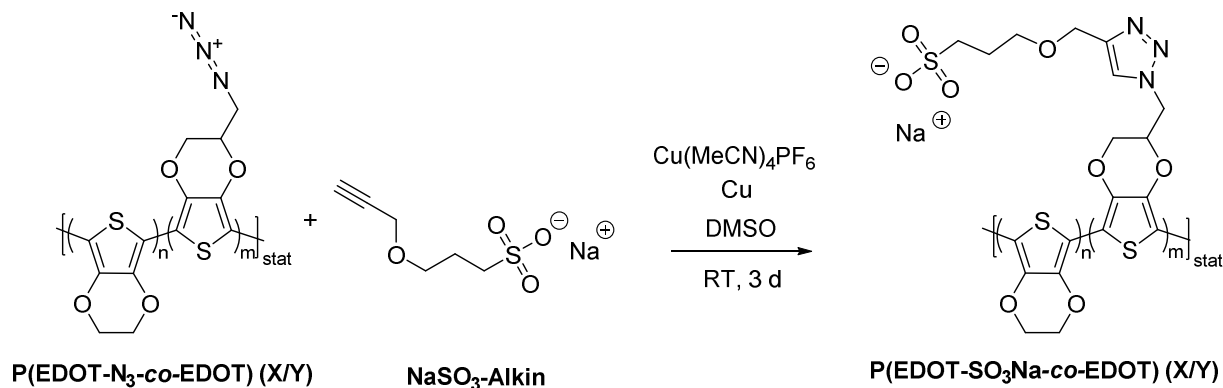


Abbildung 4.15: Synthese von funktionalisierten PEDOT-N₃-co-EDOT)-Derivaten

Abbildung 4.16 a, c und e) zeigt die vor und nach der Modifikation aufgenommenen IR-Spektren von Copolymeren verschiedener Comonomerzusammensetzung. Es zeigte sich, dass in allen Fällen die Intensität der Azid-Bande nach der Modifikation zurückging, allerdings ging auch in allen Fällen die Gesamtintensität des Spektrums zurück, was konkrete Aussagen über den Umsatz der Reaktion erschwert.

In Abbildung 4.16 b, d, und f) ebenfalls gezeigt sind die Cyclovoltammogramme der Polymeroxidation vor und nach der Modifikation für verschiedene Copolymerverhältnisse. In allen Fällen hat sich das Signal verbreitert. Bestimmt man trotz der sehr breiten Signale hier ein Onsetpotential, stellt man so gut wie keine Veränderung fest. Auch die Signalintensität ist unverändert geblieben. Die große Ähnlichkeit vor und nach der Modifikation lässt wie schon im Falle des Homopolymers den Rückschluss zu, dass die Einführung der ionischen Gruppen ohne Beeinträchtigung der elektronischen Eigenschaften für alle Comonomerzusammensetzungen möglich ist.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

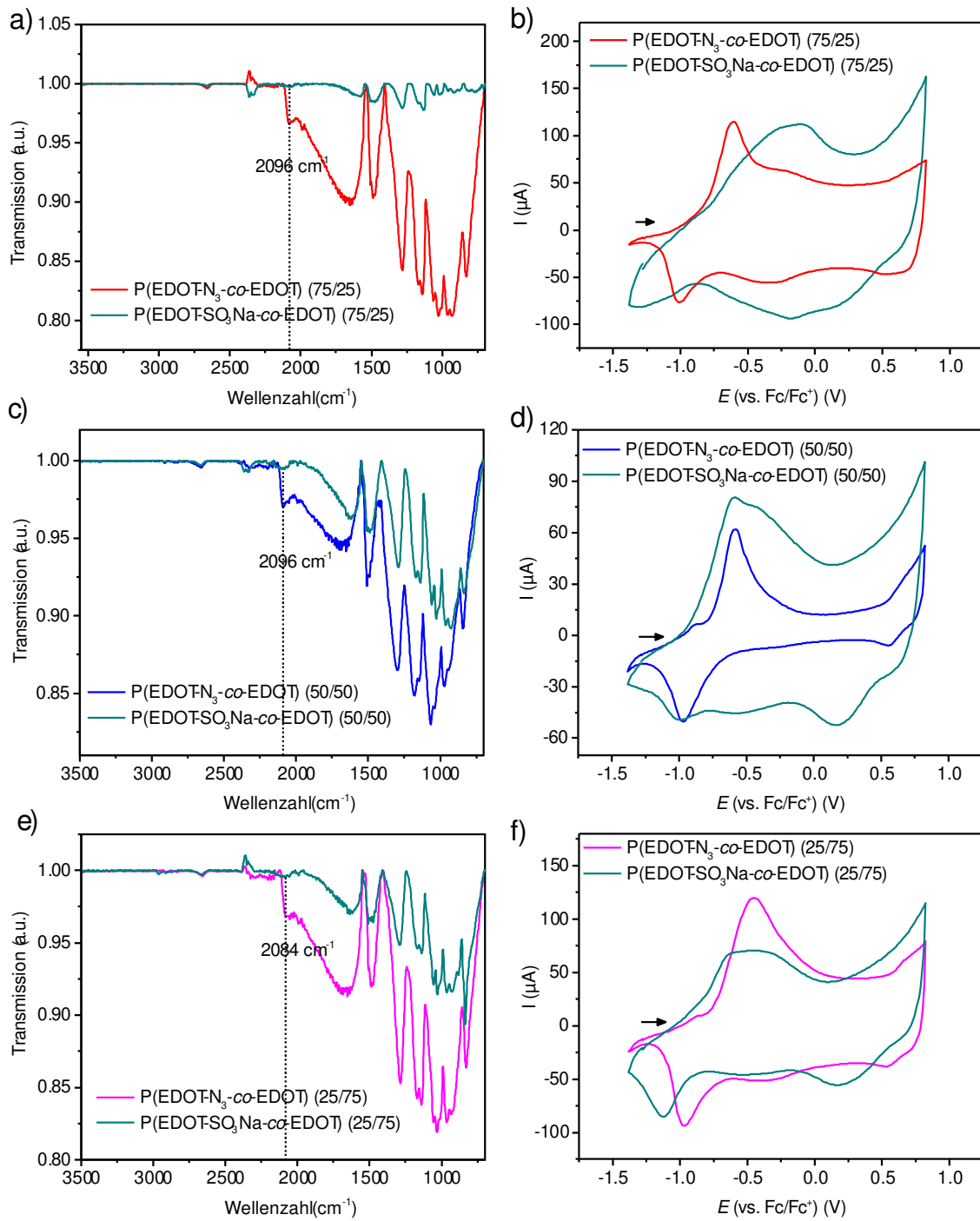


Abbildung 4.16: ATR-FTIR-Spektren und Cyclovoltammogramme von a, b) P(EDOT-N₃-co-EDOT) (75/25) vor (rote Kurve) und nach (grüne Kurve) Modifikation mit SO₃Na-Alkin; c, d) P(EDOT-N₃-co-EDOT) (50/50) vor (blaue Kurve) und nach (grüne Kurve) Modifikation mit SO₃Na-Alkin; e, f) P(EDOT-N₃-co-EDOT) (25/75) vor (pinke Kurve) und nach (grüne Kurve) Modifikation mit SO₃Na-Alkin. ATR-Technik, Golden Gate Einheit. Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf Gold-Elektroden. CV gemessen mit 20 mV/s, 0,1 M NBu₄PF₆ / MeCN. Gemessen von Jonglack Kim, entnommen aus Referenz.^[225]

Die Modifizierung des Copolymers mit hydrophilen Sulfonat-Gruppen verändert die Oberflächeneigenschaften der Filme erheblich. Wasserkontaktwinkelmessungen der Filme zeigen, dass durch Modifikation mit Natriumsulfonat der Wasserkontaktwinkel des Homopolymers PEDOT-N₃ um 34 ° von 92 ± 7 ° auf 58 ± 7 ° erniedrigt werden kann. Im Falle des Azid-reichen Copolymers P(EDOT-N₃-co-EDOT) (75/25) wurde eine Verringerung von 59 ° festgestellt, während nur kleinere Verringerungen beim 1:1 Copolymer P(EDOT-N₃-co-EDOT) (50/50) mit 27 ° bzw. beim Azid-armen Copolymer P(EDOT-N₃-co-EDOT) (25/75) mit 13 ° erreicht wurden. Ein Trend hin zu höherer Verringerung des Wasserkontaktwinkels bei höheren Azidkonzentrationen im Ausgangspolymer und somit vermutlich höherer Ionendichte im funktionalisierten Polymer ist auszumachen, allerdings muss hier auf den hohen Fehler der einzelnen Messwerte hingewiesen werden.

Polymeranalogue Funktionalisierung mit Fluoreszein

Ein Nachweis der variierenden Funktionalisierungsdichte gelang dann über die Modifikation der Polymere mit einem Fluoreszenzfarbstoff und die Detektion der Fluoreszenz mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM). Die Funktionalisierung mit einem Alkin-modifizierten Fluoreszein-Farbstoffes erfolgte hier mittels „Elektro-Click“-Reaktion. Dabei wird Kupfer(II)sulfat als Katalysator verwendet, wobei die eigentlich aktive Kupfer(I)-Spezies in einer elektrochemischen Zelle *in situ* mittels Anlegen eines geeigneten Potentials in direkter Nähe zum zu funktionalisierenden Polymerfilm erzeugt wird.^[122,124] Die Funktionalisierung von PEDOT-N₃ mittels dieses Fluoreszein-Farbstoffes wurde bereits von Larsen *et al.* gezeigt.^[120] Analog zu dieser Literaturstelle wurde für die „Elektro-Click“-Reaktion eine 2 mM CuSO₄-Lösung in DMF verwendet. Das Potential der polymerbeschichteten Arbeitselektrode wurde für 30 min auf -0,5 V vs. Ag/AgCl gesetzt, um die aktive Cu(I)-Spezies zu erzeugen und die „Elektro-Click“-Reaktion stattfinden zu lassen. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 4.17 gezeigt. Problematisch ist hierbei die geringe Leitfähigkeit der verwendeten CuSO₄/DMF-Lösung. Durch den hohen Widerstand des Elektrolyten ist das tatsächliche Elektrodenpotential unbestimmt. Dabei wäre eine genaue Kontrolle wünschenswert um sicherzustellen, dass Cu(I) gebildet, nicht aber Cu(0) abgeschieden wird. Wurde zusätzlich ein Leitsalz zugegeben, konnten zwar die Übergänge Cu(II)→Cu(I)→Cu(0)

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

aufgelöst und das Potential der Arbeitselektrode genau kontrolliert werden, allerdings schien die Anwesenheit des Leitsalzes die „Elektro-Click“-Reaktion zu behindern, so dass hier kein Umsatz erzielt werden konnte. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese der Filme sowie die Charakterisierung mittels IR- und Absorptionsspektroskopie ist in der Master Arbeit von Jonglack Kim zu finden.^[225]

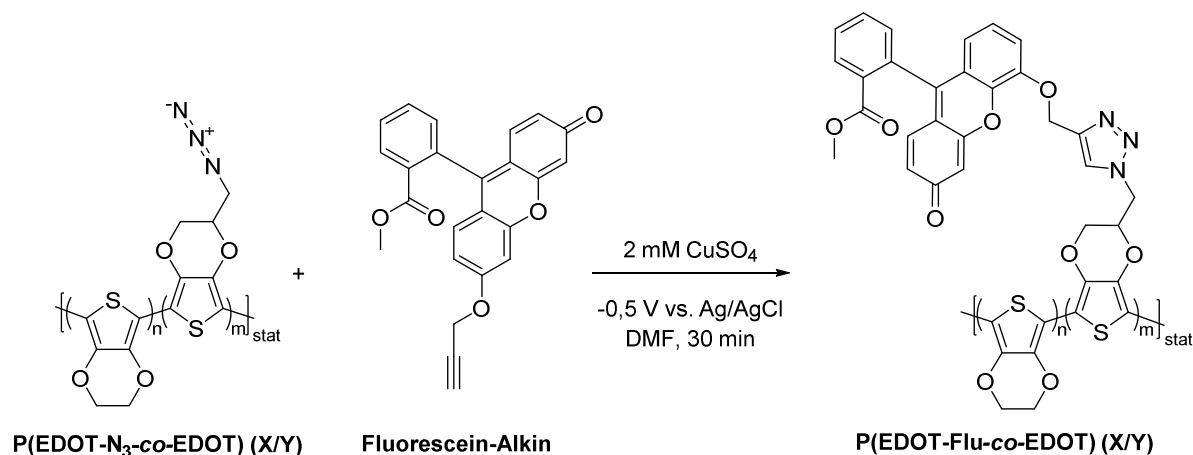


Abbildung 4.17: Synthese von P(EDOT-Flu-co-EDOT) (x/y) mittels polymeranaloger „Elektro-Click“-Reaktion

Fluoreszein absorbiert bei 460 nm und emittiert bei 526 nm. Daher wurden die Filme mit einem Argonlaser der Wellenlänge 488 nm angeregt und mittels eines Langpassinterferenzfilters, der keine Transmission für Wellenlängen kleiner 505 nm aufweist, wurde reflektiertes und gestreutes Licht von der Detektion ausgeschlossen, so dass einzig die Fluoreszenz mit einer Wellenlänge größer 505 nm detektiert wird. Alle Aufnahmen wurden unter gleichen Anregungs- und Detektionsbedingungen gemacht, so dass die Helligkeit der Bilder ein Maß für die Funktionalisierungsdichte mit Fluoreszein darstellt. Abbildung 4.18 zeigt die LSM-Aufnahmen von a) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (100/0) b) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (75/25) c) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (50/50), d) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (25/75). Zusätzlich ist in Abbildung 4.18 e) die LSM-Aufnahme von P(EDOT-N₃-co-EDOT) (100/0), also die des unmodifizierten Polymers gezeigt. Die Anregungs- und Detektionsparameter wurden so schwach eingestellt, dass die Fluoreszenz des Polymerfilmes nicht detektiert werden kann (so liefert die LSM-Aufnahme in Abbildung 4.18 e) des Ausgangspolymers ein schwarzes Bild). Mit höheren Anregungsenergien und empfindlicheren Detektoreinstellungen kann auch die

Fluoreszenz des Polymerfilmes detektiert werden. Die von d) nach a) immer heller werdenden LSM-Aufnahmen legen nahe, dass die Polymere mit steigendem Anteil an EDOT-N₃ in der Monomermischung während der Polymerisation nach „Click“-Modifizierung mehr und mehr funktionelle Gruppen (Fluoreszein) enthalten. Es ist also möglich mittels elektrochemischer Copolymerisation von EDOT mit EDOT-N₃, Polymerfilme mit einstellbarer Funktionalisierungsdichte zu synthetisieren.

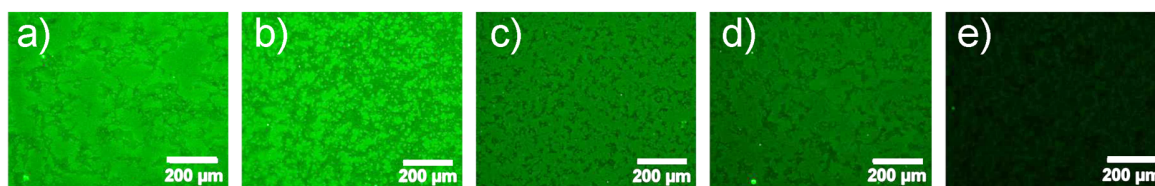


Abbildung 4.18: LSM-Aufnahmen von a) P(EDOT-Flu-*co*-EDOT) (100/0) b) P(EDOT-Flu-*co*-EDOT) (75/25) c) P(EDOT-Flu-*co*-EDOT) (50/50), d) P(EDOT-Flu-*co*-EDOT) (25/75), e) P(EDOT-N₃-*co*-EDOT) (100/0), Filme auf Gold. Ein Argonlaser mit 488 nm Wellenlänge diente zum Anregen. Ein dichroitischer Spiegel für 488nm wurde verwendet und vor den Detektor ein Langpassinterferenzfilter (LP 505) geschaltet. Verwendete Einstellungen des Detektors: Detective gain 1.1, amplifizier offset 818 und amplifizier gain -0,0205, 10fache Vergrößerung. Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf Gold-Elektroden. Entnommen aus Referenz.^[225]

Im folgenden Kapitel sollen zusätzlich zur Variation der Funktionalisierungsdichte auch die elektrooptischen Eigenschaften eingestellt werden.

4.3. Zusätzliche Steuerung der elektronischen Eigenschaften durch Copolymerisation von EDOT-Azid mit 3T

Die in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten wurden größtenteils im Beilstein Journal of Organic Chemistry veröffentlicht^[226].

4.3.1. Polymersynthese

4.3.1.1. Vergleichssystem EDOT/3T

Wie in der Aufgabenstellung beschrieben, sollen Copolymere aus EDOT-N₃ und 3T synthetisiert werden. Elektropolymerisation von Monomergemischen führt aber nicht zwangsläufig zu Copolymeren. Auch denkbar ist, dass sich eine Mischung aus Homopolymeren, also ein Blend bildet. Oftmals ist gerade dieses zu unterscheiden nicht einfach.^[227] Eine Möglichkeit ist, dass beide Monomere einfach miteinander reagieren und dass in Folge dessen die Polymerisation eines Monomergemisches zu Copolymeren führt. Andererseits ist es auch möglich, dass die Reaktivität gegenüber Monomeren der eigenen Spezies deutlich höher ist, als gegenüber denen der anderen Spezies. Dieses würde dann zu einem Blend beider Homopolymere führen. Um herauszufinden wie sich dies im Falle der im Arbeitskreis entwickelten Copolymerisation von 3T und EDOT^[60] verhält, wurden mit diesem System zunächst weiterführende Experimente durchgeführt. Um ein Vergleichssystem zu schaffen, wurde der zweite Fall der Blendbildung nachgestellt, indem Schicht für Schicht durch aufeinanderfolgende Elektropolymerisationen von P3T und PEDOT ein Blend beider Homopolymere aufgebaut wurde (PEDOT/P3T-Blend). In Abbildung 4.19 a) sind die möglichen Polymerfilmkonstitutionen schematisch dargestellt. Vorangegangene Arbeiten hatten gezeigt, dass EDOT und 3T ähnliche Oxidationspotentiale von 1,0 V und 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ besitzen und somit eine Copolymerisation grundsätzlich möglich sein müsste.^[60] Abbildung 4.19 b) und c) zeigt die potentiodynamischen Polymerisationen von EDOT und 3T auf Gold-Elektroden. Im ersten Zyklus (in rot) ist die Oxidation des jeweiligen Monomers zu sehen, in den darauffolgenden Zyklen zeigt ein anwachsendes Stromsignal bei geringerem Potential das Anwachsen eines Polymerfilmes auf der Elektrode an.

4.3 Zusätzliche Steuerung der elektronischen Eigenschaften durch Copolymerisation von EDOT-Azid mit 3T

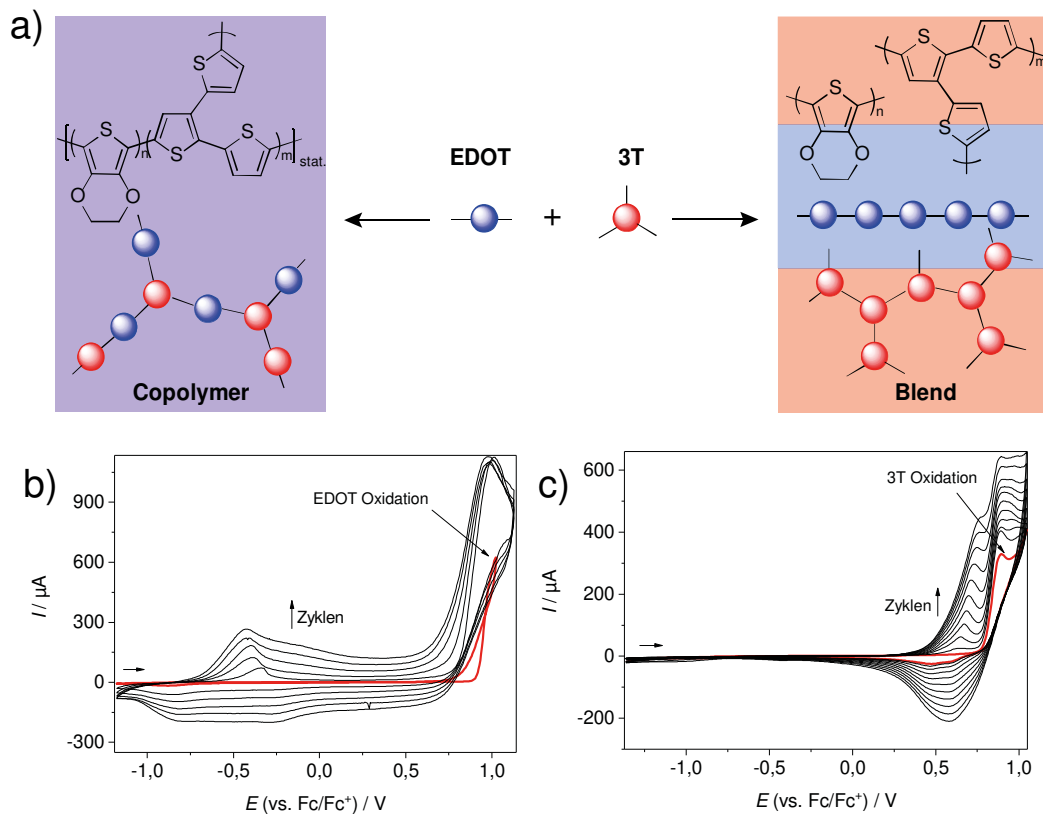


Abbildung 4.19: a) Schematische Darstellung der verschiedenen möglichen Polymerkonstitutionen von EDOT und 3T. Potentiodynamische Polymerisationen von b) EDOT und c) 3T auf Gold-Elektroden. Erster Zyklus in rot. $c = 2 \text{ mM}$ in $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $v = 20 \text{ mM/s}$

Im Folgenden soll mittels des Vergleichs der Homopolymerfilme (PEDOT und P3T) mit dem synthetisierten Blend (PEDOT/P3T-Blend) und des Filmes, der bei Polymerisation eines 1:1-Gemisches beider Monomere entsteht (P(EDOT-*co*-3T)-1:1) herausgefunden werden, ob es sich bei letzterem tatsächlich um ein Copolymer handelt. Alle Polymerisationen erfolgten potentiostatisch auf Gold oder ITO-Elektroden aus Lösungen der Monomere mit einer Gesamtkonzentration von 2 mM in Acetonitril/ $0,1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ durch Anlegen von $0,9\text{-}1,1 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ für 200 s . Abbildung 4.20 zeigt die Reaktionsgleichung der Synthese. PEDOT/P3T-Blend wurde in vier aufeinanderfolgenden Polymerisationen von jeweils 50 s Länge schichtweise erhalten, wobei zwischen purem EDOT und purem 3T als Monomer abgewechselt wurde und der Polymerfilm dazwischen in reinem Acetonitril gewaschen wurde.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

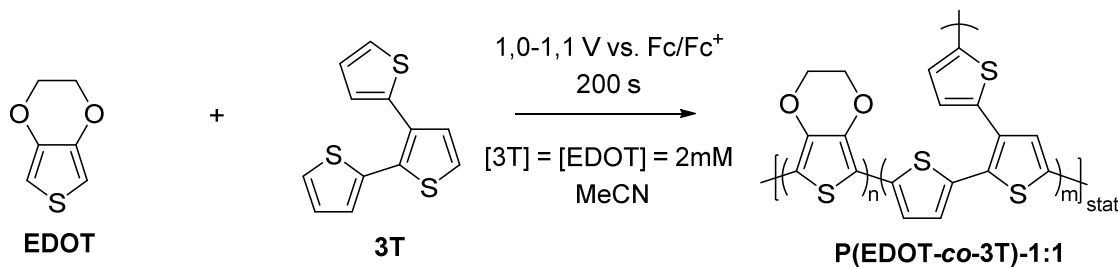


Abbildung 4.20: Reaktionsgleichung der potentiostatischen Elektroabscheidung von P(EDOT-co-3T)-1:1.

Die Polymere PEDOT, P3T, PEDOT/P3T-Blend und P(EDOT-co-3T)-1:1 wurden mittels Cyclovoltammetrie sowie Absorption in Transmission charakterisiert. Die erhaltenen Voltammogramme sind in Abbildung 4.21 a) gezeigt. Während der elektrochemischen Oxidation zeigen beide Homopolymere ein reversibles Oxidationssignal, welches sich erheblich in seinem Onset unterscheidet: Beginnt die Oxidation von PEDOT schon bei Potentialen von -0,8 V vs. Fc/Fc⁺ (blaue Kurve), startet die Oxidation von P3T erst 1,1 V später bei 0,3 V vs. Fc/Fc⁺ (rote Kurve). Das CV des PEDOT/P3T-Blends zeigt zwei Oxidationssignale bei -0,3 und 0,7 V welche im Potential mit den Signalen der Homopolymere übereinstimmen, was ein erster Hinweis darauf ist, dass die Eigenschaften beider Polymere hier nebeneinander vorliegen. Im CV des P(EDOT-co-3T)-1:1 Filmes ist dagegen nur ein breites Oxidationssignal mit einem Onset Potential von -0,6 V zu sehen. Die Vis/NIR Absorptionsspektren der neutralen Polymerfilme sind in Abbildung 4.21 b) gezeigt. Zu sehen sind Absorptionsmaxima von 630 nm für PEDOT und 450 nm für P3T, die beiden gemischten Systeme PEDOT/P3T-Blend und P(EDOT-co-3T)-1:1 zeigen sehr breite Absorptionsbanden mit Maxima bei ungefähr 530 nm. Von den breiten Spektren der neutralen Polymerfilme ist es unmöglich Rückschlüsse auf die Polymerkonstitution zu machen. Daher wurden in einem nächsten Schritt Absorptionsspektren *in situ* zur Elektrochemie (Spektroelektrochemie) aufgenommen.

Werden die optischen Eigenschaften eines Materials während eines elektrochemischen Experiments beobachtet, kann dies Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften von geladenen Spezies im System geben. So wird es möglich, Redoxzustände und Absorptionsbanden einzelnen Spezies zuzuordnen. Die während der Oxidation

aufgenommenen Spektren des PEDOT/P3T-Blend Systems und des P(EDOT-co-3T)-1:1 Filmes zeigen große Unterschiede. Abbildung 4.21 c) und d) zeigen CV und dazugehörige Absorptionsspektren des PEDOT/P3T-Blends. Verfolgt man die Entwicklung der Spektren während das Potential stetig erhöht und dabei das erste Oxidationssignal überquert wird, stellt man fest, dass die breite Absorptionsbande bei 530 nm asymmetrisch schrumpft, wobei sich die Veränderung vor allem durch einen Verlust der Absorption im Bereich von 630 nm äußert. Bei einem Potential von 0,0 V (grüne Kurve in Abbildung 4.21 d) ist jetzt zusätzlich eine breite Bande im Bereich von 890 nm erschienen. Beides stimmt mit Literaturwerten für reines PEDOT überein ($\lambda_{max}^{neutral}$ 630 nm, $\lambda_{max}^{Polaron}$ 880 nm)^[60], was darauf schließen lässt, dass zunächst reines PEDOT oxidiert wird. Bei einem Potential von 0,0 V (grüne Kurve in Abbildung 4.21 d) ist von der Neutralbande lediglich eine Absorption bei einem Maximum von 450 nm präsent. Erst bei der weiteren Oxidation des Filmes verschwindet auch diese Bande während sich eine neue Bande bei 780 nm bildet (Abbildung 4.21 d, blaue Kurve), was für die Oxidation von P3T ($\lambda_{max}^{neutral}$ 450 nm, $\lambda_{max}^{Polaron}$ 780 nm)^[60] spricht.

P(EDOT-co-3T)-1:1 andererseits (Abbildung 4.21 e und f) zeigt nur ein breites Oxidationssignal im CV. Während der Oxidation verringert sich die Absorption der Bande bei 530 nm stetig und gleichmäßig, während bei 830 nm eine einzige breite Polaronbande entsteht. Dieses verglichen mit dem Blend völlig verschiedene Verhalten ist ein Argument dafür, dass tatsächlich im Falle des P(EDOT-co-3T)-1:1 ein Copolymer und nicht etwa ein Homopolymer-Blend gebildet wird. Tabelle 4.2 fasst die erhaltenen Charakteristika der untersuchten neutralen und geladenen Polymerfilme zusammen.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

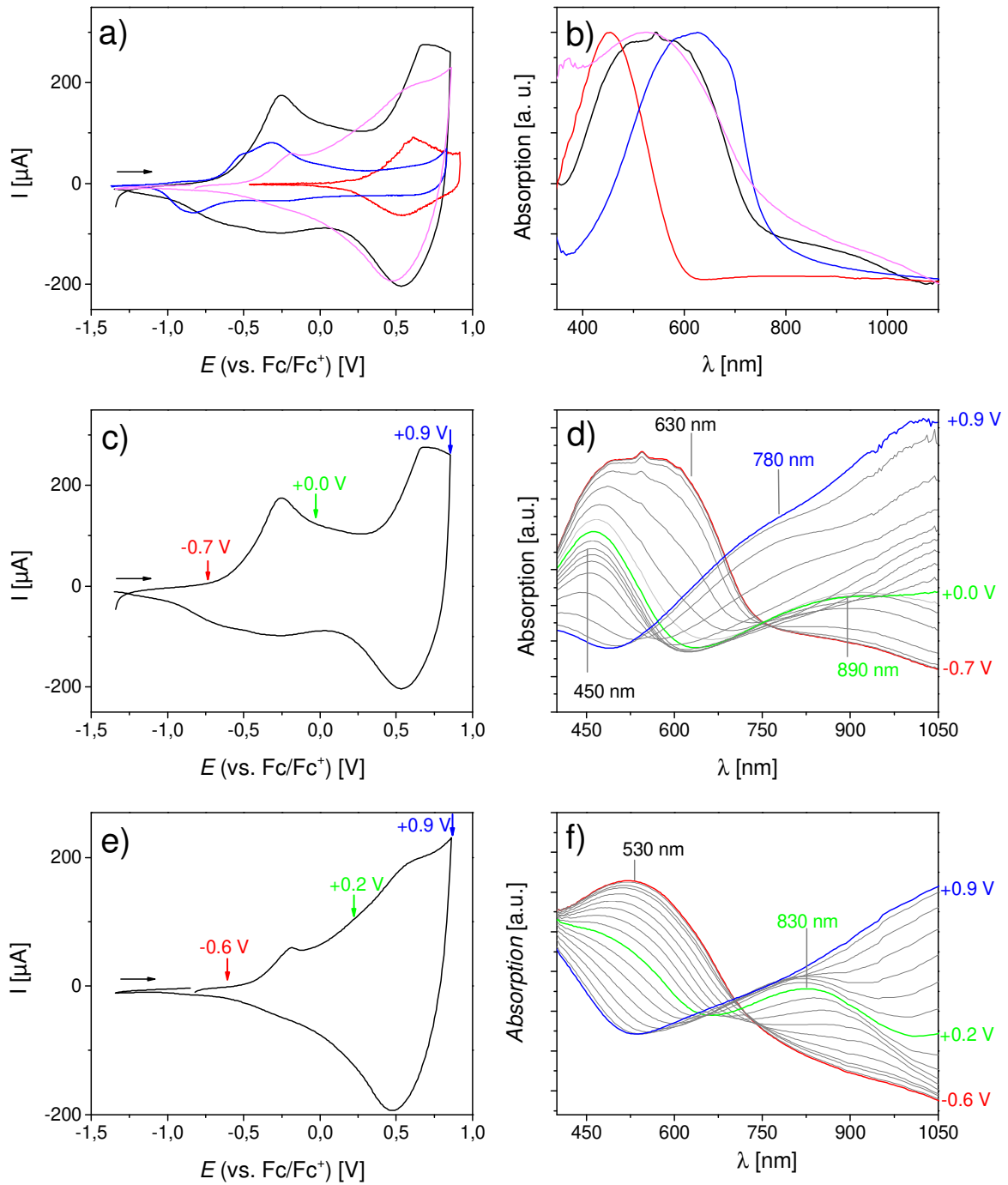


Abbildung 4.21: a) CVs und b) Vis/NIR-Spektren von elektropolymerisierten Filmen von PEDOT (blaue Kurve), P3T (rote Kurve), PEDOT/P3T-Blend (schwarze Kurve) und P(EDOT-co-3T)-1:1 (violette Kurve) c-f) *In situ* Spektroelektrochemie: CVs (c und e) und Vis/NIR Spektren (d und f) aufgenommen während einem oxidativen Vorwärtsscan von PEDOT/P3T-Blend (c und d) und P(EDOT-co-3T)-1:1 (e und f). Filme polymerisiert unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,0-1,1 V vs. Fc/Fc^+ für 200 s, bzw. 4 x 50 s im Falle des Blends auf ITO-Elektroden. Jeweils 2. Zyklen, CVs aufgenommen in monomerfreier Lösung mit 50 mV/s in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$.

4.3 Zusätzliche Steuerung der elektronischen Eigenschaften durch Copolymerisation von EDOT-Azid mit 3T

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der elektrochemischen Charakteristika sowie der Absorptionsmaxima der neutralen und geladenen Spezies erhalten von verschiedenen Polymerfilmen (Elektroabscheidung auf ITO-Elektroden unter potentiostatischen Bedingungen bei 1,0-1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN)

<i>Polymerfilm</i>	$E_{onset}^{ox} [V \text{ vs. } Fc/Fc^+]$ (HOMO [eV]) ^a	$\lambda_{max} (neutral)$ [nm] ^b	$\lambda_{max} (Radikalkation)$ [nm] ^{b, c}
<i>P3T</i> ^d	+ 0,3 (-5,4)	450	780
<i>PEDOT</i> ^d	- 0,8 (-4,3)	630	880
<i>PEDOT/P3T-Blend</i>	- 0,7 (-4,4)	530 (br)	~780 und ~890
<i>P(EDOT-co-3T)-1:1</i>	- 0,6 (-4,5)	530 (br)	830

a: HOMO-Niveaus wurden berechnet unter Verwendung von -5.1 eV als Formalpotential des Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) Redoxpaares in der Fermi Skala^[32]; b: der Fehler wird auf ± 15 nm geschätzt; c: Werte wurde abgelesen bei $E = E_{onset}^{ox} + 0,5 \text{ V}$ wie beschrieben in Referenz^[60]; d: Werte entnommen aus Referenz^[60].

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Proben mittels Raman Spektroskopie untersucht. Diese Messungen wurden von M. Carmen Ruiz Delgado an der Universität von Málaga in Spanien durchgeführt. Abbildung 4.22 a) zeigt die erhaltenen Spektren von PEDOT, P3T, PEDOT/P3T-Blend und P(EDOT-co-3T)-1:1. Alle Spektren wurden mit einer Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm aufgenommen um in Resonanz mit der Absorptionsbande der neutralen Spezies zu sein, nicht aber in Resonanz mit etwaig vorliegenden oxidierten Spezies der Polymere. Das Spektrum von PEDOT zeigt eine starke Bande bei 1428 cm⁻¹ welche in Einstimmung mit der Literatur der symmetrischen C_α=C_β Schwingung zugeordnet werden kann.^[228] Außerdem zeigte es zwei schwächere Banden bei 1519 und 1370 cm⁻¹ welche mit der asymmetrischen C_α=C_β und der C_β-C_β Streckschwingung übereinstimmen.

Im Falle des verzweigten P3T ist die Bande der symmetrischen C_α=C_β Streckschwingung mit einem Maximum bei 1459 cm⁻¹ deutlich verbreitert, wobei eine Schulter bei 1441 cm⁻¹ aufkommt und zwei schwächere Banden bei 1496 und 1373 cm⁻¹ erscheinen. Eine mögliche Erklärung für die Verbreiterung der Hauptbande ist, dass sich in einem verzweigten System viele verschiedene Perkulationspfade im konjugierten System ausbilden können, was die Symmetrie herabsetzt und die Flexibilität der Kette, verglichen mit einem linearen System, erhöht und somit zu einer Verbreiterung des Signales der symmetrischen C_α=C_β Streckschwingung führt.^[226]

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

Das Spektrum des Blendsystems PEDOT/P3T-Blend stellt eine Überlagerung der beiden Spektren der Homopolymere dar. Dies wurde klar, als das Blendspektrum mittels einfacher Addition beider Homopolymerspektren „simuliert“ wurde. Beide Spektren, das experimentelle und das simulierte sind identisch. Wie für einen Blend erwartet, besitzt er keine Eigenschaften, die nicht auch in einem der Ausgangshomopolymere schon gefunden worden wären.

Im Copolymer auf der anderen Seite gibt es verglichen mit dem Blendspektrum bemerkbare Unterschiede. Die asymmetrische $C_{\alpha}=C_{\beta}$ Streckschwingung ist von 1514 cm^{-1} im PEDOT/P3T-Blend auf 1500 cm^{-1} in P(EDOT-*co*-3T)-1:1 verschoben. Auch die $C_{\beta}-C_{\beta}$ Streckschwingung verschiebt sich bemerkbar und zwar von 1368 cm^{-1} in PEDOT/P3T-Blend zu 1364 cm^{-1} in P(EDOT-*co*-3T)-1:1. Diese beiden Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen weisen auf eine im Copolymer, verglichen mit dem Blend, verbesserte effektive π -Konjugation hin. Legt man die beiden Spektren des Blends und des Copolymers zu Vergleichszwecken übereinander, wie in Abbildung 4.22 b) geschehen, erkennt man weitere Unterschiede. Zwei Banden bei 1204 und 1060 cm^{-1} sind im Copolymerspektrum deutlich intensiver ausgeprägt (mit einem Punkt markiert) als im Blendspektrum. Diese können der Streckschwingung der neu gebildeten $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ Bindung^[229] zwischen EDOT und 3T-Monomereinheiten sowie $C_{\beta}-H$ Beugungsschwindungen^[228] zugeordnet werden. Somit stützt auch die Ramanspektroskopie die Theorie der tatsächlichen Copolymerbildung.

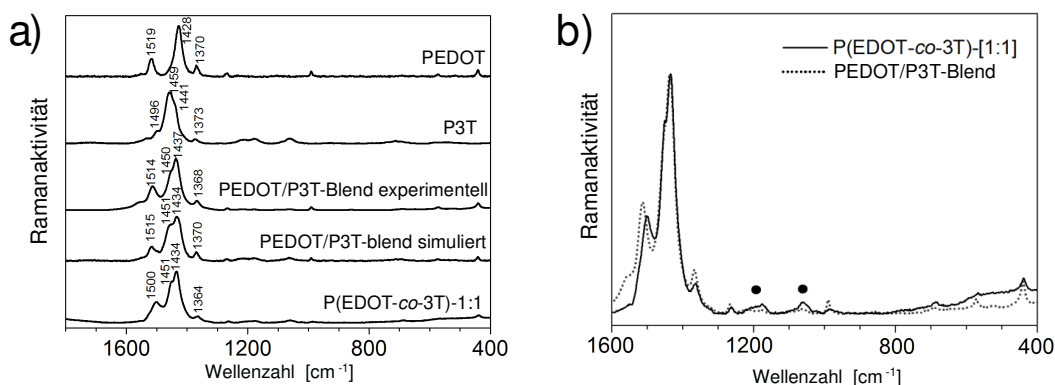


Abbildung 4.22: a) Raman Spektren von elektroabgeschiedenen Filmen der Polymere PEDOT, P3T, PEDOT/P3T-Blend, P(EDOT-*co*-3T)-1:1 sowie eines simulierten Blend Spektrums, dass durch Überlagerung der beiden Homopolymerspektren entstanden ist. Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$. b) Direkter Vergleich von PEDOT/P3T-Blend und P(EDOT-*co*-3T)-1:1. Die Banden bei 1204 und 1060 cm^{-1} sind mit Punkten markiert. Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$.

4.3.1.2. Copolymerisation von EDOT-N₃/3T

Nachdem für das Referenzsystem EDOT/3T die Copolymerbildung bewiesen wurde, sollen auf Grundlage von EDOT-N₃ verschiedene Copolymere mit EDOT-N₃ und 3T synthetisiert und ionisch modifiziert werden. Literatur hat gezeigt, dass die Azidgruppe an EDOT-N₃ keinen Einfluss auf das Redoxverhalten von EDOT-N₃ hat und dass die Oxidationspotentiale dem des EDOTs entsprechen.^[113] Daraufhin wurde hier die Copolymerisation von EDOT-N₃ und 3T in verschiedenen Verhältnissen getestet. Hierbei wurde das Verhältnis der Konzentration der beiden Comonomere variiert, während die Gesamtkonzentration konstant gehalten wurde. Es wurden Copolymere mit den Verhältnissen EDOT-N₃ : 3T = 1:1, 1:3, 1:5 und 1:10 in einer Gesamtkonzentration von 2 mM unter potentiostatischer Kontrolle in Analogie zu dem bereits studierten EDOT/3T-System synthetisiert. Die Reaktionsgleichung der Synthese ist in Abbildung 4.23 gezeigt.

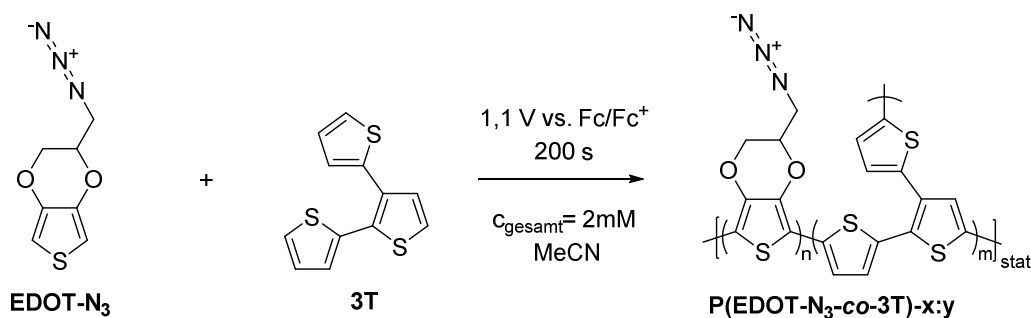


Abbildung 4.23: Reaktionsgleichung der Abscheidung von P(EDOT-N₃-co-3T)-x:y

In monomerfreier Lösung aufgenommene Cyclovoltammogramme der erhaltenen Copolymere sind in Abbildung 4.24 gezeigt. Die CVs der Copolymere zeigen breite Oxidationssignale deren Onsetpotentiale zwischen denen der Homopolymere PEDOT-N₃ und P3T liegen, wobei mit steigendem 3T-Anteil auch die Onsetpotentiale steigen. Die Reduktionen zeigen identische Onsetpotentiale und somit LUMO Niveaus für P3T und die 3T-reichen Copolymere, während die Reduktionen von PEDOT-N₃ und dem PEDOT-N₃-reichen P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 keine reversible Reduktion unter den gewählten Bedingungen lieferten. Die erhaltenen Energien für HOMO und LUMO Niveaus sowie Bandlücken sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Durch geeignete Wahl des Comomerverhältnisses lässt sich also wie gewünscht die Bandlücke des resultierenden Copolymers zwischen 1,6 und 2,2 eV gezielt einstellen. Damit ist dieses System geeignet für den Test der weiteren Modifikation mit funktionellen Gruppen.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

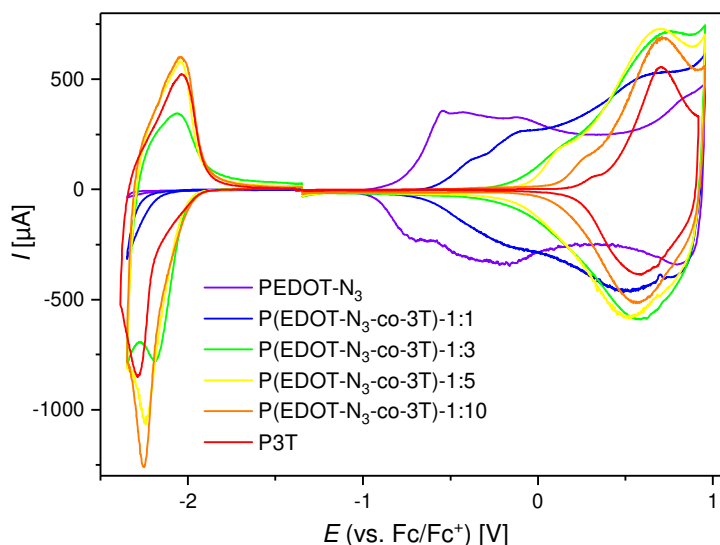


Abbildung 4.24: CVs der Oxidation und Reduktion von PEDOT-N₃ (violette Kurven), und P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 (blaue Kurven), P(EDOT-N₃-co-3T)-1:3 (grüne Kurven), P(EDOT-N₃-co-3T)-1:5 (gelbe Kurven), P(EDOT-N₃-co-3T)-1:10 (orangene Kurven) und P3T (rote Kurven). Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf ITO-Elektroden. Jeweils 2. Zyklus, CVs aufgenommen in monomerfreier Lösung mit 20 mV/s in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der elektrochemischen Charakteristika der verschiedenen Polymerfilme (Elektroabscheidung auf ITO-Elektroden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN)

<i>Polymerfilm</i>	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}[\text{V vs. Fc/Fc}^+]$ (HOMO [eV]) ^a	$E_{\text{onset}}^{\text{red}}[\text{V vs. Fc/Fc}^+]$ (LUMO [eV]) ^a	<i>Bandlücke</i> [eV]
<i>PEDOT-N₃</i>	-0,9 (-4,2)	-	-
<i>P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1</i>	-0,6 (-4,5)	-	-
<i>P(EDOT-N₃-co-3T)-1:3</i>	-0,3 (-4,8)	-1,9 (-3,2)	1,6
<i>P(EDOT-N₃-co-3T)-1:5</i>	-0,1 (-5,0)	-1,9 (-3,2)	1,8
<i>P(EDOT-N₃-co-3T)-1:10</i>	0,1 (-5,2)	-1,9 (-3,2)	2,0
<i>P3T</i>	0,3 (-5,4)	-1,9 (-3,2)	2,2

a: HOMO- und LUMO-Niveaus wurden berechnet unter Verwendung von -5.1 eV als Formalpotential des Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) Redoxpaares in der Fermi Skala^[32].

4.3.2. Polymeranaloge Funktionalisierung von P(EDOT-N₃-co-3T)

Alle Funktionalisierungen wurden am Copolymer mit dem höchsten EDOT-N₃ Gehalt, P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 durchgeführt. Zur Funktionalisierung wurden die Polymerfilme mit 1-Hexin, SO₃Na-Alkin oder DMIM-Alkin sowie Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) Hexafluorophosphat und Kupferpulver als Katalysator in trockenem DMSO drei Tage bei Raumtemperatur eingelegt, analog zu den für das Homopolymer PEDOT-N₃ durchgeführten Experimenten. DMSO wurde wieder als Lösungsmittel gewählt, da es in der Lage ist PEDOT-N₃ zu quellen, was eine Modifikation in der Volumenphase und nicht nur an der Oberfläche zulässt.^[123] Um Filme zu erhalten, die nur an der Oberfläche, nicht aber in der Volumenphase des Polymerfilmes modifiziert sind, wurden Filme in einem schlechten Lösungsmittel für PEDOT-N₃ umgesetzt. Wasser stellt ein besonders schlechtes Lösungsmittel dar und quillt PEDOT-N₃ nicht.^[123] Da aber die übrigen Reagenzien teilweise wasserunlöslich sind wurde für die Reaktion Acetonitril als ebenfalls sehr polares Lösungsmittel gewählt. In Acetonitril wurde beispielhaft die Umsetzung mit DMIM-Alkin getestet. Abbildung 4.25 zeigt die Syntheseroute der drei polymeranalogen Reaktionen.

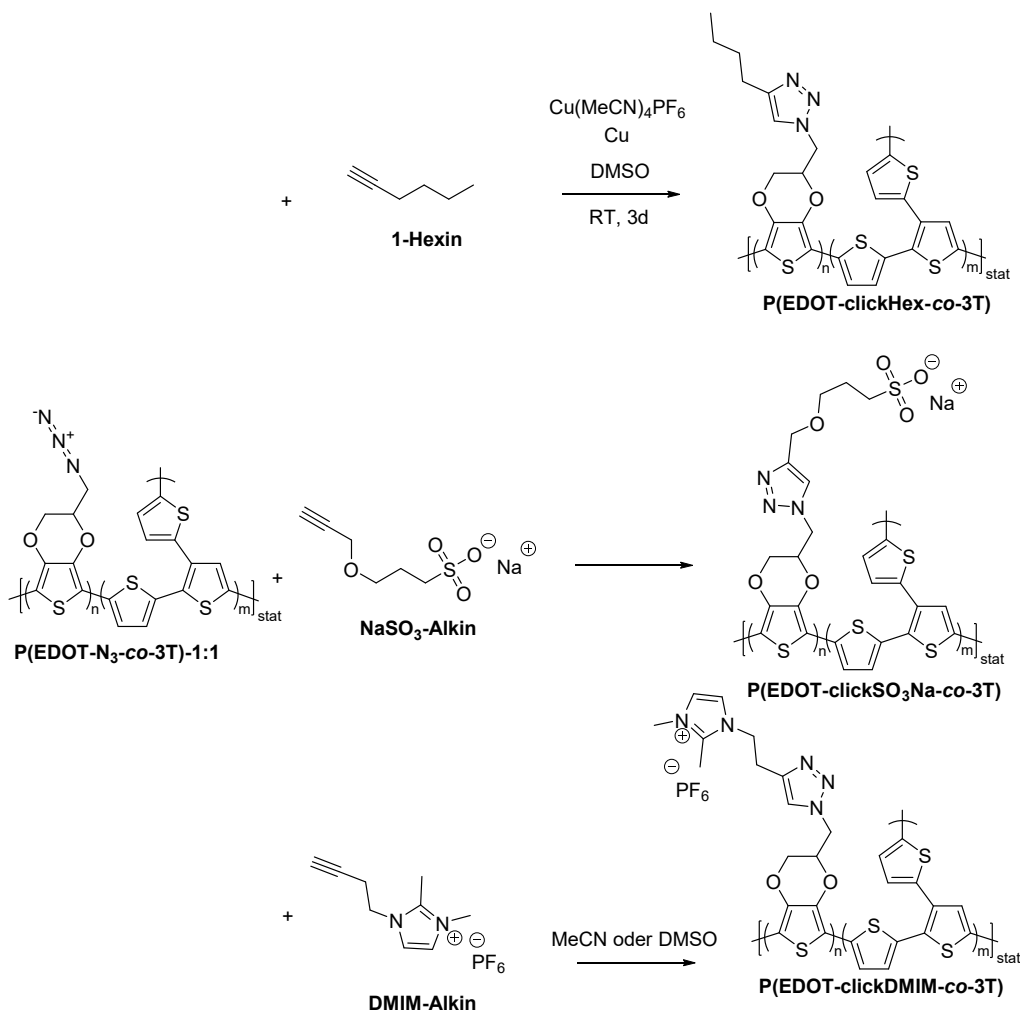


Abbildung 4.25: Synthese von funktionalisierten P(EDOT-N₃-co-3T) Derivaten

Charakterisierung mittels FT-IR Spektroskopie

Die Filme wurden vor und nach der polymeranalogen Umsetzung mittels IR-Spektroskopie analysiert. Die Spektren wurden mittels kombinierter Reflexion-Absorptions-Technik aufgenommen. Alle Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit zwischen 0 und 100 % Transmission normiert und gegeneinander auf der y-Achse verschoben. Die erhaltenen Spektren der Polymerfilme sind in Abbildung 4.26 (durchgezogene Linien) gezeigt. Zusätzlich sind zu Vergleichszwecken als gepunktete Linien die Spektren der monomeren Testreaktionen (EDOT-N₃, EDOT-clickHex, EDOT-clickSO₃Na und EDOT-clickDMIM) gezeigt.

Die für P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 (schwarze durchgezogene Kurve) deutliche Azidbande bei 2100 cm⁻¹ verschwindet fast vollständig für alle modifizierten Filme nach den „Click“-Reaktionen in DMSO. Im Falle der Reaktion mit 1-Hexin (rote Kurven) ist zusätzlich die Schwingung der sp³-CH Bindungen der Hexylgruppe in P(EDOT-clickHex-co-3T) bei ~ 2900 cm⁻¹ (mit einem roten Stern markiert) zusehen.

Die charakteristischen Banden der Sulfongruppe in EDOT-clickSO₃Na (grüne gepunktete Linie) bei 1190 und 1030 cm⁻¹ hingegen überlappen mit den Signalen des Polymergerüsts im Fingerprintbereich des Spektrums von P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) und können so nicht eindeutig zugeordnet werden.

Im Falle von der Modifizierung des Polymerfilmes mit DMIM-Alkin in DMSO (P(EDOT-clickDMIM-co-3T)-DMSO, blaue durchgezogene Kurve) ist nach der „Click“-Reaktion die charakteristische Bande des PF₆-Ions bei ~ 830 cm⁻¹ besonders ausgeprägt (mit einem blauen Stern markiert), was neben dem Verschwinden eines Großteiles der Azid-Bande die erfolgreiche Umsetzung nahelegt. Ebenfalls gezeigt ist das Spektrum des Filmes, welcher in Acetonitril als schlechtem Lösungsmittel modifiziert wurde (P(EDOT-clickDMIM-co-3T)-MeCN, hellblaue durchgezogene Kurve). Es zeigt sich, dass die Azidbande des Films nach der Reaktion fast unverändert blieb. Dieser Befund legt nahe, dass die Umsetzung nicht im kompletten Film stattgefunden hat. Für eine solche Reaktion müssten Katalysator und Alkin in den Film eindiffundieren. Aufgrund fehlenden Quellens im Lösungsmittel gelangen Katalysator und Alkin nicht in die Volumenphase des Polymerfilmes. Der Großteil der Azid-Gruppen kann nicht funktionalisiert werden, was den fehlenden Rückgang der Bande erklärt. Eine Umsetzung an der Oberfläche des Filmes allerdings kann nicht ausgeschlossen werden.

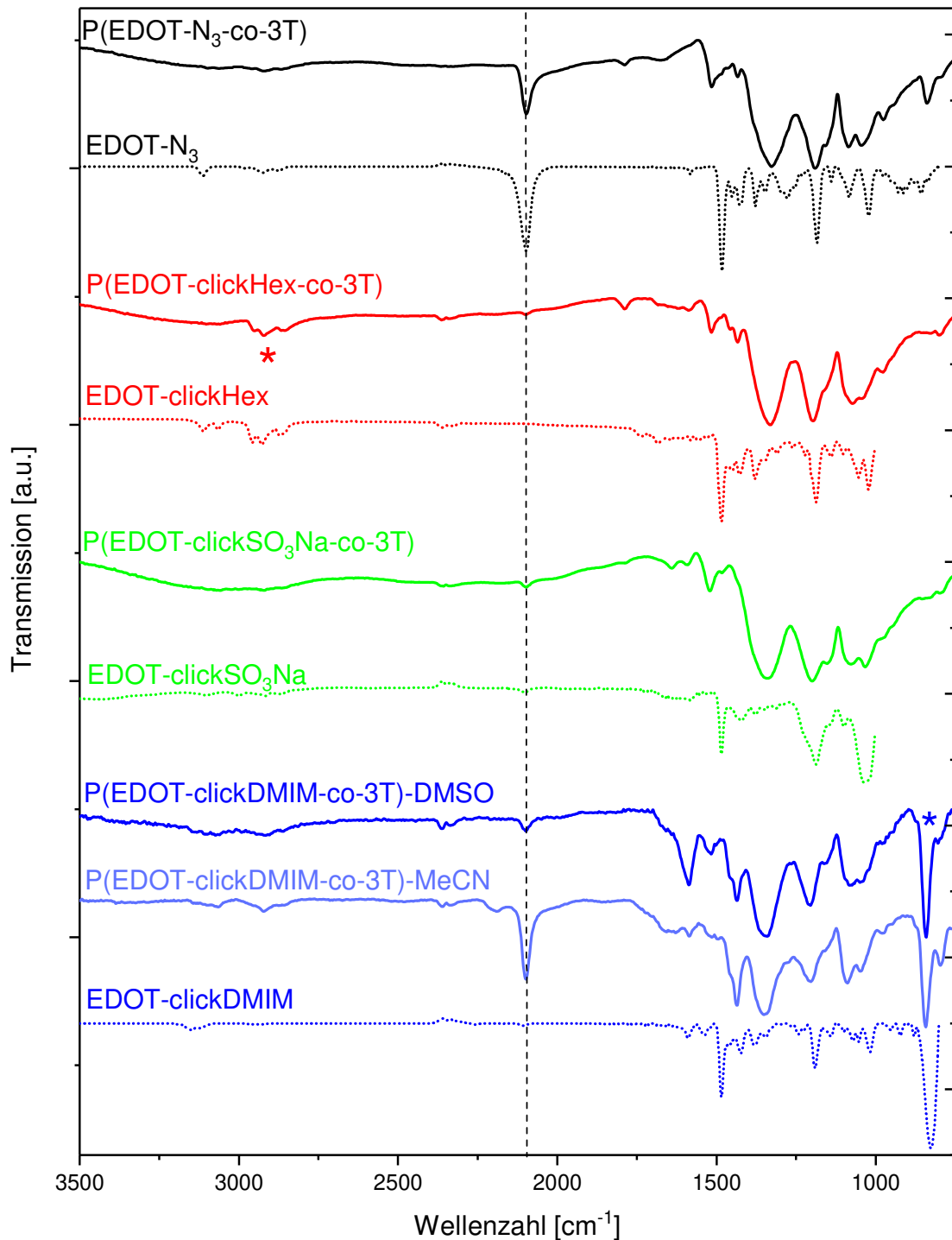


Abbildung 4.26: IR-Spektren von Copolymerfilmen (durchgezogene Linien) sowie der Produkte der Testreaktionen am Monomer (gepunktete Linien): P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 und EDOT-N₃ (schwarze Linien), P(EDOT-clickHex-co-3T) und EDOT-clickHex (rote Linien), P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) und EDOT-clickSO₃Na (grüne Linien) und P(EDOT-clickDMIM-co-3T)-DMSO, P(EDOT-clickDMIM-co-3T)-MeCN und EDOT-clickDMIM (blaue Linien). Spektren wurden normiert und gegen die y-Achse verschoben. Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf Gold-Elektroden.

Zusammen mit Dr. Ines Ruff und der Firma *Thermo Fisher GmbH* wurde mittels ortsaufgelöster ATR-Technik ein IR-Mapping von P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 und P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) aufgenommen. Dieses sollte Aufschluss darüber geben, ob der gesamte Film homogen funktionalisiert werden kann. Abbildung 4.27 b und c) zeigen Mikroskop-Bilder von P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 (vor der Modifikation) und P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) (nach der Modifikation) zusammen mit der zugehörigen topographischen Intensitätsverteilung der Azidbande bei 2100 cm⁻¹, wobei die höchsten Intensitäten (Transmission von 10 %) in Rot dargestellt sind und die niedrigsten Intensitäten (Transmission von 100 %) in Blau dargestellt sind. Zur besseren Vergleichbarkeit und um Einflüsse wie beispielsweise der Filmdicke zu minimieren wurden die Spektren normiert. Für P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1 wurde an Stellen, an denen der Film die Goldelektrode nicht vollständig bedeckte (helle Stellen im Mikroskopbild) für die Intensität der Azidbande im Topographiebild grüne und blaue Stellen erhalten. An polymerbedeckten Stellen wurde durchgehend eine intensive Gelb- oder Rotfärbung in der Intensitätstopographie gemessen, was auf eine hohe Konzentration an Azidgruppen hinweist. Für das modifizierte P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) dagegen kann nahezu keine Azidbandenintensität beobachtet werden, es wird durchgehend eine Grün- bis Blaufärbung in der Intensitätstopographie beobachtet. Somit kann gezeigt werden, dass die Modifizierung homogen über den gesamten gemessenen Ausschnitt hinweg durchgeführt werden konnte (der vermessene Ausschnitt beträgt ~ 3 mm²).

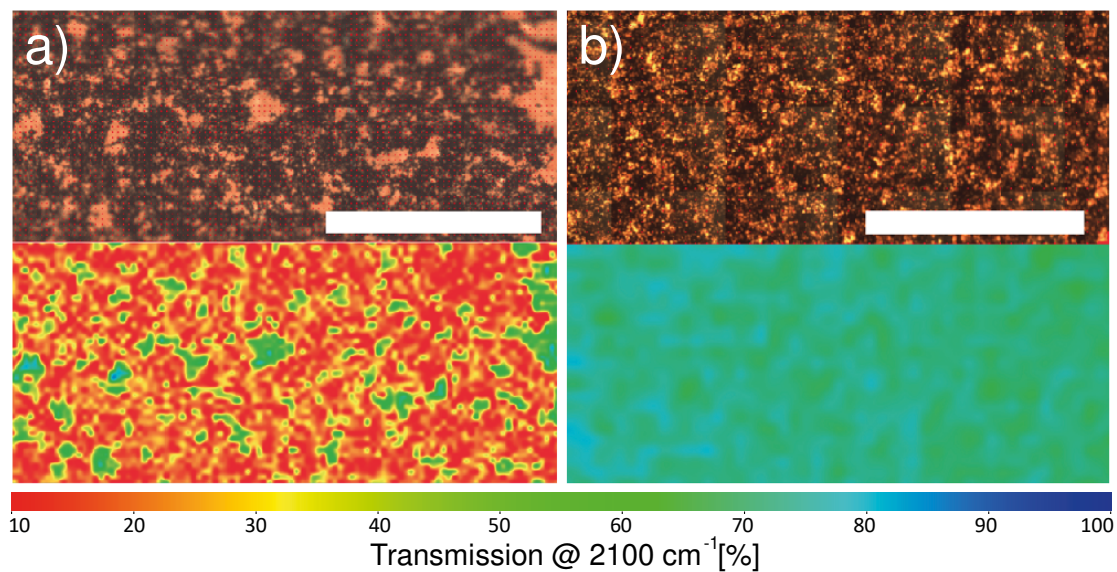


Abbildung 4.27: Mikroskopbilder und IR-Mappings desselben Ausschnitts der Azidbande bei 2100 cm^{-1} von a) P(EDOT- N_3 -co-3T)-1:1 (vor Modifikation) und b) P(EDOT-click SO_3Na -co-3T) (nach Modifikation). Weiße Maßstabsbalken entsprechen einer Länge von 1 mm. Zu Vergleichszwecken wurden die Spektren normiert und die Topographien mit dem selben Farbcode ausgegeben. Filme wurden unter potentiostatischer Kontrolle auf Goldelektroden in 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$ abgeschieden.

Charakterisierung mittels Wasserkontaktwinkelmessungen

Um die Oberflächenpolarität der Filme zu bestimmen, wurden die Wasserkontaktwinkel der Polymerfilme vor und nach der Modifikation gemessen (siehe Abbildung 4.28). Für P(EDOT- N_3 -co-3T) wurde ein ungewöhnlich hoher Kontaktwinkel von $137 \pm 2^\circ$ festgestellt. Auch der Wasserkontaktwinkel der Homopolymere PEDOT- N_3 und P3T wurde bestimmt. PEDOT- N_3 besitzt wie bereits erwähnt einen Kontaktwinkel von $92 \pm 7^\circ$. Der Wasserkontaktwinkel von P3T ist mit $147 \pm 6^\circ$ ähnlich hoch wie der von P(EDOT- N_3 -co-3T). Möglicherweise führt die verzweigte 3T-Monomereinheit bei der Elektropolymerisation zu einem 3-dimensionalen Filmwachstum und damit zu Polymeren mit besonders hoher Oberfläche, was den hohen Kontaktwinkel erklären würde.^[230,231]

Nach der neutralen Hexyl-Modifikation bleibt der Kontaktwinkel konstant ($135 \pm 2^\circ$). Die Oberflächenpolarität des Polymerfilmes wird allerdings von hoch hydrophob zu hydrophil umgestellt bei der Modifikation mit den beiden ionischen Resten DMIM ($76 \pm 18^\circ$) und SO_3Na ($42 \pm 10^\circ$). Es konnte also eine Verkleinerung des Wasserkontaktwinkels von bis zu 100°

erreicht werden. Modifikation mit DMIM-Alkin in Acetonitril als Lösungsmittel führt zu einer drastischen Verkleinerung des Wasserkontaktwinkels ($38 \pm 19^\circ$) und somit zu einer Erhöhung der Oberflächenpolarität. Für diese Filme war kein Rückgang der Azidbande mittels IR-Spektroskopie beobachtet worden, was darauf schließen ließ, dass diese Filme nicht in der Volumenphase modifiziert wurden. Eine Modifizierung der Oberfläche allerdings ist durch den IR-Befund nicht auszuschließen gewesen. Der stark verkleinerte Wasserkontaktwinkel legt tatsächlich eine Modifikation an der Filmoberfläche nahe. Dass sogar ein kleinerer Winkel als im Falle der Modifikation in DMSO erhalten wird könnte bedeuten, dass in Acetonitril als Lösungsmittel an der Oberfläche des Filmes sogar ein höherer Umsatz als in DMSO erhalten wird. So scheinen also durch Funktionalisierung in einem schlechten Lösungsmittel, welches nicht in der Lage ist den Polymerfilm zu quellen, oberflächenmodifizierte Polymerfilme zugänglich zu sein.

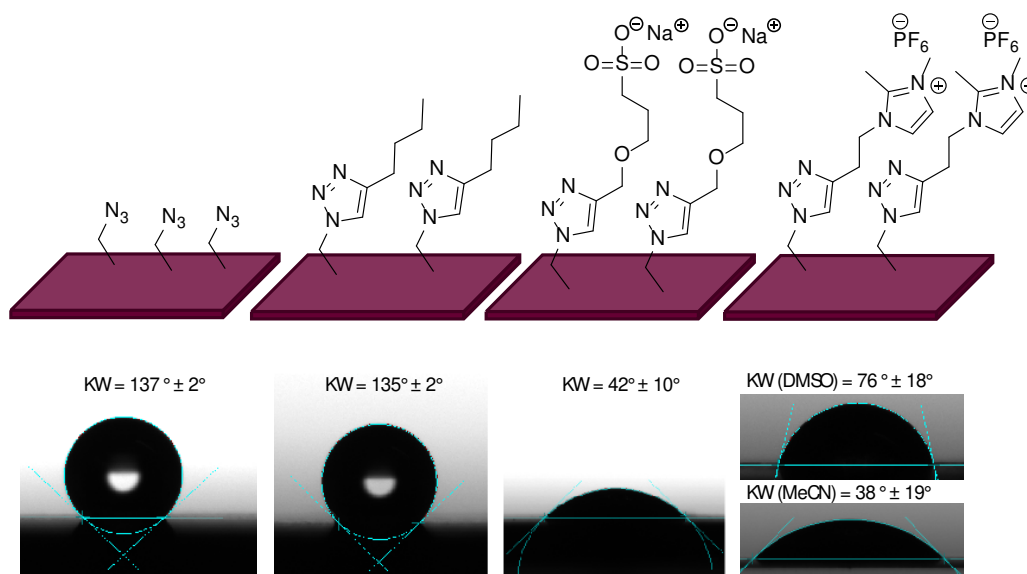


Abbildung 4.28: Wasserkontaktwinkel (KW) der Filme P(EDOT-N₃-co-3T), P(EDOT-clickHex-co-3T), P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T), P(EDOT-clickDMIM-co-3T)-DMSO (Modifizierung in DMSO) und P(EDOT-clickDMIM-co-3T)-MeCN (von links nach rechts). Filme wurden unter potentiostatischer Kontrolle auf Goldelektroden in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN abgeschieden.

4.3.3. Elektrochemische Charakterisierung der funktionalisierten Filme

Es wurde untersucht ob die elektronischen und optischen Eigenschaften über die Modifizierung hinaus erhalten bleiben. Dazu wurden zunächst Cyclovoltammogramme der

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

Filme aufgenommen. In Abbildung 4.29 sind die CVs der Filme von P(EDOT-N₃-co-3T) sowie der Filme nach „Click“-Reaktion zu sehen. Für P(EDOT-N₃-co-3T) (schwarze Kurve) wird ein sehr breites Oxidationssignal mit einem Onset von -0,6 V vs. Fc/Fc⁺ erhalten. Die modifizierten Filme zeigen ebenfalls breite Oxidationssignale, wobei sich die Form der Signale leicht verändert hat. Es wurde das Onsetpotential der Polymerfilme bestimmt. Bei P(EDOT-clickHex-co-3T) (rote Kurve) und P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) (grüne Kurve) ist es mit -0,8 V bzw. -0,7 V leicht erniedrigt während es bei P(EDOT-clickDMIM-co-3T) (blaue Kurve) mit 0,0 V deutlich erhöht ist. Möglicherweise hemmt die unmittelbare räumliche Nähe von positiven Ladungen die Möglichkeit der Oxidation, die mit der Bildung von zusätzlichen positiven Ladungen in P(EDOT-clickDMIM-co-3T) einhergeht, und verschiebt diese so zu höheren Potentialen.

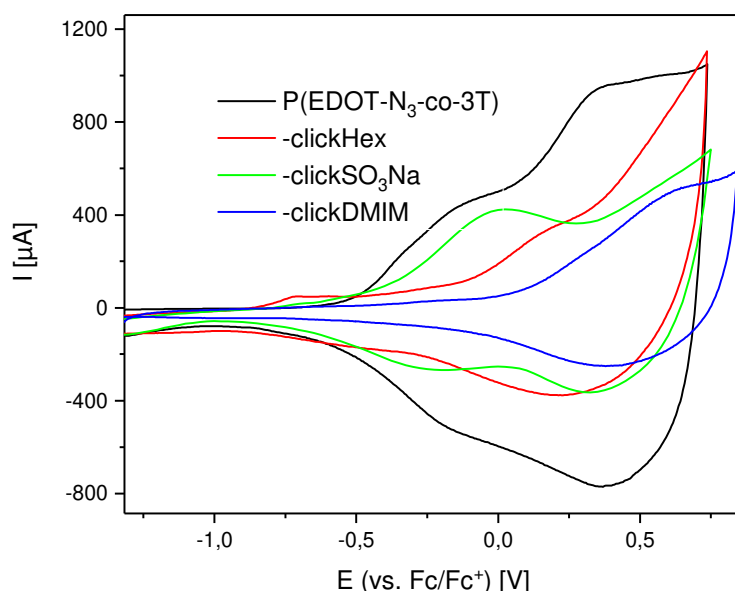


Abbildung 4.29: CVs von P(EDOT-N₃-co-3T) sowie nach „Click“-Reaktion. Filme von P(EDOT-N₃-co-3T), P(EDOT-clickHex-co-3T und P(EDOT-clickDMIM-co-3T) auf Gold, P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) auf ITO-Elektrode, Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s. Jeweils 2. Zyklen, CV gemessen mit 20 mV/s, 0,1 M NBu₄PF₆ / MeCN.

Zur genaueren Charakterisierung der Polymerfilme wurde mit der Cyclovoltammetrie gekoppelt der Leitwert der Polymere bestimmt sowie die parallel dazu die Absorptionsspektren im Vis/NIR Bereich aufgenommen. Abbildung 4.30 a) zeigt die für das Ausgangspolymer P(EDOT-N₃-co-3T) aufgenommene *in situ*-Leitwertkurve mit zugehörigem CV. Der Leitwert

steigt ab einem Onsetpotential von -0,5 V stark an und bei ca. 0,5 V erreicht der Leitwert ein Plateau mit einer Höhe von 220 mS. Nach Potentialumkehr ergibt sich rückwärts ein ähnliches Bild, wobei zwischen Hin- und Rückweg eine Hysterese liegt. Abbildung 4.30 b) zeigt parallel zum CV aufgenommene Absorptionsspektren. In diesem Fall ist die Messung nicht *in situ* zu Leitwert und CV aus Abbildung 4.30 a) aufgenommen worden, sondern getrennt davon auf ITO-Elektrode. Das zugehörige CV unterscheidet sich nicht von dem aus Abbildung 4.30 a) und ist im Anhang in Abbildung A 6 auf Seite XXI gezeigt. Der neutrale Polymerfilm (rote Kurve, aufgenommen kurz vor dem Onset des CVs, im CV markiert durch einen roten Pfeil) besitzt ein breites Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei 605 nm. Bei 0,0 V (grüne Kurve, markiert im CV durch einen grünen Pfeil) ist die Absorption des neutralen Filmes zu einem Teil verschwunden und es hat sich ein neues Absorptionsmaximum bei 930 nm gebildet, welches dem Polaron zuzuordnen ist. Bei weiterer Erhöhung des Potentials auf 0,9 V (blaue Kurve, markiert im CV durch einen blauen Pfeil) verschwindet dieses Maximum wieder und es bildet sich eine neue sehr breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei Wellenlängen größer 1600 nm, was die Bildung des Bipolarons nahelegt.

Für die modifizierten Polymerfilme (Abbildung 4.30 c, d: P(EDOT-clickHex-*co*-3T), e, f: P(EDOT-clickSO₃Na-*co*-3T), g, h: P(EDOT-clickDMIM-*co*-3T)) wurden vergleichbare Daten erhalten. Allerdings unterscheiden sich die Onsets der CVs wie auch die der Leitwertkurven deutlich vom Ausgangspolymer. Außerdem ist der Leitwert bei beiden ionisch modifizierten Polymeren deutlich kleiner, als er beim unmodifizierten oder beim Hexyl-modifizierten Polymer ist¹. Trotzdem entspricht das Verhalten der Filme nach wie vor dem elektrooptisch aktiver Polymere. Es ist also möglich, ionische Gruppen und somit zusätzlich Funktionalität in die Polymerfilme einzuführen, ohne die optischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften des Filmes grundlegend zu verändern.

¹ Es ist hinzuzufügen, dass für diese Messungen sowohl die Filmpräparation inklusive Polymerisation und „Click“-Reaktion als auch die Messungen des *in situ*-Spektroelektro-Leitwertes von P(EDOT-clickDMIM-*co*-3T), P(EDOT-clickSO₃Na-*co*-3T) und P(EDOT-clickHex-*co*-3T) von HiWis nach meiner Anweisung durchgeführt worden sind. Möglicherweise haben auch unterschiedliche Handhabung durch den Experimentator einen Einfluss auf die sich so stark unterscheidenden Werte der modifizierten Filme. Im Falle von P(EDOT-clickDMIM-*co*-3T) weist ein zusätzliches Signal bei -0,5 V, welches nicht immer beobachtet wurde, auf eine Verunreinigung, möglicherweise durch anhaftenden Katalysator hin. Es ist denkbar, dass die tatsächlichen Onsets der Leitwerte und auch die Leitwertniveaus etwas näher am Ausgangspolymer liegen, welches als einziges von mir präpariert und mittels Spektroelektro- und Leitwertmessungen charakterisiert wurde.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

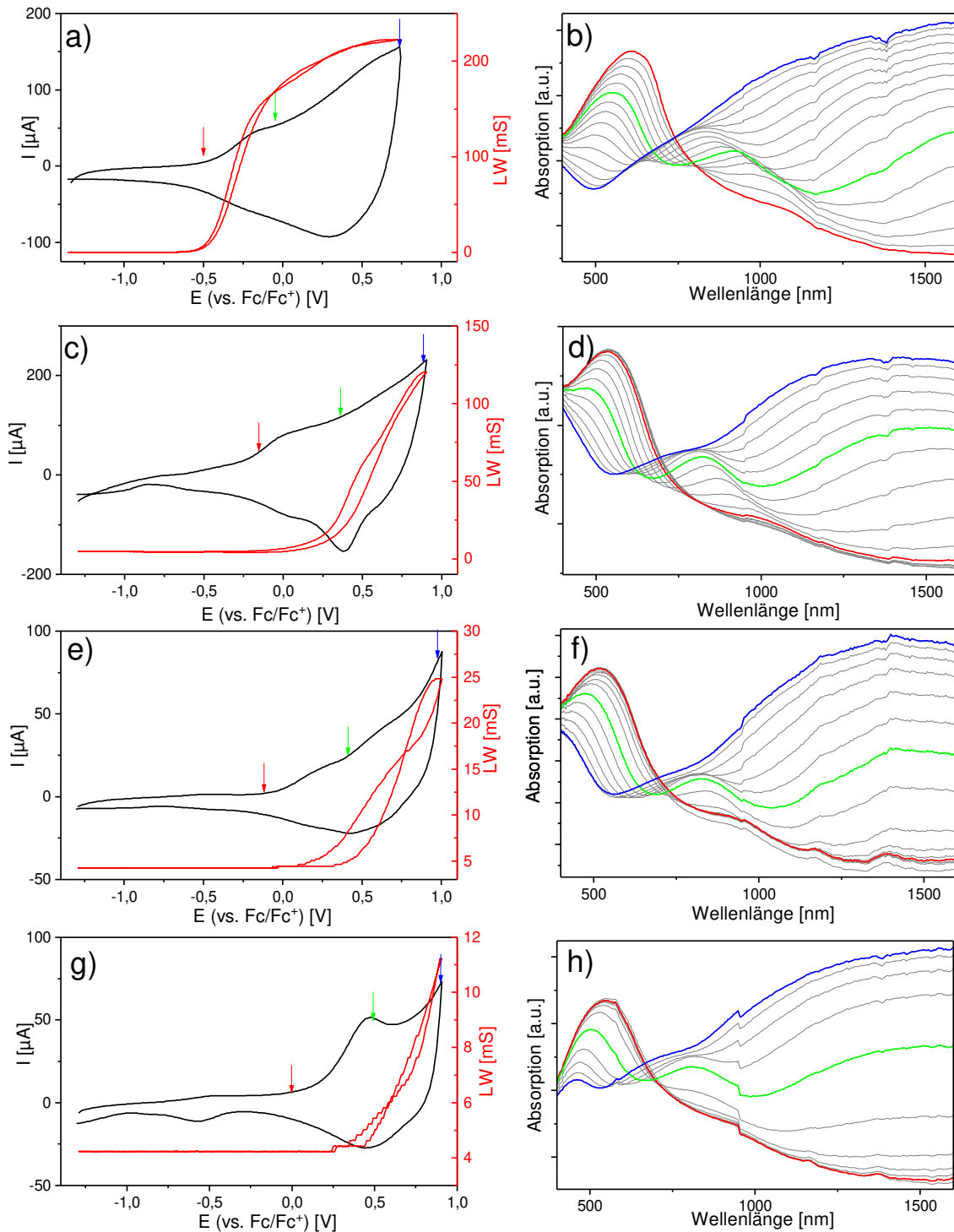


Abbildung 4.30: *In situ*-Spektroelektro- und Leitwertmessungen: CVs mit Leitwert und Vis/NIR Spektren aufgenommen während einem oxidativen Vorwärtsscan von a, b) P(EDOT-N₃-co-3T)-1:1, c, d) P(EDOT-clickHex-co-3T). e, f) P(EDOT-clickSO₃Na-co-3T) und g, h) P(EDOT-clickDMIM-co-3T). Filme polymerisiert unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf Pt 5 μm Elektroden (Ausgangspolymer) oder 10μm-Elektroden (Modifizierte Polymere). Film aus b) auf ITO-Elektrode. CVs aufgenommen in monomerfreier Lösung mit 20 mV/s in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN.

4.3 Zusätzliche Steuerung der elektronischen Eigenschaften durch Copolymerisation von EDOT-Azid mit 3T

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Absorption sowie der CV/LW-Messungen von P(EDOT-N₃-co-3T) sowie der modifizierten Filme nach „Click“-Reaktion. Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s, 0,1 M NBu₄PF₆ / MeCN, 20 mV/s.

<i>Polymerfilm</i>	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}} [V \text{ vs. } Fc/Fc^+]$ (HOMO [eV]) ^a	$E_{\text{onset}}^{\text{LW}} [V \text{ vs. } Fc/Fc^+]$	$\lambda_{\text{max}} (\text{neutral})$ [nm] ^b	$\lambda_{\text{max}} (\text{Radikalkation})$ [nm] ^{b, c}
<i>P(EDOT-N₃-co-3T)</i>	-0,6 (-4,2)	-0,5	605	930
<i>-clickDMIM</i>	0,0 (-4,3)	0,2	550	820
<i>-clickSO₃Na</i>	-0,7 (-4,1)	0,2	520	830
<i>-clickHex</i>	-0,8 (-4,2)	0,0	540	830

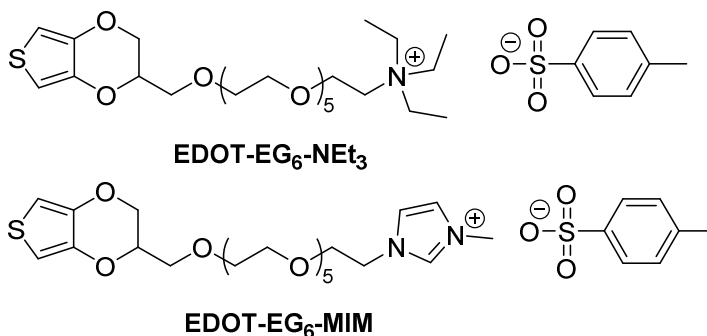
a: HOMO-Niveaus wurden berechnet unter Verwendung von -5.1 eV als Formalpotential des Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) Redoxpaares in der Fermi Skala^[32]; b: der Fehler wird auf ± 15 nm geschätzt; c: Werte wurde abgelesen bei $E = E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 0,5 \text{ V}$ wie beschrieben in Referenz^[60]

4.4. Weitere Ansätze

Es wurden einige weitere EDOT-haltige Monomere synthetisiert, die entweder ionisch modifiziert oder modifizierbar sein sollten. Der Fokus lag dann vor allem darin festzustellen, ob ein Polymer gut zu synthetisieren und einfach und vielseitig zu modifizieren ist. Hierbei wurden einerseits die ionischen Verbindungen EDOT-EG₆-NEt₃, EDOT-EG₆-MIM und EDOT-SO₃Na, sowie Monomere die eine polymeranaloge Funktionalisierung zulassen, EDOT-Tos und EDOT-EG₆-Tos hergestellt.

EDOT-EG₆-NEt₃ und EDOT-EG₆-MIM

Die literaturbekannte Synthese von EDOT-EG₆-Tos^[232] ist im Experimentalteil beschrieben. Das erhaltene EDOT-EG₆-Tos wurde mittels nukleophiler Substitution mit zwei verschiedenen Aminen ionisch modifiziert. Die



zugehörigen Reaktionsgleichungen finden sich in Abbildung 4.31. Zum einen wurde zur Synthese von EDOT-EG₆-NEt₃ in Anlehnung an Patent^[233] EDOT-EG₆-Tos mit zwei Äquivalenten Triethylamin in Toluol unter Rückfluss erhitzt. Da nach 20 Stunden bei der Reaktionskontrolle kein Umsatz festgestellt werden konnte wurde ein größerer Überschuss Triethylamin hinzugegeben und erneut 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufreinigung des Produktes durch Extraktion der wässrigen Produktphase mit Chloroform wurde das Produkt, welches noch ~ 30 % Triethylamin enthielt, als grünliches Öl in 64%iger Ausbeute (nach Abzug des Gewichtes des Triethylamins) erhalten. Verschiedene weitere Reinigungsschritte führten leider nicht zu einem reinen Endprodukt. Zur Synthese von EDOT-EG₆-MIM wurde zum anderen EDOT-EG₆-Tos mit 1-Methylimidazol in Acetonitril für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wurde nach Abzug des Lösungsmittels mit Toluol gewaschen und als gelbliches Öl in 74 %iger Ausbeute erhalten, wobei auch dieses Produkt nicht in reiner Form erhalten werden konnte, sondern noch Verunreinigungen enthielt.

Da beide Monomere nicht in reiner Form erhalten werden konnte, konnte mit diesen beiden Monomeren nicht weitergearbeitet werden.

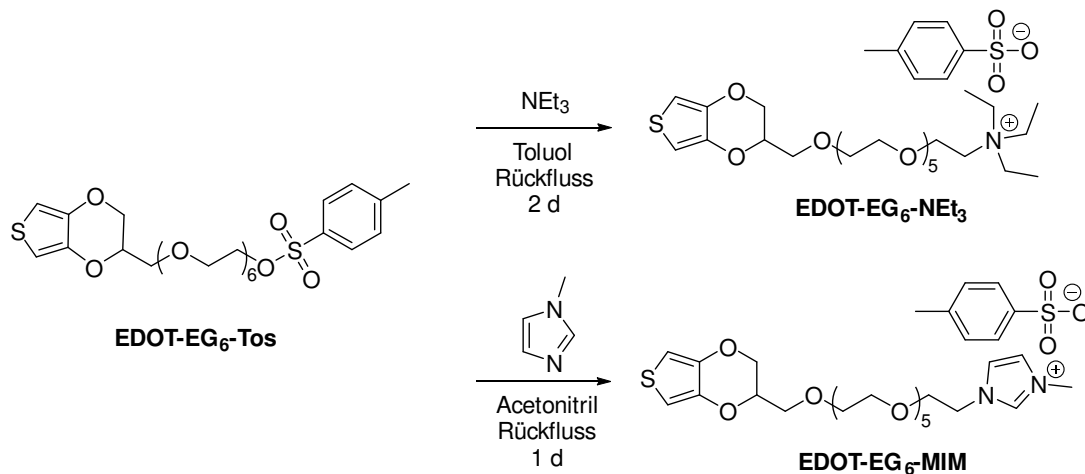
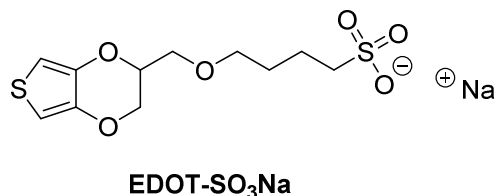


Abbildung 4.31: Reaktionsgleichungen zu den Synthesen ionischer EDOT-Monomere

EDOT-SO₃Na

Die literaturbekannte Synthese von EDOT-SO₃Na^[234] ist im Experimententeil beschrieben. Das erhaltene ¹H-NMR ist im Anhang in Abbildung A 3 auf Seite XX gezeigt. Es wurde versucht mittels



Elektropolymerisation ein Polymerfilm aus dem Monomer zu erzeugen. Die Elektropolymerisation wurde sowohl potentiodynamisch, als auch potentiostatisch in 0,1 M NBu₄PF₆ in Acetonitril auf verschiedenen Elektrodenmaterialien getestet (Gold, ITO, Platin). Unter den getesteten Bedingungen konnte hier keine Polymerabscheidung beobachtet werden. Das Monomer ist literaturbekannt, ebenso dessen Elektropolymerisation^[234]. Allerdings ist dort nur die Copolymerisation mit EDOT beschrieben. Weiterführende Studien sollten hier zunächst geeignete Abscheidungsbedingungen finden. Da ionische EDOT-Monomere weder einfach zu synthetisieren sind, noch deren Elektropolymerisation problemfrei gelingt, wurde entschieden, die ionische Modifizierung allein polymeranalog durchzuführen.

EDOT-Tos und EDOT-EG₆-Tos

Die literaturbekannten Synthesen von EDOT-Tos^[235] und EDOT-EG₆-Tos^[232] sind im Experimentalteil beschrieben.

Die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren sind im Anhang in Abbildung A 4 und Abbildung A 5 auf Seite XX und XXI

gezeigt. Die erhaltenen Monomere wurden mittels Elektropolymerisation in die entsprechenden Polymerfilme

überführt. Die Elektropolymerisation wurde sowohl potentiodynamisch, als auch potentiostatisch auf

verschiedenen Elektrodenmaterialien durchgeführt (Gold, ITO, Platin). Es zeigte sich, dass

sich beide Monomere mittels Elektropolymerisation polymerisieren lassen. Die erhaltenen

CVs der potentiodynamischen Polymerisationen sind in Abbildung 4.32 a) und b) gezeigt

(Polymerisation jeweils in 0,1 M NBu₄PF₆/Acetonitril auf ITO). In beiden Fällen ist erkennbar,

dass zusätzlich zum Signal der Monomeroxidation bei ungefähr 1 V vs. Fc/Fc⁺ mit steigender

Zyklenzahl (erster Zyklus in rot) bei einem Potential von ungefähr -0,5 V ein chemisch

reversibles Signal hinzukommt, dessen Intensität von Zyklus zu Zyklus zunimmt und somit

das Heranwachsen eines Polymerfilmes anzeigt. Im Falle von EDOT-EG₆-Tos in Abbildung

4.32 b) ist am geringen Strom der Monomeroxidation in den ersten Zyklen zu erkennen, dass

der Elektronendurchtritt zunächst nur gehemmt stattfindet. Das rasche Ansteigen des Stromes

in den folgenden Zyklen lässt darauf schließen, dass der Elektronentransfer in die

polymermodifizierte Elektrodenoberfläche weniger stark gehemmt ist. Charakterisierung der

Polymerfilme in monomerfreier Lösung mittels Cyclovoltammetrie und mittels

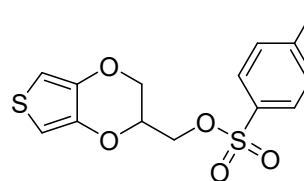
Absorptionsmessungen (CVs in monomerfreiem Elektrolyt und Absorptionsspektren in

Abbildung 4.32 c) und d) gezeigt) ergaben Charakteristika von $E_{onset}^{ox} = -0,95$ V und $\lambda_{max} =$

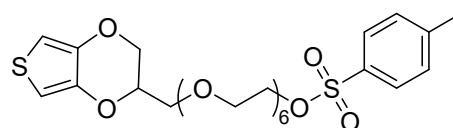
608 nm für PEDOT-Tos, $E_{onset}^{ox} = -0,6$ V und $\lambda_{max} = 632$ nm für PEDOT-EG₆-Tos. Damit

ähneln die Materialien stark elektropolymerisiertem PEDOT welches $E_{onset}^{ox} = -0,8$ V und λ_{max}

= 630 nm besitzt^[60]. Die Werte sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.



EDOT-Tos



EDOT-EG₆-Tos

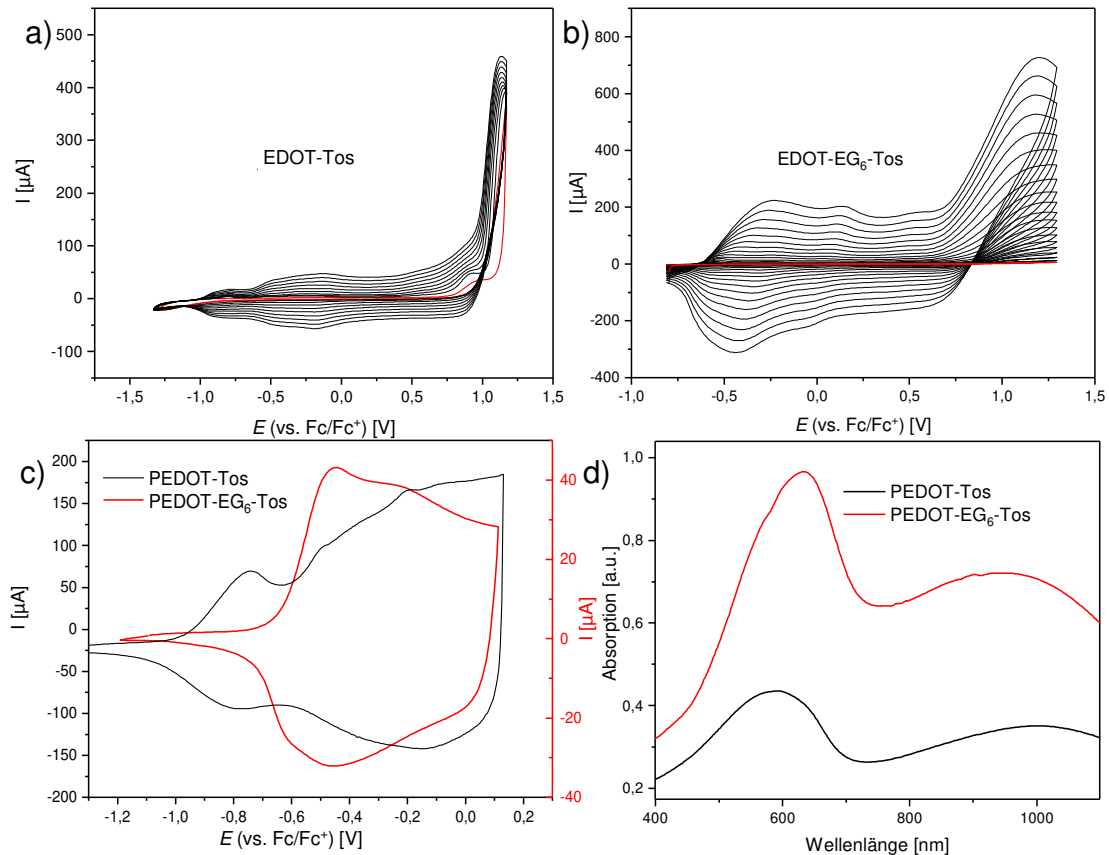


Abbildung 4.32: Potentiodynamische Elektropolymerisationen von a) EDOT-Tos (1 mM) und b) EDOT-EG₆-Tos (5 mM). Jeweils auf ITO-Elektroden polymerisiert. c) Cyclovoltammogramme in monomerfreier Lösung und d) Absorptionsspektren der beiden Polymere PEDOT-Tos (schwarze Kurve) und PEDOT-EG₆-Tos (rote Kurve). Elektrolyt 0,1 M NBu₄PF₆ in Acetonitril, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Pt-Gegenelektrode. Ferrocen wurde als externer Standard vermessen. Unter Argonatmosphäre.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Charakteristika der erhaltenen Polymerfilme. (Elektroabscheidung auf ITO-Elektroden unter potentiostatischen Bedingungen bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN)

Polymerfilm	$E_{\text{onset}}^{\text{ox}}[\text{V}]^a$ (HOMO [eV]) ^b	$\lambda_{\text{max}}(\text{neutral})$ [nm] ^c
PEDOT-Tos	-0,95 (-4,15)	610
PEDOT-EG ₆ -Tos	-0,6 (-4,5)	630
PEDOT ^d	-0,8 (-4,3)	630

a: vs. Fc/Fc⁺; b: HOMO-Niveaus wurden berechnet unter Verwendung von -5.1 eV als Formalpotential des Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) Redoxpaares in der Fermi Skala^[32]; c: der Fehler wird auf ± 10 nm geschätzt; d: Werte entnommen aus Referenz^[60]

– Polymeranaloge Funktionalisierung –

Die polymeranaloge Funktionalisierung mit ionischen Gruppen wurde anhand eines EDOT-EG₆-Tos haltigen Polymerfilmes getestet. Hierzu wurde ein Polymerfilm verwendet, welcher durch statische Elektroabscheidung eines Monomergemisches von EDOT-EG₆-Tos und ist 2,2':3',2''-Terthiophen (3T, EDOT-EG₆-Tos : 3T = 1 : 1) auf Gold-Elektroden synthetisiert worden war. Das Copolymer mit 3T wurde verwendet, da PEDOT-EG₆-Tos Homopolymere nur sehr geringe Intensitäten in der IR-Spektroskopie zeigten und der Erfolg der polymeranalogen Umsetzung mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden sollte. Das Copolymer P(EDOT-EG₆-Tos-co-3T) hingegen zeigt IR-Spektren von hoher Intensität. P(EDOT-EG₆-Tos-co-3T) wurde für 24 bzw. 90 h mit Dimethylimidazol in Ethanol bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Kommt es hierbei zu einer S_N-Reaktion wird die Tosylat-Abgangsgruppe abgestoßen und es bildet sich ein Dimethylimidazolium-Ion an dessen Stelle. Die Reaktionsgleichung der Umsetzung ist in Abbildung 4.33 gezeigt.

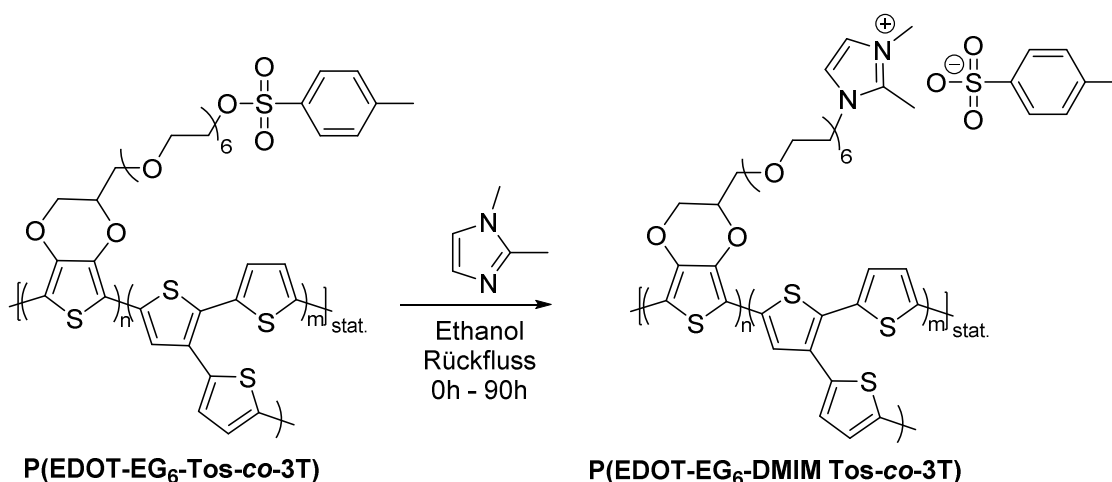


Abbildung 4.33: Polymeranaloge Umsetzung von P(EDOT-EG₆-Tos-co-3T) mit Dimethylimidazol

Abbildung 4.34 a) zeigt IR-Spektren der Filme nach 24 und 90 Stunden Reaktionsdauer, sowie das Spektrum des Filmes vor der Modifizierung. Deutlich zu sehen sind die Schwingungen der sp³-CH-Bindungen des langen Etylenglycolrestes zwischen 2700 und 3000 cm⁻¹ sowie die sp²-CH Schwindungen des Thiophengerüsts bei über 3000 cm⁻¹. Die Banden im Fingerprintbereich sind in Abbildung 4.34 b) vergrößert dargestellt. Es zeigt sich, dass Banden bei 1350 und 1175 cm⁻¹ mit zunehmender Modifizierungsdauer (t_{start} : schwarze Kurve, $t_{24\text{h}}$: rote Kurve, $t_{90\text{h}}$:

grüne Kurve) zurückgehen, während bei 1037 cm^{-1} eine neue Bande entsteht. Um die Zuordnung der Banden zu ermöglichen, wurde eine Referenzsubstanz EG₃-Tos synthetisiert, die aus drei Ethylenglycoleinheiten mit einer Tosylatabgangsgruppe besteht. Wird die Referenz unter identischen Bedingungen umgesetzt, erhält man Triethylenglycol-Dimethylimidazolium Tosylat (EG₃-DMIM Tos). Da es im Falle der polymeranalogen Reaktion möglich ist, dass das Tosylat-Ion durch PF₆-Ionen, die nach der Elektropolymerisation im Polymerfilm verbleiben, ausgetauscht wird, wurde zusätzlich eine Modellverbindung synthetisiert, bei der das Tosylat-Anion durch PF₆-Ionen ausgetauscht wurde (EG₃-DMIM PF₆). Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind in Abbildung 4.34 c) gezeigt. Auch hier verschwinden beim Vergleich von EG₃-Tos (vor Modifikation, schwarze Linie) mit EG₃-DMIM PF₆ (nach Modifikation und Ionenaustausch) Banden bei 1353 und 1175 cm^{-1} . Dies lässt die Schlussforderung zu, dass die Modifikation von EDOT-EG₆-Tos haltigen Polymeren im Film möglich ist.

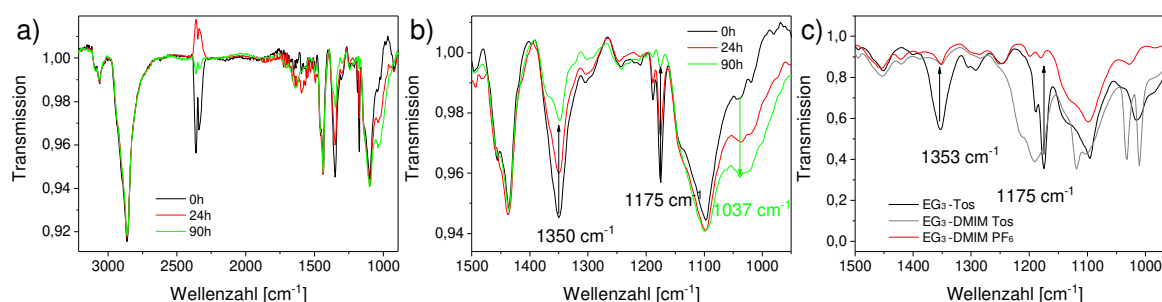


Abbildung 4.34: a) Infrarot-Spektren von P(EDOT-EG₆-Tos-co-3T) vor der Reaktion (schwarze Kurve), nach 24 h Reaktionsdauer (rote Kurve) sowie nach 90 h Reaktionsdauer. b) Ausschnitt des Spektrums in a). Filme auf Gold. Transmission/Reflexion (RAS, 35 °) c) IR-Spektren der Referenzverbindungen EG₃-Tos (schwarze Kurve), EG₃-DMIM Tos (graue Kurve) und EG₃-DMIM PF₆ (rote Kurve). Aufgenommen in Substanz mittels ATR-Technik.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ionische Monomere deutlich problematischer in der Synthese und Aufreinigung und auch in der Elektropolymerisation sind und dass polymeranalog funktionalisierbare Monomere hier vorteilhaft sind. Als Ausnahme mag EDOT-SO₃Na gelten, welches in reiner Form synthetisierbar ist, für welches alleine geeignete Polymerisationsbedingungen noch gefunden werden müssen. Für EDOT-haltige Polymere mit Tosylat-Abgangsgruppe ist eine polymeranalogue Funktionalisierung im Film möglich. Die Anzahl an möglichen Modifizierungen ist allerdings im Falle des EDOT-N₃-Systems größer.

4.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel stand die Entwicklung einer Plattform zur Synthese von funktionalen Polymerschichten im Mittelpunkt. Als Ausgangspunkt hierfür wurde der Monomer-Baustein EDOT-N₃ gewählt, welcher sich über 1,3-dipolare Cycloaddition einfach modifizieren lässt. Für die Modifizierung wurden ein ladungsneutrales (1-Hexin), ein negativ geladenes (SO₃Na-Alkin) und ein positiv geladenes Alkin (DMIM-Alkin) ausgewählt und die Reaktion zunächst am Monomer getestet. In allen drei Fällen konnte eine erfolgreiche Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Des Weiteren wurde verschiedene Polymerfilme synthetisiert und polymeranalog funktionalisiert. Zunächst wurde das Homopolymer PEDOT-N₃ mittels Elektropolymerisation synthetisiert. Elektropolymerisiertes PEDOT-N₃ wurde mit den drei genannten Alkinen polymeranalog umgesetzt und der Erfolg der Reaktion mittels IR-Spektroskopie und Wasserkontaktwinkelmessungen bestätigt. Der Erhalt der optoelektronischen Eigenschaften konnte mittels Spektroelektro-Leitwert-Messungen, gekoppelt mit Cyclovoltammetrie bestätigt werden.

Die Variierung der Funktionalisierungsdichte gelang durch die Copolymerisation von EDOT-N₃ mit EDOT. Ein Nachweis der Variation der funktionellen Gruppen mittels IR-Spektroskopie war hier schwierig, so dass letztlich eine Funktionalisierung mit einem Fluoreszenzfarbstoff und Detektion mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie die gezielte Einstellung der Funktionalisierungsdichte bestätigte.

Zusätzlich wurden zuletzt die elektronischen Eigenschaften des Polymers variiert. Dazu wurde EDOT-N₃ mit 2,2':3',2''-Terthiophen (3T) copolymerisiert, wobei Copolymere entstanden, deren HOMO-Energieniveaus und Bandlücken in einem weiten Bereich einstellbar waren. Die polymeranaloge „Click“-Reaktion gelang mit allen getesteten Alkinen, wobei hierbei leichte Veränderungen der elektrooptischen Eigenschaften, welche bei DMIM-Alkin am größten waren, festgestellt wurden.

Somit steht mit diesem System eine Plattform zur Synthese von Polymerschichten mit variabler Bandlücke und vielseitigen weiteren Funktionalisierungsmöglichkeiten zur Verfügung.

Auch die ersten polymeranalogen Umsetzungen mit dem System EDOT-EG₆-Tos mit Dimethylimidazol zeigten, dass diese Route prinzipiell funktioniert. Da man in diesem System aber auf die nukleophile Substitution angewiesen ist und so nur Nukleophile wie die verwendeten Amine als Reaktionspartner zur Erzeugung ionischer Gruppen in Frage kommen erscheint dieses System weniger vielseitig.

4. Funktionalisierbare Polymerschichten

.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Kobalt(II,III)-oxid (Co_3O_4) ist aufgrund seiner interessanten magnetischen und halbleitenden Eigenschaften ein Material mit vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. in elektrochemischen Kondensator-Anwendungen,^[236] als Elektrodenmaterial in Batterien^[167] oder vor allem in der Katalyse. Hier zeigt Kobaltoxid vom Spinelltyp nennenswerte Effizienzen in der elektrokatalytischen Wasserspaltung^[138,173] und könnte somit ein Ersatz für die teuren und seltenen Platin-, Iridium- und Ruthenium-haltigen Spitzenreiter in diesem Gebiet sein. Beim Design neuer effizienter Katalysatoren spielt neben der Zusammensetzung des Materials auch dessen Morphologie eine wichtige Rolle, wobei neben der Optimierung der Oberfläche^[237] auch die gezielte Synthese spezieller Geometrien^[144,208,212] vorteilhaft sein kann. Eine Meisterin im Erschaffen ungewöhnlicher und filigraner, zugleich aber auch funktionaler Strukturen ist die Natur, wobei sie dafür häufig organische lösliche und unlösliche Template zur Hilfe nimmt. Dieses zu imitieren (genannt bioinspirierte Mineralisation) verlangt für die Kristallisation milde Reaktionsbedingungen, welche die organischen Template nicht zerstören. Die aktuell am weitesten verbreiteten Synthesemethoden von Kobalt(II,III)-oxid oder dessen Präkursoren (siehe Kapitel 2.2.2.1) benötigen erhöhte Temperaturen und/oder erhöhten Druck und sind somit für die bioinspirierte Mineralisation nicht geeignet.^[238] Zwei alternative von Dr. Anna Schenk in unserer Arbeitsgruppe etablierte Syntheserouten wurden hier gewählt, die beide zu basischem Kobaltcarbonat $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ führen, welches unter Freigabe ungiftiger Gase durch Kalzinierung in Kobaltoxid vom Spinelltyp überführt werden kann. Eine Rotierende Scheibenelektrode (engl. Rotating Disc Electrode, kurz RDE) der Firma Metrohm wurde zur Charakterisierung neuartiger Kobalt-haltiger Oxide neu angeschafft. Geeignete Messparameter zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) mussten zunächst gefunden werden.

5.1. Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

Beschichtung der Elektrode

Vorrangig stand hier die geeignete Immobilisierung der Probe auf der Elektrodenoberfläche. Eine umfangreiche Literaturrecherche zeigte, dass hier bislang keine allgemein gültige Vorschrift Anwendung findet, sondern sich vielmehr unterschiedlichste Verfahren, abgestimmt auf die jeweilige Probenform etabliert haben. Bei großen Probenmengen wird die Probe mit Binder und einem leitfähigen Trägermaterial fein vermahlen und zu Tabletten gepresst. Da in der vorliegenden Arbeit allerdings kleinste Probenmengen (bis zu < 1 mg) analysiert werden sollen, eignet sich dieses Verfahren nicht. Für solche kleinen Probenmengen bietet es sich an, aus Probe, Binder und leitfähigem Trägermaterial mithilfe eines Lösungsmittels eine Suspension herzustellen, mit welcher die Elektrode beschichtet werden kann (Suspensionsimprägnierung). Ziel der Auftragung sollte zum einen sein, eine stabile Anhaftung auch während der elektrochemischen Messungen zu gewährleisten. Andererseits ist es von Vorteil durch eine möglichst niedrige Beladung eine hohe Effektivität der präparierten Elektrode bezogen auf das mg Probe aufzuzeigen.

Zur Auswahl von Binder, Lösungsmittel und leitfähigem Trägermaterial wurden Vortests durchgeführt. Es zeigte sich, dass ohne Binder keine Haftung der Probe auf der Elektrode erreicht werden konnte. Eine verdünnte Lösung von Polystyrol in Dichlormethan ($c = 1$ mg/ml, \bar{M}_w 131000 g/mol, PDI 1,72) als Binder führte zwar zu einer guten Immobilisierung auf der Elektrode (0,4 mg Co_3O_4 wurden in 40 μl der Polystyrolösung aufgeschlämmt, auf die Elektrode aufgetropft und getrocknet), aufgenommene CVs solcher Elektroden zeigten allerdings stark verbreiterte und auseinandergeschobene Oxidations- und Reduktionssignale, was für einen gehemmten Ladungs- und Elektrolyttransport durch die Polystyrolschicht hindurch spricht. Des Weiteren wurde PEDOT:PSS als Binder getestet. Da PEDOT:PSS intrinsisch leitfähig ist, lag die Vermutung nahe, dass dieses Material ein außergewöhnlich guter Binder sein könnte. Die Immobilisierung mit PEDOT:PSS gelang zwar zunächst, während dem elektrochemischen Experiment allerdings wurde die Schicht instabil und löste

5.1 Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

sich von der Elektrodenoberfläche ab, somit musste PEDOT:PSS leider als ungeeignet verworfen werden. Die besten Ergebnisse als Binder lieferte das auch in der Literatur häufig verwendete Nafion, ein fluoriertes Polyethylen mit aufgepfropften sulfonierten und fluorierten Polypropylenoxid-Seitenketten, dessen Strukturformel in Abbildung 5.1 a) gezeigt ist. Sowohl eine stabile Anhaftung, als auch scharfe Oxidationsbanden und somit gut gewährleisteter Ladungs- und Elektrolyttransport konnte hier beobachtet werden. Somit wurde Nafion als Binder ausgewählt. Als Lösungsmittel kommen daher Mischungen von Wasser und Alkohol in Frage, da solche Gemische ein Lösungsmittel für Nafion darstellen. Als leitfähiges Trägermaterial wurden sowohl Glaskohle- als auch Aktivkohlepulver getestet und mit beiden Materialien gleiche Ergebnisse erhalten. Da Glaskohle (GC) die geringere Oberfläche hat und später möglicherweise die elektrochemisch aktive Fläche der Probe bestimmt werden sollte, wurde Glaskohlepulver als leitfähiges Trägermaterial ausgewählt.

Aus den gewählten Materialien wurde zunächst eine Imprägniersuspension hergestellt. Als günstig erwies sich eine Präparation ausgehend von einer Suspension bestehend aus 90 Teilen Nafion-Lösung (Nafion® 1100 EW, 5 gew%ig in einem Gemisch aus höherwertigen aliphatischen Alkoholen und Wasser) und 10 Teilen Glaskohlepulver (Sphärisches Pulver, 2-20 μm Partikelgröße). Zu zwei mg Probenpulver (hier zu Testzwecken meist ein kommerzielles Kobalt(II,III)oxid-Pulver (Nanopulver, < 50 nm Partikelgröße) wurden 10 μl der oben erwähnten Suspension pipettiert und die Suspension für 60 s im Ultraschallbad homogenisiert. Diese Suspension wurde auf eine RDE mit Glaskohle-Scheibenelektrode (GC-RDE, 3 mm Durchmesser und damit einer Fläche von 0,07065 cm^2) getropft und im Argonstrahl getrocknet. Die Elektrodenpräparation ist in Abbildung 5.1 b) schematisch gezeigt. Bei einem Beschichtungsvolumen von 1 μl resultiert hieraus eine Beladung der Elektrode von 2,8 mg/cm^2 Co_3O_4 , 2,2 mg/cm^2 GC und 0,6 mg/cm^2 Nafion.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

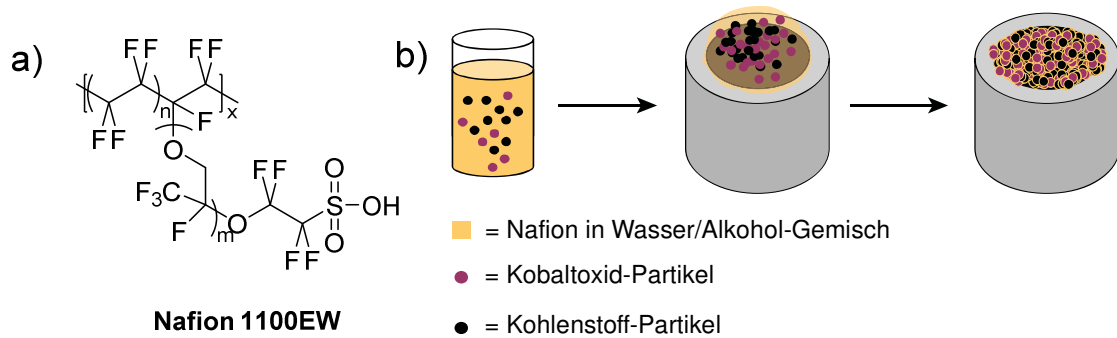


Abbildung 5.1: a) Strukturformel von Nafion 1100 EW. b) Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation mittels Suspensionsimprägnierung

Elektrochemische Charakterisierung

Montiert man diese Elektrode als Arbeitselektrode in einer mit Elektrolyt (0,1 M NaOH in hochreinem Wasser (18,2 M Ω)) gefüllten Messzelle, gemeinsam mit einem Glaskohlestab als Gegenelektrode und einer Doppelkammer-Bezugselektrode (Ag/AgCl (3 M KCl)) und erhöht das Potential der Arbeitselektrode kontinuierlich wird sich bei Erreichen eines Schwellenwertes der Elektrolyt zersetzen und Sauerstoff an der Elektrode entstehen. Das gemessene Potential kann über folgende Gleichung in das Potential gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE) umgerechnet werden:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \cdot \text{pH} + E^0_{\text{Ag/AgCl (3M KCl)}}$$

Das gegenüber dem unkompenzierten Zellwiderstand korrigierte Potential ($= E_{\text{RHE}} - iR_u$), das zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA/cm² nötig war, wurde aus dem CV abgelesen, und die Differenz zum Standardpotential der Wasserspaltung (1,229 V vs. RHE^[133]) gebildet. Dieser Wert entspricht dem Überpotential $\eta_{j=10\text{mA/cm}^2}$. Um einen ausreichenden Massentransport hin zur Elektrode und vor allem einen Abtransport der Reaktionsprodukte zu gewährleisten, muss die Elektrode rotiert werden. Es wurden verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 100 und 6000 rpm getestet. Wie aus Abbildung 5.2 zu entnehmen ist, erhält man für alle Rotationsgeschwindigkeiten sehr ähnlich Kurven. Allerdings liegt für 100 rpm (schwarze Kurve) der Kurvenverlauf leicht unterhalb dem der anderen Kurven. Daraus resultiert, dass bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 100 rpm das abgelesene Überpotential bei 560 mV liegt, während es bei Drehgeschwindigkeiten von 2000,

5.1 Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

4000 und 6000 rpm jeweils bei 550 mV und somit um 10 mV tiefer liegt. Des Weiteren ist auf dem Rückweg des Zyklus in der schwarzen Kurve (100 rpm) bei 0,5 V ein Reduktionssignal sichtbar, das auf die Reduktion von an der Elektrode anhaftendem Sauerstoff hinweist. Dieses Signal verschwindet für alle verwendeten höheren Drehgeschwindigkeiten, da hier Sauerstoff wirksam von der Elektrode entfernt wird. Somit sind alle Drehgeschwindigkeiten ab ca. 2000 rpm sinnvoll, da diese für einen ausreichenden Sauerstoffabtransport sorgen. Um die mechanische Belastung der Elektrode möglichst gering zu halten wurde eine Standardrotationsgeschwindigkeit von 2000 rpm für alle folgenden Experimente ausgewählt.

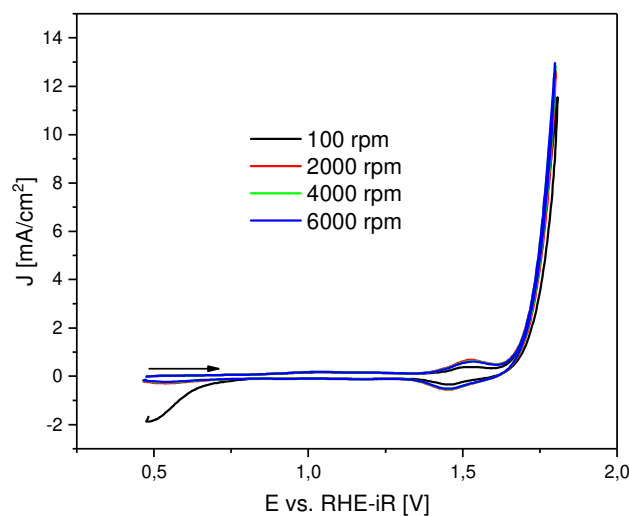


Abbildung 5.2: RDE Test einer Kobalt(II,III)oxid (kommerziell) beschichteten Elektrode bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten. Beladung der Elektrode $2,8 \text{ mg/cm}^2 \text{Co}_3\text{O}_4$, $2,2 \text{ mg/cm}^2 \text{GC}$ und $0,6 \text{ mg/cm}^2 \text{Nafion}$, Elektrolyt $0,1 \text{ M NaOH}$, Bezugselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 50 mV/s , das Potential wurde gegenüber dem unkompenzierten Zellwiderstand R_u korrigiert, Argon Atmosphäre.

Um eine gute Effizienz des verwendeten Katalysators pro Masse verwendeten Materials (anstatt pro Fläche Elektrode) zu erreichen wurde versucht, die Kobaltoxidmenge zu verringern. Mit der oben beschriebenen Auftragungsmethode konnten durch Halbierung der verwendeten Kobaltoxidmenge Elektroden mit einer Beladung von $1,4 \text{ mg/cm}^2$ hergestellt werden, ohne dass das Überpotential dadurch erhöht worden wäre (siehe Abbildung 5.3 a)). Die Verringerung der Probenmenge äußert sich allerdings in einem Rückgang des Kobaltoxidsignales bei $1,5 \text{ V vs. RHE}$, wie es in der eingesetzten Vergrößerung dieses Bereiches deutlich wird). Eine weitere Erniedrigung der Beladung ging bei dieser Auftragungsmethode allerdings mit einer Erhöhung des Überpotentials einher und war daher nicht praktikabel.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Eine alternative Auftragungsmethode wurde in Anlehnung an Literatur^[206] entwickelt, bei der beispielsweise 1 mg Probe und 0,2 mg Glaskohlepulver mit 90 μl einer Mischung aus Ethanol, Wasser und Nafion (5 gew%ig) (v:v:v = 10:10:1) versetzt und für 60 s im Ultraschallbad homogenisiert werden. Auftragung von 10 μl dieser Suspension (5x2 μl nacheinander aufgetropft und getrocknet) ergeben eine Beladung der Elektrode von 1,6 mg/cm^2 Co_3O_4 , 0,3 mg/cm^2 GC und 0,3 mg/cm^2 Nafion. Auftragung von 1,6 μl dieser Suspension ergeben eine Beladung der Elektrode von 0,25 mg/cm^2 Co_3O_4 , 0,05 mg/cm^2 GC und 0,05 mg/cm^2 Nafion. Wie in Abbildung 5.3 b) zu sehen ist verringert sich der gemessene Strom, der von der Oxidation des Kobalt(II,III)-oxides herrührt, zwar deutlich, das gemessene Überpotential allerdings bleibt unverändert. In Abbildung 5.3 c) soll durch das Ausdrücken der Stromdichte in mA/mg verdeutlicht werden, wie sehr das dünnere Auftragen des Katalysators die Effektivität pro mg erhöht. Die letztgenannte Beschichtungsmethode wurde aus diesem Grund als Standardmethode gewählt. Um das Erscheinungsbild der erhaltenen OER-Kurve weiter zu vereinfachen bietet es sich an, mit sehr kleiner Vorschubgeschwindigkeit zu messen. Hierbei wird der Strom, der von der Redoxreaktion des Kobalt-Katalysators herrührt, gegenüber dem Strom, der von der Wasserspaltung herrührt, zurückgedrängt. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s wird das Redoxsignal $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ sehr klein und lenkt nicht vom Kurvenverlauf der OER ab, wie in Abbildung 5.3 d) zu sehen ist. 10 mV/s wurde als Standardvorschubgeschwindigkeit für die Bestimmung der Aktivität gegenüber der OER gewählt.

5.1 Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

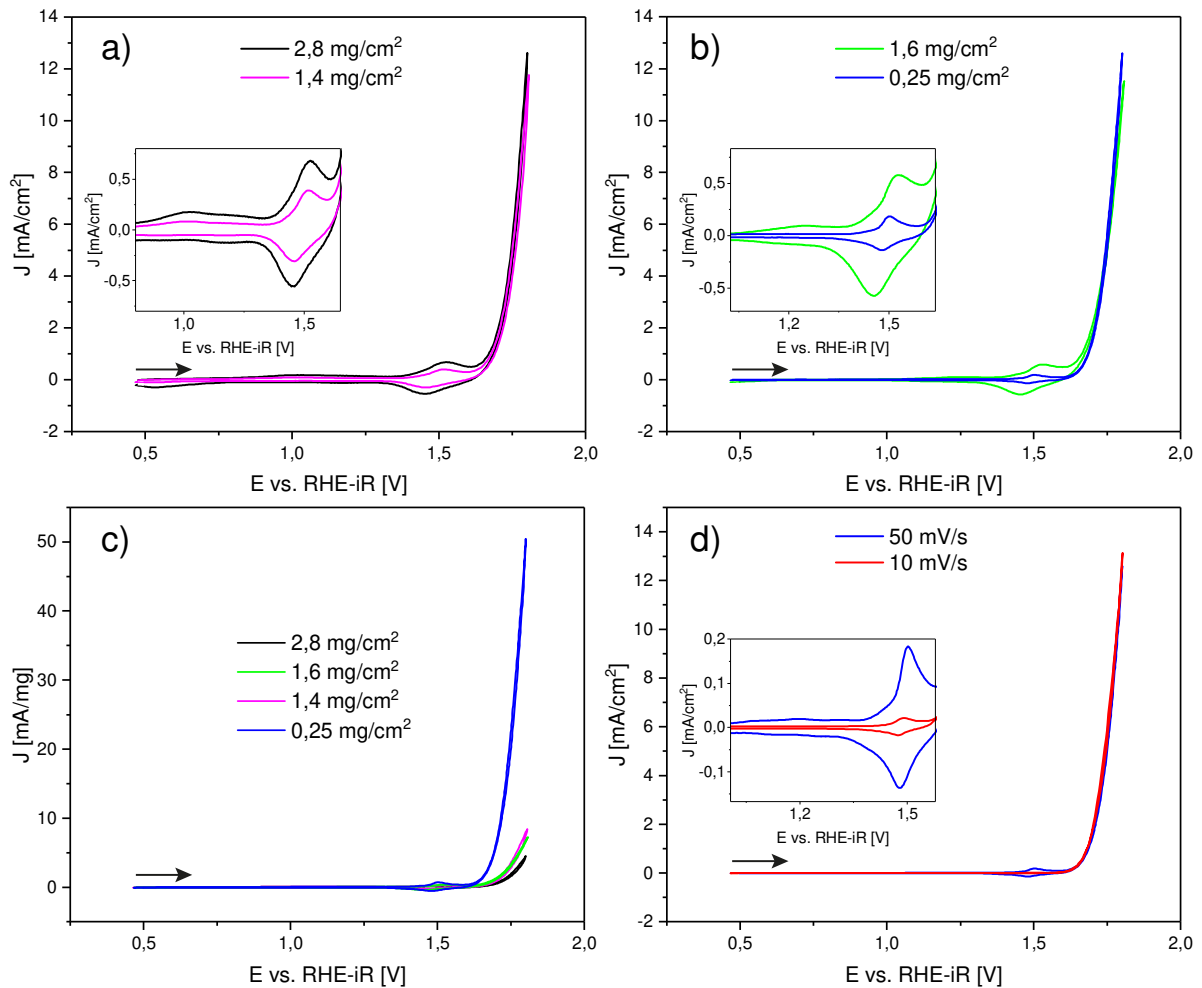


Abbildung 5.3: RDE Tests der mit Kobalt(II,III)oxid (kommerziell) beschichteten Elektroden a) bei Beladung der Elektrode mit 2,8 mg/cm² (schwarze Kurve) bzw. 1,4 mg/cm² (pinke Kurve) Co₃O₄ zusammen mit 2,2 mg/cm² GC und 0,6 mg/cm² Nafion. b) bei Beladung der Elektrode mit 1,6 mg/cm² Co₃O₄, 0,3 mg/cm² GC und 0,3 mg/cm² Nafion (grüne Kurve) bzw. 0,25 mg/cm² Co₃O₄, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion (blaue Kurve). c) Alternative Auftragung der Kurven in mA/mg statt mA/cm². d) Vergleich der OER-Kurven bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Bezugselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 2000 rpm, das Potential wurde gegenüber dem unkompenzierten Zellwiderstand R_u korrigiert, Argon Atmosphäre.

Die hergestellten Elektroden wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, die Aufnahmen sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Es zeigte sich, dass die beiden unterschiedlichen Aufbaumethoden jeweils zu einer deckenden Schicht bestehend aus einem homogenen Gemisch aus Kobaltoxid- (mit einer Pfeilspitze markiert) und Glaskohlepartikeln (mit einem

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Stern markiert) führen. Lediglich an den äußersten Rändern der Elektrode war auch Nafion als dickere, die Partikel bedeckende Schicht erkennbar (siehe Abbildung 5.4 c).

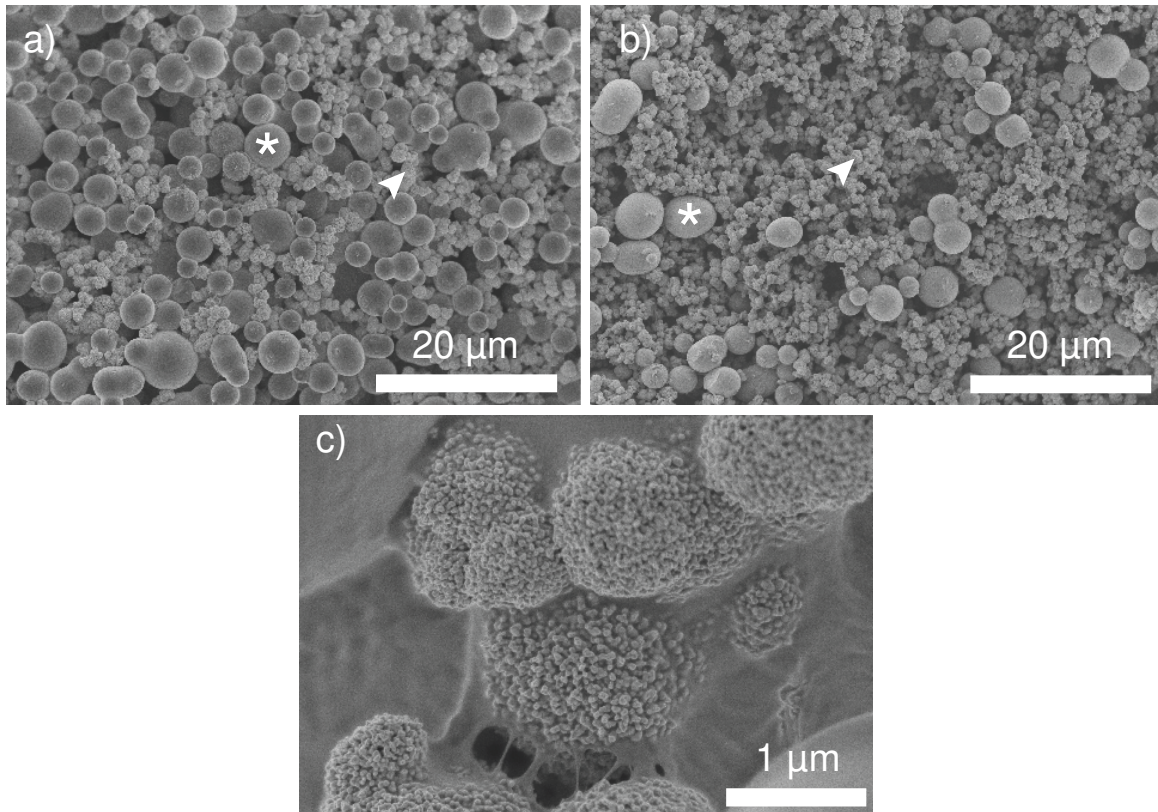


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen, zweier Elektroden (in diesem Fall mit Kobalt(II,III)-oxid aus der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode präpariert) die mit zwei verschiedenen Beladungen hergestellt wurden, a) 1,4 mg/cm² und b) 0,25 mg/cm² Co₃O₄. Beide Elektroden zeigen eine homogene Verteilung von Glaskohlepartikeln (mit einem Stern markiert) und Co₃O₄-Partikeln (mit einer Pfeilspitze markiert). c) REM-Aufnahme vom äußersten Rand der Elektrode aus a). Hier ist ein die Partikel bedeckender Film (Nafion) sichtbar.

Zur Bestimmung des Überpotentials wurden zunächst mindestens acht, später, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Methode sehr reproduzierbare Messwerte liefert mindestens drei Elektroden aus dem zu untersuchenden Material präpariert. Nach erfolgter Messung (2000 rpm, 10 mV/s) wird das zum Erreichen von 10 mA/cm² nötige Potential gegen RHE abgelesen (gestrichelte Linie in Abbildung 5.5), wobei der nicht kompensierte Zellwiderstand berücksichtigt wird. Die Differenz des korrigierten Potentials zum Standardpotential der Reaktion $4 \text{ OH}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{ O}_2 + 4 \text{ e}^-$ (= 1.229 V vs. RHE) ist das Überpotential $\eta_{j=10\text{mA/cm}^2}$. Abbildung 5.5 zeigt sechs unabhängige Messungen des Überpotentials von kommerziellem

5.1 Etablierung der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)

Kobalt(II,III)-oxid von unterschiedlich präparierten Elektroden. Es wurden Überpotentiale von 539 mV bis 555 mV erhalten, was einem Mittelwert von $548 \text{ mV} \pm 6 \text{ mV}$ entspricht.

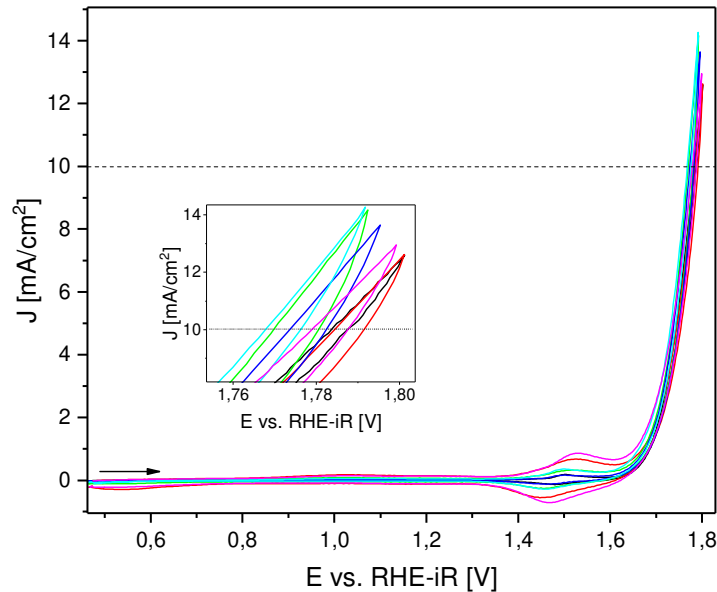


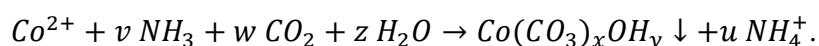
Abbildung 5.5: RDE Tests von mit Kobalt(II,III)oxid (kommerziell) beschichteten Elektroden zur Bestimmung des Überpotentials $\eta_{j=10\text{mA}/\text{cm}^2}$. Die verschiedenen hohen Beladungen mit Co_3O_4 der Elektroden führen zu einem verschieden hohen Signal des Übergangs $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ bei 1,5 V vs. RHE während das Überpotential unabhängig davon ist. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Bezugs elektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 2000 rpm, 10 mV/s, das Potential wurde gegenüber dem unkompenzierten Zellwiderstand R_u korrigiert, Argon Atmosphäre.

Es wurde auch getestet, ob die Herstellung einer O_2 -angereicherten Atmosphäre einen Einfluss auf die elektrokatalytische Charakteristik hat. Dazu wurde entweder Umgebungsluft mittels einer Spritze durch den Elektrolyten geleitet (ca. 600 ml) oder der Elektrolyt wurde für 30 Minuten mit Druckluft durchströmt. Es zeigte sich, dass die Herstellung einer O_2 -Atmosphäre im Vergleich zu einer Argon-Atmosphäre keinen Einfluss auf die gemessenen Überpotential Werte hat. Beide Methoden sind nicht ideal, da sowohl Umgebungsluft wie auch die Druckluft verunreinigt sein könnten. Sollte in Zukunft die Herstellung einer O_2 -Atmosphäre nötig sein, sollte diese daher mittels Einleiten von reinem Sauerstoff in den Elektrolyten erzeugt werden.

5.2. Methoden zur Herstellung von Kobalt(II,III)-oxid

5.2.1. Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode

Es wurde eine wässrige Kobalt(II)chlorid-Hexahydrat Lösung (100mM, 10 ml) einer Kohlenstoffdioxid- und Ammoniakatmosphäre ausgesetzt. Die gesättigte Atmosphäre entsteht bei der Zersetzung von Ammoniumcarbonat bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, z.B. einem Exsikkator. Das langsam in die Lösung eindiffundierende CO₂ führt zum Ausfallen von basischem Kobaltcarbonat $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ nach der Reaktionsgleichung



Typischerweise nach zwei Tagen Reaktionszeit wird das Präzipitat abzentrifugiert, gewaschen und getrocknet. Der schematische Reaktionsaufbau ist in Abbildung 5.6 a) gezeigt. Abbildung 5.6 b) zeigt ein FT-IR Spektrum (aufgenommen im ATR Modus) des erhaltenen Feststoffs. Es zeigt die für das Carbonat-Ion charakteristischen Banden bei 1384 und 830 cm⁻¹ (Streck- und Deformationsschwingung) sowie eine für die Streckschwingung von Hydroxid-Ionen charakteristische Bande bei 3490 cm⁻¹, und entspricht damit dem für Kobaltcarbonat typischem IR-Spektrum mit leicht basischem Charakter.^[223]

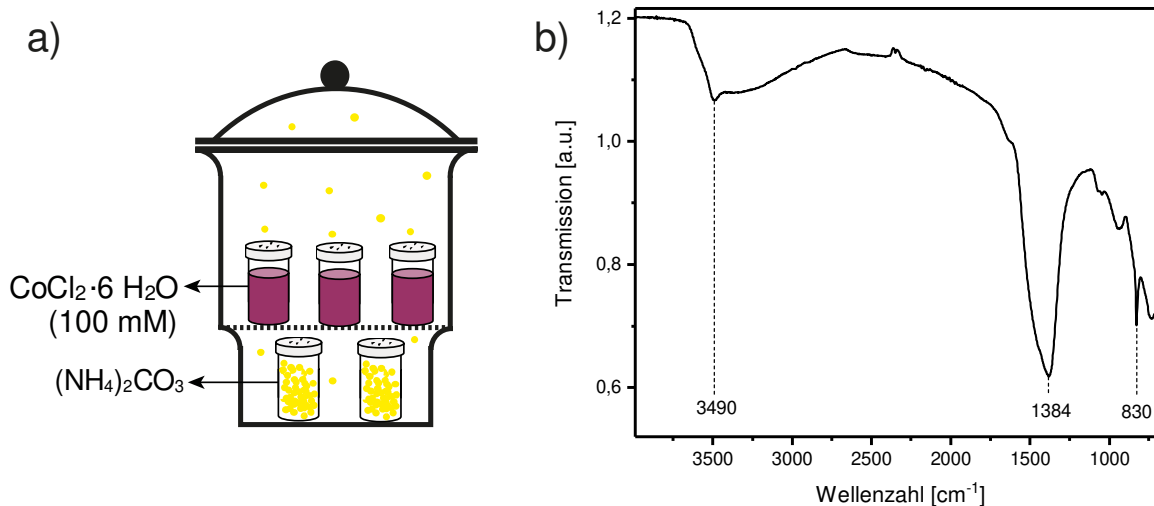
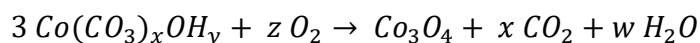


Abbildung 5.6: a) Schematische Darstellung der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode. b) FT-IR Spektrum (ATR) des erhaltenen Präkursors. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM CoCl₂, 2 Tage).

Das so erhaltene $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ zeigt keine Reflexe in der Pulver-Röntgendiffraktometrie und ist somit vermutlich von geringer Kristallinität (siehe Abbildung 5.7 a), schwarze Kurve). $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ lässt sich durch Erhitzen auf 400 °C für zwei Stunden unter Luft gemäß der Reaktionsgleichung



in Co_3O_4 überführen^[239]. Nach diesem Kalzinieren bestehen die erhaltenen Feststoffe aus Agglomeraten von 20-50 nm großen Partikeln, wie vorangegangene Transmissionselektronenmikroskopie Untersuchungen von Dr. Anna Schenk gezeigt haben. Außerdem konnte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie² die nach dem Kalzinieren erhaltene Spezies als Kobalt(II,III)oxid (Co_3O_4) vom Spinelltyp identifiziert werden (siehe Abbildung 5.7 a), rote Kurve, zur besseren Sichtbarkeit auf der Intensitätsskala verschoben, Indizierung der Reflexe gemäß Literatur^[240]). Rasterelektronenmikroskopie (REM) des erhaltenen Feststoffs zeigt, dass Partikel mit zwei unterschiedlichen Morphologien erhalten werden. Schichten, die einige Mikrometer Dicke erreichen können, die wahrscheinlich von der Wasser-Luft Grenzfläche stammen als Nebenprodukt und als Hauptprodukt 200 nm – 2 µm große kugelförmige Partikel bestehend aus Agglomeraten von 20-50 nm großen Partikeln. Abbildung 5.7 b) und c) zeigen REM-Aufnahmen der zwei vorkommenden Morphologien, Kugeln und Schichten, nach der Umwandlung zu Co_3O_4 , aus denen die poröse Struktur beider Materialien ersichtlich ist.

² Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde sowohl von Cora Bubeck am Institut für Materialwissenschaft - Chemische Materialsynthese der Universität Stuttgart gemessen, als auch von Dr. Björn Blaschkowski am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart. Am Institut für Materialwissenschaft steht lediglich eine Kupferquelle zur Verfügung. In dieser Messanordnung rufen Kobaltproben ausgeprägte Röntgenfluoreszenz hervor. Außerdem ist der dortige Probenträger nicht für kleine Probenmengen optimiert und ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis ist die Folge. Am Institut für Anorganische Chemie auf der anderen Seite steht eine Molybdänquelle zur Verfügung, welche Kobaltproben ohne das Auftreten von Röntgenfluoreszenz vermessen lässt, ebenfalls der Probenträger ist besser für kleine Probenmengen geeignet. Die dort aufgenommenen Diffraktogramme sind daher von besserer Qualität.

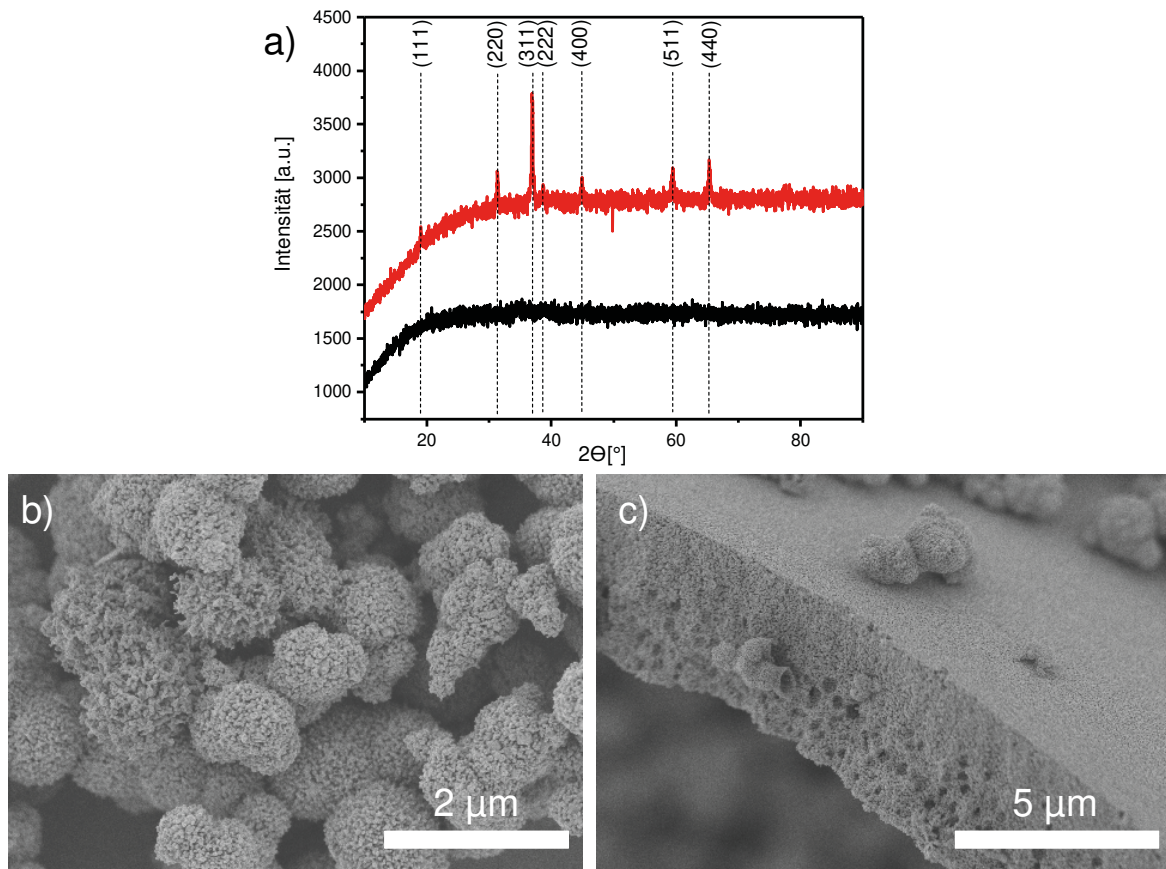
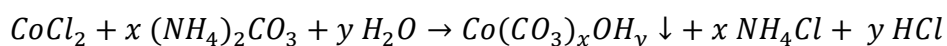


Abbildung 5.7: a) Pulver-Röntgendiffraktogramme von $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ (schwarz) und Co_3O_4 (rot). Der starke Hintergrund rührt von der Röntgenfluoreszenz des Kobalts bei Messung mit einer Kupferquelle. b, c): REM-Aufnahmen nach Kalzinieren zu Co_3O_4 , die die zwei verschiedenen vorkommenden Morphologien zeigen. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM CoCl_2 , 2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400° , 2h.

5.2.2. Salzmetathese und Präzipitalterung in Lösung

Es wurde eine wässrige Kobalt(II)chlorid-Hexahydrat-Lösung (200 mM, 5 ml) mit der gleichen Menge einer wässrigen Ammoniumcarbonat-Lösung (200 mM) gemischt, das Reaktionsgefäß fest verschlossen und für mindestens 14 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es bildet sich ein Niederschlag nachfolgender Reaktionsgleichung:



Dieses Experiment, das ursprünglich als Referenzsystem zur Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode von Dr. Anna Schenk durchgeführt wurde, lieferte

Partikel mit für Kobaltcarbonat äußerst ungewöhnlichen Morphologien. Der sich direkt nach dem Mischen bildende hell-violette voluminöse Niederschlag sedimentiert nicht. Bei langem Stehen (7 Tage) bilden sich an der Gefäßwand aus Nukleationskeimen kleine dunkelviolette Kugeln, die mit dem bloßen Auge sichtbar sind (Abbildung 5.8 a)). Nach ca. 14 – 25 Tagen ist der komplette Niederschlag in diese Strukturen umkristallisiert. Abbildung 5.8 b) zeigt eine Mikroskop-Aufnahme des erhaltenen Feststoffs, die bereits erahnen lässt, dass es sich bei den Strukturen um aus Plättchen zusammengesetzte sphärolith-artige Gebilde handelt. Abbildung 5.8 c) zeigt ein FT-IR Spektrum (aufgenommen im ATR Modus) der Kristalle. Es weist die oben beschriebenen Banden bei 3461, 1394 und 849 cm^{-1} auf und entspricht damit dem für basisches Kobaltcarbonat typischen IR-Spektrum.^[223] Jetzt ausgeprägtere Hydroxybanden bei 3355 (Streckschwingung O-H in Wasser oder gebundenem O-H), 1590 (Beugeschwingung von Wasser) und 958 cm^{-1} (M-OH Beugeschwingung) weisen auf einen stärker ausgeprägten basischen Charakter des Materials, verglichen mit der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode, hin.^[241] Zur Verdeutlichung des Unterschiedes der IR-Spektren sind in Abbildung 5.9 a) die IR-Spektren zweier käuflicher Kobaltcarbonate gezeigt. In schwarz das Spektrum eines reinen Kobaltcarbonats vom Calcit-Typ mit Banden bei 1384, 863 und 744 cm^{-1} , die der asymmetrischen Streckschwingung, sowie der Deformationsschwingung innerhalb und außerhalb der Molekülebene des Carbonat-Ions zugeordnet werden können.^[223] In Rot ist das Spektrum eines basischen Kobaltcarbonats $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ von Sigma Aldrich gezeigt. Die Carbonat-Schwingungsbanden sind hier bei 1338, 863 und 739 cm^{-1} zu finden. Bei 3498 und 3379 cm^{-1} erscheinen hier zusätzlich die Streckschwingungen von H_2O und OH, bei 1527 cm^{-1} die Beugeschwingung von Wasser und bei 960 cm^{-1} die M-OH Beugeschwingung.^[241] Entsprechende Unterschiede können durch Übereinanderlegen der IR-Spektren der durch die beiden verschiedenen Synthesemethoden hergestellten Kobaltcarbonate in Abbildung 5.9 b) festgestellt werden, wobei klar wird, dass das durch Salzmetathese und Präzipitalterung hergestellte Produkt mehr basischen Charakter besitzt als das durch Ammoniumcarbonatdiffusion hergestellte.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

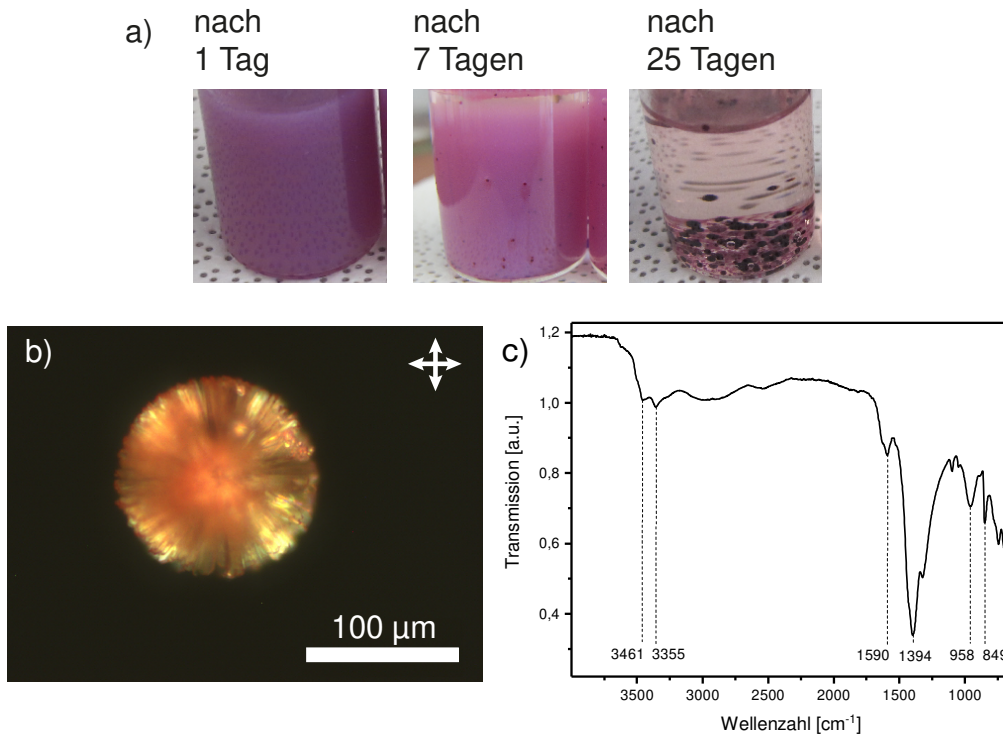


Abbildung 5.8: a) Fotos der Reaktionslösung nach 1, 7 und 25 Tagen Alterung. b) Mikroskop-Aufnahme des erhaltenen Präkursors, aufgenommen mit gekreuzten Polarisationsfiltern. c) FT-IR Spektrum (ATR) des erhaltenen basischen Carbonats. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM MetCl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage).

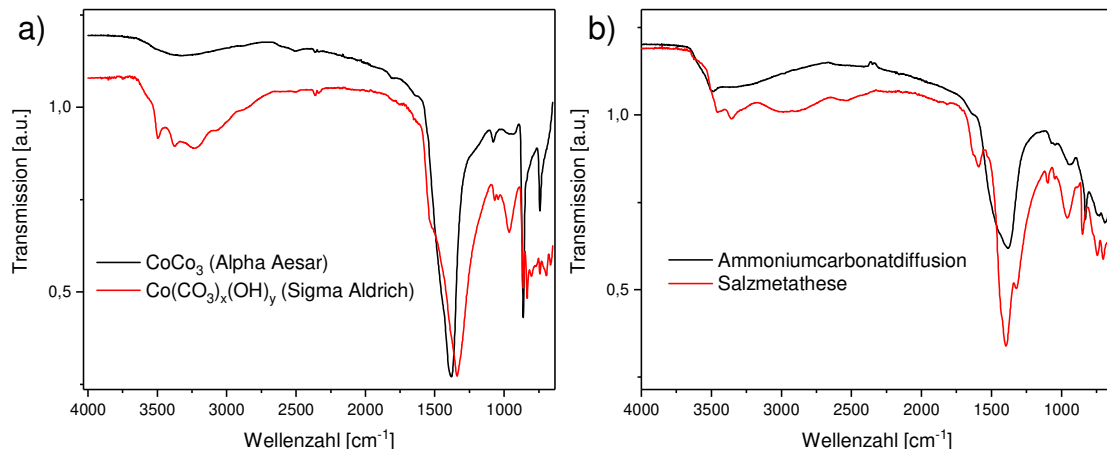


Abbildung 5.9: a) FT-IR Spektren (ATR-Technik) zweier kommerzieller Kobaltcarbonate. Reines CoCO₃ vom Calcit-Typ (von Alpha Aesar, schwarze Kurve) und basisches Co(CO₃)_x(OH)_y (von Sigma Aldrich, rote Kurve). b) Vergleich der IR-Spektren der Produkte der beiden verschiedenen Synthesemethoden Ammoniumcarbonatdiffusion (schwarze Kurve) und Salzmetathese (rote Kurve). Synthese der Partikel erfolgte über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM CoCl₂, 2 Tage) bzw. über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM MetCl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage).

Das erhaltene Material wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht. Abbildung 5.10 a) (schwarze Kurve) zeigt das erhaltene Diffraktogramm. Die erhaltenen sehr schwachen Reflexe konnten keiner literaturbekannten Modifikation von basischem Kobaltcarbonat zugeordnet werden. Ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis zeugte ohnehin von einer vermutlich nur wenig kristallinen Struktur. Auch dieses Material lässt sich durch Kalzinieren in Gegenwart von Sauerstoff bei 400 ° in Spinell-Typ Kobalt(II,III)oxid überführen, was durch Pulver-Röntgendiffraktometrie überprüft wurde. Abbildung 5.10 a) (rote Kurve, zur besseren Sichtbarkeit wurde die Kurve auf der Intensitäts-Achse verschoben) zeigt das erhaltene Diffraktogramm in dem die intensivsten Reflexe gemäß Literatur^[240] indiziert wurden. Alle Reflexe können der kubischen Spinell-Struktur zugeordnet werden. Die Gitterkonstante a kann aus der Rietveld-Verfeinerung des Pulver-Diffraktogramms zu 8,0764(7) Å bestimmt werden, welche in guter Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Werten für Co_3O_4 ist (z.B. $a = 8,065$ Å, JCPDS 74-1675^[242]). Die Partikel erreichen Abmessungen bis knapp in den Millimeterbereich, wobei sich die Größe der Strukturen von Versuch zu Versuch deutlich unterscheiden konnte (min. 100 µm, max. 1000 µm), während die Morphologie immer die gleiche war. Die sphärolith-artigen Partikel sind zusammengesetzt aus länglichen Plättchen mit deutlich geometrischer Form mit Abmessungen von 20 µm als Breite, je nach Sphärolith-Durchmesser 50 – 500 µm Länge und ca. 1 µm als Dicke, wie es der REM-Aufnahme in Abbildung 5.10 b) zu entnehmen ist. Die einzelnen Plättchen wiederum sind aus Schichten zusammengesetzt (siehe Abbildung 5.10 c).

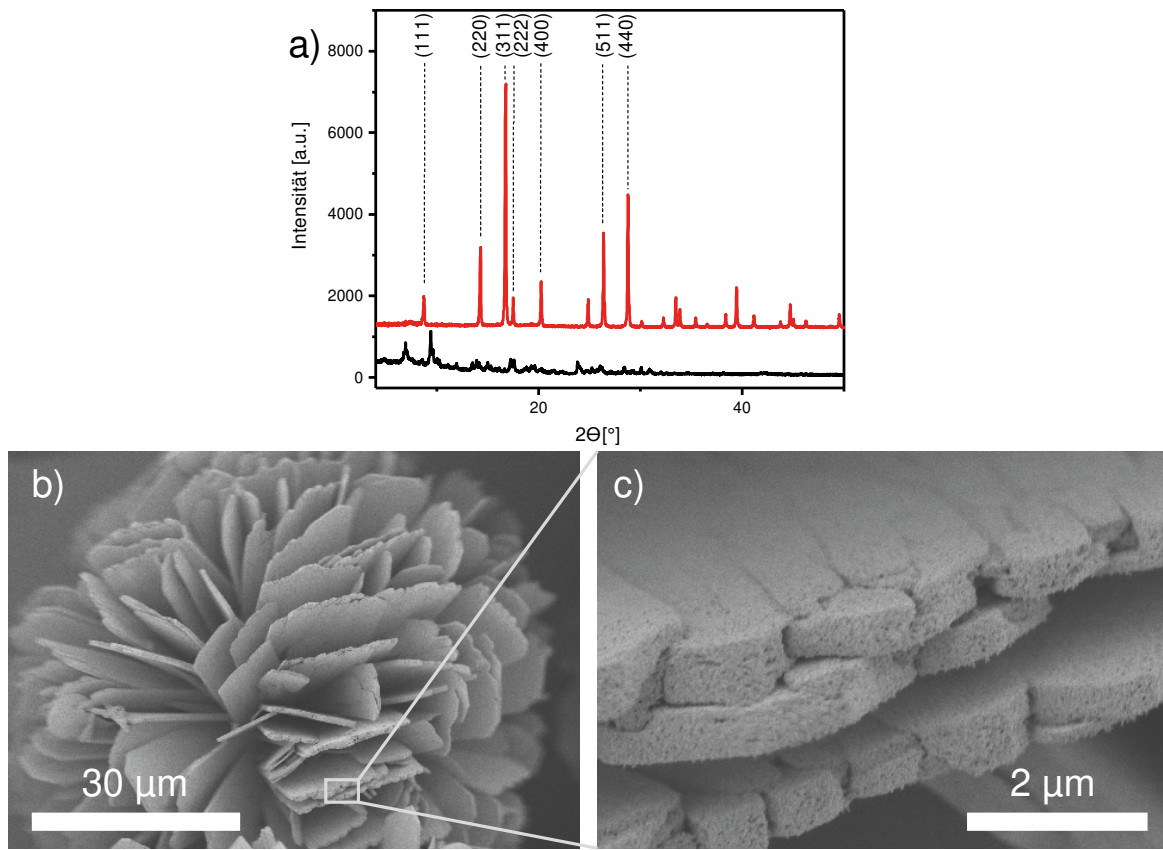


Abbildung 5.10: a) Pulver-Röntgendiffraktogramm der sphärolith-artigen Struktur vor (schwarze Kurve) und nach (rote Kurve) Umwandlung zu Co_3O_4 , Molybdänquelle. b), c) REM-Aufnahmen nach Kalzinieren zu Co_3O_4 . Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung (100 mM CoCl_2 , 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 25 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400° , 2h.

5.2.3. Elektrochemische Charakterisierung

Die beiden Materialien wurden elektrochemisch charakterisiert. Dazu wurden die Pulver wie in Kapitel 5.1 beschrieben mit einer Beladung von $0,25 \text{ mg/cm}^2$ Oxid, $0,05 \text{ mg/cm}^2$ GC und $0,05 \text{ mg/cm}^2$ Nafion auf GC-Elektroden aufgetragen und in wässriger $0,1 \text{ M NaOH}$ gegen eine Ag/AgCl (3M KCl) Bezugselektrode gemessen. Abbildung 5.11 a) zeigt die erhaltenen Cyclovoltammogramme. Beide Materialien liefern ein Co_3O_4 -typisches Voltammogramm mit zwei Signalsets bei $E_{1/2} = 0,2 \text{ V}$ und $0,51 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl , welche entsprechend der Literatur den Übergängen $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ und $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ zugeordnet werden können.^[170,188–190] Auch die Überpotentiale der beiden in der Arbeitsgruppe synthetisierten Kobalt(II,III)-oxide wurden

bestimmt. Abbildung 5.11 b) zeigt repräsentative Voltammogramme beider Materialien, bei denen das Umkehrpotential so gewählt wurde, dass es zur Wasserspaltung kommt. Zusätzlich wurde die Elektrode mit 2000 rpm rotiert um einem ausreichenden Transport von Edukten und Produkten zu gewährleisten. Zur Bestimmung des Überpotentials wurde der Potentialwert, welcher zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 nötig war abgelesen und die Differenz zum Standardpotential der Wasseroxidation gebildet. Als Mittelwerte von acht gleich präparierten Elektroden ergaben sich Überpotentiale gegenüber der OER von $461 \text{ mV} \pm 11 \text{ mV}$ für das über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode hergestellte Präzipitat und $463 \text{ mV} \pm 9 \text{ mV}$ für die über die Salzmetathese hergestellten sphärolith-artigen Strukturen. Diese liegen im mittleren Bereich der bisher für reines Kobalt(II,III)-oxid erreichten Überpotentiale^[126,145,192,237].

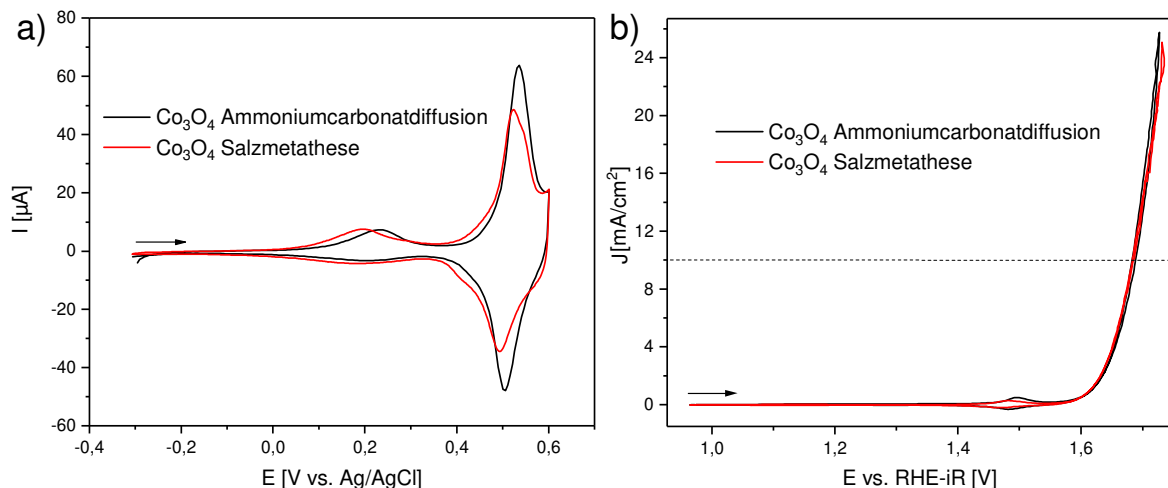


Abbildung 5.11: a) CVs der Co_3O_4 -Materialien synthetisiert über die zwei verschiedenen Synthesemethoden nach dem Glühen. b) Bestimmung des Überpotentials der beiden Materialien. Gestrichelte Linie markiert Stromdichte von 10 mA/cm^2 , bei der das Überpotential abgelesen wurde. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM MetCl_2 , 2 Tage) bzw. über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung (100 mM MetCl_2 , 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 25 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400° , 2h. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Beladung der RDE: $0,25 \text{ mg/cm}^2$ Oxid, $0,05 \text{ mg/cm}^2$ GC und $0,05 \text{ mg/cm}^2$ Nafion, Bezugs elektrode Ag/AgCl (3 M KCl), CV: 20 mV/s , OER: 10 mV/s , 2000 rpm, Argon Atmosphäre.

Da nun verschiedene Methoden zur Synthese von Co_3O_4 zur Verfügung stehen, sollten als nächstes Strategien zur gezielten Erniedrigung des Überpotentials der Katalysatoren erarbeitet werden.

5.3. Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

5.3.1. Modifikation der Zusammensetzung durch Dotierung mit Fremdionen

Eine verbreitete Methode zur Steuerung der elektrokatalytischen Eigenschaften eines Materials ist die Fremdionendotierung. Zunutze macht man sich hier zumeist das Entstehen von Defekten oder Verzerrungen im Kristallgitter. Auch Spinell-Typ Kobaltoxid wurde wie in der Einleitung beschrieben schon mit Fremdionen dotiert und verschiedene Gruppen konnten hierbei eine Erniedrigung des Überpotentials der OER durch Dotierung mit Lithium, Mangan und Nickel aufzeigen, wie in Kapitel 2.2.2.3 gezeigt.^[147,204,206] Dies als Ausgangspunkt nehmend, soll getestet werden, ob sich dieser Effekt auch für die beiden neuen Syntheserouten zeigen lässt.

5.3.1.1. In der Salzmetathese

Synthese und Charakterisierung

Gemischte Oxide wurden über die Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung analog des in Kapitel 5.2.2 vorgestellten Verfahrens hergestellt, allerdings wurde anstatt einer 200 mM Kobaltchlorid-Lösung eine Lösung verwendet, die eine Gesamtkonzentration von 200 mM Metallchlorid besaß und aus unterschiedlichen Anteilen Co^{2+} zu Dotierungion zusammengesetzt war. Diese wurde mit der entsprechenden Menge einer 200 mM Ammoniumcarbonat-Lösung gemischt (typischerweise je 5 ml) und die Reaktionslösung für 14 bis 25 Tage ruhig stehen gelassen. Es wurden gemischte Proben mit Li^+ , Ni^{2+} und Mn^{2+} in den Verhältnissen $\text{Co}^{2+} : \text{Dotierungion} = 4 : 1$ (20 % Dotierung) und $1 : 1$ (50 % Dotierung) sowie Referenzproben nur mit Lithium, Nickel und Mangan ohne Kobalt hergestellt.

– Lithium –

Zunächst wurde eine Reihe mit Lithium untersucht. Lithium bildet selbst kein schwerlösliches Carbonat unter den angewendeten Reaktionsbedingungen, so dass für die pure Lithiumprobe

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

(100 mM LiCl, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) kein Niederschlag erhalten wurde. Für die gemischten Proben Co:Li 80:20 (80 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 mM LiCl, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) und Co:Li 50:50 (50 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mM LiCl, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) wurde zunächst ein voluminöser Niederschlag erhalten, der langsam umkristallisierte wobei nach 25 Tagen der voluminöse Niederschlag komplett verbraucht war und stattdessen ein dunkelvioletter dichter Niederschlag am Boden des Reaktionsgefäßes zu sehen war. FT-IR Spektren der Proben sind in Abbildung 5.12 a) zu sehen. Hier zeigt sich, dass die Spektren beider Proben Co:Li 80:20 und Co:Li 50:50 (in rot) dem Spektrum der reinen Kobaltprobe (in schwarz) sehr ähnlich sind. Lediglich in der Co:Li 50:50 Probe ist ein leichter Rückgang der Hydroxidbanden bei 3350, 1590 und 958 cm^{-1} zu bemerken, was auf einen schwächer basischen Charakter und einen höheren relativen Anteil Carbonat-Ionen im Produkt schließen lässt. Lichtmikroskopie mit gekreuzten Polarisationsfiltern (Abbildung 5.12 b)) zeigte, dass in der Probe mit nur 20 % Dotierung die gleichen sphärolith-artigen, aus Plättchen zusammengesetzten Strukturen erhalten werden wie in der reinen Kobaltprobe (vgl. Abbildung 5.8 b) auf Seite 124). Die Lichtmikroskop-Aufnahme der Co:Li 50:50 Probe in Abbildung 5.12 c) zeigte zwar immer noch aus Plättchen zusammengesetzte sphärolith-artige Strukturen, die Plättchen scheinen allerdings feiner zu sein. Zur näheren Untersuchung mittels REM wurden die Proben durch Glühen an Luft in die Oxide umgewandelt.

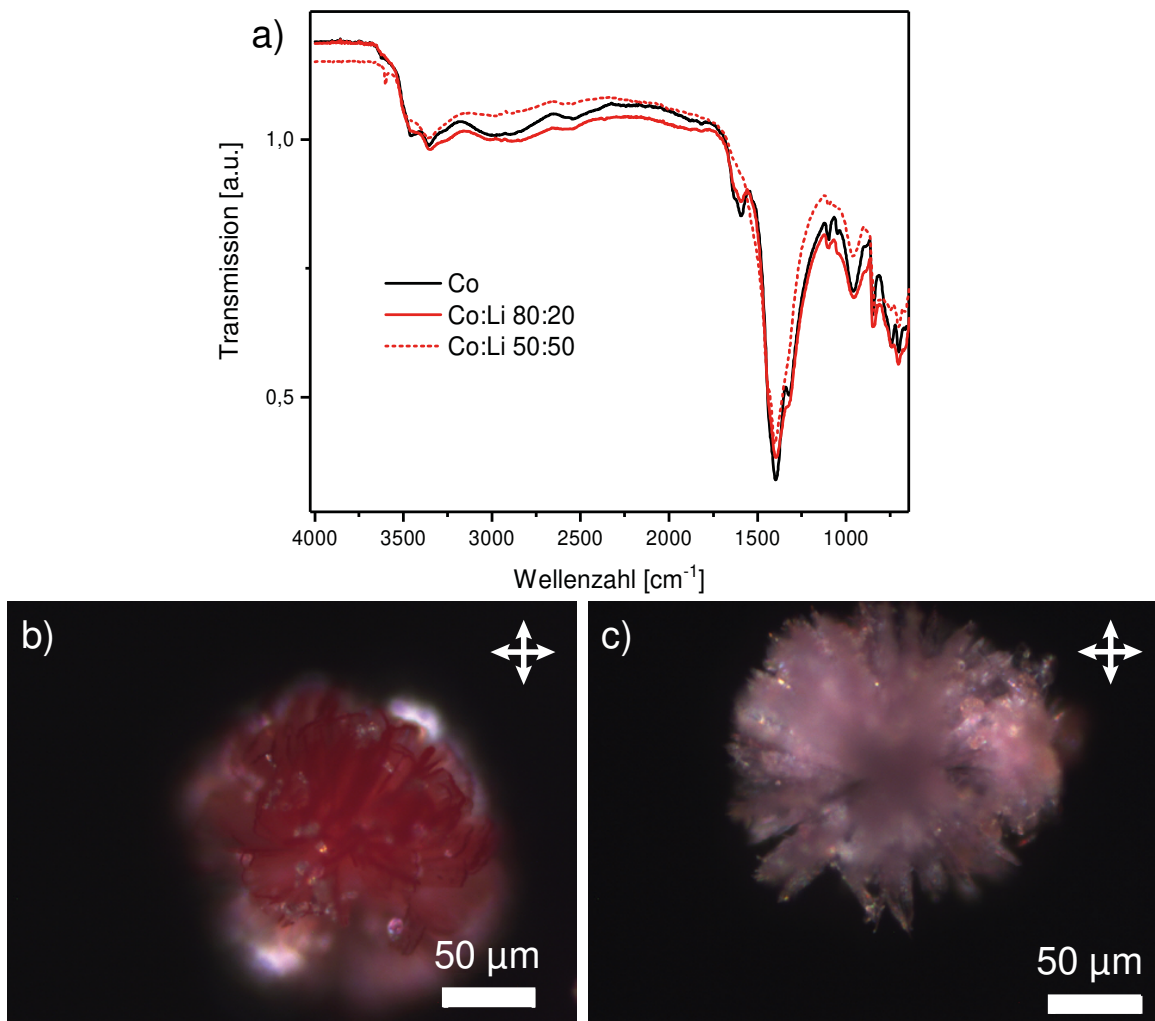


Abbildung 5.12: Charakterisierung der Lithiumreihe vor dem Glühen a) FT-IR Spektrum (ATR) der Präkursoren der reinen Kobaltprobe (schwarze Kurve), der Co:Li 80:20 Probe (rote durchgezogene Linie) und der Co:Li 50:50 Probe (rote gestrichelte Linie). b, c) Mikroskop-Aufnahmen der Co:Li 80:20 Probe (b) und der Co:Li 50:50 Probe (c), aufgenommen mit gekreuzten Polarisationsfiltern. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM LiCl/CoCl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage).

REM-Aufnahmen nach Kalzinieren (Abbildung 5.13 a) und b)) der Co:Li 50:50 Probe bestätigten die Veränderung der Struktur. Die Struktur ist immer noch aus Plättchen aufgebaut die in den Dimensionen der Länge und Breite mit denen der reinen Kobaltprobe übereinstimmen, die Dicke der Plättchen allerdings ist deutlich verändert. Betrug sie in der Kobaltprobe bis zu einem Mikrometer (vgl. Abbildung 5.10 auf Seite 126), sind es in der Co:Li 50:50 Probe nur noch ca. 50 nm. Die dicken Plättchen der reinen Kobaltprobe waren aus vielen

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

Lagen dünner Schichten zusammengesetzt (wie in Abbildung 5.10 c zu sehen). Nun scheint es, als ob das zugesetzte Lithium (in sehr hohen Konzentrationen) das Zusammenwachsen dieser Schichten verhindert. Die Co:Li 80:20 Probe wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht (Abbildung 5.13 c), rote Kurve). Hier zeigte sich, dass die selben Reflexe wie in der reinen Kobaltprobe (schwarze Kurve) gefunden werden, welche alle dem Spinell-Typ Kobalt(II,III)oxid zugeordnet werden können.^[240] Lithiumionen wurden also entweder unter Erhalt der Kristallstruktur in das Gitter eingebaut oder, was wahrscheinlicher ist, Lithium unterdrückt in hohen Konzentrationen zwar die Kristallisation des basischen Kobaltcarbonats, wird aber selbst nicht in die Struktur mit eingebaut.

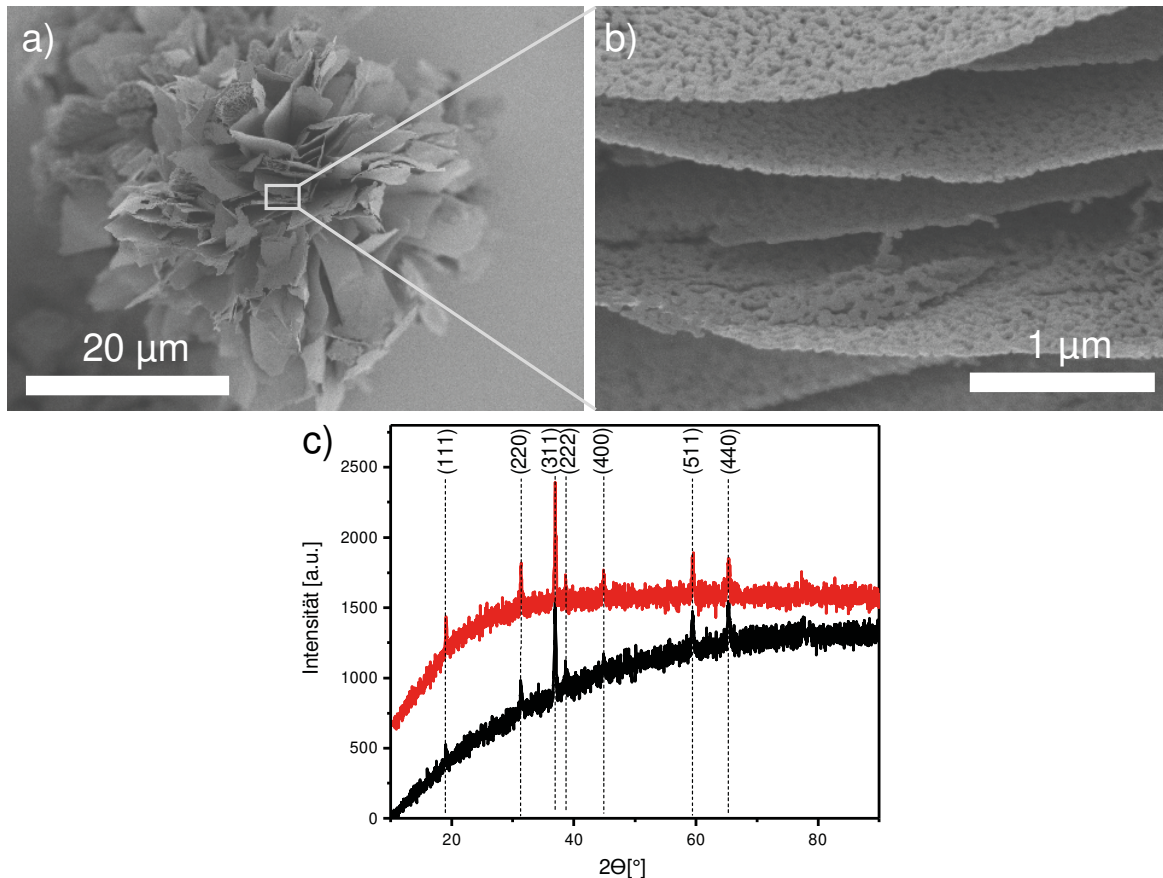


Abbildung 5.13: Charakterisierung der Lithiumreihe nach dem Glühen a, b) REM-Aufnahmen der Co:Li 50:50 Probe nach Kalzinieren. c) Pulver-Röntgendiffraktogramme der Kobaltprobe (schwarz) und der Co:Li 80:20 Probe (rot) nach Kalzinieren. Der starke Hintergrund rührt von der Röntgenfluoreszenz des Kobalts bei Messung mit einer Kupferquelle. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM LiCl/CoCl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h.

– Nickel –

Ebenso wurde eine Nickelreihe mit 20 sowie 50 % Dotierungsgehalt, sowie eine reine Nickelprobe hergestellt und charakterisiert. Nickel bildet selbst ein schwerlösliches Carbonat^[151] und so bildete sich sowohl im Falle der reinen Nickelprobe (100 mM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 mM Ammoniumcarbonat) als auch im Falle der gemischten Proben Co:Ni 80:20 (80 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 mM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 mM Ammoniumcarbonat) und Co:Ni 50:50 (50 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mM $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 mM Ammoniumcarbonat) zunächst ein voluminöser Niederschlag. Im Falle der Co:Ni 80:20 Probe konnte innerhalb der nächsten 25 Tage eine vollständige Umkristallisation beobachtet werden, der voluminöse Niederschlag war komplett verbraucht und stattdessen war ein dunkelvioletter dichter Niederschlag am Boden des Reaktionsgefäßes zu sehen. Bei den beiden anderen Proben konnte visuell keine Umkristallisation beobachtet werden. FT-IR Spektren der Proben sind in Abbildung 5.14 a) zu sehen. Das Spektrum der umkristallisierten Probe Co:Ni 80:20 (grüne durchgezogene Linie) gleicht dem der reinen Kobaltprobe (in schwarz). Währenddessen kann eine große Übereinstimmung zwischen den Spektren der Co:Ni 50:50 (grüne gestrichelte Linie) und der reinen Nickelprobe (graue Linie) mit jeweils nur schwach ausgeprägten Hydroxidbanden bei 1590 und 958 cm^{-1} gefunden werden. Lichtmikroskopie mit gekreuzten Polarisationsfiltern zeigte, dass in der Probe mit nur 20 % Dotierung (Abbildung 5.14 b)) die gleichen sphärolithartigen, aus Plättchen zusammengesetzten Überstrukturen erhalten werden wie in der reinen Kobaltprobe. Die Lichtmikroskop-Aufnahme der Co:Ni 50:50 Probe in Abbildung 5.14 c) zeigte, dass obwohl visuell keine Veränderung des Niederschlages zu beobachten war, ein Anteil der Probe zu kleinen sphärolith-artigen, aus Plättchen zusammengesetzten Überstrukturen umgesetzt war (mit einer Pfeilspitze markiert), während der Großteil der Probe noch aus dem Anfangspräzipitat (mit einem Stern markiert) bestand, welches für die reine Nickelprobe (Abbildung 5.14 d)) als alleiniges Produkt erhalten wurde. Zur näheren Untersuchung mittels REM und P-XRD wurden die Proben durch Glühen an Luft in die Oxide umgewandelt.

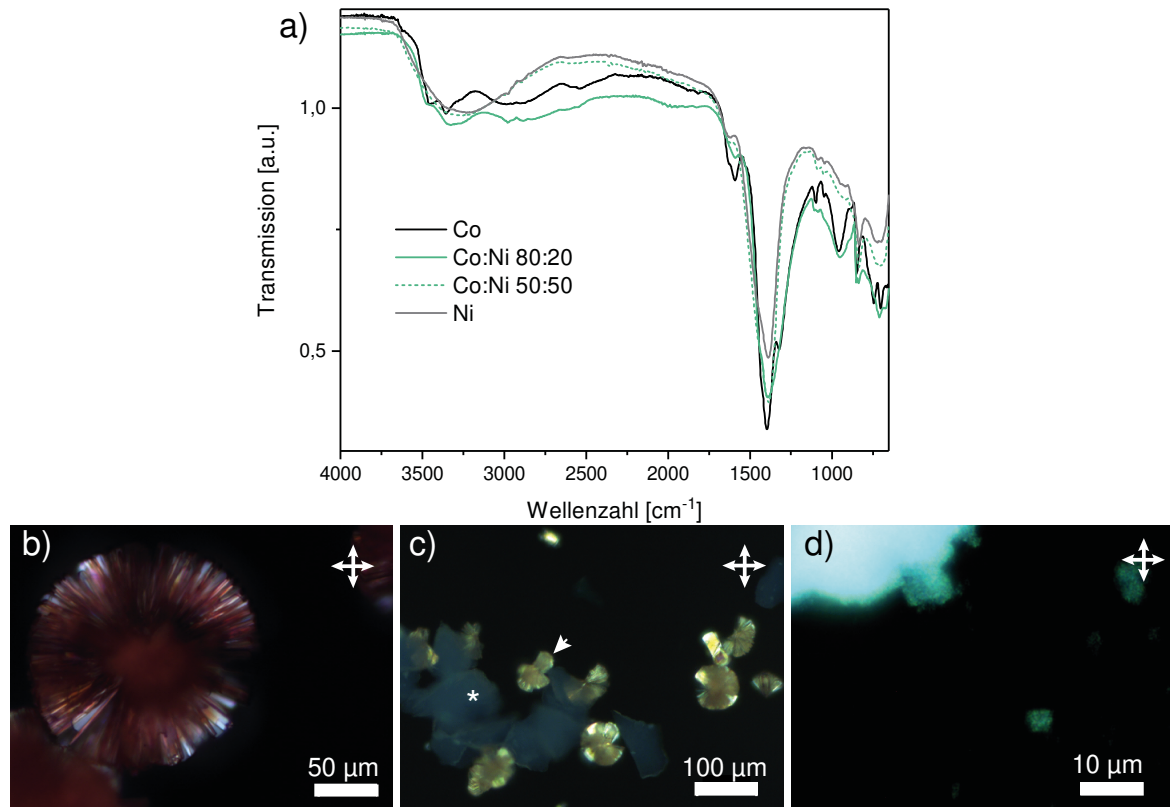


Abbildung 5.14: Charakterisierung der Nickelreihe vor dem Glühen a) FT-IR Spektrum (ATR) der Präkursoren der reinen Kobaltprobe (schwarze Kurve), der Co:Ni 80:20 Probe (grüne durchgezogene Linie), der Co:Ni 50:50 Probe (grüne gestrichelte Linie) und der reinen Nickelprobe (graue Linie). Mikroskop-Aufnahmen: b) Co:Ni 80:20, c) Co:Ni 50:50 (umkristallisiertes Produkt mit einer Pfeilspitze markiert, Anfangspräzipitat mit einem Stern markiert), d) reine Nickelprobe, aufgenommen mit gekreuzten Polarisationsfiltern. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM $(\text{Ni/Co})\text{Cl}_2$, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 25 Tage).

REM-Aufnahmen der Proben nach dem Kalzinieren bestätigten noch einmal, dass die erhaltenen Überstrukturen im Falle der Co:Ni 80:20 Probe in Dimensionen und Struktur den reinen Kobalt Überstrukturen entsprechen (siehe Abbildung 5.15 a)). Der umkristallisierte Teil der Co:Ni 50:50 Probe (das REM-Bild ist in Abbildung 5.15 b) zu sehen) bildete ebenfalls sphärolith-artige Überstrukturen, wobei diese kleiner als 100 μm waren und weniger dreidimensionale Strukturen vorkamen, sondern vielmehr „zweidimensionale“ Räder, die aus den Plättchen gebildet wurden. Pulver-Röntgendiffraktometrie der Co:Ni 80:20 Probe (Abbildung 5.15 c), grüne Kurve, Kurven sind zur besseren Sichtbarkeit auf der Intensitäts-Achse verschoben) zeigte einzig Reflexe, die der Spinelloxid-Phase zugeordnet werden

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

konnten,^[240] wobei eine leichte Verbreiterung der Signale bemerkt wurde. Die aus den Pulverdiffraktogrammen mittels Rietveld-Verfeinerung berechneten Gitterkonstanten a betragen $8,0764(7) \text{ \AA}$ im Falle des reinen Cobalts und $8,0973(19) \text{ \AA}$ für die Co:Ni 80:20 Probe. Es kommt also zu einer minimalen Aufweitung des Gitters. Gemischtes Kobalt-Nickel-Oxid mit einem Co:Ni-Verhältnis von 67:33 (NiCo_2O_4) kristallisiert ebenfalls in einer kubischen Spinellstruktur, verglichen mit reinem Co_3O_4 mit einer etwas größeren Gitterkonstante a von $8,110 \text{ \AA}$ (JCPDS 20-781)^[243]. Da hier für die Co:Ni 80:20 Probe mit $8,0973(19) \text{ \AA}$ eine Gitterkonstante a erhalten wird, die zwischen den Werten für Co_3O_4 und NiCo_2O_4 liegt, wird die Annahme bestätigt, dass hier ein gemischtes Spinell-Oxid vorliegt, welches Kobalt und Nickel enthält.

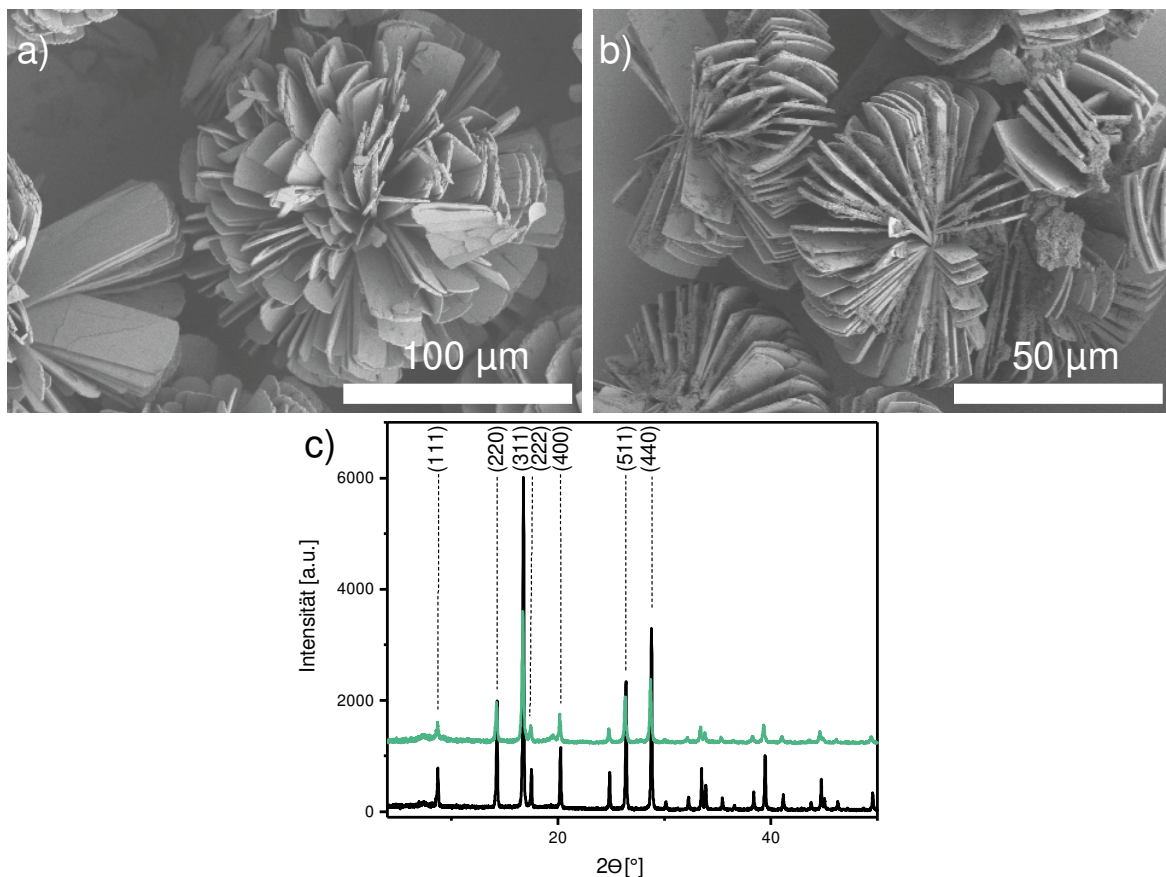


Abbildung 5.15: Charakterisierung der Nickelreihe nach dem Glühen. REM-Aufnahmen der a) Co:Ni 80:20 und b) Co:Ni 50:50 Probe. c) Pulver-Röntgendiffraktogramme der Kobaltprobe (schwarz) und der Co:Ni 80:20 Probe (grün) nach Kalzinieren, Molybdänquelle. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM $(\text{Ni/Co})\text{Cl}_2$, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 25 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400° , 2h.

– Mangan –

Zuletzt wurde eine Manganreihe synthetisiert und charakterisiert. Auch Mangan besitzt ein schwerlösliches Carbonat, sodass auch hier eine reine Mangan Referenz hergestellt werden konnte (100 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Außerdem wurden gemischte Proben Co:Mn 80:20 (80 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) und Co:Mn 50:50 (50 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) hergestellt. Zunächst bildete sich wieder ein voluminöser Niederschlag, der allerdings im Falle der reinen Manganprobe recht schnell sedimentierte. Je höher die Kobaltkonzentration anstieg, desto langsamer sedimentierte der Niederschlag, wobei nach ca. 7 Tagen alle Proben (außer die reine Kobaltprobe) sedimentiert waren. Der Niederschlag ist im Falle von reinem Mangan fast farblos und wird immer kräftiger violett, je mehr Kobalt enthalten ist. FT-IR Spektren (ATR) der Proben sind in Abbildung 5.16 a) gezeigt. In rosa ist das Spektrum der Manganprobe zu sehen. Es unterscheidet sich deutlich vom Spektrum der Kobaltprobe (schwarze Linie): Es finden sich hier keine Anzeichen für einen basischen Charakter (Fehlen der Banden bei 3350, 1590 und 958 cm^{-1}). Vielmehr gleicht dieses Spektrum dem eines reinen Carbonats vom Calcit-Typ^[244], (vergleichbar mit dem Spektrum des Kobaltcarbonats vom Calcit-Typ in Abbildung 5.9 a) auf Seite 124) mit besonders charakteristischen scharfen Banden der Carbonatschwingungen bei 861 und 724 cm^{-1} und einer starken Bande bei 1390 cm^{-1} . Interessant ist nun, dass auch beide gemischte Proben Co:Mn 80:20 (violette durchgezogene Linie) und Co:Mn 50:50 (violette gestrichelte Linie) dem Spektrum der Manganprobe gleichen, selbst bei einem hohen Kobaltanteil von 80 %, und somit sehr wahrscheinlich reine Carbonate sind. Auf die Bande bei 724 cm^{-1} , welche einen besonders charakteristischen Shift abhängig von der Probenzusammensetzung zeigt, wird später in diesem Kapitel noch einmal eingegangen werden. Lichtmikroskopie zeigte, dass die reine Manganprobe sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von $< 1\text{ }\mu\text{m}$ enthielt (Abbildung 5.16 d)). Mit steigender Kobaltkonzentration bildeten sich Kugeln mit größer werdendem Durchmesser von 5-15 μm für die Co:Mn 50:50 Probe (Abbildung 5.16 c)) zu 10-40 μm für die Co:Mn 80:20 Probe (Abbildung 5.16 b)).

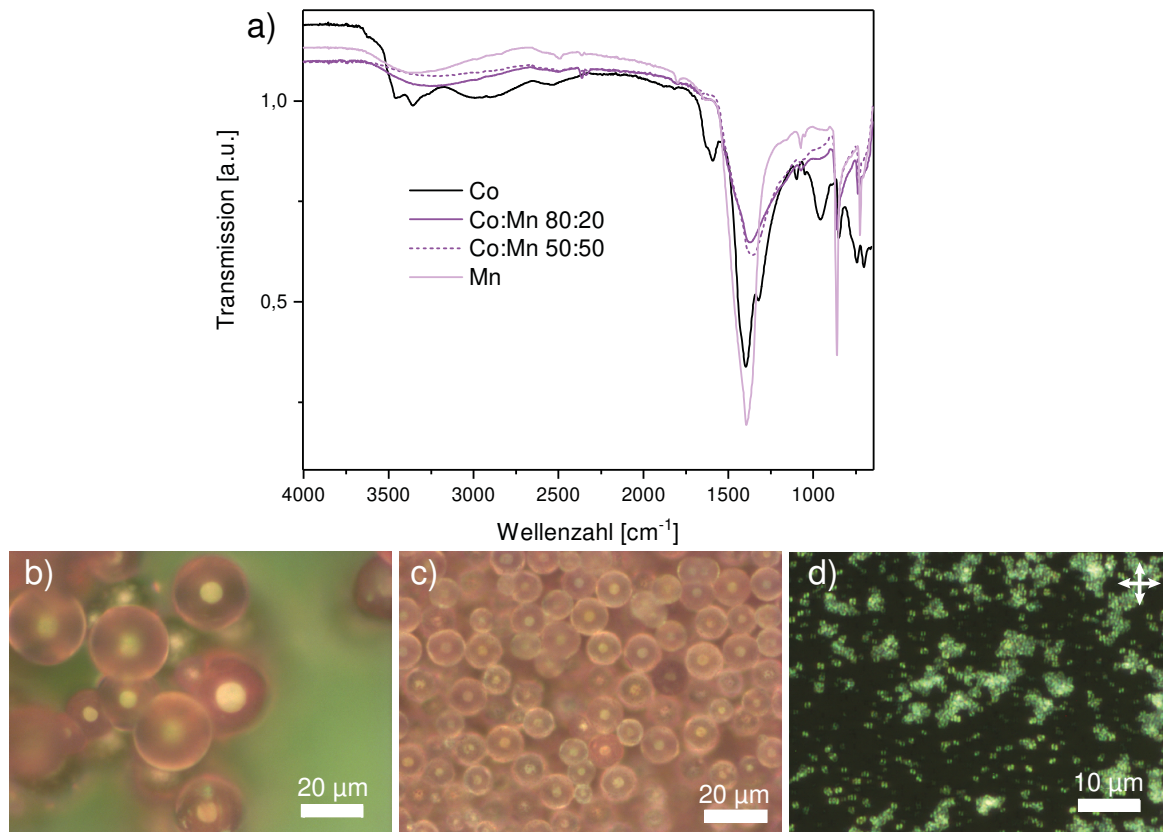


Abbildung 5.16: Charakterisierung der Manganreihe vor dem Glühen a) FT-IR Spektrum (ATR) der Präkursoren der reinen Kobaltprobe (schwarze Kurve), der Co:Mn 80:20 Probe (violette durchgezogene Linie), der Co:Mn 50:50 Probe (violette gestrichelte Linie) und der reinen Manganprobe (rosa Linie). Mikroskop-Aufnahmen: b) Co:Mn 80:20 c) Co:Mn 50:50 d) reine Manganprobe (aufgenommen mit gekreuzten Polarisationsfiltern). Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM (Mn/Co)Cl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage).

Die Proben wurden bei 400 °C für 2 Stunden unter Luft geblüht, um die Carbonate in die Oxide zu überführen. Beispielhafte REM-Bilder der gemischten Proben sind in Abbildung 5.17 a) (Co:Mn 80:20) und b) (Co:Mn 50:50) zu sehen. Hier wird klar, wie stark sich die Struktur durch die Zugabe von Mangan verändert hat. Statt aus Plättchen zusammengesetzte Sphärolithe haben sich hier Kugeln mit glatter Oberfläche ausgebildet. Nach dem Glühen sind viele der Kugeln zerbrochen, so dass sichtbar wird, dass es sich (zumindest nach dem Glühen) um Kern-Schale-Partikel zu handeln scheint. Pulver-Röntgendiffraktometrie der Co:Mn 80:20 Probe (Abbildung 5.17 c), violette Kurve, Kurven sind zur besseren Sichtbarkeit auf der y-Achse verschoben) zeigt keine Phasen außer der Spinell-Oxid Phase. Die Reflexe sind stark

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

verbreitert, was auf geringe Kristallitgröße oder das parallele Vorliegen verschiedener Phasen mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten, beispielsweise durch variierende Besetzung der Tetraeder- und Oktaederlücken mit Mangan und Kobalt, schließen lässt.^[245] Die Gitterkonstanten a können aus der Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme zu 8,0764(7) Å im Falle des reinen Kobalts und 8,1796(14) Å im Falle der Co:Mn 80:20 Probe berechnet werden. Für gemischte Oxide bestehend aus Kobalt und Mangan (MnCo_2O_4) wird in der Literatur ebenfalls eine kubische Spinellstruktur mit einer deutlich vergrößerten Gitterkonstante a von 8,269 Å (JCPDS 23-1237) gefunden.^[246] Die deutliche Aufweitung des Gitters, die sich in einer Gitterkonstante a äußert, die zwischen der des reinen Co_3O_4 und der von MnCo_2O_4 liegt spricht für einen Einbau des Mangans in die von Kobalt vorgegebene Spinell-Struktur.

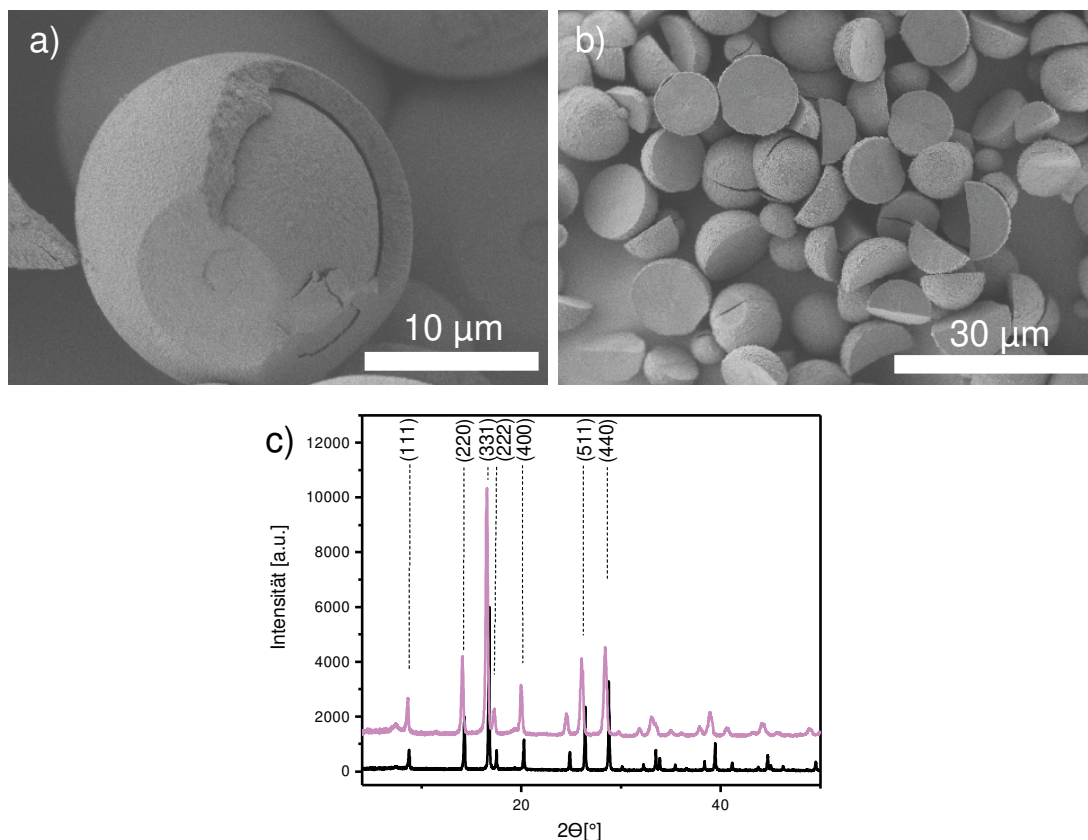


Abbildung 5.17: Charakterisierung der Manganreihe nach dem Glühen. REM-Aufnahmen der a) Co:Mn 80:20 und b) Co:Ni 50:50 Probe. c) Pulver-Röntgendiffraktogramme der Kobaltprobe (schwarz) und der Co:Mn 80:20 Probe (rosa) nach Kalzinieren, Molybdänquelle. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung (100 mM $(\text{Mn/Co})\text{Cl}_2$, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 25 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Die Variation der Größe der Kugeln bei Variation der Kobaltkonzentration sollte näher untersucht werden. Zusätzlich wurde die Frage adressiert, ob in allen Fällen ein reines Carbonat erhalten wird. Reines Kobaltcarbonat vom Calcit-Typ ist unter Umgebungsbedingungen nicht zugänglich, sondern nur unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck synthetisierbar.^[247] Eine Frage ist daher, wie hoch der Kobaltanteil in einer Probe sein kann, die unter Umgebungsbedingungen noch ein reines Carbonat liefert und nicht wie für Kobalt typisch ein basisches Carbonat.

Eine Reihe von Materialien wurde wie oben beschrieben in den folgenden Verhältnissen hergestellt: Co:Mn 98:2, 90:10, 80:20, 67:33, 50:50, 33:67, 20:80, 0:100. Die beiden Proben mit dem höchsten Kobaltanteil von 98 und 90 % wurde durch Lichtmikroskopie ein Gemisch aus Sphärolithen und Kugeln gefunden. Für alle anderen Verhältnisse wurden als einziges Produkt Kugeln gefunden. REM-Aufnahmen der erhaltenen Carbonate sind in Abbildung 5.18 zu sehen. Aus REM- und Lichtmikroskopbildern wurde die Größenverteilung der Proben grob ermittelt und folgende Werte erhalten: Co:Mn 80:20: ~ 10-40 μm , Co:Mn 67:33: ~ 10-25 μm , Co:Mn 50:50: ~ 5-15 μm , Co:Mn 33:67: ~ 2-5 μm , Co:Mn 20:80: ~ 1 μm , Co:Mn 0:100: ~ 0,4 μm . Somit kann der Durchmesser der Kugeln gemäß dem verwendeten Kobaltanteil eingestellt werden. Kugeln aus gemischtem Kobalt- und Mangancarbonat sind der Literatur bereits bekannt.^[204] In diesem Beispiel wurden zwei verschiedene Verhältnisse (Co:Mn 67:33 und Co:Mn 33:67) aus einer Mischung aus Kobaltacetat, Manganacetat, Ammoniumsulfat und Ammoniumcarbonat synthetisiert. Die Autoren erhielten als Produkt ebenfalls reines Mn/CoCo₃. REM-Aufnahmen der Kugeln sind in Abbildung 2.33 auf Seite 46 in der Einleitung gezeigt. Allerdings war dabei die Größe der erhaltenen Kugeln unabhängig vom eingesetzten Verhältnis Co:Mn und konnte nicht wie in dem hier gezeigten Beispiel variiert werden.

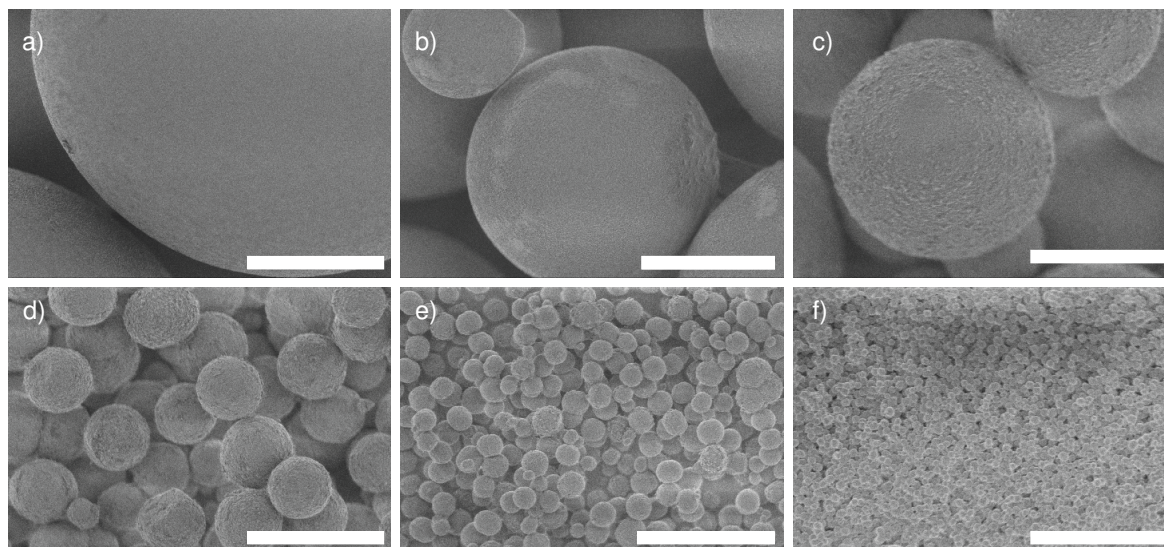


Abbildung 5.18: REM-Aufnahmen der verschiedenen Carbonate mit steigendem Mangan Gehalt: Co:Mn a) 80:20, b) 67:33, c) 50:50, d) 33:67, e) 20:80, f) 0:100. Die Länge der Maßstabsleiste beträgt 10 μm für alle Abbildungen. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung (100 mM $(\text{Mn/Co})\text{Cl}_2$, 100 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 7 Tage).

Es wurden FT-IR-Spektren aller synthetisierten Carbonate aufgenommen. Zusätzlich wurden diese Spektren mit dem des kommerziellen reinen Carbonats vom Calcit-Typ verglichen. Alle Proben zeigen nur die typischen Carbonatbanden und keine Hydroxidschwingungsbanden (Abbildung 5.19 a)). Bei Vergleich aller Spektren fiel auf, dass vor allem ν_4 , die Beugungsschwingung in der Molekülebene des Carbonat-Ions^[248], mit steigendem Mangangehalt der Probe zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben wurde. Der Ausschnitt der Spektren, der diese Schwingung zeigt ist in Abbildung 5.19 b) gezeigt. Liegt die Bande für reines Kobaltcarbonat noch bei 742 cm^{-1} verschiebt sie sich sukzessive bis hin zu 724 cm^{-1} für reines Mangancarbonat. Dieses graduelle Verschieben der Banden, ohne signifikante Signalverbreiterung ist ein Hinweis, dass in allen Fällen ein homogenes Material erhalten wird, in dem eine tatsächliche Mischung beider Kationen vorliegt und keine Segregation erfolgt. Das Verschieben der Beugungsschwingung des Carbonat-Ions in Verbindung mit Kationen verschiedener Atommasse wie beispielsweise Calcium und Magnesium oder Calcium, Strontium und Barium wurde bereits in einer früheren Arbeit beobachtet und hier mit der Veränderung der Bindungslängen im Carbonat-Ion bei Änderung des Ionenradius des entsprechenden Kations erklärt.^[249]

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

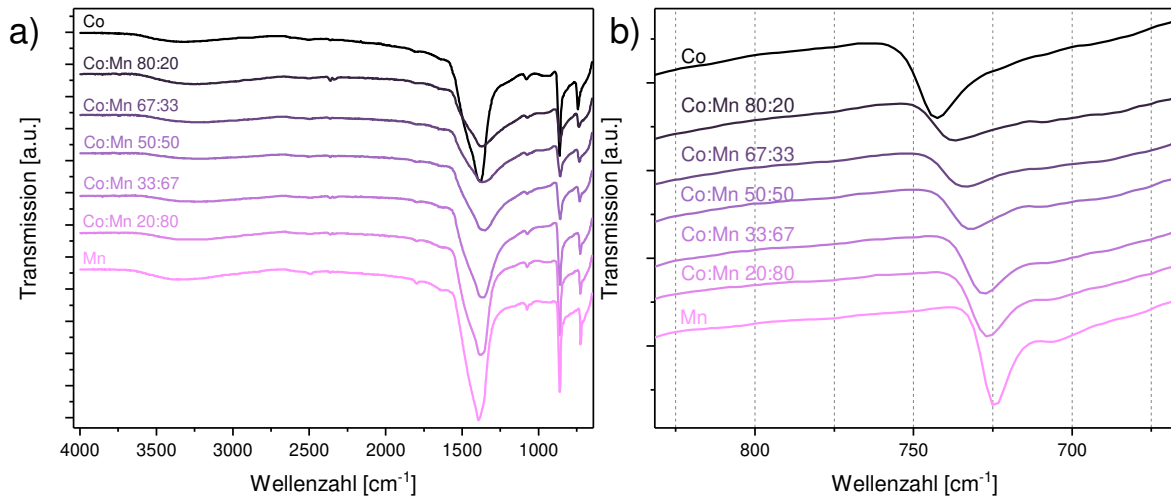


Abbildung 5.19: a) FT-IR Spektren der verschiedenen gemischten Co:Mn Proben und des kommerziellen reinen Kobaltcarbonats von Alpha Aesar. b) Ausschnitt der Spektren, der die Beugungsschwingung in der Molekülebene zeigt. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM (Mn/Co)Cl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 7 Tage). Reine Co Probe kommerzielles CoCO₃ von Alpha Aesar.

Weitere Charakterisierung der Probenreihe erfolgte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie. Alle Diffraktogramme der Reihe (wie gezeigt in Abbildung 5.20 a)) zeigten die selben Reflexe. Diese können einem Carbonat vom Calcit-Typ zugeordnet werden (JCPDS 11-0692).^[250] Es handelt sich bei der kristallinen Phase also tatsächlich, wie schon die IR-Spektroskopie vermuten ließ, um reines Co_xMn_{1-x}CO₃, welches Kobalt und Mangan einzig in der Oxidationsstufe +II enthalten kann. Abbildung 5.20 b) zeigt eine Auftragung der aus den Diffraktogrammen bestimmten Gitterkonstanten *a* (schwarze Punkte), *c* (rote Punkte) sowie des Zellvolumens (grüne Punkte) über dem molaren Anteil in Prozent an Mangan in den Proben. Alle erhaltenen Werte liegen zwischen den Literaturwerten von CoCO₃ (*a* = 4,649 Å, *c* = 14,96 Å, JCPDS 11-6092)^[250] und MnCO₃ (*a* = 4,773 Å, *c* = 15,642 Å, JCPDS 44-1472).^[251] Die Auftragung liefert für alle drei Parameter eine Gerade. Nach der Vegard'schen Regel ist dies der Fall für Substitutionsmischkristalle.^[252] In einem solchen Mischkristall kann grob sogar der Substitutionsgrad aus den Gitterkonstanten bestimmt werden.^[253] Der lineare Verlauf der Gitterkonstanten kann in diesem Fall als Beweis dafür gelten, dass über diese Synthesemethode für alle getesteten Verhältnisse Mischkristalle aus Mn_xCo_yCO₃ synthetisierbar sind, und dass deren Zusammensetzung grob der der Mineralisationslösung entspricht.

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

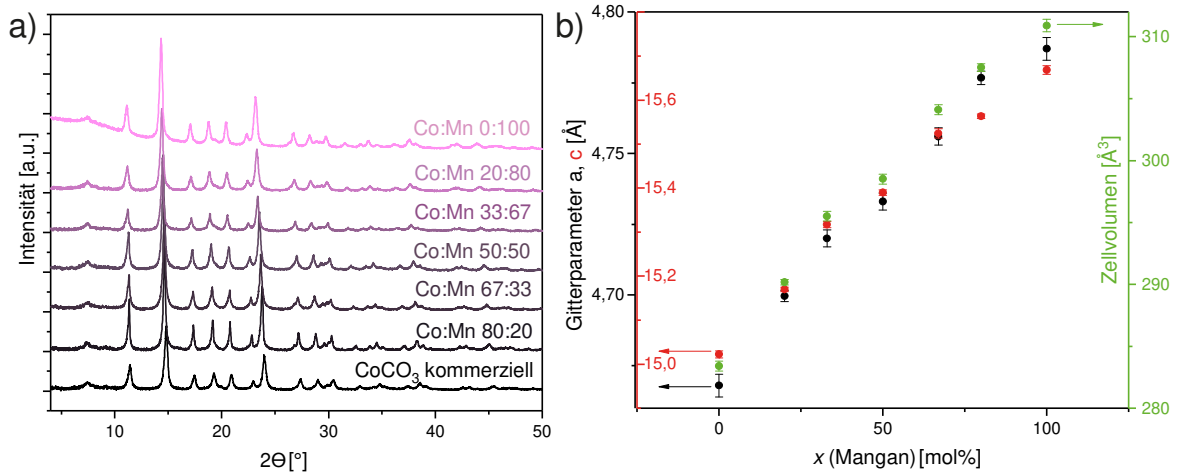


Abbildung 5.20: a) Pulver-Röntgendiffraktogramme der Carbonat Proben: von unten nach oben: Kobaltcarbonat (kommerziell), Co:Mn 80:20, Co:Mn 67:33, Co:Mn 50:50, Co:Mn 33:67, Co:Mn 20:80, Co:Mn 0:100. Molybdänquelle, zur besseren Sichtbarkeit sind die Kurven auf der y-Achse verschoben. Co:Mn 0:100 nicht basislinienkorrigiert. b) Auftragung der aus den Diffraktogrammen bestimmten Gitterkonstanten a (schwarze Punkte), c (rote Punkte) sowie des Zellvolumens (grüne Punkte) über den Mol-Anteil in Prozent an Mangan in den Proben. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung (100 mM (Mn/Co)Cl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 7 Tage).

Die Proben wurden ebenfalls nach dem Glühen mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Hier konnten alle erhaltenen Reflexe drei verschiedenen Kristallgittern zugeordnet werden. Für die reine Kobaltprobe, die Co:Mn 80:20 Probe und die Co:Mn 67:33 Probe werden einzig Reflexe des kubischen Spinells ($Mn_xCo_{3-x}O_4$, alle Reflexe, die dem kubischen Spinell zugeordnet werden konnten sind in Abbildung 5.21 mit einem Stern markiert) gefunden. Für die Co:Mn 33:67 Probe können die Reflexe dem tetragonalen Spinell-Gitter zugeordnet werden (CoMn₂O₄, alle Reflexe, die dem tetragonalen Spinell zugeordnet werden konnten sind in Abbildung 5.21 mit einem Ring markiert). Die reine Manganprobe liefert ein Manganoxid vom Bixbyit-Typ (Mn₂O₃, alle Reflexe, die dem Bixbyit zugeordnet werden konnten sind in Abbildung 5.21 mit einem gefüllten Kreis markiert). Die zwei übrigen Proben liefern Gemische, nämlich die Co:Mn 50:50 Probe ein Gemisch der beiden Spinelle (kubisch und tetragonal) und die Co:Mn 20:80 Probe ein Gemisch des tetragonalen Spinells und des Bixbyits. Damit decken sich die Befunde für die zwei unterschiedlichen stöchiometrisch gemischten Proben (Co:Mn 67:33 und Co:Mn 33:67) mit der Literatur, die für diese beiden Materialien nach dem Glühen ebenfalls kubisches und tetragonales Spinell-Oxid MnCo₂O₄ und CoMn₂O₄ mit $a = 8,269 \text{ \AA}$ bzw. $5,725 \text{ \AA}$ gefunden hatte.^[204,254]

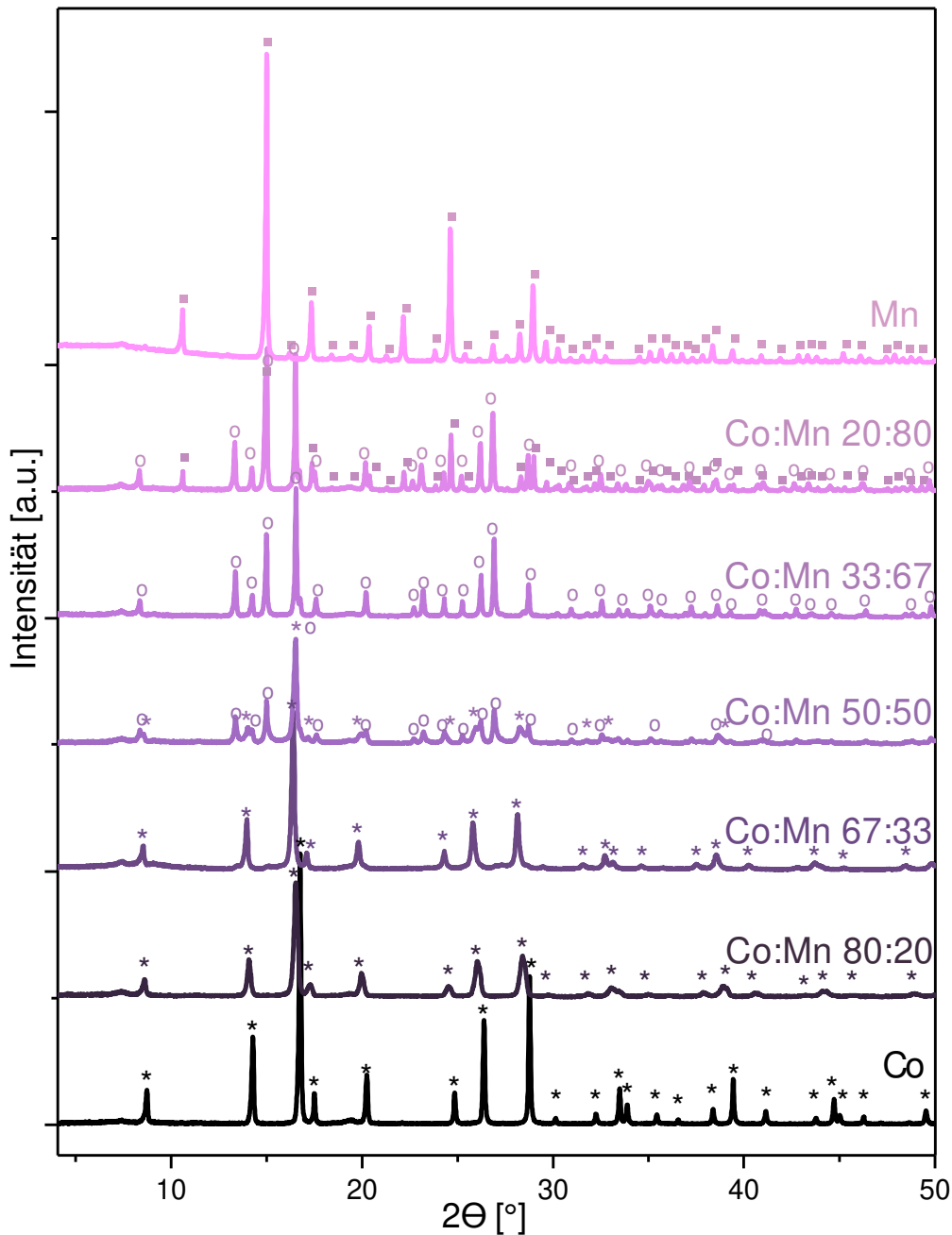


Abbildung 5.21: a) Pulver-Röntgendiffraktogramme der geglühten Proben: von unten nach oben: Co (kubisches Spinell, $a = 8,0973(19) \text{ \AA}$), Co:Mn 80:20 (Kubisches Spinell, $a = 8,1796(14) \text{ \AA}$), Co:Mn 67:33 (Kubisches Spinell, $a = 8,242(3) \text{ \AA}$), Co:Mn 50:50 (Kubisches ($a = 8,193(19) \text{ \AA}$) + tetragonales ($a = 5,7183(12) \text{ \AA}$) Spinell), Co:Mn 33:67 (Tetragonales Spinell, $a = 5,7189(3) \text{ \AA}$), Co:Mn 20:80 (Tetragonales Spinell $a = 5,7266(7) \text{ \AA}$ + Bixbyit), Mn (Bixbyit $a = 9,4121(3) \text{ \AA}$). Molybdänquelle, zur besseren Sichtbarkeit sind die Kurven auf der y-Achse verschoben. Reflexe von kubischer Spinellphase mit einem Stern markiert, tetragonale Spinellphase mit einem Kreis markiert, Bixbyitphase mit einem gefüllten Kreis markiert. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM (Mn/Co)Cl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage für reine Kobaltprobe, 7 Tage für gemischte Proben).

Elektrochemische Charakterisierung

– des Präkursors –

Zunächst wurde der sphärolith-artige Präkursor der reinen Kobaltprobe $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ elektrochemisch untersucht. Die Proben wurden wie in Kapitel 5.1 beschrieben mit einer Beladung von $0,25 \text{ mg/cm}^2$ Oxid, $0,05 \text{ mg/cm}^2$ GC und $0,05 \text{ mg/cm}^2$ Nafion auf einer Glaskohlescheibenelektrode immobilisiert. Die Proben wurden hierzu fein gemörsert. Abbildung 5.22 zeigt die ersten 20 Zyklen des erhaltenen CVs. Der erste Zyklus (in rot) zeigt ein starkes chemisch irreversibles Signal bei $0,3 \text{ V}$, welches vermutlich der Oxidation von Co^{2+} zuzuordnen ist und nahezu kein Signal bei $0,5 \text{ V}$, also in dem Bereich, in dem die Oxidation von Co^{3+} zu Co^{4+} liegt. Erst mit steigender Zyklenzahl fällt das erste Signal während bei $0,5 \text{ V}$ ein neues Signal hinzukommt. Dies kann mit der elektrochemischen Umwandlung von basischem Kobaltcarbonat zu Kobaltoxid erklärt werden, durch die sich nach und nach aus Co^{2+} ein Gemisch aus Co^{2+} und Co^{3+} bildet. Für den schlecht zu charakterisierenden Präkursor ist dies das erste Experiment das nahelegt, dass der Präkursor allein aus Co^{2+} besteht und vor der elektrochemischen Umwandlung kein Co^{3+} enthält.

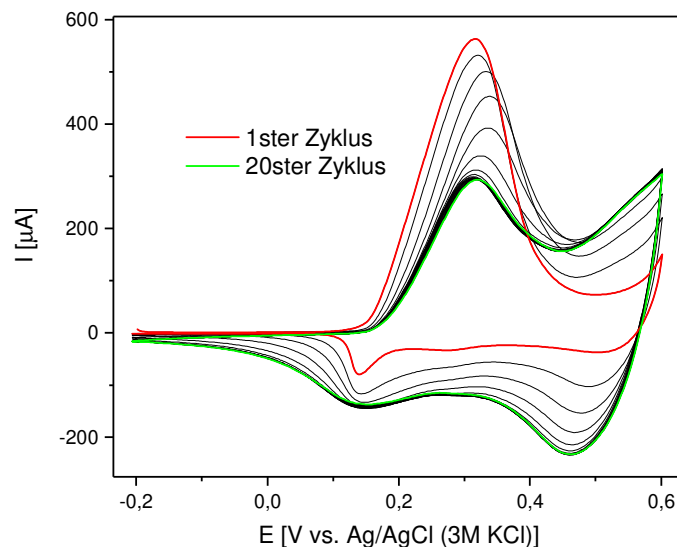


Abbildung 5.22: Elektrochemische Umwandlung von $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ zu Co_xO_y . Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitalterung in Lösung (100 mM CoCl_2 , $100 \text{ mM } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 25 Tage). Elektrolyt $0,1 \text{ M NaOH}$, Beladung der RDE: $0,25 \text{ mg/cm}^2$ Oxid, $0,05 \text{ mg/cm}^2$ GC und $0,05 \text{ mg/cm}^2$ Nafion, Bezugselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 2000 rpm , 20 mV/s , Argon Atmosphäre.

– *der geglühten Oxide* –

Die erhaltenen Proben, synthetisiert in Gegenwart von Lithium, Nickel und Mangan, wurden nach dem Glühen elektrochemisch untersucht. Besonderer Fokus lag hierbei darauf, ob sich die elektrokatalytische Aktivität gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion der Wasserspaltung (OER) durch die Dotierung verbessern ließ.

Zunächst wurden Cyclovoltammogramme (CVs) von exemplarischen Beispielen der geglühten Proben in einem Bereich zwischen -0,3 und 0,6 V vs. Ag/AgCl aufgenommen, um die Redoxsignale der Materialien zu analysieren. Abbildung 5.23 a) zeigt die erhaltenen CVs. Für die sphärolith-artigen Überstrukturen des reinen Kobalts (schwarze Kurve) wird das typische Co_3O_4 Voltammogramm erhalten, mit einem charakteristischen Redoxpaar bei einem Halbstufenpotential von 0,51 V vs. Ag/AgCl (3M KCl). Dieses entspricht dem Übergang $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$, welcher für alle reinen Kobalt(II,III)-oxide sehr reproduzierbar gemessen werden konnte und so auch in der Literatur gefunden wird.^[170] Das erste Oxidationssignal bei E^{ox} 0,21 V entspricht dem Übergang $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ und ist laut Literatur weniger reproduzierbar, sowohl was Potential, als auch Intensität betrifft. Die in Gegenwart von Lithium hergestellten Überstrukturen (Co:Li 50:50, rote Kurve) liefern ein CV, das sich sowohl in der Form, als auch in der Position der Signale kaum von denen des reinen Kobalt(II,III)-oxides unterscheidet. Auch das ist wieder ein Indiz dafür, dass Lithium nicht in den Kristall mit eingebaut werden kann. Die nickelhaltige Probe Co:Ni 80:20 dagegen unterscheidet sich deutlich von der reinen Kobaltprobe (grüne Kurve). Es werden zwei sehr breite Signale mit Peakpotentialen von 0,35 bzw. 0,47 V erhalten (Bestimmung von $E_{1/2}$ war durch die Überlagerung beider Signale im Rückwärtsscan nicht möglich). Sowohl Form als auch Peakpotentiale der Signale ähneln dem typischen CV von NiCo_2O_4 vom Spinell-Typ, wie es in Abbildung 5.23 b) gezeigt ist.^[255,256] Mangansubstitution führte strukturell zu den größten Veränderungen des Materials. Auch bei den elektrochemischen Messungen verursachte Mangan den größten Einfluss. Es zeigte sich, dass alle gemessenen manganhaltigen Proben bei gleicher Beladung wie die anderen Proben (0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion) keinerlei Redoxsignale lieferten. Dies deckt sich nicht mit der Literatur über diese Materialien, in der eine elektrochemische Charakterisierung ähnlicher Materialien möglich war.^[204] Weitergehende

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

Studien sollten hier zunächst klären, wie diese Co/Mn-Materialien angemessen elektrochemisch charakterisiert werden können.

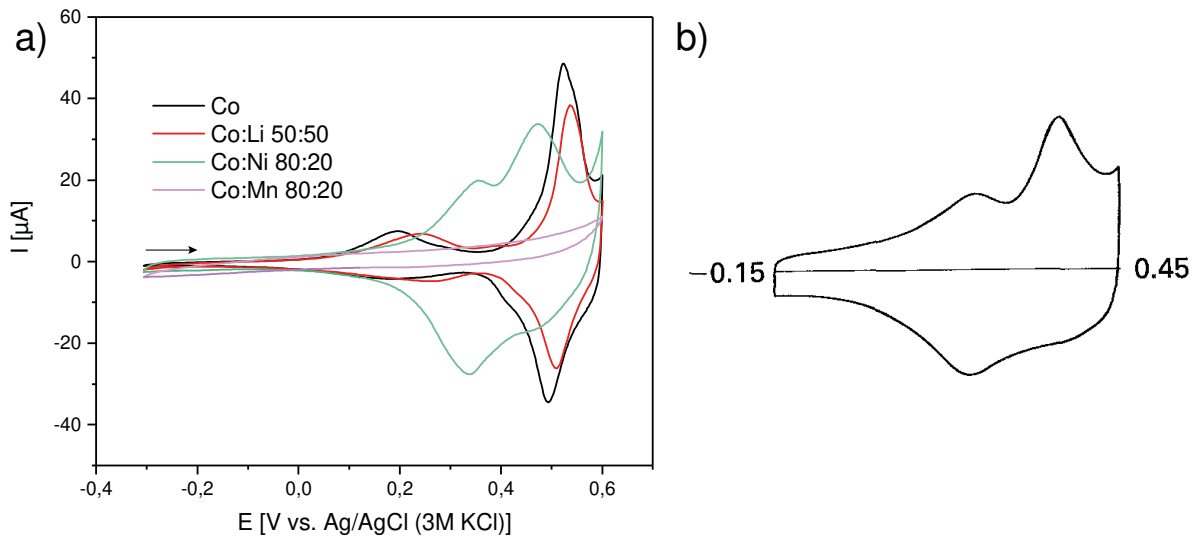


Abbildung 5.23: a) CVs der Materialien nach dem Glühen mit verschiedenen Dotierungsionen und Verhältnissen. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung (100 mM LiCl/(Mn/Ni/Co)Cl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Beladung der RDE: 0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion, Bezugselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 20 mV/s, Argon Atmosphäre. b) CV von NiCo₂O₄ synthetisiert durch thermische Zersetzung von Co/Ni(NO₃)₂ auf Titan-Elektroden. Gemessen in 1 M NaOH, 20 mV/s, Bezugselektrode SCE. Entnommen aus Referenz^[256]. © 1994 Chapman & Hall

Alle Materialien wurden bezüglich ihrer Aktivität in der OER getestet. Dazu wurde der Potentialbereich typischerweise auf 0,9 V vs. Ag/AgCl erweitert und die Elektrode mit 2000 rpm rotiert. Das gegenüber dem unkompensierten Zellwiderstand korrigierte Potential, das zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA/cm² nötig war, wurde abgelesen, und die Differenz zum Standardpotential der Wasserspaltung (1,229 V vs. RHE) gebildet. Dieses Überpotential $\eta_{j=10\text{mA/cm}^2}$ ist in Abbildung 5.24 gegen den jeweiligen Fremdionenanteil der Probe für die verschiedenen Materialien aufgetragen. Das Überpotential der reinen Kobaltprobe beträgt 463 ± 9 mV. Keines der gemischten Oxide besaß ein niedrigeres Überpotential, die Überpotentiale der Co:Li 50:50 Probe und der Co:Ni 80:20 Probe waren mit 469 ± 20 mV und 465 ± 4 mV quasi unverändert, während das der Co:Mn 80:20 Probe auf 650 ± 17 mV drastisch anstieg. Auch die reine Nickelprobe wurde getestet, ihr Überpotential lag bei 515 ± 29 mV.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

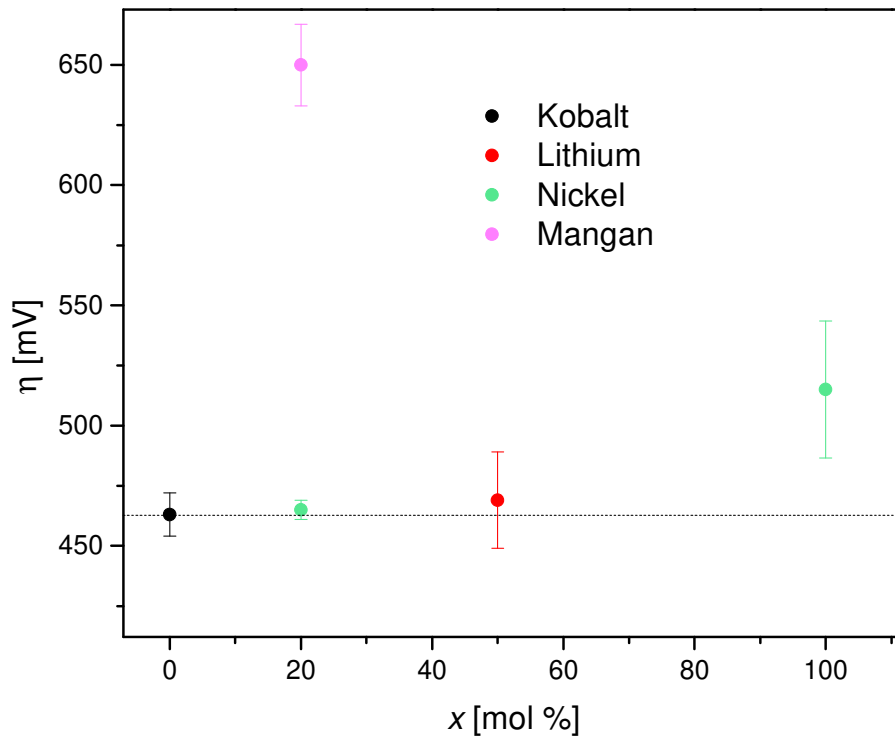


Abbildung 5.24: Vergleich der erhaltenen Überpotentiale, aufgetragen gegen den verwendeten Fremdionenanteil. Gestrichelte Linie markiert das Überpotential der reinen Kobaltprobe von 463 ± 9 mV. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung (100 mM LiCl/(Mn/Ni/Co)Cl₂, 100 mM (NH₄)₂CO₃, 25 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Beladung der RDE: 0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion, Bezugselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 2000 rpm, 20 mV/s (CV), 10 mV/s (OER), das Potential wurde gegenüber dem unkompenzierten Zellwiderstand R_u korrigiert, Argon Atmosphäre.

Die nachfolgenden Tabellen fassen alle erhobenen Daten der Präkursoren und der geglähten Oxide der über die Salzmetathese mit Fremdion-Dotierung hergestellten Materialien zusammen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass über diese Synthesemethode mit den verwendeten Dotierungsionen und Verhältnissen zwar Materialien mit interessanten Morphologien zugänglich sind, es allerdings nicht möglich war, das Überpotential positiv zu beeinflussen. Daraufhin wurde der Effekt der Dotierung in der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode getestet.

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

Tabelle 5.1 Präkursoren: Zusammenfassung der Charakterisierung der Präkursoren mittels Lichtmikroskopie/REM, IR-Spektroskopie und P-XRD. n.b.: wurde nicht erfasst, -: nicht verfügbar.

	<i>Lichtmikroskopie/REM</i>	<i>IR-Spektroskopie</i>	<i>P-XRD</i>
<i>Co</i>	sphärolith-artige Partikel	Basisches Carbonat	Wenig Kristallin
<i>Co:Li 80:20</i>	sphärolith-artige Partikel	Basisches Carbonat	n.b.
<i>Co:Li 50:50</i>	sphärolith-artige Partikel	Basisches Carbonat	n.b.
<i>Li</i>	Kein Niederschlag	-	-
<i>Co:Ni 80:20</i>	sphärolith-artige Partikel	Basisches Carbonat	n.b.
<i>Co:Ni 50:50</i>	sphärolith-artige Partikel + nicht umkristallisiertes Material	Basisches Carbonat	n.b.
<i>Ni</i>	nicht umkristallisiert	Basisches Carbonat	n.b.
<i>[CoCO₃ (Alfa Aesar)]</i>	n.b.	Reines Carbonat	a = 4,668(4) Å
<i>Co:Mn 98:2</i>	sphärolith-artige Partikel + Kugeln	n.b.	n.b.
<i>Co:Mn 90:10</i>	sphärolith-artige Partikel + Kugeln	n.b.	n.b.
<i>Co:Mn 80:20</i>	Kugeln ~ 10-40 µm	Reines Carbonat	a = 4,6996(19) Å
<i>Co:Mn 67:33</i>	Kugeln ~ 10-25 µm	Reines Carbonat	a = 4,720(3) Å
<i>Co:Mn 50:50</i>	Kugeln ~ 5-15 µm	Reines Carbonat	a = 4,733(3) Å
<i>Co:Mn 33:67</i>	Kugeln ~ 2-5µm	Reines Carbonat	a = 4,756(3) Å
<i>Co:Mn 20:80</i>	Kugeln ~ 1µm	Reines Carbonat	a = 4,7767(24) Å
<i>Mn</i>	Kugeln ~ 0,4 µm	Reines Carbonat	a = 4,787(4) Å

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Tabelle 5.2 Geglühte Oxide: Zusammenfassung der Charakterisierung der Proben nach dem Glühen mittels REM, P-XRD sowie dem bestimmten Überpotential. n.b.: wurde nicht erfasst, -: nicht verfügbar.

	<i>REM</i>	<i>P-XRD</i>	η (OER) [mV]
<i>Co</i>	sphärolith-artige Partikel	Kubisches Spinelloxid $a = 8,0764(7) \text{ \AA}$	463 ± 9
<i>Co:Li 80:20</i>	sphärolith-artige Partikel	Kubisches Spinelloxid	n.b.
<i>Co:Li 50:50</i>	sphärolith-artige Partikel feinere Plättchen	n.b.	469 ± 4
<i>Li</i>	-	-	-
<i>Co:Ni 80:20</i>	sphärolith-artige Partikel	Kubisches Spinelloxid $a = 8,0973(19) \text{ \AA}$	465 ± 4
<i>Co:Ni 50:50</i>	sphärolith-artige Partikel „zweidimensional“	n.b.	-
<i>Ni</i>	n.b.	n.b.	515 ± 29
<i>Co:Mn 98:2</i>	n.b.	n.b.	n.b.
<i>Co:Mn 90:10</i>	n.b.	n.b.	n.b.
<i>Co:Mn 80:20</i>	Kugeln, Kern-Schale	Kubisches Spinelloxid $a = 8,1796(14) \text{ \AA}$	650 ± 17
<i>Co:Mn 67:33</i>	n.b.	Kubisches Spinelloxid $a = 8,242(3) \text{ \AA}$	n.b.
<i>Co:Mn 50:50</i>	Kugeln, Kern-Schale	Kubisches ($a = 8,193(19) \text{ \AA}$) + tetragonales ($a = 5,7183(12) \text{ \AA}$) Spinelloxid	n.b.
<i>Co:Mn 33:67</i>	n.b.	Tetragonales Spinelloxid $a = 5,7189(3) \text{ \AA}$	n.b.
<i>Co:Mn 20:80</i>	n.b.	Tetragonales Spinelloxid $a = 5,7266(7) \text{ \AA}$ + Bixbyit	n.b.
<i>Mn</i>	n.b.	Bixbyit $a = 9,4121(3) \text{ \AA}$	n.b.

5.3.1.2. In der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode

Synthese

Zur Herstellung gemischter Carbonate/Oxide über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode wurde analog der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Vorgehensweise verfahren. Eine 100 mM Metallchloridlösung wurde für 48 h einer gesättigten CO₂- und NH₃-Atmosphäre ausgesetzt. In diesem Fall wurde allerdings nicht eine 100 mM CoCl₂·6H₂O Lösung verwendet wie zuvor, sondern Co²⁺ wurde anteilig durch die Dotierungsionen Li⁺, Ni²⁺ und Mn²⁺ ersetzt um jeweils Proben mit 20 und 50 % Dotierungsgehalt zu erreichen. Auch Proben ohne Kobalt, die nur die reinen Dotierungsionen enthielten wurden zu Vergleichszwecken hergestellt. Im Falle der reinen Lithiumprobe, wurde wie erwartet kein Niederschlag erhalten, da Lithium kein schwerlösliches Carbonat bildet. Nach typischerweise 48 Stunden Reaktionsdauer wurde der Niederschlag abzentrifugiert, gewaschen und getrocknet.

Charakterisierung mittels FT-IR-Spektroskopie

Die erhaltenen Präkursoren wurden mittels FT-IR Spektroskopie untersucht. Abbildung 5.25 a) zeigt die Spektren der Lithiumreihe. Sowohl für 20 % (rote Kurve) als auch für 50 % (rote gestrichelte Kurve) Dotierungsionanteil in der Kristallisationslösung wurden mit der reinen Kobaltprobe (schwarze Kurve) identische Spektren erhalten, mit Banden bei 3490, 1384 und 830 cm⁻¹. Dies ist ein erster Hinweis, dass auch in den über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode hergestellten Carbonaten Lithium nicht oder nur in Spuren mit in das Kristallgitter eingebaut wird. Abbildung 5.25 b) zeigt die Spektren der Nickelreihe. Die Hydroxidbande bei 3490 cm⁻¹ ist für die reine Nickelprobe (graue Kurve) deutlich schwächer ausgeprägt, als für die reine Kobaltprobe (schwarze Kurve). Für die beiden gemischten Proben verhält es sich so, dass das Spektrum der Co:Ni 80:20 Probe (grüne Kurve) dem der reinen Kobaltprobe gleicht, während das der Co:Ni 50:50 Probe (grüne gestrichelte Kurve) eher dem der reinen Nickelprobe ähnelt. Die deutlichsten Veränderungen wurden auch hier für die Manganreihe erhalten, deren Spektren in Abbildung 5.25 c) gezeigt sind. Das Spektrum der reinen Manganprobe (graue Kurve) hat deutlich weniger Hydroxidcharakter, die Beugungsschwingungen des Carbonat-Ions außerhalb (ν_3) und innerhalb (ν_4) der

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Molekülebene bei 858 und 722 cm^{-1} treten als deutlich schärfere Banden auf. Somit ist das erhaltene Spektrum dem reinen Carbonatspektrum von Mineralien des Calcit-Typs deutlich ähnlicher.^[248] Auch beide Spektren der gemischten Materialien Co:Mn 80:20 (rosa Kurve) und Co:Mn 50:50 (rosa gestrichelte Kurve) ähneln dem der reinen Manganprobe und somit dem eines Carbonats mit wenig Hydroxidcharakter.

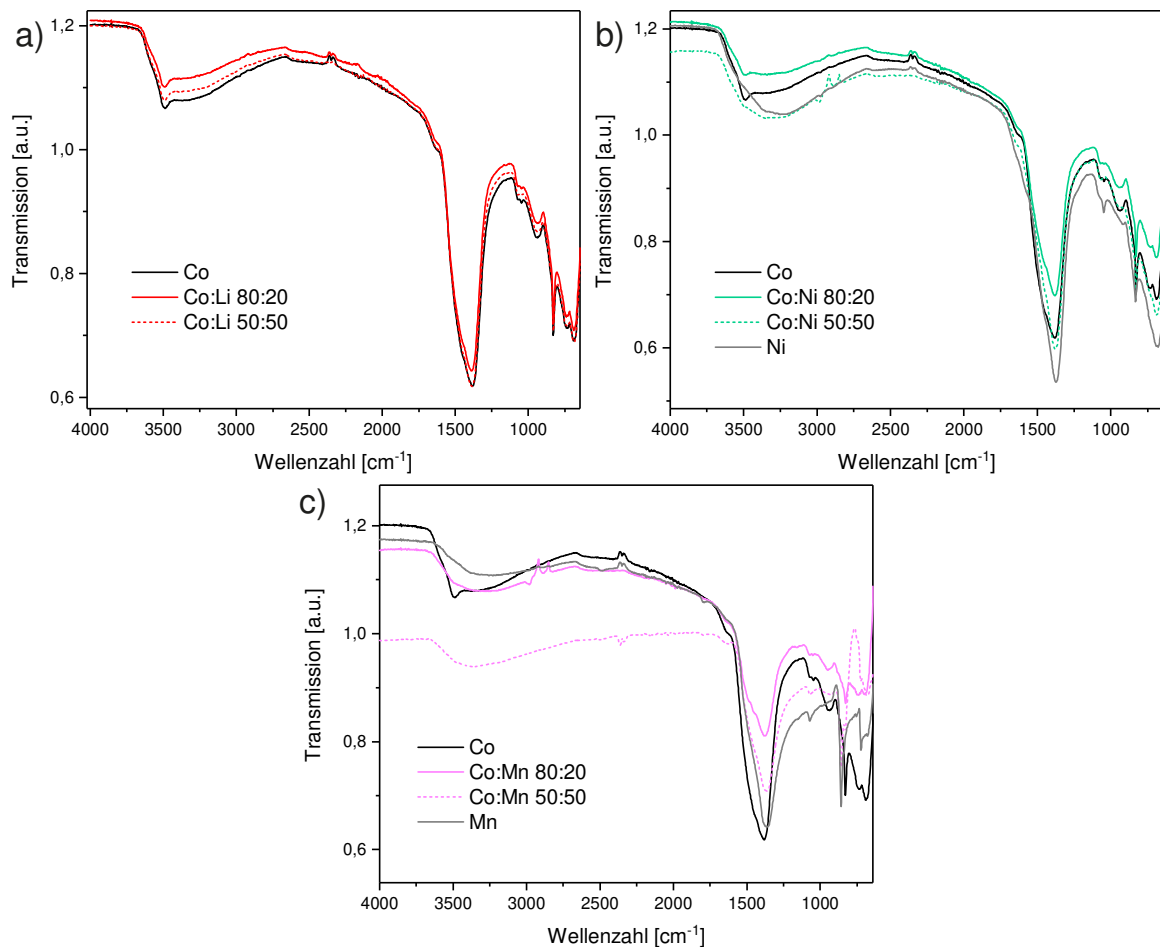


Abbildung 5.25: FT-IR Spektren der durch Ammoniumcarbonatdiffusion hergestellten gemischten Carbonate. a) Co (schwarz), Co:Li 80:20 (rot), Co:Li 50:50 (rot gestrichelt). b) Co (schwarz), Co:Ni 80:20 (grün), Co:Ni 50:50 (grün gestrichelt), Ni (grau). c) Co (schwarz), Co:Mn 80:20 (rosa), Co:Mn 50:50 (rosa gestrichelt), Mn (grau). Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM LiCl/(Mn/Ni/Co)Cl₂, 2 Tage).

Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Die Carbonate wurden unter Luft bei 400° geblüht um sie in die entsprechenden Oxide umzuwandeln und weiteren Charakterisierungsmethoden zugänglich zu machen. Die Proben

wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. In allen Fällen wurden die Präzipitate als Agglomerate von ca. 50 nm großen Partikeln erhalten. Beispielhafte REM-Aufnahmen sind in Abbildung 5.26 zu sehen. Die Agglomerate waren im Falle der Co:Ni 50:50 Probe (b) mit bis zu 1 μm etwas kleiner als im Falle der reinen Kobaltprobe (a), in der die Agglomerate Dimensionen von bis zu 2 μm erreichten. In der Co:Mn 80:20 Probe (c) entsprach die Größe der Aggregate der der reinen Kobaltprobe, hier scheinen allerdings die einzelnen Partikel haarförmig nach außen hin leicht verlängert zu sein. Die strukturellen Veränderungen der Materialien durch Dotierung waren bei dieser Syntheseroute also deutlich geringer ausgeprägt als bei der Salzmetathese. Hier werden in allen Fällen morphologisch sehr ähnliche Materialien erhalten.

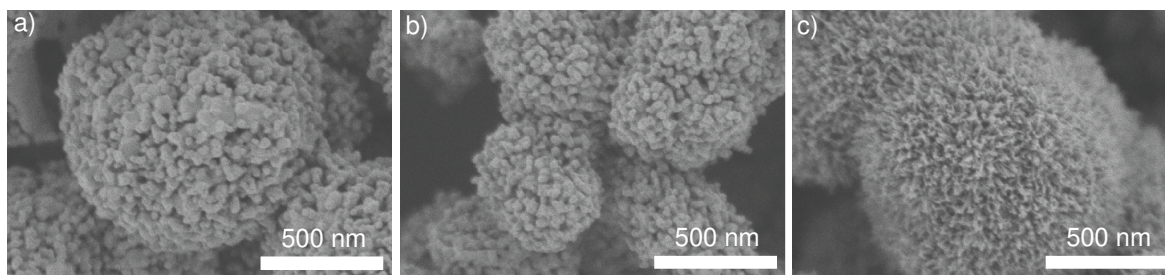


Abbildung 5.26: REM-Aufnahmen einiger der verschiedenen Materialien nach dem Glühen: a) Co, b) Co:Ni 50:50, c) Co:Mn 80:20. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM $\text{LiCl}/(\text{Mn}/\text{Ni}/\text{Co})\text{Cl}_2$, 2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400° , 2h.

Charakterisierung mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie

Zur weiteren Charakterisierung wurde die reine Kobaltprobe und die Proben mit jeweils 20 % Dotierungsionanteil mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht. Die erhaltenen Beugungsmuster sind in Abbildung 5.27 gezeigt. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Kurven entlang der Intensitätsachse-Achse verschoben. Die schlechte Signalqualität rührt zum einen daher, dass am Institut für Materialwissenschaft der Universität Stuttgart kein für kleine Probenmengen (in diesem Beispiel wurde mit einer Probenmenge von ca. 80 mg, der ungefähren Ausbeute eines einzelnen Ansatzes, gemessen) optimierter Probenträger zur Verfügung steht und zum anderen von der bei Messung mit einer Kupferquelle auftretenden Röntgenfluoreszenz des Kobalts. Alle auftretenden Reflexe sowohl in der reinen Kobaltprobe

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

als auch in den gemessenen gemischten Proben Co:Li 80:20, Co:Ni 80:20 und Co:Mn 80:20 konnten der Spinell-Struktur gemäß Literatur^[240] zugeordnet werden. Für die Co:Li 80:20 Probe konnten keinerlei Unterschied zum Diffraktogramm der reinen Kobaltprobe beobachtet werden, da hier vermutlich kein Einbau des Lithiums erfolgt. In der Co:Ni 80:20 Probe und der Co:Mn 80:20 Probe wurde eine Verbreiterung der Reflexe beobachtet, was auf eine Veränderung der Kristallstruktur durch den Einbau der Fremdionen hindeutet. Allerdings erlaubt die schlechte Signalqualität keine weiteren Rückschlüsse.

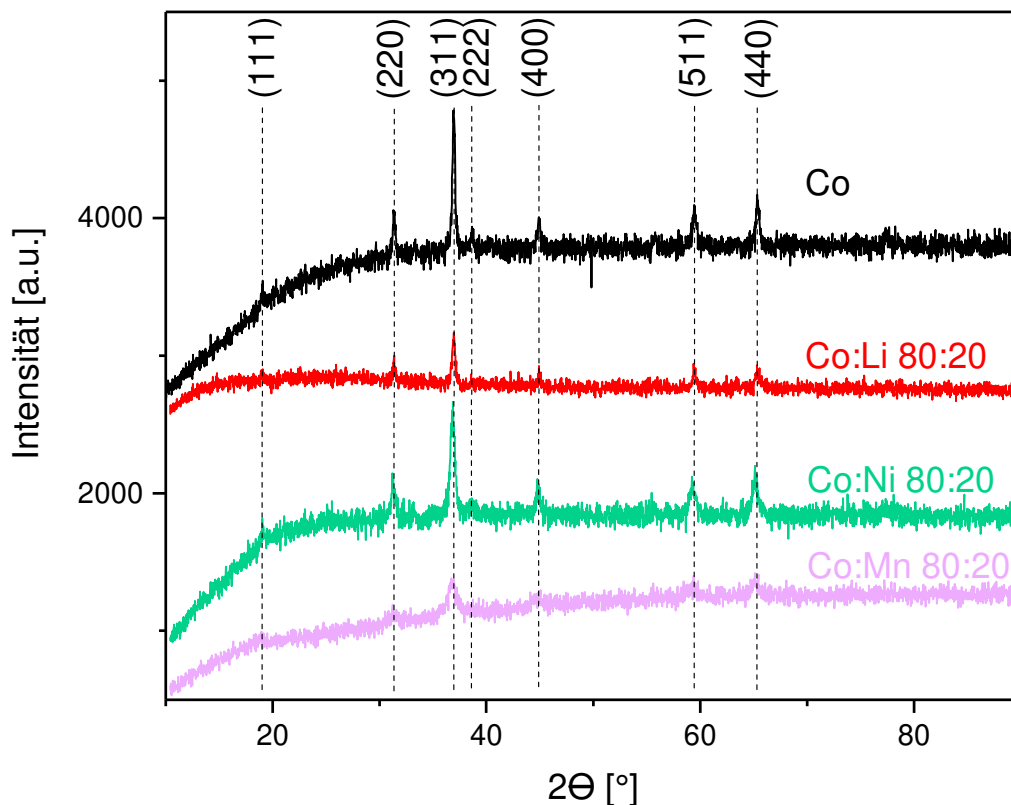


Abbildung 5.27: Pulver-Röntgendiffraktogramme der Kobaltprobe (schwarz), der Co:Li 80:20 Probe (rot), der Co:Ni 80:20 Probe (grün) und der Co:Mn 80:20 Probe (rosa) nach Kalzinieren. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Spektren entlang der Intensitäts-Achse verschoben worden. Der starke Hintergrund rührt von der Röntgenfluoreszenz des Kobalts bei Messung mit einer Kupferquelle. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM LiCl/(Mn/Ni/Co)Cl₂, 2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h.

Elektrochemische Charakterisierung

– mittels Cyclovoltammetrie –

Die Proben wurden nach dem Glühen gemäß dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Standardprotokoll mit einer Beladung von 0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion auf einer Glaskohlescheibenelektrode immobilisiert. Zunächst wurden CVs der geglühten Proben in einem Bereich zwischen -0,3 und 0,6 V gegen Ag/AgCl aufgenommen um die Redoxsignale der Materialien zu analysieren. Gemessen wurde in 0,1 M wässriger NaOH, welche durch Einleiten von Druckluft für eine halbe Stunde mit Sauerstoff angereichert wurde. Eine Anreicherung mit Sauerstoff durch Druckluft könnte zu einer Verunreinigung des Elektrolyten führen und ist nicht ideal. In diesem Beispiel wurde allerdings kein Anhaltspunkt für eine Beeinträchtigung der Ergebnisse durch Verunreinigungen gefunden, da identisch präparierte Elektroden unter Argon gemessen identische Ergebnisse mit denen aus dem Druckluft-angereicherten Versuchten zeigten.

Die erhaltenen Voltammogramme sind in Abbildung 5.28 gezeigt. Die CVs der in Gegenwart von Lithium hergestellten Materialien Co:Li 80:20 und Co:Li 50:50 (Abbildung 5.28 a)) gleichen dem des reinen Spinell-Typ Co₃O₄, mit einem charakteristischen Redoxpaar bei einem Halbstufenpotential von 0,51 V vs. Ag/AgCl (3M KCl), welches dem Übergang Co³⁺ → Co⁴⁺ entspricht und so auch in der Literatur gefunden wird.^[170] Das erste Oxidationssignal bei E^{ox} 0,21 V entspricht dem Übergang Co²⁺ → Co³⁺. Die Ähnlichkeit zum CV des reinen Kobaltcarbonats ist ein weiterer Hinweis auf einen Ausschluss der Lithiumionen während der Kristallisation.

In Abbildung 5.28 b) sind die CVs der Nickelreihe zu sehen. Wie bereits für die durch Salzmetathese hergestellten gemischten Co:Ni-Oxide zu sehen gewesen war, zeigt sich auch hier eine deutliche Veränderung des Cyclovoltammogramms. Zum einen ist das stärkste Signal zu geringerem Potential (E_p = 0,45 V, Bestimmung von E_{1/2} aufgrund des Zusammenfallens des Signales mit einer vorgelagerten Schulter nicht möglich) verschoben und zum anderen sind die Signale deutlich verbreitert. Wieder zeigt sich eine große Ähnlichkeit zu in der Literatur und in Abbildung 5.23 b) auf Seite 145 gezeigten CVs von NiCo₂O₄.^[255,256] Hier ist für die beiden gemischten Proben Co:Ni 80:20 und Co:Ni 50:50 ein zusätzliches Reduktionssignal bei E^{Redo} = -0,2V zu sehen, bei dem es sich sehr wahrscheinlich um die Reduktion von Sauerstoff

handelt, da das Signal unter sauerstofffreien Bedingungen nicht auftrat. Dass es sich um eine im Elektrolyten gelöste Spezies handelt, wurde in einem Experiment überprüft, bei dem die Rotationsgeschwindigkeit stetig erhöht wurde. Plottet man den Grenzstrom gegen die Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit erhält man eine Gerade (Lewich-Plot, siehe Abbildung 5.29). Unter allen getesteten Substanzen waren die gemischten Co:Ni-Oxide die einzigen, die einen nennenswerten Grenzstrom für die Sauerstoffreduktion (ORR) lieferten. Allerdings waren die Stromwerte verglichen mit der Literatur über vergleichbare Materialien immer noch sehr gering. Ziel weiterführender Studien müsste es daher zunächst sein, den experimentellen Aufbau (Sättigen der Lösung mit Sauerstoff, Wahl geeigneter Messparameter) zu optimieren. Diese Studie wurde auf die Untersuchung der OER beschränkt.

Zuletzt wurden die Materialien der Mangan Reihe untersucht (Cyclovoltammogramme in Abbildung 5.28 c)). Auch hier zeigte sich, ähnlich wie in der Salzmetathese, dass alle Materialien mit Mangananteil unter den gewählten Bedingungen keine faradayschen Redoxsignale sondern einzig kapazitive Ströme zeigten. Diese elektrochemische Inaktivität der gemessenen Mangan-haltigen Materialien deckt sich nicht mit Literatur über vergleichbare Systeme^[204,257]. Weiterführende Studien sollten hier klären, wie eine adäquate elektrochemische Charakterisierung der Mangan-haltigen Oxide möglich ist.

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

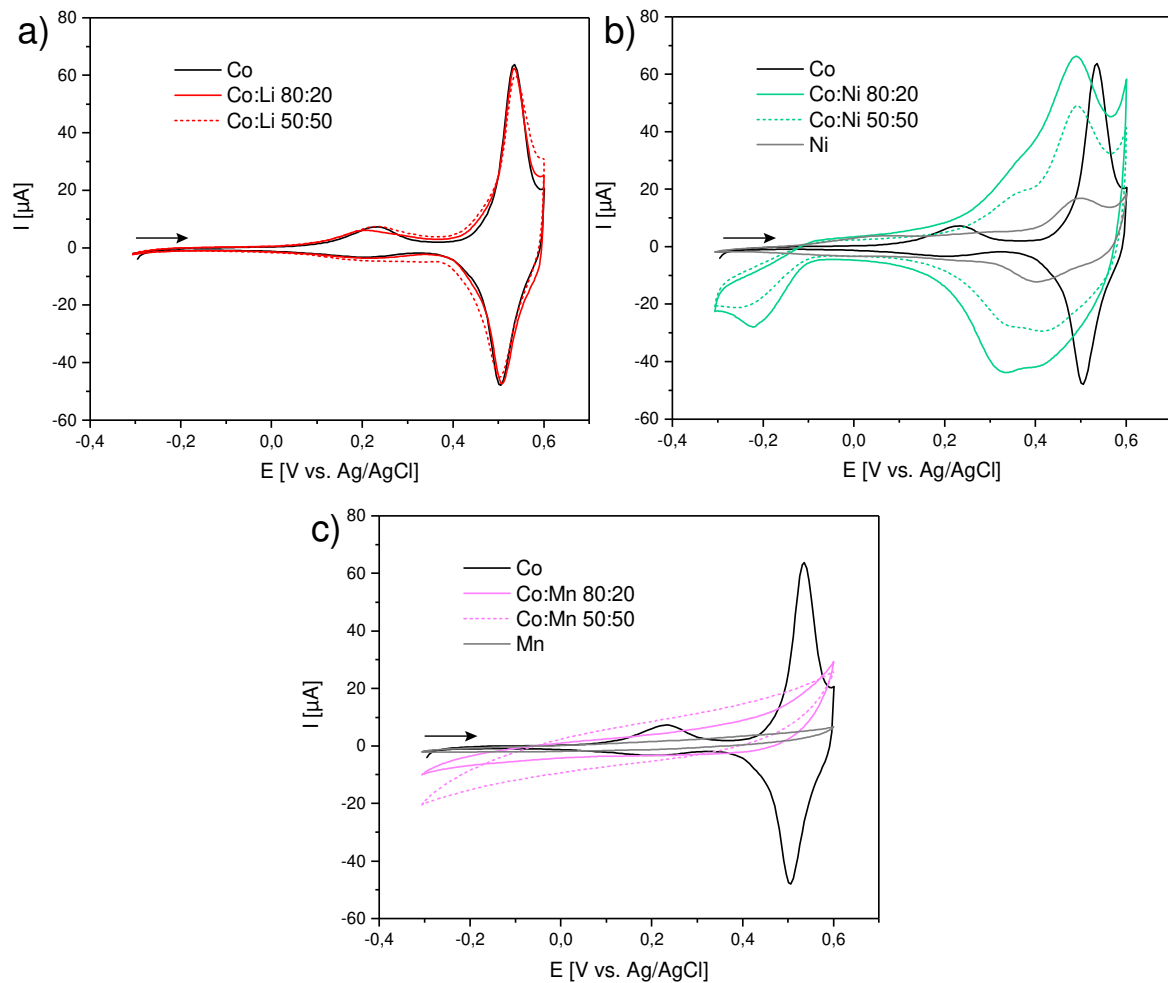


Abbildung 5.28: CVs der Materialien nach dem Glühen mit verschiedenen Dotierungionen und Verhältnissen. a) Co (schwarze Linie), Co:Li 80:20 (rote Linie), Co:Li 50:50 (rote gestrichelte Linie). b) Co (schwarze Linie), Co:Ni 80:20 (grüne Linie), Co:Ni 50:50 (grüne gestrichelte Linie), Ni (graue Linie). c) Co (schwarze Linie), Co:Mn 80:20 (rosa Linie), Co:Mn 50:50 (rosa gestrichelte Linie), Mn (graue Linie). Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM LiCl/(Mn/Ni/Co)Cl₂, 2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Beladung der RDE: 0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion, Bezugs elektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 20 mV/s, unter Luft.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

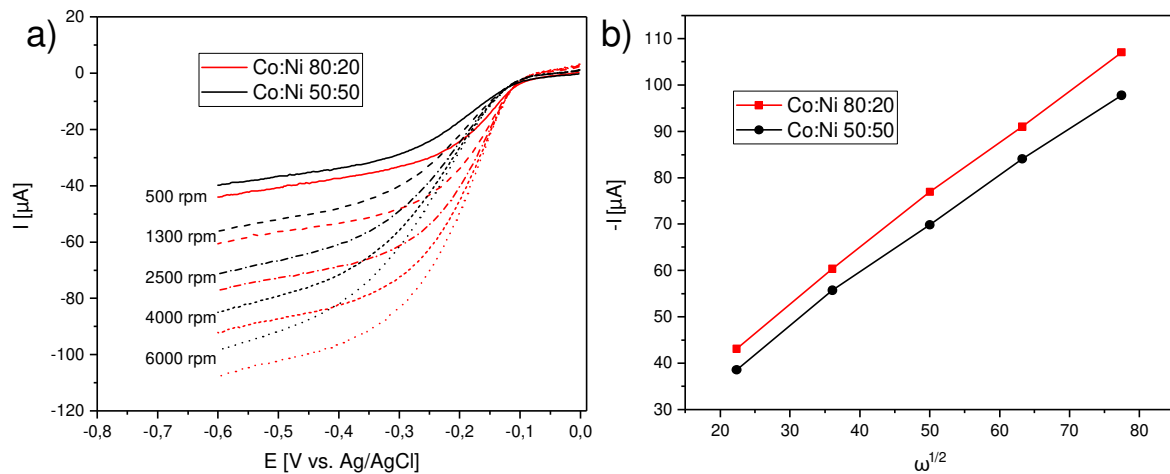


Abbildung 5.29: RDE Experiment bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten. a) I-E Auftragung der erhaltenen Kurven von Co:Ni 80:20 und Co:Ni 50:50 b) Lewich-Plot der ausgelesenen Grenzströme (@ -0,6 V) gegen die Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit, welcher für beide Materialien eine Gerade ergibt. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Beladung der RDE: 0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion, Bezugs elektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 10 mV/s, unter Luft

– Bestimmung des Überpotentials –

Das Überpotential gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion der Wasserspaltung (OER) wurde bestimmt. Da erste Experimente zeigten, dass vor allem die Nickelreihe interessante Ergebnisse erzielte, wurden vier weitere Verhältnisse (Co:Ni 90:10, 67:33, 33:67 und 20:80) synthetisiert, gegläht und vermessen. Zur Bestimmung des Überpotentials wurde typischerweise ein Potentialbereich zwischen 0 und 0,9 V vs. Ag/AgCl abgefahren und die Elektrode mit 2000 rpm gedreht. Das gegenüber dem unkompenzierten Zellwiderstand korrigierte Potential, das zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA/cm² nötig war wurde abgelesen und die Differenz zum Standardpotential der Wasserspaltung (1,229 V vs. RHE) gebildet. Die so erhaltenen Überpotentiale $\eta_{j=10\text{mA/cm}^2}$ sind in Abbildung 5.30 gegen den jeweiligen Fremdionenanteil an Lithium (rot), Mangan (rosa) oder Nickel (grün) aufgetragen.

Für die in Gegenwart von Lithium hergestellten Materialien blieb das Überpotential mit 461 ± 7 mV für die Co:Li 80:20 Probe zunächst gleich dem der reinen Kobalt-Probe mit 461 ± 11 mV. Für die Co:Li 50:50 Probe stieg es minimal auf 475 ± 3 mV an. Auch das ist wieder ein Indiz für den Ausschluss des Lithiums während der Mineralisation, ohne einen positiven Effekt auf das Überpotential auszuüben.

Es zeigte sich, dass mit steigendem Mangan-Dotierungsgehalt steigende Überpotentiale erhalten werden von 461 ± 11 mV für die reine Kobaltprobe über 501 ± 2 mV für die Co:Mn 80:20 Probe bis hin zu 538 ± 8 mV für die Co:Mn 50:50 Probe. Mangan führt dementsprechend nicht zu einer Verbesserung der elektrokatalytischen Eigenschaften bezüglich der OER, sondern verschlechtert sie im Gegenteil.

Interessante Ergebnisse lieferte einzig die Nickelreihe. Hier zeigte sich, dass mit steigendem Nickelgehalt der Probe das Überpotential zunächst abfällt (Co:Ni 90:10: 453 ± 9 mV, Co:Ni 80:20: 435 ± 4 mV) und bei Co:Ni 67:33 ein Minimum bei 429 ± 4 mV erreicht. Danach steigt das Überpotential mit vergleichbarer Steigung wieder an (Co:Ni 50:50: 443 ± 1 mV, Co:Ni 33:67: 459 ± 1 mV, Co:Ni 20:80: 507 ± 7 mV) und erreicht für die reine Nickelprobe mit 533 ± 11 mV sein Maximum für diese Serie. Dieses Ergebnis deckt sich mit literatur-dokumentierten Studien, welche zeigen konnten, dass NiCo_2O_4 (welches stöchiometrisch mit der Co:Ni 67:33 Probe übereinstimmt) ein besonders gutes Katalysatormaterial darstellen könnte.^[138,192,258,259]

Interessant ist die nahezu linear verlaufende Entwicklung der Überpotentiale über die gesamte Spanne des Dotierungsgrades. Warum das Überpotential verändert wird, ist nicht einfach zu beantworten. Studien haben gezeigt, dass der Einbau von Ni^{2+} in das Spinell-Gitter zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt.^[258,260,261] Dies wird vor allem auf die Anwesenheit von Ni^{3+} -Ionen in den Oktaederlücken zurückgeführt.^[259] Dabei wurde beispielsweise eine Steigerung der Leitfähigkeit um bis zu vier Größenordnungen von $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm für reines Co_3O_4 auf $3 \cdot 10^{-1}$ S/cm für NiCo_2O_4 erreicht.^[258] Außerdem können durch das Auftreten von Fehlstellen neue aktive Zentren gebildet werden. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass der katalytische Prozess aus einer ganzen Abfolge von Adsorption, Elektronen- und Protonenübertragung und Desorption verschiedener Edukte, Zwischenstufen und Produkte besteht, was die Zuordnung der beobachteten Effekte zu einzelnen Stufen dieser Kaskade erschwert, zumal viele Größen innerhalb der Folge, wie z.B. die Chemiesorptionsenergien der Zwischenstufen zusätzlich voneinander abhängen.^[125,137]

Weitere Charakterisierungsmethoden, wie z.B. P-XRD, EDX-REM, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Mößbauer-Spektroskopie oder Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR), könnten helfen zu klären, welche Materialien $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ (Co_3O_4 , NiCo_2O_4 , Ni_3O_4 , ...) hier vorliegen und in welchen Oxidationsstufen die

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

einzelnen Metall-Ionen vorliegen, um möglicherweise genauere Aussagen über den Grund der Verbesserung des Überpotentials machen zu können. Dies ging über den Fokus der momentanen Arbeit hinaus.

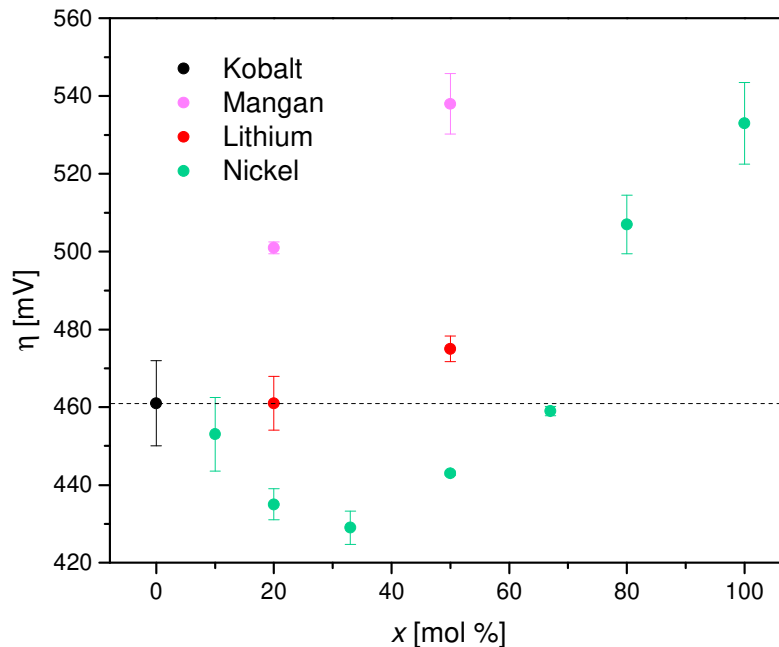


Abbildung 5.30: Vergleich der erhaltenen Überpotentiale, aufgetragen gegen den verwendeten Fremdionenanteil. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (100 mM LiCl/(Mn/Ni/Co)Cl₂, 2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Beladung der RDE: 0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion, Bezugselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 10 mV/s, 2000 rpm, das Potential wurde gegenüber dem unkompensierten Zellwiderstand R_u korrigiert, unter Luft.

Es ist also gelungen, das Überpotential durch Dotierung mit Nickel um bis zu 32 mV zu verringern. Tabelle 5.3 fasst noch einmal zusammen, welches Material mit welchen Methoden charakterisiert wurde und listet alle erreichten Überpotentiale auf. Im nächsten Kapitel sollte untersucht werden, ob auch durch die gezielte Einstellung der Morphologie Einfluss auf das Überpotential genommen werden kann.

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Charakterisierung der durch Ammoniumcarbonatdiffusion synthetisierten Materialien (Präkursoren und geätzte Oxide) mit verschiedenen Dotierungselementen mittels IR-Spektroskopie, REM, P-XRD, CV sowie dem bestimmten Überpotential gegenüber der OER. o: wurde erfasst, n.b.: wurde nicht erfasst, -: nicht verfügbar.

	<i>Prä-</i>	<i>Geglühte</i>			
	<i>kursoren</i>	<i>Oxide</i>			
	<i>IR</i>	<i>REM</i>	<i>P-XRD</i>	<i>CV</i>	η (OER) [mV]
<i>Co</i>	o	o	o	o	461 ± 11
<i>Co:Li 80:20</i>	o	n.b.	o	o	461 ± 7
<i>Co:Li 50:50</i>	o	n.b.	n.b.	o	475 ± 3
<i>Li</i>	-	-	-	-	-
<i>Co:Mn 80:20</i>	o	o	o	o	501 ± 2
<i>Co:Mn 50:50</i>	o	n.b.	n.b.	o	538 ± 8
<i>Mn</i>	o	n.b.	n.b.	o	n.b.
<i>Co:Ni 90:10</i>	o	n.b.	n.b.	o	453 ± 9
<i>Co:Ni 80:20</i>	o	n.b.	o	o	435 ± 4
<i>Co:Ni 67:33</i>	o	n.b.	n.b.	o	429 ± 4
<i>Co:Ni 50:50</i>	o	o	n.b.	o	443 ± 1
<i>Co:Ni 33:67</i>	o	n.b.	n.b.	o	459 ± 1
<i>Co:Ni 20:80</i>	o	n.b.	n.b.	o	507 ± 7
<i>Ni</i>	o	n.b.	n.b.	o	533 ± 11

5.3.2. Modifikation der Morphologie durch lösliche und unlösliche organische Polyelektrolyte

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, ist die elektrochemische Wasserspaltung ein katalytisch hoch komplexer Prozess und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind aufgrund der Vielzahl der Parameter, von der die Aktivität eines Materials abhängt, quasi unmöglich vorherzusagen und schwierig zu bestimmen. Kernfokus der Arbeiten von Dr. Anna Schenk, die Teile der Materialien in diesem Kapitel synthetisiert hat, ist die Bioinspirierte Mineralisation, d.h. nach dem Vorbild der Natur synthetisierte anorganische Materialien, die durch organischen Zusatz während der Mineralisation besondere Eigenschaften erlangen. Durch lösliche Polyelektrolyte und unlösliche Biotemplate beispielsweise ist es möglich, Co_3O_4 mit stäbchenförmiger Morphologie zu synthetisieren. Herauszufinden, ob diese nanostrukturierten Materialien in der Elektrokatalyse besondere Eigenschaften aufweisen, ist Ziel dieses Kapitels.

5.3.2.1. Strukturierung durch Membranen und Polyacrylsäure

Vorarbeiten von Dr. Anna Schenk hatten gezeigt, dass sich Ionenspur-geätzte Membranen (engl. Track etched membranes, TE-M,) mit basischem Kobaltcarbonat mittels der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode infiltrieren lassen, wenn ein hochgeladener strukturdirigierender Polyelektrolyt zugegen ist. Diese Beobachtung deckt sich mit früheren Arbeiten zu Calciumcarbonat, welches in Gegenwart von beispielsweise Polyaspartam und Polyacrylsäure (PAA, Strukturformel in Abbildung 5.31) TE-Ms infiltrieren konnte.^[178,262] Während der Ammoniumcarbonatdiffusion steigt der pH-Wert durch Eindiffusion von CO_2 und NH_3 auf ca. 9^[186], PAA liegt mit einem pKs-Wert von 4,5^[263] dann fast vollständig in deprotonierter Form vor^[264]. Die Komplexierung von Kobalt-Ionen führt im Folgenden zu einer Verlangsamung des Kristallwachstums, welche die Infiltration von Membranen und somit die Synthese von stäbchenförmigem Präzipitat möglich macht.^[182] . Abbildung 5.31 zeigt eine schematische Darstellung des Prozesses. Hier sollte der Parameterraum, in dem eine Infiltration im Falle des Kobaltcarbonats stattfindet, definiert werden und die erhaltenen Materialien anschließend als Katalysatoren für die OER getestet werden. Die synthetischen

Arbeiten in diesem Kapitel wurden von Andre Michele und Marc Vocht im Rahmen ihrer Forschungspraktika unter meiner Anleitung durchgeführt.

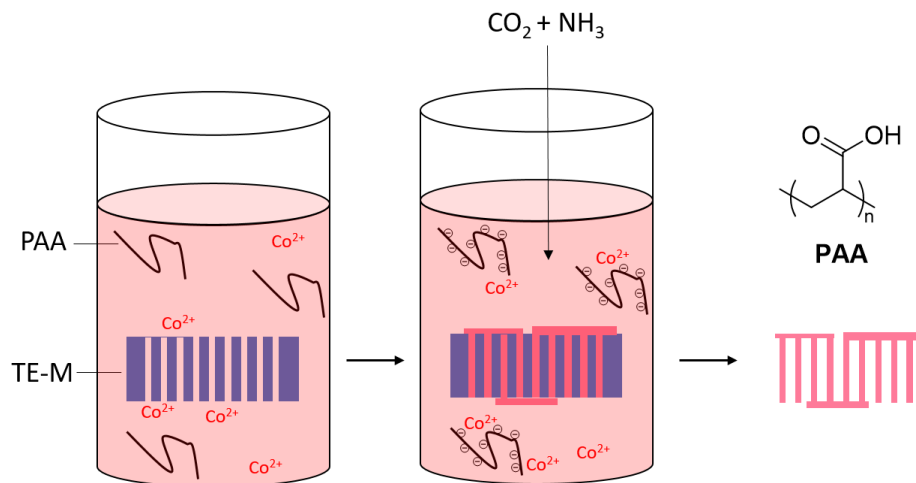


Abbildung 5.31: Schematische Darstellung der Synthese von $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ in Membranporen. Diffusion von CO_2 und NH_3 in eine Lösung von Co^{2+} und PAA führt zum Auskristallisieren von $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ in den Membranporen. Nach Auflösen der Membran wird ein Replikat erhalten.

Synthese und Charakterisierung

Es wurden 10 ml einer wässrigen Kobalt(II)chlorid-Hexahydrat-Lösung (50-200 mM) hergestellt, welche zusätzlich mit Polyacrylsäure (PAA, 0-1 g/L, $\bar{M}_w = 100000$ g/mol) versetzt wurde. Eine TE-M (Polycarbonatfolie (20 μm Schichtdicke) mit zylindrischen Poren von 100 oder 200 nm Porendurchmesser) wurde gereinigt (Ethanol, Sauerstoffplasma) und sofort so in die Lösung getaucht, dass sie vollständig bedeckt war. Die Lösung wurde einer Kohlenstoffdioxid- und Ammoniak-Atmosphäre ausgesetzt, welche bei der Zersetzung von Ammoniumcarbonat in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, z.B. einem Exsikkator, bei Raumtemperatur entsteht. Nach typischerweise zwei Tagen Reaktionszeit wurde die Membran entnommen, von anhaftendem Präzipitat befreit, in Dichlormethan aufgelöst und der Niederschlag mit Dichlormethan, Ethanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Die Proben wurden durch Kalzinieren bei 400 ° für 2 h in die entsprechenden Oxide überführt. Durch Variation der PAA-Konzentration und der Co(II)-Konzentration sollten geeignete Parameter für die Infiltrierung sowohl der 200 nm als auch der 100 nm porigen Membranen gefunden werden.

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Abbildung 5.32 zeigt REM-Bilder von Materialien, die in den 200 nm porigen Membranen bei verschiedenen Co^{2+} und PAA Konzentrationen synthetisiert wurden. Einerseits wurde die Kobaltkonzentration von 50 mM (a, d, g) über 100 mM (b, e, h) auf 200 mM (c, f, i) erhöht und andererseits die PAA-Konzentration zwischen 0 g/L (a – c), 0,1 g/L (d – f) und 1 g/L (g – i) variiert. Es zeigte sich, dass ohne Zusatz von PAA für alle Co^{2+} -Konzentrationen nur eine schlechte Infiltration zu beobachten war. Dies äußert sich darin, dass als Produkt vor allem Schichten erhalten werden, welche mit sehr kurzen (1 – 5 μm) stäbchenförmigen Partikeln bedeckt sind (vgl. Abbildung 5.32 a – c). Während der Mineralisation füllen sich die Kanäle in der Membran also nicht vollständig mit Material, was nach Auflösen der Membran und Glühen des Carbonatrückstandes zu einem zusammenhanglosen Gemisch aus dickeren Schichten, welche die Membran zuvor außen bedeckt hatten, und kurzen Stäbchen führt. Im Falle der höchsten Kobaltkonzentration von 200 mM haben sich längliche Stäbchen mit bis zu 15 μm Länge gebildet, wenngleich noch keine vollständige Infiltration möglich war, was darauf schließen lässt, dass eine hohe Kobaltkonzentration förderlich für eine gute Infiltration ist. Gibt man PAA während der Mineralisation hinzu, ändert sich das Bild. Für alle verwendeten Kobaltkonzentrationen und sowohl für die niedrige, wie auch für die hohe Polymerkonzentration erhält man Strukturen, die die Membran vollständig replizieren (Abbildung 5.32 d – i). Während für die niedrigste Kobaltkonzentration das Innere der Struktur in sich zusammenfällt, da hier vermutlich nicht genügend Material vorhanden ist um eine stabile Struktur zu erhalten, erhält man für die höheren Kobaltkonzentrationen weit ausgedehnte (bis hin zu 500 μm) Strukturen, die komplette negative Repliken der Membran darstellen. In der Probe mit der höchsten Kobalt- und der höchsten PAA-Konzentration (200 mM Co^{2+} , 1 g/L PAA, Abbildung 5.32 i) sind auf der Membran Strukturen, die an Tropfen erinnern zu sehen. Die einzelnen Stäbchen haben eine Länge von 20 μm was bei einem Durchmesser von ~ 200 nm zu einem sehr hohen Aspektverhältnis von 100 führt. Die durch die Anwesenheit von PAA verbesserte Infiltration ist ein Hinweis auf das Auftreten einer PILP- (*Polymer induced liquid precursor*) Phase. Dabei handelt es sich um einen durch den Polyelektrolyten stabilisierten amorphen Präkursor mit Eigenschaften, die einer Flüssigkeit ähneln,^[265] welche dann durch Kapillarkräfte tief in die Membran eindringen kann. Auch die tropfenförmigen Strukturen in der Probe mit der höchsten Co^{2+} - und PAA-Konzentration unterstützt, zumindest für diese Probe, die Theorie des Auftretens einer PILP.

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

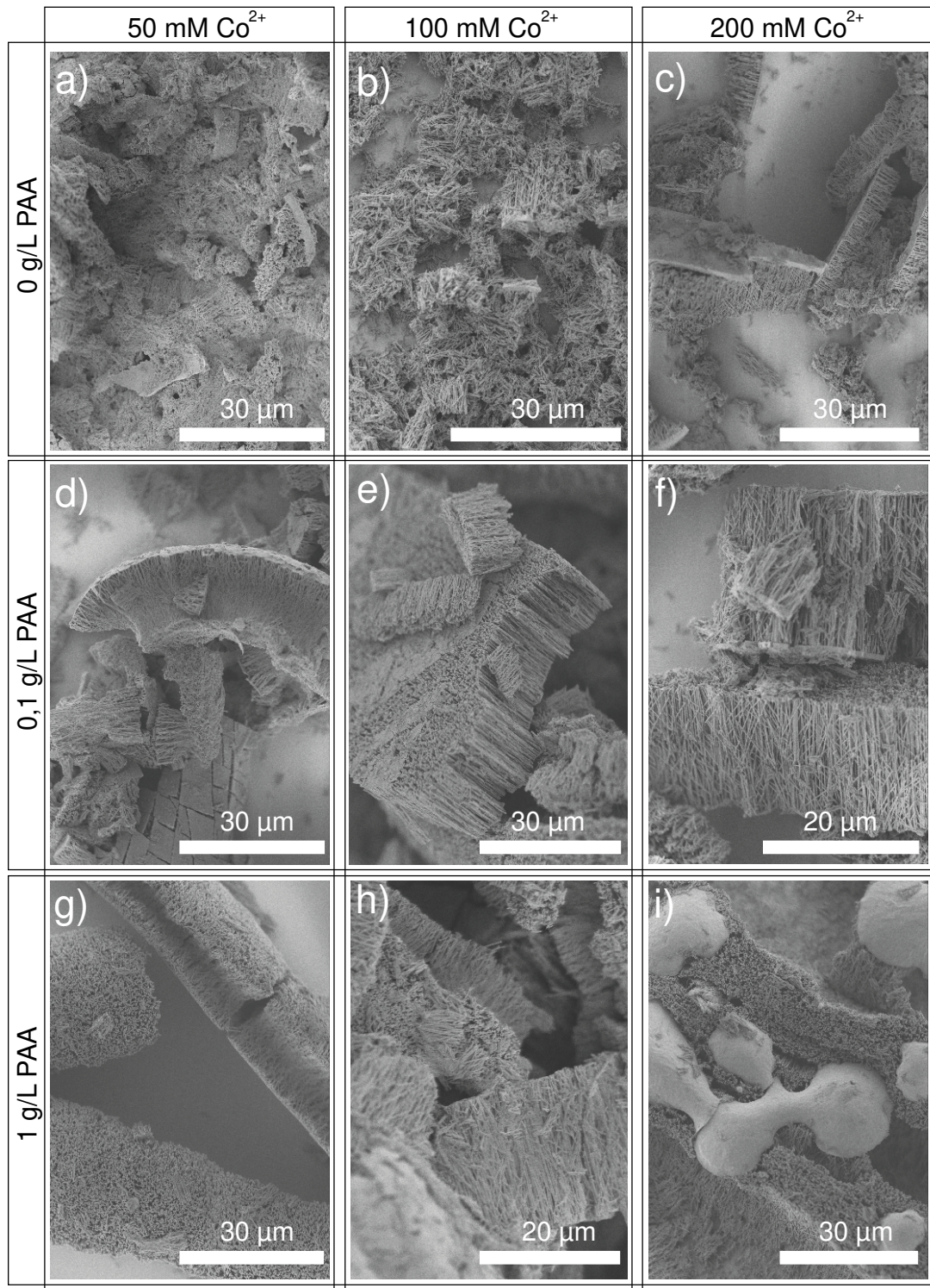


Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen der Produkte verschiedener Infiltrationsversuche mit 200 nm Porengröße bei verschiedenen PAA Konzentrationen (0 g/L: a – c; 0,1 g/L d – f; 1 g/L g – i) mit 50 mM Co²⁺ (a, d, g), 100 mM Co²⁺ (b, e, h) und 200 mM Co²⁺ (c, f, i). Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (Co²⁺ und PAA-Konzentration jeweils am Bildrand angegeben in TE-M mit 200 nm Porengröße, 2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h.

Damit decken sich diese Ergebnisse mit Studien, welche die Infiltration von CaCO_3 in TE-Ms beobachteten und dies über das Auftreten einer PILP erklären konnten.^[178] Das vollständige Replizieren der Membrane ist also mit allen Kobalt-Konzentrationen größer oder gleich 100 mM und PAA-Konzentrationen größer oder gleich 0,1 g/L möglich.

Es wurde versucht, die kleineren Poren von 100 nm Durchmesser zu infiltrieren. Bedingungen, die bei 200 nm Porengröße zu einer sehr guten Infiltration geführt hatten (100 mM Co^{2+} und 0,1 bzw. 1 g/L PAA) ergaben hier jedoch nur eine schlechte bis mäßige Infiltration (Abbildung 5.33 e und f). Hier könnte vermutlich eine zusätzliche Erhöhung der Kobaltkonzentration auf 200 mM oder sogar mehr zu einer besseren Infiltration führen.

Aufnahmen mit höherer Auflösung, welche in Abbildung 5.34 gezeigt sind, wurden angefertigt, um die genaue Beschaffenheit der Stäbchen zu untersuchen. Es zeigte sich, dass die Stäbchen sowohl im Falle der 200 nm Poren (Abbildung 5.34 a)), als auch im Falle der 100 nm Poren (Abbildung 5.34 b)) aus einzelnen Körnchen zusammengesetzt sind, welche ungefähr 20 – 50 nm Durchmesser aufweisen und damit in ihrer Größe mit den Körnchen übereinstimmen, aus denen die sich in der Volumenphase bildenden Agglomerate bestehen (Abbildung 5.34 c)). Für die 200 nm Poren wurde häufig beobachtet, dass die Stäbchen wie auch in Abbildung 5.34 a) hohl waren. Charakterisierung mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie wäre hier wünschenswert, um herauszufinden ob unter den gewählten Bedingungen, also durch Kristallisation im beschränkten Volumen, eine andere Modifikation des Carbonats erhalten wurde. Allerdings erhält man bei dieser Art von Experimenten so geringe Probenmengen (~ 1 mg), dass solche weiterführenden Analysen bisher nicht gemacht werden konnten.

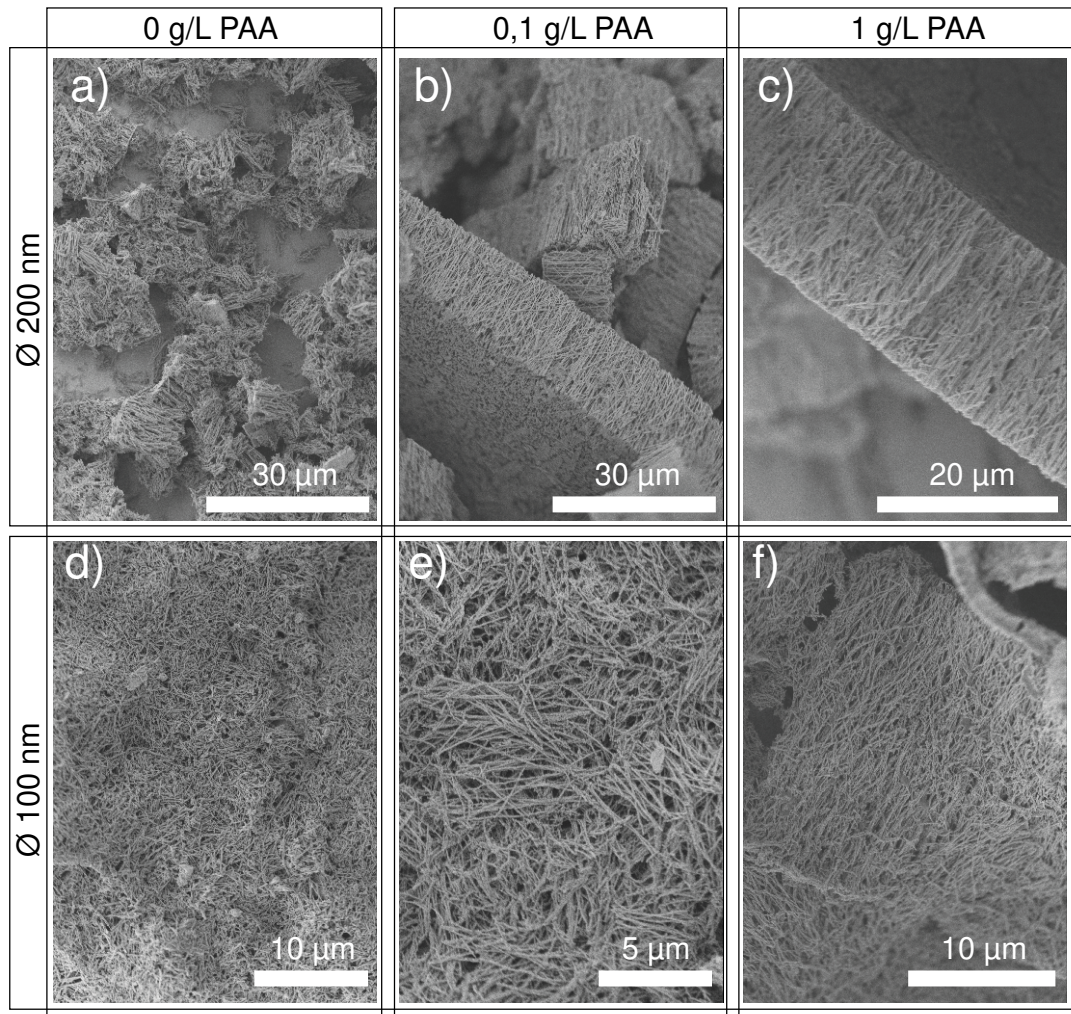


Abbildung 5.33: REM-Aufnahmen der Produkte verschiedener Infiltrationsversuche mit 100 mM Co^{2+} und 200 (a – c) bzw. 100 (d – f) nm Porengröße bei verschiedenen PAA Konzentrationen (0 g/L: a + d; 0,1 g/L: b + e; 1 g/L: c + f). Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h.

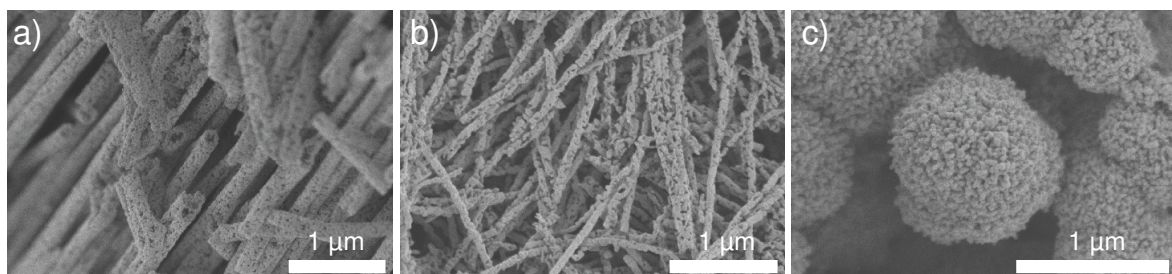


Abbildung 5.34: REM-Aufnahmen in höherer Auflösung der Produkte verschiedener Infiltrationsversuche mit 100 mM Co^{2+} , 1 g/L PAA und a) 200 bzw. b) 100 nm Porengröße verglichen mit c) dem Niederschlag in der Volumenphase (ohne Zugabe einer Membran). Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h.

Elektrochemische Charakterisierung

Die gewonnenen stäbchenförmigen Kobalt(II,III)-oxidpartikel wurden auf ihre elektrokatalytischen Eigenschaften hin untersucht. Dazu wurden die Proben nach dem Glühen gemäß der in Kapitel 5.1 beschriebenen Prozedur mit einer Beladung von 0,25 mg/cm² Oxid, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion auf einer Glaskohlescheibenelektrode immobilisiert. Abbildung 5.35 zeigt CVs der geglühten Proben in einem Potentialbereich zwischen -0,3 und 0,6 V vs. Ag/AgCl. Gemessen wurde in 0,1 M wässriger NaOH unter Argonatmosphäre. Es zeigte sich, dass sowohl das CV des Niederschlages, in einer 100 mM Kobaltchloridlösung mit Zusatz von 1 g/L PAA der in der Volumenphase entsteht, als auch die CVs der stäbchenförmigen Partikel die sich im Inneren der Poren der Membrane mit 200 bzw. 100 nm Porendurchmesser (100 mM Co²⁺, 1 g/L PAA) bilden, ein Hauptsignal bei $E_{1/2} = 0,51$ vs. Ag/AgCl und ein vorgelagertes Signal zwischen 0,25 und 0,35 V vs. Ag/AgCl aufweisen. Damit gleichen alle Cyclovoltammogramme exakt dem typischen Co₃O₄ Voltammogramm. Weder durch Zusatz von PAA, noch durch Mineralisation im beschränkten Volumen, sprich also in den 200 bzw. 100 nm Poren, wird also die Natur des nach Glühen resultierenden Kobalt(II,III)-oxides derart verändert, dass sich sein Cyclovoltammogramm verändert.

Auch die elektrokatalytische Aktivität gegenüber der oxidativen Wasserspaltung wurde getestet, wobei das Potential auf bis zu 0,9 V vs. Ag/AgCl angehoben und die Elektrode mit 2000 rpm gedreht wurde. Abbildung 5.35 b) zeigt die erhaltenen Kurven. Hier wurden Werte für das Überpotential $\eta_{j=10\text{mA/cm}^2}$ von 462 ± 1 mV für den Niederschlag aus der Volumenphase mit Zusatz von 1 g/L PAA, 463 ± 2 mV für die Stäbchen aus den 200 nm Poren und 461 ± 1 mV für die Stäbchen aus den 100 nm Poren erhalten. Es ergibt sich in allen betrachteten Fällen im Rahmen des Fehlers derselbe Wert, der im Übrigen auch mit dem Wert für das Präzipitat in der Volumenphase in Abwesenheit von PAA von $461 \text{ mV} \pm 11 \text{ mV}$ übereinstimmt. Diese Art der Strukturierung hat also keinen Einfluss auf das Überpotential.

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

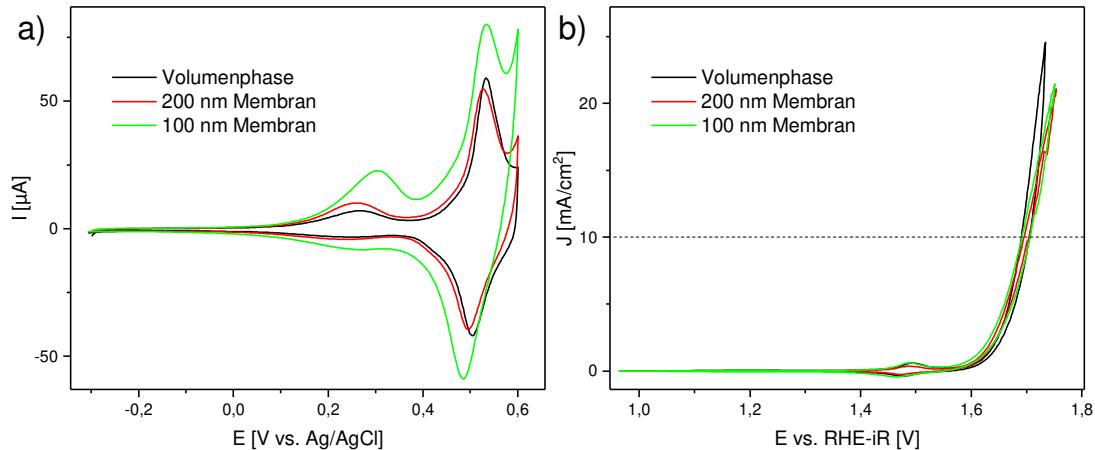


Abbildung 5.35: a) CVs und b) Messung des Überpotentials der Materialien nach dem Glühen: Niederschlag aus der Volumenphase (schwarze Linie), mit 200 nm Membran (rote Linie), mit 100 nm Membran (grüne Linie). Mineralisation jeweils unter gleichen Bedingungen bei 100 mM Co^{2+} und 1 g/L PAA. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400° , 2h. Elektrolyt 0,1 M NaOH, Beladung der RDE: $0,25 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Oxid, $0,05 \text{ mg}/\text{cm}^2$ GC und $0,05 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Nafion, Bezugsselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), CV: 20 mV/s, OER: 10 mV/s, 2000 rpm, Argonatmosphäre.

Es ist denkbar, dass Materialien interessant sind, die in noch kleineren Poren mineralisieren, dadurch also eine höhere Oberfläche und durch die Mineralisation im begrenzten Volumen möglicherweise auch eine andere oder verzerrte Kristallmodifikation entsprechend einer bioinspirierten Mineralisation erhalten, was sich dann im besten Fall in positiver Art und Weise auf das Überpotential auswirkt. Poren mit einem Durchmesser von 30 nm und weniger sind über Blockcopolymerer zugänglich, in welchen die Mikrophasenseparation der Blöcke bei entsprechend gewählten Blocklängenverhältnissen und Molekulargewichten zu hexagonal geordneten Zylindern des einen Polymerblocks im anderen Polymerblock führen kann.^[266] Wird in einem dünnen Film mit senkrecht stehenden Zylindern der Minoritätsblock entfernt, erhält man eine Membran.^[267] Abbildung 5.36 zeigt AFM-Bilder von zwei verschiedenen Blockcopolymeremplaten, synthetisiert durch a) die Ausrichtung eines Polystyrol-b-Polylactid Copolymers im THF-Dampf^[268] bzw. b) die Ausrichtung eines Polystyrol-b-Polymethylmethacrylat Copolymers im elektrischen Feld^[269] und jeweils anschließender Entfernung des Opferblocks. Schlechte Reproduzierbarkeit der Synthesen dieser Template sowie die bestehende Schwierigkeit weit ausgedehnte Template mit senkrecht zur Oberfläche stehenden Poren, die für eine Mineralisation zugänglich sind zu erhalten, verhinderten den

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Einsatz solcher Template im Rahmen dieser Arbeit. Weitere Studien sollten geeignete Abscheidungsbedingungen für Blockcopolymer-template finden und überprüfen, ob eine Mineralisation in solchen kleineren Poren stattfindet, und inwiefern sich das auf die elektrokatalytischen Eigenschaften auswirkt.

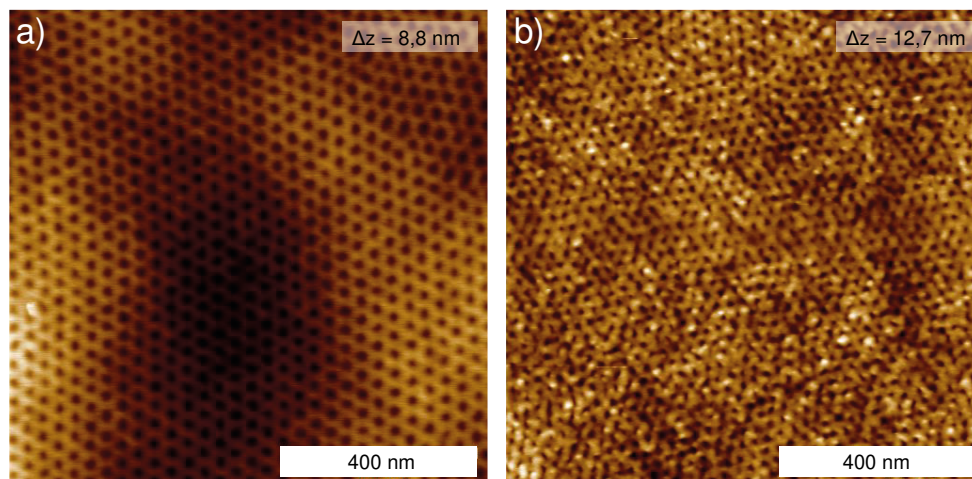


Abbildung 5.36: AFM-Höhenbilder von Block-Copolymer-templaten. a) Protokoll gemäß Referenz^[268]: Polystyrol-b-Polylactid (PS-b-PLA, \bar{M}_n PS(21000)-PLA(16500), PDI 1,15) Film gespincoated aus 7 gew% Toluol auf FTO-beschichtetem Glas, 3000 rpm/120s; im THF-Dampf getempert (50 % Sättigung für 10 min, innerhalb von 3 Minuten auf 82,5 %, 82,5 % für 10 Minuten gehalten, dann auf 0%; PLA-Block durch Ätzen mit 0,05 M NaOH in 40 %igem MeOH für 30 min entfernt. b) Protokoll gemäß Referenz^[269] Polystyrol-b-Polymethylmethacrylat (PS-b-PMMA, \bar{M}_n PS(35500)-PMMA(12200), PDI 1,04) Film gespincoated aus 5 gew% Toluol auf Gold-beschichtetem Silizium-Substrat, 3000 rpm/60s; Ausrichtung im E-Feld: PDMS-beschichtete Kaptonfolie mit PDMS zum Film hin aufgedrückt. Gold-beschichtete Kaptonfolie (Gold nach oben) aufgelegt, mit Kupferblock beschwert, Kupferblock und Gold-beschichtetes Si-Substrat an Hochspannungsquelle angeschlossen. 4 kV im Vakuum bei 165° für 4h gehalten; PMMA-Block durch UV-Bestrahlung (45 min) und Ätzen Eisessig (10 min) entfernt.

5.3.2.2. Strukturierung durch Tabakmosaikviren

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden kürzlich in *Nanoscale* veröffentlicht.^[186] Tabakmosaikviren (TMV) sind rigide Protein-basierte Polyelektrolyte mit Bindungsstellen für Metall-Ionen und Dimension von 300 nm Länge und 18 nm Durchmesser.^[184] Vorangegangene Experimente von Dr. Anna Schenk hatten gezeigt, dass sich Kobalt(II,III)-oxidpartikel mit einer stäbchenförmigen Überstruktur synthetisieren lassen, wenn während der Mineralisation als organisches Templat die unlöslichen stäbchenförmigen TMVs zugegen sind. Diese Materialien sollten auf ihre elektrokatalytische Aktivität hin überprüft werden. Die Tabakmosaikviren wurden von Dr. Sabine Eiben vom Institut für Biomaterialien und biomolekulare Systeme der Universität Stuttgart extrahiert und zur Verfügung gestellt. Die Mineralisationsexperimente und die Strukturaufklärung wurden von Dr. Anna Schenk und Lukas Reith durchgeführt. Die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse der Synthese und Charakterisierung sind im folgenden Kapitel kurz zusammengefasst.

Synthese und Charakterisierung

Die Synthese erfolgte mittels der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode. Dazu wurde eine 100 mM Kobaltchloridlösung zusätzlich mit 0,1 g/L TMV versetzt und für 48 h einer gesättigten CO₂ und NH₃ Atmosphäre ausgesetzt. Die aus der Reaktionslösung extrahierten Mineralien wurden mittels IR-Spektroskopie und REM untersucht, nach Kalzinieren bei 400 °C unter Luft wurden die Proben mittels REM und TEM charakterisiert.

REM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel vor dem Kalzinieren sind in Abbildung 5.37 a) und b) gezeigt. Es zeigt sich, dass hier Stäbchen bzw. Röhren erhalten werden, mit Dimensionen von 1 – 3 µm als äußerem Durchmesser, 500 nm – 2 µm als innerem Durchmesser und 5 – 20 µm als Länge. Die Stäbchen weisen eine raue Oberfläche mit faserartigen Auswüchsen auf. Der gelbe Strich in der Vergrößerung in Abbildung 5.37 b) veranschaulicht die Dimensionen eines einzelnen Viruspartikels mit einer Länge von 300 nm und einem Durchmesser von 18 nm. Die Wandstärke der Röhren ist mit 100 – 500 nm von vergleichbaren Dimensionen wie ein TMV-Partikel, die ganze Röhre allerdings ist um ein Vielfaches größer. Ein IR-Spektrum des Produktes ist in Abbildung 5.37 c) gezeigt. Es zeigt die für basisches Kobaltcarbonat

typischen Schwingungsbanden und unterscheidet sich nicht von dem Spektrum des in Abwesenheit von TMV mineralisierten Produkts (siehe Abbildung 5.6 auf Seite 120).

Abbildung 5.37 d) zeigt eine REM-Aufnahme der Stäbchen nach Kalzinieren des TMV/Mineral-Präkursors (400°C, 2 Stunden), das die Erhaltung der Morphologie der Strukturen während des Glühens bestätigt. Der Einsatz zeigt die Oberflächenstruktur bei höherer Vergrößerung. Diesem ist zu entnehmen, dass die Stäbchen aus Nanopartikeln (20 – 50 nm) zusammengesetzt sind, ähnlich der in Abwesenheit von TMV mineralisierten Probe. In Abbildung 5.37 e) ist eine TEM-Aufnahme einer Mikroröhre (mit einem Stern markiert) aus basischem Kobaltcarbonat (vor dem Kalzinieren) zu sehen. Der Einsatz zeigt ein Bild mit kleinerer Vergrößerung, das zeigt, dass die Stäbchen und Röhren (mit einem Stern markiert) von einer kleineren Fraktion dünner, plättchen-artiger mineralischer Strukturen (mit einem Kreis markiert) begleitet werden. In Abbildung 5.37 f) ist die TEM-Aufnahme eines Partikels nach dem Kalzinieren zu sehen. Einzelne Nanopartikel können an der Oberfläche der Stäbchen ausgemacht werden, es hat sich eine poröse Struktur gebildet. Die eingekreisten Areale markieren Lücken zwischen den Nanopartikeln. Das Elektronenbeugungsmuster im Einsatz stimmt mit dem Co_3O_4 Kristallgitter überein. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Mineralphase hat sich also ein Material gebildet, das dem Mineral sehr ähnlich ist, das auch ohne TMV gebildet wird. Nur dass die erhaltene Überstruktur nicht mehr kugelförmige Aggregate von Nanopartikeln darstellt, sondern stäbchen- oder röhrenförmige Nanopartikelaggregate. Elektrophoretische Untersuchungen von Dr. S. Eiben gaben einen starken Hinweis darauf, dass TMVs in der Carbonatphase eingeschlossen sind.^[186] Während des Kalzinierens zersetzt sich das Virenmaterial, wie die Thermogravimetrische Analyse der Viren bestätigt.^[186]

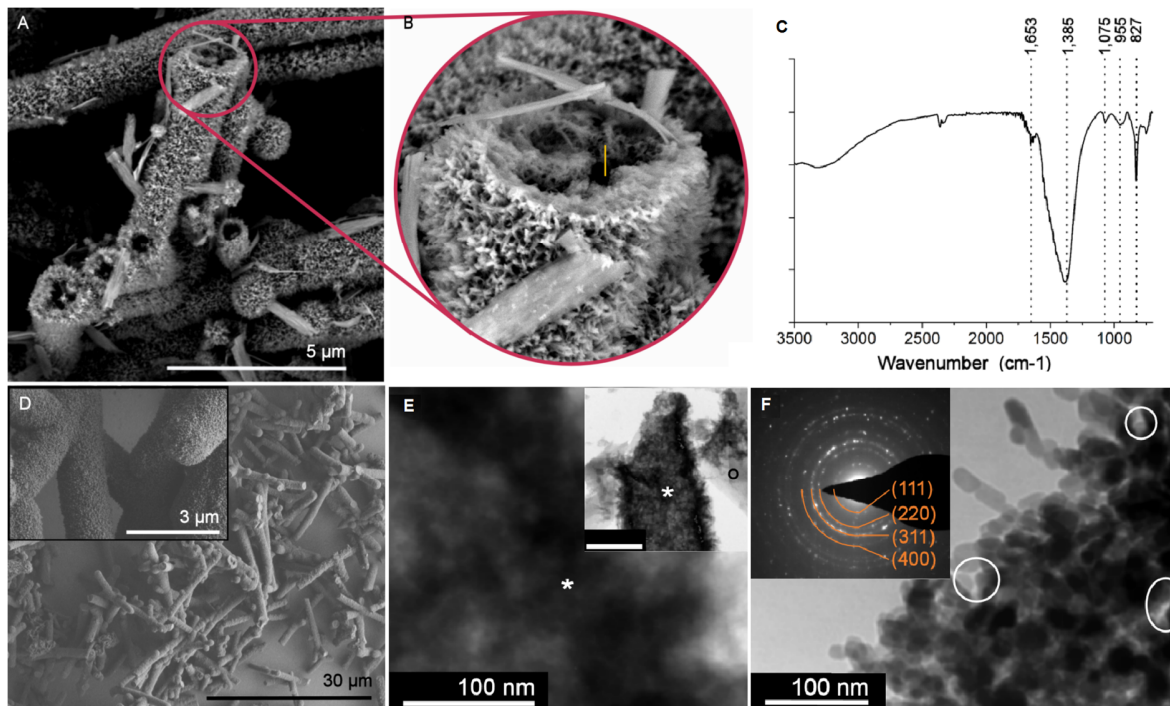


Abbildung 5.37: A, B) REM-Aufnahmen, die die stäbchen- oder röhrenförmigen Partikel zeigen, die durch Ammoniumcarbonatdiffusion in eine Co^{2+} - (100 mM) und TMV- (0,1 g/L) Lösung entstanden sind. B) Der gelbe Strich veranschaulicht die Dimensionen eines einzelnen Viruspartikels. C) IR-Spektrum des Produktes. D) REM-aufnahme der Co_3O_4 Stäbchen nach Kalzinieren des TMV/Mineral-Präkursors (400°C , 2 Stunden). Der Einsatz zeigt die Oberflächenstruktur bei höherer Vergrößerung. E, F) TEM-Bilder der Stäbchen vor und nach dem Kalzinieren. E) TEM-Bild einer Mikroröhre (*) aus basischem Kobaltcarbonat. Einsatz zeigt ein Bild mit kleinerer Vergrößerung. Maßstabsbalken (Einsatz) = 500 nm. F) Einsatz zeigt das erhaltene Elektronenbeugungsmuster. Adaptiert nach Literatur^[186]. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry.

Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrokatalytischen Eigenschaften des Virus-dirigierten Materials wurden getestet mit dem Ziel, den Morphologie-Einfluss zu untersuchen. Dazu wurde das Material wie in Kapitel 5.1 beschrieben mit einer Beladung von $0,25 \text{ mg/cm}^2$ Oxid, $0,05 \text{ mg/cm}^2$ GC und $0,05 \text{ mg/cm}^2$ Nafion auf einer Glaskohlescheibenelektrode immobilisiert. Kobalt(II,III)-oxid, welches durch Kalzinierung eines Präkursors gewonnen wurde, der in Anwesenheit von TMV mineralisiert wurde sollte mit Kobalt(II,III)-oxid, welches ohne TMV-Zugabe entstanden war, verglichen werden. CVs in einem Potentialbereich von 0 bis 0,6 V wurden aufgenommen und zeigten keinen Unterschied zwischen beiden Co_3O_4 -Materialien, sondern auch für das TMV-medierte Produkt einzig die typischen Oxidationswellen bei 0,2 und 0,5 V vs. Ag/AgCl (3M KCl), was

5. Kobalt(II,III)-oxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

auf eine ähnliche chemische Zusammensetzung schließen lässt. Die Voltammogramme sind in Abbildung 5.38 a) gezeigt. Zur Bestimmung des Überpotentials $\eta_{j=10\text{mA/cm}^2}$ wurde der Potentialbereich auf 0,9 V vs. Ag/AgCl erweitert und die Elektrode mit 2000 rpm gedreht. Zu Vergleichszwecken wurde auch ein kommerzielles Kobalt(II,III)-oxid (Nanopulver, Sigma Aldrich) vermessen. Beispielhafte OER-Kurven der drei Materialien sind in Abbildung 5.38 b) zu sehen. Es zeigte sich, dass das verwendete kommerzielle Kobaltoxid ein relativ hohes Überpotential $\eta_{j=10\text{mA/cm}^2}$ von 548 ± 6 mV besitzt, während beide über die Ammoniumcarbonatdiffusion hergestellten Materialien deutlich geringere Überpotentiale aufweisen. Ohne den Zusatz von TMV erhält man wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt ein Überpotential von 461 ± 11 mV. Mineralisiert man in Gegenwart von TMV erniedrigt sich das Überpotential nochmals um 25 mV auf 436 ± 13 mV. Dies zeigt, dass die Synthesemethode Einfluss auf das Überpotential hat. Es ist schwer zu sagen, was der Grund für die Erniedrigung des Überpotentials durch Zugabe von TMV während der Mineralisation ist. Eine Möglichkeit ist es, dass, obwohl keine systematische Veränderung des Kristallgitters mit den hier angewendeten Methoden festgestellt werden konnte, es doch zu einer minimalen Verzerrung des Gitters oder zu einem vermehrten Auftreten von Defekten gekommen ist, welche sich positiv auf das Überpotential auswirken, zum Beispiel durch eine optimierte Stabilisierung der verschiedenen Reaktionszwischenprodukte während der OER.^[125] Auch denkbar ist es, dass sich tatsächlich nichts an den Gitterparametern des Kobalt(II,III)-oxides geändert hat, sondern vielmehr die Veränderung der Morphologie zuträglich war. So ist z.B. denkbar, dass bestimmte 3-dimensionale Morphologien oder raue Oberflächen, die Peroxospezies HOO^* relativ zu der adsorbierten Hydroxyspezies HO^* stabilisieren und somit den zuvor erwähnten Zusammenhang^[137] zwischen beiden „aushebelt“ und das Überpotential verringert.

5.3 Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Kobalt(II,III)-oxid

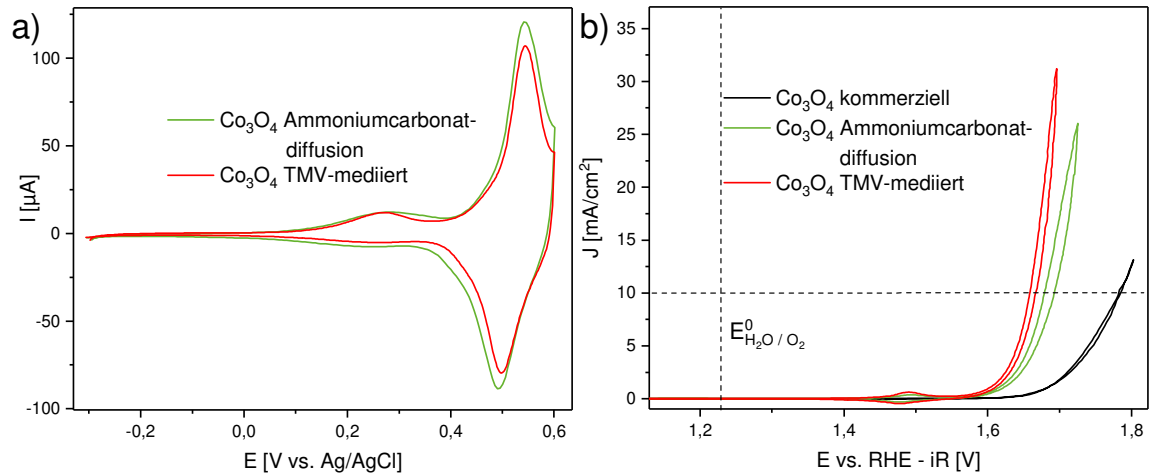


Abbildung 5.38: a) CVs der Materialien nach dem Glühen: Materialien hergestellt über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode ohne Zugabe von TMV (schwarze Linie) und mit Zugabe von TMV (rote Linie). b) Messung des Überpotentials von Kobalt(II,III)oxid (kommerziell, schwarze Kurve), von Kobalt(II,III)oxid aus der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (Co^{2+} (100 mM), grüne Kurve) und von Kobalt(II,III)oxid aus der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode das in Gegenwart von TMV mineralisiert (Co^{2+} (100 mM) und TMV (0,1 g/L), rote Kurve). Vertikale gestrichelte Linie markiert das Standardpotential der OER bei 1,299 V vs. RHE, horizontale gestrichelte Linie markiert die Stromdichte von $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei der das Überpotential abgelesen wird. Beladung der Elektrode $0,25 \text{ mg}/\text{cm}^2 \text{ Co}_3\text{O}_4$, $0,05 \text{ mg}/\text{cm}^2 \text{ GC}$ und $0,05 \text{ mg}/\text{cm}^2 \text{ Nafion}$, Elektrolyt $0,1 \text{ M NaOH}$, Bezugslektrode Ag/AgCl (3 M KCl), CV: $20 \text{ mV}/\text{s}$, OER: $10 \text{ mV}/\text{s}$, 2000 rpm, das Potential wurde gegenüber dem unkompensierten Zellwiderstand R_u korrigiert, Argon Atmosphäre.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden verschiedene Kobaltoxid-basierte Materialien auf ihr Potential als Elektrodenmaterial für elektrokatalytische Anwendungen hin untersucht. Zunächst wurde Co_3O_4 über zwei bei Umgebungsbedingungen laufende Syntheserouten hergestellt, die mit bioinspirierten Synthesemethoden kompatibel sind. Sowohl über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (Eindiffusion von CO_2 und NH_3 in eine CoCl_2 -Lösung), als auch über die Salzmetathese (Mischen einer CoCl_2 -Lösung mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung und anschließendes Altern in Lösung) entsteht basisches Kobaltcarbonat $\text{Co}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ welches über Kalzinieren bei 400 °C in Spinell-Typ Kobaltoxid überführt werden kann und mittels IR-Spektroskopie und Pulver-Röntgendiffraktometrie charakterisiert wurde.

Zum Test der elektrokatalytischen Eigenschaften wurde eine rotierende Scheibenelektrode im Arbeitskreis etabliert. Dazu wurden zunächst verschiedene Auftragungsmethoden getestet, wobei Lösungsmittel, Binder, sowie die Konzentration der Komponenten und deren Verhältnis zueinander variiert wurde. Damit konnte eine Messmethode, die gut reproduzierbare Ergebnisse liefert, gefunden werden. So kann das Überpotential, welches ein Maß für die elektrokatalytische Aktivität darstellt, für verschiedene Materialien bestimmt und verglichen werden.

Anschließend wurde versucht, die elektrokatalytische Aktivität zu verbessern. Durch Dotierung mit den Fremdionen Ni^{2+} , Mn^{2+} und Li^+ , einer auch in der Literatur^[147,172,192,204–206] häufig verfolgten Strategie zur Erniedrigung des Überpotentials, konnte mit der Salzmetathese keine Verbesserung erreicht werden, während mit der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode eine Verringerung von bis zu 32 mV, abhängig vom Mischungsverhältnis Co:Ni, erreicht werden konnte.

Ebenfalls wurde getestet, ob eine Morphologieänderung der Co_3O_4 -Partikel einen positiven Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität haben kann. Dazu wurden stäbchenförmige Co_3O_4 -Partikel über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode sowohl durch Mineralisation in Poren mit 100 oder 200 nm Durchmesser und 25 μm Länge (wobei hierbei zur vollständigen Infiltration der Poren Polyacrylsäure während der Mineralisation zugesetzt werden musste) als

auch durch bioinspirierte Synthese über Zugabe von Tabakmosaikviren (TMV) während der Mineralisation hergestellt. Während das Produkt aus den Membranen keine verbesserten elektrokatalytischen Eigenschaften aufwies, konnte im Falle der durch TMV-Zugabe synthetisierten Co_3O_4 -Stäbchen das Überpotential um 25 mV in Vergleich zu ohne TMV-Zugabe synthetisierten sphärischen Co_3O_4 -Partikel erniedrigt werden.

Dieses Kapitel konnte zeigen, dass die bioinspirierte Synthese eine interessante Methode zur Herstellung funktionaler Materialien, auch in Bezug auf die Elektrokatalyse, darstellt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Funktionalisierbare Polymerschichten

Dieser Teil der vorliegenden Arbeit hatte den Aufbau einer Plattform zur Synthese von funktionalisierten Polymerschichten mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften zum Ziel.

Ionische Modifizierung von PEDOT-N₃

EDOT-N₃ lässt sich problemlos gemäß Literatur^[113–115] elektropolymerisieren, so konnten verschiedene Elektrodenmaterialien, wie Gold, ITO und Platin mit PEDOT-N₃ (Strukturformel in Abbildung 6.2) beschichtet werden, wobei auf ITO teilweise keine homogenen Filme erhalten wurden, sondern es nur zu einer fleckigen Abscheidung von Polymer kam. Die Filme ließen sich durch Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition („Click“-Reaktion) mit 1-Hexin sowie mit eigens synthetisierten ionischen Alkinen (NaSO₃-Alkin und Imidazolium-Alkin) mit An- bzw. Kationen modifizieren, wobei ein hoher Reaktionsumsatz durch IR-Spektroskopie festgestellt werden konnte. Die erhaltenen modifizierten Filme wurden mittels Cyclovoltammetrie, gekoppelt mit Spektroskopie und Leitwertmessungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass weder die elektronischen, noch die optischen Eigenschaften der Filme durch die ionische Modifikation eine nennenswerte Änderung erfahren. Auch der Leitwert während der elektrochemischen Dotierung blieb durch die ionische Modifizierung der Filme unverändert. Die Oberflächenpolarität der Filme, bestimmt durch Wasserkontaktwinkelmessungen, konnte allerdings durch die Einführung der Ionen stark erhöht werden.

Variation der Funktionalisierungsdichte

Da als Ziel eine vielseitige Plattform mit variablen Einsatzmöglichkeiten formuliert wurde, sollte die Konzentration an funktionellen Gruppen im Polymer eingestellt werden. Dazu wurde EDOT-N₃ mit EDOT in verschiedenen Verhältnissen copolymerisiert, was zu Polymeren mit unterschiedlichen Azidkonzentrationen führte (Strukturformel in Abbildung 6.1). Der

Nachweis der Azidkonzentration im Film erwies sich allerdings als schwierig, da die erhaltenen Intensitäten der IR-Spektren sehr gering waren. Der Nachweis einer einstellbaren Konzentration an funktionellen Gruppen wurde dann über das Einbringen eines Fluoreszenzfarbstoffes (ein Alkin-modifiziertes Fluoreszein) erbracht. Die 1,3-dipolare Cycloaddition wurde in diesem Falle als sogenannte „Elektro-Click“-Reaktion durchgeführt. Dabei wird die zur Katalyse der Reaktion erforderliche Kupfer(I)-Spezies durch Anlegen eines Potentials, welches zur Reduktion von vorliegendem Kupfer(II) führt, erzeugt. Modifikation von PEDOT-N₃ mit Fluoreszein mittels „Elektro-Click“-Reaktion wurde bereits in der Literatur erfolgreich durchgeführt.^[120] Die quantitative Detektion erfolgte mittels konfokaler Laser-Scanning Mikroskopie. Aufgrund steigender Intensität des emittierten Lichts bei Wellenlängen größer 505 nm (λ_{max} der Emission des verwendeten Fluoreszein-Alkins liegt bei 526 nm) konnte die steigende Konzentration an angehängtem Fluoreszenzfarbstoff für steigende EDOT-N₃-Konzentrationen bewiesen werden. Abbildung 6.1 a) – d) zeigt die erhaltenen LSM-Aufnahmen P(EDOT-N₃-co-EDOT) nach „Elektro-Click“-Reaktion mit dem Alkin-modifizierten Fluoreszein mit verschieden hohem Azid-gehalt in der Copolymerzusammensetzung. Abbildung 6.1 e) zeigt zum Vergleich die LSM-Aufnahme von PEDOT-N₃ vor der Modifizierung. Auch die ionische Modifizierung mit An- und Kationen gelang für die verschiedenen Copolymere. Damit sind über diese Methode Polymerfilme, mit einstellbarer Dichte an funktionellen Gruppen möglich.

Variation der elektronischen Eigenschaften

Vorangegangene Studien hatten gezeigt, dass sich EDOT mit dem verzweigten Terthiophen-Baustein 3T copolymerisieren lässt, wobei Polymere mit einstellbaren elektronischen Eigenschaften entstehen.^[60] Dies sollte auf das System EDOT-N₃ / 3T übertragen werden. Zunächst allerdings wurde die tatsächliche Copolymerbildung (anstelle beispielsweise einer Blend-Bildung) im Falle von EDOT und 3T mittels genauester spektroelektrochemischer sowie Raman Untersuchungen bestätigt. Die anschließende Elektropolymerisation von EDOT-N₃ mit 3T gelang dann in Analogie zur Elektropolymerisation EDOT / 3T unter Ausbildung von Copolymeren mit HOMO-Niveaus, die je nach Monomerverhältnis zwischen -4,2 und -5,4 eV einstellbar waren. Strukturformel des Polymers und CVs sind in Abbildung 6.2 a) gezeigt.

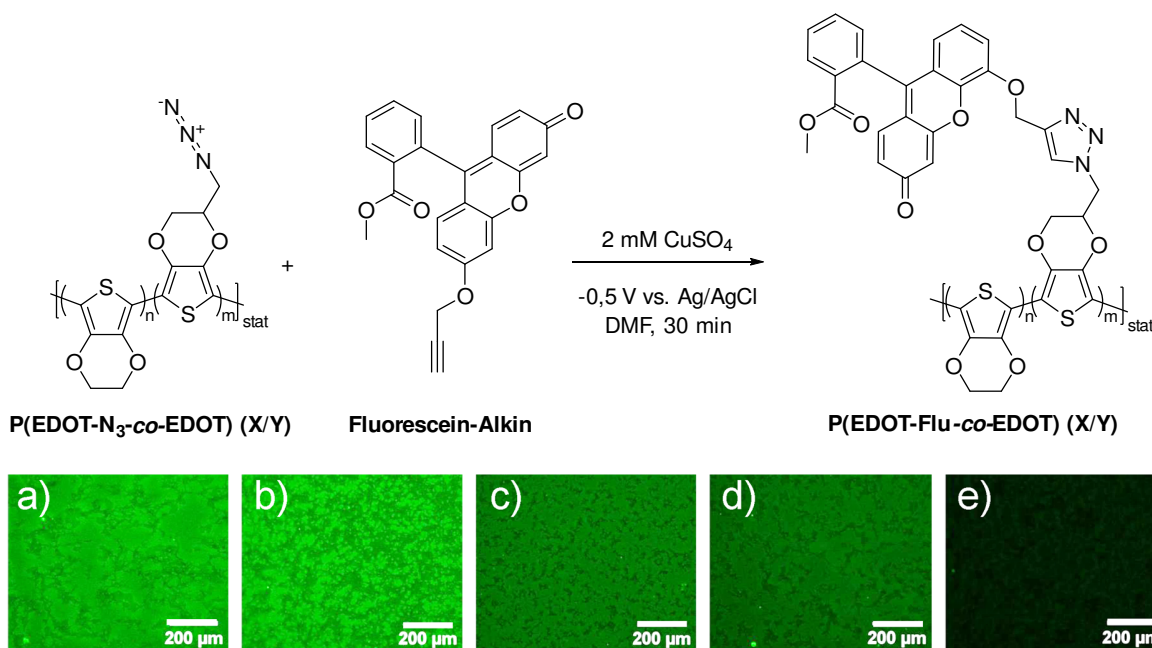


Abbildung 6.1: LSM-Aufnahmen von a) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (100/0) b) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (75/25) c) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (50/50), d) P(EDOT-Flu-co-EDOT) (25/75), e) P(EDOT-N₃-co-EDOT) (100/0), Filme auf Gold. Ein Argonlaser mit 488 nm Wellenlänge diente zum Anregen. Ein dichroitischer Spiegel für 488nm wurde verwendet und vor den Detektor ein Langpassinterferenzfilter (LP 505) geschaltet. Verwendete Einstellungen des Detektors: Detective gain 1.1, amplifier offset 818 und amplifier gain -0,0205, 10fache Vergrößerung. Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc⁺ für 200s auf Gold-Elektroden. Entnommen aus Referenz.^[225]

Auch die ionische Modifikation mit An- und Kationen konnte beispielhaft am 1:1 Copolymer polymeranalog durchgeführt und der hohe Reaktionsumsatz mittel FT-IR Spektroskopie verfolgt werden. Im Falle der Modifikation mit einem Sulfonsäurealkin gab ein FT-IR Mapping darüber Aufschluss, dass der gesamte Film homogen modifiziert wird. Die elektronischen und optischen Eigenschaften der Filme blieben weitestgehend erhalten, wobei bei Modifikation mit Imidazolium-Alkin die größten Veränderungen festgestellt wurden. Neben einer Herabsetzung des HOMO-Niveaus wurde auch ein Absinken des Leitwertes beobachtet. Die Oberflächenpolarität hingegen konnte bei beiden ionisch modifizierten Polymeren deutlich erhöht werden und ließ sich von stark hydrophob (Wasserkontaktwinkel vor Modifikation $137 \pm 2^\circ$) nach hydrophil umschalten sowohl durch Modifikation mit SO₃Na-Alkin ($42 \pm 10^\circ$) als auch mit Imidazolium-Alkin ($76 \pm 18^\circ$, siehe Abbildung 6.2 b)).

6. Zusammenfassung und Ausblick

Weitere Ansätze zur Synthese funktionaler Polymerschichten wurden getestet. Es zeigte sich, dass sowohl die Synthese als auch die Elektropolymerisation bereits ionisch modifizierter EDOT-haltiger Monomere problematisch sein kann und dass hier die polymeranaloge Modifikation von Vorteil ist. Erste Experimente mit einem EDOT-basierten Polymer, welches Tosylat-Abgangsgruppen enthält zeigten, dass auch hier eine polymeranaloge Modifikation im Film möglich ist.

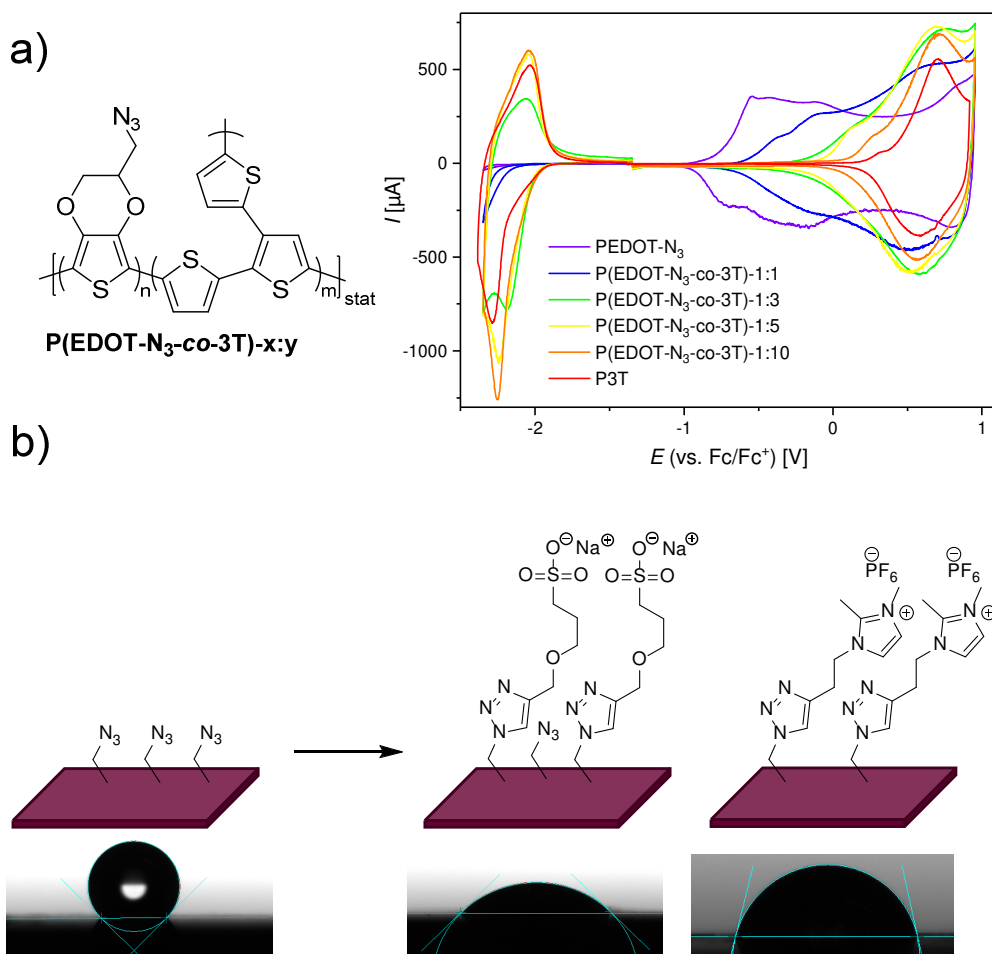


Abbildung 6.2: a) Strukturformel von $P(\text{EDOT-N}_3\text{-co-3T})\text{-}x:y$ und CVs der Oxidation und Reduktion von PEDOT- N_3 (violette Kurven), und $P(\text{EDOT-N}_3\text{-co-3T})\text{-}1:1$ (blaue Kurven), $P(\text{EDOT-N}_3\text{-co-3T})\text{-}1:3$ (grüne Kurven), $P(\text{EDOT-N}_3\text{-co-3T})\text{-}1:5$ (gelbe Kurven), $P(\text{EDOT-N}_3\text{-co-3T})\text{-}1:10$ (orangene Kurven) und P3T (rote Kurven). Alle Filme abgeschieden unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc^+ für 200s auf ITO-Elektroden. Jeweils 2. Zyklen, CVs aufgenommen in monomerfreier Lösung mit 20 mV/s in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$. b) Wasserkontaktwinkelmessungen der Polymerfilme vor ($137 \pm 2^\circ$) und nach der Modifikation mit SO_3Na -Alkin ($42 \pm 10^\circ$) und Imidazolium-Alkin ($76 \pm 18^\circ$).

Ausblick

Somit steht mit dem vorgestellten System ein Baukasten für Polymerfilme zur Verfügung in denen die Bandlücke variierbar ist, bei gleichzeitiger Möglichkeit der Einführung weiterer funktioneller Gruppen. Weitere Studien sollten hier beispielsweise klären, wie weit sich die Funktionalisierung ausdehnen lässt, ob neben den getesteten Alkinen auch weiter spezialisierte Gruppen wie Zucker, Proteine oder anorganische Komplexe einbringen lassen oder ob sich auch Azid-Endgruppen-funktionalisierte Polymere aufpfropfen lassen. Der beobachtete Selbstdotierungs-Effekt dieser Polymere sollte näher untersucht werden. Das über die „Click“-Reaktion mögliche Einführen verschiedener Ionen und Gegenionen könnte genutzt werden, um den Einfluss der Ionen/Gegenionen auf die Schaltzeiten des Polymers zu untersuchen.

Andererseits sollte auch die Copolymerisation von 3T und EDOT-S möglich sein und zu Materialien mit interessanten Eigenschaften führen. Ob bei 3T-enthaltenen Copolymeren die dreidimensionale Struktur des Polymers auch zu einer offenporigen Morphologie mit resultierender hoher Oberfläche führt, sollte geklärt werden. Erste Experimente zur Bestimmung der Oberfläche mittels der Brunauer-Emmett-Teller-Methode am System EDOT-N₃/3T scheiterten bisher an der zu geringen zugänglichen Probenmenge.

Weiterführende Studien sollten schlussendlich zeigen, ob man sich dieses Prinzip tatsächlich in Anwendungen zu Nutze machen kann, beispielsweise beim Bau von Sensoren auf Basis Elektrolyt-verbrückter organischer Feldeffekttransistoren. Verwendet man hierzu einen P(EDOT-N₃-co-3T)-x:y-Film könnten dann einerseits Rezeptoren für die zu detektierende Spezies über „Click“-Reaktion eingeführt werden und andererseits könnte über das Einstellen von HOMO-Niveau und Bandlücke die Transistorcharakteristik optimiert werden.

6.2. Kobaltoxid als Elektrodenmaterial für die elektrokatalytische Wasserspaltung

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich zunächst mit der Herstellung kobalthaltiger Oxide über zwei verschiedene Syntheserouten, die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode und die Salzmetathese, bei denen basisches Kobaltcarbonat aus chloridhaltiger Lösung ausgefällt und schließlich in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur in Spinell-Typ Kobaltoxid überführt wird. Die Charakterisierung erfolgte über FT-IR-Spektroskopie sowie Pulver-Röntgendiffraktometrie. Die kobalthaltigen Oxide sollten hinsichtlich ihrer elektrokatalytischen Eigenschaften untersucht werden. Dazu wurde die Methode der rotierenden Scheibenelektrode zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der elektrochemischen Wasserspaltung, im Speziellen gegenüber der Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl.: oxygen evolution reaction, OER), neu von mir im Arbeitskreis etabliert. Die Beschichtung der Elektroden bedient sich hierbei eines Imprägnierverfahrens mit einer Nafion-haltigen Oxid-Suspension in einem Wasser/Ethanol-Gemisch. Die Einschätzung der elektrokatalytischen Aktivität ließ sich gut reproduzierbar über die Bestimmung des Überpotentials bewerkstelligen. Zur Messung des Überpotentials haben sich Rotationsgeschwindigkeiten von 2000 rpm und Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s bewährt. Für die neuen Kobaltoxidmaterialien wurden Überpotentiale von $461 \text{ mV} \pm 11 \text{ mV}$ für das über die Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode hergestellte Präzipitat und $463 \text{ mV} \pm 9 \text{ mV}$ für die über die Salzmetathese hergestellten sphärolith-artigen Strukturen festgestellt. Diese liegen deutlich unter dem Überpotential, das für ein kommerzielles Co_3O_4 Nanopulver erhalten wird ($548 \text{ mV} \pm 6 \text{ mV}$).

Optimierung durch Fremdiondotierung

Schließlich wurde untersucht, ob sich die elektrokatalytische Aktivität weiter optimieren lässt. Hier wurden zunächst getestet, ob eine Dotierung mit Fremdionen einen positiven Einfluss auf das Überpotential haben kann. Die Dotierung mit Lithium, Mangan und Nickel durch Verwendung von Mischungen von Kobaltchlorid und dem jeweiligen Fremdionchlorid in verschiedenen Verhältnissen während der Mineralisation zeigte in der Salzmetathese einen großen Einfluss auf die Morphologie der gebildeten Substanzen. Abbildung 6.3 a) – d) zeigt

beispielsweise REM-Aufnahmen von über die Salzmetathese hergestelltem gemischten Co/MnCO_3 , wobei sich die Größe der erhaltenen kugelförmigen Partikel entsprechend dem verwendetem Verhältnis $\text{Co} : \text{Mn}$ einstellen ließ. Die elektrokatalytische Aktivität hingegen blieb unverändert oder verschlechterte sich sogar. Wurden dotierte Materialien dagegen mit der Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode hergestellt, zeigte sich, dass Dotierung mit Nickel sich positiv auf die elektrokatalytische Aktivität auswirkte, es wurde hier abhängig vom Dotierungsgrad der Probe eine Verringerung des Überpotentials um bis zu 32 mV festgestellt. Dotierung mit Mangan und Lithium auf der anderen Seite zeigten schlechtere Ergebnisse. Das Überpotential, aufgetragen gegen den Anteil an verschiedenen Dotierungsionen für die Ammoniumcarbonatdiffusion ist in Abbildung 6.3 e) gezeigt. Die Morphologie aller dotierten Materialien blieb in diesem Falle unverändert.

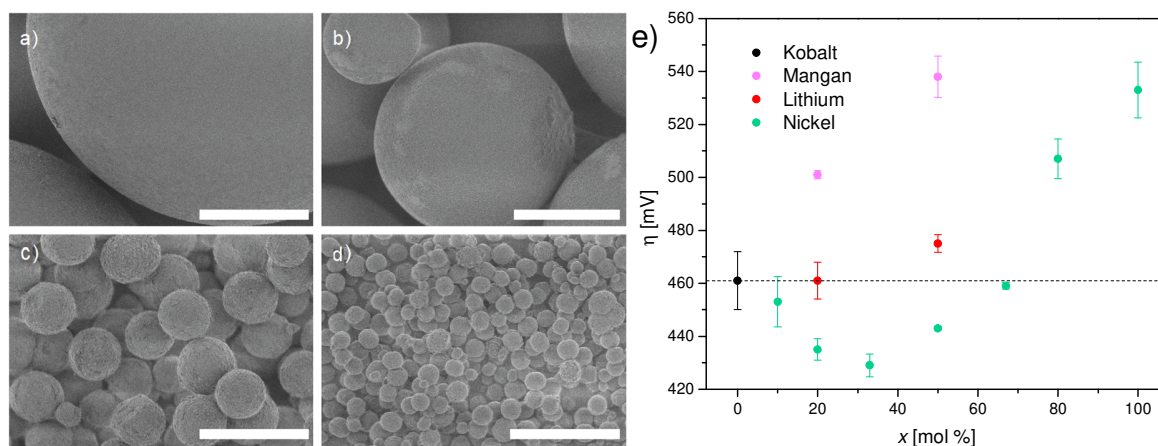


Abbildung 6.3: REM-Aufnahmen der verschiedenen Carbonate mit steigendem Mangan Gehalt: $\text{Co}:\text{Mn}$ a) 80:20, b) 67:33, c) 33:67, d) 20:80. Die Länge der Maßstabsleiste beträgt $10\ \mu\text{m}$ für alle Abbildungen. Synthese der Partikel erfolgte über Salzmetathese mit Präzipitatalterung in Lösung ($100\ \text{mM MetCl}_2$, $100\ \text{mM (NH}_4)_2\text{CO}_3$, 7 Tage). e) Vergleich der erhaltenen Überpotentiale, aufgetragen gegen den verwendeten Fremdionenanteil. Die gestrichelte Linie markiert das Überpotential der reinen Kobaltprobe. Synthese der Partikel erfolgte über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode ($100\ \text{mM MetCl}_2$, 2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400° , 2h. Elektrolyt $0,1\ \text{M NaOH}$, Beladung der RDE: $0,25\ \text{mg/cm}^2$ Oxid, $0,05\ \text{mg/cm}^2$ GC und $0,05\ \text{mg/cm}^2$ Nafion, Bezugsselektrode Ag/AgCl ($3\ \text{M KCl}$), $10\ \text{mV/s}$, $2000\ \text{rpm}$, das Potential wurde gegenüber dem unkompenzierten Zellwiderstand R_u korrigiert, unter Luft.

Modifikation der Morphologie

Ferner wurden Kobalt(II,III)-oxide mit stäbchenförmiger Morphologie durch Mineralisation in Gegenwart löslicher und unlöslicher organischer Template („Bioinspirierte Mineralisation“)

6. Zusammenfassung und Ausblick

hergestellt. Stäbchenförmiges Co_3O_4 , das über die Mineralisation im beschränkten Volumen (Membrane mit 100 oder 200 nm Porendurchmesser und 25 μm Dicke) durch Zugabe von Polyacrylsäure synthetisiert wurden (REM-Aufnahme in Abbildung 6.4 a), zeigte kein verringertes Überpotential. Hier könnte möglicherweise die Mineralisation in Poren mit kleinerem Durchmesser (beispielsweise in Blockcopolymeremplaten) bessere Ergebnisse erzielen. Der Einsatz von Tabakmosaikviren (TMV) auf der anderen Seite, die als unlösliche organische Template während der Mineralisation über die Ammoniumcarbonatdiffusion zugegen waren, hatte einen positiven Einfluss auf das Überpotential. Die stäbchenförmigen Partikel sind in Abbildung 6.4 b) gezeigt. Diese in Kooperation mit dem Institut für Biomaterialien und biomolekulare Systeme der Universität Stuttgart hergestellten Oxide zeigten eine besonders hohe elektrokatalytische Aktivität gegenüber der OER. Das Überpotential konnte um 25 mV im Vergleich zu ohne TMV mineralisierten Materialien verringert werden. CVs der OER, verglichen mit einem kommerziellen und einem identisch hergestellten Produkt, ohne Zugabe von TMVs sind in Abbildung 6.4 c) gezeigt.

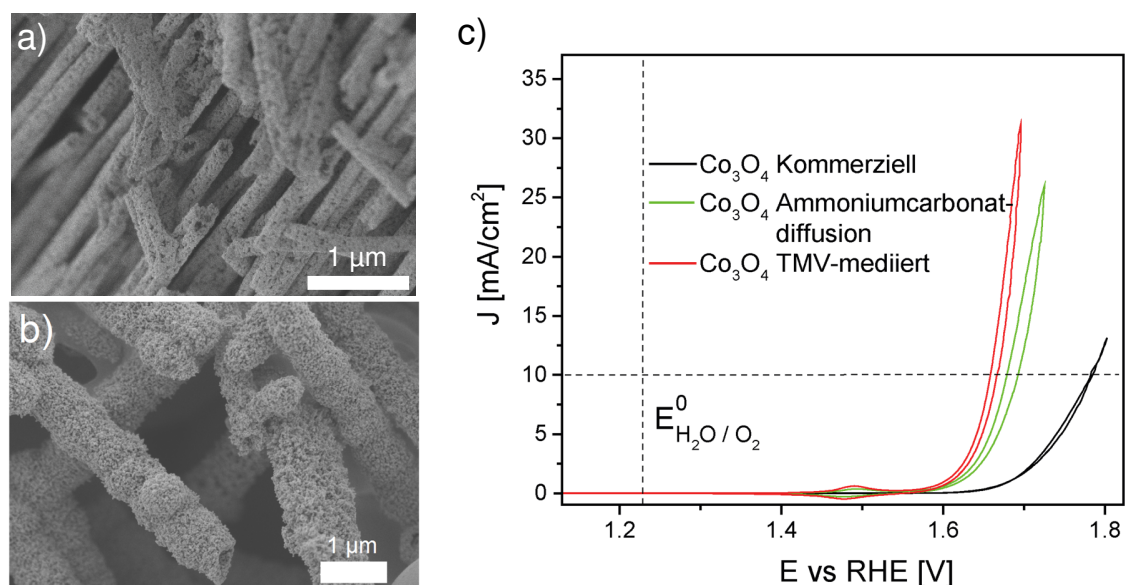


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen von a) über die Mineralisation in Membranporen (100 mM Co^{2+} , 1 g/L PAA, 200 nm Porengröße) und b) über Zugabe von TMV (100 mM Co^{2+} , 0,1 g/L TMV) hergestelltem Co_3O_4 . Synthese der Partikel erfolgte jeweils über Ammoniumcarbonatdiffusionsmethode (2 Tage) und anschließender Kalzinierung unter Luft bei 400°, 2h. c) Cyclovoltammogramm der OER für ein kommerzielles, ein durch Ammoniumcarbonatdiffusion hergestelltes und ein durch Ammoniumcarbonatdiffusion mit Zugabe von TMVs hergestelltes Kobaltoxid. Beladung der RDE: 0,25 mg/cm^2 Oxid, 0,05 mg/cm^2 GC und 0,05 mg/cm^2 Nafion, Bezugselektrode Ag/AgCl (3 M KCl), 10 mV/s, 2000 rpm, das Potential wurde gegenüber dem unkompensierten Zellwiderstand Ru korrigiert, unter Argon.

Ausblick

Weitere Charakterisierungsmethoden, wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Mößbauer-Spektroskopie oder Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR), angewandt auf die Präkursoren und die gemischten Oxide sollten klären, in welchen Oxidationsstufen die verschiedenen Übergangsmetall-Ionen in den Produkten vorliegen.

Noch zu klären ist, warum die elektrochemische Charakterisierung der Mangan-haltigen Oxide so problematisch ist. Zumal gerade die Kobalt- und Mangan-haltigen Oxide auch Potential zur Anwendung als Superkondensatoren bieten.^[270–272] Hier könnten besonders die kugelförmigen $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ -Materialien interessante Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzeigen.

Nachdem die Fremdion-Dotierung mit Nickel in der Ammoniumcarbonatdiffusion vielversprechende Ergebnisse gezeigt hat, könnten hier weitere Studien die Dotierung mit Kupfer, Zink, Eisen oder Lanthan erproben. Ebenso könnte die Erprobung der elektrokatalytischen Aktivität der bereits synthetisierten Stoffe bezüglich einer anderen technisch relevanten Reaktion, beispielsweise der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid, von Interesse sein.

Bezüglich der Morphologie-Optimierung von Co_3O_4 sollten nächste Schritte die Optimierung der Block-Copolymer-templat-Synthese sein, so dass Membranen mit kleineren Poren für die Mineralisation im begrenzten Volumen zur Verfügung stehen, sowie die (elektrochemische) Abscheidung von Co_3O_4 in solchen Templaten.

7. Experimentaltteil

7.1. Methoden

7.1.1. Elektrochemische Methoden

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie stellt eine wichtige Charakterisierungsmethode für elektroaktive Substanzen dar, mit der Ein- oder Mehrelektronenprozesse in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln gelöster oder auf der Elektrode abgeschiedener Substanzen beobachtet werden, wobei thermodynamische wie kinetische Informationen erhalten werden können.^[273]

Während eines linearen Potentialscans wird das Potential einer Arbeitselektrode mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit v bis zu einem Umkehrpotential E_{λ} erhöht und anschließend mit gleicher Geschwindigkeit wieder erniedrigt, bis ein geschlossener Kreis entsteht. Während dieses Vorgangs wird der Strom aufgezeichnet und gegen das angelegte Potential geplottet. Aus der dabei erhaltenen I/E-Kurve können thermodynamische Informationen (aus dem Mittelwert des anodischen und kathodischen Peakpotentials E_p^a und E_p^k ergibt sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$, welches für einen elektrochemisch reversiblen, also diffusionskontrollierten Prozess in guter Übereinstimmung mit dem Standardpotential E_0 des Redoxprozesses ist) und kinetische Informationen (aus den Peakströmen lassen sich beispielsweise Diffusionsparameter sowie kinetische Parameter entnehmen) erhalten werden.^[274] Eine typische I/E-Kurve (Cyclovoltammogramm) eines reversiblen ein-Elektronen-Prozesses (in diesem Fall die Oxidation von Ferrocen zum Ferrocenium-Kation) mit den daraus zu entnehmenden Potentialwerten ist in Abbildung 7.1 gezeigt.

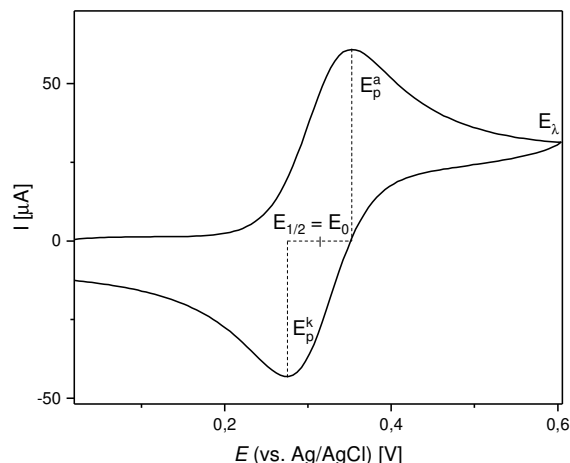


Abbildung 7.1: Cyclovoltammogramm von Ferrocen. Eingezeichnet sind die daraus zu entnehmenden Potentialwerte wie das Umkehrpotential E_λ , das anodische sowie kathodische Peakpotential E_p^a und E_p^k , sowie das daraus berechnete Halbstufenpotential $E_{1/2}$ welches für reversible Prozesse eine sehr gute Näherung für das Standardpotential E_0 darstellt. 0,1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$, $\nu = 50 \text{ mV/s}$.

Cyclovoltammetrie in organischen Lösungsmitteln wurde in einem Dreielektroden-Aufbau in speziell angefertigten Vollglaszellen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Als Quasi-Referenz wurde ein Silberdraht verwendet, welcher durch ein 10-minütiges Tauchbad in mit KCl gesättigter 30 %iger wässriger HNO_3 mit AgCl beschichtet wurde. Ein Pt-Blech oder Draht diene als Gegenelektrode. Als Arbeitselektroden kamen Gold oder ITO (Indium Zinn Oxid) beschichtete Glasplättchen zum Einsatz. Goldelektroden wurden auf gereinigte Glaträger (100x10x0,7mm) mit einer Schichtdicke von 50 nm aufgedampft, wobei zuvor eine Haftsicht von 5 nm Chrom aufgedampft wurde. ITO Elektroden wurden von der Firma *Präzisions Glas & Optik GmbH* (Iserlohn, DE) mit typischen Flächenwiderständen von 20 bis 100 Ω/sq . und Abmessungen von 150x7x0,7mm angefertigt. Vor Gebrauch wurden die Elektroden geschnitten (typischerweise wurden Plättchen mit einer Länge von 1,5 – 2 cm verwendet) und im Ultraschallbad in Methanol und Aceton, sowie im Falle der ITO Elektroden im Sauerstoffplasma gereinigt. Als Elektrolyt wurde typischerweise 0,1 M NBu_4PF_6 in Acetonitril verwendet. Acetonitril wurde über aktiviertem neutralem Aluminiumoxid und unter Argon gelagert und durch Einleiten von Argon für 20 min entgast. Als Potentiostat wurde ein PGSTAT101 oder 203 der Firma *Autolab Methohm B.V.* (Utrecht, NL) verwendet. Zur externen Referenzierung wurde nach jedem Experiment eine kleine Menge Ferrocen zur Lösung gegeben (ca. 1 – 5 mM), das Standardpotential bestimmt, und gegen dieses

referenziert. Im Falle von Polymeren wurden anstatt des Standardpotentials das Oxidations- oder Reduktions-Onsetpotential (E_{onset}^{ox} bzw. E_{onset}^{red}) durch Anlegen von Tangenten an den ersten faradayschen Stromanstieg ermittelt. Zur Bestimmung von HOMO- und LUMO-Niveaus wurden die Gleichungen $E_{HOMO} = -(E_{onset}^{ox} + 5.1)eV$ bzw. $E_{LUMO} = -(E_{onset}^{red} + 5.1)eV$ gemäß Referenz^[32] verwendet.

Elektropolymerisationen erfolgten meist potentiostatisch, seltener potentiodynamisch. Dazu wurde das jeweilige Monomer (oder Monomergemisch) typischerweise in Konzentrationen von 2 – 5 mM in die Zelle eingebracht. Die Polymerisation wurde meist beim Peakpotential des Monomers für 50 – 200 s durchgeführt. Die so erhaltenen geladenen Polymerfilme wurden durch Anlegen eines geeigneten Potentials für 50 – 200 s in die neutrale Form überführt, mit Acetonitril gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet und gelagert.

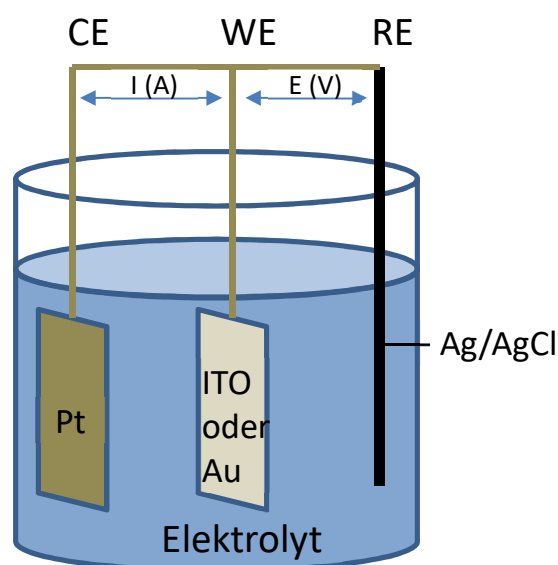


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau des für die Cyclovoltammetrie verwendeten 3-Elektroden-Setups

Spektroelektrochemie

Die mittels Cyclovoltammetrie induzierten Übergänge (im Beispiel von konjugierten Polymeren häufig der Übergang von neutraler Form zu Polaron und Bipolaron) lassen sich auch mittels Vis/NIR-Spektroskopie verfolgen. Werden beide Experimente zeitgleich

7. Experimentaltteil

durchgeführt spricht man von *in situ* Spektroskopie oder Spektroelektrochemie. Hierbei kann die Zuordnung von Signalen im CV einzelnen Prozessen im Polymer (z.B. Neutral \rightarrow Polaron) erfolgen. Ein beispielhaftes Cyclovoltammogramm gekoppelt mit Vis/NIR-Spektroskopie ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Während des breiten Oxidationssignals im CV ist in den Spektren ein Rückgang der Neutralbande des Polymers bei 530 nm zu beobachten, zeitgleich entsteht bei 830 nm eine neue Bande mit Polaron-typischer Wellenlänge.^[60]

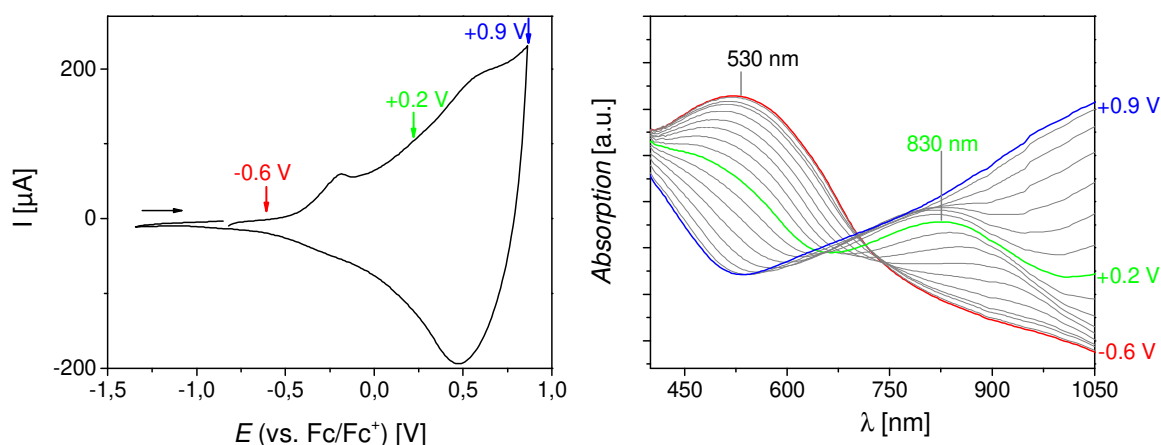


Abbildung 7.3: *In situ* Spektroelektrochemie: CV und Vis/NIR Spektren aufgenommen während einem oxidativen Vorwärtsscan von P(EDOT-*co*-3T)-1:1. Während des breiten Oxidationssignals im CV ist in den Spektren ein Rückgang der Neutralbande des Polymers bei 530 nm zu beobachten, während bei 830 nm eine neue Bande höherer Wellenlänge entsteht. Filme polymerisiert unter potentiostatischer Kontrolle auf ITO-Elektroden. CVs aufgenommen in monomerfreier Lösung mit 50 mV/s in 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN.

Spektroelektrochemische Experimente verwendeten einen oben beschriebenen 3-Elektrodenaufbau in einer speziell angefertigten Quarzglaszelle, an welche die Lichtquelle und die Detektoren des Spektrometers über Glasfaserkabel angebunden wurden. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 7.4 gezeigt. Spektren wurden in Transmission mit einem Diodenarray Spektrometer Zeiss MCS600 der *Carl Zeiss Micro Imaging GmbH* (Jena, DE) ausgestattet mit einer Zeiss CLH600 Halogenlampe als Lichtquelle sowie den zwei Detektoren MCS611NIR 2.2 und MCS621 Vis II.

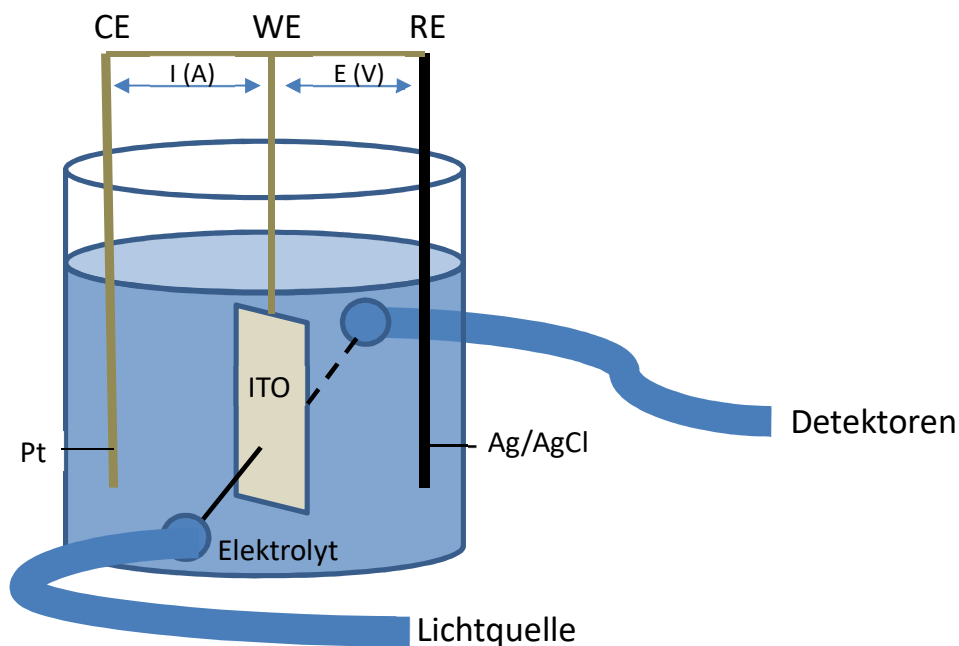


Abbildung 7.4: Aufbau des Spektroelektro-Setups

In situ Leitwertmessungen

Informationen über den Ladungstransport in einem konjugierten Polymer und wie dieser von den elektrochemisch induzierten Veränderungen im Polymer abhängt, können mittels *in situ* Leitwertmessungen (auch elektrochemisch verbrückter Transistor genannt) gewonnen werden. Hierzu wird ein Cyclovoltammogramm eines Polymers aufgenommen. Die Arbeitselektrode besteht dabei aus zwei Kämmen, die in einander verschränkt sind. Während des elektrochemischen Experiments legt ein zweiter Potentiostat eine vergleichsweise kleine Spannung zwischen den beiden Kämmen an. Wird der Polymerfilm auf der Elektrode dotiert und somit leitfähig fließt zwischen beiden Kämmen gemäß Ohms Gesetz ein Strom, der $I = U/R$ entspricht. Aus diesem lässt sich dann der Leitwert (LW), der dem Kehrwert des Widerstandes entspricht, zu jeder Zeit des CVs entnehmen. Eine solche Leitwertkurve für ein konjugiertes Polymer ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Vor Einsetzen der Oxidation des Polymerfilmes liegt der Leitwert nahe null. Erst ab Einsetzen der Oxidation (roter Pfeil) steigt der Leitwert sprunghaft an, um für höher geladene Zustände des Polymers in einem Plateau zu

enden (blauer Pfeil). Auf dem Rückwärtsscan kehrt sich der Prozess um, wobei häufig eine Hysterese des Leitwertes zwischen Hin- und Rückwärtsscan beobachtet werden kann.

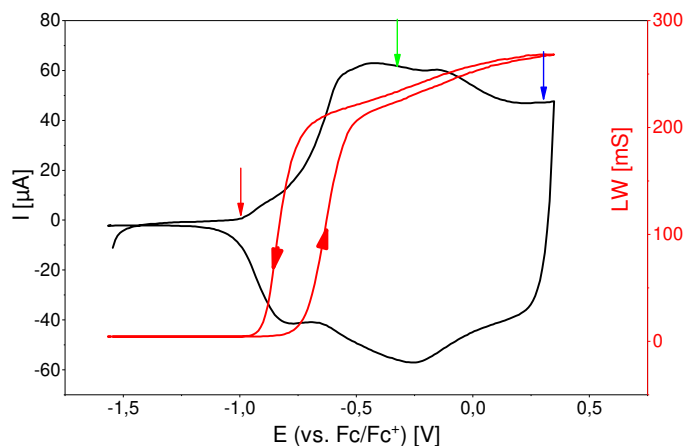


Abbildung 7.5: *in situ*-Leitwert Messung von PEDOT-N₃. Film auf Pt 5 µm, 20 mV/s, 0,1 M NBu₄PF₆/MeCN.

Gemessen wurde in einer 3-Elektroden Anordnung, die der oben beschrieben bis auf die Arbeitselektrode glich. Als Arbeitselektroden wurden interdigitierende Platinelektroden mit Kammabständen von 5, 10, 20, 50 oder 100 µm und einer Kanallänge von 3 mm verwendet. Eine Zeichnung der Elektroden ist in Abbildung 7.6. Die Elektroden wurden am *Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik* (Freiburg, DE) in einer Platin-Schichtdicke von 220 nm auf Floatglasssubstrate aufgedampft, wobei eine 5 nm Tantal-Kontaktschicht eine bessere Adhäsion vermittelte.

Damit die beiden Messsignale, CV und Leitwert, an derselben Elektrode mit zwei verschiedenen Potentiostaten störungsfrei gemessen werden können, war die Entwicklung eines komplexen Messaufbaus nötig. Die Verschaltung der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 7.6 schematisch dargestellt. Als zentrale Einheit wurde ein Conductance Interface CIP 2 der Firma *HEKA Elektronik Dr. Schulze GmbH* (Lambrecht, DE) verwendet, über welches beide Potentiostaten an die elektrochemische Zelle angeschlossen werden (siehe Abbildung 7.6). Dieses sorgt dafür, dass Potentiostat 1 (PGSTAT 101 oder 203, welcher das CV aufnimmt) und Potentiostat 2 (floatender Potentiostat µSTAT400 der Firma *Dropsens* (Asturias, E)), welcher den Leitwert aufnimmt, so an die interdigitierende Platinelektrode angeschlossen werden, dass Potentiostat 1 beide Käme als Arbeitselektrode verwendet, während Potentiostat 2 einen Kamm als Arbeitselektrode verwendet und den anderen als

Gegen- und Referenzelektrode. Damit beide Messsignale zeitgleich aufgezeichnet werden, wird das Leitwert-Messsignal von Potentiostat 2 ausgegeben und an Potentiostat 1 übertragen. Zur analogen Übertragung des Signals, wird das Stromsignal unter Einbeziehung des bei der Messung verwendeten Strombereichs (*currentrange*) in eine Spannung gemäß der Gleichung

$$U_{\text{gesendet}} = \text{Messsignal} \times \frac{1V}{2 \times \text{currentrange}}$$

umgewandelt. Da sich beide Potentiostaten allerdings in getrennten Stromkreisen befinden müssen (was auch die Verwendung von zwei Laptops, welche über ihre Akkus laufen müssen, zur Ansteuerung der zwei Potentiostaten erforderlich macht), muss das zu übertragende Messsignal über einen 1:1 Trennverstärker geleitet werden, in dem das Signal von einer Spule über Induktion auf eine zweite Spule übertragen wird, wodurch die Trennung der Stromkreise gewährleistet wird.

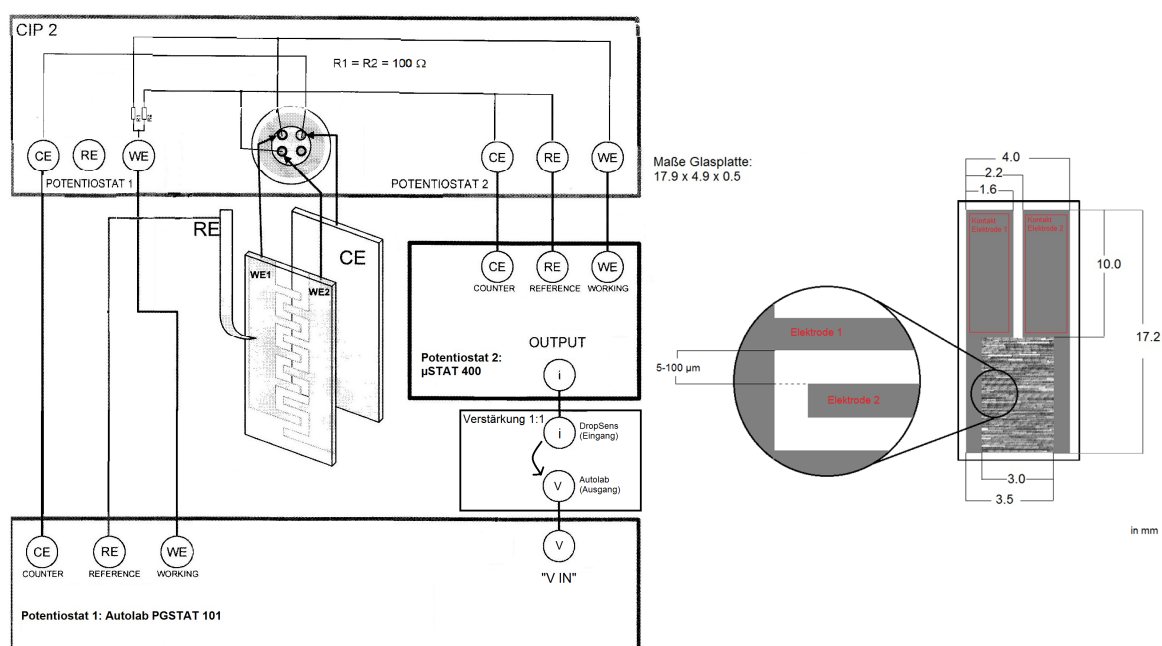


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung der Verschaltung des für *in situ* Leitwertmessungen verwendeten Messaufbaus. Verkabelung der Komponenten CIP2 (dargestellt mit innerem Schaltbild), Potentiostat 1 (Autolab PGSTAT101 oder 203), Potentiostat 2 (Dropsens µSTAT400) sowie 1:1 Trennverstärker. Schematische Darstellung der verwendeten interdigitierenden Platin-Elektroden mit Abmessungen in mm.

Rotierende Scheibenelektrode

Die rotierende Scheibenelektrode ist eine der wenigen elektrochemischen Methoden, bei der es möglich ist den Einfluss des Stofftransportes rechnerisch zu erfassen. So wird es möglich auch im Falle gehemmter Transport- oder Reaktionsschritte den eigentlichen Ladungsdurchtritt zu untersuchen.^[275] Durch die Rotation der Scheibenelektrode wird die Dicke der Diffusionsschicht einstellbar und der Diffusionsgrenzstrom eine Funktion der Drehgeschwindigkeit. Dieser Zusammenhang wird durch die Levich-Gleichung^[276] beschrieben:

$$I_{diff} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot c \cdot \omega^{\frac{1}{2}}$$

mit I_{diff} = Diffusionsgrenzstrom, n = Elektrodenreaktionswertigkeit, F = Faradaykonstante, A = Elektrodenfläche, D = Diffusionskoeffizient der abreagierenden Spezies, ν = Kinematische Viskosität der verwendeten Lösung, c = Konzentration der reagierenden Spezies und ω = Winkelgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität in der OER wird die RDE vor allem zum effektiven Abtransport der Reaktionsprodukte und zum Verhindern von Blasenbildung auf der Elektrode verwendet.

Um verschiedene Materialien miteinander vergleichen zu können, wurden die pulverförmigen Proben auf einer polierten GC-RDE mit 3 mm Durchmesser immobilisiert. Dazu wurde eine Auftragungsmethode in Anlehnung an Literatur^[206] entwickelt bei der beispielsweise 1 mg Probe und 0,2 mg Glaskohlepulver mit 90 μ l einer Mischung aus Ethanol, Wasser und Nafion (5 gew%ig) ($v:v:v = 10:10:1$) versetzt und für 60 s im Ultraschallbad homogenisiert werden. Auftragung von 1,6 μ l dieser Suspension ergibt eine Beladung der Elektrode von 0,25 mg/cm² Co₃O₄, 0,05 mg/cm² GC und 0,05 mg/cm² Nafion. Elektrochemische Messungen wurden mit einem Autolab PGSTAT101 Potentiostat in einer Drei-Elektroden-Glas Zelle in 0,1 M NaOH in hochreinem Wasser (18,2 M Ω cm) als Elektrolyt unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Glaskohlestab wurde als Gegenelektrode verwendet und eine Doppelkammer Ag/AgCl Bezugselektrode (innere Kammer: 3M KCl, äußere Kammer: 0,1 M NaOH) diente als Referenzelektrode. Die Rotationsgeschwindigkeit lag bei 2000 rpm. Der unkompenzierte Zellwiderstand R_u wurde mittels der Kurzschlussanalyse (*i interrupt*)

bestimmt (typischerweise um 80 Ω). Die gemessenen Potentialwerte $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ wurden gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) umgerechnet und gegenüber dem iR -Abfall gemäß folgender Gleichung korrigiert:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0,059 \text{ pH} + E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(3\text{M KCl}) - iR_u,$$

wobei $E^0_{\text{Ag}/\text{AgCl}}(3\text{M KCl}) = 0,205 \text{ V}^{[277]}$ entspricht. Standardpotentiale verschiedenerer Bezugs Elektroden sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Standardpotentiale einiger gebräuchlicher Bezugs Elektroden. Entnommen aus Referenz^[277]

	<i>NHE</i>	<i>RHE</i>	<i>Ag/AgCl</i> (3M KCl)	<i>Ag/AgCl</i> (ges. KCl)	<i>SCE</i>
E^0 [V]	0,00	0,00 – 0,059pH	+0,205	+0,197	+0,241

Zum Vergleich der elektrokatalytischen Aktivität wurde das Potential, welches zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA/cm² benötigt wurde, $E_{10\text{mA}/\text{cm}^2}$, abgelesen. Daraus lässt sich das Überpotential η nach

$$\eta_{10\text{mA}/\text{cm}^2} = E_{10\text{mA}/\text{cm}^2} - E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$$

berechnen, wobei $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$ das Standardpotential der OER gegen die RHE (1,229 V^[133]) ist. Zum Errechnen der Stromdichte wurde die geometrische Fläche der Elektrode (0,07065 cm²) verwendet. Zur Bestimmung des Überpotentials η wurden mindestens 3 gleichartige Elektroden präpariert und aus deren Mittelwerten das Überpotential mit Standardabweichung bestimmt.

7.1.2. Spektroskopische, bildgebende und andere Methoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 250 Spektrometer mit 250 MHz der Firma *Bruker BioSpin GmbH* (Reinstetten, DE) aufgenommen. Typischerweise wurden dazu ca. 5 – 20 mg Probe in 0,6 ml deuteriertem Lösungsmittel gelöst und in NMR-Röhrchen abgefüllt. Deuteriertes

Chloroform wurde als Standard-Lösungsmittel verwendet. Wenn sich die Proben nicht lösten wurden polarere Lösungsmittel wie deuteriertes Dichlormethan, Acetonitril, Methanol, Dimethylsulfoxid oder Wasser verwendet. Die Messungen wurden teilweise von David Freitag, Beatrice Omiecienski und Corinne Rost-Schmidt durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden an einem FT-IR Spektrometer IFS 66/S der Firma *Bruker Optik GmbH* (Ettlingen, DE) in einem Wellenzahlbereich von 600 – 3500 cm^{-1} aufgenommen. Abhängig von der Probenform kamen verschiedene Aufnahmetechniken zum Einsatz. Öle, Flüssigkeiten, Pulver und teilweise auch Polymerfilme wurden mit Hilfe einer Diamant-ATR Einheit (Golden Gate) vermessen. Meist wurden Polymerfilme allerdings mit einer VeeMAXTM II Variable Angle Specular Reflectance Einheit der Firma *Pike Technologies* (Madison, USA) vermessen. Dazu wurden die Polymerfilme in Schichtdicken von 50 – 500 nm auf Goldelektroden abgeschieden, welche auf eine Blende mit 1 cm Durchmesser platziert wurden. Als Einfallswinkel wurde typischerweise 35 ° eingestellt. Ortsaufgelöste IR-Mikroskopie wurde an einem Nicolet iN10 MX Spektrometer ausgestattet mit einem Stickstoff-gekühlten MCT/A Detektor der Firma *Thermo Fisher Scientific GmbH* (Waltham, USA) von Dr. Ines Ruff durchgeführt. Intervallzeit war 0,1 s mit einer Schrittweite von 25 oder 50 μm . Die Spektren wurden basislinienkorrigiert.

Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mit einem dispersiven Senterra Raman-Mikroskop der Firma *Bruker Optik GmbH* (Ettlingen, DE), ausgestattet mit einer Neon Lampe und eine Nd:YAG Laser mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm, von Dr. M^a Carmen Ruiz Delgado an der Universität von Málaga aufgenommen. Die Polymerfilme wurden auf Gold- oder ITO-Elektroden präpariert.

UV/Vis/NIR-Absorptions- und Emissions-Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mittels eines Lambda 35 Spektrometers der Firma *PerkinElmer* (Rodgau, DE) aufgenommen. Vis/NIR Spektren wurden mittels eines Diodenarray Spektrometers Zeiss MCS600 der *Carl Zeiss Micro Imaging GmbH* (Jena, DE) ausgestattet mit einer Zeiss CLH600 Halogenlampe als Lichtquelle sowie den zwei Detektoren MCS611NIR 2.2 und MCS621 Vis II aufgenommen. Emissionsspektren wurden mittels eines LS 55 Fluoreszenz-Spektrometers der Firma *PerkinElmer* aufgenommen.

Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM)

Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie wurde mit einem Axiovert 200 Mikroskop der Firma *Carl Zeiss Microscopy GmbH* (Jena, DE), ausgestattet mit einem Argon-Laser sowie einer Halogen- und einer Quecksilberlampe gemessen. Zur Anregung wurde eine Wellenlänge von 488 nm verwendet. In den Strahlengang wurde ein dichroischer Spiegel (HFT 488 nm) und ein Langpassinterferenzfilter (LP 505 nm) geschaltet. Bilder wurden mit einem 10-fach vergrößerndem Objektiv aufgenommen. Für die Detektion wurden folgende Einstellungen getroffen: pinhole: 1000 μm , detective gain: 1,1; amplifier offset: 818; amplifier gain: - 0,0205. Die Messungen wurden teilweise von Jonglack Kim durchgeführt.

Optische (Polarisations-)Mikroskopie (POM)

Zur optischen Untersuchung von Proben wurde ein Axio Imager A1 Mikroskop der Firma *Carl Zeiss Microscopy GmbH* (Jena, DE) verwendet. Objektive mit 2,5-facher, 10-facher, 20-facher, 50-facher und 100-facher Vergrößerung standen sowohl im Reflexions- als auch im Transmissionsmodus zur Verfügung. Zwei Polarisatoren (Polarisator und Analysator) konnten einzeln in den Lichtweg eingebracht und frei gegeneinander gedreht werden. Wurden Bilder unter Einbeziehung der Polarisatoren aufgenommen, sind die Orientierungen der Polarisatoren im Bild mit Pfeilen markiert. Bilder wurden mit einer AxioCam IC 1 aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur genaueren Analyse von Strukturen wurden Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie an einem S-4800 FE-SEM der Firma *Hitachi* (Tokio, Japan) am 4. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart unter Anleitung von Dr. Mario Hentschel und Monika Ubl untersucht. Pulver wurden dazu in Ethanol aufgeschlämmt und auf leitfähige Substrate wie ITO- oder Gold-beschichtete Glasplättchen aufgetropft und im Vakuum getrocknet. Die Substrate wurden mittels Silberleitlack auf Aluminiumträgern leitend befestigt. Da die Proben über eine intrinsische Leitfähigkeit verfügten, wurde auf das Besputtern der Proben mit Kohlenstoff verzichtet. Es wurde bei sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen (Deceleration-Modus, 0,5 bis 1 kV) gemessen, da die Proben oft sensibel auf den Elektronenstrahl reagierten. Detektiert wurden die erzeugten Sekundärelektronen.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Zur Messung von Filmdicken wurde Rasterkraftmikroskopie verwendet. Dazu wurde mittels einer Kanüle ein Kratzer im Film erzeugt, über welchen hinweg gemessen wurde. Verwendet wurde ein Dimension Icon der Firma *Bruker Nano Surface* (Karlsruhe, DE) ausgestattet mit einer Siliciumcarbid Blattfeder, welche im intermittierenden Modus (*tapping mode*) betrieben wurde.

Pulver-Röntgendiffraktometrie (P-XRD)

Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde sowohl von Cora Bubeck am Institut für Materialwissenschaft - Chemische Materialsynthese der Universität Stuttgart, als auch von Dr. Björn Blaschkowski am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart gemessen. Am Institut für Materialwissenschaft steht lediglich eine Kupferquelle zur Verfügung. In dieser Messanordnung rufen Kobaltproben ausgeprägte Röntgenfluoreszenz hervor. Außerdem ist der dortige Probenträger nicht für kleine Probenmengen optimiert und ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis ist die Folge. Am Institut für Anorganische Chemie auf der anderen Seite steht ein STOE ID 3003 Diffraktometer mit Molybdänquelle und Mythen 1K-PSD-Detektor zur Verfügung, welche Kobaltproben ohne das Auftreten von Röntgenfluoreszenz vermessen lässt, ebenfalls der Probenträger ist besser für kleine Probenmengen geeignet. Die dort aufgenommenen Diffraktogramme sind daher von besserer Qualität. Zur Auswertung wurden theoretische Pulverdiffraktogramme aus CIF (Crystallographic Information File) Dateien mittels der Software *Win XPOW* erstellt und die erhaltenen Reflexe den (hkl)-Indices zugeordnet. Zur Berechnung von Gitterparametern wurde mittels der Software *FullProof* und *PcR Editor 2.0* eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt.

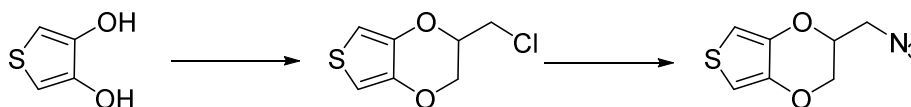
Wasser-Kontaktwinkel

Wasserkontaktwinkel wurden mithilfe eines Contact Angle System OCA 20 der Firma *DataPhysics Instruments GmbH* (Filderstadt, DE) gemessen. Ein Tropfen mit einem Volumen von 1 μl wurde dazu auf den zu messenden Polymerfilm aufgebracht und der Winkel mittels Anlegen einer Ellipse bestimmt. Für jedes Polymer wurde der Mittelwert aus mindestens fünf Messungen bestimmt.

7.2. Synthesen

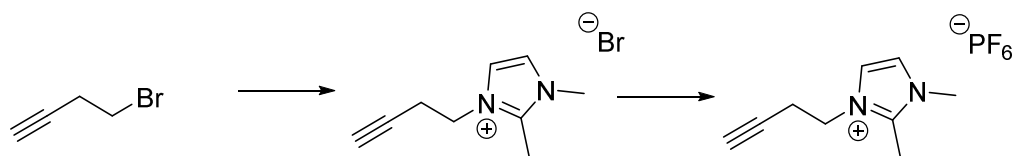
7.2.1. Niedermolekulare Bausteine

2-(Azidomethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin (EDOT-N₃) nach Referenz^[113,217]



2-(Chloromethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin: 3,4-Dimethoxythiophen (4.9 ml, 34 mmol, 1 Äq.), 3-Chloro-1,2-propandiol (7.96 ml, 95 mmol, 2.8 Äq.), p-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0,647 g, 3.4 mmol, 0,1 Äq.) wurden in 120 ml trockenem Toluol unter Schutzgas 24 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach erneuter Zugabe von 3-Chloro-1,2-propandiol (7.96 ml, 95 mmol, 2.8 Äq.) und 3 Stunden bei 90 °C wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (CH:DCM=2:1) aufgereinigt und als weißer Feststoff erhalten (3.09 g, 47 %). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.37 (s, 2H), 4.43-4.33 (m, 1H), 4.29 (dd, J = 11.7 Hz, 2.0 Hz, 1H), 4.16 (dd, J = 11.7 Hz, 6.2 Hz, 1H), 3.78-3.62 (m, 2H). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 141.11, 140.65, 100.16, 100.14, 72.83, 65.56, 41.33.

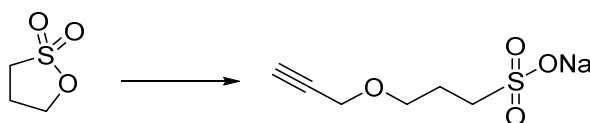
2-(Chloromethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin (0.571 g, 3 mmol, 1 Äq.) wurde unter Schutzgas in 25 ml trockenem DMF vorgelegt. Natriumazid (0.39 g, 6 mmol, 2 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung drei Stunden bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in verdünnter wässriger NaHCO₃-Lösung aufgenommen und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (0.56 g, 97 %). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.39 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 6.36 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 4.37-4.27 (m, 1H), 4.20 (dd, J = 11.7 Hz, 2.3 Hz, 1H), 4.05 (dd, J = 11.7 Hz, 6.9 Hz, 1H), 3.59 (dd, J = 13.2 Hz, 5.9 Hz 1H), 3.49 (dd, J = 13.2 Hz, 5.2 Hz 1H). ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 141.05, 140.65, 100.28, 100.10, 72.43, 65.78, 50.53. IR {ATR} Wellenzahl (cm⁻¹) 3113, 2982, 2923, 2872, 2098, 1581, 1479, 1374, 1180, 1081, 1015.

3-Butin-1,2-dimethyl-1H-imidazolium Hexafluorophosphat

3-Butin-1,2-dimethyl-1H-imidazolium Bromid: 4-Brombutin (3.33 g, 2.35 ml, 10 mmol, 1 Äq.) und 1,2-Dimethyl-1H-imidazol (4.4 g, 2.22 ml, 11 mmol, 1.1 Äq.) wurden in 50 ml trockenem Toluol drei Tage refluxiert. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert, mit Toluol gewaschen, in möglichst wenig Methanol gelöst und in Cyclohexan gefällt. Das Produkt wurde als wachsartiger gelblicher Feststoff erhalten, der laut NMR noch mit 1,2-Dimethyl-1H-imidazol verunreinigt war (3.87 g, 68 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_2O): δ (ppm) = 7.28 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 4.15 (t, $J = 6.5$, 2H), 3.62 (s, 3H), 2.61 (dt, $J = 6.5$ Hz, 2.5 Hz, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.27 (t, 2.5 Hz, 1H) $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, MeOD): 146.4, 123.7, 122.5, 80.1, 73.4, 47.8, 35.5, 20.7, 9.9.

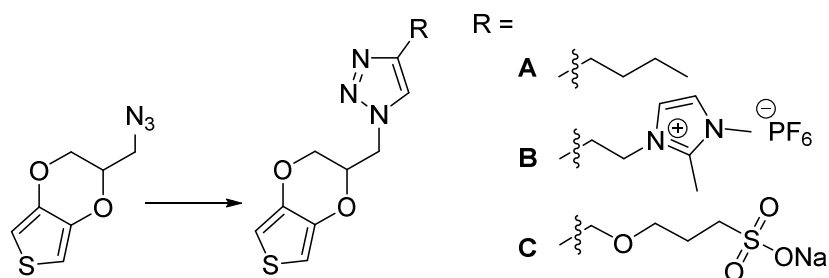
3-Butin-1,2-dimethyl-1H-imidazolium Bromid (0.69 g, 3 mmol, 1 Äq.) und Ammoniumhexafluorophosphat (0.51 g, 3.15 mmol, 1.05 Äq.) wurden in jeweils 10 ml demin. Wasser gelöst und beide Lösungen unter Rühren vereinigt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und solange mit Wasser gewaschen bis die Waschlösung Bromid-Ionen frei war (getestet mittels Silbernitrat-Lösung). Laut Elementaranalyse enthielt diese Fraktion A kein Brom, das Gegenion war also zu 100 % ausgetauscht. Eine zweite Fraktion B wurde erhalten nachdem die Wässrige Phase mit DCM extrahiert worden war, diese enthielt 0.5 % Brom, dies entspricht einem Umsatz des Austausches von 98.6 %. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten (A: 90 mg, 10 %, B: 240 mg, 27 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.33 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 4.28 (t, $J = 6.2$, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.79 (dt, $J = 6.2$ Hz, 2.6 Hz, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.19 (t, 2.6 Hz, 1H) $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_2Cl_2): 144.6, 122.6, 122.3, 78.4, 72.4, 46.8, 35.4, 20.0, 9.6. Elementaranalyse: Berechnet: C 36.75, H 4.45, N 9.52, Br: 0.0, P 10.53 F 38.75. Gefunden: Fraktion A: C 36.96, H 4.40, N 9.29, Br 0.00, Fraktion B: C 37.18, H 4.47, N 9.35, Br 0.47. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}) 3280, 3153, 2975, 1592, 1543, 1426, 1355, 1271, 1160, 817

Natrium 3-(Prop-2-ynyloxy)propane-1-sulfonat nach Referenz^[218]



Natriumhydrid (0.48 g, 20 mmol, 1 Äq.) wurde in DMF (15 ml) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden nacheinander Propargylalkohol (1.16 ml, 20 mmol, 1 Äq.) in DMF (15 ml) und 1,3-Propansulton (1.76 ml, 20 mmol, 1 Äq.) in DMF (15 ml) innerhalb von je 10 Minuten getropft und im Anschluss noch 10 Minuten bei 0°C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung zwei Stunden bei 60°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter erhöhter Temperatur und vermindertem Druck entfernt und das Produkt in kaltem Diethylether (200 ml) gefällt, abfiltriert und getrocknet. Um DMF Rückstände zu entfernen wurde das Produkt in Methanol (25 ml) gelöst und in Diethylether (300 ml) gefällt, abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, getrocknet und unter Schutzgas gelagert. Das Produkt wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten (3.144g, 79 %). ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 4.06 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.45 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.37 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 2.46-2.34 (m, 2H), 1.84-1.69 (m, 2H). ¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 80.60, 76.87, 68.61, 57.25, 48.30, 25.49. IR {ATR} Wellenzahl (cm⁻¹) 3291, 2949, 2867, 2115, 1436, 1354, 1186, 1103, 1048.

„Click“-Reaktionen von 2-(Azidomethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin



2-(Azidomethyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin (20 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.),
 Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) Hexafluorophosphat (2 mg, 0.005 mmol, 0.05 Äq.),
 Kupferpulver (6.3 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) und das jeweilige Alkin (jeweils 0.1 mmol, 1 Äq., A:
 12 µl 1-Hexin, B: 27 mg 3-Butin-1,2-dimethyl-1H-imidazolium Hexafluorophosphat, C:

7. Experimentalteil

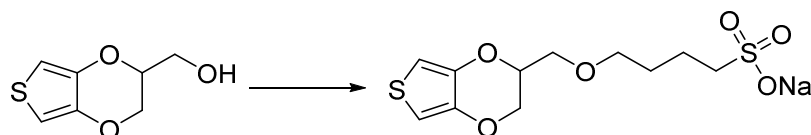
20 mg Natrium 3-(Prop-2-ynyloxy)propane-1-sulfonat) wurden in trockenem DMSO (2.5 ml) drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Kupferpulver abfiltriert und die Reaktionslösung einrotiert. Die Produkte wurden als gelbliche bis grünliche Öle erhalten (A: 23 mg, 82 %, B: 42 mg, 83 %, C: 37 mg, 93 %).

A: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.53 (s, 1H), 6.39 (s, 2H), 4.80-4.45 (m, 3H), 4.40-4.18 (m, 1H), 4.06-3.76 (m, 1H) 2.95-2.62 (m, 2H), 2.4 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.85-1.52 (m, 2H). 1.52-1.27 (m, 2H), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.88, 140.67, 140.20, 132.93, 100.72, 73.62, 71.77, 65.48, 31.28, 30.91, 22.29, 13.82. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}). 3109, 3060, 2956, 2928, 2863, 1681, 1482, 1374, 1181, 1060, 1021.

B: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 7.61 (s, 1H), 7.15 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.46 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 6.40 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 4.67-4.51 (m, 3H), 4.38 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 4.33-4.25 (m, 1H), 3.88 (dd, J = 12.0 Hz, 6.3 Hz, 1H) 3.63 (s, 3H), 3.68 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 141.16, 140.51, 123.96, 122.23, 120.88, 100.27, 100.15, 72.00, 65.39, 49.54, 47.48, 34.77, 25.54, 8.98. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}) 3162, 3121, 2951, 2884, 1592, 1541, 1484, 1423, 1381, 1191, 1140, 1011.

C: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 8.13 (s, 1H), 6.61 (s, 2H), 4.76-4.56 (m, 3H), 4.47 (s, 2H), 4.36-4.26 (m, 1H), 4.02-3.90 (m, 1H) 3.48 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.4 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.85-1.69 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 141.1, 140.8, 125.1, 100.9, 100.6, 72.2, 69.5, 65.7, 63.7, 50.35, 49.6, 26.1. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}) 3107, 3006, 2916, 2870, 1484, 1424, 1192, 1035.

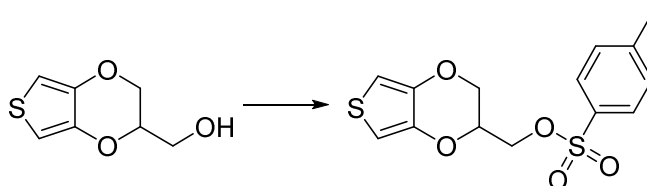
Natrium 4-((2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)butan-1-sulfonat nach Lit.^[234]



Natriumhydrid (0.087 g, 3.63 mmol, 1.25 Äq.) wurde in trockenem Toluol (10 ml) vorgelegt. Dazu wurde 2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methanol (0.498 g, 2.9 mmol, 1 Äq.) gelöst in Toluol (10 ml) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 Stunde unter Rückfluss

erhitzt. Danach wurde 1,4-Butansulton (0.30 ml, 2.9 mmol, 1 Äq.) gelöst in Toluol (5 ml) langsam hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Aceton (40 ml) hinzugegeben, wobei ein feiner weißer Niederschlag ausfiel, der abzentrifugiert und mit Aceton gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde über Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt (Laufmittel DCM:MeOH=2.5:1) und als weißlicher Feststoff erhalten (625 mg, 70 %) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, MeOD): δ (ppm) = 6.36 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.34 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 4.31-4.19 (m, 2H), 4.01 (dd, J = 11.9 Hz, 7.6 Hz, 1H), 3.69 (dd, J = 10.5 Hz, 5.2 Hz, 1H), 3.61 (dd, J = 10.5 Hz, 5.5 Hz, 1H), 3.54 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 2.90-2.78 (m, 2H), 1.96-1.79 (m, 2H), 1.78-1.64 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 141.6, 141.6, 98.9, 98.8, 72.7, 70.9, 68.3, 65.8, 50.9, 28.2, 21.5.

*(2,3-Dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methyl 4-toluolsulfonat in Anlehnung an Patent^[235]*

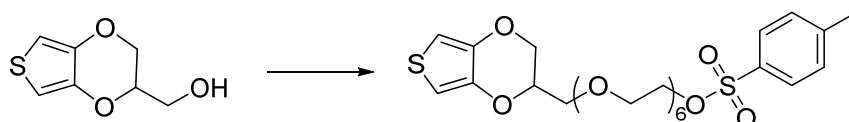


(2,3-Dihydrothieno[3,4-*b*][1,4]dioxin-2-yl)methanol (0.498 g, 2.9 mmol, 1 Äq.) und Triethylamin (0.48 ml, 3.48 mmol, 1.2 Äq.) wurden in trockenem DCM (40 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. P-Toluolsulfonylchlorid (0.61 ml, 3.19 mmol, 1.1 Äq.) wurde langsam dazugegeben und nach entfernen des Eisbades 20 Stunden unter Lichtausschluss gerührt. Nach Zugabe von Wasser (10 ml) wurde mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 5%iger wässriger Schwefelsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wurde über Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel CH:EE=4:1) gereinigt und als weißer Feststoff erhalten (0.87 g, 92 %) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.80 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 6.32 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.26 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 4.42-4.31 (m, 1H), 4.29-

7. Experimentalteil

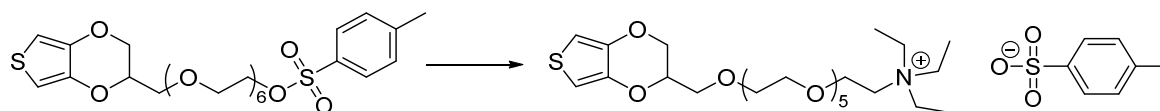
4.18 (m, 3H), 4.03 (dd, $J = 11.9$ Hz, 6.4 Hz, 1H), 2.46 (s, 3H),). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 145.4, 140.9, 140.4, 132.3, 130.0, 128.1, 100.2, 70.8, 66.9, 64.9, 21.7.

2-(19-Tosylat-2,5,8,11,14,17-hexaoxa-1-nonadecyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxine nach Lit.^[232]



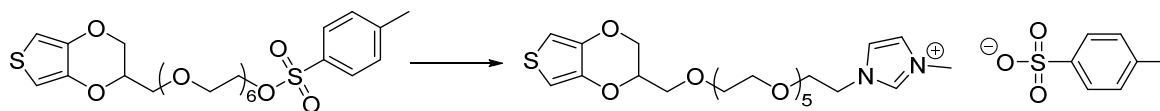
Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von Natriumhydrid (0.100 g, 4.17 mmol, 1.5 Äq.) in 45 ml trockenem THF wurde eine Lösung aus Hydroxymethyl-EDOT (0.498 g, 2.94 mmol, 1.05 Äq.) und 18-Krone-6 (0.037 g, 0.14 mmol, 0.05 Äq) in 10 ml trockenem THF getropft. Die resultierende Mischung wurde innerhalb von 30 Minuten mittels einer Transferkanüle zu einer Lösung von 3,6,9,12,15-Pentaoxa-1,17-diyl-bis-p-toluolsulfonat (1.641 g, 2.8 mmol, 1 Äq.) in 40 ml trockenem THF getropft. Die Reaktionslösung wurde für 20 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach Zugabe von 2 ml Wasser wurde ein Großteil des Lösungsmittels verdampft und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde über Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel DCM/EE=6:4) gereinigt und als farbloses Öl erhalten (0.61 g, 38 %. Als Hauptnebenprodukt wurde der zweifach-EDOT-substituierte Ether mit einer Ausbeute von 30 % bezogen auf den Ether erhalten.) ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.31 (s, 2H), 4.37-4.01 (m, 5H), 3.82-3.54 (m, 24H), 2.45 (s, 3H). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.3, 141.6, 141.5, 133.0, 129.9, 128.1, 99.7, 99.6, 72.7, 71.3, 70.8, 70.7, 70.64, 70.61, 70.59, 70.56, 69.7, 69.3, 68.7, 66.2, 21.7. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}) 3108, 2867, 1486, 1354, 1176, 1099, 1016.

18-(2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)-2,5,8,11,14,17-hexaoxaoctadecan-1-N,N,N-triethylaminium 4-Toluolsulfonat in Anlehnung an Patent^[233]



2-(19-Tosylat-2,5,8,11,14,17-hexaoxa-1-nonadecyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxine (0.123 g, 0.2 mmol, 1 Äq.) und Triethylamin (55.4 μ l, 0.4 mmol, 2 Äq.) wurden in Chloroform (10 ml) für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach erneuter Zugabe von Triethylamin (0.4 ml, 2.9 mmol, 14.4 Äq.) und 24 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von Wasser (5 ml) wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden unter vermindertem Druck eingengt und das Produkt, welches noch ~ 30 % Triethylamin enthielt, als grünliches Öl erhalten. (130 mg, Ausbeute 64 % nach Abzug des Gewichtes der Triethylamines) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.31 (s, 2H), 4.37-4.19 (m, 2H), 4.04 (dd, J = 11.7 Hz, 7.4 Hz, 1H), 3.97-3.90 (m, 2H), 3.90-3.56 (m, 24H), 3.54 (q, J = 7.4 Hz, 6H), 3.10 (dq, J = 7.3 Hz, 4.9Hz, Triethylamin, 18H), 2.33 (s, 3H), 1.40 (t, J = 7.3 Hz, Triethylamin, 27H), 1.37 (t, J = 7.4 Hz, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 142.2, 141.6, 141.5, 140.1, 128.8, 126.0, 99.7, 99.6, 72.6, 71.4, 70.74, 70.66, 70.59, 70.57, 70.52, 70.49, 69.8, 69.3, 68.7, 66.1, 46.1, 42.7 (Triethylamin), 21.4, 8.6, 7.2 (Triethylamin).

1-(2-(2-((2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxin-2-yl)methoxy)ethoxy)ethyl)-3-methyl-1H-imidazolium 4-Toluolsulfonat in Anlehnung an Lit^[278]

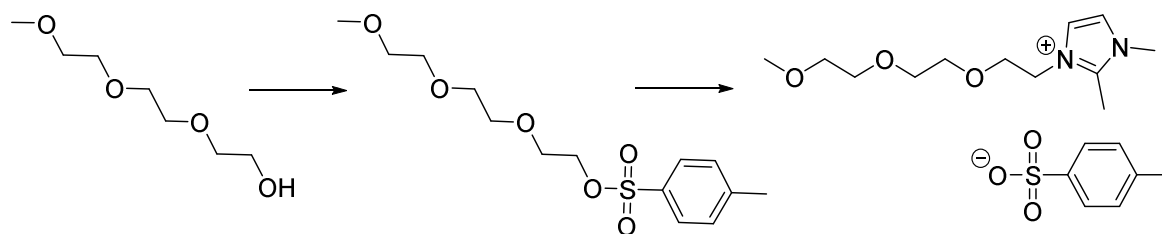


2-(19-Tosylat-2,5,8,11,14,17-hexaoxa-1-nonadecyl)-2,3-dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxine (0.106 g, 0.2 mmol, 1 Äq.) und 1-Methylimidazol (17.5 μ l, 0.22 mmol, 1.1 Äq.) wurden in Acetonitril (10 ml) für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit Toluol gewaschen und als gelbliches Öl erhalten. (101 mg, 74 %) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.99 (s, 1H), 7.80 (d, J =

7. Experimentaltteil

7.9 Hz, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.15 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.31 (s, 2H), 4.52 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 4.32-4.02 (m, 3H), 3.99 (s, 3H), 3.86 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 3.80-3.53 (m, 22H), 2.33 (s, 3H). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.7, 141.5, 141.5, 139.3, 138.2, 129.9, 128.6, 128.0, 125.9, 123.6, 122.7, 99.7, 99.6, 72.7, 71.2, 70.6, 70.5, 70.5, 70.5, 70.5, 70.4, 70.3, 70.2, 70.2, 69.6, 69.1, 66.1, 49.6, 36.3, 21.3. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}) 3159, 3104, 2871, 1654, 1486, 1180, 1121, 1085, 1034, 1007.

3-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-1,2-dimethyl-1H-imidazolium 4-Toluolsulfonat in Anlehnung an Lit^[279,280]

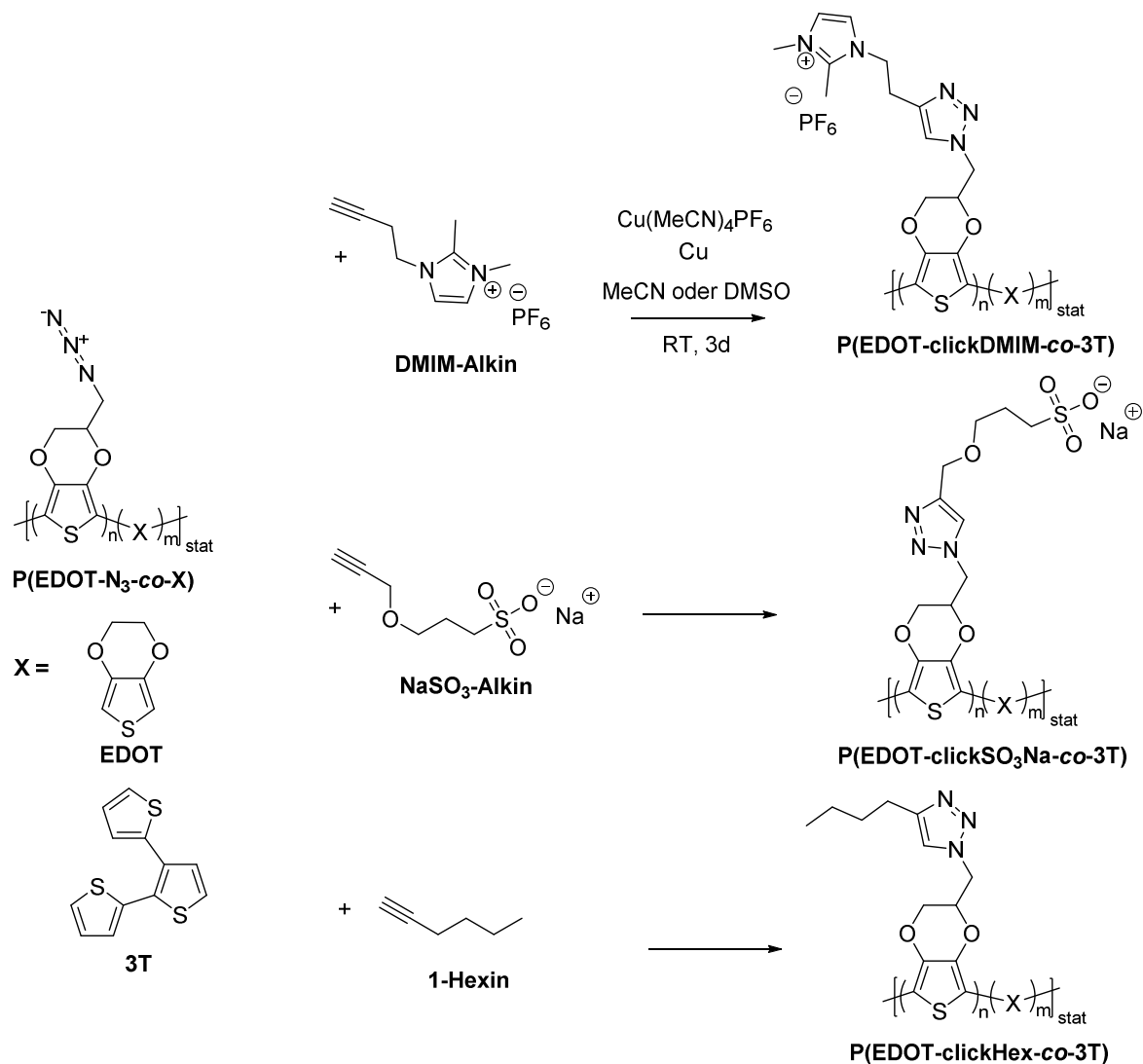


2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-4-toluolsulfonat: Zu einer Lösung von Triethylglycolmethylether (6.8 ml, 42.5 mmol, 1 Äq.) und Triethylamin (8.8 ml, 63.75 mmol, 1.5 Äq.) in trockenem DCM (100 ml) wurde p-Toluolsulfonylchlorid (9.8 g, 51 mmol, 1.2 Äq.) gelöst in DCM (30 ml) getropft und die Reaktionslösung 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit wässriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (über Kieselgel, Laufmittelgemisch DCM:MeOH=40:1) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (6.4 g, 47 %). ^1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 4.13 (t, J = 4.6 Hz, 2H), 3.65 (t, J = 4.6 Hz, 2H), 3.59-3.53 (m, 6H), 3.52-3.46 (m, 2H), 3.33 (s, 3H), 2.46 (s, 3H). ^{13}C -NMR (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.8, 132.9, 129.8, 128.0, 71.9, 70.7, 70.5, 70.4, 69.2, 67.1, 59.0, 21.6. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}) 2880, 1597, 1450, 1356, 1174, 1093, 1016, 917, 817, 773.

2-(2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-4-toluolsulfonat (0.637 g, 2 mmol, 1 Äq.) und 1,2-Dimethylimidazol (0.198 g, 2.002 mmol, 1.001 Äq.) wurden bei 60°C 3.5 Tage in Substanz gerührt. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in DCM gelöst und 100 mg p-Toluolsulfonsäure hinzugegeben um überschüssiges 1,2-Dimethylimidazol zu entfernen, 20

min bei gerührt und über eine kurze Säule aus Celite und basischem Aluminiumoxid filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in Aceton aufgenommen und mit Aktivkohle versetzt. Nach Filtration über eine Celite Säule wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in DCM (2 ml) gelöst und solange Cyclohexan hinzugegeben, bis sich zwei Phasen bildeten. Die Phasen wurden getrennt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (784 mg, 94 %). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.63 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.35 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.81 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H), 3.63-3.45 (m, 8H), 3.34 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 2.35 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.8, 143.6, 139.3, 128.6, 125.8, 122.5, 121.7, 71.8, 70.3, 70.2, 70.2, 69.2, 58.9, 48.6, 35.3, 21.3, 10.1. IR {ATR} Wellenzahl (cm^{-1}) 3138, 2875, 1589, 1537, 1453, 1192, 1117, 1034, 1012, 818.

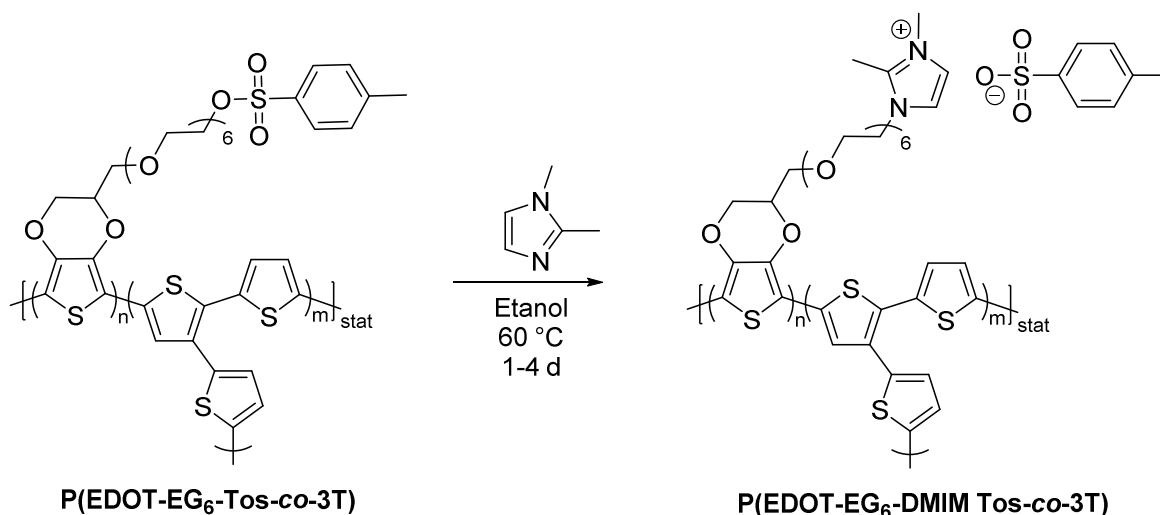
7.2.2. Polymeranaloge Umsetzungen

Polymeranaloge „Click“-Reaktionen

Elektropolymerisierte PEDOT-N₃ Homo- oder Copolymerfilme mit EDOT oder 3T wurden auf Gold-, ITO oder Platinsubstraten in eine Lösung, welche Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) Hexafluorophosphat (2 mg, 0.005 mmol, 0.05 Äq.), Kupferpulver (6.3 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) und das jeweilige Alkin (0.1 mmol, 1 Äq) enthielt, eingelegt. Als Lösungsmittel wurde entweder trockenes DMSO (5 ml) oder Acetonitril (5 ml) verwendet. Die Lösung wurde drei Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei der Kolben mehrmals leicht geschüttelt

wurde. Danach wurde der Polymerfilm entnommen, mit DMSO und Methanol oder mit Acetonitril gewaschen und getrocknet.

Polymeranaloge S_N -Reaktionen



Ein auf einer Goldelektrode elektropolymerisierter P(EDOT-EG₆-Tos-co-3T)-Film wurde mittels einer Krokodikklemme mit einem Draht am Rückflusskühler so in einem Kolben aufgehängt, dass ein Rührfisch die Reaktionslösung rühren konnte, ohne an den in der Lösung hängenden Film zu stoßen. 1,2-Dimethylimidazol (0.2 ml, 1.9 mmol) wurde in Ethanol (20 ml) dazugegeben und die Lösung für 96 Stunden bei 60 °C gehalten. Nach 24 Stunden wurde der Film entnommen, in Ethanol gewaschen, getrocknet und der Reaktionsfortschritt mittels IR-Spektroskopie überprüft.

7.2.3. Mineralisationen

Ammoniumcarbonatdiffusion

Zur Synthese von $\text{Co}_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z$ wurde eine 100 mM (in einzelnen Versuchen auch davon abweichend 50 – 200 mM) $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Lösung hergestellt. 10 ml dieser Lösung wurden in ein Schnappdeckelglas ($V = 15$ ml) gefüllt und mit Parafilm verschlossen, in welches mit einer Kanüle fünf Löcher gestochen wurden. Die Gläser wurden auf den mittleren Boden eines

7. Experimentaltteil

Exsikkators gestellt. Zur Herstellung einer gesättigten CO₂-Atmosphäre wurden zwei Schnappdeckelgläser (V = 15 ml) mit je 5 g (NH₄)₂CO₃ befüllt und mit Parafilm verschlossen, in welchen mit einer Kanüle fünf Löcher gestochen wurden. Die Gläser wurden auf den untersten Boden eines Exsikkators gestellt. Der Exsikkator wurde verschlossen und für 48 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurden die Gläschen entnommen, der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser (2x) und Ethanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Zur Synthese von gemischten Produkten wurden Lösungen von 50 mM CoCl₂·6H₂O und 50 mM MnCl₂·4H₂O, NiCl₂·6H₂O oder LiCl bzw. 80 mM CoCl₂·6H₂O und 20 mM MnCl₂·4H₂O, NiCl₂·6H₂O oder LiCl angesetzt. Im Falle von Nickel wurden zusätzlich Lösungen mit 90 mM CoCl₂·6H₂O und 10 mM NiCl₂·6H₂O, 67 mM CoCl₂·6H₂O und 33 mM NiCl₂·6H₂O, 33 mM CoCl₂·6H₂O und 67 mM NiCl₂·6H₂O sowie 20 mM CoCl₂·6H₂O und 80 mM NiCl₂·6H₂O angesetzt. Die Mineralisation dieser Proben wurde analog dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Bei der Synthese von stäbchenförmigem Co_x(CO₃)_y(OH)_z in Membranen enthielt die 50 – 200 mM CoCl₂·6H₂O-Lösung zusätzlich 0,1 – 1 g/L Polyacrylsäure ($\bar{M}_w \sim 100.000$ g/Mol, 35 gew% in Wasser). In 10 ml dieser Lösung wurde eine spurgeätzte Polycarbonat-Membran mit sphärischen Poren (100 oder 200 nm Durchmesser), welche zur Erhöhung der Oberflächenpolarität zunächst in Ethanol gereinigt und dann für 30 s einem Sauerstoff-Plasma ausgesetzt worden war, so gelegt, dass sie komplett benetzt war. Die Mineralisation eines solchen Ansatzes erfolgte dann analog dem oben beschriebenen Verfahren.

Zur Synthese von stäbchenförmigem Co_x(CO₃)_y(OH)_z in Gegenwart von TMV wurde eine 100 mM CoCl₂·6H₂O-Lösung zusätzlich mit 0,1 g/l Tabakmosaikviren (Wildtyp) versetzt. Die Viren wurden durch Sabine Eiben am Institut für Biomaterialien und biomolekulare Systeme der Universität Stuttgart extrahiert und zur Verfügung gestellt. Mineralisation und Aufreinigung der Produkte erfolgte dann analog des oben beschriebenen Verfahren.

Salzmetathese und Präzipitalterung in Lösung

Zur Synthese von $\text{Co}_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z$ wurde eine 200 mM $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Lösung hergestellt. 5 ml dieser Lösung wurden in ein Schnappdeckelglas ($V = 15$ ml) gefüllt und mit 5 ml einer 200 mM $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt. Das Glas wurde fest verschlossen, durch kräftiges Schütteln homogenisiert und für 7 – 25 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde der gebildete Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser (2x) und Ethanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Zur Synthese von gemischten Produkten wurden Lösungen von 100 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 100 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder LiCl bzw. 160 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 40 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder LiCl angesetzt. Im Falle von Mangan wurden zusätzlich Lösungen mit 196 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 4 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 180 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 20 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 133 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 67 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 67 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 133 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sowie 40 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1600 mM $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ angesetzt. Die Mineralisation dieser Proben wurde analog dem oben beschriebenen Verfahren durchgeführt.

8.Literatur

- [1] R. K. Pachauri, L. A. Meyer, Eds. , *IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, Geneva, Switzerland, **2014**.
- [2] *Energy and Climate Change*, International Climate Agency, Paris, France, **2015**.
- [3] N. Stern, *The Economics of Climate Change*, Cambridge University Press, New York, **2006**.
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, “Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2016,” **2016**.
- [5] “Die Bundesregierung,” can be found under https://www.bundesregierung.de/Webs/Breg/DE/Themen/Energiewende/Mobilitaet/mobilitaet_zukunft/_node.html, **2017**.
- [6] “Energiepark Mainz,” can be found under www.energiepark-mainz.de, **2017**.
- [7] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
- [8] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 153.
- [9] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761.
- [10] M. Gross, D. Müller, H. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Nature* **2000**, *405*, 661.
- [11] H. W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 89.
- [12] H. Meng, D. Tucker, S. Chaffins, Y. Chen, R. Helgeson, B. Dunn, F. Wudl, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 146.
- [13] E. Smela, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 197.
- [14] O. Yaghmazadeh, F. Cicoira, D. A. Bernardis, S. Y. Yang, Y. Bonnassieux, G. G. Malliaras, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 34.
- [15] Y. Xiang, Z. Yin, X. Li, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 2123.
- [16] J. W. Schultze, H. Karabulut, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1739.
- [17] C. Liao, M. Zhang, M. Y. Yao, T. Hua, L. Li, F. Yan, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7493.
- [18] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013.
- [19] C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 18.

-
- [20] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [21] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1506.
- [22] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, 111, 111.
- [23] T. Inagaki, M. Hunter, X. Q. Yang, T. A. Skotheim, H. S. Lee, Y. Okamoto, *J. C. S. Chem Comm.* **1988**, 160, 79.
- [24] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, 135, 173.
- [25] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* **1862**, 15, 163.
- [26] H. Staudinger, J. Fritsch, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 785.
- [27] R. S. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, **1955**.
- [28] M. Rehahn, *Chemie unserer Zeit* **2003**, 37, 18.
- [29] T. F. Otero, I. Boyano, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6730.
- [30] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4724.
- [31] T. Johansson, W. Mammo, M. Svensson, M. R. Andersson, O. Inganäs, S. Ferrer, O. Inganäs, J.-E. Österholm, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1316.
- [32] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367.
- [33] S. Ludwigs, Ed. , *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [34] A. Smie, A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschuncky, G. Götz, P. Bäuerle, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 452, 87.
- [35] K. Meerholz, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 1839.
- [36] J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2045.
- [37] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 183.
- [38] J. K. Feng, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, *J. Power Sources* **2008**, 177, 199.
- [39] A. Carpita, R. Rossi, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, 115, 575.
- [40] J. Kagan, N. Jayasuriya, *Heterocycles* **1986**, 24, 2261.
- [41] M. Scheuble, M. Goll, S. Ludwigs, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 115.
- [42] M. Scheuble, T. V. Richter, M. Goll, S. Link, J. T. López Navarrete, A. Ruff, M. C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 6824.
- [43] S. Link, T. V. Richter, O. Yurchenko, J. Heinze, S. Ludwigs, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 10703.
- [44] C. Visy, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromolecules* **1993**, 3295.

-
- [45] C. Visy, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3322.
- [46] S. Tanaka, M. Kumei, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 815.
- [47] G. Zotti, R. Salmaso, M. C. Gallazzi, R. A. Marin, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 791.
- [48] T. Benincori, M. Capaccio, F. De Angelis, L. Falciola, M. Muccini, P. Mussini, A. Ponti, S. Toffanin, P. Traldi, F. Sannicolò, *Chemistry* **2008**, *14*, 459.
- [49] T. Benincori, V. Bonometti, F. De Angelis, L. Falciola, M. Muccini, P. R. Mussini, T. Pilati, G. Rampinini, S. Rizzo, S. Toffanin, F. Sannicolò, *Chemistry* **2010**, *16*, 9086.
- [50] Y. Liu, Q. Liu, X. Zhang, L. Ai, Y. Wang, R. Peng, Z. Ge, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1189.
- [51] J. Poater, J. Casanovas, M. Solà, C. Alemán, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1023.
- [52] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, *PEDOT - Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press, Boca Raton, **2011**.
- [53] V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, M. B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2437.
- [54] M. Turbiez, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5521.
- [55] I. F. Perepichka, M. Besbes, E. Levillain, M. Sallé, J. Roncali, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 449.
- [56] J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1589.
- [57] F. Piron, P. Leriche, I. Grosu, J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10260.
- [58] A. Yassin, R. Mallet, P. Leriche, J. Roncali, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1219.
- [59] F. Piron, P. Leriche, G. Mabon, I. Grosu, J. Roncali, *Electrochem. commun.* **2008**, *10*, 1427.
- [60] S. M. Link, M. Scheuble, M. Goll, E. Muks, A. Ruff, A. Hoffmann, T. V Richter, J. T. Lopez Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Langmuir* **2013**, *29*, 15463.
- [61] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411.
- [62] J. T. Mabeck, G. G. Malliaras, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 343.
- [63] D. Khodagholy, V. F. Curto, K. J. Fraser, M. Gurfinkel, R. Byrne, D. Diamond, G. G. Malliaras, F. Benito-Lopez, R. M. Owens, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4440.
- [64] J. Roncali, C. Thobie-Gautier, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846.
- [65] R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1459.
- [66] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- [67] F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3382.
- [68] E. E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119.
-

-
- [69] K. Naka, T. Umeyama, Y. Chujo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7467.
- [70] J. van Duren, A. Dhanabalan, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1587.
- [71] O. Inganäs, B. Liedberg, W. Chang-Ru, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1985**, *11*, 239.
- [72] S. Kuwabata, S. Ito, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1691.
- [73] B. L. Funt, E. M. Peters, J. D. van Dyke, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1986**, *24*, 1529.
- [74] E. M. Peters, J. D. van Dyke, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 1891.
- [75] H. Huang, P. G. Pickup, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2212.
- [76] B. Bezgin, A. Yagan, A. M. Onal, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *632*, 143.
- [77] G. C. Bazan, B. Liu, Eds. , *Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [78] A. O. Patil, Y. Ikenoue, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1858.
- [79] A. O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, N. Colaneri, J. Chen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1987**, *20*, 151.
- [80] Y. Ikenoue, J. Chiang, A. O. Patil, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2983.
- [81] M. S. Freund, B. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, **2007**.
- [82] C. A. Cutler, M. Bouguettaya, T. Kang, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3068.
- [83] J. K. Mwaura, M. R. Pinto, D. Witker, N. Ananthkrishnan, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Langmuir* **2005**, *21*, 10119.
- [84] T. V. Richter, C. Bühler, S. Ludwigs, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 43.
- [85] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds. , *Handbook of Conducting Polymers*, New York, **1998**.
- [86] Y. Liu, K. Ogawa, K. S. Schanze, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2009**, *10*, 173.
- [87] M. R. Pinto, K. S. Schanze, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 7505.
- [88] M. Nikolou, G. G. Malliaras, *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 13.
- [89] S. Y. Yang, B. N. Kim, A. A. Zakhidov, P. G. Taylor, J.-K. Lee, C. K. Ober, M. Lindau, G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, H184.
- [90] L. Basiricò, P. Cosseddu, A. Scidà, B. Fraboni, G. G. Malliaras, A. Bonfiglio, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 244.
- [91] D. A. Bernards, G. G. Malliaras, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3538.
- [92] I. B. Kim, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2818.

-
- [93] A. Garcia, J. Z. Brzezinski, T.-Q. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2950.
- [94] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8416.
- [95] J. Fang, B. H. Wallikewitz, F. Gao, G. Tu, C. Müller, G. Pace, R. H. Friend, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 683.
- [96] A. Duarte, K.-Y. Pu, B. Liu, G. C. Bazan, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 501.
- [97] H. T. Nguyen, T.-Q. Nguyen, M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *530*, 39.
- [98] S. Lacher, N. Obata, S.-C. Luo, Y. Matsuo, B. Zhu, H.-H. Yu, E. Nakamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 3396.
- [99] H. Zhou, Y. Zhang, C.-K. Mai, S. D. Collins, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2013**, *26*, 780.
- [100] K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf, T. Riedl, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 951.
- [101] Y. Wang, B. Liu, *Langmuir* **2009**, *25*, 12787.
- [102] J.-E. Jeong, B. Kim, S. Woo, S. Hwang, G. C. Bazan, H. Y. Woo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1887.
- [103] H. Sitter, C. Draxl, M. Ramsey, Eds. , *Small Organic Molecules on Surfaces*, Springer, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [104] N. S. Sundaresan, S. Basak, M. Pomerantz, J. R. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 621.
- [105] J. R. Reynolds, N. S. Sundaresan, M. Pomerantz, S. Basak, C. K. Baker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *250*, 355.
- [106] Y. Ikenoue, N. Outani, A. O. Patil, F. Wudl, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1989**, *30*, 305.
- [107] P. Bäuerle, K.-U. Gaudl, F. Würthner, N. S. Sariciftci, M. Mehring, H. Neugebauer, C. Zhong, K. Doblhofer, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 490.
- [108] C. Visy, J. Kankare, E. Kriván, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3851.
- [109] G. Zotti, M. Musiani, S. Zecchin, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 480.
- [110] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [111] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15.
- [112] P. Theato, H.-A. Klok, Eds. , *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2012**.
- [113] H.-B. Bu, G. Götz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, R. Blanco, J. L. Segura, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2008**, 1320.
- [114] H.-B. Bu, G. Götz, E. Reinold, A. Vogt, S. Schmid, J. L. Segura, R. Blanco, R. Gómez, P. Bäuerle, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 1114.
-

-
- [115] H.-B. Bu, G. Götz, E. Reinold, A. Vogt, R. Azumi, J. L. Segura, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2677.
- [116] G. Godeau, J. N'Na, T. Darmanin, F. Guittard, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119, 6873.
- [117] G. Godeau, J. N'Na, K. Boutet, T. Darmanin, F. Guittard, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 554.
- [118] G. Godeau, J. N'Na, F. Guittard, T. Darmanin, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, 217, 2107.
- [119] J. Sinha, R. Sahoo, A. Kumar, *Macromolecules* **2009**, 42, 2015.
- [120] A. E. Daugaard, S. Hvilsted, T. S. Hansen, N. B. Larsen, *Macromolecules* **2008**, 41, 4321.
- [121] T. S. Hansen, A. E. Daugaard, S. Hvilsted, N. B. Larsen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4483.
- [122] J. U. Lind, C. Acikgöz, A. E. Daugaard, T. L. Andresen, S. Hvilsted, M. Textor, N. B. Larsen, *Langmuir* **2012**, 28, 6502.
- [123] J. U. Lind, T. S. Hansen, A. E. Daugaard, S. Hvilsted, T. L. Andresen, N. B. Larsen, *Macromolecules* **2011**, 44, 495.
- [124] N. Shida, Y. Ishiguro, M. Atobe, T. Fuchigami, S. Inagi, *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 656.
- [125] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, 2, 724.
- [126] X. Deng, H. Tüysüz, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3701.
- [127] "sustainable-hydrogen-stanford-university," can be found under <https://cleantechnica.com/2015/06/29/new-discovery-lets-pinner-makers-make-sustainable-hydrogen-mason-jars-eventually/sustainable-hydrogen-stanford-university/>, **2015**.
- [128] A. Volta, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1800**, 90, 403.
- [129] O. Sacks, *Uncle Tungsten. Memories of a Chemical Boyhood*, A. Knopf, New York/Toronto, **2001**.
- [130] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1834**, 124, 77.
- [131] R. L. LeRoy, *Int. J. Hydrogen Energy* **1983**, 8, 401.
- [132] V. Rosa, *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 697.
- [133] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [134] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrodics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science, Vol. 2B*, Kluwer Academic, New York, **2000**.
- [135] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, The Electrochemical Society, Penningt, New Jersey, **2006**.
- [136] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

-
- [137] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159.
- [138] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri, X. Sun, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 215.
- [139] A. G. C. Kobussen, G. H. J. Broers, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *126*, 221.
- [140] H. Willems, A. G. C. Kobussen, J. H. W. De Wit, G. H. J. Broers, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *170*, 227.
- [141] H. Willems, A. G. C. Kobussen, I. C. Vinke, J. H. W. De Wit, G. H. J. Broers, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *194*, 287.
- [142] R. L. Doyle, M. E. G. Lyons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5224.
- [143] S. Ferro, D. Rosestolato, C. A. Martínez-Huitle, A. De Battisti, *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 257.
- [144] H. Zhao, Y. P. Zhu, Z. Y. Yuan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 1916.
- [145] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977.
- [146] M. Hamdani, R. N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556.
- [147] C. Zhu, D. Wen, S. Leubner, M. Oschatz, W. Liu, M. Holzschuh, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7851.
- [148] X. Liu, G. Qiu, X. Li, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 3035.
- [149] J. Li, S. Xiong, X. Li, Y. Qian, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2045.
- [150] J. O. Bockris, T. Otagawa, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2960.
- [151] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2007**.
- [152] P. Broqvist, *J. Catal.* **2002**, *210*, 198.
- [153] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *281*, 49.
- [154] Y. Li, W. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1543.
- [155] M. Kang, H. Zhou, *AIMS Mater. Sci.* **2015**, *2*, 16.
- [156] R. N. Singh, M. Hamdani, J. F. Koenig, G. Poillerat, J. L. Gautier, P. Chartier, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 442.
- [157] R. N. Singh, J. P. Singh, B. Lal, M. J. K. Thomas, S. Bera, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5515.
- [158] C. Lin, J. A. Ritter, B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 4097.
- [159] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259.
- [160] M. El Baydi, G. Poillerat, J.-L. Rehspringer, J. L. Gautier, J.-F. Koenig, P. Chartier, *J. Solid State Chem.* **1994**, *109*, 281.

-
- [161] J. Yang, H. Cheng, R. L. Frost, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, 78, 420.
- [162] M. A. Garakani, S. Abouali, B. Zhang, Z.-L. Xu, J. Huang, J.-Q. Huang, E. K. Heidari, J.-K. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 17827.
- [163] R. Yu, P. Tao, X. Zhou, Y. Fang, *J. Alloys Compd.* **2008**, 461, 574.
- [164] Y. Li, H. Peng, X. Wei, P. Xiao, *CrystEngComm* **2017**, 19, 1555.
- [165] E. Castro, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, 29, 255.
- [166] H. C. Liu, S. K. Yen, *J. Power Sources* **2007**, 166, 478.
- [167] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *J. Power Sources* **2008**, 182, 359.
- [168] R. Hallaj, K. Akhtari, A. Salimi, S. Soltanian, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 276, 512.
- [169] I. Kelpšaitė, J. Baltrušaitis, E. Valatka, *Medžiagotyra* **2011**, 17, 236.
- [170] I. G. Casella, M. Gatta, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 534, 31.
- [171] K. Nakaoka, M. Nakayama, K. Ogura, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, C159.
- [172] G. Wu, N. Li, D.-R. R. Zhou, K. Mitsuo, B.-Q. Q. Xu, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3682.
- [173] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller, J. A. Switzer, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3567.
- [174] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313.
- [175] N. Tsafnat, J. D. Fitz Gerald, H. N. Le, Z. H. Stachurski, *PLoS One* **2012**, 7, e44140.
- [176] E. Haeckel, *Kunstformen Der Natur: Hundert Illustrationstafeln Mit Beschreibendem Text*, Verlag Des Bibliographischen Insituts, Leipzig Und Wien, **1904**.
- [177] B. Cantaert, Y.-Y. Kim, H. Ludwig, F. Nudelman, N. A. J. M. Sommerdijk, F. C. Meldrum, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 907.
- [178] A. S. Schenk, H. Zope, Y.-Y. Kim, A. Kros, N. A. J. M. Sommerdijk, F. C. Meldrum, *Faraday Discuss.* **2012**, 159, 327.
- [179] T. Wang, H. Cölfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3246.
- [180] B. J. McKenna, J. H. Waite, G. D. Stucky, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4335.
- [181] F. H. Shen, Q. L. Feng, C. M. Wang, *J. Cryst. Growth* **2002**, 242, 239.
- [182] S.-H. Yu, H. Cölfen, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2124.
- [183] E. Loste, R. J. Park, J. Warren, F. C. Meldrum, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1211.
- [184] J. M. Alonso, M. L. Górzny, A. M. Bittner, *Trends Biotechnol.* **2013**, 31, 530.
- [185] P. Atanasova, D. Rothenstein, J. J. Schneider, R. C. Hoffmann, S. Dilfer, S. Eiben, C. Wege, H. Jeske, J. Bill, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4918.
- [186] A. S. Schenk, S. Eiben, M. Goll, L. Reith, A. N. Kulak, F. C. Meldrum, H. Jeske, C. Wege, S. Ludwigs, *Nanoscale* **2017**, 9, 6334.

-
- [187] K. T. Nam, D.-W. Kim, P. J. Yoo, C.-Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y.-M. Chiang, A. M. Belcher, *Science* (80-.). **2006**, 312, 885.
- [188] R. Boggio, A. Carugati, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 828.
- [189] I. G. Casella, D. A. Di Fonzo, *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 7536.
- [190] I. G. Casella, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 520, 119.
- [191] A. Salimi, H. Mamkhezri, R. Hallaj, S. Soltanian, *Sensors Actuators, B Chem.* **2008**, 129, 246.
- [192] S. Jung, C. C. L. McCrory, I. M. Ferrer, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4.
- [193] S. E. S. El Wakkad, A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, 46, 820.
- [194] S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 3387.
- [195] S. P. Jiang, Y. Z. Chen, J. K. You, T. X. Chen, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 3374.
- [196] S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 1216.
- [197] C. Q. Cui, S. P. Jiang, A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 1276.
- [198] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* (80-.). **2008**, 321, 1072.
- [199] M. W. Kanan, Y. Surendranath, D. G. Nocera, L. Hammarström, A. Saleem, N. Battchikova, E. Rintamaki, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 109.
- [200] D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10001.
- [201] T. Grewe, X. Deng, C. Weidenthaler, F. Schüth, H. Tüysüz, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4926.
- [202] X. Liu, Z. Chang, L. Luo, T. Xu, X. Lei, J. Liu, X. Sun, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 1889.
- [203] R. N. Singh, D. Mishra, Anindita, A. S. K. Sinha, A. Singh, *Electrochem. commun.* **2007**, 9, 1369.
- [204] P. W. Menezes, A. Indra, N. R. Sahraie, A. Bergmann, P. Strasser, M. Driess, *ChemSusChem* **2015**, 8, 164.
- [205] G. Gardner, J. Al-Sharab, N. Danilovic, B. Go, *Energy Environ. Sci.* **2015**, DOI 10.1039/C5EE02195B.
- [206] T. Maiyalagan, K. A. Jarvis, S. Therese, P. J. Ferreira, A. Manthiram, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3949.
- [207] F. Jiao, H. Frei, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1018.
- [208] F. Jiao, H. Frei, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, 48, 1841.
- [209] A. J. Esswein, M. J. McMurdo, P. N. Ross, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J Phys Chem C* **2009**, 15068.

-
- [210] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* **2009**, *458*, 746.
- [211] Y. Zhang, F. Ding, C. Deng, S. Zhen, X. Li, Y. Xue, Y.-M. Yan, K. Sun, *Catal. Commun.* **2015**, *67*, 78.
- [212] Q. Xu, Y. Su, H. Wu, H. Cheng, Y. Guo, N. Li, Z. Liu, *Curr. Nanosci.* **2014**, *11*, 107.
- [213] Q. Meng, D. Chen, L. Yue, J. Fang, H. Zhao, L. Wang, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 474.
- [214] D. S. Silvester, R. G. Compton, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2006**, *220*, 1247.
- [215] M. Döbbelin, R. Marcilla, M. Salsamendi, C. Pozo-Gonzalo, P. M. Carrasco, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2147.
- [216] J. D. Stenger-Smith, C. K. Webber, N. Anderson, A. P. Chafin, K. Zong, J. R. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A973.
- [217] J. L. Segura, R. Gómez, E. Reinold, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2345.
- [218] B. C. Norris, W. Li, E. Lee, A. Manthiram, C. W. Bielawski, *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 5352.
- [219] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in Der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [220] E. Lieber, C. N. R. Rao, T. S. Chao, C. W. W. Hoffman, *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 916.
- [221] W. Gottwald, G. Wachter, *IR-Spektroskopie Für Anwender*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **1997**.
- [222] W. Kujawski, Q. T. Nguyen, J. Neel, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 951.
- [223] R. A. Nyquist, R. O. Kagel, *Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Elsevier Science, **2012**.
- [224] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, L. "Bert" Groenendaal, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1958.
- [225] J. Kim, Electropolymerization & Funtionalization of PEDOT via Click Reaction, Universität Stuttgart, **2016**.
- [226] M. Goll, A. Ruff, E. Muks, F. Goerigk, B. Omiecienski, I. Ruff, R. C. González-Cano, J. T. Lopez Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, S. Ludwigs, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 335.
- [227] R. Holze, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10479.
- [228] S. Garreau, G. Louarn, J. P. Buisson, G. Froyer, S. Lefrant, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6807.
- [229] G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, D. Fichou, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11399.
- [230] M. Nicolas, *J. Adhes. Sci. Technol.* **2008**, *22*, 365.
- [231] E. L. Foster, A. C. C. De Leon, J. Mangalao, R. Advincula, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*,

11025.

- [232] G. Trippé, F. Le Derf, J. Lyskawa, M. Mazari, J. Roncali, A. Gorgues, E. Levillain, M. Sallé, *Chemistry* **2004**, *10*, 6497.
- [233] E. Torres, X. Hong, R. L. Mahaffey, D. J. Valenti, G. S. Cle, *Thiophene Azo Dyes and Laundry Care Compositions Containing the Same*, **2010**, PCT/US2010/056471.
- [234] O. Stéphan, P. Schottland, P.-Y. Le Gall, C. Chevrot, C. Mariet, M. Carrier, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 217.
- [235] H.-H. Yu, J. Y. Ying, N. C. Tansil, E. A. B. Kantchev, *Dna Complexing Agents*, **2008**, WO2007SG00384 20071109.
- [236] Y. Li, K. Huang, Z. Yao, S. Liu, X. Qing, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2140.
- [237] N. H. Chou, P. N. Ross, A. T. Bell, T. D. Tilley, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1566.
- [238] J. Yang, H. Cheng, R. L. Frost, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *78*, 420.
- [239] L. Avramov, C. Betschev, *J. Inorg. Gen. Chem.* **1971**, 383, 96.
- [240] X. Liu, C. T. Prewitt, *Phys. Chem. Miner.* **1990**, *17*, 168.
- [241] R. Xu, H. C. Zeng, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12643.
- [242] L. Hu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16136.
- [243] M. El Baydi, S. K. Tiwari, R. N. Singh, J.-L. Rehspringer, P. Chartier, J. F. Koenig, G. Poillerat, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 157.
- [244] H. H. Adler, P. F. Kerr, *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 839.
- [245] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in Die Kristallographie.*, De Gruyter, **2002**.
- [246] E. Rios, G. Poillerat, J. F. Koenig, J. L. Gautier, P. Chartier, *Thin Solid Films* **1995**, *264*, 18.
- [247] H. de Sénarmont, *Ann. Chim. Phys.* **1850**, *30*, 137.
- [248] S. Bhagavantam, T. Venkatarayudu, *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A* **1939**, *9*, 224.
- [249] H. H. Adler, P. F. Kerr, *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 124.
- [250] T. Zhu, J. S. Chen, X. W. Lou, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7015.
- [251] C. K. Lin, Y. Piao, Y. Kan, J. Bareno, I. Bloom, Y. Ren, K. Amine, Z. Chen, *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6*, 12692.
- [252] L. Vegard, *Zeitschrift für Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [253] D. L. Graf, *Am. Mineral.* **1961**, *46*, 1283.
- [254] B. Boucher, R. Buhl, M. Perrin, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 632.
- [255] P. Nkeng, G. Poillerat, J. F. Koenig, P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1777.

-
- [256] D. Baronetto, I. M. Kodintsev, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 189.
- [257] A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M. M. May, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14073.
- [258] Y. Li, P. Hasin, Y. Wu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1926.
- [259] W. J. King, A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta* **1974**, *19*, 485.
- [260] H. Hu, B. Guan, B. Xia, X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5590.
- [261] S. Chen, S. Qiao, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10190.
- [262] F. C. Meldrum, *Int. Mater. Rev.* **2003**, *48*, 187.
- [263] A. S. Michaels, O. Morelos, *Ind. Eng. Chem.* **1955**, *47*, 1801.
- [264] M. Wiśniewska, T. Urban, E. Grządka, V. I. Zarko, V. M. Gun'ko, *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 699.
- [265] L. B. Gower, D. J. Odom, *J. Cryst. Growth* **2000**, *210*, 719.
- [266] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091.
- [267] A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12761.
- [268] A. Holst, Nanostrukturierung von Blockcopolymeremplaten Für Die Herstellung Polymer-Anorganischer Hybridmaterialien, Universität Stuttgart, **2013**.
- [269] E. J. W. Crossland, Block Copolymer Patterning of Functional Materials, University of Cambridge, **2008**.
- [270] A. N. Naveen, S. Selladurai, *Electrochim. Acta* **2014**, *125*, 404.
- [271] S. D. Perera, X. Ding, A. Bhargava, R. Hovden, A. Nelson, L. F. Kourkoutis, R. D. Robinson, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7861.
- [272] N. Padmanathan, S. Selladurai, *Ionics (Kiel)*. **2014**, *20*, 479.
- [273] J. Heinze, *Angew. Chemie* **1984**, *96*, 823.
- [274] G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697.
- [275] F. Opekar, P. Beran, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1976**, *69*, 1.
- [276] V. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics.*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J., **1962**.
- [277] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1995**.
- [278] D. Tsuchiya, M. Tabata, K. Moriyama, H. Togo, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6849.
- [279] S. Kohmoto, E. Mori, K. Kishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13364.
- [280] H. S. Schrekker, D. O. Silva, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. L. Schrekker, R. S. Gonçalves, J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 426.

Abkürzungsverzeichnis

3T – 2,2':3',2''-Terthiophen

AFM – Rasterkraftmikroskopie

ATR – abgeschwächte Totalreflexion

CPE – *conjugated polyelectrolyte*

CV – Cyclovoltammogramm

DCM – Dichlormethan

DMSO – Dimethylsulfoxid

EDOT – 3,4-Ethylendioxythiophen

EGOFET – *electrolyte gated organic field effect transistor*

F₄-TCNQ – 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan

FT – Fourier-Transformation

GC – *glassy carbon*

HER – *hydrogen evolution reaction*

HOMO – *highest occupied molecular orbital*

HR-TEM – *high resolution* Transmissionelektronenmikroskopie

IR – Infrarot

ITO – *Indium Tin Oxide*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

KW – (Wasser-)Kontaktwinkel

LSM – Laser-Scanning-Mikroskopie

LSV – *linear sweep voltammetry*

LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*

LW – Leitwert

M – molar

MeCN – Acetonitril

\bar{M}_n – Zahlenmittel der Molmasse

\bar{M}_w – Massenmittel der Molmasse

NHE – Normalwasserstoffelektrode

NIR – Nahinfrarot

NMR – Kernresonanzspektroskopie

OER – *oxygen evolution reaction*

OFET – Organischer Feldeffekttransistor

OLED – Organische lichtemittierende Diode

OSC – Organische Solarzelle

ORR – *oxygen reduction reaction*

P3HT – Poly(3-hexylthiophen)

P3T – Poly(2,2':3',2''-terthiophen)

PAA – Polyacrylsäure

PEDOT – Poly(3,4-Ethylendioxythiophen)

PSS – Polystyrolsulfonat

P-XRD – Pulver-Röntgendiffraktometrie

REM – Rasterelektronenmikroskopie

RHE – reversible Wasserstoffelektrode

rpm – *revolutions per minute*

TEM – Transmissionselektronenmikroskopie

THF – Tetrahydrofuran

TMV – Tabakmosaikvirus

UV – Ultraviolett

Vis - sichtbar

XRD – Röntgendiffraktometrie

Anhang

Ergänzende NMR-Spektren

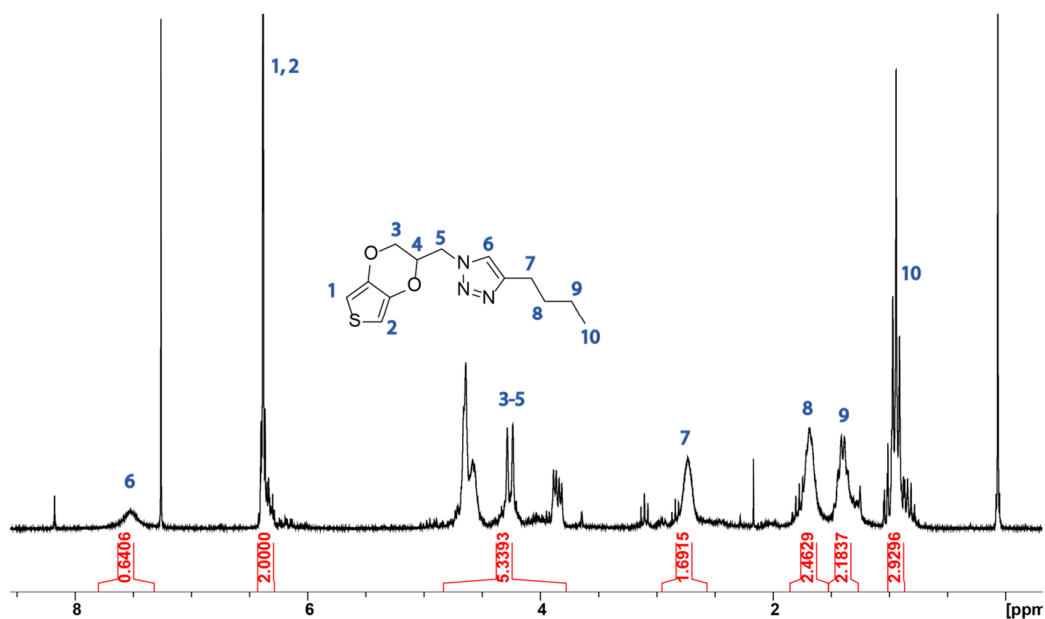


Abbildung A 1: ¹H-NMR von EDOT-clickHex, 250 MHz, DMSO-d₆

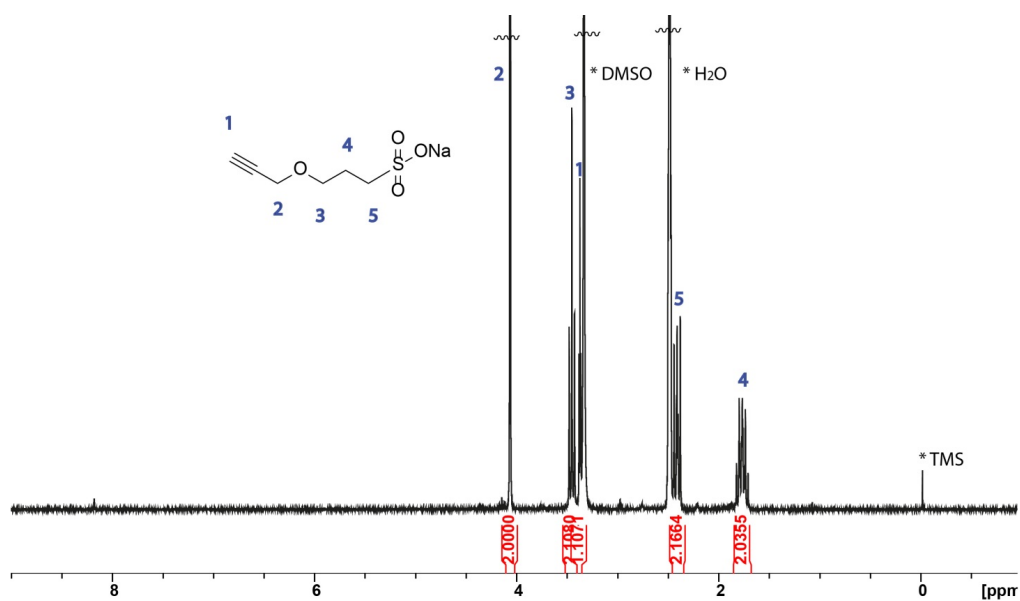


Abbildung A 2: ¹H-NMR von NaSO₃-Alkin, 250 MHz, DMSO-d₆

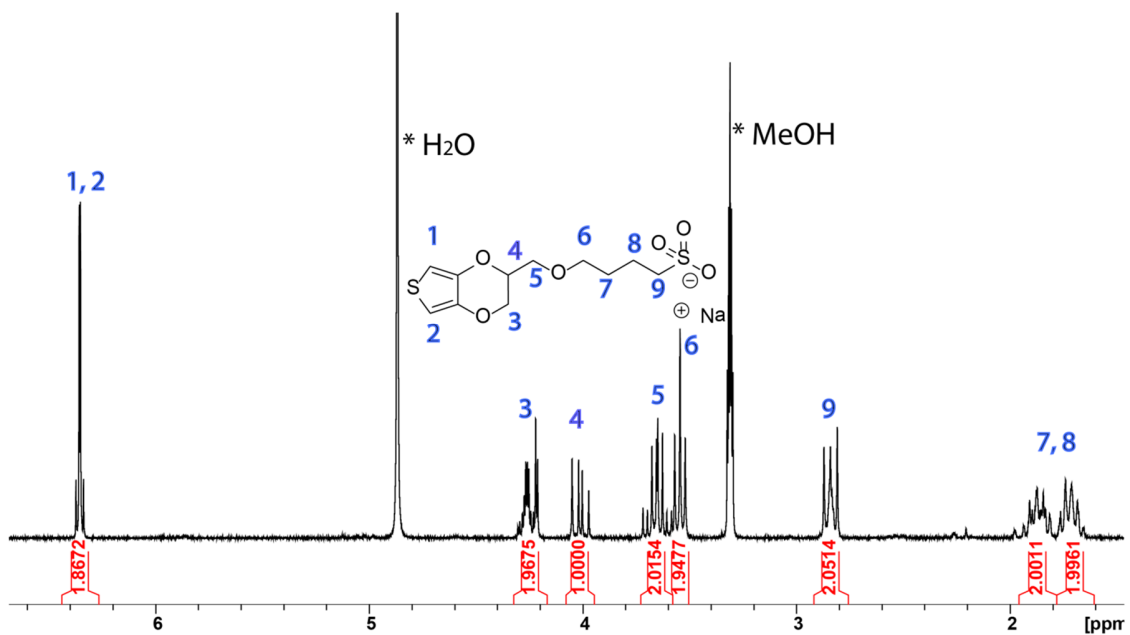


Abbildung A 3: ¹H-NMR von EDOT-SO₃Na, 250 MHz, D₂O

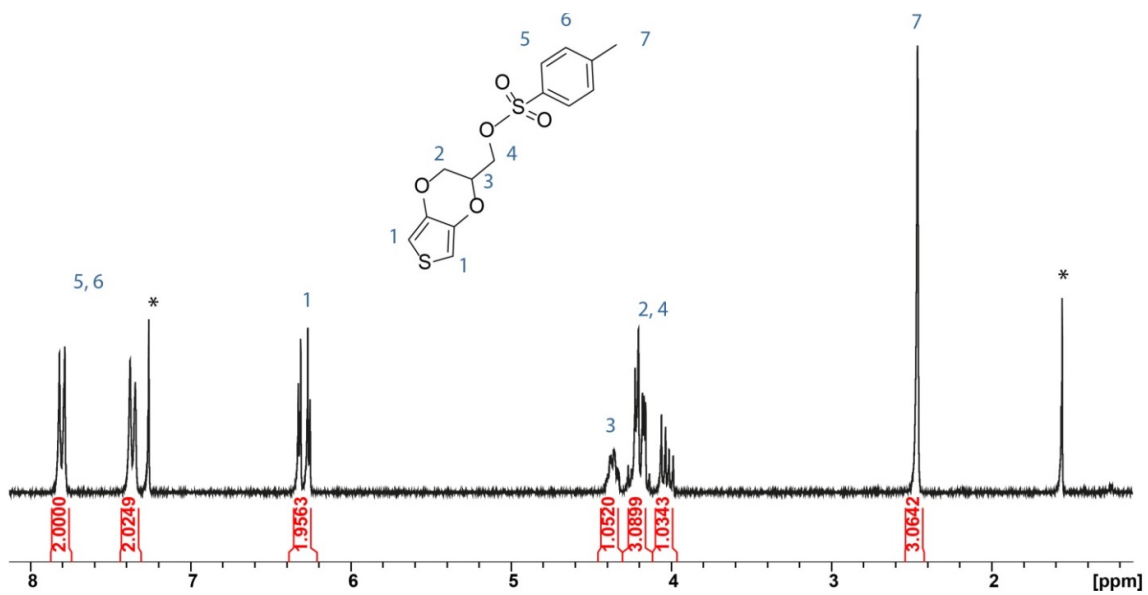


Abbildung A 4: ¹H-NMR von EDOT-Tos, 250 MHz, CDCl₃

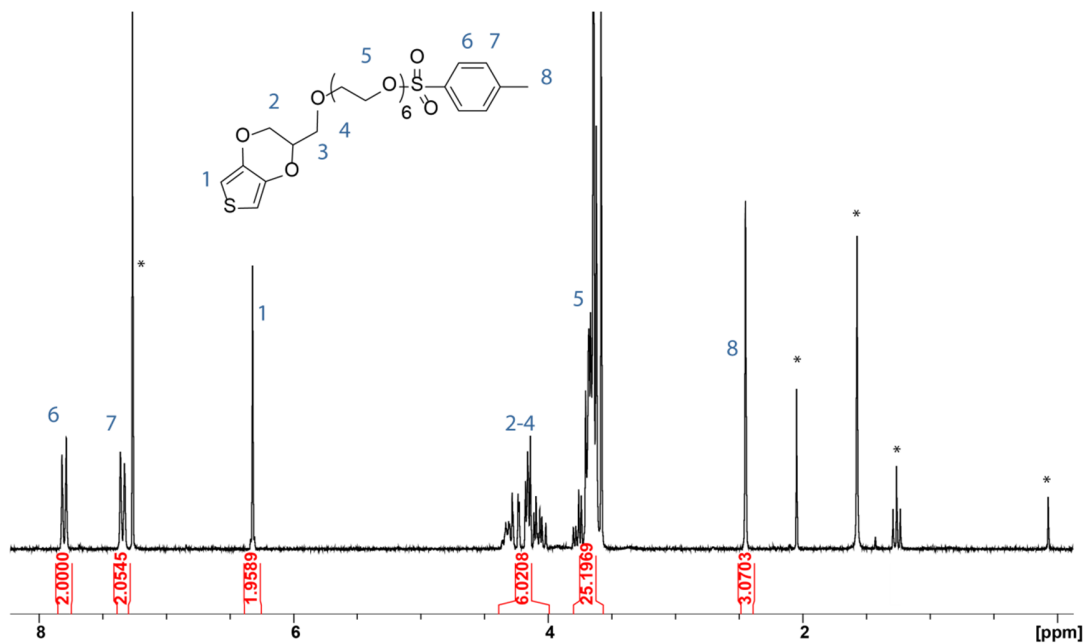


Abbildung A 5: $^1\text{H-NMR}$ von EDOT-EG₆-Tos, 250 MHz, CDCl_3

Ergänzende elektrochemische Daten

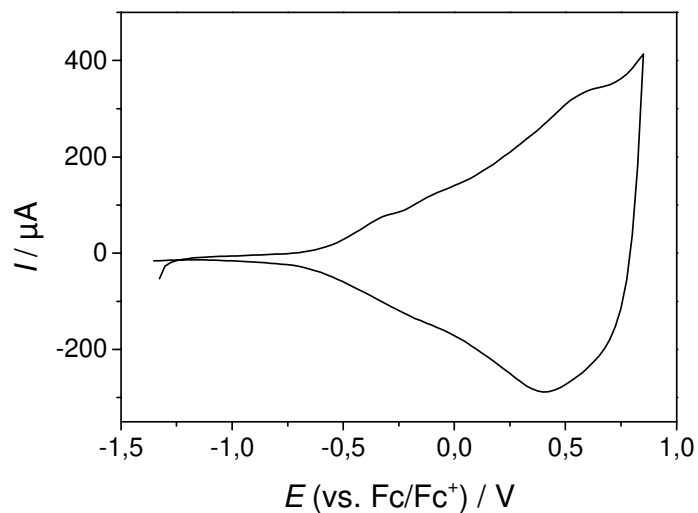


Abbildung A 6: CV zu den Spektren aus Abbildung 4.21 b). P(EDOT-N₃-co-3T)-Film polymerisiert unter potentiostatischer Kontrolle bei 1,1 V vs. Fc/Fc^+ für 200s auf ITO-Elektrode. CVs aufgenommen in monomerfreier Lösung mit 20 mV/s in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{MeCN}$.