



**Optimierungen von Elektrodenbeschichtungen für
die alkalische Elektrolyse durch Nanostrukturierung**

Angenommene

Dissertation

Zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

Der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Vorgelegt von

Danni Balkenhohl

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Lehrstuhl für Technische Chemie

2024

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 2021 bis November 2023 am Lehrstuhl der Technischen Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Wark angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Wark

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Tag der Disputation: 10.01.2024

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen für ihre Unterstützung bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Michael Wark für die Möglichkeit der Bearbeitung dieser interessanten Thematik. Insbesondere möchte ich mich für die Betreuung meiner Doktorarbeit in den letzten Jahren bedanken und dass ich diese Thematik frei gestalten durfte.

Herrn. Prof. Dr. Thomas Turek danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Zudem danke ich dem Niedersächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kultur für die Finanzierung meiner Promotionsstelle im Rahmen des Forschungsprojektes „Innovationslabor Wasserelektrolyse (InnoEly): Modellierungs- und Charakterisierungswerkzeuge für die Entwicklung von Wasserelektrolyseuren – Vom Material zum System“ (ZN3771).

Ein großer Dank gilt Rainer Bölts und Bernd Werner, die mir bei technischen Fragen zur Seite standen.

Nicole Lenkering danke ich für die organisatorische Unterstützung während meiner Arbeit.

Eleonore Gründken und Dr. Philipp Böning danke ich für die Durchführungen der zahlreichen ICP-OES Messungen.

Den Mechanische Werkstätten der Universität Oldenburg danke ich für das Anfertigen der mehr als 1500 Elektroden.

Dr. Dereje Taffa danke ich für die XPS-Messungen, die interessanten Fachgespräche und die inhaltliche Unterstützung während meiner Promotion.

Ich möchte mich zusätzlich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Technischen Chemie für die fachlichen und außerfachlichen Diskussionen und die nette Arbeitsatmosphäre bedanken. Ein besonderer Dank gilt dabei Kristina Lücke, Julia Lüttmann, Julia Möller, Imke Mönkeberg, May-Franzis Zastrau, Pascal Böwer, Björn Müller, Raoul Schaper, Arne Schechterle, Alexander Simon, Simon Sprengel, Tim Thiedemann, Heinrich Vocke, Marco Weers, Alexander Wölk und René Zimmering.

Zudem möchte ich mich bei Franziska Maria Kühling, Maximilian Beuße und Levi Laurenz Schlüschen für ihre Arbeiten im Labor bedanken.

Ein sehr großer Dank geht an meine Familie, die mich während meiner Promotion unterstützt hat.

Kurzfassung

Die alkalische Elektrolyse (AEL) ist eine wichtige Technologie zur Produktion von Wasserstoff durch die Spaltung von Wasser vorzugsweise mittels erneuerbaren Energien. Diese Technologie ist notwendig, um den steigenden Bedarf an grünem Wasserstoff als saubere Energiequelle zu decken, insbesondere in Sektoren wie der Industrie und der Mobilität, um kohlenstoffintensive Prozesse zu dekarbonisieren. Die alkalische Elektrolyse bietet den Vorteil der Nutzung von Nicht-Edelmetallen, die dieser Technologie die Möglichkeit gibt, kostengünstig überschüssige erneuerbare Energie zu speichern.

Um die AEL für zukünftige Anwendungen weiterzuentwickeln, sind kontinuierliche Verbesserungen bei den verwendeten Materialien von zentraler Bedeutung. Ein wichtiger Faktor sind die Elektroden, die sowohl die Investitions- als auch die Produktionskosten maßgeblich beeinflussen. Die Elektroden sollten sowohl geringe Herstellungskosten als auch hohe Aktivitäten und Stabilitäten aufweisen.

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Methoden zur Herstellung von funktionalisierten Elektroden und deren Einflüsse auf die Aktivitäten in der AEL untersucht. Hierfür wurden unter anderem Metallsubstrate in Gemischen aus unterschiedlichen Übergangsmetallsalzen mit MOF (engl. *Metal-Organic Framework*) - Linkern in einem Konvektions- und einem Mikrowellenofen erhitzt, so dass MOF-Strukturen auf den Substraten ausgebildet wurden. Durch die Anwendung von Mikrowellenstrahlung konnte eine neuartige Synthese gezeigt werden, die die Syntheszeit von mehreren Stunden auf wenige Minuten reduziert. Darüber hinaus wurde eine neuartige Synthese von MOFs auf unedlen Metallsubstraten vorgestellt, die die Synthesekosten erheblich reduziert. Anschließend wurden die hergestellten Elektroden hinsichtlich ihrer Struktur, Zusammensetzung und ihrer Aktivität in der AEL untersucht.

Abstract

The alkaline electrolysis (AEL) is an important technology for hydrogen production by water splitting, preferably using renewable energies. This technology is necessary to meet the increasing demand for green hydrogen as a clean energy source, especially in sectors like industry and mobility to decarbonize carbon-intensive processes. Alkaline electrolysis offers the advantage of using non-noble metals, providing the opportunity to cost-effectively store excess renewable energy.

To further advance AEL for future applications, continuous improvements in the used materials are of central importance. One crucial factor are the electrodes, which significantly influence investment as well as production costs. These electrodes should exhibit high activities and stabilities while maintaining low manufacturing costs.

In the present work, various methods for producing functionalized electrodes and their impacts on AEL activities were investigated. To achieve this, metal substrates were heated in liquid mixtures of various transition metal salts with MOF (metal-organic framework) linkers, using either a convection or a microwave oven, resulting in the formation of MOF structures on the substrates. The use of microwave radiation demonstrated a novel synthesis, reducing the synthesis time from several hours to just a few minutes. Additionally, a novel synthesis of MOFs on non-noble metal substrates was introduced, which significantly reduces synthesis costs. Subsequently, the fabricated electrodes were analyzed regarding their structure, composition, and activity in AEL.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Stand der Wissenschaft	3
2.1. Elektrolyse von Wasser.....	3
2.2. Nickel-Eisen-Oxyhydroxide	5
2.3. Metallorganische Gerüstverbindungen.....	7
3. Experimentelle Vorgehensweise	12
3.1. Chemikalien.....	12
3.2. Elektrodenmaterialien.....	12
3.3. Arbeitstechniken und -geräte.....	13
3.4. Elektrochemische Messungen.....	14
4. Synthesen	17
4.1. Gepulste Elektrodeposition.....	17
4.2. Synthese in den Autoklaven	18
4.3. Synthese in der Mikrowelle.....	19
4.4. Direkte Synthese	20
5. Charakterisierungsmethoden.....	21
5.1. Röntgen-Filmdiffraktometrie.....	21
5.2. Rasterelektronenmikroskopie	22
5.3. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	23
5.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie	24
5.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	25
5.6. Chronopotentiometrie	26
5.7. Cyclovoltammetrie	26
5.8. Lineare Sweep-Voltammetrie.....	28
6. Ergebnisse und Diskussion	30
6.1. Elektrodeposition von Nickel-Eisen-Oxyhydroxiden.....	30
6.1.1. Variation der Zusammensetzung.....	31
6.1.2. Variation der Pulslänge und der Anzahl der Abscheidezyklen	38

6.1.3.	Fazit Nickel-Eisen-Oxyhydroxide	44
6.2.	Bildung von metallorganischen Gerüstverbindungen mittels Autoklavensynthese.....	45
6.2.1.	Variation der Zusammensetzung in der Autoklavensynthese	45
6.2.2.	Variation der Zusammensetzung in der Autoklavensynthese mit Hinzugabe von Essigsäure	64
6.2.3.	Fazit Autoklavensynthese	66
6.3.	Bildung von metallorganischen Gerüstverbindungen mittels Mikrowellensynthese.....	68
6.3.1.	Variation der Zusammensetzung in der Mikrowellensynthese	69
6.3.2.	Fazit Mikrowellensynthese	87
6.4.	Direkte Bildung von metallorganischen Gerüstverbindungen auf Stahlsubstraten	89
6.4.1.	Variation der Synthesezeit und der Konzentration in der direkten Synthese.....	90
6.4.2.	Variation der Zusammensetzung in der direkten Synthese.....	94
6.4.3.	Fazit direkte Synthese.....	116
6.5.	Vergleich der Ergebnisse und Einordnung in die Literatur	118
7.	Zusammenfassung.....	127
8.	Ausblick	129
9.	Referenzen.....	131
10.	Abbildungsverzeichnis	139
11.	Tabellenverzeichnis.....	149
12.	Anhang	151

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	engl. <i>Arbitrary Units</i> , willkürliche Einheit
CP	Chronopotentiometrie
CV	Cyclovoltammetrie
DMF	Dimethylformamid
CCS	engl. <i>Carbon Capture and Storage</i> , Kohlenstoffabscheidung und -speicherung
ECSA	engl. <i>Electrochemically Active Surface Area</i> , Elektrochemisch aktive Oberfläche
EDX	engl. <i>Energy Disperse X-ray Spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
HER	engl. <i>Hydrogen Evolution Reaction</i> , Wasserstoffentwicklungsreaktion
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LSV	Lineare Sweep-Voltammetrie
MOF	engl. <i>Metal-Organic Framework</i> , Metallorganische Gerüstverbindung
NF	engl. <i>Nickel Foam</i> , Nickelschaum
OCP	engl. <i>Open Circuit Potential</i> , Leerlaufspannung
OER	engl. <i>Oxygen Evolution Reaction</i> , Sauerstoffentwicklungsreaktion
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	engl. <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> , Reversible Wasserstoffelektrode
RT	Raumtemperatur
XRD	engl. <i>X-ray Diffraction / Pattern</i> , Röntgenbeugung
(AA)	Autoklaven Synthesen mit hinzugegebener Essigsäure
(D)	Direkte Synthese auf dem Stahlsubstrat
(MW)	Synthese in der Mikrowelle
(x mV; y mV)	Überspannung bei 10 und 100 mA cm ⁻² bzw. -10 und -100 mA cm ⁻²

1. Einleitung

Der Klimawandel ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Hervorgerufen wird dieser durch den verstärkten Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre. Insbesondere Kohlendioxid und Methan führen zu einem Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur. Die anthropogenen Emissionen resultieren vor allem aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in der Industrie, dem Verkehr und der Energieerzeugung.^[1] Das rasante Wachstum der Weltbevölkerung verstärkt diese Problematik durch die damit einhergehende erhöhte Nachfrage nach Energie.^[2] Um die negativen Auswirkungen des Klimawandels zu begrenzen, ist eine Umstellung auf nachhaltige Energieträger von großer Bedeutung. In diesem Zusammenhang gewinnt Wasserstoff immer mehr an Bedeutung, da dieser vielseitig zur Erzeugung von emissionsfreier Energie verwendet werden kann. Bei der Verbrennung oder der Verwendung in Brennstoffzellen entsteht als einziges Nebenprodukt Wasser, wodurch Wasserstoff eine umweltfreundlichere Alternative zu fossilen Brennstoffen darstellt. Allerdings spielt die Herkunft und Gewinnung des Wasserstoffes eine entscheidende Rolle, um die Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Ausgehend von der Gewinnung des Wasserstoffes wird dieser in verschiedenen Kategorien unterteilt, welche in Abbildung 1 dargestellt wurden. Im Jahr 2021 wurden 62 % des weltweiten Wasserstoffs aus der Reformierung von Erdgas (ohne die Abscheidung und Speicherung des entstandenen CO₂ (CCS)), 19 % aus der Vergasung von Kohle und 18 % als Nebenprodukt des Naphtha-Refomings erzeugt. Lediglich 0,04 % des Wasserstoffs wurden durch Elektrolyse bereitgestellt.^[3]



Abbildung 1: Verschiedene Kategorien von Wasserstoff mit zugehöriger Gewinnung.^[4]

Wasserstoff ist das häufigste Element im Universum, jedoch ist dieser auf der Erde größtenteils in Verbindungen, wie Wasser, gebunden.^[5] Um diese Verbindung zu trennen, kann die Elektrolyse verwendet werden, bei der Wasser mithilfe von elektrischer Energie in seine Bestandteile, Wasserstoff und Sauerstoff, aufgespalten wird. Wenn für diesen Prozess Strom aus erneuerbaren Energiequellen verwendet wird, wird dieser Wasserstoff als „grün“ bezeichnet, da keine Treibhausgase emittiert werden. Für die elektrochemische Aufspaltung von Wasser können verschiedene Elektrolysetechniken verwendet werden, die alkalische Elektrolyse (AEL), die Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse (PEMEL) und die Hochtemperaturelektrolyse (HTEL). Während die AEL und die PEMEL bereits im kommerziellen Megawattbereich eingesetzt werden, befindet sich die HTEL noch in der Entwicklungsphase.^[6] Ein wesentlicher Vorteil der AEL im Vergleich zur PEMEL liegt in der Verwendung von Nicht-Edelmetallkatalysatoren, was die Investitionskosten erheblich reduziert. Im Gegensatz dazu erfordert die PEMEL den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren, wie Platin und Iridium, welches die Kosten erhöht.^[7]

Das Projekt „Innovationslabor Wasserelektrolyse (InnoEly)“, in dessen Rahmen diese Arbeit verfasst wurde, entwickelt einen Werkzeugkasten aus experimentellen und modellbasierten Methoden, um die Materialentwicklung, Charakterisierung und Systemauslegung von Wasserelektrolyseuren für die verschiedenen Technologien (AEL, PEMEL, HTEL) zu ermöglichen. Durch die Verknüpfung von Modellierung, Materialentwicklung und Zellcharakterisierung soll das Projekt zu einer effizienteren Nutzung des Wertschöpfungspotentials der Wasserstoffwirtschaft in Niedersachsen beitragen und die Weiterentwicklung der Elektrolysetechnologien fördern.

Ein wichtiger Aspekt bei der Materialentwicklung für die AEL ist die Reduzierung des Überpotentials. Das Überpotential beschreibt den Unterschied zwischen der tatsächlichen erforderlichen Spannung und der theoretisch berechneten elektrochemischen Spannung, die benötigt wird, um die Elektrolyse durchzuführen. Dieses Überpotential tritt aufgrund der Notwendigkeit auf, die Aktivierungsenergie für die Elektrodenreaktionen zu überwinden, die unter anderem von der Katalysatoraktivität und der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt. Durch die Entwicklung effizienter Katalysatoren kann das Überpotential reduziert werden, wodurch der Energieverbrauch gesenkt und die Wasserstoffproduktion gesteigert werden kann. Dabei sollten die Katalysatoren aus möglichst günstigen Materialien bestehen und im industriellen Maßstab herstellbar sein, um eine praktische Anwendung zu gewährleisten. Dies kann durch die Verwendung von Nickel-basierten Katalysatoren geschehen, da diese im Vergleich zu den Kosten sehr gute Aktivitäten in der AEL aufweisen. Darüber hinaus lassen sich in diese Katalysatoren weitere Übergangsmetalle einbringen, um die Aktivität weiter zu steigern. Die Verwendung von metallorganischen Gerüstverbindungen könnte sich ebenfalls als vorteilhaft erweisen, da sie eine hohe Anzahl an katalytischen Zentren

aufweisen. Jedoch sind für eine kommerzielle Anwendung die erforderlichen Syntheschritte und -zeiten zu reduzieren und eine verbesserte Skalierbarkeit zu gewährleisten.

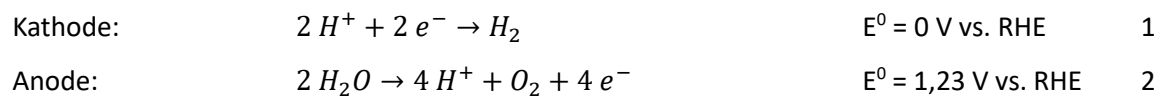
2. Stand der Wissenschaft

2.1. Elektrolyse von Wasser

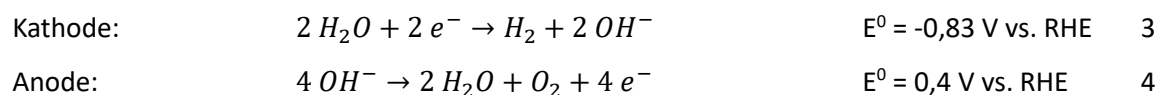
Die elektrochemische Zersetzung von Wasser in die Produkte Wasserstoff und Sauerstoff wird als Wasserelektrolyse bezeichnet. Dabei findet eine Reduktion zu Wasserstoff an der negativ geladenen Kathode und eine Oxidation zu Sauerstoff an der positiv geladenen Anode statt. Das durch die Elektroden erzeugte elektrische Feld und die daraus resultierenden Konzentrationsgradienten sorgen für eine Diffusion der entstehenden Ionen im Elektrolyten. Dabei wandern die Kationen zur negativ geladenen Kathode und die Anionen zur positiv geladenen Anode.

Die grundlegende Reaktionsgleichung der Wasserelektrolyse lautet: $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$

Diese lässt sich in zwei parallel ablaufende Teilreaktionen aufspalten. An der Kathode läuft die HER (engl. *Hydrogen Evolution Reaction*) und an der Anode die OER (engl. *Oxygen Evolution Reaction*) ab. Diese beiden Teilreaktionen hängen dabei vom vorherrschenden pH-Wert ab. Für einen sauren Elektrolyten (pH 0) laufen folgende Reaktionen ab:^[8]



In alkalischen Elektrolyten (pH 14) laufen hingegen folgende Reaktionen ab:^[8]

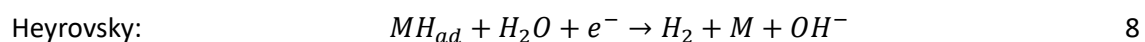
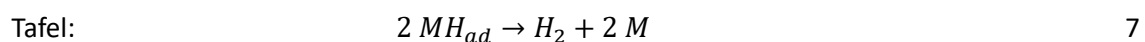
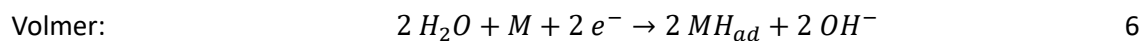


Unter Standardbedingungen (25 °C, 1013,25 mbar) ist eine minimale Spannung, die sogenannte Zersetzungsspannung, notwendig um die Elektrolyse durchzuführen. Diese liegt im Idealfall bei 1,23 V. Allerdings ist in der Realität eine deutlich höhere Spannung notwendig. Diese Differenz zwischen dem realen Wert und dem theoretischen Wert wird Überspannung (η) genannt. Diese Überspannung hängt von verschiedenen Faktoren ab, die in drei Kategorien unterteilt werden können. Die erste Kategorie sind die Reaktionswiderstände, welche durch die Überspannungen sowohl an der Anode (R_{Anode}) als auch an der Kathode ($R_{Kathode}$) entstehen. Diese sind hauptsächlich auf die Geschwindigkeit des Elektronentransfers durch die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt zurückzuführen. Die zweite Kategorie setzt sich aus den Transportwiderständen zusammen, die wiederum aus den entstehenden Blasenwiderständen (R_{O_2}, R_{H_2}) an der Anode und Kathode, die zu Kontaktierungsproblemen zwischen Elektrolyt und Elektrode führen, bestehen. Aber auch der Elektrolytwiderstand ($R_{Elektrolyt}$) und der

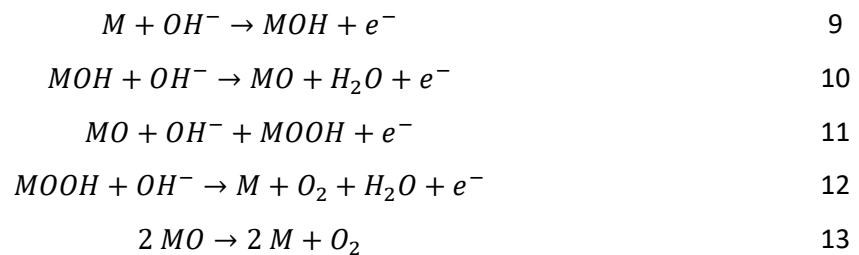
Membranwiderstand ($R_{Membran}$) zählen zu dieser Kategorie. Diese umfassen ebenfalls die Diffusionsgeschwindigkeit, dies ist die Geschwindigkeit mit der die verbrauchten Substanzen an den Elektroden durch den Elektrolyten nachgeliefert werden. Zur dritten und letzten Kategorie zählen alle elektrischen Widerstände ($R_{elektrisch}$), die sich aus der Verbindung der Elektroden zusammensetzen. Die Summe aller Widerstände lässt sich wie folgt beschreiben:^[8]

$$R_{Summe} = R_{Anode} + R_{Kathode} + R_{O_2} + R_{H_2} + R_{Elektrolyt} + R_{Membran} + R_{elektrisch} \quad 5$$

Die HER und OER basieren jeweils auf mehrschrittigen Mechanismen, die je nach pH-Wert unterschiedlich ablaufen. Bei der HER findet eine zwei-Elektronen-Übertragungsreaktion statt, die in saurer Umgebung nur von der Adsorptionsenergie von Wasserstoff an einer Metalloberfläche abhängig ist. Im Alkalischen läuft hingegen ein anderer Mechanismus für die HER ab. Je nach katalytischer Oberfläche läuft der Volmer-Tafel- oder Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ab. Diese unterscheiden sich in der Bedeckung der Oberfläche mit adsorbierten Wasserstoffatomen und dem vorliegenden Metall. Beim ersten Schritt, dem Volmer-Schritt, wird Wasser an einer Metalloberfläche M adsorbiert und dissoziiert in ein Hydroxidion und ein adsorbiertes Wasserstoffatom (Gleichung 6). Die nun folgende Reaktion läuft dann entweder nach Tafel (Gleichung 7) oder nach Heyrovsky (Gleichung 8) ab. Beim Tafelschritt kombinieren zwei adsorbierte Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül. Bei Heyrovsky reagiert das adsorbierte Wasserstoffatom mit einem Wassermolekül zu einem Wasserstoffmolekül und einem Hydroxidion.^[9]



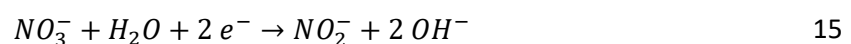
Die OER stellt eine vier-Elektronen-Übertragungsreaktion dar. Dabei reagiert zunächst im alkalischen Medium ein Hydroxidion mit einer Metalloberfläche zu einer Metallhydroxid-Spezies (Gleichung 9). Im zweiten Schritt reagiert ein weiteres Hydroxidion mit dieser, wodurch eine Metalloxid-Spezies entsteht, und Wasser freigesetzt wird (Gleichung 10). Im darauffolgenden dritten Schritt bindet ein weiteres Hydroxidion an die Metalloxid-Spezies, wodurch eine intermediäre Oxyhydroxid-Spezies entsteht (Gleichung 11). Diese Oxyhydroxid-Spezies reagiert im vierten Schritt mit einem weiteren Hydroxidion und zersetzt sich dabei zu Sauerstoff, Wasser und dem Metall (Gleichung 12). Allerdings können bereits vorher zwei Metalloxid-Spezies kombinieren, wodurch Sauerstoff freigesetzt wird (Gleichung 13).^[10]



2.2. Nickel-Eisen-Oxyhydroxide

Metalloxide, wie Nickel-, Eisen-, oder Cobaltoxid, werden häufig als Katalysatoren für die alkalische Elektrolyse verwendet. Es zeigte sich, dass die Effizienz verbessert werden kann, wenn ein zweites Metall in den Katalysator eingebracht wird. Dabei wies die Hinzugabe von Eisen die höchste katalytische Aktivität in der OER hat. Aus diesem Grund und dem günstigen Preis werden häufig unterschiedliche Spezies, wie Oxide, Hydroxide oder Oxyhydroxide, von diesen Metallen verwendet. Diese lassen sich auf verschiedenen Wegen herstellen, allerdings wird häufig die kathodische Elektrodeposition gewählt, um eine direkte Abscheidung auf dem Substrat zu erhalten.^[11]

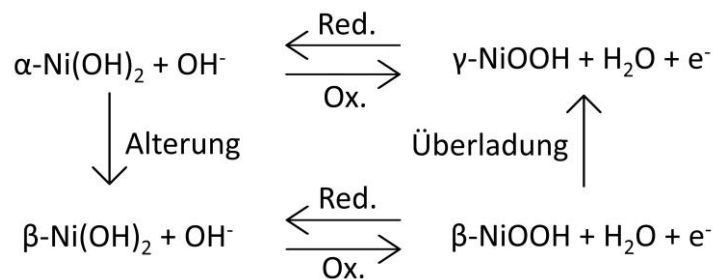
Bei der gewählten kathodischen Elektrodeposition wird bspw. aus einer $Ni(NO_3)_2$ -Lösung durch die Reaktion von Ni^{2+} -Ionen mit Hydroxidionen, die aus der Reduktion von NO_3^- entstehen, $Ni(OH)_2$ gebildet. Die Bildung von $Fe(OH)_3$ erfolgt analog.



Die Elektrodeposition kann entweder kontinuierlich oder gepulst durchgeführt werden. Die Literatur zeigte, dass bei der kontinuierlichen Abscheidung die Aktivität mit zunehmender Beladung abnimmt. Im Gegensatz dazu nimmt die Aktivität bei der gepulsten Abscheidung mit der Beladung zu. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass bei der gepulsten Abscheidung die erzeugten Filme eine höhere Dichte aufweisen und eine homogenere Einlagerung von Eisen im Vergleich zur kontinuierlichen Abscheidung erfolgte.^[12]

Nickel-basierte Elektrokatalysatoren besitzen katalytische Eigenschaften, die auf die molekularen Strukturen zurückzuführen sind. Das bei der kathodischen Elektrodeposition entstandene α - $Ni(OH)_2$ wandelt sich in einem Alterungsprozess zu β - $Ni(OH)_2$ um. Beide Phasen können zu einem Nickeloxyhydroxid oxidiert werden.^[13-15] Dies geschieht von der α -Phase zur γ -Phase bei niedrigeren Potentialen als die Oxidation der β -Hydroxid-Phase zur β -Oxyhydroxid-Phase (Schema 1).^[16] Die verschiedenen Oxyhydroxid Phasen unterscheiden sich in der Struktur, dem Schichtabstand und dem Oxidationszustand. Die γ -Phase des Oxyhydroxid besitzt eine hydratisierte Struktur mit einem

Schichtabstand von 7 Å und einem Oxidationszustand des Metallions von > +III. Im Gegensatz dazu liegt dem β-Oxyhydroxid eine geordnete Struktur mit einem Schichtabstand von 4,6 Å und einem Oxidationszustand von +III vor.^[10] Aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszustände variiert die Anzahl der zu übertragenden Elektronen bei der Oxidation vom Hydroxid zum Oxyhydroxid. Da die Oxidation von Ni(OH)₂ zu NiOOH bereits bei niedrigeren Potentialen als die OER abläuft, dominiert während der Aktivitätsmessung der OER die Anwesenheit von NiOOH.^[13]



Schema 1: Umwandlungsschema der Nickel(oxy)hydroxid-Phasen.

Beim Hinzufügen von Eisensalz in die Nickelsalz-Lösung entsteht bei der kathodischen Elektrodeposition eine Struktur, in der Nickel und Eisen eine gemeinsame Phase bilden. In dieser Phase sind die Ni-O- und Fe-O-Bindungen ähnlich lang wie die Abstände in der γ-Phase des Nickel-Oxyhydroxids.^[17] Dies geschieht nur bei Eisenanteilen unterhalb von 25 %, da sonst eine Trennung der Oxyhydroxid-Phasen in NiOOH und FeOOH stattfindet.^[17, 18] Der Einbau von Fe³⁺-Ionen in die Struktur hat verschiedene Effekte:

In der elektrochemischen Oxidation wird der Ni(OH)₂-Oxidationspeak zu höheren Potentialen verschoben, da die Fe³⁺-Ionen die Oxidation von Ni(OH)₂ zu NiOOH unterdrücken.^[13] Dies geschieht, da die Fe³⁺-Ionen in der zweiten Koordinationssphäre der Nickelionen bewirken, dass die zwischen Ni und Fe überbrückten Sauerstoffliganden weniger Elektronen in Richtung der Ni³⁺-Ionen verschieben, welche dadurch destabilisiert werden und der Oxidationszustand abnimmt.^[19-21]

Zudem führt die Einlagerung von Fe³⁺-Ionen zu einer geringeren Überspannung in der OER. Allerdings ist der genaue Mechanismus der OER noch nicht vollständig geklärt, weshalb es verschiedene Erklärungsansätze für die Verringerung der Überspannung gibt. Es wurde gezeigt, dass Ni⁴⁺-Ionen, die in der γ-Phase des Nickel-Oxyhydroxids vorliegen, für die hohe Aktivität während der OER verantwortlich sind.^[22] Die Ni⁴⁺-Ionen treten allerdings bereits in einem reinen Nickeloxyhydroxid auf. Im Gegensatz dazu treten Fe⁴⁺-Ionen in einem reinem Eisenoxyhydroxid nicht auf. Deshalb ist davon auszugehen, dass bei einer Einlagerung in ein Nickeloxyhydroxid die Fe⁴⁺-Ionen zu einer erhöhten Aktivität führen.^[19] Dabei werden die Fe⁴⁺-Ionen als Fe^{IV}O₆-Oktaeder von sechs Ni^{IV}O₆-Oktaedern oktaedrisch umgeben, die die höchste Aktivität an den Ecken und Kanten aufweisen.^[23]

In der HER zeigen NiFe-Oxyhydroxide schlechte Aktivitäten, da sie nur schwache Wasserstoff-Adsorptionsenergien aufweisen. Allerdings führt die Aufbringung auf ein metallisches Substrat zu einem bifunktionellen System mit hoher Aktivität. Dies geschieht, da die NiFe-Oxyhydroxide die Dissoziation des Wassers fördern, während die Wasserstoffatome an das Metallsubstrat adsorbieren.^[24-26] Zudem zeigen die unterschiedlichen Eisen- und Nickelbestandteile unterschiedliche Aktivitäten in der HER. Dies ist auf die unterschiedlich starke Adsorption von Hydroxidionen an die Eisen- und Nickelzentren zurückzuführen.^[26] Die starke FeOH_{ad} -Bindung führt zu einer Inhibierung der HER. Im Gegensatz dazu führt die NiOH_{ad} -Bindung zu einer schnellen Wasserdissoziation, die jedoch nicht so stark ist, dass die aktiven Zentren dauerhaft besetzt werden.^[26-28] Durch das Einbringen von Eisen in die Nickeloxyhydroxid Struktur treten unterschiedliche Effekte auf. Auf der einen Seite führen die elektronenziehenden Effekte der Fe^{3+} -Ionen auf die Nickelzentren zu einer verschlechterten Aktivität in der HER. Dies führt zu einer erhöhten Elektronenaffinität der Nickelzentren, einer erhöhten NiOH_{ad} -Bindungsenergie und einer Verminderung des Ladungstransfers zu den adsorbierten Wassermolekülen.^[29] Auf der anderen Seite führen die Adsorption der abgespaltenen Wasserstoffatome an den Nickelzentren und die Adsorption der Hydroxidionen durch die hohe FeOH_{ad} -Bindungsenergie an die Eisenzentren zu einer beschleunigten Wasserdissoziation.^[30]

2.3. Metallorganische Gerüstverbindungen

Metallorganische Gerüstverbindungen (engl. *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)) sind eine Stoffklasse, die sich aus organischen Linkern und Metallionen zusammensetzen. Dabei verbinden die organischen Linker die Metallionen, sodass es zu einer Ausbildung von ein-, zwei- oder dreidimensionalen porösen Strukturen mit hoher Oberfläche kommt.^[31] Diese übergeordnete Struktur ist hauptsächlich von den verwendeten Metallionen und den Linkern abhängig, welche sowohl hochkristallin als auch amorph sein kann. Für die Ausbildung der Struktur benötigen die Linker funktionelle Gruppen, die Koordinationsbindungen eingehen können, wie z.B. Carboxyl-, Amino-, Nitril- oder Sulfonatgruppen. Dabei binden in Carboxyl-basierten MOFs die beiden Sauerstoffatome der Carboxyl-Gruppe an die jeweiligen Metallionen. In Amino-basierten MOFs hingegen wird ein Wasserstoffatom der Aminogruppe abgespalten, wodurch es zu einer Bildung eines sekundären Amins bei Bindung an das Metallzentrum kommt. Bei Nitrile-basierten MOFs bindet das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an das Metallzentrum und bei Sulfonat-basierten MOFs bindet nur eins der drei Sauerstoffatome an das Metallzentrum.^[32-34]

Für die Synthese von MOFs werden häufig günstige Linker verwendet, die im Vergleich zu ihrem Preis eine Vielzahl von funktionellen Gruppen und gute Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufweisen. Für die elektrochemische Wasserspaltung werden dabei häufig

Terephthalsäure oder Trimesinsäure verwendet (Abbildung 2). Im Fall der Terephthalsäure kann die Struktur durch funktionelle Gruppen, wie Amino- oder Hydroxygruppen, modifiziert werden, durch die sterische Hinderungen und Abstoßungseffekte auftreten können. Als Metallzentren können nahezu alle Metalle des Periodensystems verwendet werden, allerdings müssen die Größe des Metallions und der Oxidationszustand zu den verwendeten Linkern passen, damit eine stabile Bindung ausgebildet werden kann. Für die Wasserelektrolyse mit MOFs haben sich Übergangsmetallen, wie Eisen, Cobalt oder Nickel, mit den gezeigten Linkern (Abbildung 2) durchgesetzt, da diese sowohl eine hohe Aktivität als auch Stabilität aufweisen und zusätzlich in großen Mengen verfügbar sind.^[35] Zudem konnte eine erhöhte Aktivität beobachtet werden, wenn unterschiedliche Metallionen gleichzeitig in der Synthese vorlagen. Aus diesem Grund wiesen MOFs, die drei unterschiedliche Metallionen beinhalten höhere Aktivitäten als MOFs auf, die nur ein oder zwei Arten von Metallionen beinhalten.^[35, 36] Durch den Einsatz von Tetrametall-MOFs können die Aktivitäten noch weiter gesteigert werden. Allerdings sind diese in der Literatur nur vereinzelt beschrieben.^[37]

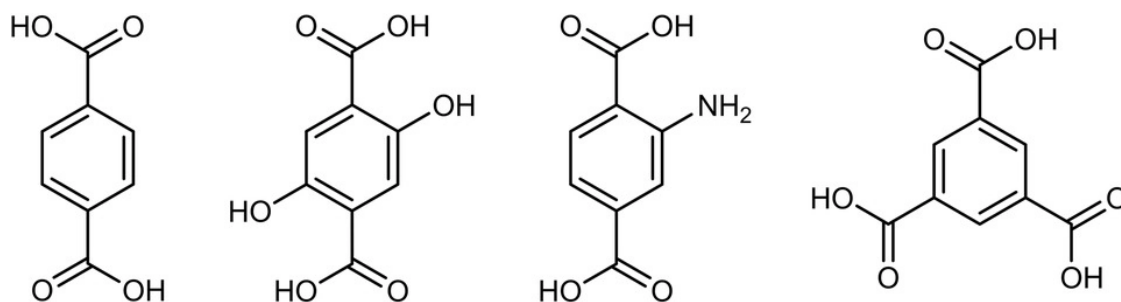


Abbildung 2: Häufig verwendete Linker. Linker von links nach rechts: Terephthalsäure [H_2BDC], 2,5-Dihydroxyterephthalsäure [H_4DOBDC], 2-Aminoterephthalsäure [NH_2-H_2BDC], Trimesinsäure [H_3BTC].^[35]

Für die Synthese von MOFs können unterschiedliche Verfahren verwendet werden. Die häufigste verwendete Synthesemethode ist die solvothermale oder hydrothermale Synthese in der die Metallsalze, häufig Nitrate, Chloride oder Sulfate, mit einem Linker in einem Lösungsmittel aufgelöst werden. Bei der hydrothermalen Synthese wird dabei Wasser als Lösungsmittel verwendet und bei der solvothermalen Synthese organische Lösungsmittel, wie DMF (Dimethylformamid) oder Ethanol. Die Lösung wird dann in ein druck- und temperaturstabiles Gefäß, meist ein Autoklav, überführt und auf hohe Temperaturen gebracht. Dabei lässt sich die Syntheszeit, die Temperatur, das Lösungsmittel und die Konzentrationen der Edukte variieren. Die Temperatur hat den größten Einfluss auf das Produkt, da eine gewisse Mindesttemperatur erreicht werden muss, damit eine Struktur ausgebildet wird. Klassischerweise wird für das Aufheizen der Autoklaven ein Ofen genutzt, der für eine langsame Konvektion von außen nach innen sorgt. Aus diesem Grund treten Konzentrationsgradienten auf, die zur Erhöhung der lokalen Metallionen Konzentration und zur Erhöhung der Partikelgröße führen.^[38-41] Zudem gibt es Ansätze in denen die solvo-/hydrothermale

Synthese in mikrowellengeeigneten Gefäßen durchgeführt wird, bei denen elektromagnetischen Wellen im Wellenlängenbereich von 10^{-3} m eingesetzt werden. Durch die Anregung der (polaren) Moleküle mittels Mikrowellenstrahlung werden Schwingungen induziert, die zur Erwärmung der Lösung von innen heraus führen. Dies führt zu einer homogeneren Wärmeverteilung und ermöglicht eine verbesserte Kontrolle der Größenverteilung der MOF-Partikel. Aus diesem Grund können auf diesem Syntheseweg in kürzerer Zeit größere Mengen kontrollierbarer MOF-Partikel hergestellt werden.^[42-44]

Eine andere verwendete Synthesemethode von MOFs ist die Elektrosynthese bzw. Elektrodeposition von MOFs, bei der sich die MOFs direkt auf der Elektrode bilden oder abgeschieden werden. Dabei werden die Edukte in einem Lösungsmittel gelöst und durch das Anlegen einer Spannung bildet sich das gewünschte Produkt auf dem Substrat. Durch die milden Synthesebedingungen und kurzen Reaktionszeiten lassen sich die Abscheidungsparameter genau variieren und reproduzieren. Allerdings sind diese stark von den verwendeten Edukten und den Substraten abhängig und es sind zusätzliche teure Leitsalze, wie Tributylmethylammoniummethylsulfat (MTBS), notwendig, damit eine stabile Struktur ausgebildet werden kann. Andernfalls scheiden sich häufig nur die verwendeten Metalle kathodisch ab.^[45, 46]

Weitere Möglichkeiten für Herstellung von MOFs umfassen die Ausfällung, die sonochemische und die mechanochemische Synthese. Bei der Ausfällung fällt der MOF nach einiger Zeit aus der Lösung aus, jedoch führt diese Synthese zu sehr geringen Kristallinitäten und nur wenige MOFs sind für diesen Syntheseweg geeignet. Zudem konnten diese so hergestellten MOFs keine hohen Aktivitäten in der alkalischen Wasserspaltung zeigen. Zusätzlich kann die Syntheselösung durch Ultraschall angeregt und durchmischt werden, wodurch die notwendige Energie aufgebracht wird um die MOF-Struktur auszubilden. In diesem Fall handelt es sich um eine sonochemische Synthese.^[44, 47] Bei der mechanochemischen Synthese werden die Metallsalze und Linker in einem Mahlprozess verbunden. Dies geschieht häufig durch das Mörsern per Hand oder durch eine Kugelmühle ohne die Verwendung eines Lösungsmittels, wobei die erzeugte Reibungshitze punktuell für die Verbindung der Reaktanden und zur Ausbildung der MOF-Struktur führt.^[48, 49]

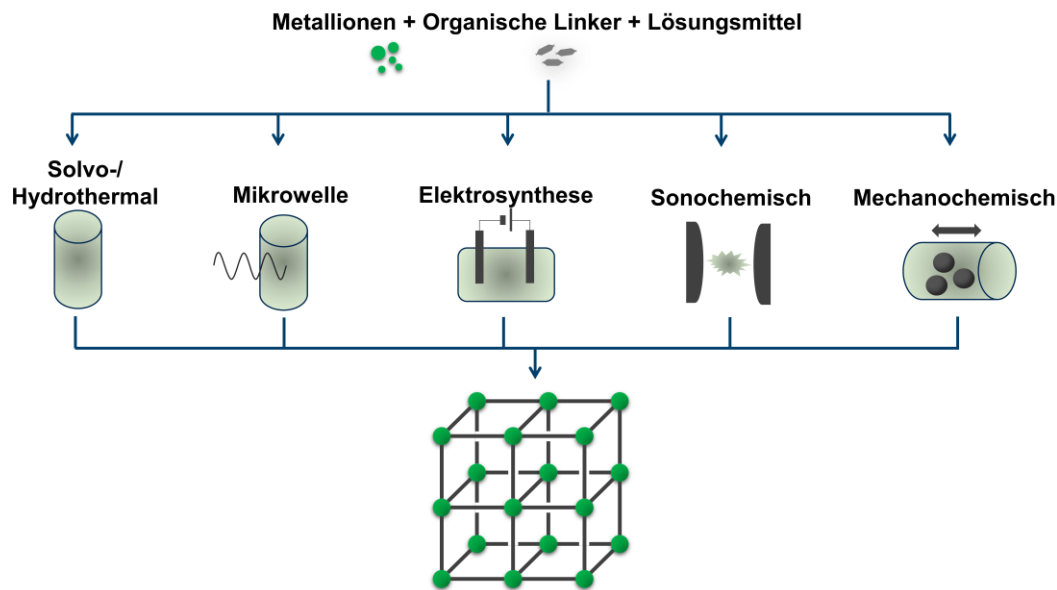


Abbildung 3: Häufig verwendete Synthesemethoden für Nickel-basierte MOFs.^[35]

Da bei den meisten Synthesen ein pulverförmiger Feststoff entsteht, muss dieser nach der Synthese noch aufwendig gewaschen und getrocknet werden, damit die gewünschten Eigenschaften vorhanden sind. Um den MOF nach dem Trocknen als Katalysator auf einem Substrat aufzutragen, wird häufig eine Suspension aus dem MOF und einer Nafion[®]-Lösung verwendet. Diese fungiert beim Aufbringen und Trocknen auf dem Substrat als eine Art Binder zwischen den MOF-Partikeln und dem Substrat.^[50] Um diesen Schritt zu umgehen, werden häufig in der solvo-/hydrothermalen Synthese die zu funktionalisierenden Substrate direkt in die Reaktionslösung gegeben, wodurch sich die MOF-Strukturen direkt auf dem Substrat bilden.^[39]

Aktuell sind die meisten Anwendungen von MOFs noch auf die Forschung beschränkt, allerdings gibt es bereits erste Versuche MOFs kommerziell einzusetzen. Die aktuellen Anwendungsgebiete, an denen aber immer noch geforscht wird, sind z.B. die Wasserstoffspeicherung, da MOFs durch ihre große innere Oberfläche und einstellbare Porengröße große Mengen Wasserstoff adsorbieren können^[51], die Wassergewinnung aus der Luftfeuchtigkeit in der Wüste^[52] oder die heterogene Katalyse^[53]. MOFs können in verschiedenen Bereichen, wie z.B. der Photokatalyse, Kopplungsreaktionen oder der Umwandlung von Biomasse, als Katalysatoren verwendet werden^[53], allerdings wird im Folgenden nur auf das katalytische Verhalten in der elektrochemischen Wasserspaltung eingegangen. Da MOFs hohe Oberfläche und hohe Porosität besitzen, weisen diese dementsprechend viele zugängliche Metallzentren auf, welche für die Aktivität in der OER und HER förderlich sind. Zudem kann die Struktur auf molekularer Ebene durch die Veränderung der Metallzentren und Linker auf die katalytischen Eigenschaften angepasst werden. So zeigte sich, dass durch das Einbringen von zusätzlichen Übergangsmetallen die Aktivität der verwendeten MOFs für die Elektrolyse steigt, wie in Abbildung 4 zu sehen ist.^[35] Allerdings ist in der Literatur beschrieben,

dass durch die elektrochemischen Bedingungen die Koordinationsbindungen zwischen den Metallionen und den organischen Linkern dissoziieren können, wodurch freie Metallionen oder Cluster geformt werden können, die als Katalysatoren dienen können. Die Kinetik dieses ablaufenden Aus- und Wiedereinbaus ist von der Stärke der Metall-Linker-Bindung abhängig und kann hochkristalline Strukturen erzeugen, die hochaktive Zentren aufweist. Dadurch kann auch die Aktivität der MOF-Strukturen beeinflusst werden.^[54]

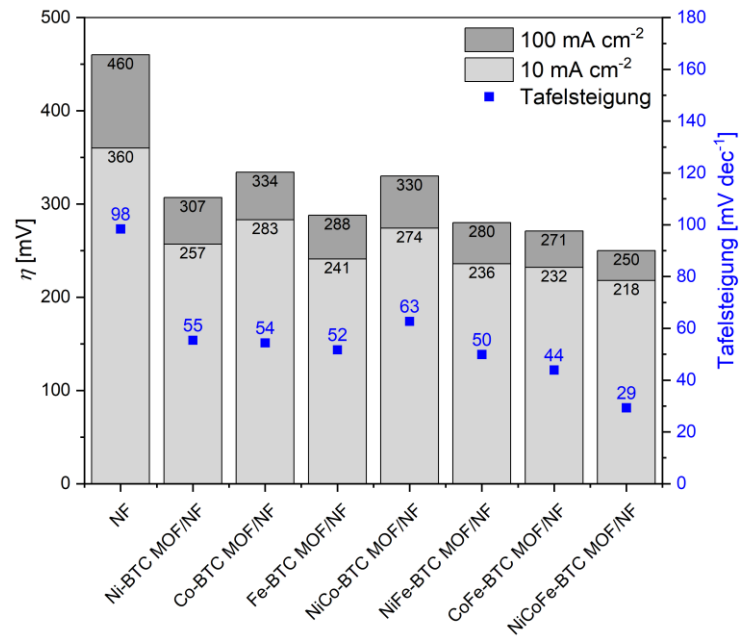


Abbildung 4: Vergleich der Überspannung und Tafelsteigung in der OER bei 10 und 100 mA cm⁻² für unterschiedlich eingesetzte Metalle in einem MOF auf einem Nickelschaum. Daten entnommen aus ^[36].

3. Experimentelle Vorgehensweise

3.1. Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind im Anhang in Tabelle S 2 mit Hersteller und Reinheit angegeben.

3.2. Elektrodenmaterialien

Als Substrate für die Arbeitselektroden wurden Kupfer-, Stahl- und Nickelelektroden mit den Abmaßen 40 x 12 x 1 mm verwendet.

Das Kupfersubstrat (Werkstoff-Nummer: 2.0090) des Anbieters Klöckner & Co SE besteht zu mindestens 99,9 Gew% aus Kupfer und enthält maximal 0,04 Gew% Phosphor.

Das Stahlsubstrat (Werkstoff-Nummer: 1.0330) des Anbieters B&T Metall- u. Kunststoffhandel GmbH besteht hauptsächlich aus Eisen und enthält höchstens 0,12 Gew% Kohlenstoff, 0,6 Gew% Mangan, 0,045 Gew% Phosphor und 0,045 Gew% Schwefel.

Das Nickelsubstrat (Werkstoff-Nummer: 2.4066) des Anbieters Evek GmbH besteht zu mindestens 99,2 Gew% aus Nickel und enthält höchstens 0,1 Gew% Kohlenstoff, 0,005 Gew% Schwefel, 0,35 Gew% Mangan, 0,15 Gew% Silizium, 0,1 Gew% Titan, 0,25 Gew% Kupfer, 0,4 Gew% Eisen und 0,15 Gew% Magnesium.

Als Gegenelektrode wurde bei der HER ein Nickelsubstrat mit den Abmaßen 40 x 12 x 1 mm und bei der OER ein Platinnetz des Anbieters Götze mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet.

Als Referenzelektrode wurde eine reversible Wasserstoff Elektrode (RHE) des Herstellers Gaskatel verwendet.

Bevor die Kupfer- und Stahlelektroden funktionalisiert wurden, wurden diese für 10 Minuten in einem Ultraschallbad mit 1 M Salzsäure gereinigt. Die Nickelelektroden wurden 30 Minuten in 3 M Salzsäure gereinigt. Anschließend wurden die Elektroden mit DI-Wasser gewaschen und bei RT getrocknet.

Zum Ablösen der Elektroden wurde ein KOH-beständiges Klebeband der Firma Nitto Tape verwendet.

Als Elektrolyt wurde in dieser Arbeit 1 M Kalilauge verwendet.

3.3. Arbeitstechniken und -geräte

Die elektrochemischen Messungen wurden an einem PARSTAT MC Multichannel Potentiostat durchgeführt, der mit den Modulen PMC-200 ausgestattet war. Die drei Elektroden wurden in einer Drei-Elektroden-Zelle angeordnet, wobei die RHE stromlos verbleibt und die Potentiale gegen dieses Referenzpotential gemessen werden.

Für die Autoklaven Synthesen wurden Berghof DAB-3 Edelstahl Autoklaven mit 150 mL PTFE-Einsätzen verwendet. Als Ofen für diese Synthesen wurde ein Heraeus ET 5054 mit einer Leistung von 1,5 kW und einer maximalen Temperatur von 250 °C verwendet.

Für die Mikrowellensynthesen wurde die Labormikrowelle Discover SP des Herstellers CEM mit der Software Synergy in der Version 1.58 verwendet. Diese besitzt ein Magnetron mit einer Frequenz von 2455 MHz und einer Ausgangsleistung von 300 W. Zusätzlich kann diese Mikrowelle den Druck und die Temperatur im Bereich von bis zu 35 bar und bis zu 300 °C während der Synthese überwachen. Als Reaktionsgefäße wurden 35 mL Mikrowellengläser des gleichen Herstellers verwendet, die mit einem Silikondeckel und Teflondichtung verschlossen wurden.

Als Ultraschallbad wurde ein Elmasonic P 30 h SE des Herstellers Elma mit einer Frequenz von 37 kHz verwendet, das eine Maximalleistung von 320 W besitzt.

Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Emperyeen Series 2 des Herstellers Malvern Panalytical aufgenommen. Als Röntgenquelle diente eine Kupferröntgenröhre mit einer K_{α} -Wellenlänge von 0,154 nm, welche mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA verwendet wurde. Als Detektor wurde ein PIXel 1D-Detektor verwendet. Für die Filmproben wurde ein in x, y und z-Richtung verstellbares Gestell verwendet. Die Röntgenquelle blieb während der Messung in einem festen Winkel von $\omega = 1^{\circ}$ zur Probe.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung und der Beladung durch die ICP-OES wurde ein iCap 6300 optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma des Herstellers Thermo Fisher Scientific verwendet. Zur Probenanalyse wurden die Beschichtungen von den Substraten mit Hilfe von 5 bzw. 20 mL 1 M HCl innerhalb von einer Stunde gelöst.

Die Rasterelektronenmikroskop-Bilder wurden mit einem Helios Nanolab 600i des Herstellers FEI Company aufgenommen. Dieses ist mit einem ICE-Detektor (ion conversion and electron) für die Detektion von Sekundärelektronen und einem EDX-Detektor ausgestattet. Für die Aufnahmen wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV angelegt und Ströme von 0,34 und 2,8 nA vom Probenträger abgeführt. Die Substrate wurden mittels eines leitfähigen Kohlenstoffklebebandes auf dem Probenträger befestigt. Die mit MOFs-beschichteten Elektroden wurden vorher mit 15 nm

Gold besputtert, um eine bessere Leitfähigkeit zu erlangen. Für die Elektroden nach der HER und OER wurde dies nicht gemacht, um eine Untersuchung mittels EDX zu ermöglichen.

Die XPS-Untersuchungen wurden an einem ESCALAB 250 Xi des Herstellers Thermo Fisher vorgenommen. Dieses ist mit einer Al-Röntgenquelle (1486,6 eV) und einem hemisphärischen Channeltron ausgestattet. Die Spektren wurden in den jeweiligen Bereichen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,4 \text{ eV s}^{-1}$ und einer Pass-Energie von 20 eV aufgenommen und aus fünf Scans gemittelt. Die Übersichtsspektren wurden jeweils mit 100 eV s^{-1} , 100 eV Pass-Energie und drei Scans aufgenommen. Für die Untersuchung der Oberfläche wurden die hergestellten Elektroden mit Hilfe eines leitfähigen Kohlenstoffklebebandes direkt auf dem Probenträger befestigt. Um Ladungseffekte auszugleichen, wurden die aufgenommenen Spektren verschoben. Dabei wurde das Intensitätsmaximum der aromatischen Kohlenstoffatome auf eine Bindungsenergie von 284,0 eV verschoben.

3.4. Elektrochemische Messungen

Für die Charakterisierungen wurde jeweils ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet (Abbildung 5). Die für die Charakterisierung der OER und HER durchgeführten Messprotokolle sind in Anlehnung an die Messprotokolle aus der Dissertation von Matthias Koj (TU Clausthal)^[55] entwickelt worden und sind in Abbildung 6 dargestellt. Vor jeder Messung wurde die Leerlaufspannung (engl. *Open Circuit Potential* (OCP)) für einen Zeitraum von 600 s erfasst, um einen stabilen Ausgangszustand zu gewährleisten. Anschließend wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) der Gesamtzellwiderstand ermittelt, wodurch eine IR-Korrektur ermöglicht wird. Daraufhin wurden jeweils zwei zyklische Voltammetrien (CVs) durchgeführt, die den Bereich von $\pm 50 \text{ mV}$ um die Leerlaufspannung abdecken und dabei verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten abfahren, um die Doppelschichtkapazität zu bestimmen. Im nächsten Schritt wurden drei lineare Sweep-Voltammetrien (LSVs) durchgeführt, jeweils die mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} im Bereich 1 bis 1,7 V vs. RHE (OER) bzw. 0 bis -1 V vs. RHE (HER). Anschließend folgten zwei Chronopotentiometrieschritte mit jeweils 10 mA cm^{-2} für 3600 s und 100 mA cm^{-2} für 900 s (bzw. -10 und -100 mA cm^{-2}), um daraus die Überspannungen zu bestimmen. Daraufhin wurden drei weitere LSVs im gleichen Potentialbereich wie die ersten drei durchgeführt. Anschließend erfolgte eine erneute EIS-Messung im katalytisch aktiven Bereich, um den Zellwiderstand in diesem Bereich zu bestimmen. Zum Abschluss wurden noch zehn CVs im Bereich der LSVs durchgeführt, um die Stabilität der Katalysatoren zu überprüfen.

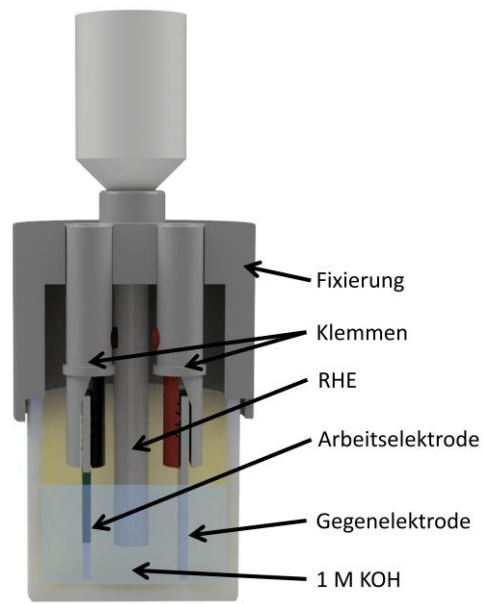


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Drei-Elektroden-Aufbaus.

	OER	HER
Bestimmung Leerlaufspannung	Leerlaufspannung (OCP) 600 s	Leerlaufspannung (OCP) 600 s
Bestimmung Gesamtwiderstand	Potentiostatische EIS beim OCP 0.01 bis 100000 Hz 10 mV Amplitude	Potentiostatische EIS beim OCP 0.01 bis 100000 Hz 10 mV Amplitude
Bestimmung Doppelschichtkapazität	2x CV +/- 50 mV um OCP 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800 mV/s Vorschubgeschwindigkeit	2x CV +/- 50 mV um OCP 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800 mV/s Vorschubgeschwindigkeit
Bestimmung katalytische Aktivität	3x LSV 1 bis 1.7 V vs. RHE 1 mV/s Scan rate	3x LSV 0 bis -1 V vs. RHE 1 mV/s Scan rate
Bestimmung katalytische Aktivität / Stabilität	CP 10 mA/cm ² für 3600 s	CP -10 mA/cm ² für 3600 s
Bestimmung katalytische Aktivität / Stabilität	CP 100 mA/cm ² für 900 s	CP -100 mA/cm ² für 900 s
Bestimmung katalytische Aktivität / Stabilität	3x LSV 1 bis 1.7 V vs. RHE 1 mV/s Vorschubgeschwindigkeit	3x LSV 0 bis -1 V vs. RHE 1 mV/s Vorschubgeschwindigkeit
Bestimmung katalytische Aktivität / Widerstand	Potentiostatische EIS bei 1.6 V vs. RHE 0.01 bis 100000 Hz 10 mV Amplitude	Potentiostatische EIS bei -0.5 V vs. RHE 0.01 bis 100000 Hz 10 mV Amplitude
Bestimmung katalytische Aktivität / Stabilität	10x CV 1 bis 1.7 V vs. RHE 20 mV/s Vorschubgeschwindigkeit	10x CV 0 bis -1 V vs. RHE 20 mV/s Vorschubgeschwindigkeit

Abbildung 6: Durchgeführtes Messprotokoll für die OER und HER. Angelehnt an [55].

4. Synthesen

Im Folgenden werden die verschiedenen Synthesemethoden beschrieben, die zur Herstellung von den Katalysatoren in dieser Arbeit verwendet wurden. Die hergestellten Materialien werden dabei nach den eingesetzten Eduktverhältnissen benannt.

4.1. Gepulste Elektrodeposition

Für die gepulste Elektrodeposition wurde ein Zwei-Elektroden-Aufbau verwendet, wobei sowohl die Arbeits- als auch die Gegenelektrode aus einem Kupfersubstrat bestanden. Die Arbeitselektrode wurde auf eine Fläche von 2 cm^2 abgeklebt, um eine definierte Oberfläche zu erhalten.

Um die optimale Zusammensetzung zu bestimmen, wurden die in Tabelle S 3 aufgeführten Mengen Nickel(II)nitrat-Hexahydrat und Eisen(III)chlorid-Hexahydrat in 40 mL DI-Wasser gelöst, um 0,1 M Lösungen zu erhalten. Der Ablauf der Deposition beruht auf den beschriebenen Experimenten von Batchellor und Böttcher.^[12] Dabei wurden die NiFe-Oxyhydroxide kathodisch mit einer Stromdichte von -10 mA cm^{-2} abgeschieden. Bei der Ermittlung der optimalen Zusammensetzung wurde eine Pulslänge von 2 s und eine Zyklenzahl von 20 gewählt. Zwischen den einzelnen Zyklen wurde die Lösung jeweils für 10 s gerührt. Eine schematische Darstellung der gepulsten Elektrodeposition ist in Abbildung 7 dargestellt.

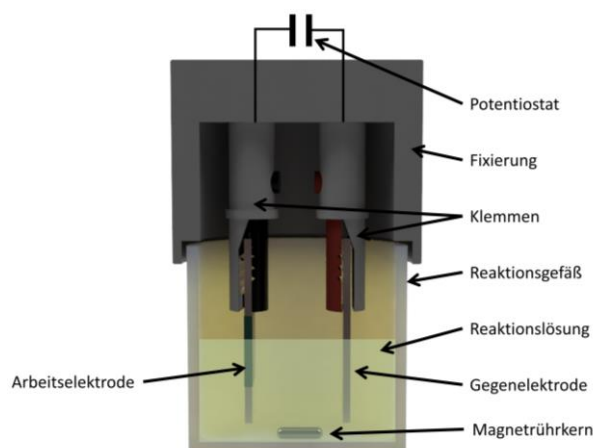


Abbildung 7: Schematische Darstellung der gepulsten Elektrodeposition.

Um die optimale Pulsdauer und Zyklenzahl zu bestimmen, wurde ausschließlich die Lösung der Zusammensetzung $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{O}_x$ verwendet. Wobei die Pulsdauer zwischen 2 und 20 s und die Zyklenzahl zwischen 1 und 60 variiert wurden. Zudem wurden noch kontinuierliche Abscheidungen mit einer Abscheidezeit von 40 und 50 s durchgeführt.

Nach der Abscheidung fand jeweils eine Reinigung der funktionalisierten Elektroden durch Abspülen mit DI-Wasser statt. Anschließend wurden die Elektroden bei RT getrocknet.

4.2. Synthese in den Autoklaven

Für die Synthesen in den Autoklaven wurden Nickel(II)nitrat-Hexahydrat, Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat, Eisen(III)chlorid-Hexahydrat und Trimesinsäure in 100 mL DMF gelöst. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle S 4 aufgelistet. Nach dem Lösen der Edukte wurden je nach Synthese entweder keine oder 1,5 mL konzentrierte Essigsäure (Probenname: (AA)) hinzugegeben. Daraufhin wurden vier Nickelsubstrate in einen PTFE-Einsatz so angeordnet, dass diese an die Wand des Einsatzes gestellt wurden, sodass diese sich nicht gegenseitig berühren. Die Substrate wurden anschließend mit der Lösung vollständig bedeckt. Daraufhin wurde der PTFE-Einsatz mit einem passenden PTFE-Deckel verschlossen und in einen Berghof Autoklaven überführt. Der Berghof Autoklav wurde mit einem Drehmoment von 20 Nm verschraubt und für 6 h bei 150 °C in einen Ofen gestellt. Nach Ablauf der Zeit wurden die Autoklaven aus dem Ofen genommen und konnten über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen. Die Substrate wurden aus den Einsätzen genommen und mit Ethanol gewaschen, um Rückstände zu entfernen. Daraufhin wurden die Substrate bei RT getrocknet. Ein schematischer Querschnitt der Synthese im Autoklav ist in Abbildung 8 dargestellt.

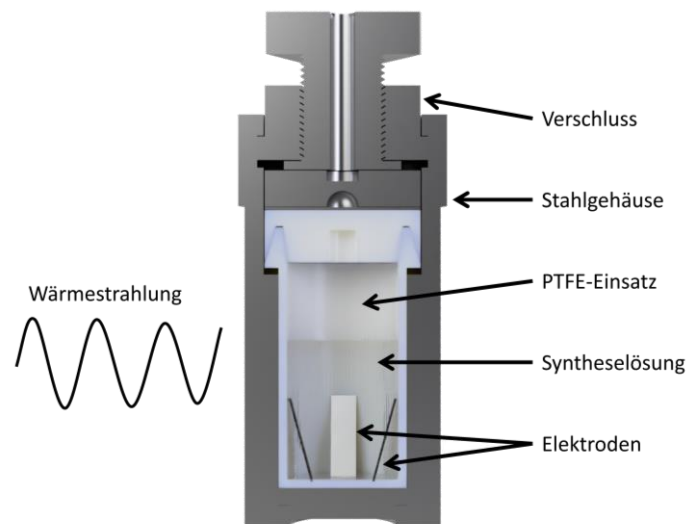


Abbildung 8: Querschnitt einer Synthese im Autoklaven.

4.3. Synthese in der Mikrowelle

Der nachfolgende Syntheseweg ist über eine Patentanmeldung (DE 10 2023 105 305.1) (vorbehaltlich der Annahme) geschützt:

Für die Mikrowellensynthese wurden Nickel(II)nitrat-Hexahydrat, Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat, Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat, Zink(II)nitrat-Hexahydrat und Trimesinsäure in 13,33 mL (verg.) Ethanol und 6,66 mL DI-Wasser gelöst und in ein geeignetes Mikrowellengefäß überführt. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle S 5 aufgelistet. In die Lösungen wurden jeweils ein Nickelsubstrat gegeben und die Reaktionsgefäße so in der CEM Discover SEM Labormikrowelle platziert, dass die breite Seite des Substrats zur Rückseite des Gerätes gezeigt hat, so wurde gewährleistet, dass die Elektroden immer in der gleichen Ausrichtung bestrahlt wurden. In der Software der Mikrowelle wurde eine maximale Temperatur von 150 °C und eine maximale Leistung von 100 W eingestellt. Während der Reaktion wurde das Reaktionsgefäß durchgehend mit Druckluft gekühlt, um eine konstante Leistung zu erhalten. Während des Aufheizens war die Kühlung deaktiviert. Die Synthese setzte sich aus zwei jeweils 10 Minuten Reaktionen zusammen, um einen höheren Bedeckungsgrad zu erhalten. Nach der Synthese wurden die Substrate aus den Reaktionsgefäßen entnommen und mit Ethanol abgespült, um Rückstände zu entfernen. Daraufhin wurden die Substrate bei RT getrocknet. Ein schematischer Querschnitt einer Synthese in der Mikrowelle ist in Abbildung 9 dargestellt.

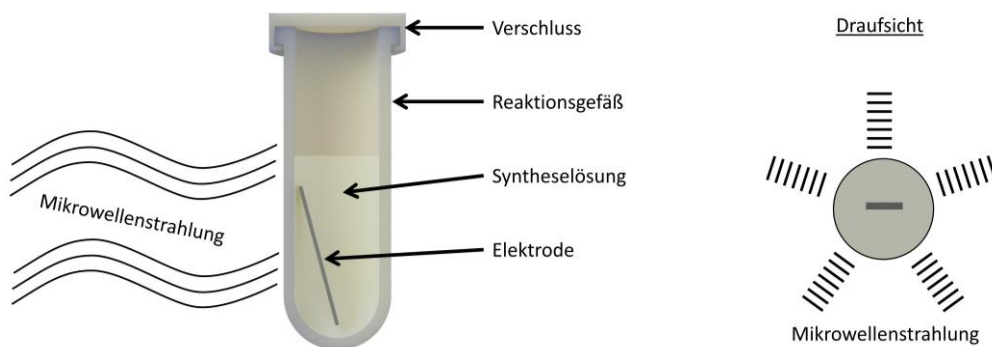


Abbildung 9: Querschnitt einer Synthese in der Mikrowelle.

4.4. Direkte Synthese

Für die direkten Synthesen wurden Nickel(II)nitrat-Hexahydrat, Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat, Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat, Zink(II)nitrat-Hexahydrat und Trimesinsäure in 20 mL (vollständige Bedeckung) bzw. 5 mL (teilweise Bedeckung) einer Lösung, aus zwei Teilen (verg.) Ethanol und einem Teil DI-Wasser, in einem 20 mL Rollrandglas gelöst, sodass jeweils eine Gesamtkonzentration der Metallionen von $56,5 \text{ mmol L}^{-1}$ vorlag. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle S 6 und 7 aufgelistet. Daraufhin wurde ein (abgeklebtes) Stahlsubstrat in die Lösung gegeben und das Rollrandglas mit einem passenden Deckel verschlossen. Das Substrat verblieb für die entsprechende Synthesezeit von 1, 2, 4, 8, 24, 48 oder 72 h in dem Rollrandglas, woraufhin es entnommen und mit Ethanol gespült wurde, um Rückstände zu entfernen. Daraufhin wurde das Substrat bei RT getrocknet. Eine schematische Darstellung der Synthesen ist Abbildung 10 gezeigt.

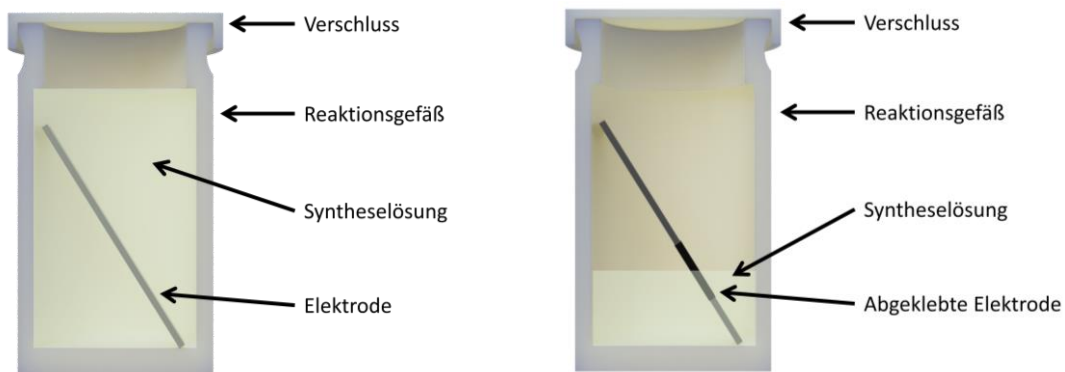


Abbildung 10: Querschnitt einer direkten Synthese. Links: vollständige Bedeckung der Elektrode. Rechts: Bedeckung von 2 cm^2 .

5. Charakterisierungsmethoden

5.1. Röntgen-Filmdiffraktometrie

Die Struktur- und Phasenanalyse von kristallinen Proben kann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmt werden. Das Messprinzip basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den geordneten Ebenen im Kristallgitter. Dabei wird ein charakteristisches Beugungsmuster durch die kristalline Phase des Materials erzeugt, das sogenannte Diffraktogramm. Das Diffraktogramm entsteht aus dem einfallenden Röntgenstrahl auf die Probe, welcher konstruktiv oder destruktiv interferiert und reflektiert wird. Dies geschieht aufgrund der Beugung an den verschiedenen Netzebenen, welche parallel in einem Abstand von d zueinander angeordnet sind, wenn die eingesetzte Röntgenstrahlung im gleichen Wellenlängenbereich wie die Gitterabstände liegt. Destruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied zwischen den interferierenden Wellen ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$ ist, da sich dadurch die Wellen und Täler der Wellen gegenseitig aufheben. Wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches von λ ist, verstärken sich die Wellen gegenseitig. Folglich gibt es für jede Netzebenenschar nur bestimmte Winkel, unter denen eine konstruktive Interferenz entsteht, die zu einer Reflexion der Röntgenstrahlen führen. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung lässt sich die konstruktive und destruktive Interferenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung bestimmen:^[56]

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \theta \quad 16$$

n = Beugungsordnung, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d = Gitterabstand zwischen den Kristallebenen, θ = Einfallswinkel der Röntgenstrahlung

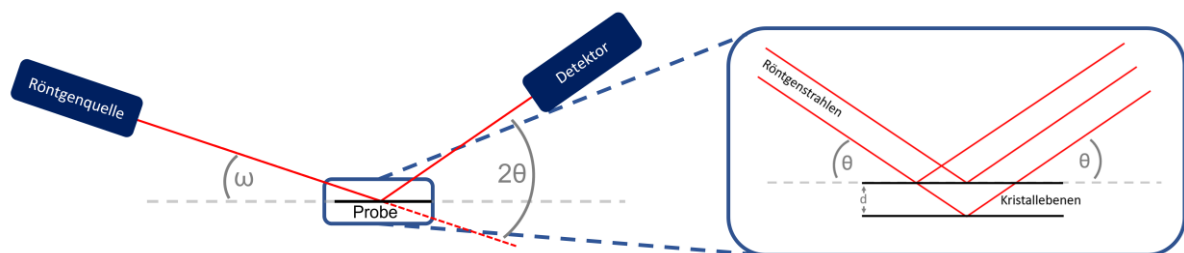


Abbildung 11: Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (links) und die Beugung an den Kristallebenen (rechts).

Bei beschichteten Substraten wird Diffraktometrie unter streifendem Einfall (engl. *grazing incidence diffraction*) verwendet. Bei dieser wird die Probe unter einem flachen Einfallswinkel ($\omega < 3^\circ$) bestrahlt. Dies führt zu einem Beugungsmuster, welches sehr empfindlich auf die Oberfläche reagiert, da die einfallenden Strahlen hauptsächlich mit den obersten Schichten der Probe wechselwirken und dadurch Beugung durch das Substrat unterdrückt wird.^[57]

5.2. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird verwendet, um die Oberflächenstruktur von Materialien zu untersuchen und darzustellen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 12 dargestellt.

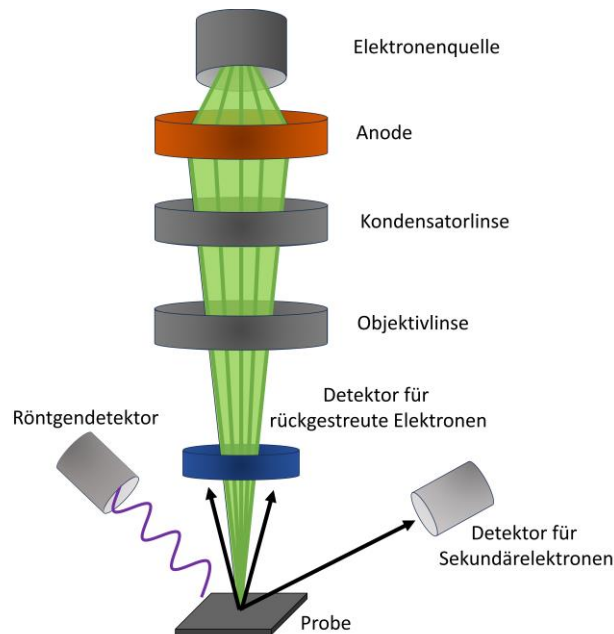


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Angelehnt an ^[58].

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird durch eine Elektronenquelle ein Elektronenstrahl erzeugt. Diese Elektronen werden mithilfe einer Anode mit einer Spannung zwischen 0,1 und 30 kV beschleunigt und durch verschiedene Spulen und Linsen fokussiert. Durch diesen fokussierten Elektronenstrahl wird die Probe abgerastert, wodurch Elektronen emittiert werden. Bei der Rückstreuung des Elektronenstrahls tritt elastische Streuung auf. Durch die hohe kinetische Energie der rückgestreuten Elektronen können diese Dicken von bis zu wenigen hundert Nanometern durchdringen. Bei der inelastischen Streuung werden durch den Elektronenstrahl Valenzelektronen emittiert, welche als Sekundärelektronen bezeichnet werden. Durch die geringe kinetische Energie stammen diese nur aus einer Probentiefe von wenigen Nanometern. Mit Hilfe von unterschiedlichen Detektoren können die emittierten Elektronen in die beiden Streuarten unterteilt werden.^[59]

Zusätzlich kann der Elektronenstrahl kernnahe Elektronen aus der Probe ausschlagen. Die dadurch entstehenden Löcher können durch energetisch höher liegende Elektronen aufgefüllt werden, die ihre überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlung freisetzen. Diese freigesetzte Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element und kann von einem eingebauten EDX-

Detektor (engl. *energy disperse X-ray spectroscopy*) detektiert werden. Dadurch ist eine qualitative Analyse der vorhandenen Elemente in der Probe möglich.^[60]

5.3. Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) kann die quantitative Zusammensetzung eines vorher aufgelösten Feststoffes oder einer Lösung bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in einem geringen Detektionslimit und einer kurzen Messzeit, da alle messbaren Elemente gleichzeitig zur Strahlungsemission angeregt werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 13 dargestellt.

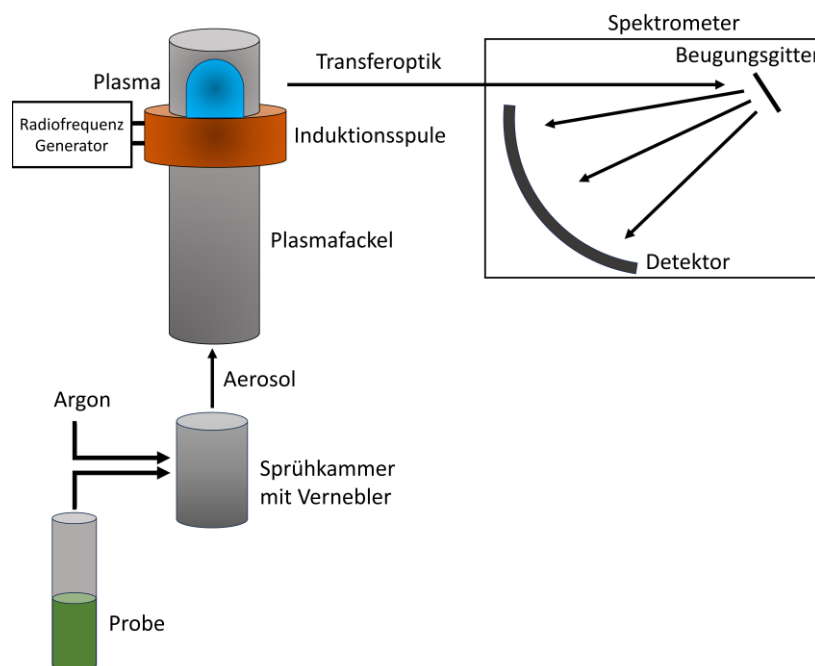
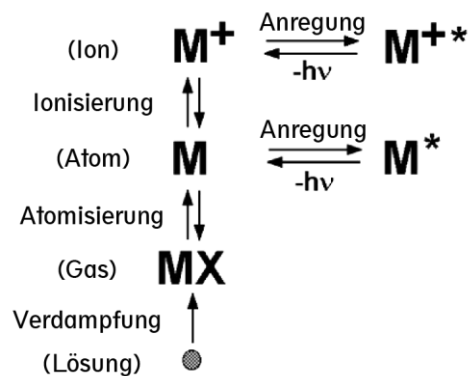


Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer ICP-OES Einheit. Angelehnt an ^[61].

Die ICP-OES basiert auf der Erzeugung eines induktiv gekoppelten Plasmas. Dieses Plasma wird erzeugt, indem ein Hochfrequenz-Signal mittels eines Radiofrequenzgenerators erzeugt wird. Das erzeugte Wechselfeld wird durch eine Induktionsspule geleitet, welche um die Spitze des Plasmabrenners gewickelt ist, wodurch ein elektrisches und magnetisches Feld induziert werden. Das eingeleitete Gas, meist Argon, wird durch einen Teslafunken ionisiert. Die dabei freiwerdenden Elektronen werden durch ein Magnetfeld beschleunigt. Durch diese Beschleunigung nimmt die Kollisionswahrscheinlichkeit mit weiteren Argon-Atomen zu, wodurch die Ionisierungsrate steigt und Temperaturen von bis zu 10000 K auftreten.^[62]

Die zu untersuchende Lösung wird zu einem Aerosol versprüht und in die Plasmafackel eingebracht. Durch die hohe thermische Energie wird das Lösungsmittel verdampft und die Partikel des Aerosols atomisiert und ionisiert. Bei Rückkehr in einen energetisch niedrigeren Zustand wird

elektromagnetische Strahlung, die charakteristisch für jedes Element ist, frei. Dieser Prozess ist in Schema 2 dargestellt. Die emittierte elektromagnetische Strahlung wird dabei über eine Spiegelanordnung auf ein Gitter gelenkt, an dem die verschiedenen Wellenlängen aufgespalten werden. Diese aufgespaltenen Wellenlängen treffen auf einen Detektor, der die Lichtintensität jeder Wellenlänge bestimmen kann. Mit Hilfe der Lichtintensität und einer vorherigen Kalibrierung kann die Konzentration von jedem Element in der Probe bestimmt werden.^[62]



Schema 2: Auftretender Prozess bei der Untersuchung einer Probe im ICP-OES. Angelehnt an ^[62]

5.4. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann die chemische Zusammensetzung von Oberflächen von Feststoffen bestimmt werden. Die mittlere freie Weglänge der emittierten Elektronen ist elementspezifisch und beträgt bei Metallen bis zu 3 nm, weshalb nur Photoelektronen aus diesem Bereich der Oberfläche detektiert werden können. Dadurch ist diese Spektroskopie nur oberflächenspezifisch und lässt keine Rückschlüsse auf das Volumenmaterial zu. Dabei können alle Elemente, außer Wasserstoff und Helium, detektiert werden. Das Prinzip hinter der XPS basiert auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem Photoelektronen durch elektromagnetische Strahlung, in diesem Fall Röntgenstrahlung, aus dem Material freigesetzt werden. Als Röntgenquelle wird häufig eine Al-K α -Röhre verwendet, aus der Photonen mit der Energie von 1486,6 eV emittiert werden. Diese Photonen werden durch einen Monochromator auf eine definierte Energie gebracht und auf die Probenoberfläche fokussiert, auf welcher Photoelektronen emittiert werden. Die emittierten Photoelektronen werden durch elektrostatische Linsen zu einem halbkugelförmigen Analysator geleitet, der durch Veränderung der Gegenfeldspannung nur Elektronen mit einer bestimmten Energie passieren lässt. Durch die atomspezifischen Energien der Photoelektronen können Rückschlüsse auf die Probenoberfläche und die am Prozess beteiligten Orbitale gezogen werden, wodurch Oxidationszustände bestimmt werden können.^[63] Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 14 dargestellt.

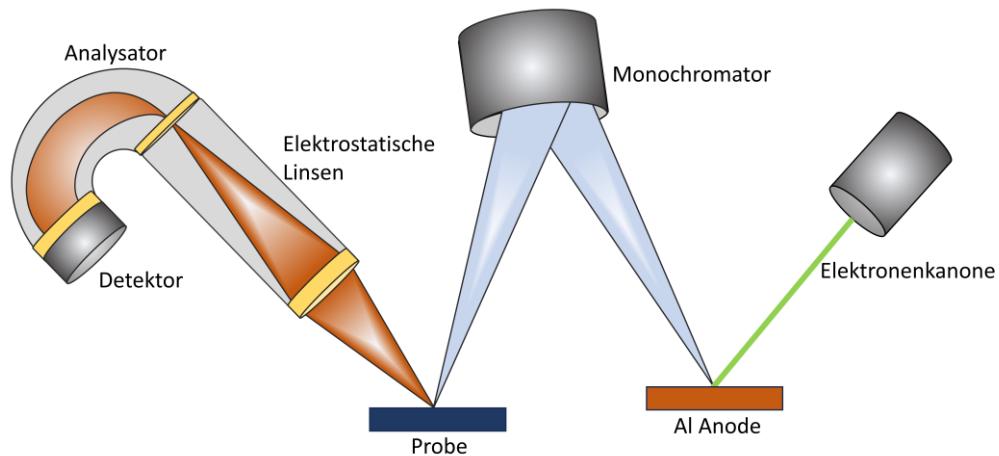


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers.

5.5. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird beim Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung mit einer definierten Amplitude in einem Frequenzbereich von wenigen mHz bis zu hohen kHz das Verhalten des Systems bei einem bestimmten Potential gemessen. Je nach Frequenzbereich treten dabei unterschiedliche Widerstände auf, die sich in verschiedene Gruppen aufteilen lassen. Der ohmsche Widerstand setzt sich aus den Einzelwiderständen des Elektrolyten, der Elektroden und der Kabel zusammen. Der kapazitive Widerstand ist bedingt durch die Aufladung der kapazitiven Doppelschicht und die induktiven Widerstände durch die angelegten Kabel. Die Verschiebung des Phasenwinkel und das Verhältnis der Amplitude von sinusförmiger Wechselspannung zu sinusförmigem Wechselstrom wird als Impedanz \underline{Z} bzw. Wechselstromwiderstand bezeichnet. Dieser setzt sich aus einem Realanteil $|\underline{Z}|$, der Phasenverschiebung φ und dem Imaginärteil j zusammen:^[64]

$$\underline{Z} = |\underline{Z}| \cdot e^{j\varphi} \quad (17)$$

Zur graphischen Darstellung wird das Nyquist-Diagramm verwendet, indem der Imaginärteil Z_{Im} gegen den Realteil Z_{Re} aufgetragen wird. Bei dieser Darstellung werden häufig Halbkreise erzeugt. Der ohmsche Widerstand kann aus dem Realteil des Schnittpunktes der Kurve mit der x-Achse ($y = 0$) bestimmt werden. Der Durchmesser der entstehenden Halbkreise lässt Rückschlüsse auf die Aktivität des Systems zu. Bei erhöhter Aktivität wird der Halbkreis kleiner, da die zugrundeliegende Kinetik zunimmt.^[65] Dies ist beispielhaft in Abbildung 15 dargestellt.

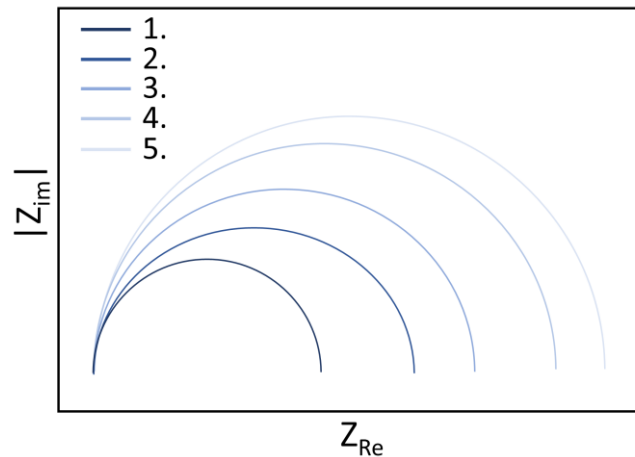


Abbildung 15: Beispielhaftes ideales Nyquist-Diagramm von unterschiedlich aktiven Materialien. Die Aktivität nimmt von Material 1 zu Material 5 ab.

5.6. Chronopotentiometrie

Bei der Chronopotentiometrie (CP) wird eine konstante Stromstärke zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode durch den Potentiostaten vorgegeben, wobei das resultierende Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode in Abhängigkeit der Zeit gemessen wird. Durch die lang andauernde konstante Stromstärke wirken sich Ladungseffekte nicht auf die Messungen aus. Die auftretenden Spannungsunterschiede sind daher auf die Änderung des Zellwiderstandes, Veränderung an der Oberfläche der Elektroden oder auf Veränderungen im Elektrolyten zurückzuführen.^[66]

5.7. Cyclovoltammetrie

Um die Gesamtelektrodenprozesse zu untersuchen, wird die Cyclovoltammetrie (CV) verwendet. Bei dieser wird das Potential zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode beginnend an einem Anfangspotential mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit erhöht bis dieses ein Endpotential erreicht. Bei Erreichen des Endpotentials wird das Potential mit dem gleichen Wert pro Sekunde erniedrigt, bis es das Anfangspotential erreicht. Während des Durchlaufens der Potentiale wird die resultierende Stromstärke gemessen. Der daraus resultierende Kurvenverlauf zeigt, wie in Abbildung 16 zu sehen ist, eine Dreiecksspannung, weshalb diese Methode als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet wird. Das Anfangs- und Endpotential wird in diesem Fall so gewählt, dass die erwarteten Potentiale für die Sauerstoff- bzw. Wasserstoffentwicklung innerhalb des ausgewählten Bereichs liegen. Sollten charakteristische Reduktions- bzw. Oxidationspotentiale von elektroaktiven Materialien in diesem Bereich liegen, können Stromstärke-Peaks in den CVs beobachtet werden. Aus diesem Grund erweist sich diese Methode als geeignet, um eine schnelle Untersuchung von elektrochemischen Prozessen in wenigen Minuten durchzuführen.^[66]

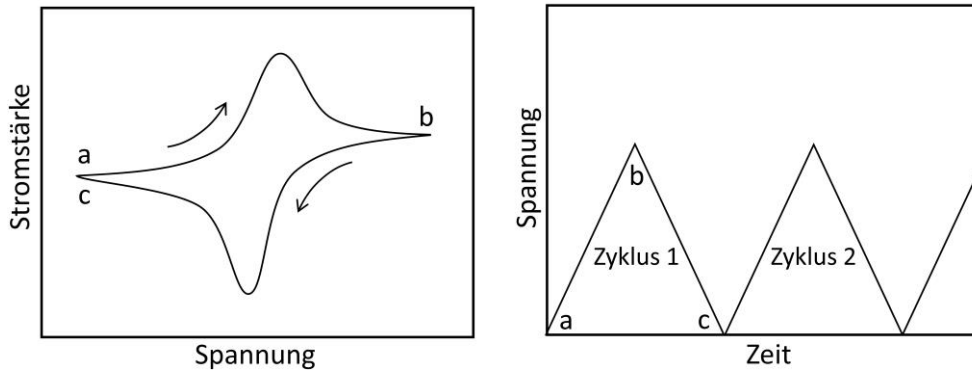


Abbildung 16: Exemplarische Verläufe eines Cyclovoltammogramms (links) und einer Dreiecksspannung (rechts). Angelehnt an [67].

Zusätzlich kann mit Hilfe der Cyclovoltammetrie die Doppelschichtkapazität bestimmt werden, wenn in einem Bereich gemessen wird, in dem keine Stoffe durch elektrochemische Prozesse umgesetzt werden. Dies ist möglich, da sich die durch die Elektrode fließenden Ströme in kapazitive und faradaysche Ströme aufteilen lassen. Aus dem kapazitiven Strom folgt eine Umladung der elektrochemischen Doppelschicht, welche im Idealfall nur von der Vorschubgeschwindigkeit des Potentials abhängig ist. Die elektrochemische Doppelschicht bildet sich dabei durch die Anlagerung von Ionen an die geladene Elektrode aus, wodurch es einen Potentialabfall zwischen Elektrode und Elektrolyt gibt, der in die innere und äußere Helmholtzschicht und die diffuse Sternschicht unterteilt werden kann. Praktisch lässt sich die Doppelschichtkapazität aus der Steigung der Schnittpunkte der Stromdichte bei einem festen Potential in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit bestimmen. Als Potential wird dabei häufig das OCP gewählt. [68] Dies ist beispielhaft in Abbildung 17 dargestellt.

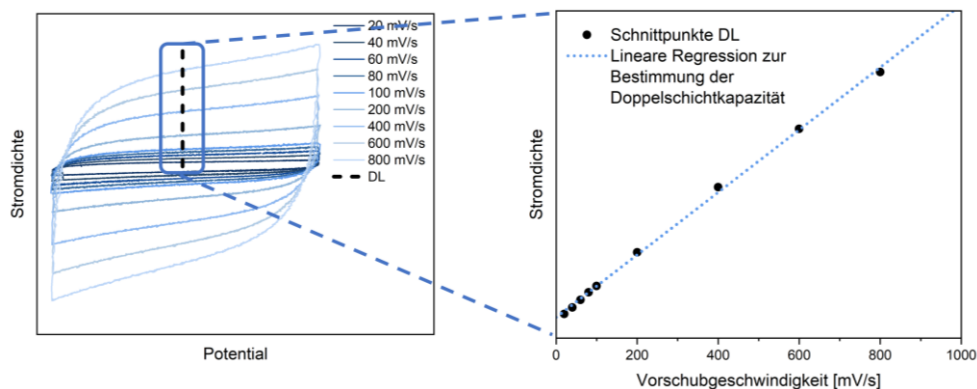


Abbildung 17: Beispielhafte Bestimmung der Doppelschichtkapazität aus den Cyclovoltammogrammen.

5.8. Lineare Sweep-Voltammetrie

Um das elektrokatalytische Verhalten eines Systems zu untersuchen kann die lineare Sweep-Voltammetrie (LSV) verwendet werden. Aus dieser können verschiedene Eigenschaften, wie z.B. die Überspannung bei einer bestimmten Stromdichte und die Tafelsteigung, bestimmt werden. Bei der LSV wird bei einem Anfangspotential das Potential mit einer vorgegebenen Vorschubgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit erhöht, währenddessen die resultierende Stromstärke gemessen wird. Das Anfangspotential wird so gering gewählt, dass bei diesem ausschließlich kapazitive Ströme gemessen werden, die zu keiner chemischen Veränderung des Systems führen. Mit steigenden Potentialen tritt dann die Oxidation bzw. Reduktion des Systems auf, welche durch eine erhöhte Stromstärke zu erkennen ist. Beispielhafte Verläufe für die HER und OER sind in Abbildung 18 dargestellt. Mit Anstieg der Stromdichte nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu. Aus diesem Grund kann die Reaktion bei sehr hohen Stromdichten schneller ablaufen als Reaktanten zur Elektrode diffundieren, wodurch das System in eine Diffusionslimitierung läuft und ein Maximum der Stromstärke erreicht wird.^[66]

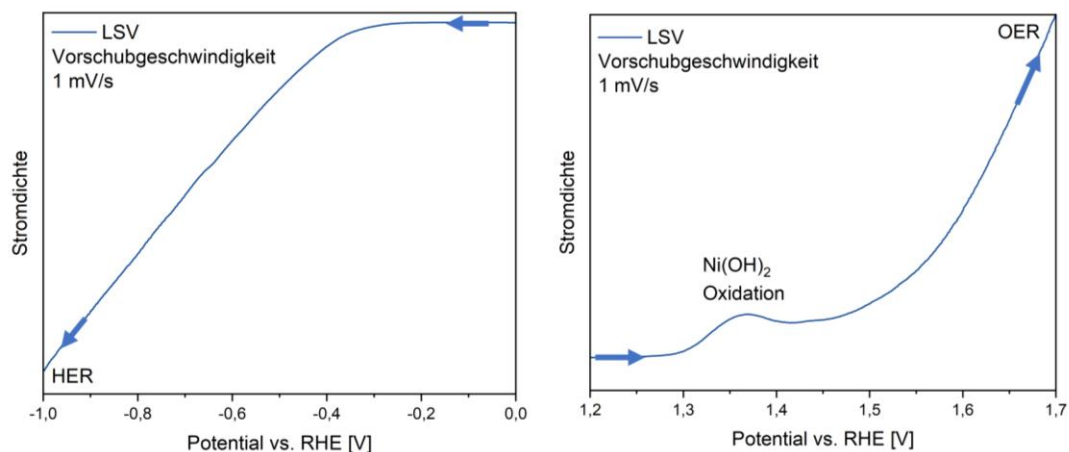


Abbildung 18: Beispielhaft ausgewählte LSVs für die HER (links) und OER (rechts) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s.

Die Tafelsteigung ist ein Indikator für die Aktivität des Systems, den Reaktionsmechanismus und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Sie beschreibt, wie schnell die Stromstärke in Abhängigkeit des Potentials steigt. Die Bestimmung erfolgt durch die Auftragung des Potentials gegen die logarithmische Stromstärke im Bereich des Übergangs vom kinetischen Bereich in den kinetisch-diffusionskontrollierten Bereich (On-Set-Potential). Die Tafelsteigung ergibt sich dann aus der linearen Regression der Auftragung. Eine hohe Aktivität des Systems zeigt sich unter anderem in einer geringen Tafelsteigung, da dies aus einem schnellen Anstieg der Stromstärke bei geringem Anstieg des Potentials folgt, wie in Abbildung 19 dargestellt ist.^[69]

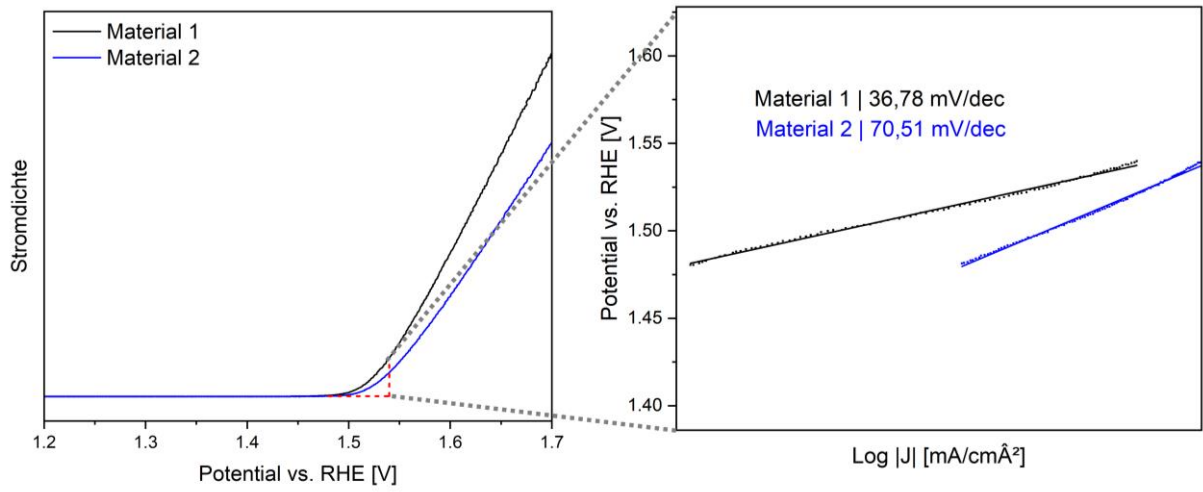


Abbildung 19: Beispielhafte Darstellung von LSVs von zwei unterschiedlichen Materialien und die dazugehörigen Tafelsteigungen.

6. Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Katalysatoren für die elektrochemische Wasserspaltung im alkalischen Milieu. Diese setzen sich im ersten Teil aus abgeschiedenen Nickel-Eisen-Oxyhydroxiden (NiFeOOH) mit unterschiedlicher Stöchiometrie zusammen und im zweiten Teil aus metallorganischen Gerüstverbindungen, die über verschiedene Syntheseverfahren hergestellt wurden. Anschließend wurden diese mittels Röntgen-Filmdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und ICP-OES analysiert und elektrochemisch auf ihre Aktivität überprüft. Die Aktivitäten in der OER und HER werden dabei anhand der Überspannung bei Stromdichten von 10 und 100 mA cm⁻² (bzw. -10 und -100 mA cm⁻²) und der Tafelsteigung untersucht. Die Ergebnisse der ICP-OES Untersuchungen stammen dabei jeweils von einer hergestellten Elektrode und wurden auf die Fläche referenziert. Die bestimmten Überspannungen und Tafelsteigungen wurden aufgrund der Anzahl der untersuchten Materialien jeweils nur einfach bestimmt. Allerdings liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Darstellung der unterschiedlichen Synthesewege und der Ausarbeitung der Trends in den Überspannungen durch den Einsatz von unterschiedlichen Metallionen. Extrem abweichende Werte in den Überspannungen wurden erneut synthetisiert und charakterisiert. Diese Abweichungen konnten jedoch in den meisten Fällen auf eine mangelhafte Kontaktierung während der elektrochemischen Charakterisierung zurückgeführt werden. Alle dargestellten Tafelsteigungen und Überspannungen wurden IR-korrigiert, dazu wurde der ermittelte Widerstand (aus den Impedanzmessungen) mit der angelegten Stromstärke multipliziert, um die Spannung zu erhalten, um die die Überspannungen und LSVs (zur Bestimmung der Tafelsteigung) korrigiert werden. Eine Übersicht über alle nicht-IR-korrigierten Überspannungen und Tafelsteigungen ist im Anhang in Tabelle S 8 aufgelistet. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

6.1. Elektrodeposition von Nickel-Eisen-Oxyhydroxiden

In Kapitel 4.1 wurde die Synthese der gepulsten Elektrodeposition von NiFeOOH dargestellt. Dafür wurden variierte Verhältnisse von Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O und FeCl₃ · 6 H₂O in Wasser gelöst und auf einem Kupfersubstrat bei einer Stromdichte von -10 mA cm⁻² kathodisch abgeschieden. Zunächst wurde die optimale Zusammensetzung untersucht, um eine möglichst hohe Aktivität, sowohl in der OER als auch in der HER, zu erhalten. Nach Bestimmung der optimalen Zusammensetzung wurden weitere Parameter, wie Pulsdauer und Abscheidezyklen, optimiert. Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden unter meiner Betreuung im Rahmen eines Forschungspraktikums von Franziska Maria Kühling angefertigt.

6.1.1. Variation der Zusammensetzung

In Abbildung 20 sind die hergestellten Kupferelektroden mit entsprechender Beschriftung der eingesetzten Verhältnisse der Metallsalze dargestellt. Die Abscheidung wurde jeweils bei einer Stromdichte von -10 mA cm^{-2} mit 20 Zyklen für jeweils 2 Sekunden durchgeführt in Anlehnung an Batchellor et al.^[12] Es ist deutlich zu erkennen, dass mit Erhöhung des Eisenverhältnisses die abgeschiedenen Bereiche dunkler erscheinen. Dies lässt sich ebenfalls mit Abbildung 21, welche die Beladung in den abgeschiedenen Bereichen zeigt, bestätigen, da nicht die Gesamtbeladung zunimmt, sondern hauptsächlich der Eisenanteil.

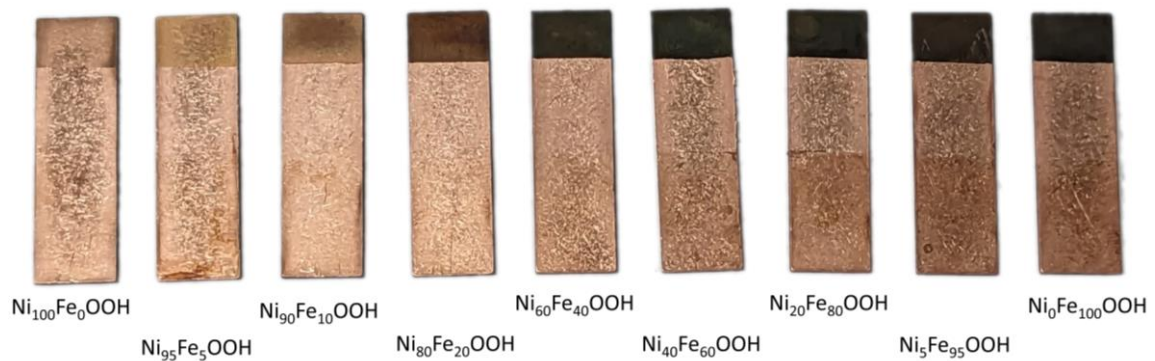


Abbildung 20: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit unterschiedlichen Anteilen von Eisen und Nickel auf Kupfersubstraten. Kathodische Abscheidung mit einer Stromdichte von -10 mA cm^{-2} mit 20 Zyklen für jeweils 2 Sekunden.

6.1.1.1. Beladung der abgeschiedenen Nickel-Eisen-Oxyhydroxide unter Variation der Zusammensetzung

Die mittels ICP-OES gemessenen Beladungen (Abbildung 21) zeigen, dass eine geringfügige Erhöhung des Eisenanteils in der Syntheselösung das abgeschiedene Nickel-zu-Eisen Verhältnis stark in Richtung des Eisens verschiebt. Bei einem Syntheseverhältnis von 95:5 (Ni:Fe) liegt das abgeschiedene Verhältnis bei ca. 5:3 (Ni:Fe). Wenn der Eisenanteil jedoch auf 10 mol% erhöht wird, liegen Nickel und Eisen bereits in ähnlicher Menge vor. Bei noch weiteren Erhöhungen des Eisenanteils nimmt der Nickelanteil deutlich ab, bis schließlich nur noch Spuren von Nickel nachgewiesen werden können. Dies ist auf den edleren Charakter von Eisen(III) ($E^0 = -0,037 \text{ V}$) im Gegensatz zu Nickel(II) ($E^0 = -0,236 \text{ V}$) zurückzuführen, wodurch Eisen(III) leichter kathodisch abgeschieden werden kann.^[70]

Die maximale Gesamtbeladung wird erzielt, wenn eine reine Nickellösung verwendet wird. Die Beladung reduziert sich aber um etwa 75 %, wenn die Syntheselösung 5 mol% Eisen enthält. Bei weiterer Erhöhung des Eisenanteils nimmt die Gesamtbeladung bis zu einem Verhältnis von 80:20 (Ni:Fe) ab. Allerdings nimmt die Gesamtbeladung ab der Verbindung Ni₈₀Fe₂₀OOH wieder mit steigendem Eisenanteil zu, bis sie ein Maximum bei einer eingesetzten Zusammensetzung von 20:80

(Ni:Fe) erreicht, bei der praktisch ausschließlich Eisen abgeschieden wird. Dies ist wahrscheinlich auf die bevorzugte Eisenabscheidung zurückzuführen. Die geringen Mengen von Nickel und Eisen in den jeweils reinen Oxyhydroxiden sind vermutlich auf die Ungenauigkeiten der ICP-OES Messungen zurückzuführen, da diese eine Abweichung von ca. 5 % aufweisen und die Werte teilweise knapp über der Nachweisgrenze liegen.

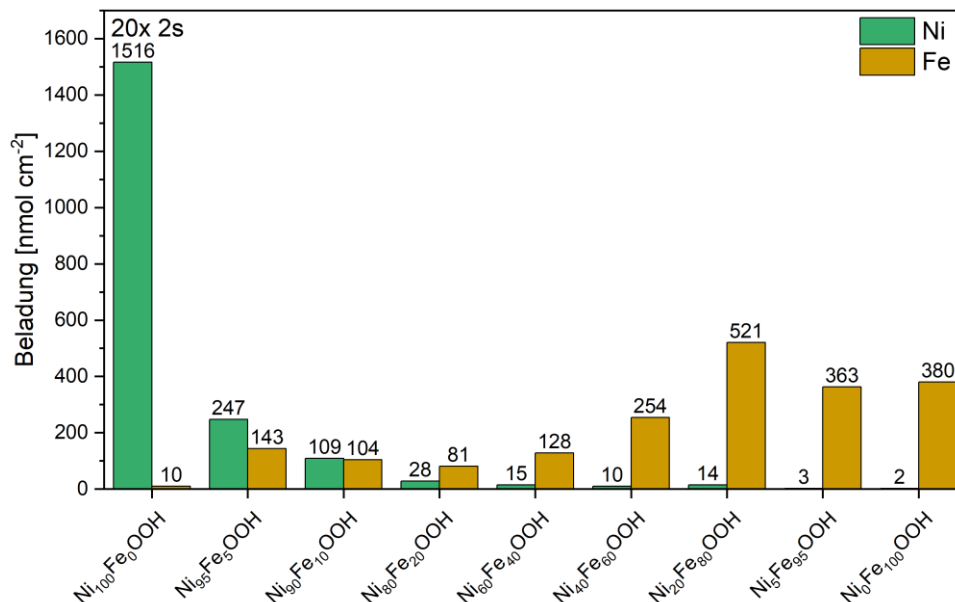


Abbildung 21: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der NiFeOOH für die verschiedenen Zusammensetzungen bei einer Pulsdauer von 2 s mit 20 Zyklen.

6.1.1.2. Elektrokatalytische Aktivität unter Variation der Zusammensetzung

Zur Bestimmung der Aktivität werden die ermittelten Überspannungen bei 10 und 100 mA cm⁻² und die Tafelsteigungen jeweils für die OER und HER angegeben. Die Überspannungen wurden aus den jeweiligen CPs (Abbildung 6) bestimmt. Die Tafelsteigungen wurden aus den LSVs bestimmt.

Die Überspannungen und Tafelsteigungen der OER sind in Abbildung 22 dargestellt. Das NiFeOOH mit der Zusammensetzung Ni₉₅Fe₅OOH weist eine geringe Überspannung in der OER (299 mV (10 mA cm⁻²); 388 mV (100 mA cm⁻²)), sowohl bei geringen als auch bei hohen Stromdichten, im Vergleich zum Ni₁₀₀Fe₀OOH auf. Ausgehend vom Ni₉₅Fe₅OOH nehmen die Überspannungen mit steigendem Eisenanteil zu, sodass Ni₀Fe₁₀₀OOH jeweils die höchsten Überspannungen zeigt (410 mV; 478 mV). Die Tafelsteigung folgt einer ähnlichen Tendenz, von dem aber die Oxyhydroxide mit 95 und 100 mol% Eisen abweichen. Diese weisen eine geringere Tafelsteigung als die vorherigen Oxyhydroxide auf. Das Oxyhydroxid mit 100 mol% Eisen weist sogar eine geringe Tafelsteigung als das aktivste (gemessen an den Überpotentialen) Oxyhydroxid Ni₉₅Fe₅OOH.

Basierend auf diesen Daten kann festgestellt werden, dass das $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ die aktivste Zusammensetzung in der OER aufweist, da die gemessenen Überspannungen am geringsten sind und die Tafelsteigung einen niedrigen Wert annimmt.

In der HER (Abbildung 23) sind keine eindeutigen Trends bei Betrachtung der Überspannungen bei geringen Stromdichten zu erkennen. Jedoch ist bei hohen Stromdichten eine Absenkung der Überspannung festzustellen, wenn ein Nickelgehalt von 80 mol% verwendet wird (458 mV; 504 mV). Allerdings steigen die Überspannungen sowohl bei Erhöhung als auch bei Verringerung des Eisengehalts an. Die Tafelsteigung zeigt ebenfalls keine eindeutige Tendenz, da diese zunächst mit steigendem Eisenanteil ansteigt, allerdings ab einem eingesetzten Eisengehalt von 80 mol% stark abfällt. Bei noch höheren Eisengehalten steigt die Tafelsteigung jedoch wieder an. Somit lässt sich für die HER keine eindeutige aktive Zusammensetzung feststellen.

Diese Beobachtungen können vermutlich auf zwei gegenläufige Effekte zurückgeführt werden. Zum einen wird die beschleunigte Wasserdissoziation durch die Adsorption von Wasserstoff, die während des HER-Mechanismus auftritt, an den Nickelzentren und die Adsorption von den Hydroxidionen an den Eisenzentren beschleunigt.^[30] Zum anderen tritt der elektronenziehende Effekt des Eisens ein, wodurch die NiOH_{ad} -Bindung so verstärkt werden kann, dass die Hydroxidionen die Nickelzentren dauerhaft besetzen und eine Inhibierung der Reaktion stattfindet. Dieser elektronenziehende Effekt ist jedoch nicht auf die Elektronegativitäten zurückzuführen, da die Elektronegativität von Nickel höher ist als die von Eisen (Ni: 1,91; Fe: 1,83).^[71] Allerdings konnte in der Literatur dieser Effekt unter anderem durch die Verschiebung der Verhältnisse von $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ in XPS-Untersuchungen beobachtet werden, da durch die Zugabe von Cobalt das $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ Verhältnis erhöht wurde und durch die Zugabe von Eisen reduziert wurde. Allerdings wurde kein Grund für dieses Phänomen in der Literatur genannt.^[29] Zudem kann dieser Effekt auch nicht auf die Elektrochemische Spannungsreihe zurückgeführt werden, da der Übergang von Ni^{2+} zu Ni^{3+} bei einem höheren Potential (1,756 V) als die Übergänge von Eisen liegen, wodurch das Nickel eher ein Oxidationsmittel wäre, wodurch es selbst reduziert werden würde.^[70]

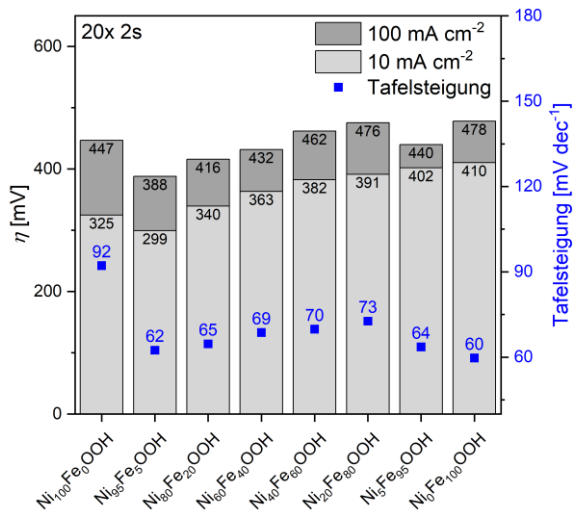


Abbildung 22: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für die NiFeOOH mit unterschiedlicher Zusammensetzung für eine Pulsdauer von 2 s mit 20 Zyklen.

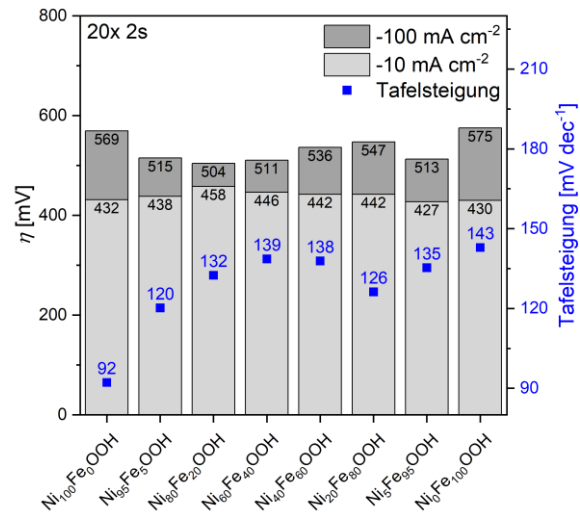


Abbildung 23: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für die NiFeOOH mit unterschiedlicher Zusammensetzung für eine Pulsdauer von 2 s mit 20 Zyklen.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Zusammensetzung von 95:5 (Ni:Fe) als aktivste Zusammensetzung gewählt, da diese eindeutig die besten Ergebnisse in der OER gezeigt hat. Dies zeigte ebenfalls die Literatur, welche die Zusammensetzung 90:10 (Ni:Fe) als aktivstes Material festgestellt haben.^{[13] [72]} Dies liegt im Rahmen dieser Arbeit in einem vergleichbaren Bereich, da die untersuchten Abstände der Stöchiometrie in der Literatur nicht so klein gewählt wurden. Zudem wurden in dem einem Ansatz ein Bulkmaterial hergestellt, welches durch Spin-Coating auf ein Substrat aufgebracht wurde.^[72] Der Grund für diese Aktivitäten in der OER ist die im Nickel-Oxyhydroxid entstehende γ -NiOOH-Phase, die aktive Ni^{4+} -Ionen enthält. Dieser positive Effekt wird durch die Einlagerung von Eisenionen, vor allem in der Oxidationsstufe +IV, verstärkt. Dies geschieht, da die $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaeder die Reaktivität weiter fördern,^[19, 21, 22, 73] da diese von sechs $\text{Ni}^{\text{IV}}\text{O}_6$ -Oktaedern oktaedrisch umgeben werden, welche die höchste Aktivität an den Ecken und Kanten aufweisen.^[23] Mit steigendem Eisenanteil nimmt die Aktivität aber durch die zunehmende Trennung der Misch-Phase zu einzelnen NiOOH- und FeOOH-Phasen weiter ab.^[17, 18] Jedoch wurde in diesem Zusammenhang festgestellt, dass die Überspannung ein bedeutenderes Kriterium zur Ermittlung der Aktivität darstellt als die Tafelsteigung. Diese Erkenntnis kann damit begründet werden, dass eine hypothetische Verschiebung der LSV zu höheren Potentials und infolgedessen zu einem höheren On-Set-Potential führen würde, während die Tafelsteigung unverändert bliebe. Dies ist auf die Bestimmungsweise der Tafelsteigung zurückzuführen, da diese aus der Steigung der logarithmischen Auftragung der Stromdichte in Abhängigkeit des linearen Potentials bestimmt wird, wodurch eine Verschiebung entlang des Potentials keine Änderung der Steigung verursacht. Infolgedessen wird in sämtlichen weiteren Aktivitätsuntersuchungen ein größerer Schwerpunkt auf

die gemessenen Überspannungen gelegt anstatt auf die Tafelsteigung. Die Tafelsteigungen werden zwar nach wie vor dargestellt, jedoch findet keine Diskussion dieser Werte mehr statt.

Für jede der untersuchten Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung wurden REM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 24). Anhand dieser Aufnahmen lässt sich feststellen, dass bei dem reinen NiOOH dichte Bereiche auftreten, auf denen poröses Material abgelagert ist, die durch Kanäle getrennt sind. Mit der Zugabe von Eisen verschwinden diese Kanäle und es ist ausschließlich poröses Material sichtbar. Diese Porosität entsteht vermutlich durch die Bildung von Wasserstoff während des Abscheidungsprozesses. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass ab einem Eisengehalt von 10 mol% würfelförmige Kristalle auftreten. Die Anzahl dieser Partikel nimmt deutlich zu, wenn der Eisenanteil ansteigt. Diese Würfel sind auf die Bildung von FeOOH zurückzuführen.^[74] Dies bestätigt auch die Aussage, dass es bei einem höheren Eisenanteil zu einer verstärkten Trennung der Phasen kommt. Die auftretenden Nadeln in e) könnten demnach eine andere Phase des FeOOH sein. Diese Trennung der Nickel- und Eisenphase kann jedoch nicht im REM-EDX nachgewiesen werden (Abbildung S 1), da sowohl Nickel als auch Eisen homogen über die Oberfläche verteilt sind. Allerdings lässt sich durch die XRD-Diffraktogramme (Abbildung 25) die Bildung des FeOOH bei höheren Eisenanteilen zeigen. Da bei hohen Nickelanteilen jedoch keine Reflexe außer des Substrats bei 44° erkennbar sind, können sich weder Ni (39, 42, 45°)^[75], NiO (37, 43°)^[76] noch Ni(OH)₂ (19, 33, 38°)^[77] gebildet haben. Dies lässt vermuten, dass eine amorphe Phase gebildet wurde, die wahrscheinlich bei dem Ni₁₀₀Fe₀OOH eine reine NiOOH Phase ist und bei Synthesen mit wenig eingesetztem Eisen eine Mischphase aus NiOOH und FeOOH.

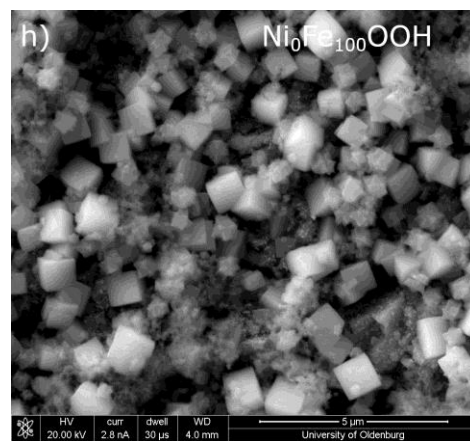
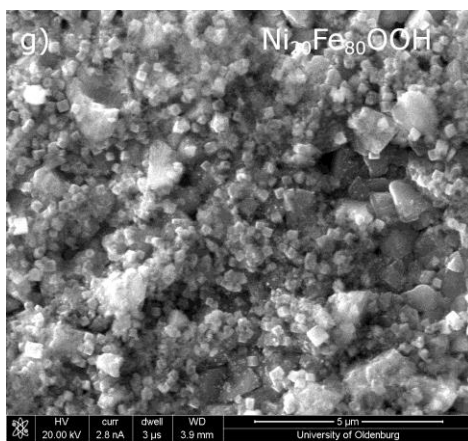
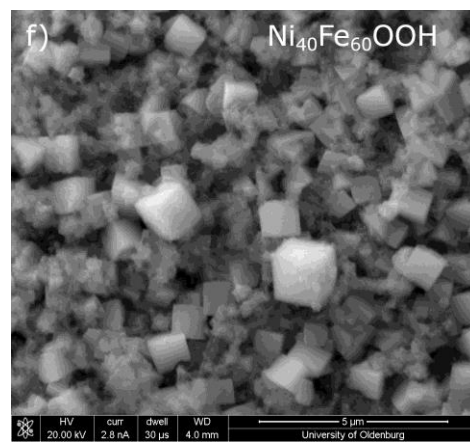
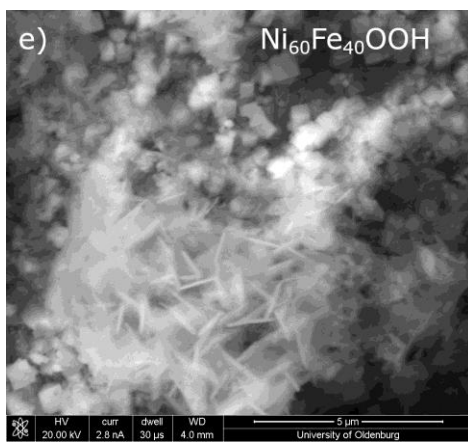
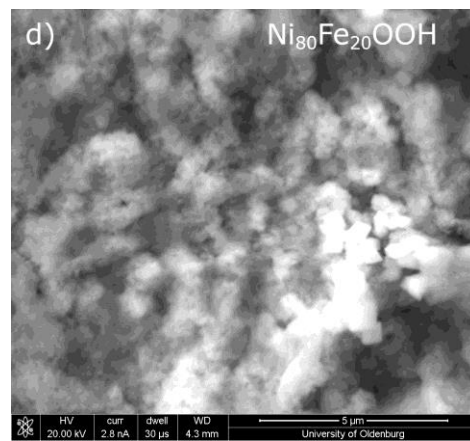
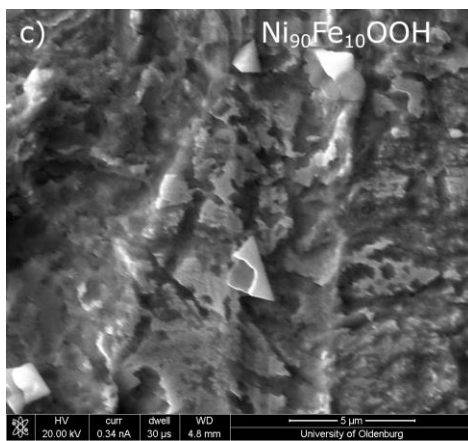
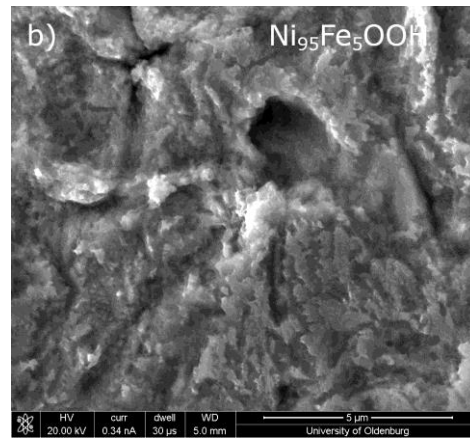
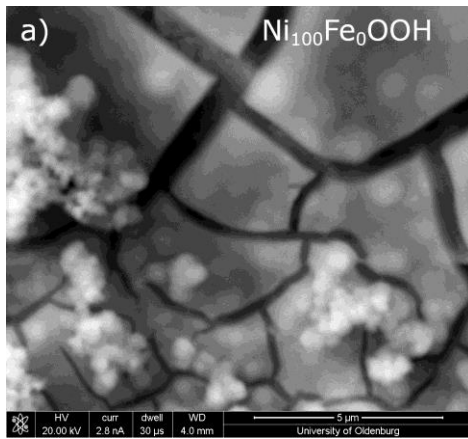


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von a) $\text{Ni}_{100}\text{Fe}_0\text{OOH}$, b) $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$, c) $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}\text{OOH}$, d) $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}\text{OOH}$, e) $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}\text{OOH}$, f) $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}\text{OOH}$, g) $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}\text{OOH}$ und h) $\text{Ni}_0\text{Fe}_{100}\text{OOH}$. Skalierungsmaßstab jeweils 5 µm.

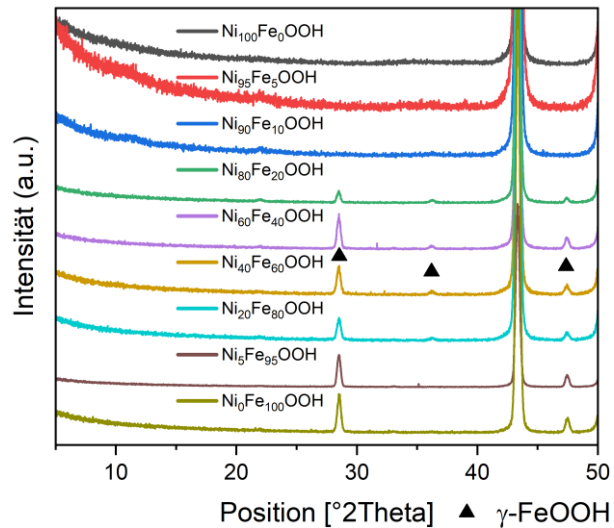


Abbildung 25: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme der verschiedenen NiFeOOH mit γ -FeOOH Referenz^[78].

In Abbildung 26 sind die REM-Aufnahmen von $\text{Ni}_{100}\text{Fe}_0\text{OOH}$, $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ und $\text{Ni}_0\text{Fe}_{100}\text{OOH}$ nach der HER und OER darstellt. Bei der Probe $\text{Ni}_{100}\text{Fe}_0\text{OOH}$ sind die vorher gezeigten Kanäle nach den Charakterisierungen weiterhin vorhanden. Allerdings ist das vorher sichtbare poröse Material nur noch nach der HER auf der Elektrode zu erkennen. Nach der OER sind nur noch die dichten Bereiche zu sehen. Das vorher poröse Material könnte $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gewesen sein, welches durch die OER zu β -NiOOH oxidiert wurde. Bei der HER könnte der umgekehrte Mechanismus dazu geführt haben, dass das NiOOH teilweise zu $\text{Ni}(\text{OH})_2$ reduziert wurde, wodurch das poröse Material homogen über die ganze Oberfläche verteilt ist. $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ zeigt sowohl nach der OER als auch nach der HER eine ähnliche Struktur wie vor der Charakterisierung. Die zuvor aufgetretenen Würfel in $\text{Ni}_0\text{Fe}_{100}\text{OOH}$ sind sowohl nach der HER als auch der OER nicht erkennbar und es zeigt sich jeweils eine homogene poröse Oberfläche. Dies könnte auf einen Phasenübergang des FeOOH zurückzuführen sein, wodurch die vorher gebildeten Würfel zu einer porösen Schicht umgewandelt wurden.

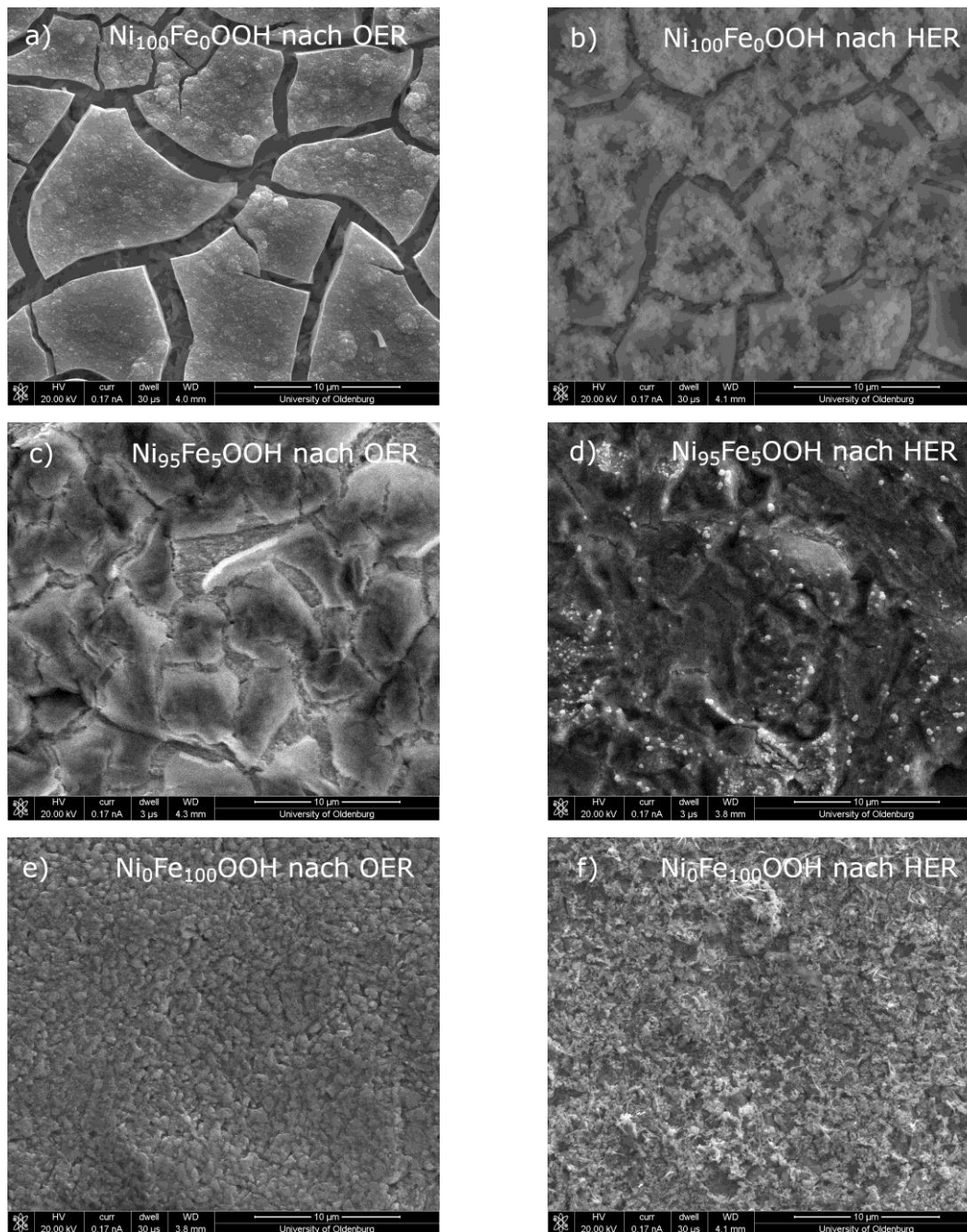


Abbildung 26: REM-Aufnahmen von NiFeOOH mit einer Pulsdauer von 2s und 20 Zyklen; $\text{Ni}_{100}\text{Fe}_0\text{OOH}$ a) nach der OER und b) nach der HER; $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ c) nach der OER und d) nach der HER; $\text{Ni}_0\text{Fe}_{100}\text{OOH}$ e) nach der OER und f) nach der HER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

6.1.2. Variation der Pulslänge und der Anzahl der Abscheidezyklen

Im Anschluss an die Bestimmung der besten Zusammensetzung des NiFeOOH wurde die optimale Pulsdauer und die optimale Anzahl der Abscheidezyklen untersucht. Dafür wurde jeweils die aktivste Zusammensetzung $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ gewählt. Die Pulslängen wurden zwischen 2 und 20 s variiert und eine unterschiedliche Anzahl an Zyklen untersucht. Zusätzlich wurde kontinuierlich für 40 und 50 s abgeschieden. Die elektrochemischen Aktivitätsmessungen der verschiedenen Pulsdauern und Abscheidezyklen sind im Anhang in Abbildung S 2 - 5 dargestellt. In diesem Kapitel werden nur jeweils die Parameter, die zu den aktivsten Proben führen, dargestellt, welche in

Abbildung 27 dargestellt sind. Es ist deutlich ersichtlich, dass es keine signifikanten optischen Unterschiede hinsichtlich der Beladung und Farbe zwischen den Proben gibt.

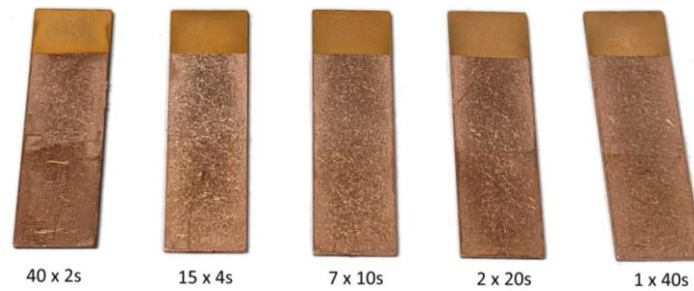


Abbildung 27: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ auf Kupfersubstraten. Kathodische Abscheidung mit einer Stromdichte von -10 mA cm^{-2} mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen und unterschiedlicher Pulsdauer.

6.1.2.1. Beladung der abgeschiedenen Nickel-Eisen-Oxyhydroxide unter Variation der Abscheideparameter

Beim Vergleich der Beladung der NiFeOOH unter Verwendung verschiedener Abscheideparameter (Abbildung 28) ist zu erkennen, dass die Beladung bei einer Pulsdauer von 4 s und 15 Zyklen im Vergleich zu allen anderen dargestellten Pulsdauern und Zyklen geringer ist. Mit zunehmender Pulsdauer von 10 bis 40 s nimmt die Nickelbeladung stark zu, obwohl die insgesamt abgeschiedene Zeit von 70 auf 40 s reduziert wurde. Die Eisenbeladung bleibt hingegen konstant bei einem Wert von ca. 300 nmol cm^{-2} . Dies legt die Vermutung nahe, dass bei längeren Pulsdauern Nickel bevorzugt abgeschieden wird. Die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(0) ($E^0 = -0,037 \text{ V}$) liegt bei einem positiveren Potential als die Reduktion von Nickel(II) zu Nickel(0) ($E^0 = -0,236 \text{ V}$), wodurch eigentlich Eisen eher abgeschieden wird. Allerdings könnte der Grund für den höheren Nickelanteil die Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) ($E^0 = 0,771 \text{ V}$) sein, die vermutlich erst bei längeren Abscheidedauern eine Rolle spielt. Da Eisen(II) ($E^0 = -0,41 \text{ V}$) unedler als Nickel(II) ($E^0 = -0,236 \text{ V}$) ist, wird in diesem Fall bevorzugt Nickel abgeschieden. Ein zusätzlicher Effekt könnte die Diffusion der Metallionen sein, da durch die längeren Abscheidedauern alle direkt verfügbaren Metallionen (sowohl Fe^{3+} als auch Ni^{2+}), die sich in der Nähe der Elektrode befinden, abgeschieden wurden und während der Diffusion der Metallionen die verbleibenden Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} -Ionen reduziert werden. Bei einer erneuten Durchmischung (zwischen den Abscheidezyklen) des Reaktionsgefäßes würde dieser Prozess von neuem beginnen, da die Oxidation von Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen thermodynamisch bevorzugt ist.

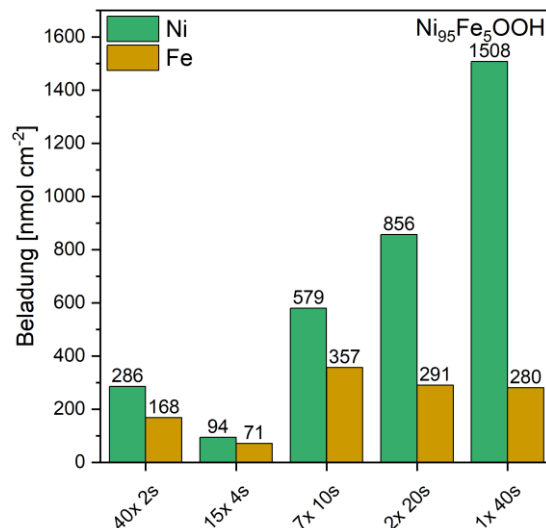


Abbildung 28: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ bei Variation der Pulsdauer und Zyklenzahl.

6.1.2.2. Elektrokatalytische Aktivität unter Variation der Abscheideparameter

In Abbildung 29 sind die Überspannungen für die zuvor gezeigten Elektroden in der OER dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die geringsten Überspannungen bei niedrigen Stromdichten bei einer Pulsdauer von 10 s mit 7 Zyklen gemessen wurden (255 mV; 332 mV). Bei hohen Stromdichten weist eine Pulsdauer von 4 s mit 15 Zyklen die geringste Überspannung auf (272 mV; 321 mV). Aus den zusätzlichen Variationen der Abscheidezeiten und Pulsdauern, welche im Anhang in Abbildung S 2-5 dargestellt sind, zeigt sich, dass sowohl durch die Erhöhung als auch durch die Verringerung der Pulsdauern die Überspannungen ansteigen.

Im Gegensatz dazu zeigt die Abbildung 30 für die HER keinen eindeutigen Trend. Die Überspannungen bleiben bei geringen Stromdichten nahezu konstant. Hingegen steigen die Überspannungen bei hohen Stromdichten für lange Pulsdauern (>20 s) deutlich an. Dies zeigt ebenfalls, wie schon bei den verschiedenen Zusammensetzungen gezeigt und beschrieben, dass die NiFeOOH die HER weniger stark beeinflussen als die OER.

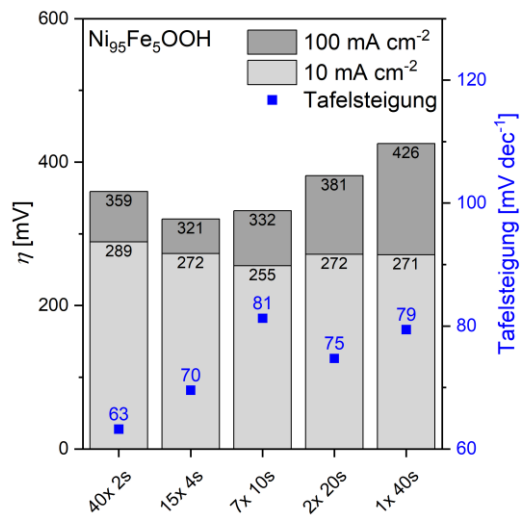


Abbildung 29: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ mit Variation der Pulsdauer und Zyklenzahl.

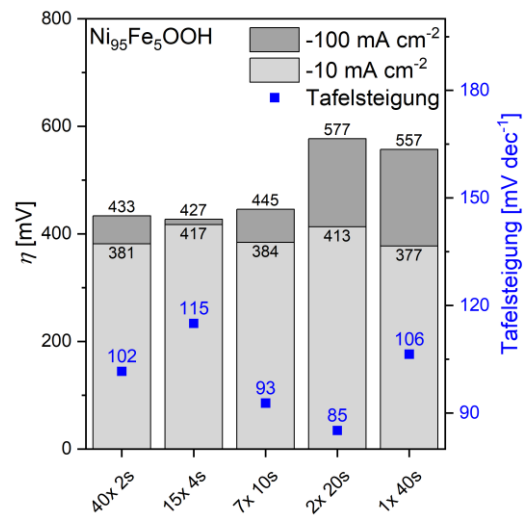


Abbildung 30: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ mit Variation der Pulsdauer und Zyklenzahl.

Die Kombination der Beladung (Abbildung 28) und den gemessenen Überspannungen (Abbildung 29 und 30) ergibt ein optimales reales Verhältnis von Nickel zu Eisen von etwa 5:3. Abweichungen von diesem Verhältnis führen zu einem Anstieg der Überspannungen. Dieser Trend wurde bereits in Abschnitt 6.1.1 (Variation der Zusammensetzung) deutlich, in welchem das eingesetzte Nickel- zu Eisenverhältnis von 95:5 zu einem realen Verhältnis von ca. 5:3 geführt hat, das sich als aktivste Zusammensetzung herausgestellt hat. Ein möglicher Grund für diese Aktivität könnte die Ausbildung der Mischphase des NiFeOOH sein, da diese eine höhere Aktivität aufweist als die zwei einzelnen Phasen NiOOH und FeOOH . Bei einer möglichen Abweichung von diesem Verhältnisses könnte die Bildung der einzelnen Phasen bevorzugt werden.

Es wird jedoch deutlich, dass die Überspannungen nicht zwangsläufig von der Gesamtbeladung abhängen, da eine höhere Beladung nicht zu verbesserten Überspannungen geführt hat, wenn nicht die optimale Zusammensetzung vorhanden ist.

Die REM-Aufnahmen der beschichteten Elektroden sind in Abbildung 31 dargestellt. Aus den Aufnahmen wird ersichtlich, dass bei einer Pulslänge von 2 und 4 s eine inhomogene und unstrukturierte Oberfläche vorliegt. Bei höheren Pulsdauern von 10, 20 und 40 s ändert sich dieses und es bilden sich dichtere Bereiche, die von Kanälen getrennt werden. Die Breite dieser Kanäle scheint mit der Länge der Pulsdauer abzunehmen. Diese Kanäle konnten bereits bei der Probe $\text{Ni}_{100}\text{Fe}_0\text{OOH}$ in Abbildung 24 beobachtet werden. Allerdings scheint sich im Gegensatz zu der Probe $\text{Ni}_{100}\text{Fe}_0\text{OOH}$ poröses Material auf den dichteren Bereichen gebildet zu haben. Es zeigt sich in den Aktivitätsmessungen, dass eine möglichst poröse Oberfläche als ideal angesehen werden kann. So sind die 7x 10s, 2x 20s und 1x 40s aktiver als das 40x 2s und 15x 4s Proben. Allerdings nahm die Aktivität ebenfalls mit Verkleinerung der porösen Bereiche und der damit einhergehenden Verkleinerung der Kanäle zwischen den porösen Bereichen ab.

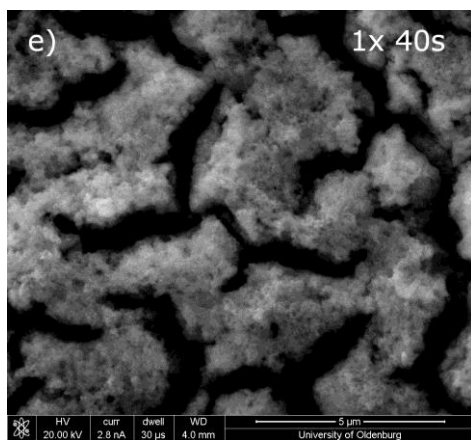
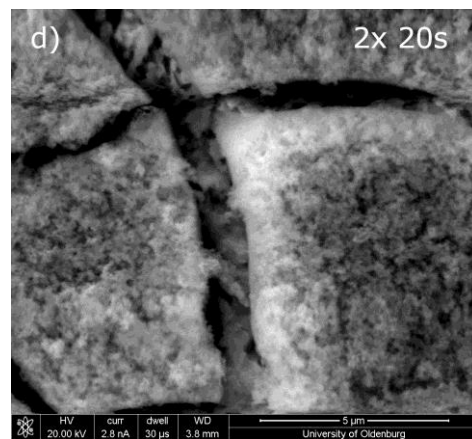
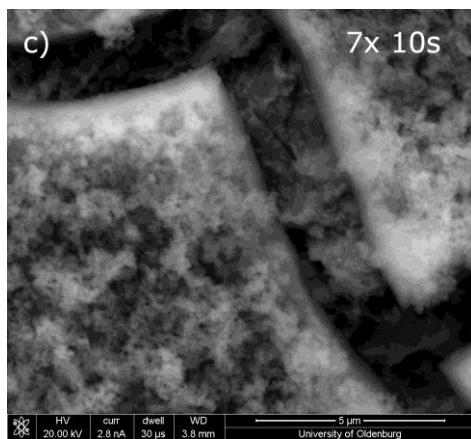
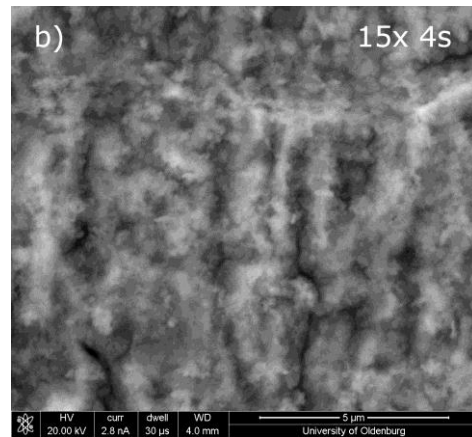
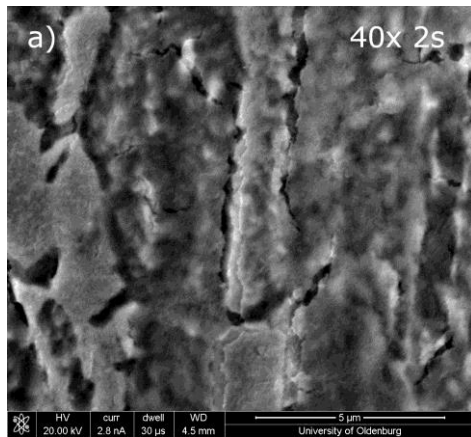


Abbildung 31: REM-Aufnahmen von $Ni_{95}Fe_5OOH$ mit unterschiedlicher Pulsdauer und Zyklenzahl: a) 40x 2s, b) 15x 4s, c) 7x 10s, d) 2x 20s und e) 1x 40s. Skalierungsmaßstab jeweils 5 μm .

6.1.3. Fazit Nickel-Eisen-Oxyhydroxide

Im Rahmen der Untersuchung verschiedener Zusammensetzungen von gepulst abgeschiedenen NiFeOOH wurde die Zusammensetzung Ni₉₅Fe₅OOH (real: Ni₉₅Fe₅₅OOH) als Aktivste für die OER identifiziert. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Literatur.^[72] Zudem zeigte sich, dass die hergestellten Elektroden während der Charakterisierung stabil sind und keine großartigen Abnutzungen beobachtet werden konnten.

Ausgehend von der aktivsten Zusammensetzung wurde der Einfluss der Pulsdauer und der Abscheidezyklen untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass zwischen kurzen Pulsdauern von 2 und 4 s und langen Pulsdauern von 10, 20 und 40 s erhebliche Unterschiede bezüglich der Aktivität in der OER und der HER auftreten. Dabei führten kurze Pulsdauern zu einer geringen Beladung, wohingegen lange Pulsdauern zu einer hohen Beladung führten, die aber hauptsächlich aus Nickel zusammengesetzt war. Es wurde gezeigt, dass ein reales Nickel- zu Eisenverhältnis von 5:3 zu einer hohen Aktivität führt, wobei eine Pulsdauer von 10 s und 7 Zyklen zu einer insgesamt hohen Beladung mit genau diesem Verhältnis geführt hat. Die Überspannungen und damit die Aktivitäten hängen ausgehend von diesen Ergebnissen hauptsächlich von der realen Zusammensetzung ab und zusätzliche hohe Beladungen können einen positiven Effekt zeigen.

6.2. Bildung von metallorganischen Gerüstverbindungen mittels Autoklavensynthese

In Kapitel 6.1 wurde gezeigt, dass die Aktivität in der alkalischen Wasserspaltung durch die Verwendung von NiFeOOH gesteigert werden konnte und diese Aktivität auf der Zugänglichkeit der Metallzentren und auf der Bildung einer gemeinsamen Phase von NiOOH und FeOOH beruht. Allerdings kommt es bei Abweichung von der optimalen Zusammensetzung zu einer Phasentrennung, bei der die jeweiligen Phasen nur einzeln vorliegen und die Aktivität verringert wird. Eine Möglichkeit diese Vorteile der guten Zugänglichkeit der Metallzentren weiter zu erhöhen, ist die Verwendung von metallorganischen Gerüstverbindungen, die sich durch ihre poröse Kristallstruktur auszeichnen. Dadurch kann eine erhöhte Zugänglichkeit der aktiven Zentren erwartet werden, aus der eine erhöhte Aktivität folgen kann. Zudem tritt bei MOFs keine Trennung der verschiedenen Phasen der Metalloxyhydroxide auf, da die Metallzentren durch die koordinativen Bindungen mit den Linkern stabilisiert werden und dennoch katalytisch aktiv bleiben.

Basierend auf dem Stand der Wissenschaft für metallorganische Gerüstverbindungen (Kapitel 2.3) werden in diesem Kapitel die Ergebnisse von MOFs mit Nickel, Cobalt, Eisen und Mischungen aus diesen Elementen beschrieben und diskutiert. Für alle diese MOFs wurde Trimesinsäure als Linker verwendet, da diese eine gute Löslichkeit sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln aufweist und häufig in der Literatur für elektrochemisch aktive MOFs verwendet wird.^[35] Für die Synthesen wurden, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Edukte verwendet und dabei die Mengen so gewählt, dass die Gesamtmetallionenkonzentration in der Lösung immer gleich gewesen ist. Die zu funktionalisierenden Elektroden wurden dabei direkt in die Syntheselösung gegeben, damit eine Beschichtung mit Hilfe von Nafion® nicht notwendig war. Als Lösungsmittel wurde DMF verwendet.

Die hergestellten Elektroden wurden daraufhin mittels XRD, REM und XPS charakterisiert und die Aktivitäten in der OER und HER bestimmt. Anschließend wurden die Elektroden wieder mittels XRD und REM charakterisiert. Zudem wurde die Beladung der Elektroden mittels ICP-OES bestimmt.

Die gleichen Synthesen und Charakterisierungen wurden noch einmal durchgeführt. Allerdings wurde bei diesen Synthesen 1,5 mL konz. Essigsäure hinzugegeben, wodurch sich die Partikelgröße verringern und dadurch die Aktivität gesteigert werden sollte.^[79]

6.2.1. Variation der Zusammensetzung in der Autoklavensynthese

In Abbildung 32 sind exemplarisch einige hergestellte Elektroden dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass keine homogene Bedeckung auf der Elektrode vorliegt, da teilweise ein Farbverlauf von unten nach oben zu erkennen ist und einige Bereiche dichtere Beladungen aufweisen als

andere. Dieses Phänomen ist vermutlich auf die Synthesemethode zurückzuführen, da die Elektroden, wie in Abbildung 8 gezeigt, in der Lösung standen und während der Synthese möglicherweise Konzentrationsgradienten entstanden sind. Um einen möglichen Einfluss der unterschiedlichen Beladungen zu minimieren, wurden für alle Charakterisierungen (außer der ICP-OES) der Bereich verwendet, der während der Synthese nach unten gezeigt hatte.

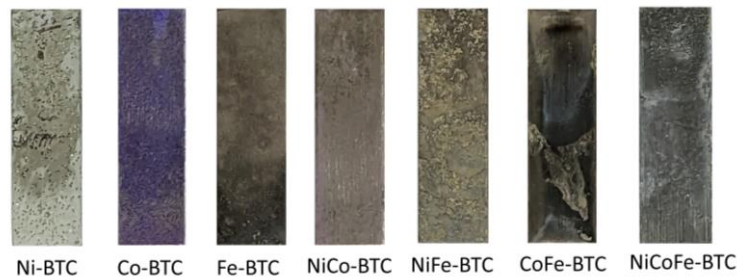


Abbildung 32: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt und Eisen.

In Abbildung 33 sind die Röntgen-Filmdiffraktogramme der zuvor gezeigten Elektroden mit simulierten XRDs dargestellt. Beim Vergleich der XRDs zeigen sich deutliche Unterschiede bei den Monometall-MOFs. Der Grund dafür liegt in der entstehenden Kristallstruktur. Sowohl Nickel als auch Cobalt bilden die gleiche Kristallstruktur aus,^[80, 81] die in Abbildung 34 veranschaulicht ist. Bei dieser Struktur bilden die Trimesinsäure-Linker planare Schichten aus. Dabei wird jedes Metallzentrum von zwei Sauerstoffatomen der Carboxyl-Gruppen der Trimesinsäure und vier Kristallwassermolekülen oktaedrisch umgeben. Allerdings treten zwei unterschiedliche Umgebungen für die Metallzentren auf. In der einen Umgebung sind zwei Sauerstoffatome von zwei unterschiedlichen Carboxyl-Gruppen von zwei unterschiedlichen Trimesinsäure-Linkern an dem Oktaeder beteiligt, die auf gegenüberliegenden Positionen im Oktaeder liegen. Die vier Kristallwassermoleküle liegen auf den restlichen Positionen und bilden eine Ebene aus. Zusätzlich bilden diese Kristallwassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit den nahegelegenen Sauerstoffatomen der Carboxyl-Gruppen der Linker aus. In der anderen Umgebung besetzen zwei Sauerstoffatome einer Carboxyl-Gruppe zwei nebeneinander liegende Positionen des Oktaeders. Die übrigen Positionen werden ebenfalls von Kristallwassermolekülen besetzt. In jeder Einheitszelle sind vier Metallzentren der ersten Umgebung und drei der zweiten Umgebung vertreten.^[80]

In den XRDs zeigt sich ein Unterschied zwischen den gemessenen und simulierten Strukturen. Die breiten Reflexe sind vermutlich auf Fehlern in den Strukturen zurückzuführen, wodurch die gemessenen Reflexe minimal von den simulierten abweichen und sich dadurch breitere Reflexe ergeben. Bei dem Co-BTC MOF ist die Abweichung zur simulierten Struktur auf das Fehlen von Kristallwasser in der Struktur zurückzuführen, dieses würde entweder während der Synthese durch

hinzugegebenes Wasser eingebaut werden oder über einen längeren Zeitraum durch Luftfeuchtigkeit.^[82] Dies könnte auch die Abweichung des Ni-BTC MOF von der simulierten Struktur erklären, allerdings gibt es zu diesem MOF keine Daten ohne Kristallwasser. Mischungen von Nickel und Cobalt zeigen hingegen wieder die erwartete Struktur.

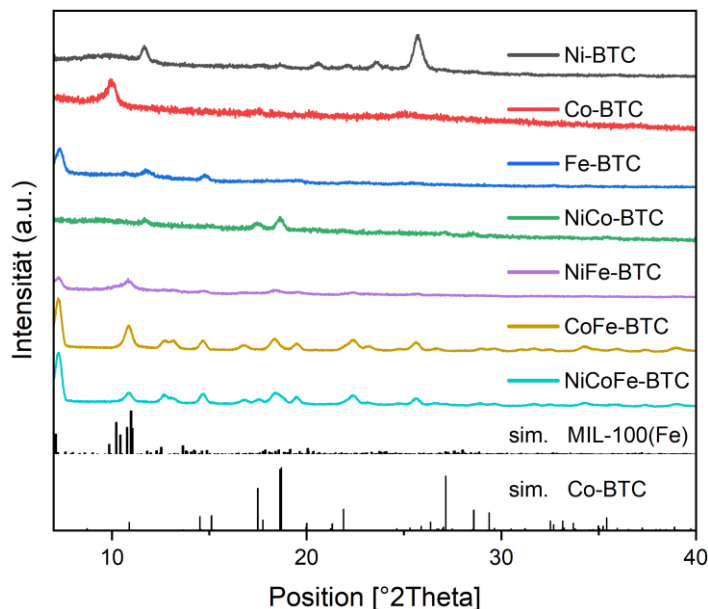


Abbildung 33: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt und Eisen und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. MIL-100(Fe) COD ID: 7102029^[83]; Co-BTC CCDC ID: 2128895^[80].

Im Fall des Fe-BTCs bildet sich die MIL-100(Fe) Struktur aus, welche in Abbildung 35 dargestellt ist. Bei dieser Struktur bilden sich Trimere der Metallzentren bei denen jedes Metallzentrum oktaedrisch umgeben ist. Die Metallzentren der Trimere sind über ein zentrales Sauerstoffatom verbunden und jedes Metallzentrum ist von vier weiteren Sauerstoffatomen von vier unterschiedlichen Carboxyl-Gruppe umgeben. Zudem bindet das zweite Sauerstoffatom jeder Carboxyl-Gruppe an ein anderes Metallzentrum in dem Trimer. Dadurch binden insgesamt sechs Trimesinsäuremoleküle an jedes Trimer. Die übrige Position im Oktaeder ist von einem Kristallwassermolekül besetzt, welches auf der gegenüberliegenden Position des zentralen Sauerstoffatoms liegt. Dies führt zu einer sehr großen Einheitszelle, welche unterschiedliche große Hohlräume mit einem Durchmesser von ca. 20 - 30 Å aufweist.^[83] Bei der Mischung von Eisen mit anderen Metallionen, wie z.B. Nickel oder Cobalt, bildet sich hauptsächlich die Fe-BTC Struktur aus. Dies lässt darauf schließen, dass die MIL-100(Fe) Struktur deutlich bevorzugt ausgebildet wird und die anderen Ionen sich wahrscheinlich in diese Struktur einlagern.

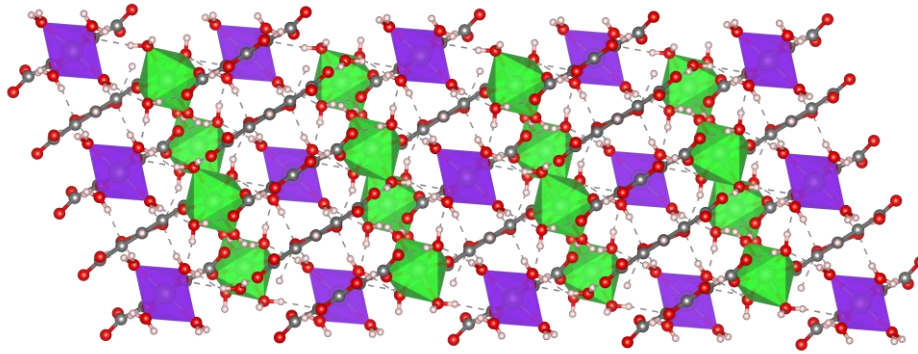


Abbildung 34: Einheitszelle von Ni/Co-BTC. Simuliert aus CCDC ID: 1945056 [81].

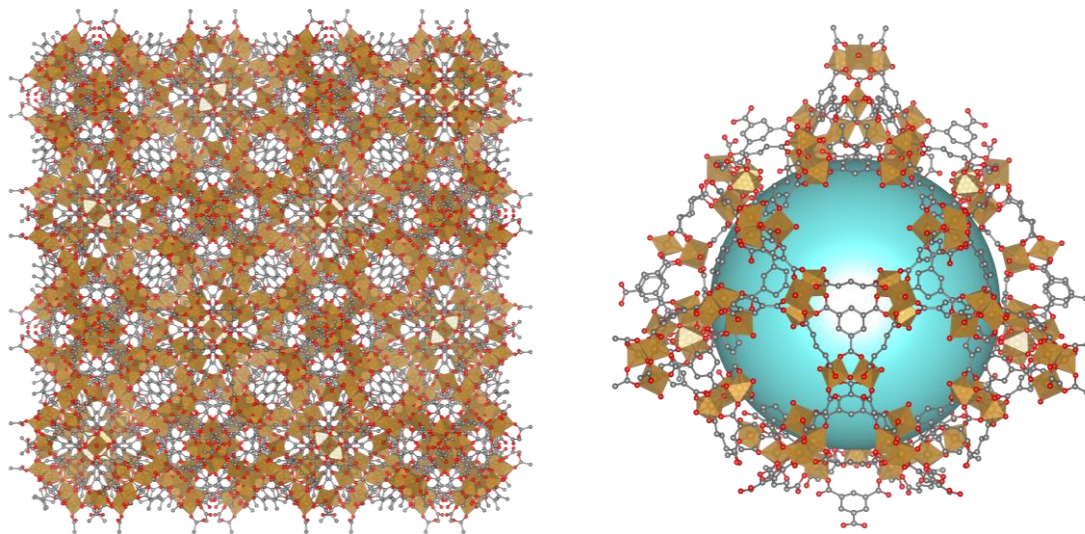


Abbildung 35: Links: Einheitszelle von MIL-100(Fe). Simuliert aus COD ID: 7102029 [83]. Rechts: Ausschnitt aus der Einheitszelle von MIL-100(Fe). Blaue Kugel zur Verdeutlichung des Hohlraumes in der Struktur: Radius 20 Å.

Die Untersuchung der Zusammensetzungen (Abbildung 36) zeigt, dass die eingesetzten Verhältnisse, außer bei NiCo₂-BTC, in etwa mit den wiedergefunden Verhältnissen übereinstimmen. Allerdings weist diese Probe eine starke Abweichung der Gesamtbeladungen zu den restlichen untersuchten Proben auf, da eine Beladung von etwa 5000 nmol cm⁻² Co erwartet wird, um in den Trend zu passen. Zudem zeigt sich an der Co-BTC Probe, dass Nickelionen aus dem verwendeten Nickelsubstrat herausgelöst werden und eine Verbindung mit dem MOF eingehen, da diese auch ohne eine zusätzliche Nickelquelle nachgewiesen werden konnten. Möglichweise wurden diese Ionen durch die hohe Temperatur und die Absenkung des pH-Wertes durch die hinzugegebene Säure des Linkers aus dem Substrat gelöst und standen somit der Reaktion zur Verfügung. Bei einer vergleichweisen Blindmessung von nicht funktionalisieren Elektroden zeigte sich, dass sich keine Nickelionen durch die Vorbereitungen für die ICP-OES vom Substrat gelöst haben (Abbildung S 6). Es zeigte sich zudem, dass bei einer Verwendung eines Eisensubstrats dieses verstärkt einer

Korrosion unterlegen hat und sich nicht die gewünschten Strukturen auf der Oberfläche gebildet haben.

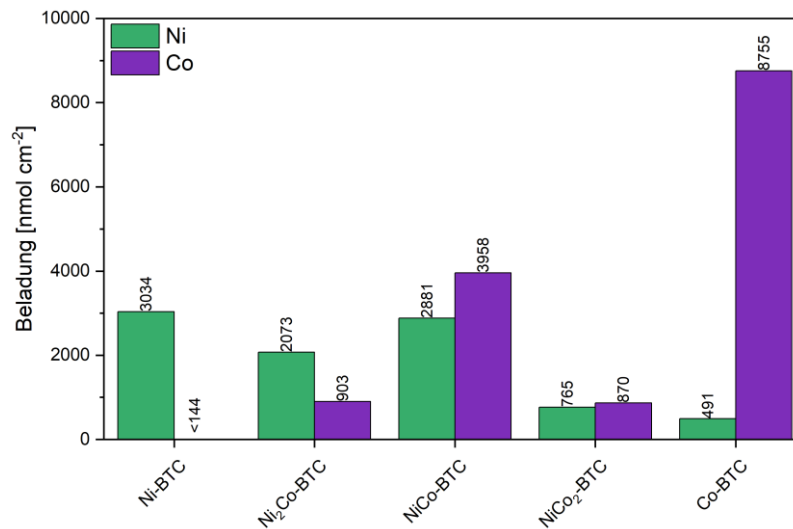


Abbildung 36: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

In Abbildung 37 sind die Überspannungen der Nickel- und Cobalt-MOFs für die OER und in Abbildung 38 für die HER dargestellt. In der OER ist der Trend zu erkennen, dass die Überspannungen mit einem höheren Nickelanteil geringer werden. Allerdings darf dieser Anteil nicht 100 % betragen, da die Überspannungen der Monometall-MOFs im Vergleich zu den Bimetall-MOFs erhöht sind. Aus diesem Grund zeigt Ni₂Co-BTC (328 mV; 407 mV) die geringsten Überspannungen, während Ni-BTC die höchste Überspannung bei einer niedrigen Stromdichte (363 mV; 470 mV) aufweist. Co-BTC hingegen zeigt die höchste Überspannung bei einer hohen Stromdichte (390 mV; 450 mV).

In der HER zeigt sich ebenfalls der Trend, dass die Monometall-MOFs höhere Überspannungen als die Bimetall-MOFs aufweisen. Jedoch haben die Veränderungen der eingesetzten Stöchiometrie bei geringen Stromdichten keinen so großen Einfluss wie in der OER. Ein eingesetztes Verhältnis von 2:1 (Ni:Co) zeigt die geringsten Überspannungen, die bei Abweichungen von diesem Verhältnis minimal ansteigen, wodurch Ni₂Co-BTC (308 mV; 385 mV) die geringsten Überspannungen aufweist.

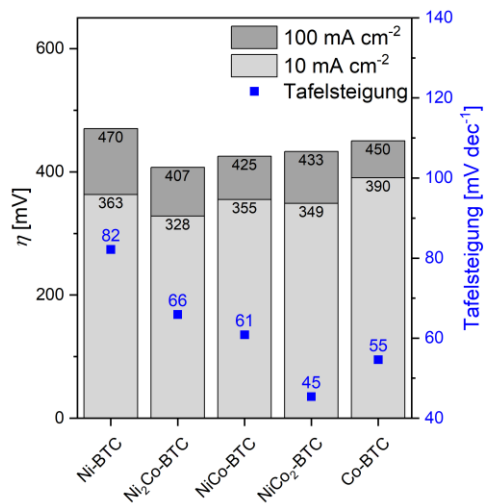


Abbildung 37: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

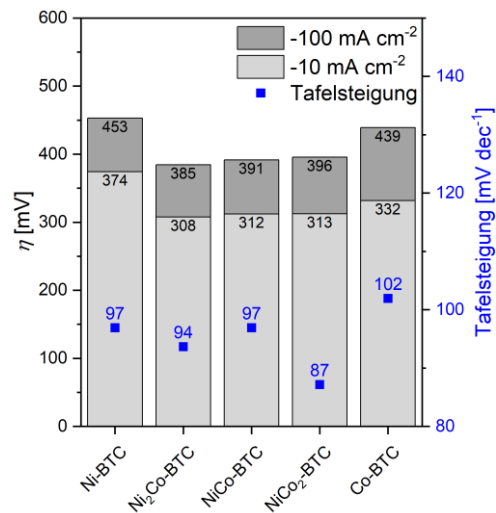


Abbildung 38: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

Bei der Untersuchung der Beladung der Nickel- und Eisen-BTC MOFs durch die ICP-OES fällt auf, dass in den MOFs, in denen Eisen eingesetzt wurde, kaum Eisen wiedergefunden werden kann. Da die MOFs dennoch die MIL-100(Fe) Struktur (Abbildung 33) ausgebildet haben, ist davon auszugehen, dass das Nickel das Eisen in der Struktur ersetzt hat. Ein teilweiser Austausch konnte auch schon in der Literatur beobachtet werden, allerdings wurde dabei jeweils nur ein dreiwertiges Metallzentrum in jedem Trimer durch ein zweiwertiges Metallzentrum ausgetauscht.^[84] Ein anderer Grund dafür könnte die Bildung des MIL-100(Fe) MOFs in der Syntheselösung gewesen sein, da sich während der Synthese ein bräunlicher Feststoff am Boden des Reaktors gebildet hat, welcher als eine Art Impfkristall auf der Oberfläche des Substrats gedient haben könnte. Dieses Feststoff hat in der Fe-BTC Synthese eine getrocknete Masse von 0,829 g aufgewiesen und entspricht somit einem Umsatz von 70 mol% in der Reaktionslösung und nicht auf dem Substrat. Ein XRD dieses Feststoffes ist im Anhang in Abbildung S 7 gezeigt und stimmt mit der simulierten MIL-100(Fe)-Struktur überein. Zudem zeigte der ausgefallene Feststoff zwei unterschiedliche Farben (Abbildung S 8), die auf die Bildung und Trennung von Ni-BTC und MIL-100(Fe) zurückzuführen sind. MIL-100(Fe) ist dafür bekannt, sehr stabil zu sein und sich bereits bei geringen Temperaturen, sogar bei Raumtemperatur, zu bilden. Dies ist allerdings von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig, da z.B. in DMF eine direkte Bildung des MIL-100(Fe) MOFs nicht stattfindet, in Ethanol hingegen schon.^[85]

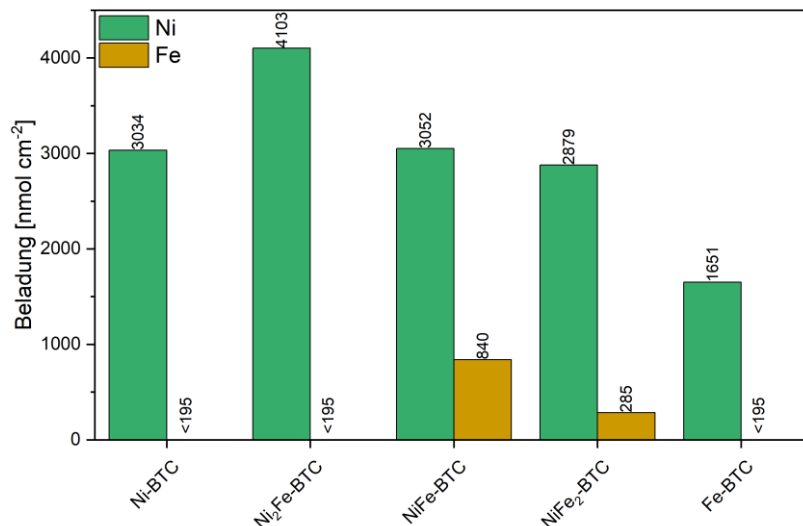


Abbildung 39: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen.

Die Überspannungen für die NiFe-BTC MOFs sind in Abbildung 40 und 41 dargestellt. Bei der Betrachtung der OER zeigt sich, dass durch den Einsatz von Eisen die Überspannungen bis zu einem gewissen Maße reduziert werden können, jedoch steigen diese bei höheren eingesetzten Mengen an Eisen wieder an. Aus diesem Grund weist NiFe-BTC die geringsten Überspannungen bei geringen Stromdichten (261 mV; 294 mV) auf, wohingegen bei hohen Stromdichten NiFe₂-BTC die geringste Überspannung aufweist (265 mV; 286 mV). Allerdings zeigte sich in den ICP-OES Untersuchungen, dass die eingesetzten Mengen von Eisen nicht in der MOF-Struktur wiedergefunden werden konnten, diese dennoch einen starken Einfluss auf die Aktivität zeigen. Ein möglicher Grund für diese Änderung der Aktivität könnte die Veränderung der Morphologie sein, die später in Abbildung 48 gezeigt wird. Durch die Variation der Anteile könnten sich ähnlich wie bei den NiFeOOH (Kapitel 6.1) unterschiedliche Morphologie ausbilden, die unterschiedlich stark katalytisch aktiv sind.

Im Gegensatz dazu zeigt die HER den gegenläufigen Trend, dass die Überspannungen mit eingesetzten Eisenanteilen ansteigen. Deshalb weist Ni-BTC die höchste Aktivität in der HER auf (374 mV; 453 mV). Ein möglicher Grund dafür könnte ebenfalls die Morphologie bzw. die Bedeckung des Substrates sein (Abbildung 48), da der gebildete Ni-BTC MOF nicht vollständig die Oberfläche bedeckt und somit die hohe katalytische Aktivität in der HER nicht auf den gebildeten MOF sondern auf das verwendete Substrat zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 1 und 2 in Kapitel 6.5).

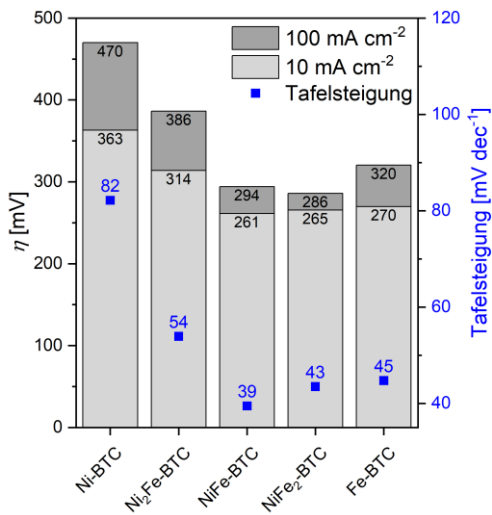


Abbildung 40: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen.

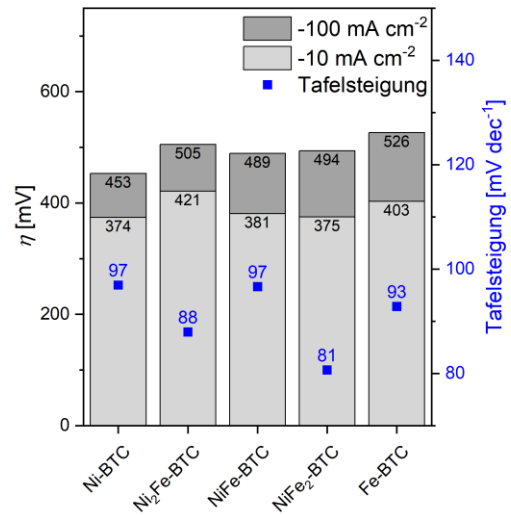


Abbildung 41: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen.

Bei der Bestimmung der Beladung (Abbildung 42) für die Cobalt- und Eisen-BTC MOFs wurden die gleichen Phänomene beobachtet, wie bei den NiFe-BTC MOFs, da kein eingesetztes Eisen auf den Elektroden nachgewiesen werden konnte und ebenfalls Nickel aus dem Substrat in die MOFs einbaut wurde. Allerdings zeigt sich im Trend, dass der Cobaltanteil wie erwartet mit niedrigerem eingesetzten Cobaltanteil sinkt. Es fällt jedoch auf, dass der Nickelanteil stark variiert und bei vollständigem Fehlen von Cobalt stark abfällt.

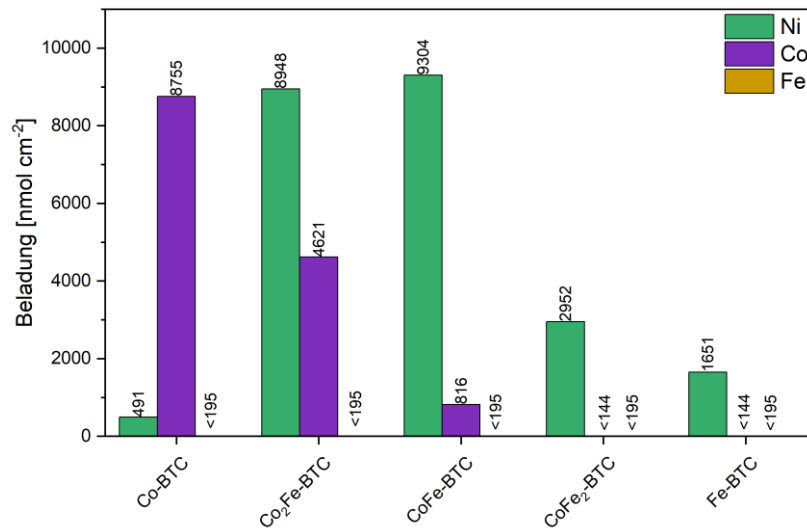


Abbildung 42: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.

Bei der Untersuchung der Überspannungen für die CoFe-BTC MOFs (Abbildung 43 und 44) zeigte sich, dass die Überspannungen mit Erhöhung des eingesetzten Eisenanteils bis zu einem gewissen Punkt abnehmen und dann relativ konstant bleiben, wodurch CoFe-BTC (271 mV; 316 mV) und Fe-BTC (270 mV; 320 mV) als aktivste Verbindungen in der OER identifiziert werden konnte. Wahrscheinlich tritt bei diesen MOFs der gleiche Effekt wie bei den NiFe-BTC MOFs auf.

In der HER ist, wie bereits bei den NiFe-BTC MOFs, der Trend zu erkennen, dass die Überspannungen mit zunehmendem eingesetzten Eisenanteil ansteigen, jedoch ist der Trend bei den CoFe-BTC MOFs deutlicher ausgeprägt. Dadurch weist Co-BTC die niedrigste Überspannung in der HER (332 mV; 439 mV) bei geringen Stromdichten auf. Bei hohen Stromdichten ist dies die Verbindung Co₂Fe-BTC (349 mV; 409 mV).

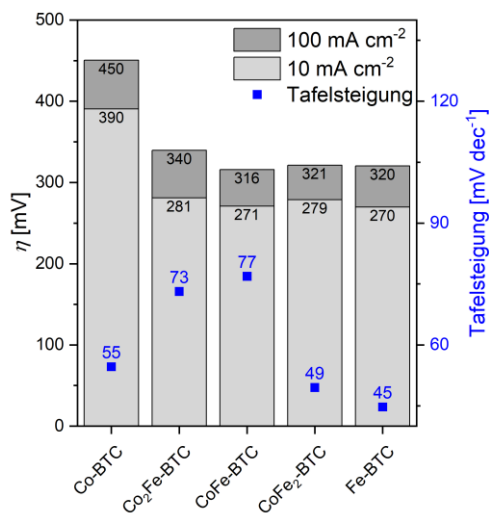


Abbildung 43: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.

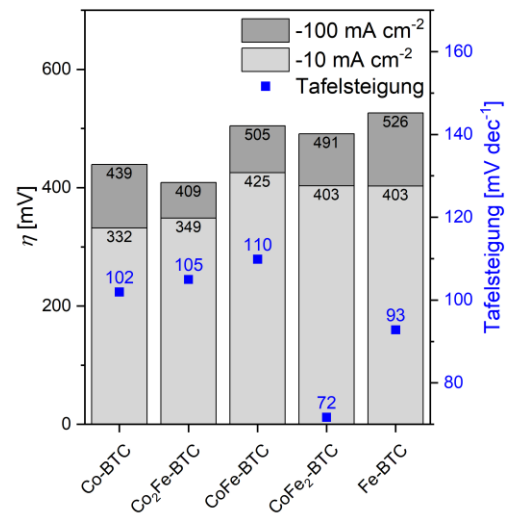


Abbildung 44: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.

Wie bereits bei den Mono- und Bimetall-MOFs gezeigt wurde, weisen ebenfalls die Beladungen der Trimetall-MOFs (Abbildung 45) eine vernachlässigbare oder nicht nachweisbare Menge an Eisen auf. Auffallend ist jedoch, dass Cobalt ebenfalls teilweise nicht nachgewiesen werden kann (NiCoFe₂-BTC). Abgesehen von dieser spezifischen Probe zeigt die Nickelbeladung bei allen anderen Proben eine gleichbleibend hohe Konzentration auf und die Cobaltbeladung steigt mit der eingesetzten Cobaltmenge.

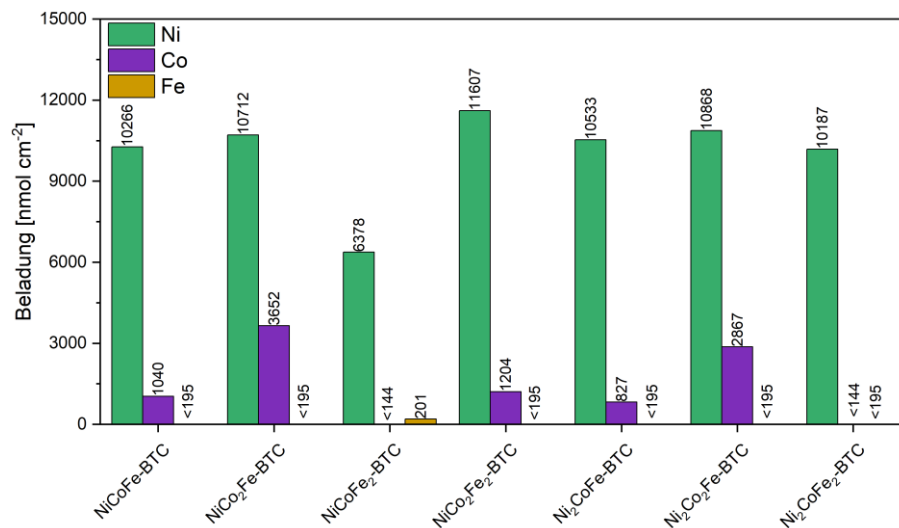


Abbildung 45: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.

In Bezug auf die Verwendung von drei Metallen (Nickel, Cobalt und Eisen) kann festgestellt werden, dass NiCoFe₂-BTC (261 mV; 290 mV) die höchste Aktivität bei niedrigen Stromdichten und NiCo₂Fe-BTC (274 mV; 283 mV) bei hohen Stromdichten in der OER aufweist (Abbildung 46). Auf der anderen Seite zeigt Ni₂Co₂Fe-BTC die höchste Aktivität in der HER (359 mV; 425 mV) (Abbildung 47). Grundsätzlich weisen die hergestellten Trimetall-MOFs jedoch im Vergleich zu den Mono- oder Bimetall-MOFs geringere Aktivitäten auf. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Mono- und Bimetall-MOFs, da gezeigt wurde, dass die Aktivitäten in der OER, sowohl bei den Mono- und Bimetall-MOFs als auch bei Trimetall-MOFs, mit höheren eingesetzten Eisenanteilen steigen und durch höhere Anteile von Nickel und Cobalt reduziert werden. In der HER hingegen zeigt sich ein entgegengesetzter Effekt, dass die Aktivität am höchsten ist bei geringster eingesetzter Eisenmenge.

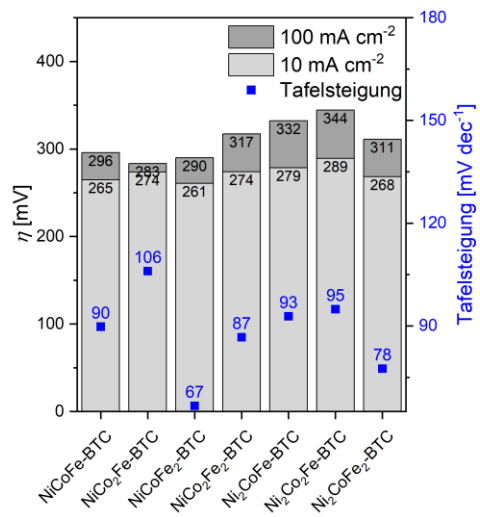


Abbildung 46: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.

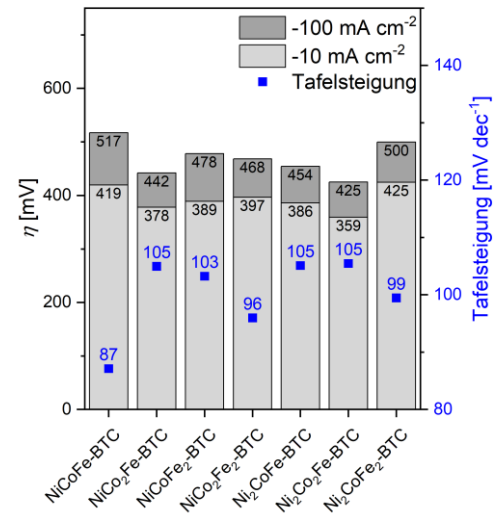


Abbildung 47: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.

Die REM-Aufnahmen der zuvor gezeigten Elektroden sind in Abbildung 48 dargestellt. Bei dem reinen Ni-BTC MOF sind kleine Partikel mit einem Durchmesser von ca. 3 μm zu erkennen, die jedoch nur vereinzelt auf dem Substrat vorhanden sind und keine homogene Bedeckung aufweisen. Aus diesem Grund wird die hohe Aktivität in der HER wahrscheinlich auf das verwendete Substrat zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu zeigen die REM-Aufnahmen des reinen Co-BTC MOFs deutlich kleinere Partikel, die eine hohe Bedeckung aufzeigen. Die REM-Aufnahme des reinen Fe-BTC MOFs zeigt eine poröse Schicht, die das Substrat vollständig bedeckt. Aus dieser vollständigen Bedeckung und der geringen katalytischen Aktivität von Eisen in der HER resultierte die höchste Überspannung, da die positiven Einflüsse des Substrates unterdrückt wurden. Bei dem MOF mit einem Verhältnis von 1:1 Nickel zu Cobalt ist das Substrat vollständig von kleinen Partikeln bedeckt, auf denen sich vereinzelt größere Partikel befinden, was auf eine anteilig heterogene Mischung aus Ni- und Co-BTC hinweist. Diese Verbindung zeigte die höchste Aktivität in der HER, allerdings zeigt sie keine großen Veränderungen in der Morphologie zu den vorherigen Abbildungen. Dies deckt sich auch mit dem Reaktionsmechanismus der HER, da bei diesem weniger die Morphologie und die Oberfläche eine Rolle spielt, sondern eher die Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche, welche durch Nickel und Cobalt gefördert werden kann. Die Aufnahmen des NiFe-BTC MOFs zeigen eine homogen bedeckte Oberfläche mit sehr kleinen, gleichmäßigen Partikeln ($\approx 100\text{ nm}$). Die Morphologie des CoFe-BTC MOF weicht deutlich von den vorherigen ab. Es sind Sphären mit einem Durchmesser von ca. 30 μm erkennbar, die die gesamte Oberfläche bedecken und aus kleinen Plättchen bestehen, bei denen sich die Schichten voneinander getrennt haben. Die REM-Aufnahme des NiCoFe-BTC MOF sieht ähnlich zu der des CoFe-BTC MOF aus, allerdings sind keine Sphären und einzelne Schichten erkennbar. Die Oberfläche wirkt dichter und kompakter, weist jedoch immer noch vereinzelte Risse und Vertiefungen auf.

Die gezeigte Morphologie der CoFe- und NiCoFe-BTC MOFs weist verglichen anhand der REM-Aufnahmen die höchste Oberfläche auf, da durch die kleinen Plättchen und Risse sehr große Oberflächen entstehen können. Dies würde sich auch in den hohen Aktivitäten in der OER widerspiegeln, da bei dieser eine hohe Oberfläche tendenziell zu höheren Aktivitäten führt, wenn die gleichen oder ähnliche katalytischen Bedingungen vorhanden sind.

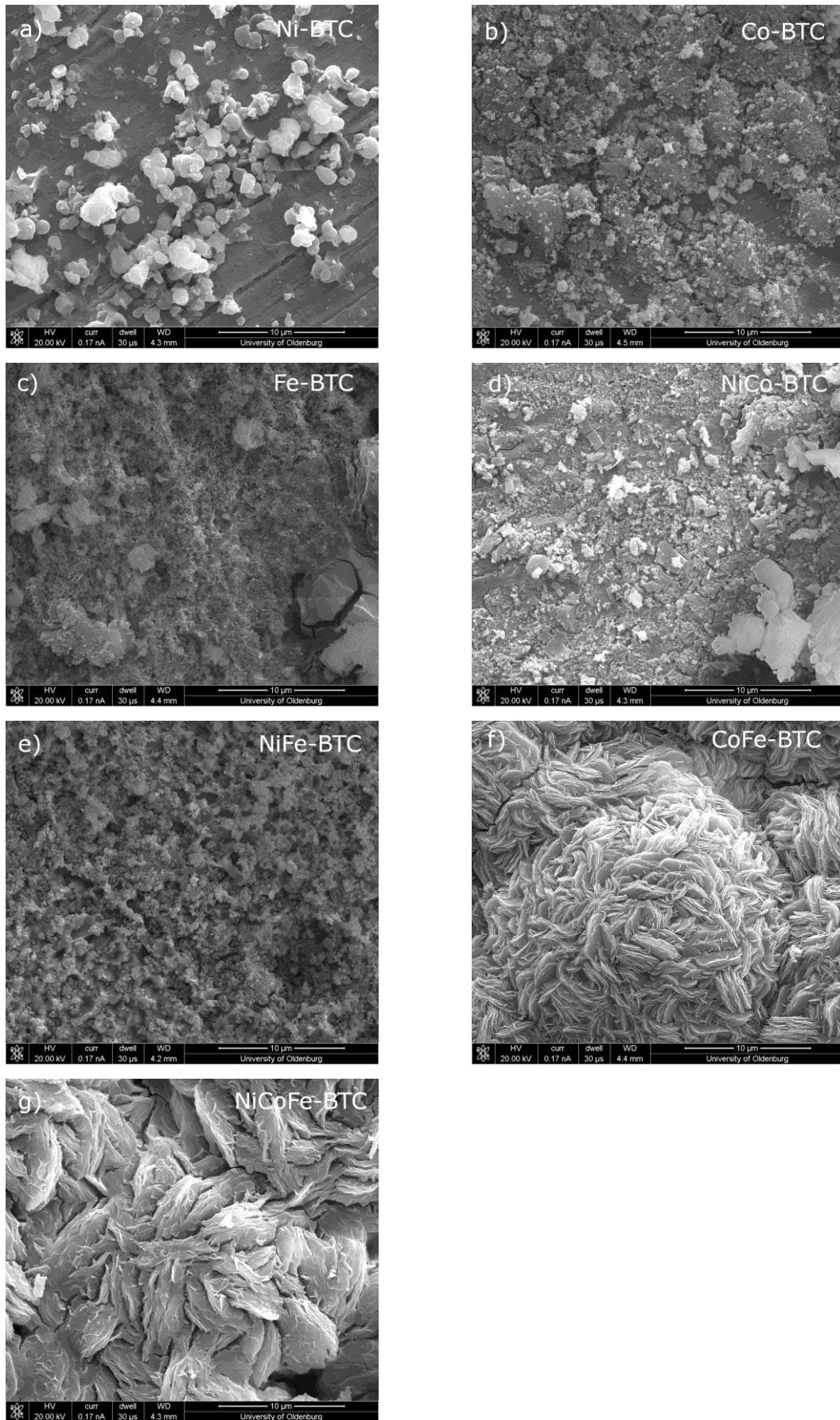


Abbildung 48: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt und Eisen Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Fe-BTC, d) NiCo-BTC, e) NiFe-BTC, f) CoFe-BTC und g) NiCoFe-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

In Abbildung 49 - 51 sind die Röntgen-Filmdiffraktogramme und die REM-Aufnahmen von Ni-, Co- und Fe-BTC vor der Charakterisierung sowie nach der OER und HER dargestellt. Die XRDs für Ni-BTC zeigen, dass nach der OER und HER die zu erwartende Struktur aus der Literatur erhalten wurde,^[81] die vorher im XRD nicht zu erkennen war. Dies geschieht durch die Einlagerung von Kristallwasser während der Charakterisierung in die Struktur. Allerdings ist die Intensität der Reflexe nach der OER im Vergleich zur HER deutlich geringer. Ein möglicher Grund für diesen Effekt könnte die Oxidation des MOFs während der OER sein, wodurch es zu einer verstärkten Degradation gekommen ist. Aus den REM-Aufnahmen geht jedoch hervor, dass die Partikel durch die HER oder OER einheitlicher werden und es zu einer verstärkten Agglomeration kommt, die sowohl in der HER als auch der OER ähnlich stark ausgeprägt ist.

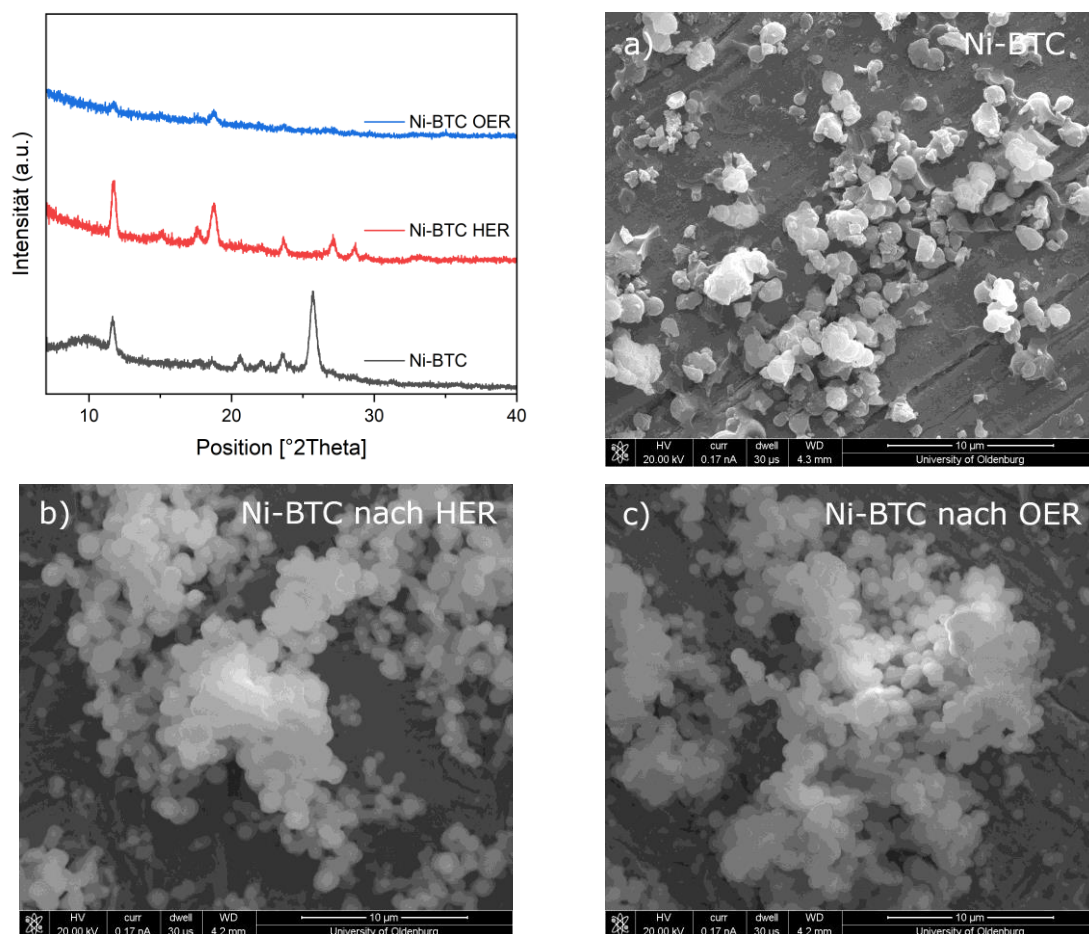


Abbildung 49: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

Im Falle des Co-BTC tritt ein ähnliches Phänomen auf, da ebenfalls die erwartete Struktur nach der OER und HER im XRD sichtbar wird. Dies geschieht ebenfalls durch die Einlagerung von Kristallwasser in die Struktur. In den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Proben nach den Charakterisierungen einen Großteil ihrer Partikel verlieren und es zu einer Ausbildung von dichteren Schichten kommt. Eine Untersuchung des Elektrolyten nach der Charakterisierung fand nicht statt. Aus diesem Grund kann nicht sicher gesagt werden, ob es nur zu einer Agglomeration der Partikel gekommen ist oder ob Partikel in Lösung gegangen sind.

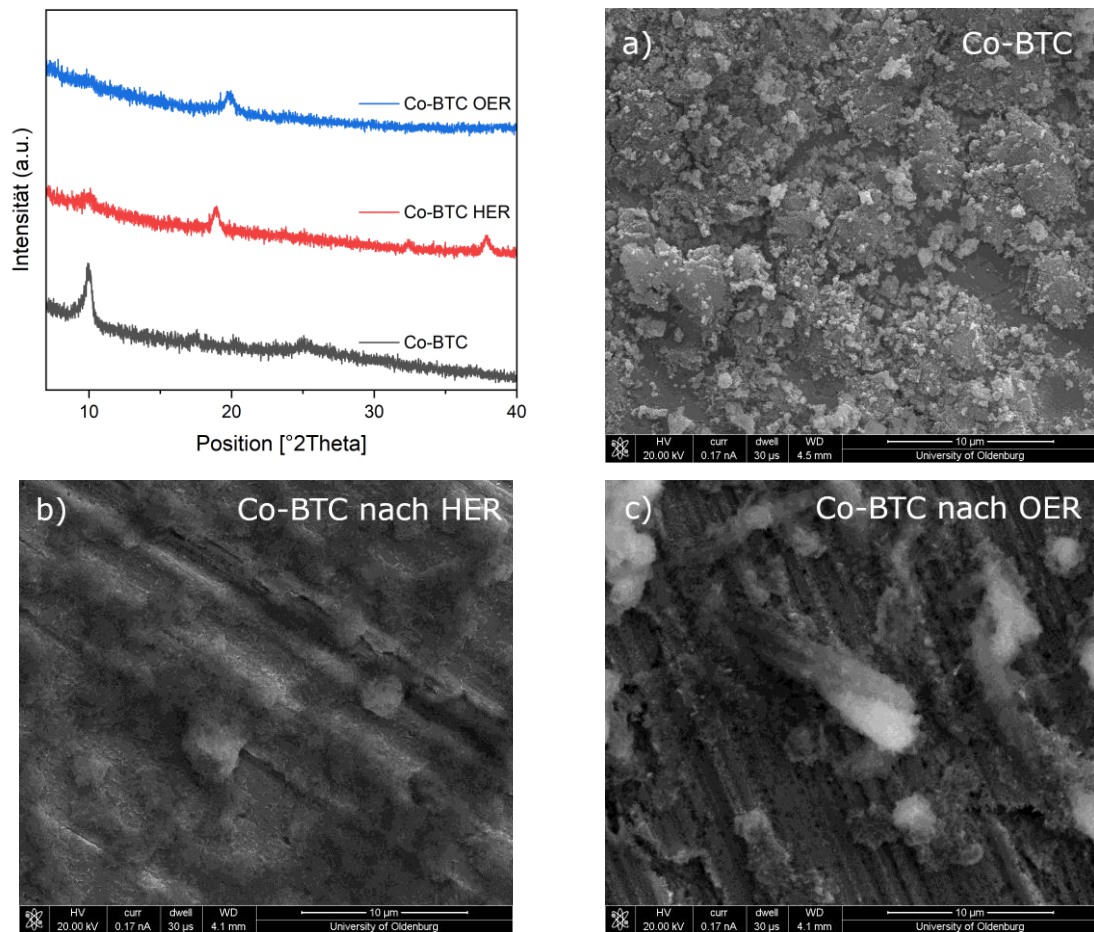


Abbildung 50: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

Bei dem Fe-BTC verschwinden die auftretenden Reflexe nach der Charakterisierung vollständig, obwohl in den REM-Aufnahmen noch Material auf dem Substrat vorhanden ist, welches ähnlich wie das Ausgangsmaterial aussieht. Dies lässt vermuten, dass sich während der Charakterisierung das Material verändert hat. Möglicherweise hat sich eine amorphe Phase eines Hydroxids oder Oxyhydroxids ausgebildet. Dies könnte darauf hindeuten, dass die gebildete, vermutete MIL-100(Fe) Struktur, in der nur Nickel eingebaut wurde, nicht stabil unter den vorherrschenden Bedingungen ist. Dies könnte unter anderem an der bevorzugten Ausbildung der Co-BTC Struktur liegen, die vermutlich bei zweiwertigen Ionen thermodynamisch bevorzugt ist. Dadurch würde die MIL-100(Fe) Struktur nicht ausreichend stabil sein, wenn sich die Oxidationsstufen während der Charakterisierung verändern, und es würde zu einer Zersetzung der Struktur kommen.

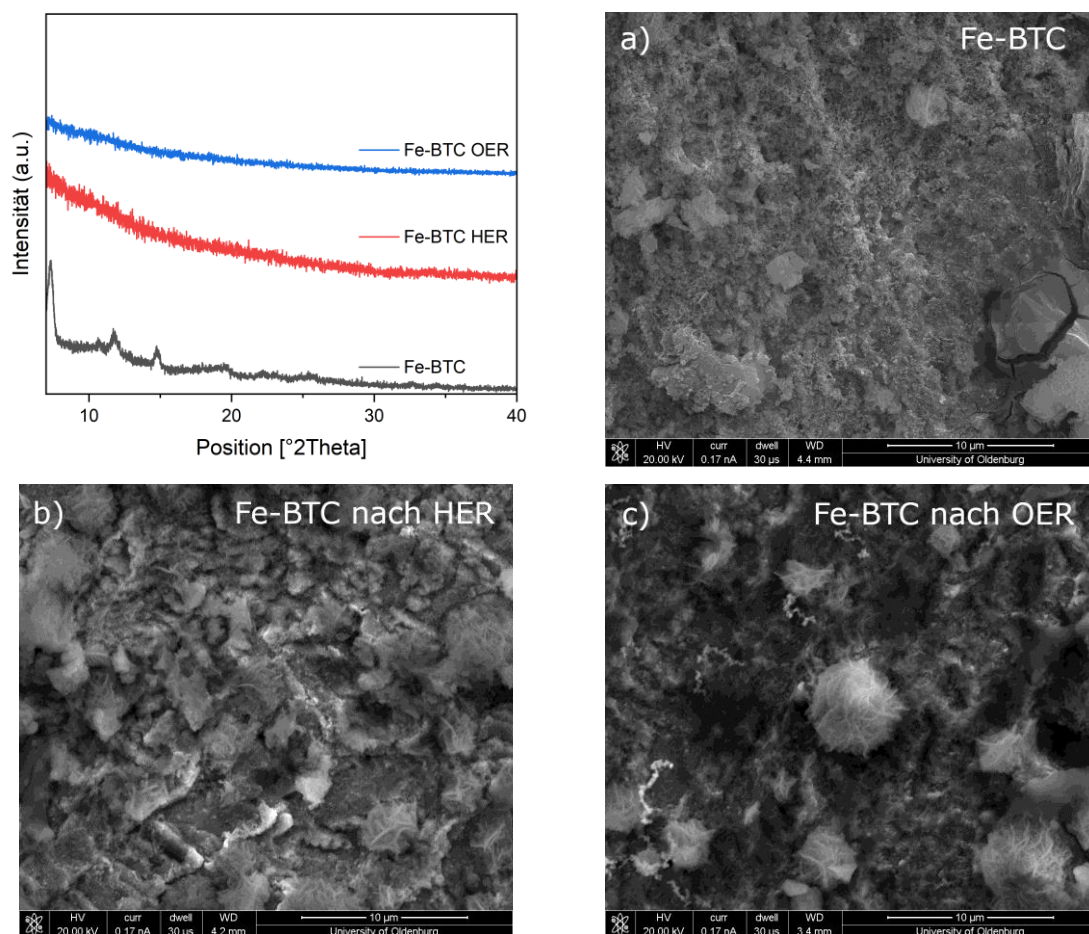


Abbildung 51: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Fe-BTC durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

Repräsentativ für die Autoklaven Synthese wurden die NiCoFe-BTC und NiCoFe-BTC (AA) (mit hinzugegebener Essigsäure (vgl. Kapitel 6.2.2)) Elektroden, sowohl vor als auch nach der Charakterisierung, im XPS untersucht, da diese alle eingesetzten Metallionen beinhalten sollten und zudem die interessanteste Morphologie aufgewiesen haben. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 52 dargestellt. Zwischen den beiden Elektroden vor der Charakterisierung zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den aufgenommenen XPS-Spektren. Allerdings zeigt sich in den XPS-Spektren, dass sowohl Nickel- (854,9 eV; 856,7 eV) als auch Cobaltionen (779,9 eV; 781,8 eV) in den Oxidationsstufen +II und +III vorliegen.^[86, 87] Dies legt nahe, dass die eingesetzten Nickel- und Cobaltionen während der Synthese teilweise oxidiert wurden. Eine Oxidation des Nickels bis in die Oxidationsstufe +IV kann nicht nachgewiesen werden (≈ 857 eV)^[88], da für diese eine *in-situ* Messung notwendig wäre, weil die M^{4+} -Ionen nur während der ablaufende OER in diesem Oxidationszustand verbleiben und danach wieder in die Oxidationsstufen +III und +II fallen.^[89] Eisen konnte, wie schon in den ICP-OES Untersuchungen, nicht nachgewiesen werden. Allerdings könnte dies der Grund für die Ausbildung der MIL-100(Fe) Struktur sein, da die Nickel- und Cobaltionen in der Oxidationsstufe +III diese Struktur ausreichend stabil ausbilden könnten, wenn deren Bildung bereits durch die vorhandenen Fe^{3+} -Ionen begonnen wurde. Allerdings konnte in der Literatur dieser vollständige Austausch noch nicht beobachtet werden. Da keine extrahierbaren Einkristalle ausgebildet wurden, sind die Partikel nicht geeignet für eine Einkristallstrukturanalyse. Nach der HER und OER haben sich die Ni2p und Fe2p Spektren nicht signifikant verändert. Allerdings kann in den Co2p Spektren hauptsächlich Co^{3+} (779,9 eV) nachgewiesen werden, da dieses im Vergleich zu Co^{2+} zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Ein möglicher Grund für diese Oxidation könnte die Oxidation nach der Messung durch Luftsauerstoff sein, da sowohl in der HER als auch in der OER hauptsächlich Co^{3+} nachgewiesen werden konnte. Allerdings könnte dies auch darauf hinweisen, dass Co^{2+} während der Messung nicht stabil ist und aus der Struktur entfernt wird und nur Co^{3+} übrig bleibt, da dieses schon vor der Charakterisierung nachgewiesen werden konnte.

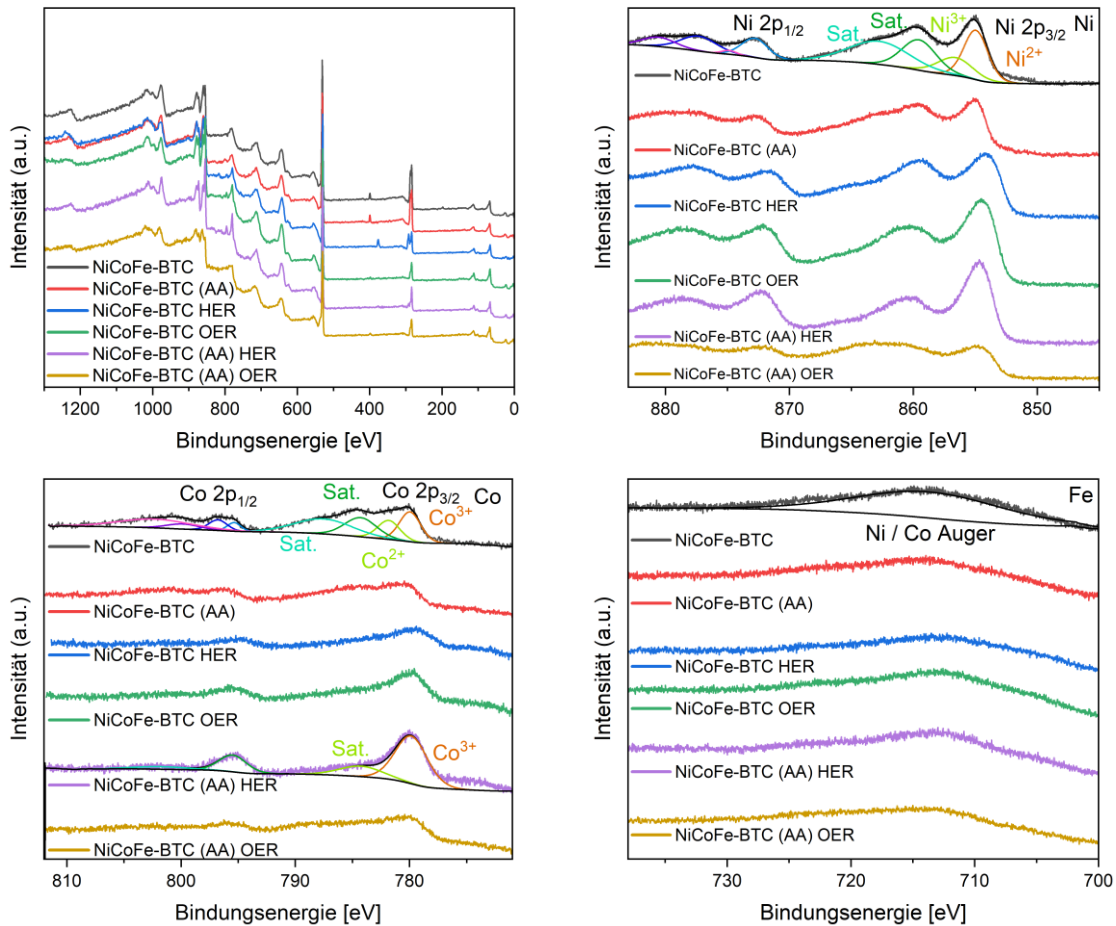


Abbildung 52: XPS Spektren von NiCoFe-BTC und NiCoFe-BTC (AA): Volles Spektrum, Ni2p, Co2p und Fe2p.

Zur Überprüfung, ob sich die Struktur durch das Einbringen von Kristallwasser verändert, wurden einige der hergestellten Elektroden nach der Reinigung mit Ethanol und der anschließenden Trocknung bei RT noch einmal mit dest. Wasser abgespült und wieder bei RT getrocknet. Die gemessenen XRDs und fotografische Aufnahmen sind in Abbildung 53 dargestellt. Bei den Ni-, Co- und Fe-BTC MOF Elektroden sind deutliche Veränderungen nach der Hinzugabe von Wasser in den aufgenommenen XRD-Diffraktogrammen erkennbar. Zudem ist eine starke Farbänderung bei dem Co-BTC und eine leichte Farbänderung bei dem Ni-BTC und NiCoFe-BTC ersichtlich. Die XRD-Reflexe der Ni-BTC und Co-BTC MOFs haben sich zu denen der erwarteten Struktur verändert (vgl. Abbildung 33). Im Falle des Fe-BTC MOFs wurde ebenfalls nach der Hinzugabe von Wasser die Co-BTC Struktur ausgebildet. Allerdings sollte sich eher die MIL-100(Fe) Struktur ausbilden. Ein Grund dafür könnten die Nickelionen in der Struktur sein (vgl. Abbildung 39), die durch das Nickelsubstrat in die Struktur eingebaut wurden, allerdings erst durch die Hinzugabe von Wasser ihre eigentliche Struktur ausgebildet haben. Im Falle des NiCoFe-BTC MOFs änderten sich die Reflexe nicht durch die Hinzugabe von Wasser. Dies lässt darauf schließen, dass die gebildete Struktur so stabil ist, dass auch durch die Hinzugabe von Wasser nicht die Co-BTC Struktur ausgebildet wird. Ein möglicher Grund für diese Stabilität könnte die vollständige Ausbildung der MIL-100(Fe) Struktur sein, die zu einer

Bildung von sphärischen Partikel geführt hat (vgl. Abbildung 48), die sich nur ausgebildet haben, wenn gleichzeitig Eisen- und Nickel- und/oder Cobaltionen in der Synthese eingesetzt wurden. Um diesen auftretenden Effekt der nachträglichen Kristallwassereinlagerung, der in der Literatur noch nicht vollständig beschrieben ist,^[82] zu umgehen, wird in der Literatur manchmal direkt eine Lösung aus DMF/Wasser/Ethanol im Verhältnis 14:1:1 verwendet.^[90] Eine Synthese unter gleichen Bedingungen des NiCoFe-BTC MOFs mit Austausch des Lösungsmittel durch eine Lösung aus DMF/Wasser/Ethanol (14:1:1) zeigte nur die Ausbildung der MIL-100(Fe) Struktur (Abbildung S 9). Allerdings ist keine Änderung der Aktivitäten durch die Hinzugabe von Wasser, während der Synthese, zu erwarten, da dieses während der Charakterisierung ebenfalls eingebaut wird und somit keine Unterschiede zwischen den Produkten der unterschiedlichen Synthesen vorliegen sollten.

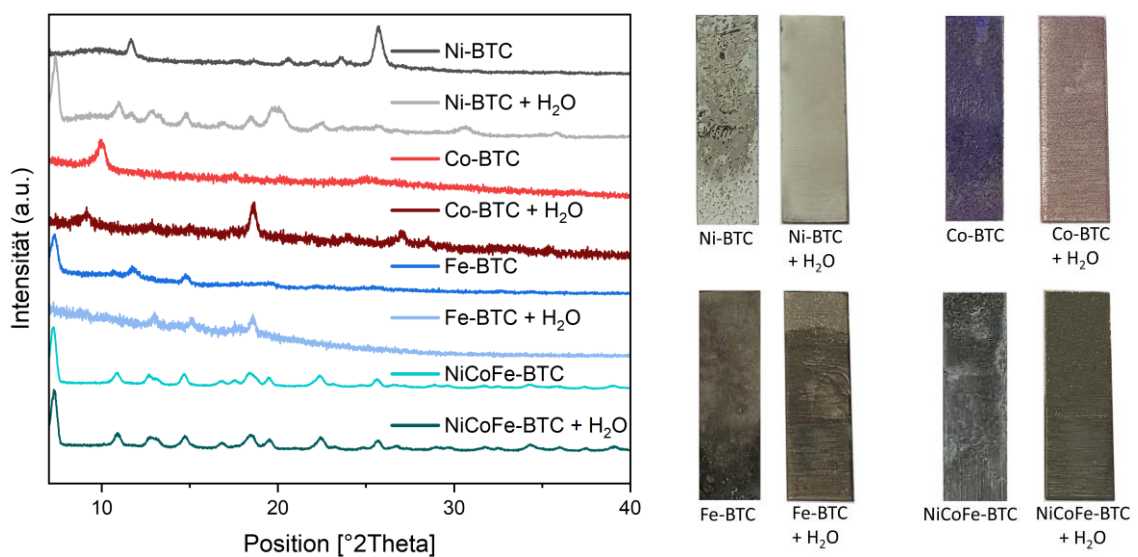


Abbildung 53: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und fotografische Aufnahmen von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten von Ni-BTC, Co-BTC, Fe-BTC und NiCoFe-BTC. Nach der Synthese wurden die Elektroden nach der Ethanol-Reinigung und Trocknung noch einmal mit dest. Wasser abgespült.

6.2.2. Variation der Zusammensetzung in der Autoklavensynthese mit Hinzugabe von Essigsäure

Die Ergebnisse der Synthesen der Autoklavensynthese mit hinzugegebener konz. Essigsäure sind im Anhang in Abbildung S 10 bis 16 dargestellt. Der Ansatz hinter diesen Versuchen besteht darin, das Wachstum der MOFs durch die Hinzugabe von Essigsäure zu begrenzen. Dies geschieht, da Essigsäure nur eine Carboxylgruppe besitzt und somit beim Einbau in die MOF-Struktur nur eine Bindung zu einem Metallzentrum möglich ist, wodurch das weitere Wachstum blockiert wird.^[79] Da im Gegensatz zur beschriebenen Literatur (Bulksynthese) keine signifikanten Einflüsse (Elektrodensynthese) ersichtlich wurden, werden die Ergebnisse hier nur kurz zusammengefasst.

Die hergestellten Elektroden zeigen sowohl optisch als auch in den XRD-, XPS- und REM-Aufnahmen keine wesentlichen Veränderungen zu den Synthesen ohne Essigsäure. Die auffälligste Veränderung zeigt der NiFe-BTC (AA) MOF, welcher bereits Sphären wie CoFe-BTC aufweist. Der Grund dafür wird vermutlich die Ausbildung der MIL-100(Fe) sein, da diese in den XRDs des NiFe-BTC (AA) stärker ausgeprägt ist als in den Synthesen ohne Essigsäure (vgl. Abbildung 33 und Abbildung S 11). Darüber hinaus sind die Plättchen und Schichten mit einer Schichtdicke von 50 nm des NiCoFe-BTC (AA) MOFs stärker voneinander getrennt und weisen Strukturen mit einer höheren Ordnung als NiCoFe-BTC auf. Allerdings ist keine Korrelation zwischen der hinzugegebenen Essigsäure und der Partikelgröße erkennbar.

Bei den Überspannungen sind nur kleine Veränderungen zu erkennen, die jedoch im Vergleich zu den Autoklavensynthesen ohne Essigsäure keinen deutlichen Trend aufweisen. So sind die Überspannungen in der OER bei den NiCo-BTC (AA) MOFs etwa gleich hoch und in der HER um etwa 80 mV höher. Bei den NiFe-BTC (AA) MOFs sind die Überspannungen in der OER ebenfalls in etwa gleich hoch und in der HER ca. 40 mV höher. Die Ergebnisse der CoFe-BTC (AA) MOFs zeigen etwa um 20 mV geringere Überspannungen in der OER und um etwa 20 mV höhere Überspannungen in der HER als die CoFe-BTC MOF. Die NiCoFe-BTC (AA) MOFs weisen etwa 10 mV schlechtere Werte in der OER und etwa 30 mV schlechtere Werte, im Gegensatz zu den Synthesen ohne Essigsäure, in der HER auf. Es sind demnach nicht nur Verbesserungen der Überspannungen erkennbar, sondern auch Verschlechterungen. Allerdings sind bei den Autoklavensynthesen mit hinzugegebener Essigsäure die Trends der Überspannungen etwas besser zu erkennen: So sinken die Überspannungen in der OER mit eingesetztem Eisenanteil und steigen mit dem Cobalt- und Nickelanteil leicht an. In der HER hingegen sinken die Überspannungen mit Erhöhung des Cobaltanteils.

Die Beladungsbestimmung mittels ICP-OES zeigt bei den Synthesen mit Essigsäure dieselben Verhältnisse wie bei den Synthesen ohne Essigsäure, mit einer Ausnahme für den NiCo-BTC (AA)

MOF, bei dem eine ähnliche Beladung der Metalle wie die eingesetzten Mengen nachgewiesen werden konnte. Diese konnte bei den NiCo-BTC MOFs nicht nachgewiesen werden.

Die Röntgen-Filmdiffraktogramme und die REM-Aufnahmen vor und nach der Charakterisierung zeigen das gleiche Verhalten wie die Proben ohne Essigsäure. Allerdings zeigen die Fe-BTC (AA) Proben nach der Charakterisierung noch Reflexe bei den gleichen Winkeln wie vor der Charakterisierung. Es scheint also, dass der gebildete Fe-BTC (AA) MOF stabiler in der Charakterisierung ist als der Fe-BTC MOF. Der Grund könnte ebenfalls die stärkere Ausbildung der MIL-100(Fe) Struktur sein, die zu einer erhöhten Stabilität führt (vgl. Abbildung 51 und Abbildung S 19).

6.2.3. Fazit Autoklavensynthese

Zusammenfassend lässt sich aus den vorliegenden Ergebnissen ableiten, dass die Aufbringung von MOFs durch Synthese im Autoklav mit hineingegebenen Nickelsubstraten nur bedingt geeignet ist, um geeignete Katalysatoren zu erhalten. Hauptgründe für diese Aussage sind die Homogenität, die Reproduzierbarkeit und die geringe Vorhersagbarkeit der Synthese. Wie schon in Abbildung 32 dargestellt wurde, war die Beladung die Elektroden nicht homogen und variierte zwischen unterschiedlichen Syntheseansätzen sehr stark voneinander. Zudem variierte die optische Bedeckung bei gleichen Ansätzen teilweise stark, wodurch sehr wahrscheinlich auch die Aktivität stark beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurden die Synthesen für schlecht bedeckte Elektroden wiederholt, damit eine gewisse Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Materialien möglich wurde.

Nichtsdestotrotz zeigten die in Kapitel 6.2 vorgestellten, direkt auf einem Substrat im Autoklav synthetisierten, MOFs mit und ohne hinzugegebener Essigsäure gute Aktivitäten in der OER und der HER. Je nach eingesetzter Zusammensetzung schwankten die Aktivitäten allerdings stark.

So zeigten bei den MOFs ohne Essigsäure NiFe- (real: $\text{Ni}_1\text{Fe}_{0,28}$) (261 mV; 294 mV), NiCoFe₂- (real: $\text{Ni}_1\text{Co}_0\text{Fe}_{0,03}$) (261 mV; 290 mV) und NiCo₂Fe-BTC (real: $\text{Ni}_1\text{Co}_{0,34}\text{Fe}_0$) (274 mV; 283 mV) die höchste Aktivität in der OER. Bei den Proben mit Essigsäure wies Fe-BTC (AA) (real: $\text{Ni}_{9,09}\text{Fe}_1$) (239 mV; 285 mV) die geringsten Überspannungen in der OER auf. Das verwendete nicht funktionalisierte Nickelsubstrat selbst hat ein Überpotential von 410 mV bzw. 643 mV in der OER aufgewiesen. Somit konnte das Überpotential in der OER um ca. 150 bzw. 350 mV gesenkt werden.

In der HER wies die Probe ohne Essigsäure Ni₂Co-BTC (real: $\text{Ni}_2\text{Co}_{0,85}$) mit 308 mV (10 mA cm⁻²) und 385 mV (100 mA cm⁻²) die geringsten Überspannungen auf. Für die Proben mit Essigsäure war dies die Probe Co₂Fe-BTC (AA) (real: $\text{Ni}_{3,87}\text{Co}_2\text{Fe}_0$) mit 363 mV (10 mA cm⁻²) und 430 mV (100 mA cm⁻²). Zum Vergleich wies das verwendete Nickelsubstrat eine Überspannung in der HER von 419 (10 mA cm⁻²) bzw. 549 mV (100 mA cm⁻²) auf. Auch hier konnte das Überpotential durch die Funktionalisierung durch MOFs um 100 bzw. 160 mV reduziert werden. Tendenziell wiesen die Proben mit eingebautem Cobalt die geringsten Überspannungen auf. Der Grund dafür ist die Absenkung der Energiebarriere der Absorption von Wasserstoff durch den Einsatz von Cobalt, die in der HER von entscheidender Rolle ist.^[91]

Bei der Untersuchung der Beladung hat sich herausgestellt, dass vermehrt Nickel aus der Elektrode in die MOFs eingebaut wurde und Cobalt aus diesem Grund im Verhältnis zu einem geringeren Anteil eingebaut wurde. Die hinzugegebenen Mengen an Eisen konnten nicht in den MOFs nachgewiesen werden, da MIL-100(Fe) nicht auf der Elektrode, sondern in der Reaktionslösung gebildet wurde.

Durch die Röntgen-Filmdiffraktogramme konnte gezeigt werden, dass durch das Vorhandensein von Eisenionen während der Synthese hauptsächlich die MIL-100(Fe) Struktur ausgebildet wird. Ein möglicher Grund dafür könnte die Bildung von Ni^{3+} - und Co^{3+} -Ionen gewesen sein, die ohne Fe^{3+} -Ionen zur Ausbildung der MIL-100(Fe) Struktur geführt haben könnten. Wenn keine Eisenionen vorlagen, wurde hauptsächlich die Ni/Co-BTC Struktur durch die zweiwertigen Ionen ausgebildet, auch wenn diese erst durch den Einbau von Kristallwasser während der Charakterisierung in KOH vollständig ausgebildet wurde.

Die Morphologie zwischen den unterschiedlichen Synthesen variierte sehr stark von sehr kleinen Partikeln bis zu sehr großen Sphären. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass die Partikel nach der Charakterisierung noch weitgehend stabil auf der Elektrode vorhanden waren. Zudem konnte veranschaulicht werden, dass die Stabilität der Partikel mit der Bildung der MOF-Struktur einhergeht, da eine erhöhte Kristallinität zu einer erhöhten Stabilität geführt hat.

Die Ergebnisse dieser Synthese sind teilweise widersprüchlich zur Literatur, da in der Literatur die höchsten Aktivitäten (218 mV (10 mA cm^{-2})) in der OER erreicht wurden, wenn der MOF aus Nickel, Cobalt und Eisen bestand.^[35, 36] Allerdings wird in der Literatur häufig Nickelschaum als Substrat verwendet. Das Problem bei Verwendung von Nickelschaum als Substrat ist, dass durch die poröse Struktur des Nickelschaums die Stromdichte häufig nicht korrekt berechnet wird, da nicht auf die tatsächliche Fläche, sondern auf die geometrische Fläche referenziert wird.

Für die HER werden in der Literatur nur vereinzelt Werte für MOFs angegeben. Ein Grund dafür könnte der geringere Einfluss von MOFs auf die HER, im Vergleich zur OER, sein, der sich mit den gezeigten Ergebnissen deckt. Für MOFs mit Trimesinsäure als Linker sind keine aussagekräftigen Überspannungen in der Literatur angegeben. Aus diesem Grund findet im Anschluss an alle Ergebnisse der unterschiedlichen Synthesemethoden ein Vergleich der gebildeten MOFs untereinander und mit MOFs mit anderen Linkern statt.

6.3. Bildung von metallorganischen Gerüstverbindungen mittels Mikrowellensynthese

Die Synthesen in den Autoklaven (Kapitel 6.2) zeigten gute Ergebnisse für die Überspannungen, allerdings auch teilweise geringe Kristallinitäten und lange Synthesenzeiten. Eine Möglichkeit diese Probleme zu umgehen, ist die Synthese in einer Mikrowelle, welche der Autoklavensynthese ähnlich ist, aber einige Vorteile bietet. Durch elektromagnetische Wellen werden die Reaktanden sehr schnell direkt erhitzt. Dies sorgt für eine kontrollierte, schnelle Bildung von kleinen Partikeln.^[42] Die Mikrowellensynthese von MOFs ist in der Literatur bereits bekannt, allerdings noch nicht so verbreitet wie die Autoklavensynthese.^[44] Aus diesem Grund ist in der Literatur bei Verwendung von Trimesinsäure als Linker bislang nur die Synthese von Zn-BTC in der Mikrowelle beschrieben, welches aber nicht auf die katalytischen Eigenschaften in der Wasserspaltung getestet wurde. Zudem wurde für diese Synthese eine herkömmliche Haushaltsmikrowelle verwendet und keine genau einstellbare Labormikrowelle.^[92]

Jedoch werden bei herkömmlichen Mikrowellensynthesen von MOFs nur Bulkmaterialien (Pulver) hergestellt, welche danach aufwendig als Film auf eine Elektrode aufgebracht werden müssen. Um diesen Weg zu umgehen, wurden Nickelelektroden direkt in die Syntheselösung der Mikrowelle gegeben, welches zu einer erfolgreichen Beschichtung führte. Da dieser Syntheseweg, mit den gewählten Substraten, nicht im Stand der Technik bekannt war, wurde dieser über die Universität Oldenburg beim Deutschen Patentamt (vorbehaltlich der Annahme) zum Patent angemeldet (DE 10 2023 105 305.1). Da sich das Lösungsmittel aus den Autoklavensynthesen (DMF) während der Mikrowellensynthese zersetzt,^[93] wurde stattdessen ein Ethanol/Wasser (2:1) Gemisch verwendet.

Der mögliche Reaktionsweg könnte über die Verdunstung des Lösungsmittels an der Grenzfläche zur Elektrode ablaufen, wie dies bereits bei dem EISA-Verfahren (engl. *evaporation induced self-assembly*) zur Bildung von porösen Materialien, wie z.B. mesoporöses TiO₂, bekannt ist. Dabei nimmt die Konzentration des gelösten Materials durch die Verdunstung des Lösungsmittels zu, wodurch es zu einer Selbstorganisation und Anordnung der Partikel kommt.^[94, 95] Durch das Metallsubstrat wird die Mikrowellenstrahlung an diesem reflektiert, wodurch das Lösungsmittel an der Grenzfläche zur Elektrode stärker erhitzt wird als der Rest der Lösung. Dadurch würde das Lösungsmittel bei direktem Kontakt zur Elektrode schlagartig verdunsten, wodurch es zu einer Kristallbildung auf der Oberflächen kommen könnte. Danach würde das Lösungsmittel in kälteren Bereichen des Reaktionsgefäßes wieder kondensieren. Aus diesem Grund bildet sich auch nur das gewünschte Produkt auf der Oberfläche des Substrats und nicht in der Reaktionslösung. Bei einem einfachen Experiment, bei dem das Lösungsmittel der Syntheselösung langsam verdunstet wurde,

konnte gezeigt werden, dass sich ebenfalls MOF Strukturen auf einem Substrat gebildet haben. Allerdings war die Oberfläche des Substrats bei dieser Synthese nicht sehr homogen bedeckt, da es aufgrund der langsamen Verdunstung zu Konzentrationsunterschieden mit fortlaufender Zeit gekommen ist. Die Homogenität in der Mikrowellensynthese hingegen war deutlich höher. Ein Grund dafür könnten die geringeren Konzentrationsunterschiede sein, da durch das lokale Verdunsten an der Grenzfläche zur Elektrode und das Kondensieren innerhalb des Reaktionsgefäßes das gewünschte Material nur homogen auf der Elektrode gebildet wurde und nicht auch am Rand des Gefäßes an der Grenzfläche von Lösung zur Luft.

6.3.1. Variation der Zusammensetzung in der Mikrowellensynthese

In Abbildung 54 sind exemplarisch Elektroden der unterschiedlichen verwendeten Metallionen dargestellt. Ähnlich wie bei den Autoklavensynthesen ist ersichtlich, dass die verwendeten Metallionen für eine intensive Färbung verantwortlich sind. Im Vergleich zu den Autoklavensynthesen weisen die Elektroden jedoch eine höhere optische Bedeckung und Homogenität auf. Da das Lösungsmittel zu Ethanol/Wasser gewechselt wurde, konnten keine Eisensalze als Edukt verwendet werden, da dadurch direkt der MIL-100(Fe) in der Syntheselösung gebildet wurde, welches zu einer erhöhten Viskosität und dadurch zum Stillstand der Reaktion geführt hatte. Aus diesem Grund wurden weitere Metallsalze, mit Mangan und Zink, getestet, da diese in der gleichen Periode wie Nickel und Cobalt stehen und ebenfalls im Oxidationszustand +II während der Synthese vorliegen.

Bereits bei der optischen Begutachtung der Elektroden wurde ersichtlich, dass die Kristallgröße bei Ni-BTC (MW) deutlich größer ist als die von den Co-, Mn- und Zn-BTC (MW) MOFs. Diese weisen keine mit bloßem Auge erkennbaren einzelnen Kristalle auf. Dies wird auch durch die später gezeigten REM- und XRD-Aufnahmen verdeutlicht.

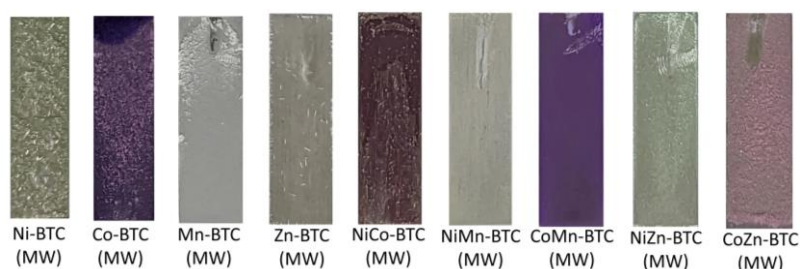


Abbildung 54: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFS durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink.

Die Röntgen-Filmdiffraktogramme der Elektroden sind in Abbildung 55 dargestellt. Bei dem Vergleich der MOFs untereinander fällt auf, dass die Monometall-MOFs sehr unterschiedliche Reflexpositionen und -Intensitäten aufweisen. In der Simulation sollten sowohl Nickel als auch Mangan und Zink in der Co-BTC Struktur kristallisieren.^[80, 81] Allerdings zeigt die Literatur, dass die simulierten XRDs teilweise stark von den real gemessenen XRDs abweichen, wodurch die hier gezeigten Reflexpositionen und -Intensitäten mit den gemessenen XRDs in der Literatur übereinstimmen (Mn^[96]; Zn^[97]). Eine Erklärung, warum es Unterschiede zwischen der simulierten und gemessenen XRDs gibt, wird jedoch nicht in der Literatur erwähnt. Im Falle des Zn-BTC (MW) können die simulierten Reflexe nur mit einer sehr geringen Intensität (ausgenommen dem Reflex bei 11°) beobachtet werden. Bei dem Mn-BTC (MW) MOF hingegen stimmt nur der Reflex bei 11° mit der simulierten Struktur überein und es sind zusätzliche Reflexe sichtbar. Beim Ni-BTC (MW) stimmen die Reflexpositionen mit der Simulation überein, aber die Intensitätsverhältnisse waren verschoben, vermutlich aufgrund bevorzugter Wachstumsrichtungen der Kristalle. Bei den Mischungen der Metallionen in den MOFs fällt auf, dass bei der Verwendung von Ni, Co und Zn jeweils ähnliche Reflexmuster erhalten werden, die nur minimal in den Intensitäten variieren. Wenn jedoch Mangan in das System gegeben wird, bildete sich hauptsächlich die Mn-BTC Struktur (im Folgenden als Manganstruktur bezeichnet) aus.

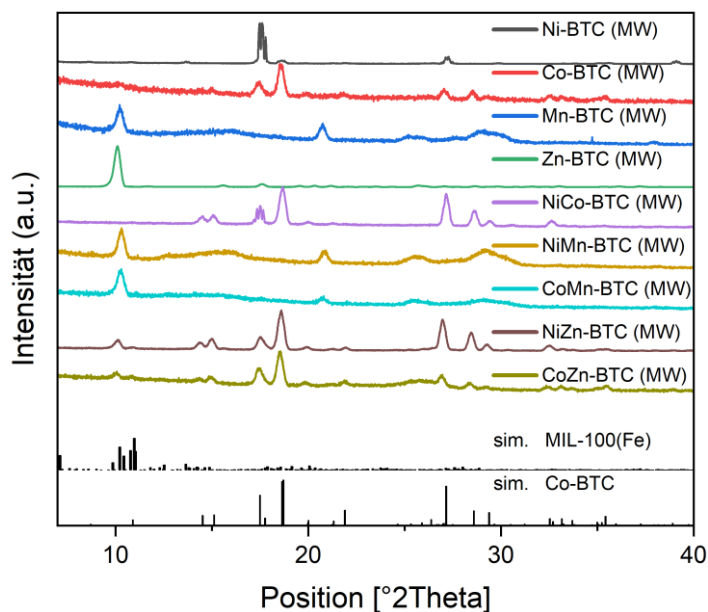


Abbildung 55: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme von BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. MIL-100(Fe) COD ID: 7102029^[83]; Co-BTC CCDC ID: 2128895^[80].

Bei der Untersuchung der Beladung (Abbildung 56) der NiCo-BTC (MW) MOFs zeigen die gemessenen Verhältnisse von Nickel und Cobalt einen ähnlichen Verlauf wie die eingesetzten Verhältnisse. Zusätzlich zeigen die Ergebnisse, dass ebenfalls in den Mikrowellensynthesen Nickelionen aus dem Nickelsubstrat in die MOF Struktur eingebaut werden. Dies kann dadurch gezeigt werden, dass in dem reinen Co-BTC (MW) MOF Nickel nachgewiesen werden konnten.

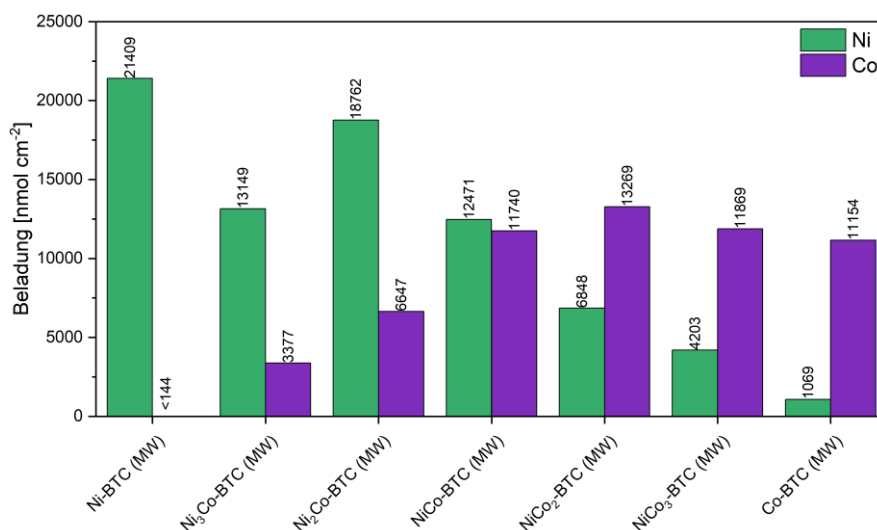


Abbildung 56: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

Die Überspannungen der NiCo-BTC (MW) MOFs sind in Abbildung 57 und 58 dargestellt. In der OER zeigt sich kein eindeutiger Trend in den Überspannungen. Bei niedrigen Stromdichten sind Verbindungen mit einem hohen Cobaltanteil aktiver, während bei hohen Stromdichten Verbindungen mit einem hohen Nickelanteil aktiver sind. Aus diesem Grund weist NiCo₂-BTC (MW) (244 mV; 352 mV) bei geringen Stromdichten die höchste Aktivität auf und Ni₃Co-BTC (MW) (263 mV; 319 mV) bei hohen Stromdichten. Allerdings zeigen die Monometall-MOFs jeweils die höchsten Überspannungen.

In der HER sinken die Überspannungen bei geringen Stromdichten tendenziell mit höherem Cobaltanteil. Daher weist sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Stromdichten Co-BTC (MW) die geringste Überspannung (351 mV; 424 mV) auf.

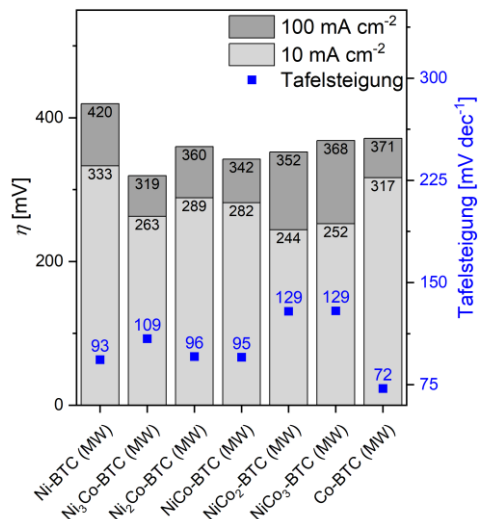


Abbildung 57: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

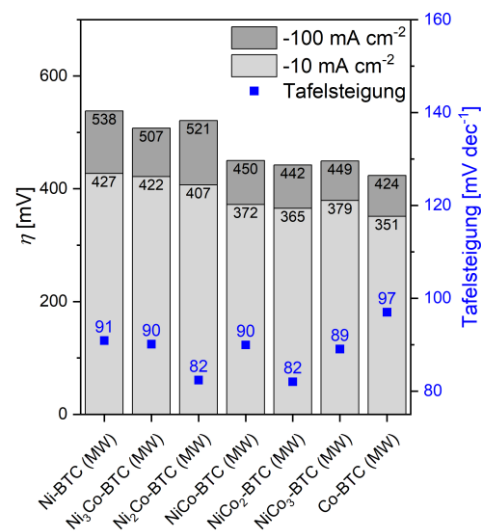


Abbildung 58: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

Die Beladungen der NiMn-BTC (MW) MOF Elektroden (Abbildung 59) zeigen, dass bei geringen eingesetzten Mengen an Mangan der gemessene Anteil im MOF noch gering bleibt, jedoch mit einer Erhöhung des Mangananteils im MOF der gemessene Anteil an Mangan überproportional ansteigt. Beispielsweise enthält der Ni₂Mn-BTC (MW) MOF einen Mangananteil von ca. 20 mol%, während der NiMn-BTC (MW) bereits einen Anteil von 60 mol% aufweist. Ein möglicher Grund dafür könnte die Ausbildung der Manganstruktur sein, die in den XRDs gezeigt werden konnte. Eventuell wird diese ab einem gewissen Mangananteil bevorzugt ausgebildet. Generell zeigt sich zudem der Trend, dass mit steigendem Mangananteil die Gesamtbeladung von Nickel und Mangan abnimmt.

Bei den Überspannungen der NiMn-BTC (MW) MOFs (Abbildung 60 und 61) ist erkennbar, dass sich die Überspannungen in der OER der Bimetall-MOFs tendenziell mit höherem Mangananteil erhöhten, während die Monometall-MOFs nicht dieser Tendenz folgen. Demnach weist Ni₃Mn-BTC (MW) (286 mV; 364 mV) sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Stromdichten die geringsten Überspannungen auf.

In der HER weisen Verbindungen mit hohem Mangananteil geringe Überspannungen bei geringen Stromdichten auf, während diese bei hohen Stromdichten die höchsten Überspannungen zeigten. Daher zeigte der reine Mn-BTC (MW) MOF die geringste Überspannung (361 mV) bei niedrigen Stromdichten, allerdings auch die höchste Überspannung bei hohen Stromdichten (655 mV). Umgekehrt zeigte der Ni-BTC (MW) MOF die geringste Überspannung bei hohen Stromdichten (538 mV) und die höchste Überspannung bei kleinen Stromdichten (427 mV).

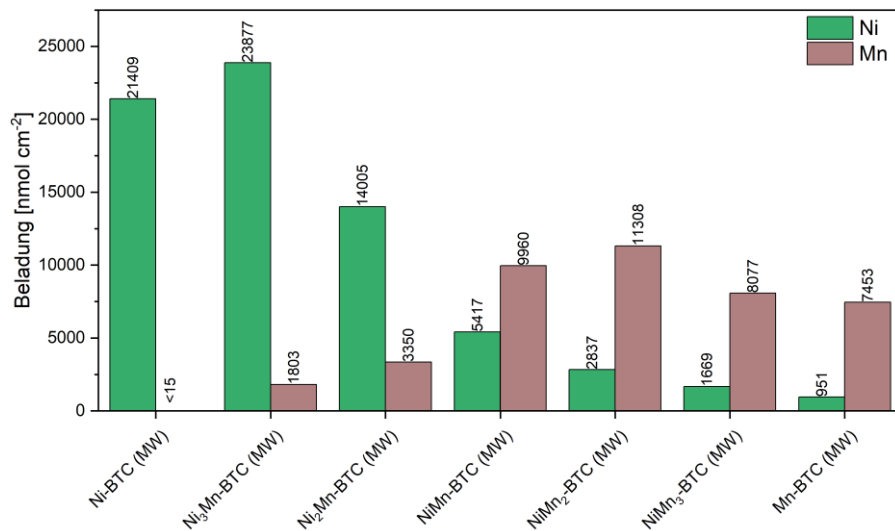


Abbildung 59: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.

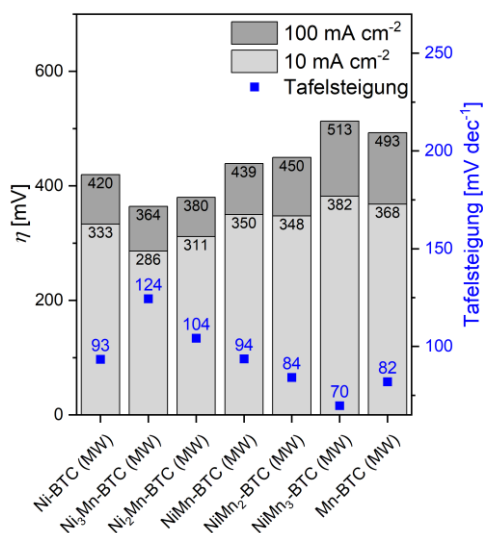


Abbildung 60: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.

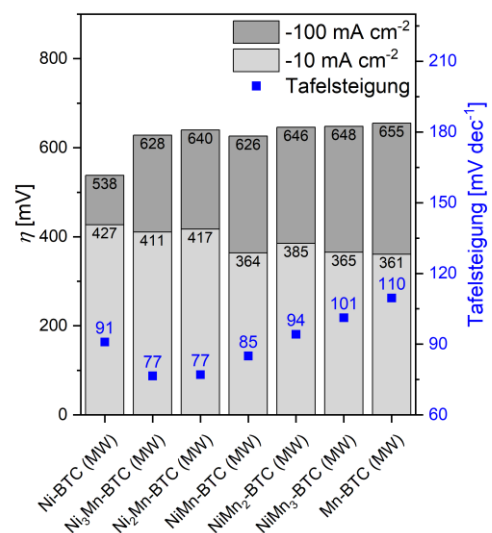


Abbildung 61: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.

Bei den Beladungen der NiZn-BTC (MW) MOFs (Abbildung 62) tritt ein ähnliches Phänomen wie bei den NiMn-BTC (MW) MOFs auf. Allerdings wird bei den NiZn-BTC (MW) MOFs generell ein höheres Zink-zu-Nickel-Verhältnis in die Struktur eingebaut als in der Synthese eingesetzt wurde. Daher beträgt der Zinkanteil bei Ni₃Zn-BTC (MW) bereits 33 mol%, obwohl nur 25 mol% Zink eingesetzt wurden. Bei Ni₂Zn-BTC (MW) liegt der Zinkanteil bereits bei 50 mol%. Ähnlich wie bei den NiMn-BTC (MW) MOFs nimmt auch bei den NiZn-BTC (MW) MOFs die Gesamtbladung mit zunehmendem Zinkanteil ab. Ein möglicher Grund für diesen verstärkten Einbau von Zink könnte die in Abbildung 34 gezeigte Struktur des Ni-Co-BTC MOFs sein. Da bei dieser in jeder Einheitszelle drei von sieben Metallzentren von nur einer Carboxyl-Gruppe doppelt koordiniert werden, ist es

eventuell durch den größeren Ionenradius bei einer oktaedrischen Umgebung von Zn^{2+} (74 pm) im Gegensatz zu Co^{2+} (65 pm), Mn^{2+} (67 pm) und Ni^{2+} (69 pm)^[98] nicht mehr möglich, dass Zn^{2+} diese Plätze der Metallzentren einnimmt. Dadurch würde Zn^{2+} tendenziell häufiger in die zahlenmäßig häufiger auftretenden Metallzentren eingebaut werden, die von zwei unterschiedlichen Carboxyl-Gruppen koordiniert werden.

In den OER-Untersuchungen der NiZn-BTC (MW) MOFs zeigt sich, dass tendenziell durch die Erhöhung des Zinkanteils die Überspannungen steigen. Jedoch kann durch einen eingesetzten Zinkanteil von unter 50 mol% die Überspannung im Vergleich zu einem Monometall-MOF reduziert werden. Deshalb weist $\text{Ni}_2\text{Zn-BTC}$ (MW) bei geringen Stromdichten die geringste Überspannung auf (261 mV; 388 mV) und $\text{Ni}_3\text{Zn-BTC}$ (MW) (278 mV; 368 mV) bei hohen Stromdichten. Das inaktivste Material ist in der OER jedoch der Zn-BTC (MW) MOF (377 mV; 567 mV).

In der HER weist Ni-BTC (MW) die niedrigsten Überspannungen auf (427 mV; 538 mV). Bereits bei geringen eingesetzten Mengen an Zink steigen die Überspannungen in der HER drastisch an. So zeigt ebenfalls Zn-BTC (MW) die höchsten Überspannungen (618 mV; 764 mV) in der HER. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Zinkionen in diesen MOF-Strukturen sowohl in der HER als auch in der OER tendenziell zu verringerten Aktivitäten führen.

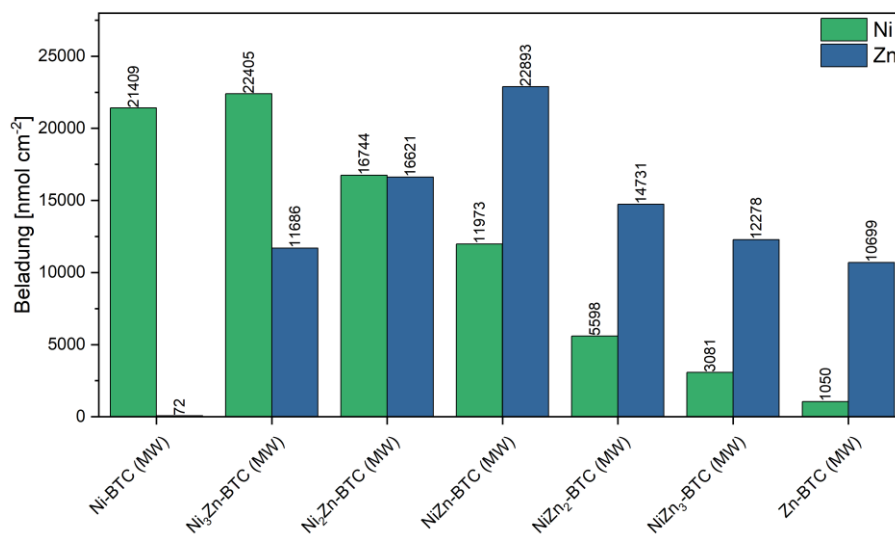


Abbildung 62: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.

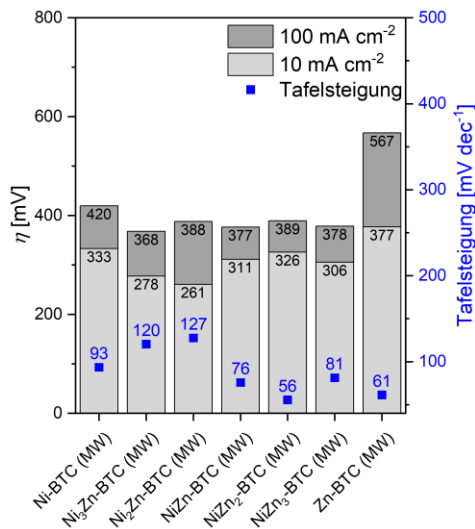


Abbildung 63: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.

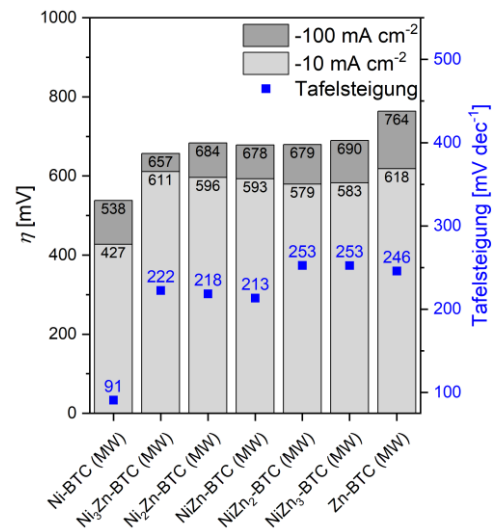


Abbildung 64: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.

Die Untersuchung der Beladung der CoMn-BTC (MW) MOFs (Abbildung 65) zeigt, dass die Nickelbeladung, kommend aus dem Nickelsubstrat, und die Gesamteladung relativ konstant bleiben. Das Verhältnis von Mangan zu Cobalt wächst erwartungsgemäß mit höheren eingesetzten Mangananteilen, jedoch steigt auch in diesem Fall, wie auch schon bei den NiMn-BTC (MW) MOFs gezeigt, der Mangananteil überproportional an, wodurch bei CoMn-BTC (MW) bereits ein Mangan-zu-Cobalt-Verhältnis von ca. 5:3 vorliegt und sich mit zunehmendem Mangananteil weiter in Richtung Mangan verschiebt.

In der OER zeigt in den CoMn-BTC (MW) MOFs der Co-BTC (MW) MOF die geringsten Überspannungen (317 mV; 371 mV) bei niedrigen und hohen Stromdichten. Ähnlich wie bei den NiMn-BTC (MW) MOFs steigen die Überspannungen mit zunehmenden Mangananteilen an, wodurch Mn-BTC (MW) zu den inaktivsten Materialien für die OER in dieser Arbeit gehört (368 mV; 493 mV).

In der HER ist kein eindeutiger Trend in den Überspannungen bei geringen Stromdichten erkennbar, da die niedrigste Überspannung bei 338 mV (CoMn₃-BTC (MW)) liegt, welche sogar die geringste Überspannung bei dieser Stromdichte aller in der Mikrowellen hergestellten Proben aufweist, und die höchste Überspannung bei 376 mV (CoMn-BTC (MW)). Allerdings zeigt sich bei hohen Stromdichten, dass die Überspannungen ausgehend von der Verbindung CoMn-BTC (MW) mit zunehmenden Mangananteil steigen. Daher weist Co-BTC (MW) die geringste Überspannung bei hohen Stromdichten auf (351 mV; 424 mV).

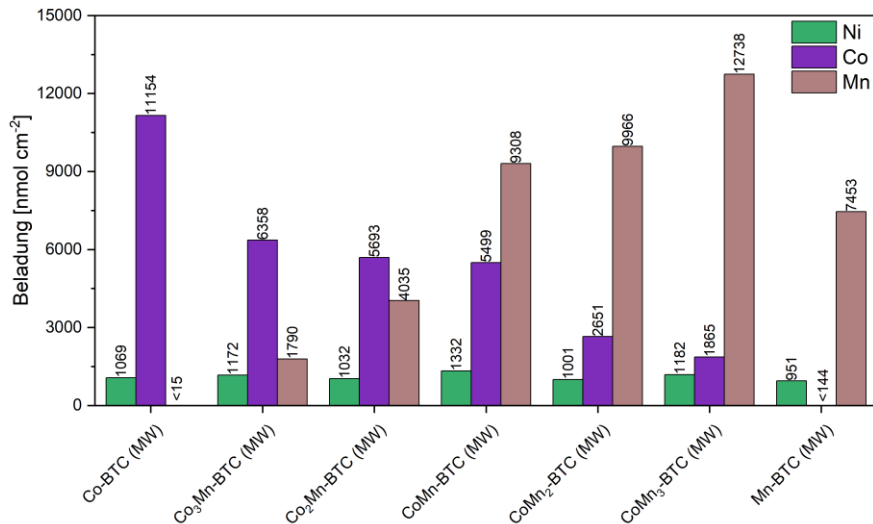


Abbildung 65: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

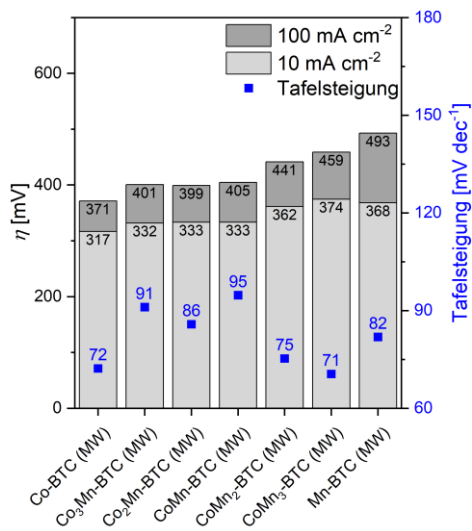


Abbildung 66: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

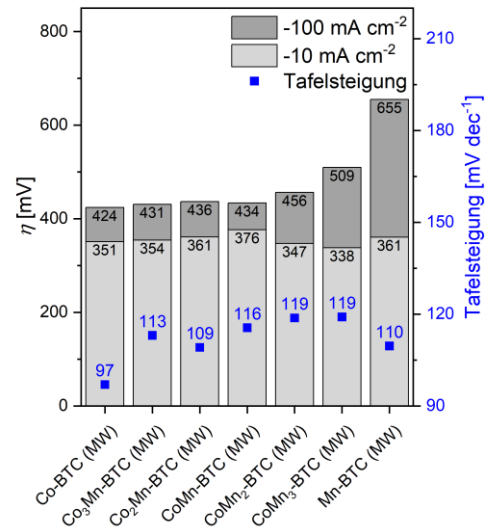


Abbildung 67: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

Die Untersuchung der Beladungen der CoZn-BTC (MW) MOFs (Abbildung 68) zeigt ähnliche Muster wie bei den NiZn-BTC (MW) MOFs, da ebenfalls Zink vermehrt in die Struktur der MOFs eingebaut wird. So weisen Co₃Zn-BTC (MW) und Co₂Zn-BTC (MW) jeweils ein Zink-zu-Cobalt-Verhältnis von ca. 1:1 auf, wobei dieses bei höheren Zinkanteilen überproportional ansteigt. Die Gesamtbeladung zeigt keinen eindeutigen Trend, da ein Maximum bei Co₂Zn-BTC (MW) vorliegt, welches zu beiden Seiten abnimmt. Allerdings steigt die Beladung ab CoZn₃-BTC (MW) wieder an.

Die Überspannungen der CoZn-BTC (MW) MOFs zeigen ähnliche Eigenschaften wie die NiZn-BTC (MW) MOFs, da die Überspannungen sowohl in der HER als auch in der OER mit steigendem eingesetztem Zinkanteil stark ansteigen. In der OER weist der Co-BTC (MW) MOF die niedrigsten Überspannungen auf (317 mV; 371 mV). Im Gegensatz dazu zeigt der reine Zn-BTC (MW) MOF die höchsten Überspannungen (377 mV; 567 mV). Der gleiche Trend ist ebenfalls in der HER zu beobachten, da der reine Co-BTC (MW) MOF die geringsten Überspannungen (351 mV; 424 mV) und der Zn-BTC (MW) MOF die höchsten Überspannungen aufweist (618 mV; 764 mV).

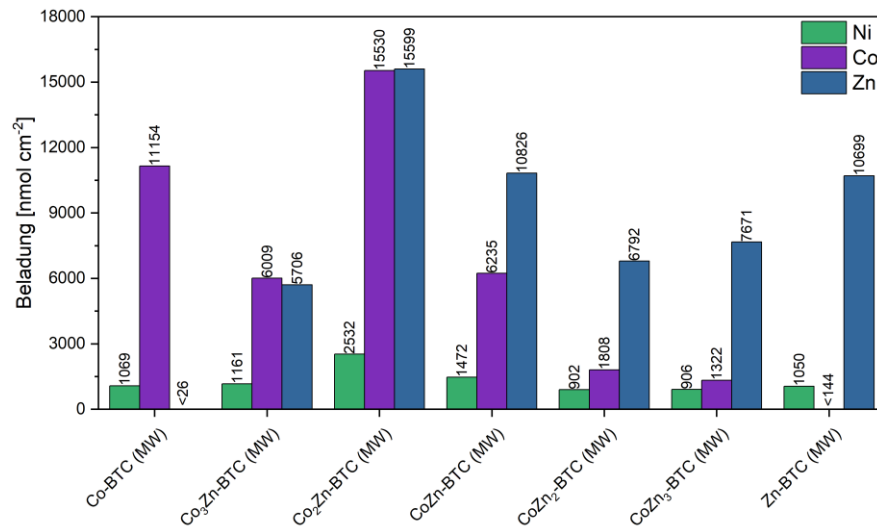


Abbildung 68: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

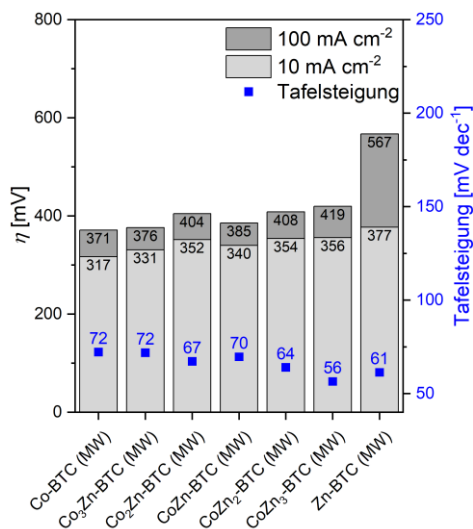


Abbildung 69: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

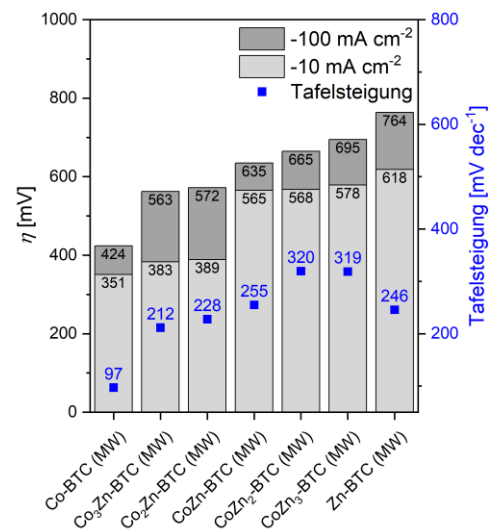
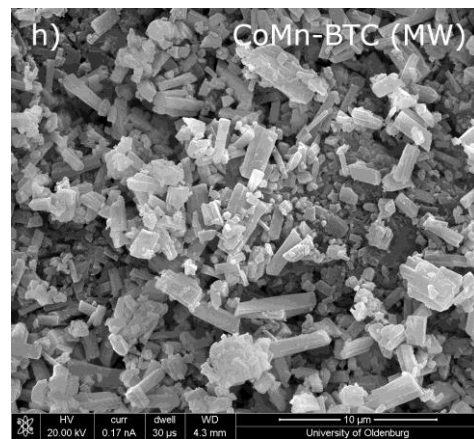
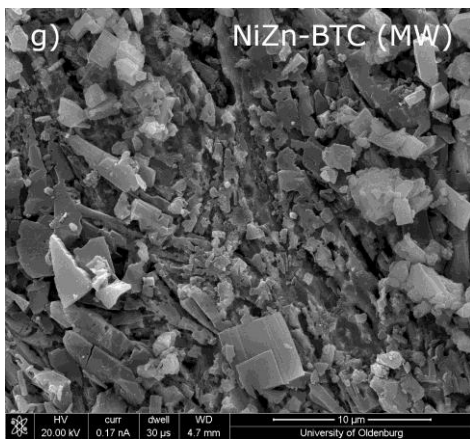
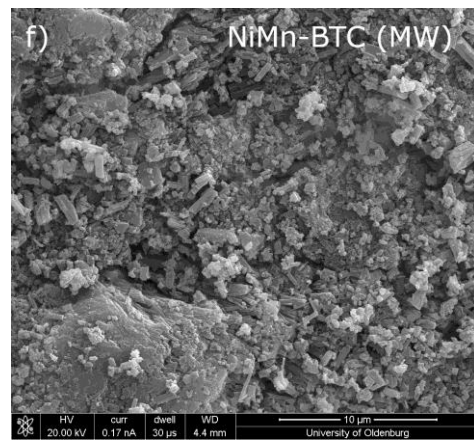
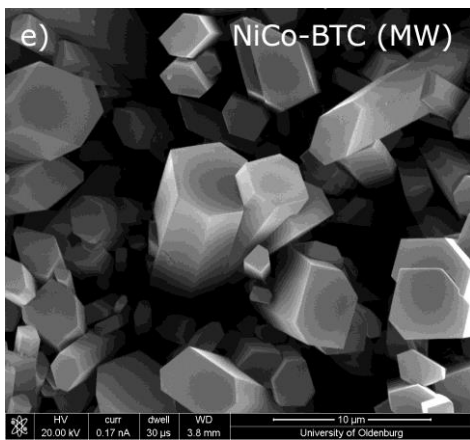
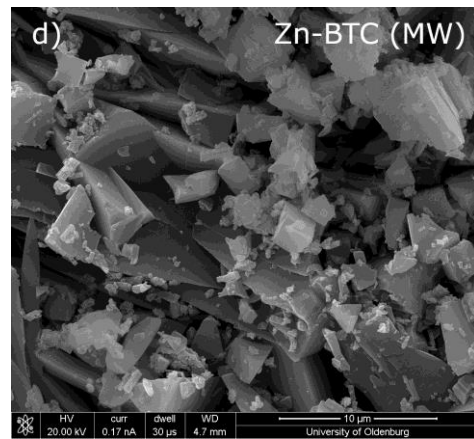
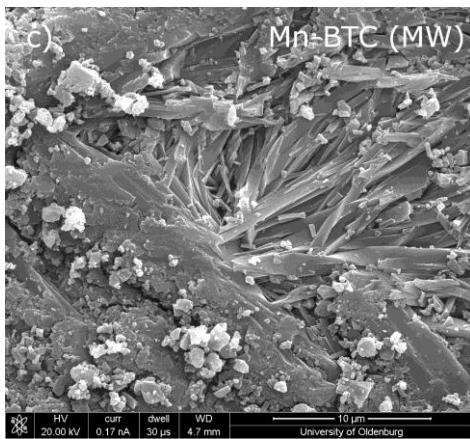
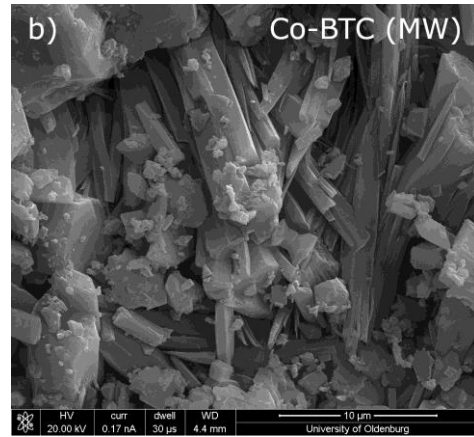
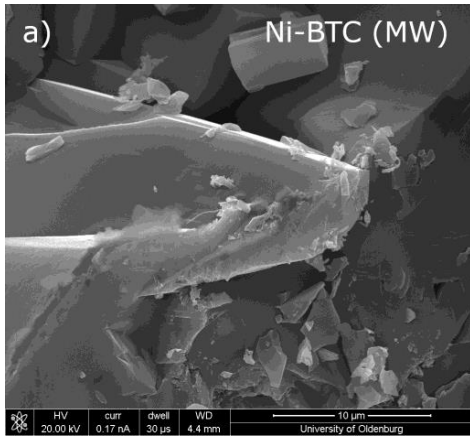


Abbildung 70: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

Wie bereits in den Fotoaufnahmen aus Abbildung 54 ersichtlich war, zeigte Ni-BTC (MW) sehr große Stäbchen. Dieses Phänomen lässt sich auch in den REM-Aufnahmen (Abbildung 71) beobachten. Allerdings sind die entstandenen Stäbchen mit einem Durchmesser von $\approx 50 \mu\text{m}$ so groß, dass diese aus dem, aus vergleichsgründen gewählten, Bildausschnitt herausragen. Im Gegensatz dazu weist Co-BTC (MW) deutlich kleinere Stäbchen mit einem Durchmesser von $\approx 3 \mu\text{m}$ auf. Mn-BTC (MW) zeigt teilweise sehr dichte Bereiche, die jedoch von sehr kleinen Nadeln mit einem Durchmesser von $\approx 2 \mu\text{m}$ unterbrochen werden. Im Gegensatz zu den anderen gezeigten Strukturen weicht die Mn-BTC (MW) Struktur von diesen ab, da weder Stäbchen noch kubische Partikel erkennbar sind. Dies deckt sich mit den aufgenommenen XRDs, in denen die gemessene Mn-BTC (MW) Struktur von der simulierten abweicht, wodurch es zu einer Ausbildung einer anderen Kristallstruktur kommt. Der Zn-BTC (MW) MOF hingegen besitzt etwas größere Stäbchen mit einem Durchmesser von $\approx 5 \mu\text{m}$, die jedoch von vielen kleinen, teilweise kubischen, Partikeln auf der Oberfläche bedeckt werden. Bei der Mischung von zwei Metallionen in den MOFs entstehen Mischungen in der Morphologie. Zum Beispiel zeigt der NiCo-BTC (MW) definierte Stäbchen ($D \approx 5 \mu\text{m}$), die eine bevorzugte Wachstumsrichtung orthogonal zur Elektrode aufweisen. Dies könnte darauf hindeuten, dass das Wachstum an bereits gebildeten Partikel verstärkt stattfindet und dadurch gewisse Vorzugsrichtungen auftreten. Sehr kleine Partikel ($D \approx 100 \text{ nm}$) sind hingegen beim NiMn-BTC (MW) MOF zu erkennen, die teilweise von etwas größeren Stäbchen ($D \approx 1 \mu\text{m}$) bedeckt werden. Auf der NiZn-BTC (MW) Elektrode sind viele unterschiedlich große und dichte Bereiche zu erkennen. Es scheint, als wären die gebildeten Strukturen zerbrochen und würden sich zufällig angeordnet haben. Die vorher vermutete verstärkte Ausbildung der Manganstruktur kann durch die REM-Aufnahme der NiMn-BTC (MW) bestätigt werden, da bei den anderen beiden Nickel-Bimetall-MOFs (MW) größere Nadeln oder Kristalle erkennbar sind, die bei dieser Aufnahme durch eine nahezu homogene poröse Oberfläche ersetzt werden. CoMn-BTC (MW) zeigt wiederum geordnete Strukturen, die sich aus vielen kleinen Stäbchen ($D \approx 2 \mu\text{m}$) zusammensetzen. Dies könnte auch die erhöhte Aktivität in der HER erklären, da die Manganstruktur weniger stark ausgeprägt wird (vgl. Abbildung 55), welche sonst die Aktivität verringert hat. Im CoZn-BTC (MW) MOF hingegen treten Nadeln auf, die eine spitze Form aufweisen.



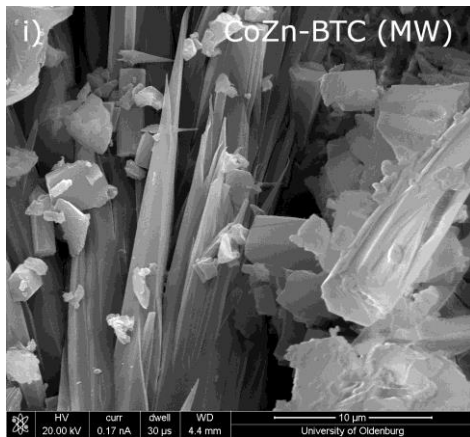


Abbildung 71: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt, Mangan und Zink Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Mn-BTC, d) Zn-BTC, e) NiCo-BTC, f) NiMn-BTC, g) NiZn-BTC, h) CoMn-BTC und i) CoZn-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

In Abbildung 72 bis 75 sind die Röntgen-Filmdiffraktogramme und die REM-Aufnahmen von Ni-, Co-, Mn- und Zn-BTC (MW) sowohl vor der Charakterisierung als auch nach der HER und OER dargestellt. Die XRDs der Ni-BTC (MW) Elektroden zeigen dieselben Reflexe wie vor der Charakterisierung, jedoch hat sich die Intensität des Reflexes bei ca. 22° nach der HER stark erhöht, welcher aus der (400)-Kristallebene folgt. Dies könnte auf eine verstärkte Ausbildung der (400)-Ebene in der HER hindeuten oder auf eine verstärkte Abnutzung der anderen Kristallebenen, wodurch die (400)-Ebene verstärkt im XRD dargestellt wird. In den REM-Aufnahmen hingegen zeigte sich, dass die sehr großen Stäbchen, welche vorher einen Durchmesser von etwa 50 µm hatten, nach der Charakterisierung zerbrochen sind und sich der Durchmesser auf ca. 10 µm verringert hat, dies deutet auf eine langfristige Abnutzung der Partikel hin.

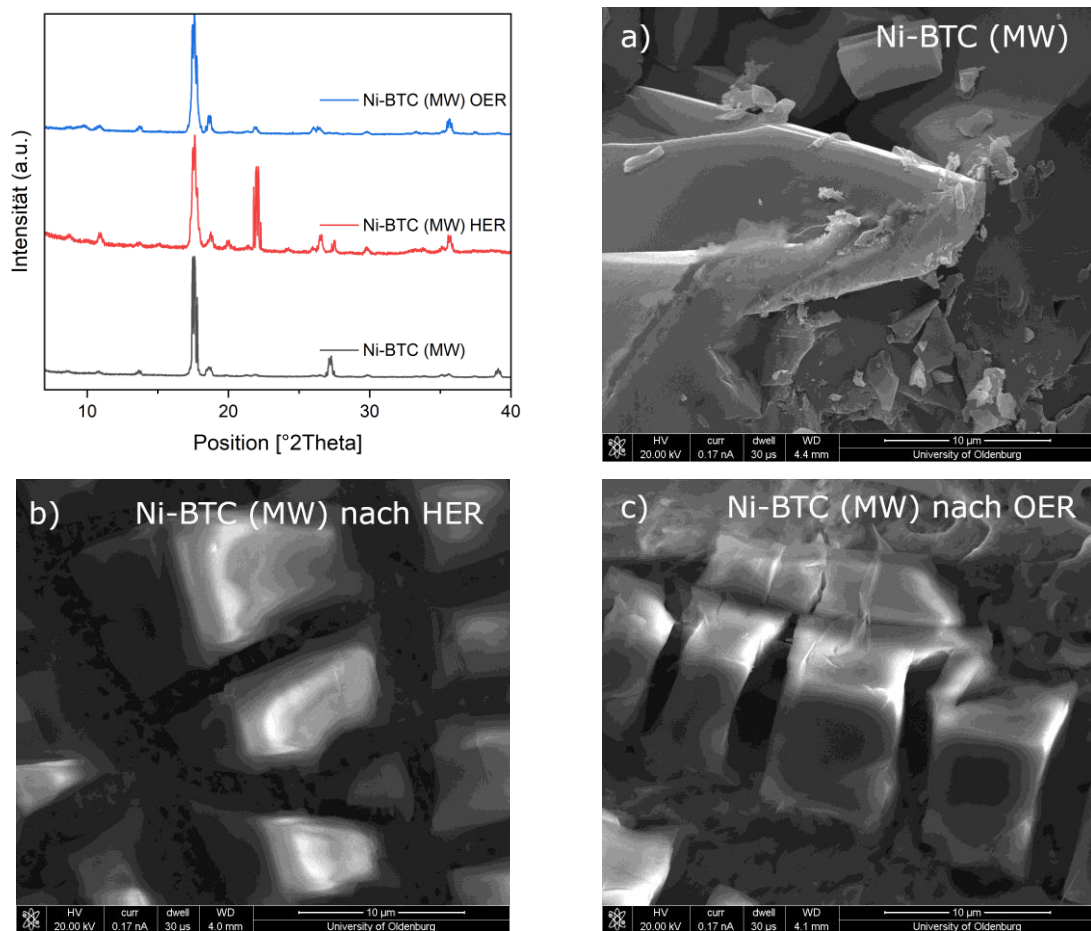


Abbildung 72: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

Bei den Co-BTC (MW) MOFs zeigt sich sowohl bei den XRDs als auch in den REM-Aufnahmen keine signifikante Veränderung zu der Elektrode vor der Charakterisierung. Lediglich die Reflexintensitäten bei 10 und 17° verändern sich nach den Charakterisierungen. Die erhöhte Rauheit der REM-Aufnahmen nach den Charakterisierungen folgt aus der fehlenden Beschichtung mit Gold, wodurch es an der Oberfläche zu Ladungseffekten kommt, da die Oberfläche keine hohe Leitfähigkeit aufweist.

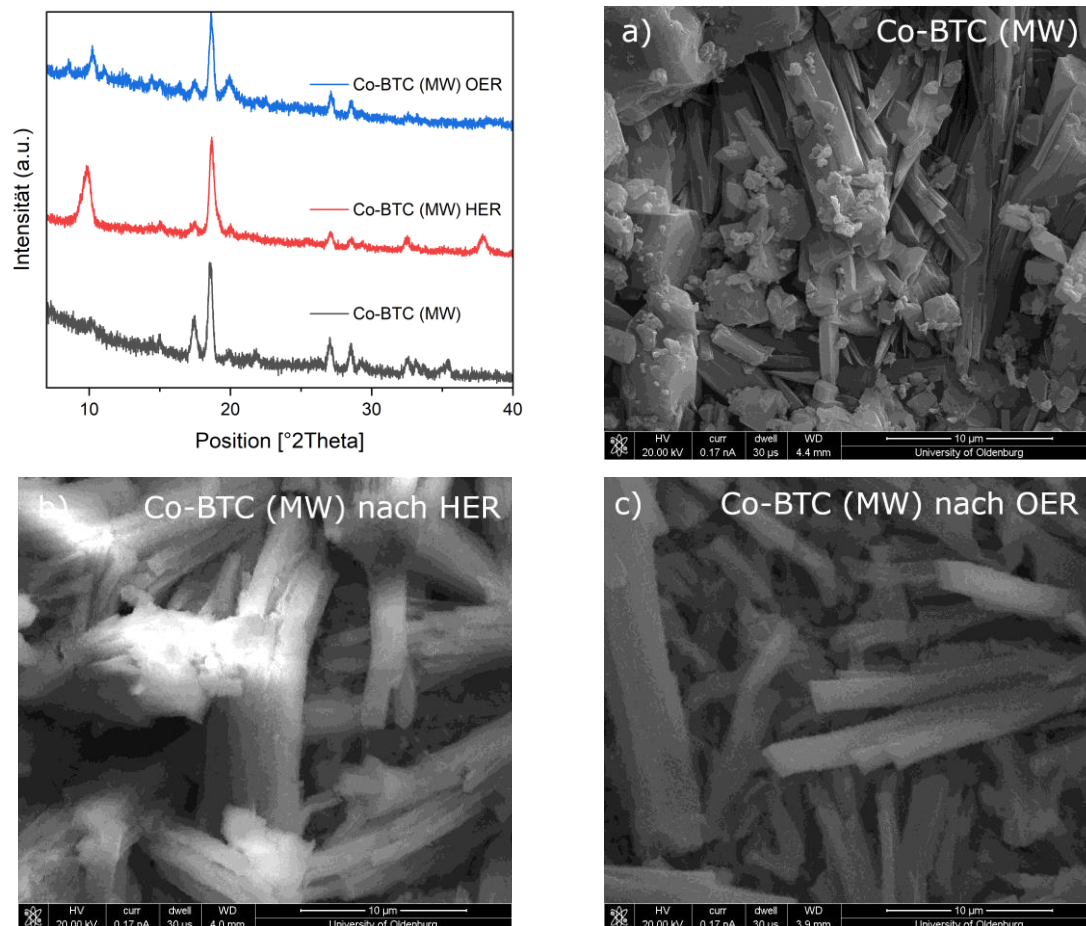


Abbildung 73: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

Nach der Charakterisierung der Mn-BTC (MW) MOFs tritt die größte Veränderung auf. Die dichten Bereiche, die vor den Charakterisierungen sichtbar waren, sind nach diesen verschwunden und es sind nur noch die kleinen Stäbchen zu erkennen. Zudem verschwand nach der HER ein Hauptreflex bei 28°, welcher möglicherweise auf die kleinen, eventuell gering kristallinen Partikel an der Oberfläche zurückzuführen war. Nach OER hingegen konnten zusätzliche Reflexe gemessen werden, die auf die Bildung von α - und δ -MnO₂ zurückzuführen sind. Diese entstanden durch die Oxidation der Manganzentren. Allerdings sind die charakteristischen Reflexe bei 10° und 21° noch deutlich nach den Charakterisierungen zu erkennen, was darauf hindeutet, dass die MOF-Struktur teilweise erhalten bleibt und nur ein Teil oxidiert wird.

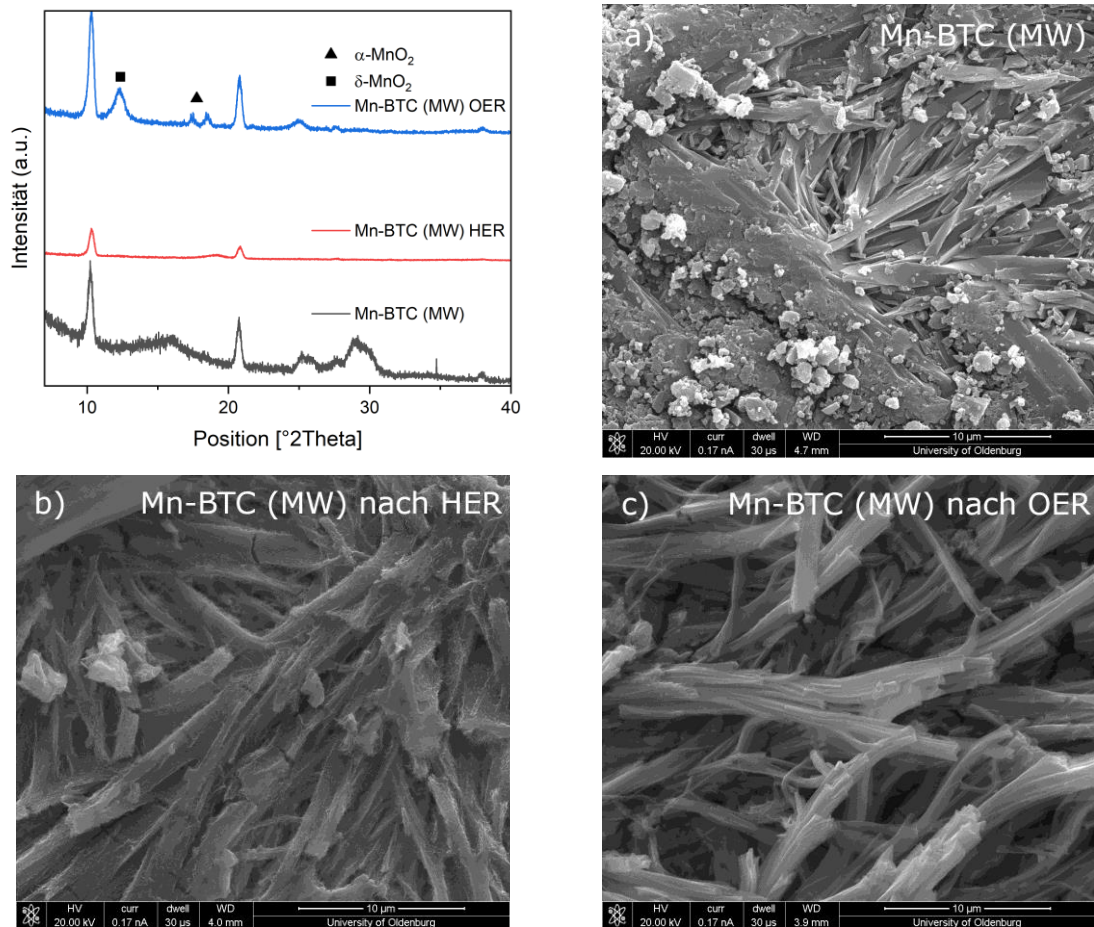


Abbildung 74: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Mn-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μ m. α -MnO₂: COD ID: 1514117^[99], δ -MnO₂ AMCSID ID: 0001300^[100].

Im Falle des Zn-BTC (MW) MOFs zeigen die XRDs nach der Charakterisierung eine identische Struktur im Vergleich zu den vorherigen Messungen. Allerdings sind in den REM-Aufnahmen keine einzelnen Partikel erkennbar, sondern nur noch eine homogene poröse Struktur. Dies könnte die geringe Aktivität der Zn-BTC (MW) MOFs erklären, da ein Großteil der Partikel durch die OER und HER so stark abgenutzt werden, dass diese sich auf- oder ablösen und deshalb nicht mehr katalytisch aktiv sein können.

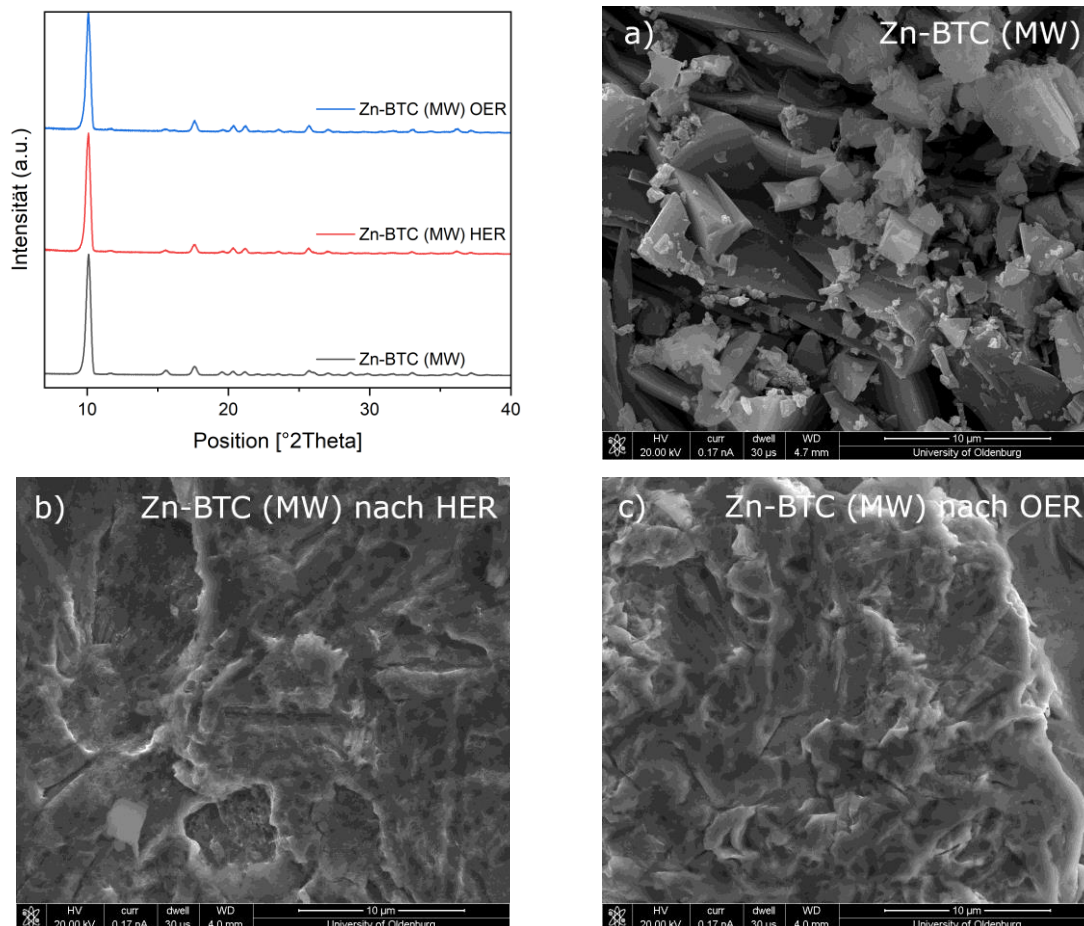


Abbildung 75: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Zn-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm .

Repräsentativ für die Synthesen in der Mikrowelle wurden die NiMn-BTC (MW) und CoZn-BTC (MW) Elektroden, sowohl vor als auch nach der Charakterisierung, mittels XPS untersucht. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 76 dargestellt. Dabei zeigte sich vor der Charakterisierung, dass auf der NiMn-BTC (MW) Elektrode im Gegensatz zur CoZn-BTC (MW) Elektrode Ni²⁺-Ionen (854,8 eV) nachgewiesen werden konnten.^[87] Dies deckt sich mit den Ergebnissen der ICP-OES Untersuchungen und lässt darauf schließen, dass die durch ICP-OES nachgewiesenen Mengen an Nickel in den Proben, in denen kein Nickel eingesetzt wurde, aus tieferen Schichten des MOFs oder aus der Grenzschicht zwischen Elektrode und MOF stammen. Die Co2p und Zn2p Spektren zeigen, dass Cobalt (781,1 eV) und Zink (1021,1 eV) jeweils nur in der Oxidationsstufe +II vorliegen, wie es bereits durch die bestimmte Struktur mittels XRD zu erwarten war.^[86, 101] Auf der NiMn-BTC (MW) Elektrode konnten hingegen verschiedene Oxidationsstufen (+II (640,5 eV), +III (642,2 eV), +IV (643,6 eV)) von Mangan nachgewiesen werden.^[102] Diese könnten zu den veränderten Strukturen in den XRDs geführt haben, die aufgetreten sind, wenn Mangan in den Synthesen eingesetzt wurde. Nach den Charakterisierungen kann auf den NiMn-BTC (MW) und CoZn-BTC (MW) Elektroden nur Ni²⁺ nachgewiesen werden. Bei der NiMn-BTC (MW) war dies bereits vor der Charakterisierung nachweisbar, allerdings konnte dies vorher nicht auf der CoZn-BTC (MW) gemessen werden. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass durch die Charakterisierung das Nickel aus tieferen Schichten des MOFs an die Oberfläche getragen wird, bzw. die Struktur so stark an der Oberfläche abgenutzt wird, dass die tieferen Schichten messbar werden. Wie bereits in den Autoklavensynthesen (Kapitel 6.2) gezeigt, bildet sich auch bei den Mikrowellensynthesen nach oder während der Charakterisierung Co³⁺ (779,1 eV). Da allerdings vor der Charakterisierung kein Co³⁺ nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Oxidation nach der Charakterisierung auftritt, da während der HER an der Elektrode reduziert wird und deshalb Co²⁺ nicht zu Co³⁺ oxidiert werden kann. In den Mn2p Spektren ist nach der Charakterisierung nur noch Mn²⁺ und Mn³⁺ und kein Mn⁴⁺ nachweisbar. Dies könnte die Strukturveränderungen in den aufgenommenen XRDs nach der elektrochemischen Charakterisierung erklären, da einige Reflexe nach der Charakterisierung nicht mehr auftreten. In den Zn2p Spektren nimmt die Intensität der Zn²⁺-Peaks nach den Charakterisierungen ab, dies könnte auch durch die verstärkte Degradation in den REM-Aufnahmen erklärt werden.

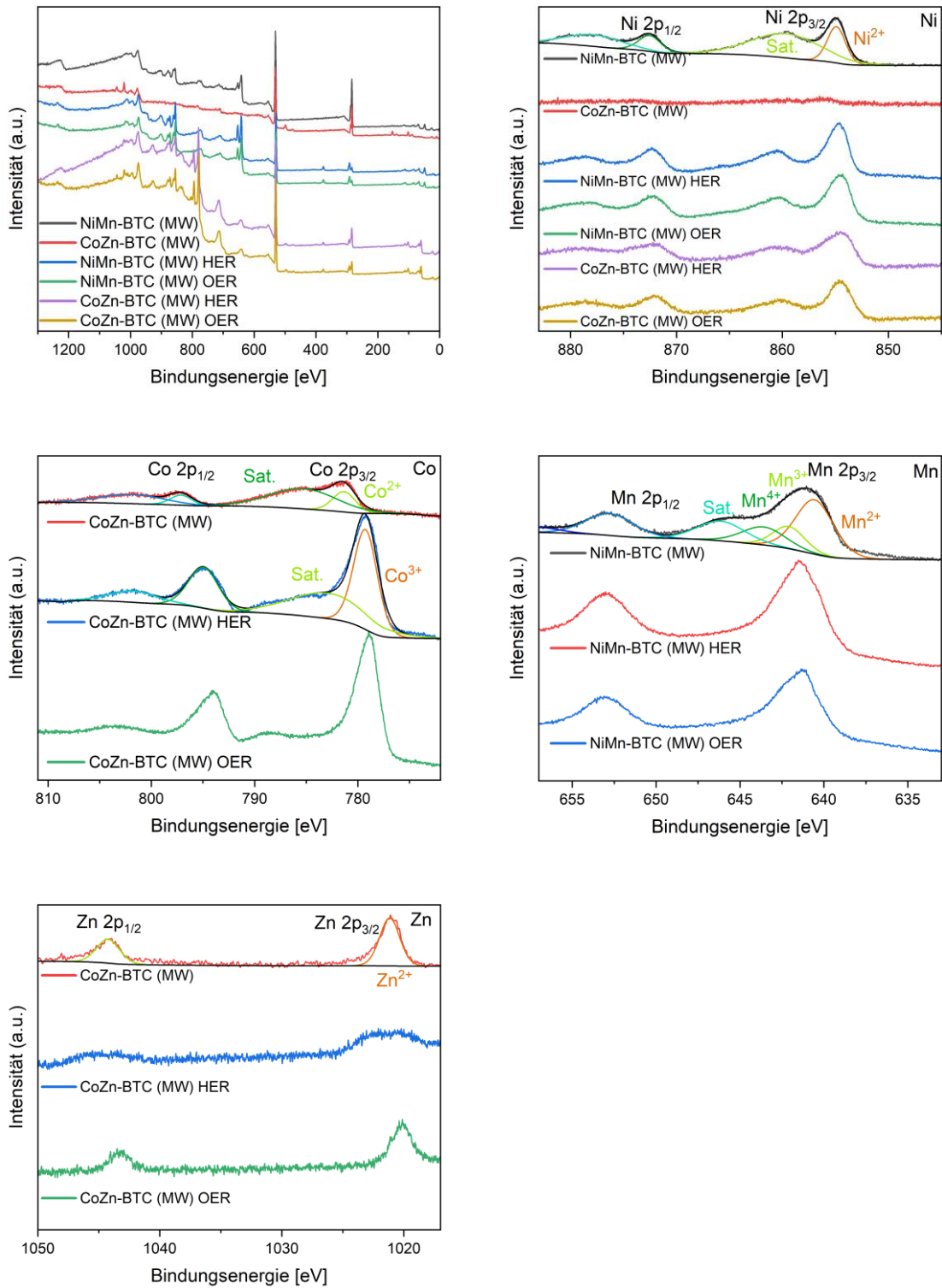


Abbildung 76: XPS Spektren von NiMn-BTC (MW) und CoZn-BTC (MW): Volles Spektrum, Ni2p, Co2p, Mn2p und Zn2p.

6.3.2. Fazit Mikrowellensynthese

Die in diesem Kapitel diskutierten MOFs, die durch eine Mikrowellensynthese direkt auf einem Substrat gebildet wurden, zeigten sehr hohe Kristallinitäten und geringe Überspannungen sowohl in der HER als auch in der OER. Die Bedeckung der Substrate war hoch und die Beladung entsprach größtenteils der eingesetzten Verhältnisse an Metallionen.

Die geringste Überspannung in der OER zeigte die Verbindung NiCo₂-BTC (MW) (real: Ni₁Co_{1,94}) mit einer Überspannung von 244 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻², welches einer Reduktion zu einer unbeschichteten Nischelektrode von 160 mV entspricht. Bei einer Stromdichte von 100 mA cm⁻² zeigte Ni₃Co-BTC (MW) (real: Ni₃Co_{0,77}) die geringste Überspannung mit 319 mV, dies entspricht einer Reduktion von 320 mV. In der HER wies CoMn₃-BTC (MW) (real: Ni_{0,58}Co₁Mn_{6,75}) bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² die geringste Überspannung mit einem Wert von 338 mV auf (Reduktion um 80 mV) auf. Bei einer hohen Stromdichte von 100 mA cm⁻² hat Co-BTC (MW) (real: Ni_{0,10}Co₁) eine Überspannung von 424 mV gezeigt, dies entspricht einer Reduktion zum Referenzsubstrat von 120 mV. In einem kurzen Vergleich zu den Autoklavensynthesen zeigen die Mikrowellensynthesen geringfügig höhere Überspannungen, allerdings konnte die Synthesezeit um 90 % reduziert werden und zudem konnten höhere Kristallinitäten erreicht werden.

In den ICP-OES Messungen wurde gezeigt, dass Nickelionen aus dem Substrat während der Synthese in die MOFs eingebaut wurden. Zudem stiegen die Aktivitäten in der HER mit höheren Cobaltanteilen. Allerdings führten hohe Zinkanteile zu geringeren Aktivitäten in der HER. In der OER konnte nur der Trend beobachtet werden, dass die Aktivitäten mit höheren Mangananteilen sinken. Außerdem konnte bewiesen werden, dass die Monometall-MOFs geringere Aktivitäten aufweisen als die Bimetall-MOFs.

Ebenfalls konnte durch die ICP-OES Messungen gezeigt werden, dass sich Nickel und Cobalt in etwa in demselben Verhältnis in die MOFs einbauen, wie diese eingesetzt wurden. Mangan und Zink hingegen bauten sich überproportional zur eingesetzten Menge in die Struktur ein. Bei Betrachtung der Gesamtbeladung wurde ersichtlich, dass diese mit steigenden Mangan- und Zinkanteilen stark abnahm.

Sowohl in den gemessenen XRDs als auch in den REM-Aufnahmen konnten hohe Kristallinitäten und geordnete Partikel bzw. Stäbchen nachgewiesen werden, die mit den Erwartungen der Mikrowellensynthese übereinstimmten.^[42] Zudem konnte gezeigt werden, dass die Partikel sowohl nach der HER als auch der OER weitgehend die gleiche Kristallstruktur und die gleiche Morphologie behalten haben. Lediglich vereinzelte Oxidationen in den Mn-BTC (MW) MOFs konnten nachgewiesen werden.

Da allerdings keine vergleichbaren Mikrowellensynthesen von MOFs in der Literatur bekannt sind, die zur elektrokatalytischen Wasserspaltung genutzt wurden, auch nicht von Bulkmaterial, ist der Vergleich mit der Literatur schwierig. Lediglich vereinzelte Bulksynthesen in Mikrowellen mit Terephthalsäure als Linker sind in der Literatur beschrieben. In diesen Synthesen wurden Cobalt-, Nickel- und Eisenchlorid in einem Verhältnis von 2:2:1 in einer Lösung aus DMF, Ethanol und Wasser (16:1:1) gegeben, wobei Terephthalsäure bereits im molaren Verhältnis 1:1 zu den Metallsalzen vorlag. Anschließend wurde diese Lösung mit Triethanolamin versetzt und für 30 Minuten bei 40 °C in einer Mikrowelle erhitzt. Der erhaltene Feststoff (US-MW-Ni₄Co₄Fe₂-UMOFNs (real: Ni₄Co_{3,26}Fe_{1,95})) wurde auf eine *glassy carbon electrode* gegeben und es konnte eine Überspannung in der OER bei 10 mA cm⁻² von 245 mV bestimmt werden (IR-korrigiert).^[103] Dieses Beispiel zeigt eine ähnliche Überspannung zu den selbsthergestellten MOFs (NiCo₂-BTC (MW): 244 mV). Allerdings ist der Vergleich schwierig, da in den beiden Synthesen nicht die gleichen Linker verwendet wurden und zudem Eisenionen eingesetzt wurden, wodurch unterschiedliche Strukturen mit anderen chemischen und physischen Eigenschaften erhalten wurden.

6.4. Direkte Bildung von metallorganischen Gerüstverbindungen auf Stahlsubstraten

Während der Synthese in der Mikrowelle zeigte sich bei dem Austausch des Nickelsubstrats durch ein Stahlsubstrat ebenfalls eine Bildung eines Feststoffes auf dem Substrat. Bei der Untersuchung von diesem stellte sich heraus, dass der MOF bereits ohne die Zufuhr von externer thermischer Energie direkt auf dem Substrat gebildet wurde, wenn sich dieses über längeren Zeitraum in einer Lösung aus Wasser und Ethanol (1:2) und vorhandenen Metallionen und Linker befand. Weitere Untersuchungen zeigten, dass dies nur für bestimmte Substrate, Metallsalze und Lösungsmittel möglich ist. Unter anderem wurden unlegierter Baustahl (1.0038), verzinkter Stahl, Zink, Invar 36 (1.3912), Aluminium (3.0517) und AlMg₃ (3.3535) erfolgreich als Substrate getestet. Die Substrate Edelstahl (1.4301), Nickel (2.4066), Messing (2.0321) und Bronze (2.1020) zeigten jedoch keine Ausbildung eines MOFs. Als erfolgreich getestete Metallsalze stellten sich die Nitratsalze von Natrium (+I), Kalium (+I), Magnesium, Calcium, Mangan, Cobalt, Nickel und Zink, jeweils in der Oxidationsstufe +II, heraus. Die Nitratsalze von Chrom (+III), Eisen (+III) und Kupfer (+II) hingegen führten zu einer Bildung einer Suspension mit hoher Viskosität oder zur Ausfällung eines Feststoffes aus der Lösung, aber nicht auf dem Substrat. Es ist davon auszugehen, dass weitere Metallionen in der Oxidationsstufe +I und +II für die Reaktion geeignet sind, wenn diese in dieser Oxidationsstufe stabil sind. Als Lösungsmittel stellte sich nur ein Gemisch aus (verg.) Ethanol und Wasser als geeignet heraus, da sowohl bei Weglassen von Wasser oder Ethanol nicht die gewünschte Reaktion abläuft. Eine Synthese in DMF war nicht möglich.

Für die nachfolgenden Ergebnisse wurde unlegierter Stahl (1.0038) als Substrat verwendet. Als Metallsalze wurden jeweils die Nitrate von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink (in der Oxidationsstufe +II) verwendet, da diese bereits gute Aktivitäten in den Mikrowellensynthesen (Kapitel 6.3) gezeigt haben. Als Lösungsmittel kam ein Gemisch aus Wasser und verg. Ethanol im Verhältnis von 1:2 zur Anwendung. Während der Synthese bildete sich mit zunehmender Synthesezeit ein brauner Feststoff in der Lösung, dieser ist auf die Herauslösung von Eisenionen aus dem Substrat und der darauffolgenden Bildung von MIL-100(Fe) zurückzuführen (vgl. Abbildung S 20). Vermutlich läuft bei den direkten Synthesen ein ähnlicher Mechanismus wie bei den Autoklaven- und Mikrowellensynthesen ab, da bei diesen auch die Ionen aus dem Substrat in der MOF-Struktur nachgewiesen werden konnten. Allerdings könnte es aufgrund des unedlen Substrats sein,^[70] dass diese Reaktion bereits ohne die Zufuhr von externer thermischer Energie abläuft. Dies könnte auch durch die anderen getesteten Substrate bestätigt werden, da die Substrate, auf denen sich der MOF gebildet hat, alle unedler (in Bezug auf die elektrochemischen Spannungsreihe) sind als die Substrate, auf denen nichts gebildet wurde.

6.4.1. Variation der Syntheszeit und der Konzentration in der direkten Synthese

Bei der in Kapitel 4.4 beschriebenen Synthese ist die Auswahl der verwendeten Reaktionsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Die benötigte Reaktionszeit unterscheidet sich stark, je nachdem, ob die gesamte Elektrode oder nur eine definierte Fläche von der Reaktionslösung bedeckt wird (vgl. Abbildung 10). Die Unterschiede in der Beladung sind besonders deutlich, wie in Abbildung 77 (vollständige Bedeckung) und Abbildung 78 (2 cm² Bedeckung) für das Beispiel NiCo-BTC nach unterschiedlichen Syntheszeiten gezeigt ist. Die Beladung (Eisen ausgeschlossen) nimmt mit der Syntheszeit zunächst zu, erreicht jedoch ab einem bestimmten Punkt einen Sättigungswert und nimmt danach wieder ab. Dieses Verhalten kann möglicherweise auf das Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier^[104]) zurückgeführt werden, da die entstehenden Produkte nicht abgeführt werden. Es wurde festgestellt, dass die Gesamtbeladung pro cm² der teilweisen Bedeckungen drei- bis sechsmal höher ist als bei der vollständigen Bedeckung. Zudem ist der Eisenanteil bei teilweiser Bedeckung im Vergleich zum Nickel- und Cobaltanteil deutlich höher (ca. Faktor 5 gegenüber Faktor 1,5 bei vollständiger Bedeckung). Der gemessene Eisenanteil steigt im Trend mit der Syntheszeit und kann hauptsächlich auf Eisen in den gebildeten MOFs zurückgeführt werden, da bei Messung eines nicht funktionalisierten Substrats nur geringe Mengen Eisen (8167 nmol cm⁻²) (Abbildung S 6) nachgewiesen wurden, während bei den teilweise beschichteten Elektroden (> 26000 nmol cm⁻²) deutlich höhere Mengen an Eisen gemessen werden konnten. Es kann daher angenommen werden, dass das Substrat (in diesem Fall Stahl) während der Synthese Eisenionen abgibt, die sich in die MOF-Struktur einbauen, allerdings nicht in Form der MIL-100(Fe)-Struktur, da im XRD nur die Ni/Co-BTC Struktur auf den Elektroden nachgewiesen werden kann. Da jedoch nicht genau festgestellt werden kann, in welchem Maße und in welcher Form das Eisen in die Struktur eingebaut wird, wird im Nachfolgenden der Hauptfokus auf die eingesetzten Metallionen gelegt. Die gemessenen Verhältnisse von Nickel-zu-Cobalt sind bei beiden Synthesewegen ähnlich und vergleichbar, allerdings wird Cobalt immer etwas verstärkt in die Struktur eingebaut.

Nachfolgend werden die Unterschiede in den beiden Synthesewegen dargestellt, die zu den stark variierten Beladungen geführt haben. Für beide Synthesewege wurde die gleiche Konzentration an Nickel- und Cobaltnitrat und Trimesinsäure verwendet. Allerdings wurden bei der vollständig bedeckten Elektrode 20 mL der Lösung verwendet, während bei der teilweise bedeckten Elektrode nur 5 mL verwendet wurden. Da die Fläche der vollständig bedeckten Elektrode 10,64 cm² und die der teilweise bedeckten Elektrode 2 cm² beträgt, ist die Konzentration pro zu funktionalisierender Fläche bei der teilweise bedeckten Elektrode um 33 % höher. Zudem unterscheidet sich das Leervolumen des Reaktionsgefäßes, da für beide Synthesen ein 20 mL Rollrandglas mit Deckel verwendet wurde. Bei der Synthese mit vollständiger Bedeckung ist das Leervolumen entsprechend

gering, während das Leervolumen bei der Synthese mit teilweiser Bedeckung ca. 15 mL beträgt. Da während der Synthese Gas entstand, vermutlich aufgrund der Oxidation der Stahlelektrode in dem saurem Milieu (durch die Trimesinsäure (pK_s: 3,12, 3,89 4,70))^[105] und der Reduktion von Protonen in Form von Wasserstoff, welches nicht entweichen konnte und dadurch ein Druck aufgebaut wurde, könnte dies ein möglicher Grund für die höhere Beladung sein. Bei einem kleineren Leervolumen wäre diese Druck entsprechend höher als bei einem größeren Leervolumen. Dies würde dem Prinzip von Le Chatelier^[104] entsprechen, wonach bei einer Gasbildung auf der Produktseite die Rückreaktion zur Eduktseite gefördert wird, bzw. die Reaktion zum Produkt gehindert wird. Dadurch würde sich nicht unendlich viel Material auf der Elektrode bilden und es könnte ein Grund für die Abnahme der Beladung nach einer bestimmten Synthesedauer sein.

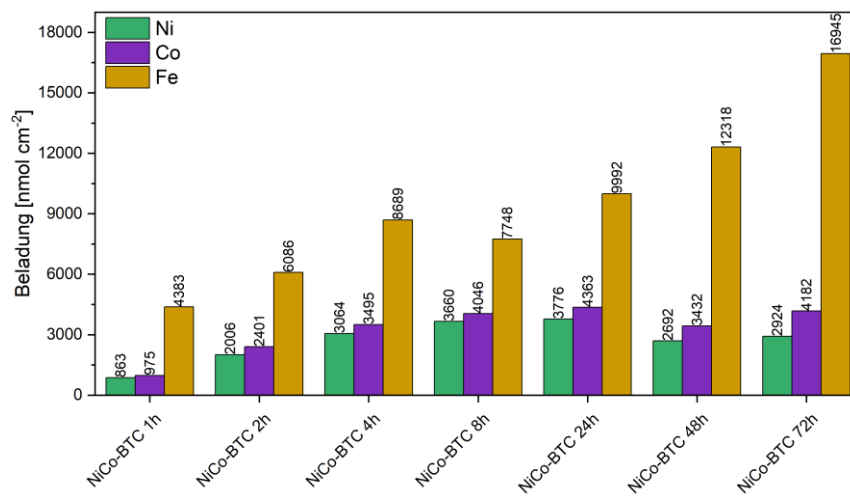


Abbildung 77: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit fester Nickel- und Cobalt-Zusammensetzung (1:1) gemessen nach unterschiedlichen Synthesedauern. Das Stahlsubstrat war vollständig von der Lösung bedeckt.

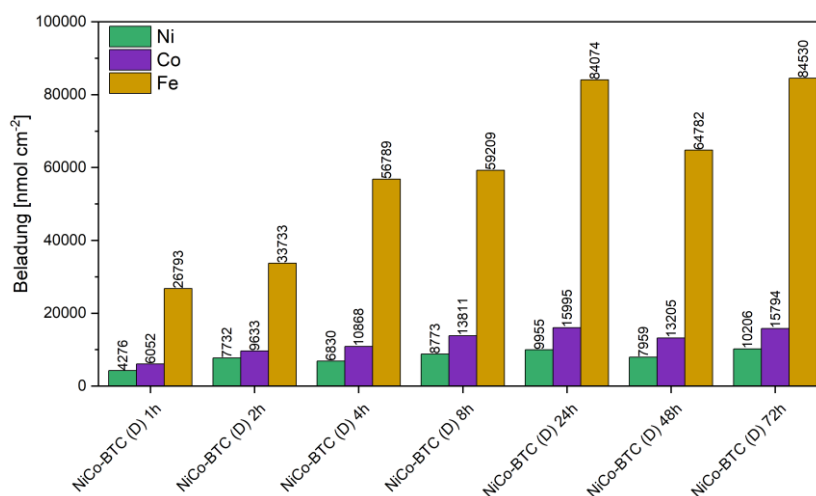


Abbildung 78: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit fester Nickel- und Cobalt-Zusammensetzung (1:1) gemessen nach unterschiedlichen Synthesedauern. 2 cm² von dem Stahlsubstrat waren von der Lösung bedeckt.

In Abbildung 79-80 (vollständige Bedeckung) und Abbildung 81-82 (teilweise Bedeckung) sind jeweils die Überspannungen in der OER und HER für Stromdichten von 10 und 100 mA cm⁻² von NiCo-BTC MOFs mit unterschiedlichen Synthesenzeiten dargestellt. Für die vollständig bedeckten Synthesen zeigt sich in der OER ein abnehmender Trend der Überspannungen mit der Synthesezeit, der sich nach etwa 8 h Synthesezeit auf einem Plateau einpendelt. Dieses liegt bei einer Überspannung von ca. 255 mV für Stromdichten von 10 mA cm⁻² und für ca. 295 mV bei 100 mA cm⁻². Ein ähnlicher Trend ist auch in der HER zu erkennen, bei der die Überspannungen mit der Synthesezeit abnehmen und nach 48 h ein Minimum erreichen (357 mV; 420 mV). Allerdings steigt die Überspannung nach 72 h Synthesezeit wieder an (359 mV; 424 mV). Ein möglicher Grund dafür könnten die sinkenden Beladungen nach langen Synthesenzeiten (> 48 h) sein.

Im Vergleich dazu folgen die Überspannungen bei den Synthesen mit den teilweisen Bedeckungen keinen so deutlichen Trends. Bei geringer Stromdichte nehmen die Überspannungen zwar minimal mit der Synthesezeit ab, jedoch ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt wie bei den vollständig bedeckten Elektroden. Somit wird eine minimale Überspannung von 231 mV nach 72 h erreicht, die jedoch bereits nach 4 h bei 239 mV liegt. Bei hohen Stromdichten nehmen die Überspannungen ebenfalls mit längerer Synthesezeit ab, allerdings treten einige Ausreißer auf. Jedoch wird ebenfalls die geringste Überspannung von 260 mV nach 72 h erreicht. In der HER nehmen die Überspannungen bei geringen Stromdichten tendenziell mit der Synthesezeit ab (348 mV nach 72 h), allerdings ist dieser Trend bei hohen Stromdichten nicht zuerkennen (466 mV nach 4 h).

Im Allgemeinen zeigen die teilweise bedeckten Elektroden im Vergleich zu den vollständig bedeckten Elektroden etwas geringere Überspannungen. Dies ist wahrscheinlich auf die höhere Beladung zurückzuführen, die aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit entsteht. Aus diesem Grund werden für alle weiteren Untersuchungen nur die teilweise bedeckten Elektroden mit einer Synthesezeit von 4 h untersucht.

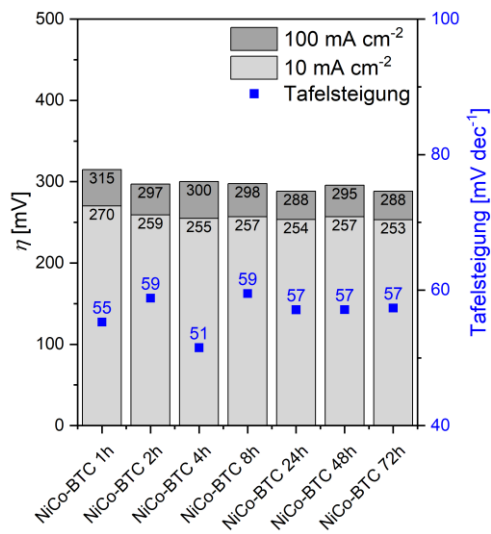


Abbildung 79: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesenzeiten. Vollständige Bedeckung.

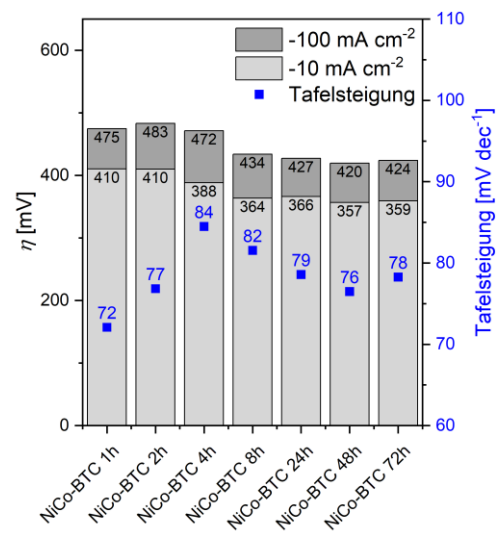


Abbildung 80: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesenzeiten. Vollständige Bedeckung.

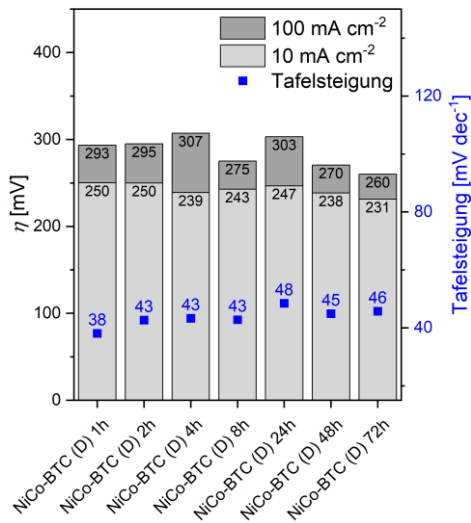


Abbildung 81: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesenzeiten. 2 cm² Bedeckung.

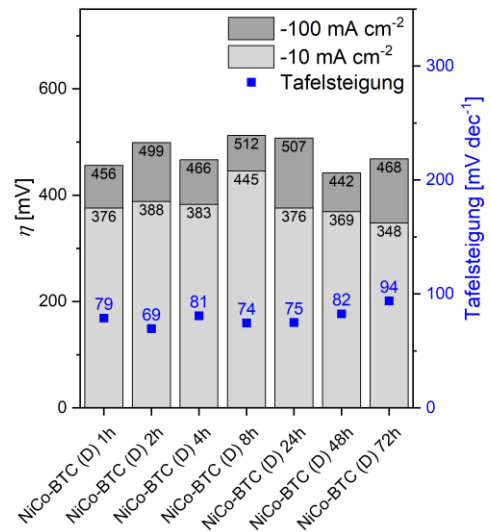


Abbildung 82: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesenzeiten. 2 cm² Bedeckung.

6.4.2. Variation der Zusammensetzung in der direkten Synthese

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden unter meiner Betreuung im Rahmen eines Forschungspraktikums von Levi Laurenz Schlüschen angefertigt.

In Abbildung 83 werden unterschiedliche Elektroden dargestellt, die durch die Verwendung verschiedener Metallionen (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) synthetisiert wurden. Es ist eine umfassende und einheitliche Bedeckung zu beobachten, die sich lediglich in ihrer Farbgebung unterscheidet. Die Farbunterschiede entstehen aufgrund der verwendeten Metallionen, welche sich bei einer Kombination verschiedener Metallionen miteinander vermischen. Im Gegensatz zur Mikrowellensynthese (Abbildung 54) zeigen die Elektroden keine einzelnen Partikel, sondern weisen homogene Flächen auf. Dies ist vermutlich auf die langsame und gleichmäßige Bildung der einzelnen Partikel zurückzuführen, die dadurch in keiner Vorzugsrichtung wachsen.

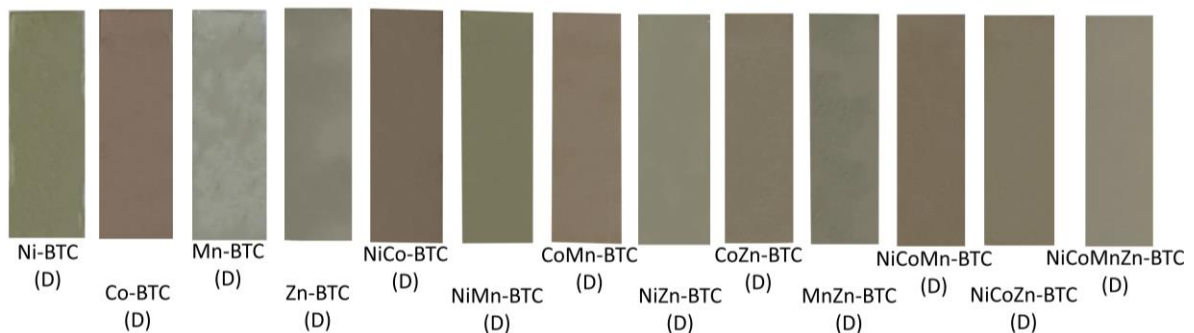


Abbildung 83: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink. Zur Veranschaulichung wurden die Substrate vollständig beschichtet.

Die Röntgen-Filmdiffraktogramme der zuvor gezeigten Elektroden sind in Abbildung 84 dargestellt. Nahezu alle untersuchten Elektroden zeigen ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was auf eine hohe Kristallinität hinweist. Lediglich beim Mn-BTC (D) ist eine geringe Intensität der Reflexe im Vergleich zum Rauschen festzustellen. Zudem weichen die Reflexe dieser Probe, wie auch schon bei der Mn-BTC (MW) Probe (Abbildung 55), von denen der anderen Proben ab. Allerdings stimmen die Reflexe des Mn-BTC (D) MOFs mit den Daten der Literatur überein.^[96] Die anderen reinen Ni-, Co- und Zn-BTC (D) MOFs weisen teilweise erhebliche Unterschiede zueinander auf. Im Ni-BTC (D) MOF sind viele Reflexe erkennbar, die im Co-BTC (D) MOF nicht sichtbar sind. In Letzterem sind nur die Hauptreflexe bei 14, 15, 17, 19, 27 und 29° zu erkennen. Diese Hauptreflexe sind ebenfalls im Zn-BTC (D) MOF nachweisbar, jedoch unterscheiden sich die Intensitäten, da die Reflexe bei 17 und 27° im Verhältnis zum Reflex bei 19° stärker ausgeprägt sind. Bei den Mischungen der Metallionen ist eine Vermischung der Reflexe zu erkennen. Zum Beispiel ist bei Verbindungen, in denen Zink eingesetzt wurde, der Reflex bei 17° deutlicher ausgeprägt als bei Verbindungen ohne Zink. Lediglich

bei dem Einsatz von Mangan in den Verbindungen sind die Reflexe des reinen Mn-BTC (D) MOFs in den Mischungen nicht zu erkennen.

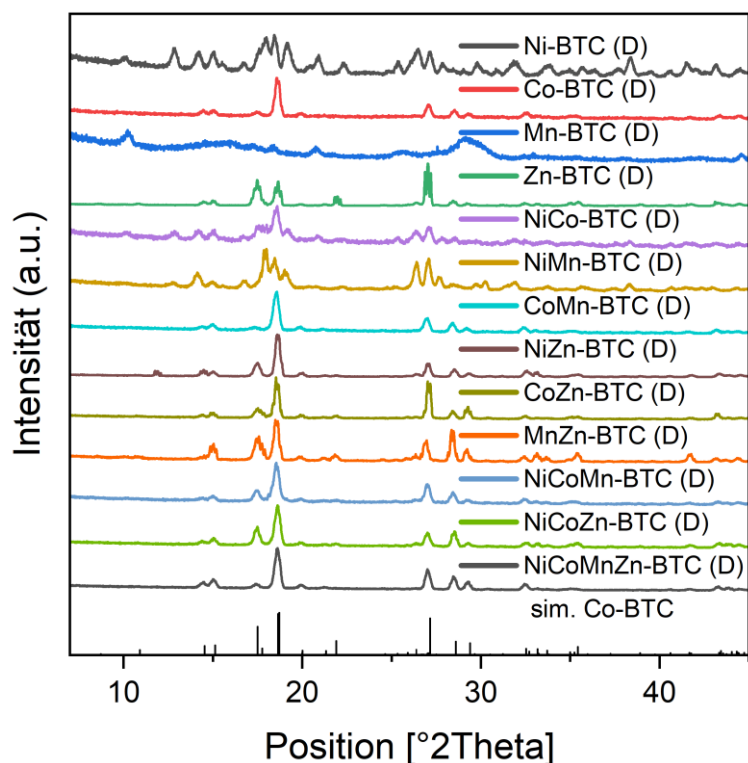


Abbildung 84: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme von BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. Co-BTC CCDC ID: 2128895 [80].

In der Untersuchung der Beladung NiCo-BTC (D) MOFs (Abbildung 85) zeigte sich, dass bis zu einem eingesetzten Verhältnis von 2:1 (Ni:Co) das gemessene mit dem eingesetzten Verhältnis übereinstimmt. Allerdings steigt der Cobaltanteil bei höheren eingesetzten Mengen an Cobalt überproportional an, sodass bereits bei einem eingesetzten Verhältnis von 1:1 der gemessene molare Cobaltanteil ca. 60 % beträgt. Bei noch höheren eingesetzten Mengen an Cobalt steigt der ermittelte Cobaltanteil noch stärker an. Allerdings verändert sich die molare Gesamtbeladung (Nickel und Cobalt) pro cm^2 bei den unterschiedlichen Verhältnissen nicht signifikant. Der gemessene Eisenanteil steigt hingegen minimal mit steigendem Cobaltanteil an.

Die bestimmten Überspannungen der OER und HER der NiCo-BTC (D) MOFs sind in Abbildung 86 und 87 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die Überspannungen in der OER tendenziell mit steigendem Cobaltanteil zunehmen. Jedoch zeigt sich, dass ein geringer Cobaltanteil vorteilhaft ist, da dieser die Überspannung im Vergleich zum Ni-BTC (D) MOF stark reduzieren kann. Demnach weist die Verbindung $\text{Ni}_4\text{Co-BTC (D)}$ die geringste Überspannung auf (231 mV; 265 mV).

Im Gegensatz dazu nehmen die Überspannungen in der HER kontinuierlich mit zunehmendem Cobaltanteil ab, wobei der reine Co-BTC (D) MOF die geringste Überspannung aufweist (302 mV; 358 mV).

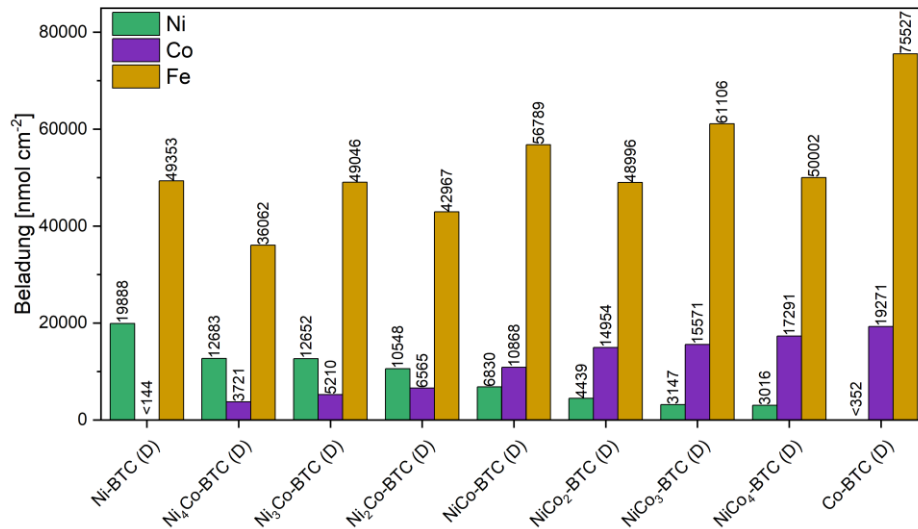


Abbildung 85: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

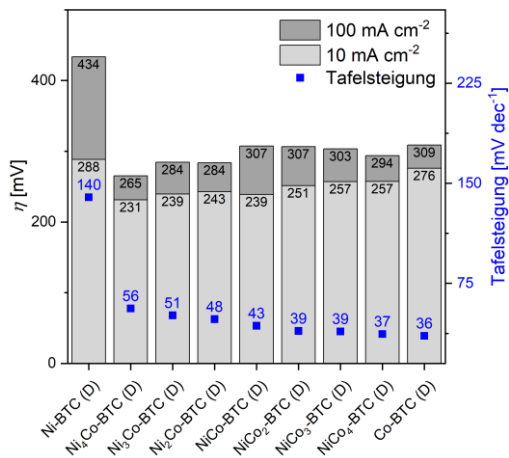


Abbildung 86: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

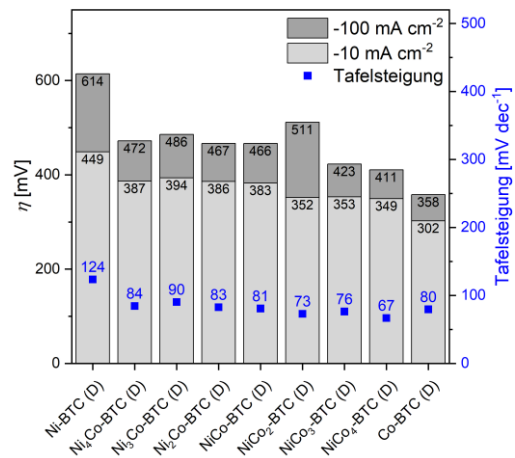


Abbildung 87: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.

In den ICP-OES Untersuchungen der NiMn-BTC (D) MOFs stellte sich heraus, dass das gemessene Mn:Ni Verhältnis bei geringen eingesetzten Verhältnissen von Mn:Ni (< 2) unter den erwarteten Werten liegt. Jedoch steigt das gemessene Mn:Ni Verhältnis bei eingesetzten Verhältnissen von > 2 stark an, wodurch kein eingesetztes Mangan-zu-Nickel-Verhältnis von 3:1 mehr nachgewiesen werden konnte. Dieser Effekt konnte schon in den NiMn-BTC (MW) MOFs gezeigt werden (Abbildung 59). Die Gesamtbladung an Nickel und Mangan nimmt mit höheren eingesetzten Mengen von Mangan ab, steigt jedoch beim reinen Mn-BTC (D) MOF wieder an. Der

gemessene Eisenanteil steigt ebenfalls bei hohen Mangananteilen stark an. Dies lässt darauf schließen, dass der Einbau von Mangan den Einbau von Eisen fördern könnte.

Die Überspannung der NiMn-BTC (D) MOFs in der OER und HER sind in Abbildung 89 und 90 dargestellt. In der OER wurde festgestellt, dass ein geringer Einsatz von Mangan die Überspannungen im Vergleich zum reinen Ni-BTC (D) MOF senken kann. Jedoch steigen die Überspannungen bei erhöhten Mangananteilen wieder an, wie ebenfalls in den Mikrowellensynthesen gezeigt werden konnte (Abbildung 60). So ergibt sich eine minimale Überspannung bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} bei der Verbindung $\text{Ni}_4\text{Mn-BTC (D)}$ von 256 mV und bei einer Stromdichte von 100 mA cm^{-2} von 376 mV. Die größten Überspannungen weisen Mn-BTC (D) mit 474 mV (10 mA cm^{-2}) und $\text{NiMn}_4\text{-BTC (D)}$ mit 554 mV (100 mA cm^{-2}) auf. In der HER tritt ein umgekehrter Effekt auf, sodass die geringsten Überspannungen bei Verbindungen mit hohem Mangananteil gemessen worden sind und sehr hohe Überspannungen bei hohen Nickelanteilen. Die Unterschiede in der HER sind jedoch nicht so ausgeprägt wie in der OER. Der reine Mn-BTC (D) MOF weist die geringste Überspannung bei 10 mA cm^{-2} mit 420 mV auf. Bei Stromdichten von 100 mA cm^{-2} weist $\text{NiMn}_4\text{-BTC (D)}$ mit 557 mV die geringste Überspannung auf.

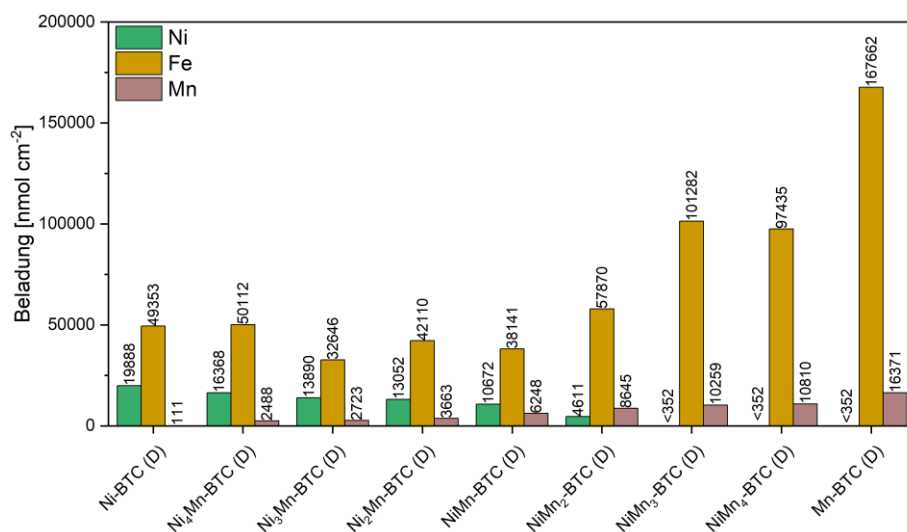


Abbildung 88: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.

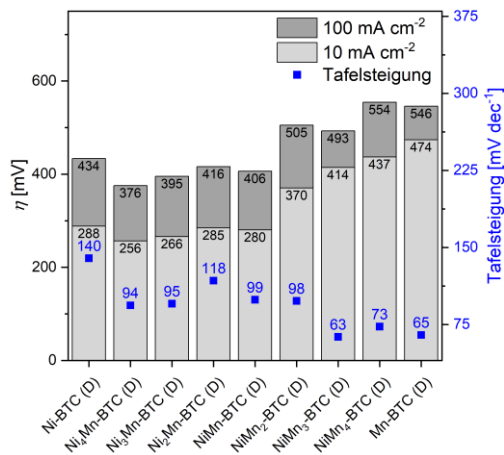


Abbildung 89: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.

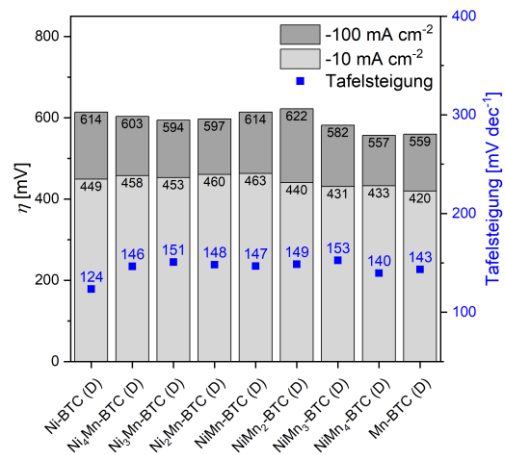


Abbildung 90: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.

Die ICP-OES Untersuchungen der NiZn-BTC (D) MOFs (Abbildung 91) zeigen, dass Zink im Vergleich zum Nickel vermehrt in die Struktur eingebaut wird und deshalb die gemessenen Anteile deutlich über den eingesetzten Anteilen liegen. Die Gesamtbeladung an Nickel und Zink bleibt jedoch über alle Proben auf einem konstanten Niveau. Die Eisenbeladung nimmt tendenziell mit der eingesetzten Menge an Zink zu.

In der OER (Abbildung 92) der NiZn-BTC (D) MOFs zeigen sich die geringsten Überspannungen bei hohen eingesetzten Nickelanteilen mit sehr geringen Zinkanteilen, die aber nicht null sein dürfen (Ni₄Zn-BTC (D): 278 mV; 392 mV). Mit zunehmenden Zinkanteilen zeigt sich der Trend, dass die Überspannungen zunehmen.

In der HER (Abbildung 93) weist der reine Ni-BTC (D) MOF die geringsten Überspannungen auf (449 mV; 614 mV). Schon geringe Mengen von Zinkionen lassen die Überspannungen stark ansteigen. Diese Einflüsse auf die Überspannungen und die Beladungen konnten bereits in den Mikrowellensynthesen gezeigt werden (vgl. Abbildung 62-64).

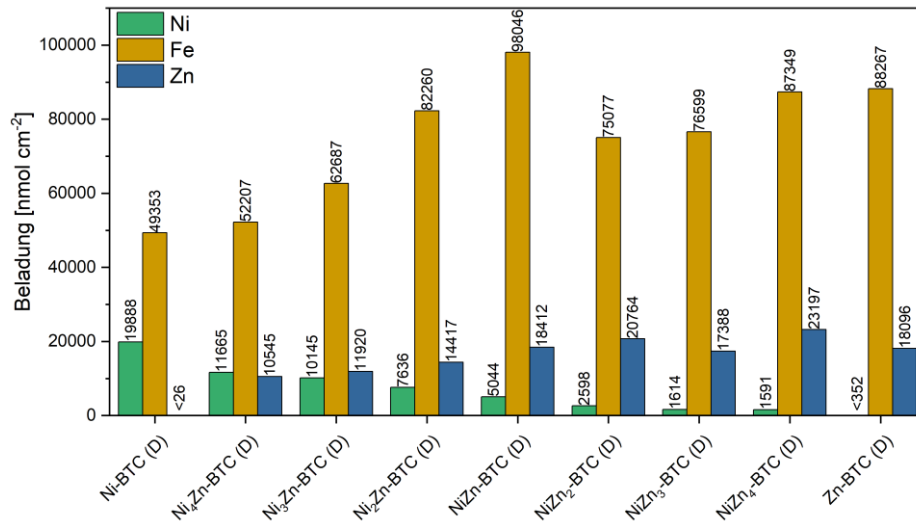


Abbildung 91: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.

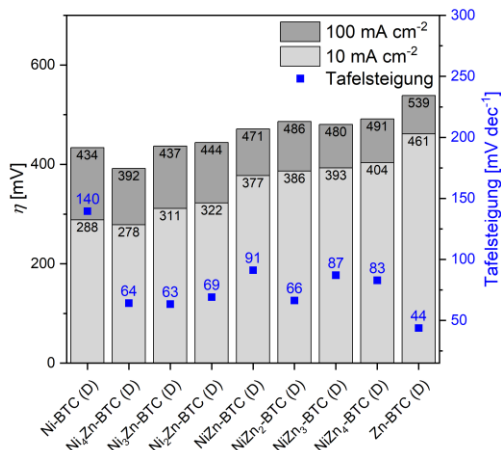


Abbildung 92: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.

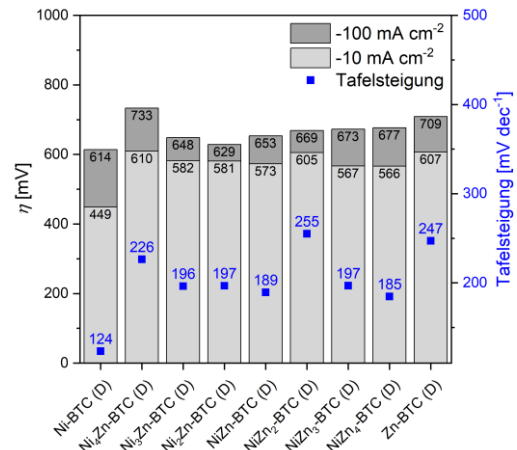


Abbildung 93: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.

In den ICP-OES Untersuchungen der CoMn- und CoZn-BTC (D) MOFs können gegenläufige Trends gezeigt werden (Abbildung 94). Mangan wurde im Vergleich zur eingesetzten Menge weniger stark in die Struktur eingebaut (Abbildung 94), wohingegen Zink deutlich verstärkt eingebaut wurde (Abbildung 95). Die Gesamtbeladungen blieben jedoch jeweils auf einem konstanten Niveau, obwohl die Gesamtbeladung bei den CoZn-BTC (D) MOFs im Vergleich zu den CoMn-BTC (D) tendenziell höher waren.

Sowohl in der OER der CoMn-BTC (D) MOFs (Abbildung 96) als auch der CoZn-BTC (D) MOFs (Abbildung 98) zeigten hohe Cobaltanteile, die aber jeweils noch eine geringe Menge an Mangan und Zink beinhalten sollten, die niedrigsten Überspannungen. Diese nehmen aber jeweils mit höheren Mangan- bzw. Zinkanteilen zu. So weist Co₃Mn-BTC (D) (real: Co₃Mn_{0,53}) die geringste Überspannung bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² (270 mV; 313 mV) und Co₂Zn-BTC (D) (real: Co₂Zn₃) sowohl für 10 als auch für 100 mA cm⁻² (363 mV; 300 mV) auf.

In der HER stellte sich heraus, dass durch die Zugabe von Mangan die Überspannungen bis zu einem gewissen Punkt reduziert werden können. Jedoch nehmen dieser wieder bei zu hohen Konzentrationen von Mangan zu (Abbildung 97). So wies die Zusammensetzung CoMn₂-BTC (D) (real: Co₁Mn_{1,22}) (259 mV; 304 mV) die geringsten Überspannungen auf. In den HER-Untersuchungen der CoZn-BTC (D) MOFs zeigte sich (Abbildung 99), dass durch die Hinzugabe von Zinkionen die Überspannungen erhöht wurden, weshalb Co-BTC (D) die geringste Überspannung aufwies (302 mV; 358 mV).

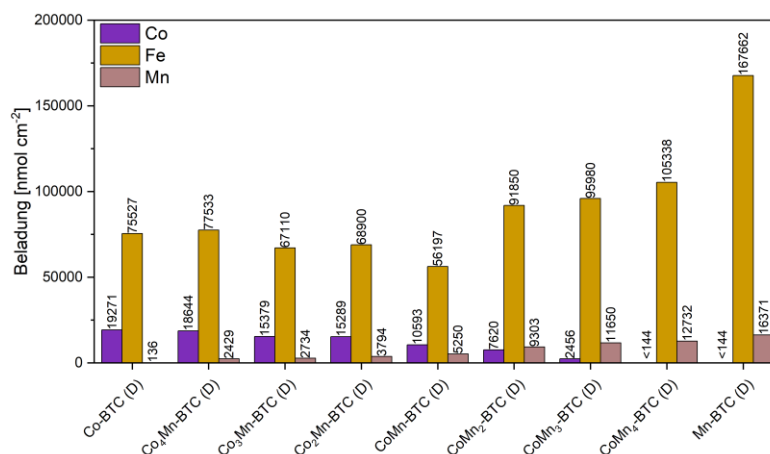


Abbildung 94: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

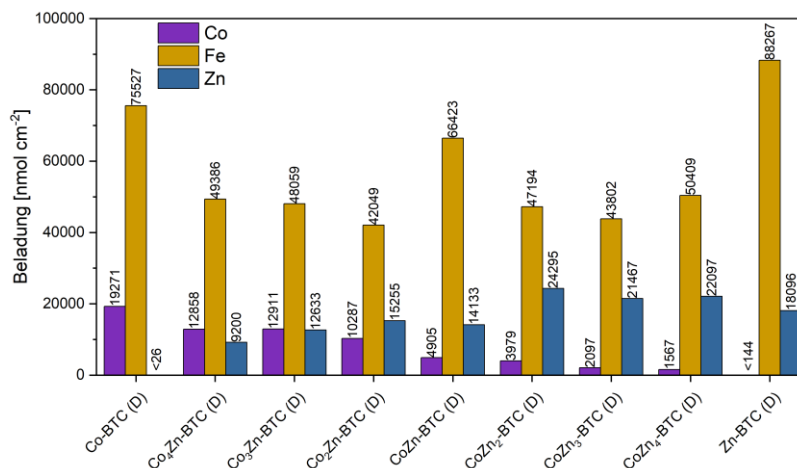


Abbildung 95: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

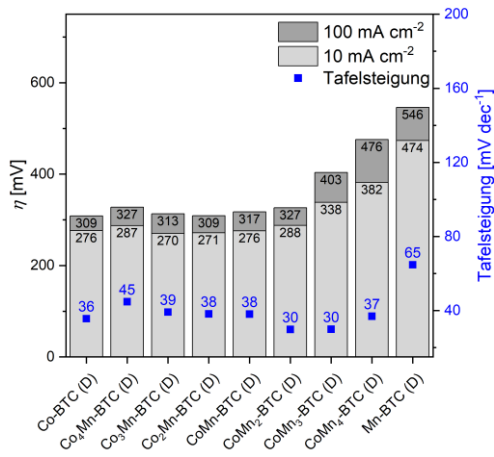


Abbildung 96: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

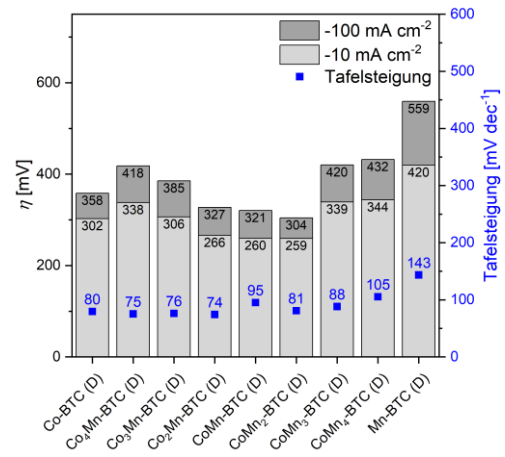


Abbildung 97: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

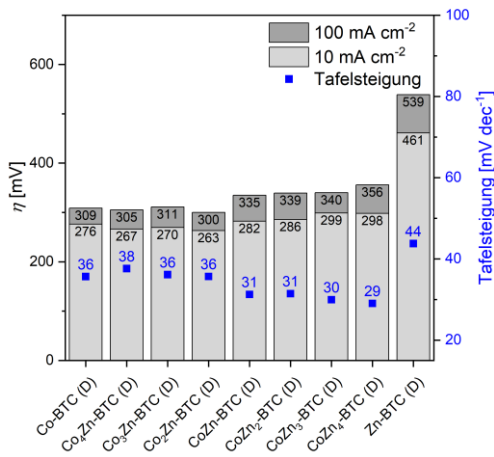


Abbildung 98: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

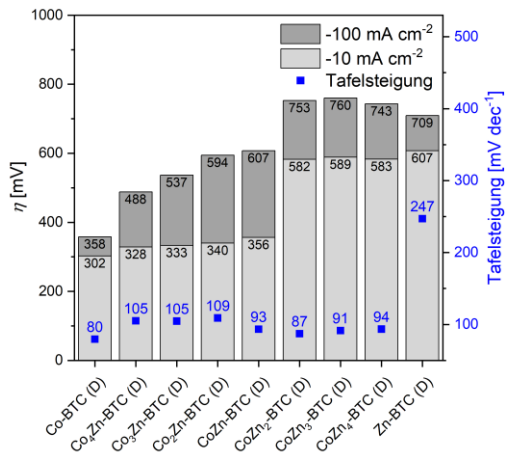


Abbildung 99: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

Wie bereits bei den vorherigen ICP-OES Untersuchungen gezeigt wurde, weisen auch die MnZn-BTC (D) MOFs (Abbildung 100) einen deutlich höheren Zinkanteil in der Verbindung auf, als eingesetzt wurde. Daraus resultiert, dass Mangan weniger stark in die Struktur eingebaut wird.

Die Unterschiede in den Überspannungen der OER der MnZn-BTC (D) (Abbildung 101) Proben fallen nicht so eindeutig wie in den anderen Proben aus. Jedoch weisen diese MOFs generell sehr hohe Überspannungen auf, die zwar mit steigendem Zinkanteil etwas abnehmen (MnZn₄-BTC (D): 433 mV; 499 mV)), aber im Vergleich zu den vorherigen Proben etwa um 200 mV höher liegen. Die Überspannungen der HER-Untersuchungen (Abbildung 102) zeigen einen ähnlichen Trend, welche zwar mit höherem Mangananteil absinken (Mn-BTC (D): 420 mV; 559 mV)). Allerdings im Vergleich zu den vorher gezeigten Proben ebenfalls um etwa 200 mV höhere Überspannungen aufweisen.

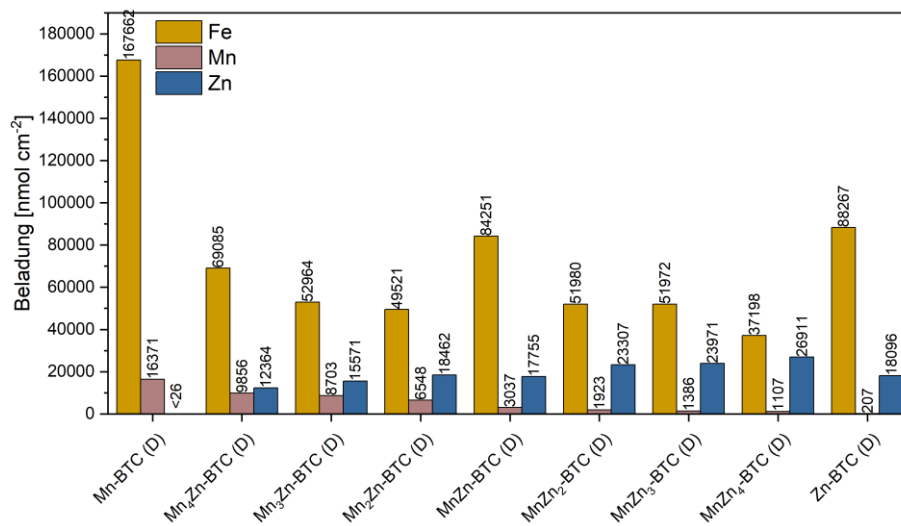


Abbildung 100: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.

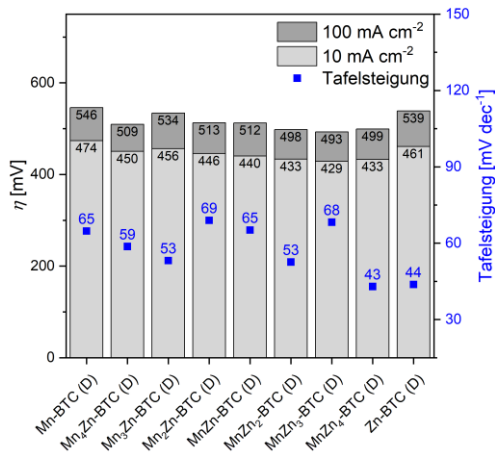


Abbildung 101: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.

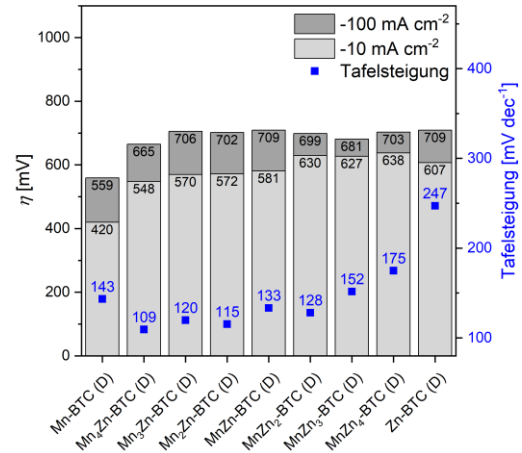


Abbildung 102: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.

Die ICP-OES Untersuchungen der NiCoMn- (Abbildung 103), NiCoZn- (Abbildung 104) und NiCoMnZn-BTC (Abbildung 105) MOFs zeigen das bereits beschriebene und daher erwartete Verhalten: Cobalt wird im Vergleich zu Nickel etwas verstärkt in die Struktur eingebaut, während Zink immer deutlich verstärkt vorliegt und der Anteil von Mangan unter den eingesetzten Anteilen liegt. Sowohl die Gesamtbeladung der Metalle (Eisen ausgeschlossen) als auch die Eisenbeladung bleiben über den Großteil der Proben konstant, lediglich einzelne Abweichungen, wie z.B. NiCoZn-BTC (D) zeigen einen erhöhten Eisenanteil.

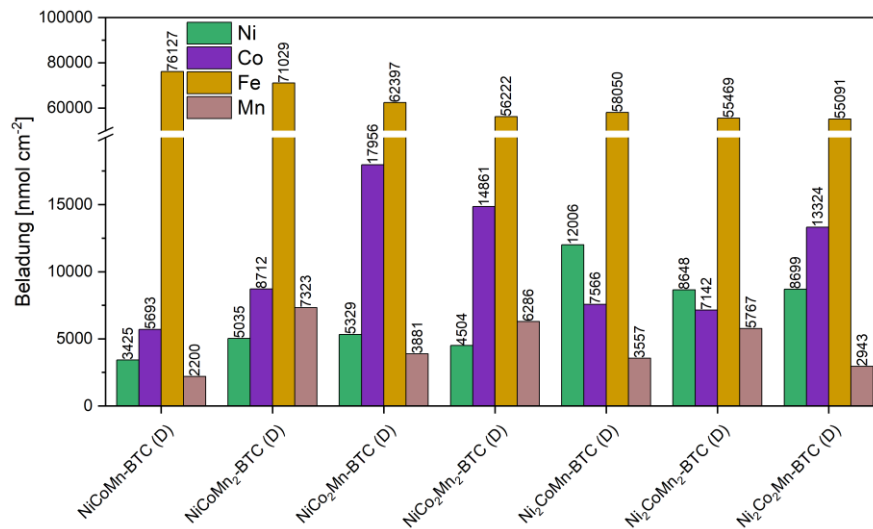


Abbildung 103: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel-, Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

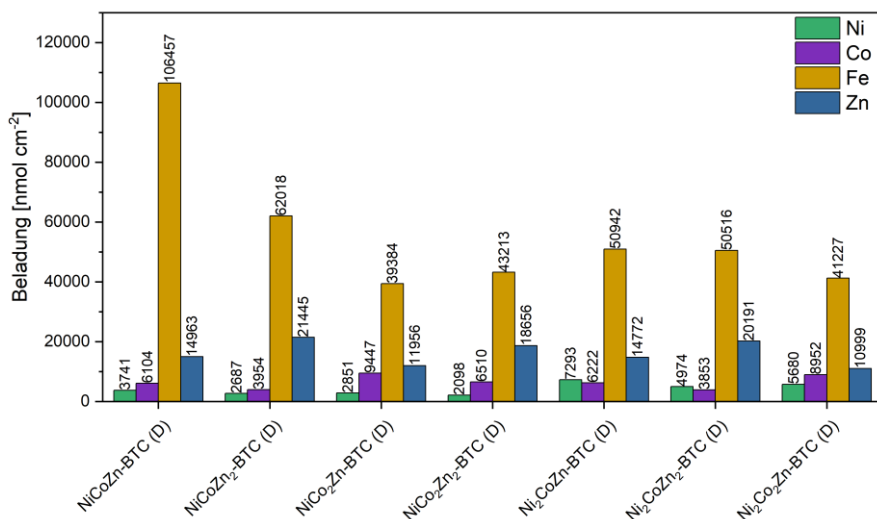


Abbildung 104: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel-, Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

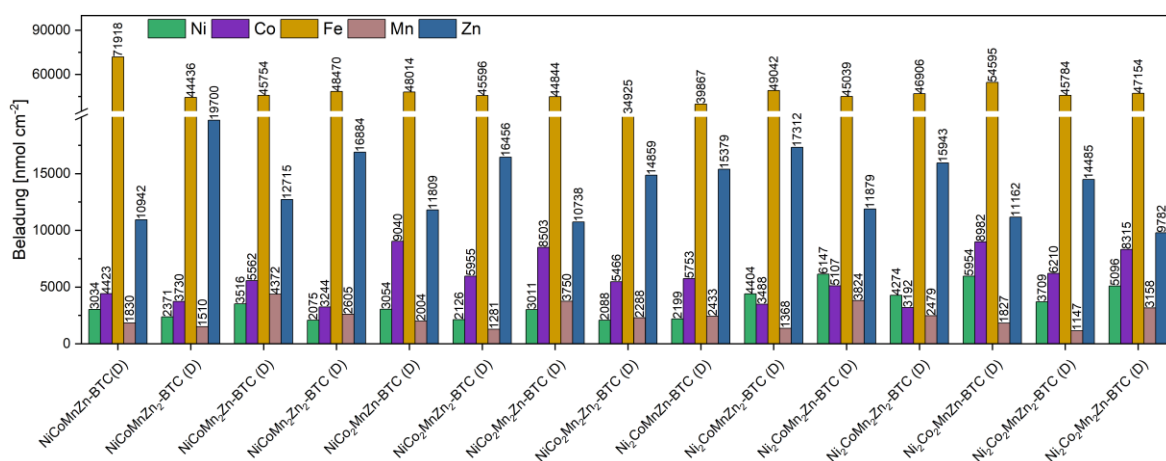


Abbildung 105: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.

Die Untersuchungen der Überspannungen der OER der NiCoMn- (Abbildung 106), NiCoZn- (Abbildung 107) und NiCoMnZn-BTC (Abbildung 108) MOFs zeigen, dass der Einfluss der unterschiedlichen Konzentrationen bei mehr als zwei verwendeten Metallionen nicht so signifikant ist wie bei den Bimetall-MOFs. Allerdings zeigt sich, dass die Überspannungen im Gegensatz zu den Mono- und Bimetall-MOFs generell bei den Tri- und Tetrametall-MOFs reduziert wird. Daraus ergibt sich, dass es vorteilhaft für die Reduktion der Überspannung in der OER ist, wenn möglichst viele unterschiedliche Metallionen verwendet werden ($\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{MnZn-BTC (D)}$ (real: $\text{Ni}_2\text{Co}_{3,05}\text{Mn}_{0,67}\text{Zn}_{3,81}$): (222 mV; 250 mV)). Allerdings sollte der eingesetzte Nickel- und Cobaltanteil größer sein als der Mangan- und Zinkanteil, um die Überspannung möglichst stark zu reduzieren. Interessanterweise zeigen z.B. $\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Mn-}$ (real: $\text{Ni}_2\text{Co}_{3,03}\text{Mn}_{0,69}$) (238 mV; 269 mV), $\text{Ni}_2\text{CoMn-}$ (real: $\text{Ni}_2\text{Co}_{1,27}\text{Mn}_{0,58}$) (236 mV; 271 mV) und NiCoMn-BTC (D) (real: $\text{Ni}_1\text{Co}_{1,67}\text{Mn}_{0,67}$) (235 mV; 277 mV) trotz ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen sehr ähnliche Überspannungen.

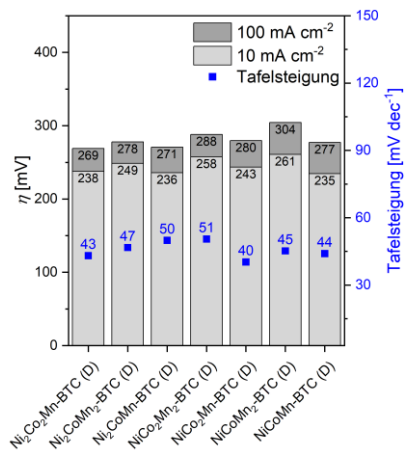


Abbildung 106: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

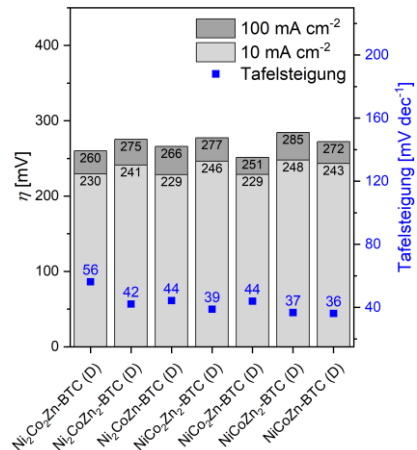


Abbildung 107: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

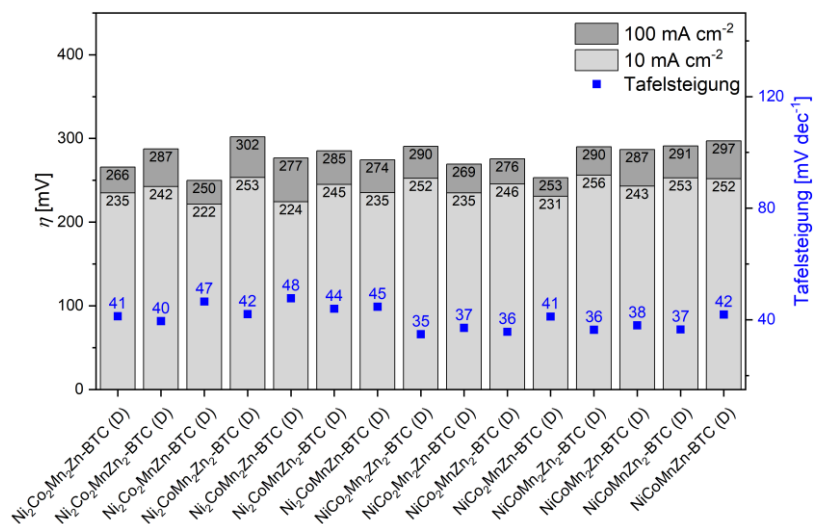


Abbildung 108: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.

In den HER-Untersuchungen der NiCoMn- (Abbildung 109) NiCoZn- (Abbildung 110) und NiCoMnZn-BTC (D) (Abbildung 111) MOFs kann gezeigt werden, dass die Zugabe weiterer Metallionen zu teilweisen Erhöhungen der Überspannungen führt. Insbesondere zeigten die NiCoMn-BTC (D) höhere Überspannungen im Vergleich zu den CoMn-BTC (D) MOFs (Abbildung 97). Allerdings reduzierten sich die Überspannungen der NiCoZn-BTC (D) MOFs im Vergleich zu den CoZn-BTC (D) MOFs (Abbildung 99). Durch das Verwenden von vier Metallionen (Ni, Co, Mn, Zn) konnten die Überspannungen jedoch trotzdem nicht auf das Niveau der CoMn-BTC (D) MOFs reduziert werden. Ein möglicher Grund für diesen Effekt könnte vermutlich der geringere Cobaltanteil und der sehr hohe Zinkanteil an der Gesamtbeladung der untersuchten Proben sein, der zu einer verringerten Aktivität in der HER geführt hat.

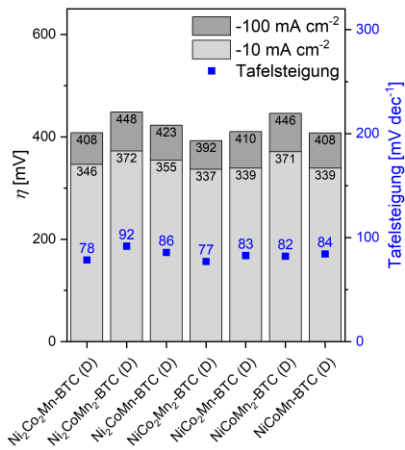


Abbildung 109: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.

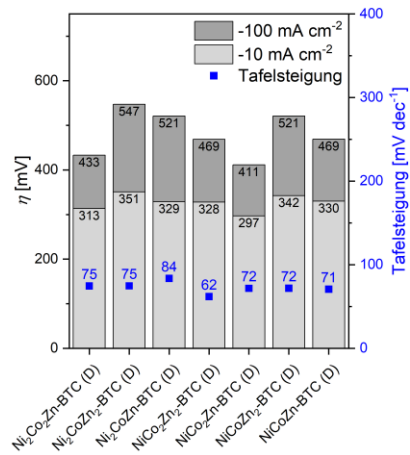


Abbildung 110: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.

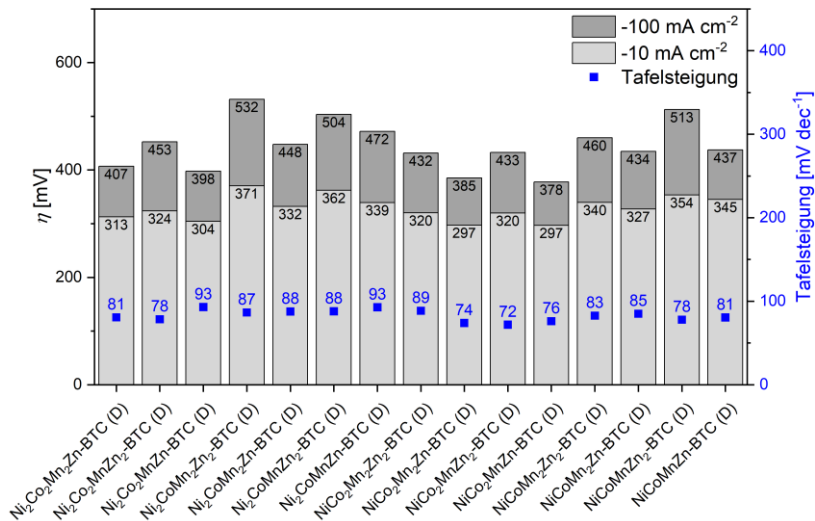
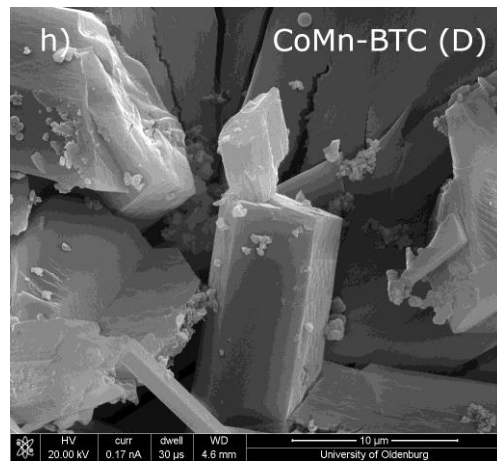
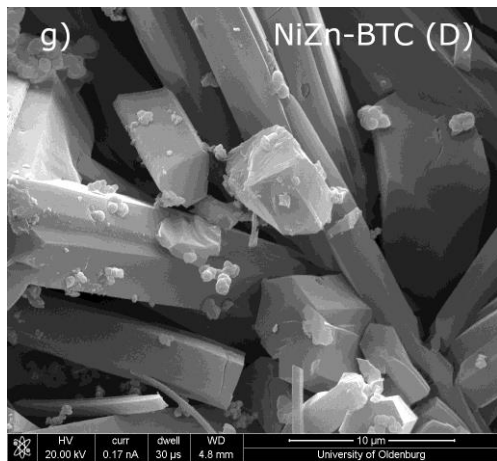
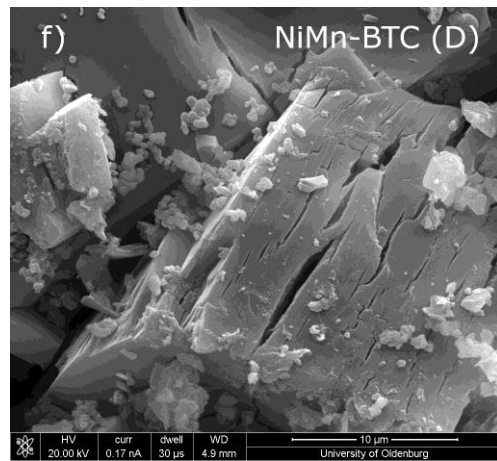
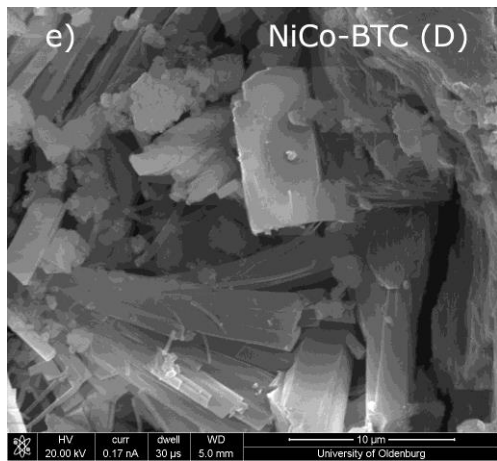
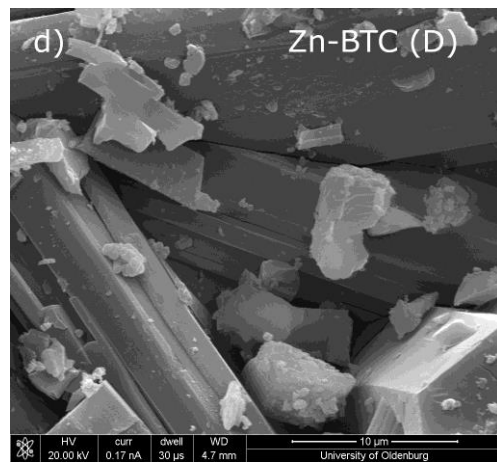
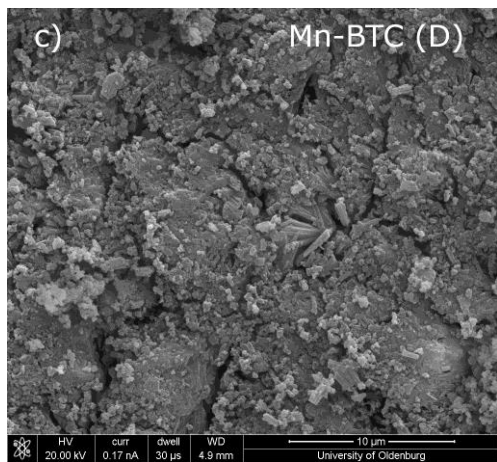
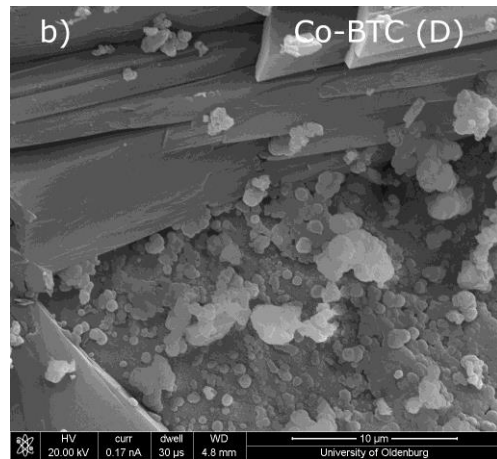
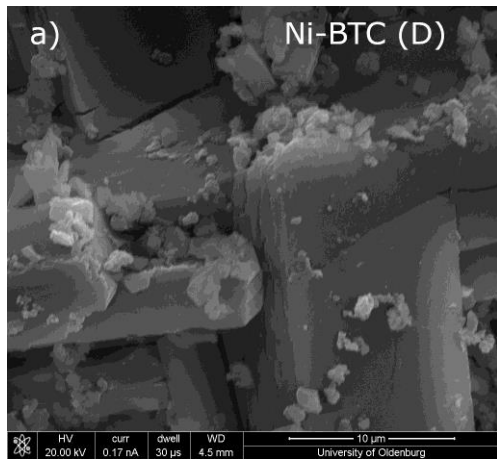


Abbildung 111: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.

In Abbildung 112 sind die REM-Aufnahmen der exemplarisch ausgewählten Elektroden dargestellt (vgl. Abbildung 83). Die Monometall-MOFs Ni-, Co- und Zn-BTC (D) bilden jeweils sehr große Stäbchen mit einem ungefähren Durchmesser von 10 μm aus. Im Gegensatz dazu hat Mn-BTC (D) sehr kleine Partikel ($< 100 \text{ nm}$) ausgebildet. Bis auf Zn-BTC (D) konnten ähnliche Morphologien bereits in den Mikrowellensynthesen gezeigt werden (vgl. Abbildung 71, Zn-BTC (MW) wies deutlich kleinere Partikel und Stäbchen auf). Die Mischungen der jeweiligen Metallionen zeigen ebenfalls Mischungen in der Morphologie. So sind ebenfalls bei NiCo-, NiZn- und CoZn-BTC (D) Stäbchen erkennbar, die teilweise, auf Grund der Größe, aus dem Bildausschnitt herausragen. Die Aufnahmen von NiMn- und CoMn-BTC (D) zeigen ebenfalls Stäbchen. Allerdings weisen diese Risse in der Struktur auf, die vermutlich auf die teilweise Ausbildung der Mn-BTC (D) Struktur zurückzuführen sind. Die MnZn-BTC (D) Morphologie ähnelt hingegen der Mn-BTC (D) Morphologie, da nur sehr kleine Partikel beobachtet werden können. Dies ist jedoch etwas widersprüchlich zu den ICP-OES Untersuchungen, da in diesen ein erhöhter Zinkanteil nachgewiesen werden konnte und demnach die Zinkstruktur dominieren sollte. Die REM-Aufnahmen der Tri- und Tetrametall-MOFs (NiCoMn-BTC (D), NiCoZn-BTC (D) und NiCoMnZn-BTC (D)) weisen jeweils eine ähnliche Morphologie auf. Diese zeigen jeweils sehr große Stäbchen, die von etwas kleineren Partikel bedeckt sind. Dies könnte auch ein möglicher Grund für die ähnlichen Aktivitäten der Tri- und Tetrametall-MOFs in der OER und HER sein.



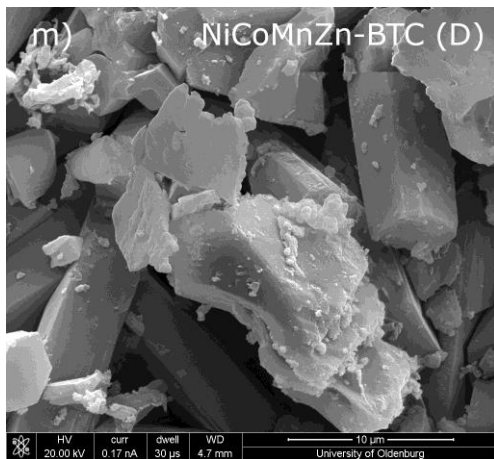
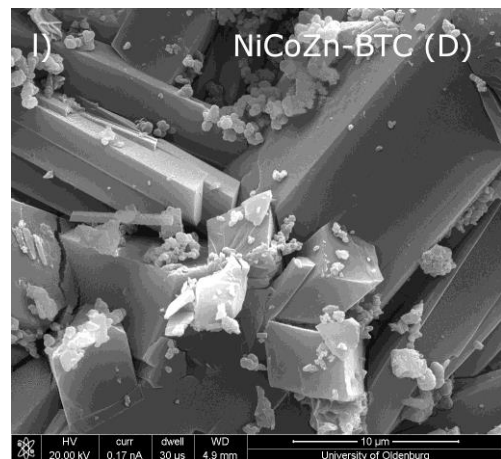
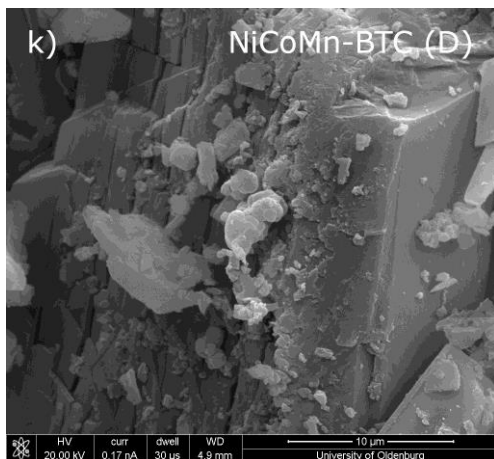
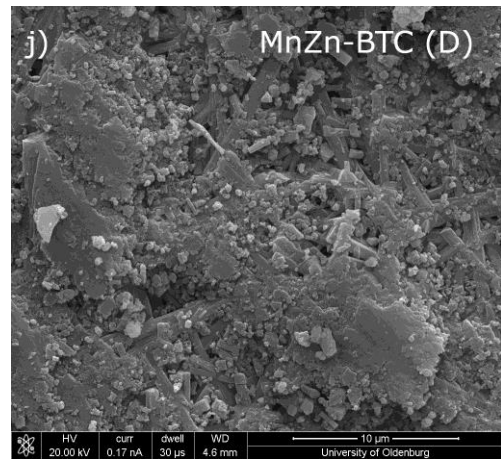
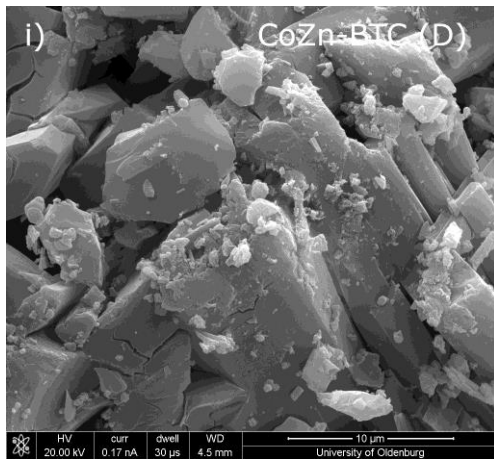


Abbildung 112: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt, Mangan und Zink Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Mn-BTC, d) Zn-BTC, e) NiCo-BTC, f) NiMn-BTC, g) NiZn-BTC, h) CoMn-BTC, i) CoZn-BTC, j) MnZn-BTC, k) NiCoMn-BTC, l) NiCoZn-BTC und m) NiCoMnZn-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

In Abbildung 113 bis 116 sind die Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen der Monometall-MOFs aus der direkten Synthese vor der Charakterisierung und jeweils nach der HER und OER dargestellt. Bei den Ni-BTC (D) MOFs wurden keine Veränderungen in den XRDs festgestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen sowohl vor als auch nach den Charakterisierungen große Stäbchen.

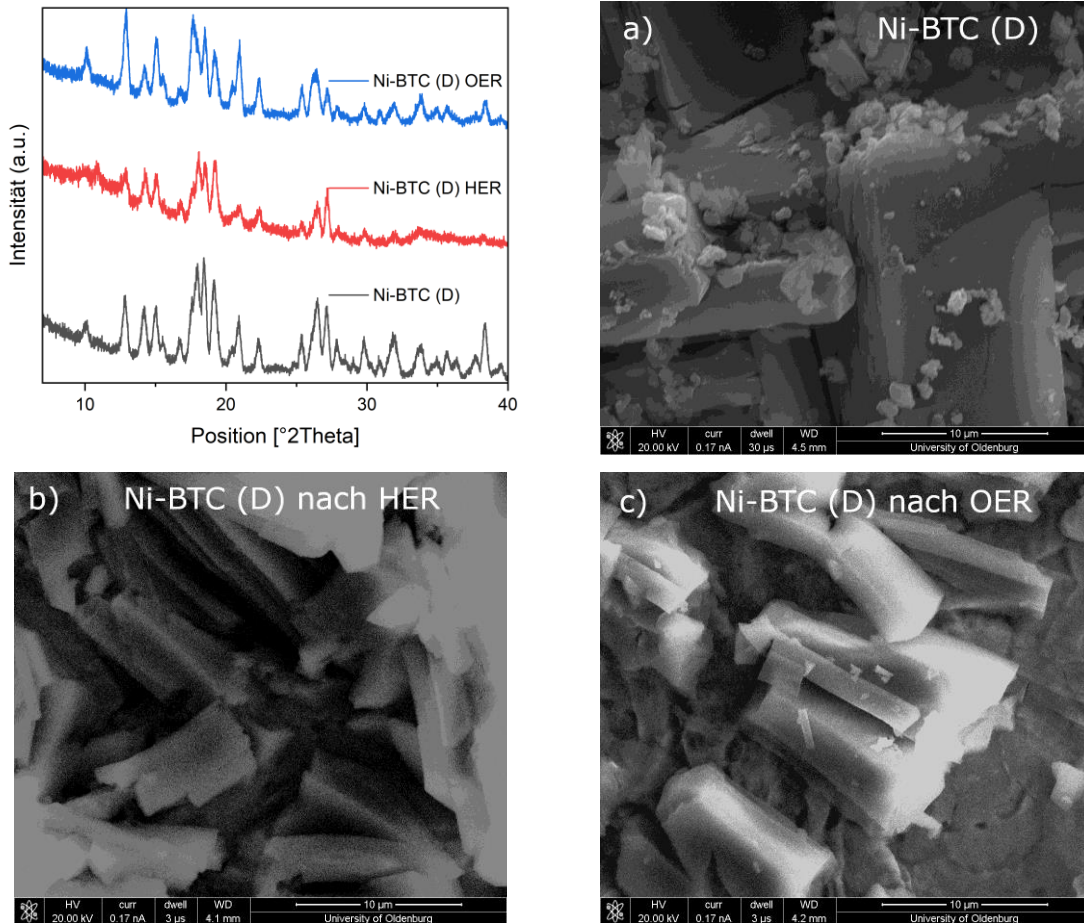


Abbildung 113: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μ m.

Für die Co-BTC (D) MOFs haben sich die Intensitäten der Reflexe nach den Charakterisierungen verändert. Die Intensität des Reflexes an der Position $18,6^\circ$ (111) hat sich verringert und an der Position $17,5^\circ$ (220) verstärkt. Die Intensitäten und Reflexpositionen nach der HER und OER sind jeweils gleich. Dies lässt sich allerdings nicht durch die REM-Aufnahmen bestätigen, da nach der HER nur noch kleine Partikel erkennbar sind und nach der OER nur noch große Nadeln. Die BTC-Struktur bleibt demnach erhalten, obwohl die Morphologie stark verändert wird.

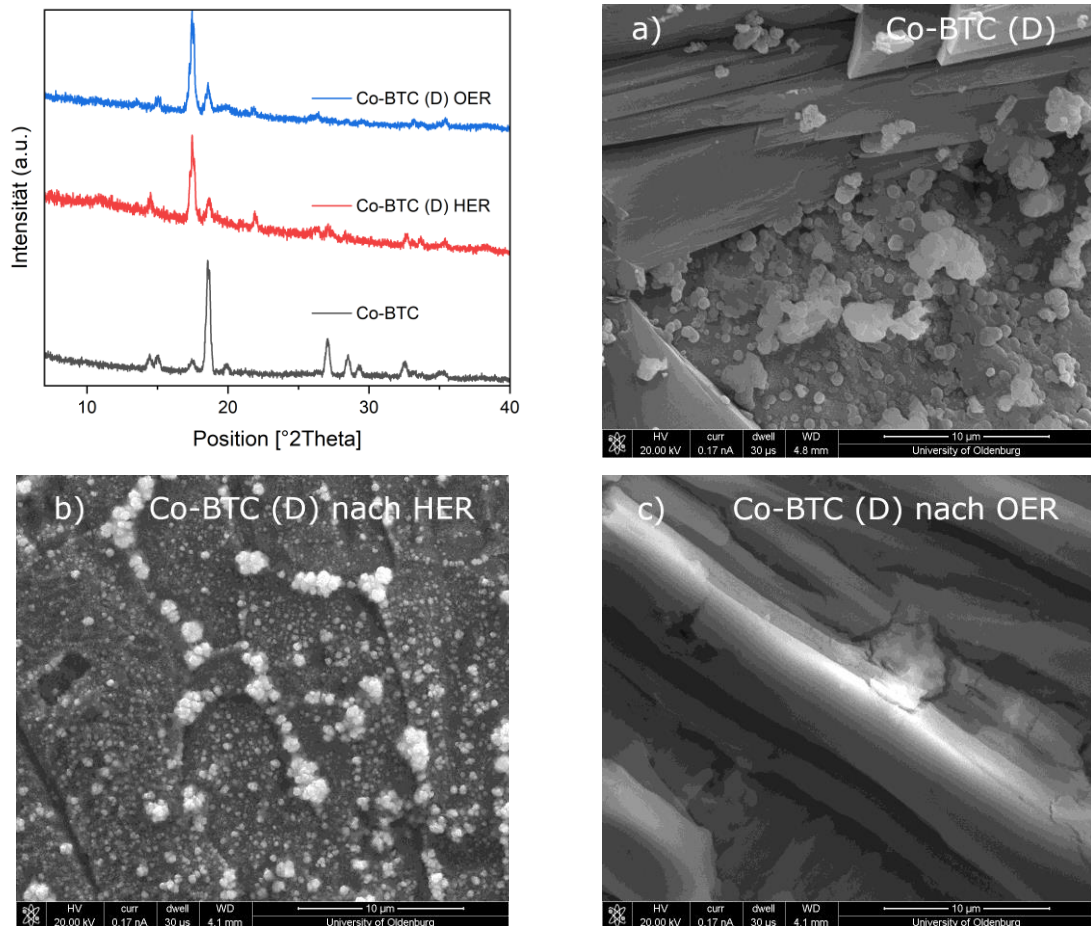


Abbildung 114: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

Die XRDs der Mn-BTC (D) MOFs zeigen, dass die grundlegende Struktur auch nach der Charakterisierung erhalten bleibt. Allerdings hat sich nach der OER α -MnO₂ gebildet und nach der HER δ -MnO₂. In der HER könnte dies auf die Oxidation mit Luftsauerstoff nach der Charakterisierung zurückzuführen sein, da die Elektrode während der HER reduziert und nicht oxidiert wurde. Die REM-Aufnahme nach der HER zeigt ebenfalls keine signifikante Veränderung. Nach der OER hingegen treten größere zusammenhängende Partikel auf.

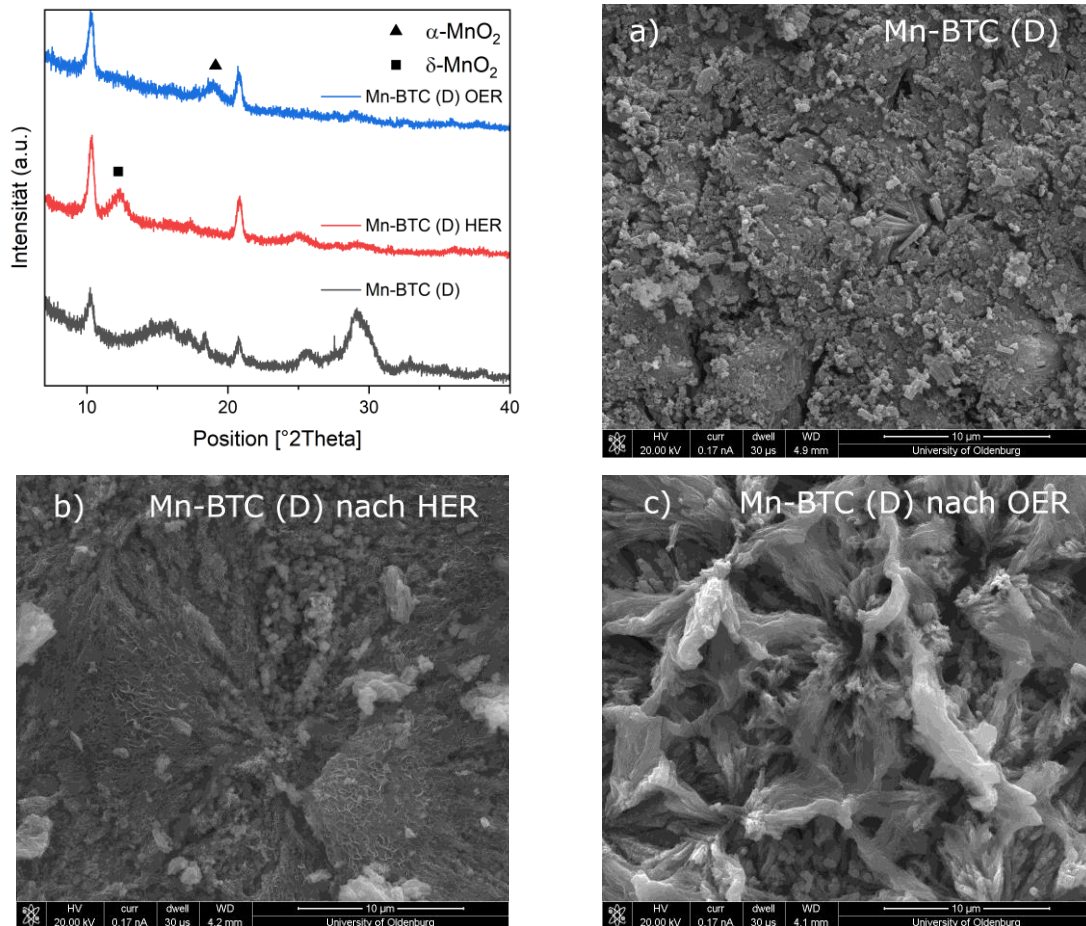


Abbildung 115: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Mn-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μ m. α -MnO₂: COD ID: 1514117^[99], δ -MnO₂ AMCSO ID: 0001300^[100].

Die REM-Aufnahmen von Zn-BTC (D) nach der HER zeigen, wie vor der Charakterisierung, Stäbchen. Allerdings besitzen diese keine glatte Oberfläche, sondern zeigen eine poröse Oberfläche. Nach der OER sind hingegen keine Stäbchen erkennbar, sondern nur noch eine inhomogene Fläche. In den XRDs ist kein Unterschied zwischen den Proben nach der HER oder OER zu erkennen, abgesehen von minimalen veränderten Intensitäten der Reflexe. Allerdings haben sich nach der Charakterisierung die Intensitätsverhältnisse stark verändert, da die Intensität des Reflexes bei $17,5^\circ$ stark zugenommen hat und bei $18,5^\circ$ abgenommen hat. Der stark ausgeprägte Reflex, der vor der elektrochemischen Charakterisierung bei 27° beobachtet werden konnte, ist nach dieser nicht mehr vorhanden. Im Vergleich zu den Zn-BTC (MW) MOFs (Abbildung 75) gibt es bei den direkten Synthesen Veränderungen nach der HER und OER, sowohl in den REM-Aufnahmen als auch in den XRDs. Allerdings waren die Kristalle des Zn-BTC (D) MOFs auch deutlich größer als des Zn-BTC (MW) MOFs. Es scheint, dass die morphologischen Veränderungen nur in den REM-Aufnahmen sichtbar sind und wenig Einfluss auf die XRDs haben.

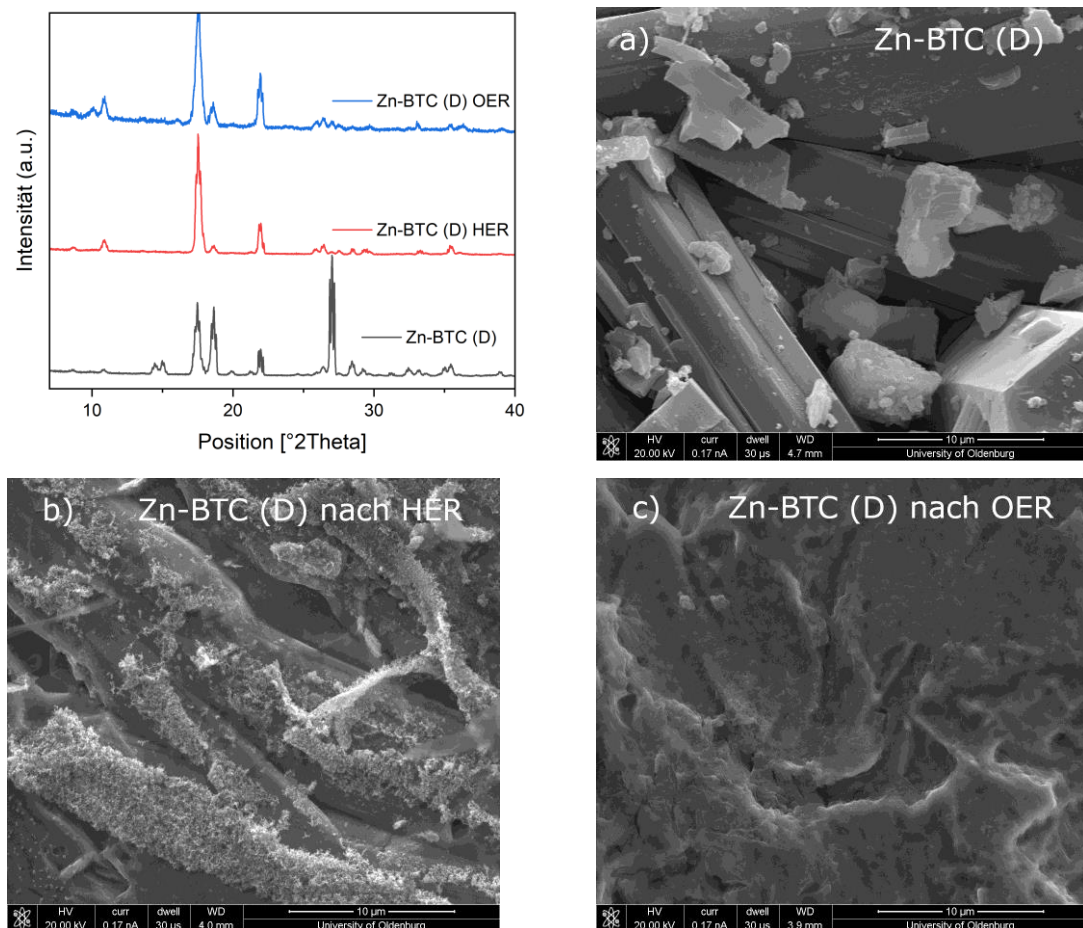


Abbildung 116: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Zn-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils $10 \mu\text{m}$.

Die XPS-Untersuchungen vor der Charakterisierung der NiCoMnZn-BTC (D) Elektrode zeigen (Abbildung 117), dass Nickel (855,6 eV), Cobalt (780,4 eV) und Zink (1021,1 eV) jeweils nur in der Oxidationsstufe +II auftreten.^[86, 87, 101] Mangan hingegen kann sowohl in der Oxidationsstufe +II (639,3 eV) als auch +III (640,7 eV) nachgewiesen werden.^[102] Dies könnte auch in den direkten Synthesen der Grund für die Ausbildung der Manganstruktur gewesen sein. Wie bereits durch die ICP-OES Untersuchungen gezeigt wurde, befindet sich ein großer Teil an Eisen in den Proben. Allerdings wird durch die XPS Untersuchung ersichtlich, dass dieses in den Oxidationsstufen +II (710,3 eV) und +III (714,8 eV) auftritt und ebenfalls an der Oberfläche nachgewiesen werden kann und somit in die Struktur eingebaut wird, da es durch die Reinigung nach der Synthese nicht entfernt wurde und auch nicht durch die Charakterisierung verändert wird.^[106] Dies könnte ein möglicher Grund für die erhöhte Aktivität sein. Nach den Charakterisierungen nimmt die Intensität in den Ni2p und Mn2p Spektren ab, die Oxidationsstufe bleiben jedoch erhalten. In den Co2p Spektren ist, wie bereits in den XPS-Spektren der Autoklaven- und Mikrowellensynthesen, nach den Charakterisierungen hauptsächlich Co^{3+} (779,4 eV) nachweisbar, welches einen positiven Effekt für die OER zeigt.^[107] Zink lässt sich jedoch nicht mehr eindeutig nachweisen, da die Intensitäten der Peaks stark abgenommen haben und in das Hintergrundrauschen übergehen. Dies konnte bereits in den XPS-Spektren der Mikrowellensynthesen gezeigt werden und deutet auf eine geringe Stabilität für die Anwendung in der alkalischen Elektrolyse hin.

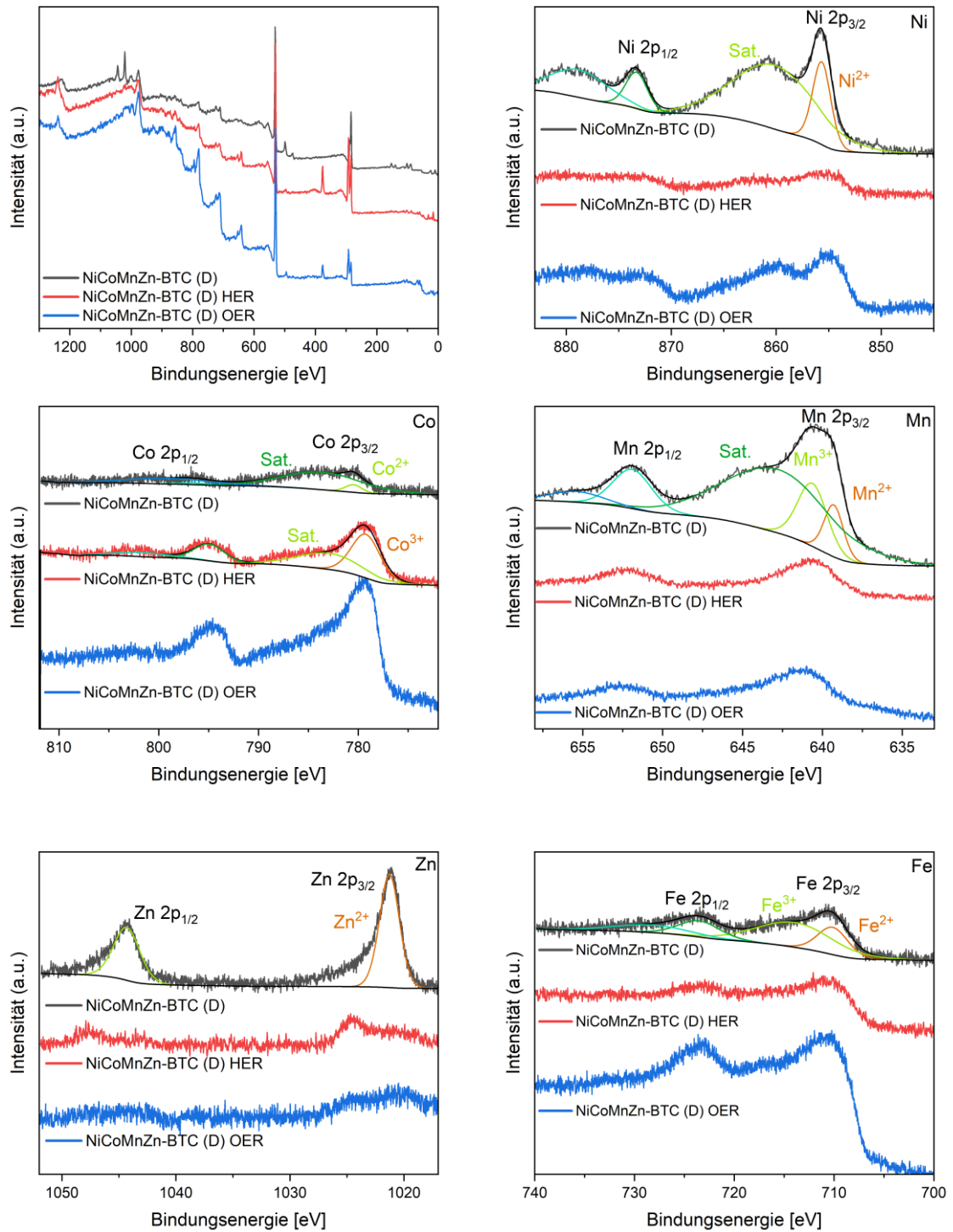


Abbildung 117: XPS Spektren von NiCoMnZn-BTC (D): Volles Spektrum, Ni2p, Co2p, Mn2p, Zn2p und Fe2p.

6.4.3. Fazit direkte Synthese

Die Ergebnisse der neuartigen direkten Synthese von MOFs auf Stahlsubstraten zeigten eine sehr hohe, homogene Bedeckung der Substrate, die zusätzlich gute Kristallinitäten und geringe Überspannungen sowohl in der OER als auch in der HER aufgewiesen haben.

In den OER-Messungen der Bimetall-MOFs zeigte sich, dass hohe Anteile von Nickel- und Cobaltionen die Überspannungen reduzieren konnten. Hohe Anteile von Mangan- und Zinkionen hingegen führten zu einer Erhöhung der Überspannungen. Bei den Tri- und Tetrametall-MOFs zeigte sich, dass bei diesen nicht die Verhältnisse der eingesetzten Metallionen, sondern das Vorhandensein dieser ausschlaggebend für geringe Überspannungen ist. Jedoch zeigte sich auch in diesen MOFs das hohe Anteile an Nickel- und Cobaltionen von Vorteil für die Überspannungen sein können, wodurch die niedrigsten Überspannungen in der OER bei der Verbindung $\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{MnZn-BTC (D)}$ (real: $\text{Ni}_2\text{Co}_{3,05}\text{Mn}_{0,67}\text{Zn}_{3,81}$ bzw. $\text{Ni}_2\text{Co}_{3,05}\text{Mn}_{0,67}\text{Zn}_{3,81}\text{Fe}_{18,86}$) (222 mV; 250 mV) gemessen wurden. Im Vergleich zu den Bimetall-MOFs zeigt dies aber, dass teure Metallsalze, wie Nickel-^[108] und Cobaltnitrate^[109] anteilig durch günstigere Metallsalze wie Mangan-^[110] und Zinknitrate^[111] ausgetauscht werden können und dennoch bessere Überspannungen erhalten werden.

In den HER-Untersuchungen zeigte sich, dass hohe Cobalt- und Manganionenanteile zu geringen Überspannungen führten. Die besten Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die eingesetzten Anteile von Cobalt- und Manganionen in einem ähnlichen Verhältnis vorlagen. Allerdings führte die Zugabe von Zinkionen bereits bei geringen Mengen zu signifikanten Erhöhungen der Überspannungen. Zudem konnte kein nennenswerter Einfluss von Nickelionen auf der Aktivität in der HER beobachtet werden. Die Charakterisierungen der Tri- und Tetrametall-MOFs zeigten, dass die Verwendung von Tri- und Tetrametall-MOFs zu keiner Reduzierung der Überspannung führten, sondern teilweise die Überspannungen im Vergleich zu den Bimetall-MOFs wieder erhöhten. Aus diesem Grund wies die untersuchte Probe $\text{CoMn}_2\text{-BTC (D)}$ (real: $\text{Co}_1\text{Mn}_{1,22}$ bzw. $\text{Co}_1\text{Mn}_{1,22}\text{Fe}_{12,57}$) (259 mV; 304 mV) die geringsten Überspannungen in der HER auf.

Ein Einfluss des nachgewiesenen Eisens in den direkten Synthesen auf die OER und HER kann nicht gemessen werden, da trotz der sehr hohen Eisenbeladung in den MnZn-BTC (D) MOFs, diese jeweils die geringsten Aktivitäten aufgewiesen haben. Demnach haben die eingesetzten Metallionen einen größeren katalytischen Einfluss als die Eisenbeladung.

Im Vergleich der Überspannungen der direkten Synthesen zu den vorherigen Autoklaven- und Mikrowellensynthesen zeigten sich Verbesserungen bei den direkten Synthesen. Zudem ist der

kostengünstige, einfache und schnelle Syntheseweg ein noch größerer Vorteil gegenüber der Autoklaven- und Mikrowellensynthesen.

Die ICP-OES Messungen verdeutlichten, dass Zinkionen im Vergleich zum eingesetzten Verhältnis verstärkt in die Struktur eingebaut wurde, wohingegen Manganionen bei geringen Mengen von eingesetzten Mangan unterstöchiometrisch eingebaut wurden. Dies konnte bereits bei den Mikrowellensynthesen beobachtet werden (Kapitel 6.3) und zusätzlich in den Röntgen-Filmdiffraktogrammen gezeigt werden. Zudem wurde ersichtlich, dass der Einbau von Cobaltionen im Vergleich zu Nickelionen in die MOF-Struktur minimal bevorzugt war. Allerdings konnte kein direkter Zusammenhang zwischen den Aktivitäten und den Gesamtbeladungen bestimmt werden, da die Gesamtbeladung über alle Proben hinweg in einem vergleichbaren Bereich lag.

Die REM-Aufnahmen zeigten, dass sowohl bei der Verwendung von Nickel-, Cobalt- als auch Zinkionen große Stäbchen (Durchmesser $\approx 10 \mu\text{m}$) ausgebildet wurden. Bei Manganionen hingegen konnten kleine Partikel ($< 100 \text{ nm}$) beobachtet werden. Bei den Bi-, Tri- und Tetrametall-MOFs wurde deutlich, dass auch die Mischungen der Metallionen zu einer Mischung der Morphologien führten, welche von den tatsächlichen Verhältnissen der eingesetzten Metallionen abhängig waren. So zeigten z.B. die MOFs, in denen Zinkionen eingesetzt wurden, verstärkt sehr große Stäbchen, da die Zinkionen immer verstärkt in die Struktur eingebaut wurden. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Morphologie und Kristallstruktur auch nach den Charakterisierungen weitgehend erhalten bleibt.

6.5. Vergleich der Ergebnisse und Einordnung in die Literatur

Basierend auf den Ergebnissen der gepulst abgeschiedenen NiFeOOH zeigte sich, dass ein sehr hoher Nickelanteil, welcher aber nicht 100 % betragen sollte, die höchste Aktivität in der OER aufgewiesen hat. Dieser Effekt konnte bereits in der Literatur^[72] beobachtet werden. Allerdings wurde in der Literatur ein Verhältnis von 90:10 (Ni:Fe) als aktivste Spezies identifiziert, wohingegen in dieser Arbeit ein Verhältnis von 95:5 die höchste Aktivität aufgewiesen hat. In der HER trat keine Abhängigkeit der Aktivität mit der Zusammensetzung auf. Dies deckt sich mit der geringen Anzahl an Veröffentlichungen in diesem Bereich, da die NiFeOOH im Vergleich zu anderen Katalysatoren geringe Aktivitäten in der HER aufgewiesen haben. Die erzielten Überspannungen in der OER mit 255 mV bzw. 321 mV zeigen im Vergleich zur Literatur erhöhte Werte, da in der Literatur Überspannungen von 196 mV bzw. 257 mV mit β -NiFeOOH/NF erreicht wurden.^[112] Mögliche Gründe für diese erhöhten Werte könnten das verwendete Kupfersubstrat sein, welches selbst wenig katalytisch aktiv in der OER und HER ist, aber für die Charakterisierung notwendig war.

Der Vergleich der unterschiedlichen MOF-Synthesen untereinander zeigt, dass je nach Synthesemethode die Reproduzierbarkeit, die Homogenität und die Vorhersagbarkeit der Ergebnisse stark schwanken. Die Autoklavensynthesen schneiden in diesem Vergleich am schlechtesten ab, da bei diesen sowohl eine mangelhafte Reproduzierbarkeit als auch eine geringe Homogenität der Beschichtungen vorhanden ist. Zudem konnten aus den ICP-OES Untersuchungen und den Überspannungen keine so deutlichen Trends sichtbar gemacht werden, wie bei den anderen beiden MOF-Synthesewegen. Diese Nachteile konnten teilweise durch die Mikrowellensynthese und vollständig durch die direkte Synthese beseitigt werden, da bei diesen sowohl die Reproduzierbarkeit der Synthesen und Ergebnisse als auch die Homogenität der Bedeckung sehr gut sind. Allerdings waren die Ergebnisse der direkten Synthese in dieser Hinsicht noch etwas besser als in der Mikrowellensynthese. Zudem lässt sich aus den vorliegenden Daten eine gute Vorhersagbarkeit der Synthesen und Ergebnisse entwickeln, da sowohl die Überspannungen als auch die Beladungen klaren Trends folgen.

Bei den Aktivitätsmessungen der MOF-Synthesen zeigte sich, dass sich sowohl in den Autoklaven- als auch in den Mikrowellen- und direkten Synthesen hohe Nickel- und Cobaltanteile positiv auf die Aktivität in der OER ausgewirkt haben. In den Autoklavensynthesen zeigte sich zusätzlich, dass die Überspannungen in der OER durch den Einsatz von Eisen verringert werden konnten. Dies konnte aber aufgrund von Anpassungen in der Synthese nicht in der Mikrowellen- oder direkten Synthesen überprüft werden. Allerdings konnten in diesen Synthesen gezeigt werden, dass die Verwendung von hohen Anteilen von Zink- und Manganionen zu Verringerung der Aktivität in der OER geführt hat. Geringe Mengen an eingesetztem Mangan zeigten

jedoch eine erhöhte Aktivität. Der Effekt aus der Literatur, dass durch hohe eingesetzte Anteile von Zinkionen die Aktivität verringert wird,^[113] konnte ebenfalls bestätigt werden.

Aus den Ergebnissen der HER stellte sich heraus, dass hohe Cobalt- und Mangananteile einen positiven Effekt auf die Aktivität gezeigt haben. Allerdings reduziert sich die Aktivität sehr stark, wenn Zink oder Eisen eingesetzt wurde, jedoch ist diese Verschlechterung der Aktivität beim Eisen nicht so stark ausgeprägt wie beim Zink. Die Verwendung von Nickel zeigt keinen großen Einfluss auf die HER.

Eine Übersicht der interpolierten Trends der Überspannungen in Abhängigkeit der eingesetzten Ionenprozentage der Bimetall-Materialien ist in Abbildung 118 dargestellt. Die interpolierten Trends der Überspannungen in Abhängigkeit der gemessenen Ionenprozentage sind im Anhang in Abbildung S 21 dargestellt.

In den Untersuchungen der Bi-, Tri- und Tetrametall-MOFs zeigte sich, dass die Aktivität in der OER mit der Zunahme der Anzahl der vorhandenen Metallionen gesteigert werden konnte und bei diesen die eingesetzten Verhältnisse eine untergeordnete Rolle gespielt haben. In der HER konnte ein ähnlicher Effekt beobachtet werden, allerdings war dieser nicht so eindeutig, da teilweise Bimetall-MOFs höhere Aktivitäten aufgewiesen haben als Tri- oder Tetrametall-MOFs. Diese Erhöhung der Aktivität können auf unterschiedliche Effekte zurückgeführt werden: Unter anderem kann es zu einem synergistischen Effekt kommen, bei dem durch die Verwendung von mehreren Metallen sich die katalytischen Eigenschaften der einzelnen Metalle verstärken.^[114] Zudem kann die elektronische Struktur der Multimetall-MOFs zu einer besseren Leitung der Elektronen führen, wodurch Redoxreaktion begünstigt werden und der elektrische Widerstand sinkt.^[115] Außerdem können durch die Anwesenheit von mehreren Metallionen die Bindungseigenschaften der Reaktionspartner beeinflusst werden, wodurch es zu einer besseren Adsorption von Reaktanten auf der Katalysatoroberfläche kommen kann, welches speziell in der HER förderlich ist.^[114]

Die optimale Zusammensetzung der jeweiligen Synthesemethoden sind in Tabelle 1 dargestellt. Zum Vergleich wurden die Überspannungen der nicht funktionalisierten Substrate in Tabelle 2 dargestellt.

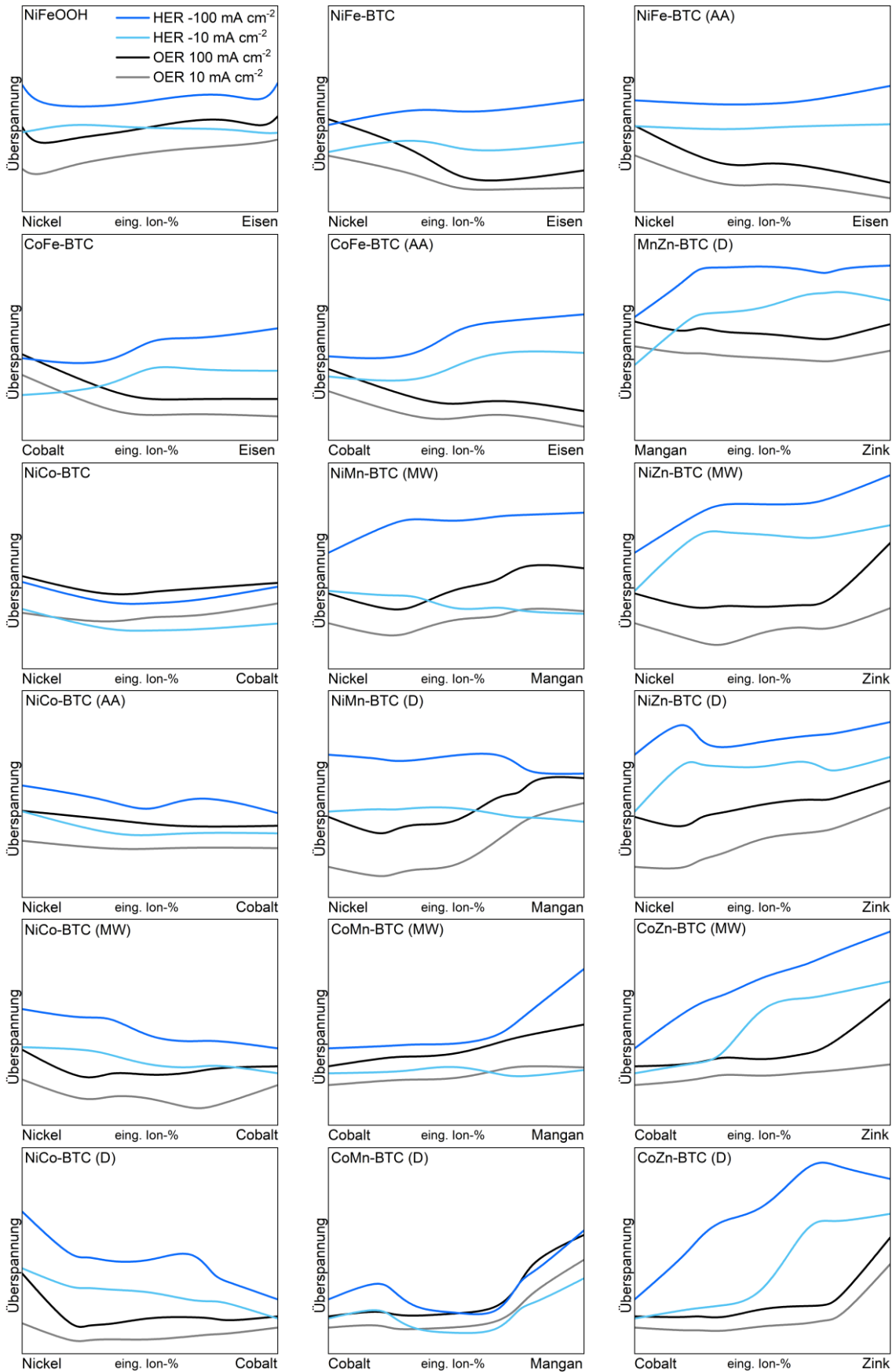


Abbildung 118: Interpolierte Trends der Überspannungen bei 10 und 100 mA cm⁻² (bzw. -10 und -100 mA cm⁻²) in Abhängigkeit zu den eingesetzten Ionenprozent. Skalierung der x-Achse jeweils von 100 bis 0 % (linke Spezies) (bzw. 0 bis 100 % (rechte Spezies)). Skalierung der y-Achse jeweils von 200 bis 800 mV.

Tabelle 1: Ermittelte Überspannungen der optimalen Verbindungen in der OER (links) und HER (rechts) der jeweiligen Synthesemethoden. Die geringsten Überspannungen und höchsten Doppelschichtkapazitäten (C_{DL}) der jeweiligen Synthesemethoden sind hervorgehoben. Die insgesamt niedrigsten Überspannungen und höchsten Doppelschichtkapazitäten sind unterstrichen.

Eing. Zus.	Reale Zus.	OER		HER		C_{DL} [mF cm ⁻²]	OER [Ω]	HER [Ω]
		η_{10} [mV]	η_{100} [mV]	η_{-10} [mV]	η_{-100} [mV]			
Ni ₉₅ Fe ₅ OOH (7 x 10s)	Ni ₉₅ Fe ₅₉	255	332	384	445	4,35E-04	1,45	1,45
Ni ₉₅ Fe ₅ OOH (15 x 4s)	Ni ₉₅ Fe ₇₂	272	321	417	427	5,48E-04	1,53	1,54
Ni ₉₅ Fe ₅ OOH (1 x 40s)	Ni ₉₅ Fe ₁₈	271	426	377	557	7,36E-04	1,26	1,28
Fe-BTC (AA)	Ni _{9,09} Fe ₁	239	285	455	567	6,93E-02	1,47	1,54
NiCo ₂ Fe-BTC	Ni ₁ Co _{0,34} Fe ₀	274	283	378	442	9,22E-02	1,43	1,46
Ni ₂ Co-BTC	Ni ₂ Co _{0,85}	328	407	308	385	6,85E-02	1,16	1,44
NiCo ₂ -BTC (MW)	Ni ₁ Co _{1,94}	244	352	365	442	6,73E-02	1,30	1,40
Ni ₃ Co-BTC (MW)	Ni ₃ Co _{0,77}	263	319	422	507	3,70E-02	1,38	1,52
CoMn ₃ -BTC (MW)	Ni _{0,58} Co ₁ Mn _{6,75}	374	459	338	509	8,00E-02	1,18	1,56
Co-BTC (MW)	Ni _{0,10} Co ₁	317	371	351	424	5,54E-02	1,45	1,59
Ni ₂ Co ₂ MnZn-BTC (D)	Ni ₂ Co _{3,05} Mn _{0,67} Zn _{3,81} Fe _{18,86}	<u>222</u>	<u>250</u>	304	398	<u>7,94E+00</u>	1,34	1,29
CoMn ₂ -BTC (D)	Co ₁ Mn _{1,22} Fe _{12,57}	288	327	<u>259</u>	<u>304</u>	1,07E+00	1,30	1,35

Tabelle 2: Ermittelte Überspannungen der nicht funktionalisierten Substrate, die für die Synthesen der NiFeOOH- und MOF-Synthesen verwendet wurden.

	OER		HER		C_{DL} [mF cm ⁻²]	Widerstand OER [Ω]	Widerstand HER [Ω]
	η_{10} [mV]	η_{100} [mV]	η_{-10} [mV]	η_{-100} [mV]			
	Kupfer	608	667	648			
Nickel	410	463	419	549	3,16E-02	1,11	1,42
Stahl	415	509	390	553	6,05E-01	1,22	1,24

Im Vergleich zu anderen MOFs aus der Literatur, welche nur mit Trimesinsäure als Linker, ohne weitere Zusätze (wie z.B. 2,2'-Bipyridin, zur Veränderung der Struktur^[116]), hergestellt wurden, zeigen die gemessenen Überspannungen bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} vergleichbare Werte auf (Tabelle S 1).^[35, 36] Der Trend, dass Monometall-MOFs geringere Aktivitäten als Bi- und Trimetall-MOFs aufweisen, konnte ebenfalls bestätigt werden. Im direkten Vergleich zu einer Autoklavensynthese aus der Literatur, in der ein Fe-Co-Ni-BTC MOF direkt auf einem Nickelschaum, durch den Einsatz von H_3BTC , FeCl_3 , CoCl_2 und NiCl_2 in einer Lösung aus DMF, Wasser, Ethanol und Fluorwasserstoffsäure (12 h bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$)^[36], hergestellt wurde, weisen die selbsthergestellten MOFs gleiche Überspannungen auf (Lit.: 218 mV ; 250 mV ^[36]) (Diese Arbeit: 222 mV ; 250 mV). Jedoch konnte die Syntheszeit um den Faktor 3 reduziert werden und es sind keine zusätzliche Stoffe, wie Fluorwasserstoffsäure (zur Ätzung der Elektrode) oder hinzugeführte Energie (in Form von Wärme) notwendig. Ein in der Literatur beschriebener Tetrametall-MOF (FeCoMnNi-MOF-74/NF), welcher aus FeCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 und 2,5-Dihydroxyterephthalsäure hergestellt wurde (Nickel stammt aus dem verwendeten Nickelschaum), weist eine Überspannung in der OER von 250 mV bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} auf.^[37] Diese Überspannung wurde von den selbsthergestellten MOFs ($\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{MnZn-BTC (D)}$) erst bei einer Stromdichte von 100 mA cm^{-2} erreicht. In der HER wies der MOF aus der Literatur jedoch nur eine Überspannung von 108 mV bei -10 mA cm^{-2} auf,^[37] wohingegen die beste Verbindung aus dieser Arbeit ($\text{CoMn}_2\text{-BTC (D)}$) eine Überspannung von 259 mV bei dieser Stromdichte aufgewiesen hat.

Die Bestimmung der kapazitiven Doppelschicht (die nicht in dieser Arbeit diskutiert wurde, aber Rückschlüsse auf die elektrochemische aktive Oberfläche (ECSA) geben kann) konnte keinen Einfluss auf die Aktivität zeigen. Für die jeweils aktivsten Verbindungen der jeweiligen Herstellungsmethoden wurden die Doppelschichtkapazitäten in Tabelle 1 gezeigt. Die Werte befanden sich sowohl bei den Autoklaven- als auch den Mikrowellensynthesen in einem sehr ähnlichen Bereich. Lediglich die ermittelten Werte der kapazitiven Doppelschicht der direkten Synthese zeigten im Vergleich zu den Autoklaven- und Mikrowellensynthese teilweise um Faktor 100 höhere Werte. Da dieser Effekt nicht auf das verwendete Substrat zurückgeführt werden konnte (Faktor 20 zwischen nicht-funktionalisiertem Nickel und Stahl) wird dieser vermutlich durch die MOF-Bildung ausgelöst (Faktor 10 höher). Jedoch korrelierten die gemessenen Werte der kapazitiven Doppelschicht nicht mit den gemessenen Überspannungen. Zudem zeigte die kapazitive Doppelschicht stark erhöhte Werte, wenn ein hoher Mangananteil vorlag. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die gebildete Manganstruktur zu höheren Werten in der kapazitiven Doppelschicht führt. Dieser Effekt konnte bereits in der Literatur beobachtet werden. Dabei wurden Ni-MOFs mit 10 % Mangan dotiert, wodurch die Werte der kapazitiven Doppelschicht dieser MOFs

um 20 % anstieg.^[117, 118] In dieser Arbeit konnte aber gezeigt werden, dass höhere Mangananteile nur bedingt förderlich für die Aktivität sind.

Bei der Variation der Linker zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in den Aktivitäten der Literatur, da z.B. bei der Verwendung von Terephthalsäure die Überspannung in der OER bei einem reinem Nickel-MOF bei 268 mV (10 mA cm^{-2}) lag.^[119] Ein Ni-MOF, welcher mit 2,5-Dihydroxyterephthalsäure hergestellt wurde, wies eine Überspannung von 313 mV auf.^[120] Ein vergleichbarer Ni-MOF mit 2,3-Naphtalindicarbonsäure zeigte eine Überspannung von 296 mV.^[40] In Tabelle S 1 im Anhang sind weitere Überspannungen von Ni-, NiFe- und NiCoFe-MOFs dargestellt. Da diese Werte bereits stark voneinander abweichen, ist ein Vergleich der selbst gemessenen MOFs mit Trimesinsäure zu anderen verwendeten Linkern nicht aussagekräftig.

Beim Vergleich der Kristallinitäten der unterschiedlichen Synthesen zeigte sich, dass diese bei den Autoklavensynthesen am geringsten war. Zudem wurde bei diesem Syntheseweg, wenn Eisen in der Synthese eingesetzt wurde, hauptsächlich die MIL-100(Fe) Struktur ausgebildet. Im Vergleich dazu zeigten die Mikrowellensynthesen sehr hohe Kristallinitäten, die im XRD auf die Co-BTC Struktur zurückgeführt werden konnten. Dies entspricht den erwarteten Ergebnissen aus der Literatur, da diese der Mikrowellensynthese eine sehr gute Kontrolle der Partikelgrößenverteilung und eine hohe Kristallinität zusprechen.^[42] Allerdings zeigte sich bei der Verwendung von Mangan die Ausbildung der dominierenden Manganstruktur, die zu einer geringen Kristallinität geführt hat. Die direkten Synthesen wiesen ebenfalls hohe Kristallinitäten auf, die nahezu den Kristallinitäten der Mikrowellensynthese entsprach. Allerdings zeigte sich im Gegensatz zur Mikrowellensynthese, dass der Einsatz von Mangan nur in dem Monometall-MOF zu einer geringen Kristallinität führte, da bei Bi-, Tri- oder Tetrametall-MOFs hauptsächlich die hochkristalline Co-BTC Struktur ausgebildet worden ist. Es konnten zudem gezeigt werden, dass sich für alle drei Synthesemethoden die Kristallstrukturen nach den Charakterisierungen nicht wesentlich verändern. Dies konnte zusätzlich durch die REM-Aufnahmen bestätigt werden.

In den REM-Aufnahmen der Mikrowellen- als auch der direkten Synthese, ohne Mangan, konnten sehr große, kristalline Stäbchen beobachtet werden. Bei den Synthesen mit Mangan zeigten sich hingegen vermehrt sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von etwa 100 nm. Die REM-Aufnahmen der Autoklavensynthesen zeigten jedoch eine andere Morphologie. In diesen waren bei Synthesen, ohne den Einsatz von Eisenionen, entweder kleine Partikel oder poröse Schichten zu erkennen. Jedoch stellte sich heraus, dass wenn Eisen zu den Synthesen hinzugegeben wird, sich große sphärenartige Partikel, die aus aufgefächerten Schichten bestanden, mit einem Durchmesser von etwa 20 μm ausgebildet haben. Ähnliche Partikel wurden auch in der Literatur gezeigt, allerdings waren die Sphären deutlich kleiner ($\approx 1 \mu\text{m}$).^[36]

Die ICP-OES Messungen verdeutlichten, dass bei den NiFeOOH Synthesen bevorzugt Eisen abgeschieden wurde und dass die Gesamtbeladungen mit etwa 100-1000 nmol cm⁻² sehr gering ausfielen. Dies könnte auch ein möglicher Grund für die vergleichsweise geringen Aktivitäten gewesen sein. Bei den Messungen der Autoklavensynthesen zeigte sich eine höhere Beladung von etwa 1500-20000 nmol cm⁻². Allerdings konnten die eingesetzten Mengen an Eisenionen nicht nachgewiesen werden. Jedoch konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Nickelelektroden diese Nickelionen an den MOF abgegeben haben, da diese auch in Synthesen nachgewiesen werden konnten, in denen keine weitere Nickelquelle verwendet wurde. Die Ergebnisse der Mikrowellensynthese zeigen ähnlich hohe Beladungen wie die Autoklavensynthese von 10000 bis 30000 nmol cm⁻². In diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass Mangan und Zink überproportional in die Struktur des MOFs eingebaut wurden, wohingegen dieser Effekt beim Zink deutlich stärker ausgeprägt war. Zudem konnte auch bei diesem Syntheseweg gezeigt werden, dass das verwendete Nickelsubstrat eine Reaktion mit den gebildeten MOFs eingeht. Dies hatte zur Folge, dass Nickel im Verhältnis zum Cobalt verstärkt in die Struktur eingebaut wurde. Ähnlich hohe Beladungen (10000 bis 30000 nmol cm⁻²) konnten in den direkten Synthesen gemessen werden. Allerdings zeigte sich, im Gegensatz zu den Mikrowellensynthesen, eine unterproportionale Verteilung von Mangan in den MOFs. Jedoch zeigten die Untersuchungen der direkten Synthesen ebenfalls einen überproportionalen Anteil an Zink in der MOF-Struktur. Anders, wie in den Mikrowellensynthesen, konnte ein erhöhter Cobalt- im Vergleich zum Nickelanteil bestimmt werden. Dies lässt vermuten, dass Cobalt bevorzugt in die MOF-Struktur eingebaut wird, aber durch die verwendeten Nickelsubstrate der Nickelanteil in den Autoklaven- und Mikrowellensynthesen erhöht wurde. Da bei den direkten Synthesen Stahlsubstrate verwendet wurden, trat dieser Effekt nicht auf. Allerdings wurden in den direkten Synthesen sehr hohe Eisenanteile in den MOFs nachgewiesen, da während der Synthese Eisen aus dem Substrat, ähnlich wie bei den Autoklaven- und Mikrowellensynthesen, in die MOF-Struktur übergegangen ist. Dies sorgte dennoch nicht zu einer nachweisbaren Ausbildung der MIL-100(Fe) Struktur. Es könnte sich möglicherweise auf Grund der geringen Synthesetemperatur (Raumtemperatur) amorphes Eisen(III)oxid gebildet haben,^[121] welches nicht in den XRDs erkennbar ist. Dies könnte ebenfalls für die leicht bräunliche Färbung der Elektroden (Abbildung 83) verantwortlich sein.

Eine Übersicht der interpolierten Trends der gemessenen Ionenprozent in Abhängigkeit zu den eingesetzten Ionenprozent der Bimetall-Materialien ist in Abbildung 119 dargestellt.

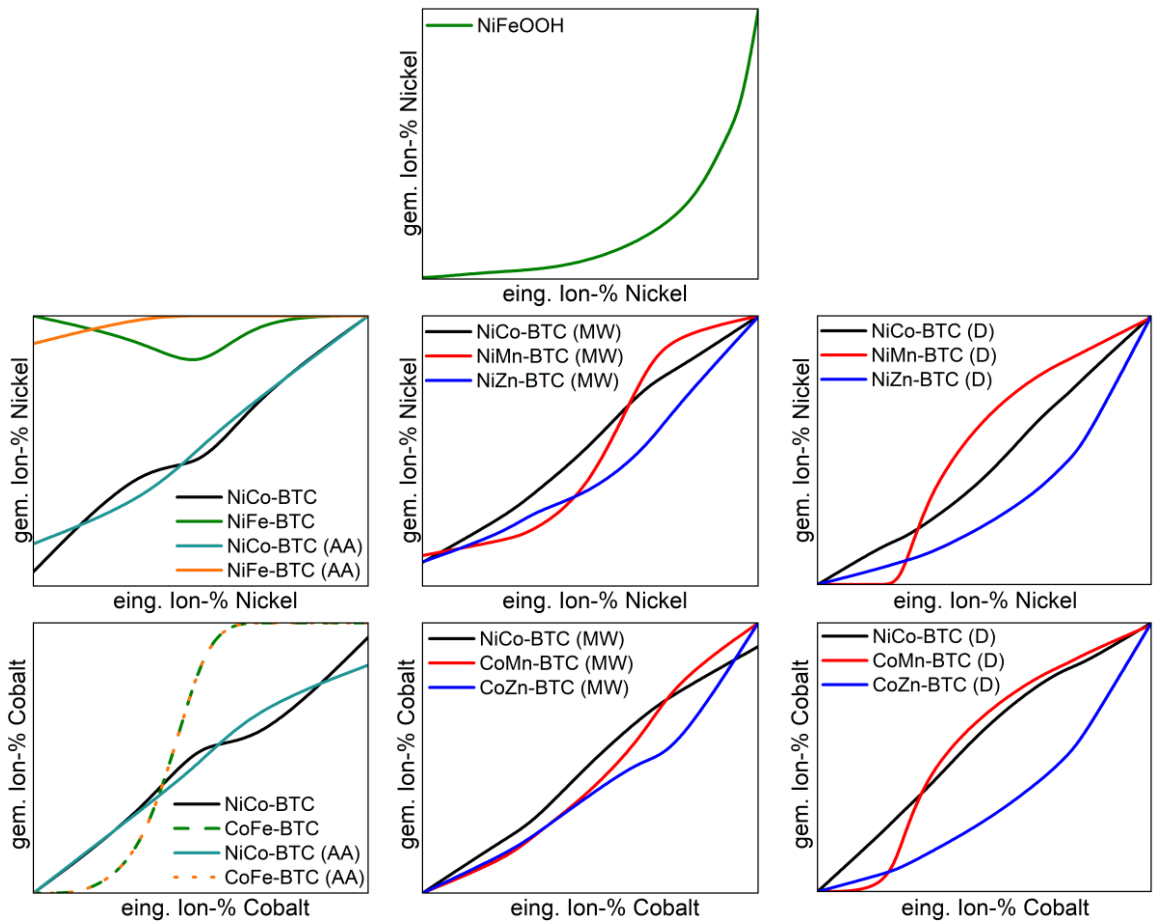


Abbildung 119: Interpolierte Trends der gemessenen Ionenprozent in Abhängigkeit zu den eingesetzten Ionenprozent der Bimetall-Materialien, bestimmt durch ICP-OES. Skalierung der x- und y-Achse jeweils von 0 bis 100 %.

Auf eine Bestimmung der Oberflächen mittels BET wurde in dieser Arbeit verzichtet. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen wurden die untersuchten Proben direkt auf Substraten hergestellt, wodurch ein Vergleich zu Bulk-Werten aus der Literatur nicht möglich ist. Eine Charakterisierung von Bulkmaterial hingegen hätte nicht zu einer eindeutigen Aussage geführt, da die Synthesebedingungen für Bulkmaterial verändert werden müssen, bzw. teilweise kein Bulkmaterial auf diesen Synthesewegen hergestellt werden konnte. Zum anderen weisen MOFs, welche mit Trimesinsäure als Linker hergestellt wurden und in der elektrochemischen Wasserspaltung getestet wurden, sehr geringe Oberflächen von 0,04362 bis maximal 8,39 m² g⁻¹ auf.^[122-124] Dies ist im Vergleich zu anderen MOFs ein sehr geringer Wert, da diese teilweise mehrere Tausend m² g⁻¹ aufweisen.^[125] Möglicherweise könnte diese geringe Oberfläche an der Vorbereitung für das Messen der Oberfläche durch Stickstoffsorption oder an der Stickstoffsorption selbst liegen, da bei der Vorbereitung die Probe ausgeheizt und getrocknet wird. Dabei wird ein Vakuum (100 mBar) und eine erhöhte Temperatur (60-150 °C) gewählt, um Restfeuchtigkeit aus der Probe zu entfernen. In der Stickstoffsorption selbst wird währenddessen ein starkes Vakuum angelegt, um alle adsorbierten Substanzen zu desorbieren. Möglicherweise wird bei diesen Prozessen auch das Kristallwasser entfernt, wodurch die Struktur verändert wird und die Oberfläche stark abnehmen könnte. Selbstdurchgeführte Stickstoffsorptionsversuche (von Bulkmaterial) zeigten ebenfalls keine messbare Oberfläche, jedoch konnte ein Farbunterschied beobachtet werden, welcher auf eine Veränderung der Struktur hindeuten könnte (vgl. Abbildung 53).

Zudem zeigte sich in der Literatur, bei der Verwendung von Terephthalsäure, dass die gemessenen Aktivitäten nicht unbedingt in Abhängigkeit zur Oberfläche stehen. So wurde in der Literatur gezeigt, dass bei NiZn-BDC MOFs, welche im Autoklaven in Ethylenglykol und DMF bei 150 °C für 6 h hergestellt wurden, die Überspannung deutlich mit der Reduzierung des Zinkanteils zusammenhängt und nicht mit den gemessenen Oberflächen. So wies NiZn-BDC eine Oberfläche von 83,3 m² g⁻¹ mit einer Überspannung in der OER bei 10 mA cm⁻² von 448 mV auf, wohingegen Ni₂Zn-BDC eine Oberfläche von 80,23 m² g⁻¹ und eine Überspannung von 344 mV zeigte. Allerdings zeigte der Ni₃Zn-BDC MOF mit der größten Oberfläche von 113,1 m² g⁻¹ auch die niedrigste Überspannung von 296 mV.^[113] Ein ähnliches Phänomen konnte ebenfalls bei NiFe-BDC MOFs beobachtet werden, in denen ein Ni₀Fe₁₀-BDC MOF eine Überspannung von 500 mV mit einer Oberfläche von 296,66 m² g⁻¹ zeigte. Der Ni₉Fe₁-BDC MOF hingegen wies eine Überspannung von 290 mV mit einer Oberfläche von 125,16 m² g⁻¹ auf.^[126] Die Überspannungen hängen demnach stärker von der Stöchiometrie ab und weniger von der Oberfläche.

7. Zusammenfassung

Die vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Nickel-Eisen-Oxyhydroxiden, die über eine gepulste Abscheidung hergestellt wurden, und von metallorganischen Gerüstverbindungen, die konventionell in Autoklavensynthesen hergestellt wurden und von zwei neuartigen Synthesewegen von MOFs direkt auf metallischen Substraten. Die Forschung im Bereich dieser beiden Materialgruppen hat in den letzten Jahren stark zugenommen, unter anderem da diese als Katalysatoren in der alkalischen Elektrolyse verwendet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ergebnisse von 22 NiFeOOH, 38 MOFs aus Autoklavensynthesen, 29 MOFs aus Mikrowellensynthesen und 76 MOFs aus direkter Synthese dargestellt. Dazu wurden diese auf ihre Aktivität in der HER und OER untersucht und zusätzlich mittels Röntgen-Filmdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und optischer Emissionsspektrometrie charakterisiert.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde NiFeOOH untersucht. Die Filme wurden standardmäßig mit 20 Pulsen und jeweils 2 Sekunden Pulsdauer kathodisch elektrochemisch auf einem Kupfersubstrat abgeschieden. Dazu wurde im ersten Schritt das Verhältnis zwischen eingesetztem Nickel und Eisen variiert, um eine optimale Zusammensetzung zu erhalten. Bei der Variation der Zusammensetzung wurde gezeigt, dass ein höherer Nickelanteil zu einer erhöhten Aktivität führt, dieser Anteil jedoch unter 100 % liegen muss, da die Einlagerung von Fe^{3+} -Ionen einen positiven Einfluss auf die Aktivität zeigt. Aus diesem Grund stellt sich ein eingesetztes Verhältnis von 95:5 (Ni:Fe), welches durch den edleren Charakter von Fe^{3+}/Fe im Vergleich zu Ni^{2+}/Ni in einem realen Verhältnis von 5:3 resultiert, als aktivstes Material in der OER heraus (Kapitel 6.1.1; S.31ff), weswegen dieses Verhältnis im zweiten Schritt für die Optimierung der Pulsdauer und -zyklen genutzt wurde. Bei dieser Untersuchung stellte sich aufgrund des realen Verhältnis von 5:3 (Ni:Fe) mit einer sehr hohen Beladung eine Pulsdauer von 10 Sekunden mit 7 Pulszyklen als Optimum heraus (Kapitel 6.1.2; S.38ff).

Die zentrale Fokussierung dieser Arbeit lag auf der Untersuchung von MOFs. Diese wurden auf drei verschiedenen Synthesewegen hergestellt. Zum einen wurde die konventionelle Autoklavensynthese verwendet, zum anderen wurden zwei neue Synthesewege, in einem Mikrowellenofen und direkt auf einem Substrat ohne Energieeintrag, gezeigt und untersucht.

Für die Autoklavensynthesen wurde eine Lösung von H_3BTC in DMF verwendet, in die unterschiedliche Mengen von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und FeCl_3 gegeben wurden. Zusätzlich wurden die zu beschichtende Nickelsubstrate in die Reaktionslösung gegeben und das Reaktionsgefäß bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ für 6 h erhitzt. Die Bestimmung der Beladung der beschichteten Elektroden zeigte, dass die

eingesetzten Mengen an Fe^{3+} nicht in den MOFs nachgewiesen werden konnten. Allerdings hatten diese dennoch einen Einfluss auf die hergestellten Verbindungen, da trotz der Abwesenheit von Fe^{3+} -Ionen durch die Ausbildung der MIL-100 Struktur Veränderungen sowohl in der Morphologie als auch in den Aktivitäten beobachtet werden konnten (Kapitel 6.2.1; S.45ff).

Ausgehend von den Autoklavensynthesen wurde eine bisher nicht in der Literatur beschriebene Synthese in einer Mikrowelle entwickelt. Dazu wurde eine Lösung aus H_3BTC in Ethanol und Wasser im Verhältnis von 2:1 verwendet, in welche wahlweise $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ gegeben wurden. Anschließend wurde ein Nickelsubstrat in das Reaktionsgefäß gegeben und die Reaktionslösung mit 100 W für 20 Minuten bei 150 °C erhitzt. Dabei bildete sich nur auf der Oberfläche des Substrats die gewünschte MOF-Struktur und kein zusätzlicher Feststoff in der Lösung. Diese funktionalisierten Elektroden zeigten sowohl in den REM- als auch XRD-Untersuchungen sehr hohe Kristallinitäten. Des Weiteren konnte in den ICP-OES Messungen gezeigt werden, dass Mangan- und Zinkionen tendenziell vermehrt in die Struktur eingebaut wurden und damit überstöchiometrisch vorhanden waren. Erst bei niedrigen eingesetzten Mengen von Mangan- und Zinkionen wurden diese unterstöchiometrisch in die Struktur eingebaut. Im Vergleich zu den Autoklavensynthesen konnte die Synthesezeit um 90 % gesenkt werden, allerdings wurden geringfügig höhere Überspannungen gemessen (Kapitel 6.3.1; S.69ff).

Bei der Verwendung eines Stahlsubstrates zur Reduktion der Kosten wurde gezeigt, dass bereits ohne Verwendung von Mikrowelleneinstrahlung MOF-Partikel auf dem Substrat gebildet wurden. Dies führte zu einer weiteren, bisher nicht in der Literatur beschriebenen, Synthese von MOFs mit Co-BTC Struktur auf Substraten, welche anschließend weiter untersucht wurde. Dafür wurden verschiedene Reaktionsbedingungen wie die Konzentration pro Fläche oder das vorhandene Leervolumen variiert. Dabei stellte sich heraus, dass bei leicht erhöhter Konzentration pro Fläche und einem größeren vorhandenen Leervolumen die Reaktion signifikant schneller und mit größerem Umsatz abläuft (Kapitel 6.4.1; S.90ff). Anschließend wurde die Stöchiometrie der eingesetzten Metallionen variiert, um ein Optimum in den Aktivitäten zu bestimmen. Die Untersuchung der Beladung mittels ICP-OES konnte zeigen, dass Zinkionen auch bei dieser Synthese verstärkt in die Struktur eingebaut werden. Allerdings zeigten die Manganionen in dieser Synthese einen unterstöchiometrischen Anteil in der Struktur. Dies konnte zudem durch Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen bestätigt werden. Im Vergleich zu den Autoklaven- und Mikrowellensynthesen konnten die gemessenen Überspannungen in der alkalischen Elektrolyse durch diese direkte Synthese auf einem Stahlsubstrat um 15 bis 20 % gesenkt werden, mit einem Bruchteil der Synthesekosten (Kapitel 6.4.2; S.94ff).

8. Ausblick

Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen dieser Dissertation scheinen weitergehende Untersuchungen im Bereich der abgeschiedenen Metalloxyhydroxide oder Metalloxide sinnvoll, da der Einsatz von anderen Metallen, wie z.B. Cobalt oder Mangan positive Auswirkungen auf die Aktivitäten gezeigt hat. Diese Erkenntnis legt nahe, dass es vielversprechend sein könnte die Eigenschaften weiterer Metalle in diesem Kontext zu erforschen. Des Weiteren eröffnen die dargestellten Aktivitäten bei Katalysatoren mit mehr als zwei unterschiedlichen Metallionen die Möglichkeit, Materialien zu untersuchen, die aus einer Kombination von mehreren Metallionen bestehen. So könnten Hoch-Entropie-Legierungen oder Vorstufen dieser hergestellt werden. Dies könnte ein Ansatz sein, um die Aktivität der Katalysatoren weiter zu erhöhen.

Im Bereich der MOF-Synthesen bieten die gezeigten Mikrowellen- und direkten Synthesen eine Grundlage für weitere tiefgehende Untersuchungen. Dafür könnten unter anderem zusätzliche oder andere Metallionen, Linker und Substrate getestet werden. Jedoch könnte ebenfalls durch einen veränderten, kleinstufigeren Anteil von Mangan- und Zinkionen in den Tetrametall-MOFs die Aktivität weiter gesteigert werden. Ein weiterer Aspekt ist die Variation des Lösungsmittels, um ein breiteres Spektrum an verfügbaren Linkern nutzen zu können. Dafür würden sich aprotische, organische Lösungsmittel, wie z.B. DMF, anbieten. Durch die Verwendung von z.B. H₃BTB (1,3,5-Tris(4-carboxyphenyl)benzol) könnte die Herstellung von MOFs mit vielfältigen Strukturen und Eigenschaften ermöglicht werden. Diese MOFs könnten unter anderem eine signifikant erhöhte innere Oberfläche, durch die zusätzliche Phenylgruppe zwischen dem Benzolring der der Carboxygruppe, aufweisen, was potenziell zu einer gesteigerten katalytischen Aktivität führen könnte.

Zudem könnten tiefgehende Untersuchungen der Reaktionstemperatur und -dauer weitere Erkenntnisse liefern, um eine Erklärung über den ablaufenden Reaktionsmechanismus zu ermöglichen. Dafür wäre ebenfalls eine genaue Strukturaufklärung, z.B. durch Einkristallstrukturanalyse, der hergestellten Materialien sinnvoll, da durch diese Fehlorderungen in den Gitterstrukturen gezeigt werden könnten, die möglicherweise für die hohe Aktivität verantwortlich sind. In diesem Zuge würde sich eine genaue Charakterisierung der getrennt gebildeten Eisenphase anbieten, um mögliche Einflüsse sowohl auf die Aktivität als auch die Morphologie zu untersuchen und die Bildung dieser Phase möglichst zu unterdrücken. Dies könnte unter anderem durch die Verwendung von Legierungen aus Nickel und Eisen realisiert werden.

Zusätzlich wären weitere Untersuchungen des Einflusses der Konzentration pro Fläche und des Leervolumens von Vorteil, da diese einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt haben. Die Untersuchungen der verwendeten Elektrolyte nach den elektrochemischen Charakterisierungen, z.B. auf gelöste Ionen, könnte ebenfalls wichtige Erkenntnisse über die Stabilität der Verbindungen liefern.

All diese Ansätze könnten einen Beitrag zur Entwicklung kostenoptimierter und effizienterer Katalysatoren leisten, die durch möglichst umweltschonenden Synthesemethoden hergestellt werden können.

9. Referenzen

1. IPCC, *Summary for Policymakers*, in *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2023, Cambridge University Press: Cambridge. p. 3-32.
2. Syvitski, J., Waters, C.N., Day, J., Milliman, J.D., Summerhayes, C., Steffen, W., Zalasiewicz, J., Cearreta, A., Gatuszka, A., Hajdas, I., Head, M.J., Leinfelder, R., McNeill, J.R., Poirier, C., Rose, N.L., Shotyk, W., Wagreich, M., und Williams, M., *Extraordinary human energy consumption and resultant geological impacts beginning around 1950 CE initiated the proposed Anthropocene Epoch*. *Communications Earth & Environment*, 2020. **1**(1).
3. IEA, *Global Hydrogen Review 2022*. 2022: Paris.
4. Council, W.E., *National Hydrogen Strategies*. 2021.
5. Klell, M., Eichseder, H., und Trattner, A., *Grundlagen*, in *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*. 2018, Springer Fachmedien Wiesbaden. p. 45-69.
6. Buttler, A. und Spliethoff, H., *Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018. **82**: p. 2440-2454.
7. Schalenbach, M., Zeradhanin, A.R., Kasian, O., Cherevko, S., und Mayrhofer, K.J.J., *A Perspective on Low-Temperature Water Electrolysis – Challenges in Alkaline and Acidic Technology*. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018. **13**(2): p. 1173-1226.
8. Kurzweil, P., *Elektrochemie*, in *Chemie*. 2015, Springer Fachmedien Wiesbaden. p. 185-214.
9. Vetter, K.J., *Wasserstoffelektrode*, in *Elektrochemische Kinetik*. 1961, Springer-Verlag: Berlin. p. 410-412.
10. Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., und Chen, H.M., *Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives*. *Chemical Society Reviews*, 2017. **46**(2): p. 337-365.
11. Yu, Z., Bai, Y., Tsekouras, G., und Cheng, Z., *Recent advances in Ni-Fe (Oxy)hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolyte targeting industrial applications*. *Nano Select*, 2022. **3**(4): p. 766-791.
12. Batchellor, A.S. und Boettcher, S.W., *Pulse-Electrodeposited Ni-Fe (Oxy)hydroxide Oxygen Evolution Electrocatalysts with High Geometric and Intrinsic Activities at Large Mass Loadings*. *ACS Catalysis*, 2015. **5**(11): p. 6680-6689.
13. Corrigan, D.A. und Bendert, R.M., *Effect of Coprecipitated Metal Ions on the Electrochemistry of Nickel Hydroxide Thin Films: Cyclic Voltammetry in 1M KOH*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1989. **136**(3): p. 723-728.
14. Bode, H., Dehmelt, K., und Witte, J., *Zur Kenntnis der nickelhydroxidelektrode—I.Über das nickel (II)-hydroxidhydrat*. *Electrochimica Acta*, 1966. **11**(8): p. 1079-1084.
15. Lyons, M.E.G. und Brandon, M.P., *The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous Alkaline Solution. Part 1-Nickel*. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2008. **3**: p. 1386-1424.
16. Doyle, R.L., Godwin, I.J., Brandon, M.P., und Lyons, M.E.G., *Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. **15**(33): p. 13737.
17. Friebel, D., Louie, M.W., Bajdich, M., Sanwald, K.E., Cai, Y., Wise, A.M., Cheng, M.-J., Sokaras, D., Weng, T.-C., Alonso-Mori, R., Davis, R.C., Bargar, J.R., Nørskov, J.K., Nilsson, A., und Bell, A.T., *Identification of Highly Active Fe Sites in (Ni,Fe)OOH for Electrocatalytic Water Splitting*. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. **137**(3): p. 1305-1313.
18. Ahn, H.S. und Bard, A.J., *Surface Interrogation Scanning Electrochemical Microscopy of Ni_{1-x}Fe_xOOH (0 < x < 0.27) Oxygen Evolving Catalyst: Kinetics of the "fast" Iron Sites*. *Journal of the American Chemical Society*, 2016. **138**(1): p. 313-318.
19. Chen, J.Y.C., Dang, L., Liang, H., Bi, W., Gerken, J.B., Jin, S., Alp, E.E., und Stahl, S.S., *Operando Analysis of NiFe and Fe Oxyhydroxide Electrocatalysts for Water Oxidation: Detection of*

- Fe⁴⁺ by Mössbauer Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(48): p. 15090-15093.
20. Louie, M.W. und Bell, A.T., *An Investigation of Thin-Film Ni–Fe Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(33): p. 12329-12337.
 21. Wang, D., Zhou, J., Hu, Y., Yang, J., Han, N., Li, Y., und Sham, T.-K., *In Situ X-ray Absorption Near-Edge Structure Study of Advanced NiFe(OH)_x Electrocatalyst on Carbon Paper for Water Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(34): p. 19573-19583.
 22. Bediako, D.K., Lassalle-Kaiser, B., Surendranath, Y., Yano, J., Yachandra, V.K., und Nocera, D.G., *Structure–Activity Correlations in a Nickel–Borate Oxygen Evolution Catalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(15): p. 6801-6809.
 23. Axmann, P. und Glemser, O., *Nickel hydroxide as a matrix for unusual valencies: the electrochemical behaviour of metal(III)-ion-substituted nickel hydroxides of the pyroaurite type*. Journal of Alloys and Compounds, 1997. **246**(1-2): p. 232-241.
 24. Danilovic, N., Subbaraman, R., Strmcnik, D., Chang, K.-C., Paulikas, A.P., Stamenkovic, V.R., und Markovic, N.M., *Enhancing the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction Activity through the Bifunctionality of Ni(OH)₂/Metal Catalysts*. Angewandte Chemie, 2012. **124**(50): p. 12663-12666.
 25. Gong, M., Wang, D.-Y., Chen, C.-C., Hwang, B.-J., und Dai, H., *A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction*. Nano Research, 2016. **9**(1): p. 28-46.
 26. Subbaraman, R., Tripkovic, D., Chang, K.-C., Strmcnik, D., Paulikas, A.P., Hirunsit, P., Chan, M., Greeley, J., Stamenkovic, V., und Markovic, N.M., *Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts*. Nature Materials, 2012. **11**(6): p. 550-557.
 27. Ruqia, B. und Choi, S.I., *Pt and Pt–Ni(OH)₂ Electrodes for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes and Their Nanoscaled Electrocatalysts*. ChemSusChem, 2018. **11**(16): p. 2643-2653.
 28. Bligaard, T., Nørskov, J.K., Dahl, S., Matthiesen, J., Christensen, C.H., und Sehested, J., *The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis*. Journal of Catalysis, 2004. **224**(1): p. 206-217.
 29. Zhao, Q., Yang, J., Liu, M., Wang, R., Zhang, G., Wang, H., Tang, H., Liu, C., Mei, Z., Chen, H., und Pan, F., *Tuning Electronic Push/Pull of Ni-Based Hydroxides To Enhance Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions for Water Splitting*. ACS Catalysis, 2018. **8**(6): p. 5621-5629.
 30. Qiu, Z., Tai, C.-W., Niklasson, G.A., und Edvinsson, T., *Direct observation of active catalyst surface phases and the effect of dynamic self-optimization in NiFe-layered double hydroxides for alkaline water splitting*. Energy & Environmental Science, 2019. **12**(2): p. 572-581.
 31. Cui, Y., Li, B., He, H., Zhou, W., Chen, B., und Qian, G., *Metal–Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials*. Accounts of Chemical Research, 2016. **49**(3): p. 483-493.
 32. Park, J., Chen, Z., Flores, R.A., Wallnerström, G., Kulkarni, A., Nørskov, J.K., Jaramillo, T.F., und Bao, Z., *Two-Dimensional Conductive Ni-HAB as a Catalyst for the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12**(35): p. 39074-39081.
 33. Das, C. und Horike, S., *Crystal melting and vitrification behaviors of a three-dimensional nitrile-based metal–organic framework*. Faraday Discussions, 2021. **225**: p. 403-413.
 34. Zhang, G., Wei, G., Liu, Z., Oliver, S.R.J., und Fei, H., *A Robust Sulfonate-Based Metal–Organic Framework with Permanent Porosity for Efficient CO₂ Capture and Conversion*. Chemistry of Materials, 2016. **28**(17): p. 6276-6281.
 35. Taffa, D.H., Balkenhohl, D., Amiri, M., und Wark, M., *Minireview: Ni–Fe and Ni–Co Metal–Organic Frameworks for Electrocatalytic Water-Splitting Reactions*. Small Structures, 2022. **4**(2200263).

36. Li, Z., Deng, S., Yu, H., Yin, Z., Qi, S., Yang, L., Lv, J., Sun, Z., and Zhang, M., *Fe–Co–Ni trimetallic organic framework chrysanthemum-like nanoflowers: efficient and durable oxygen evolution electrocatalysts*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022. **10**(8): p. 4230-4241.
37. Zhang, M., Xu, W., Li, T., Zhu, H., and Zheng, Y., *In Situ Growth of Tetrametallic FeCoMnNi-MOF-74 on Nickel Foam as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for the Evolution Reaction of Oxygen and Hydrogen*. *Inorganic Chemistry*, 2020. **59**(20): p. 15467-15477.
38. Sun, F., Wang, G., Ding, Y., Wang, C., Yuan, B., and Lin, Y., *NiFe-Based Metal-Organic Framework Nanosheets Directly Supported on Nickel Foam Acting as Robust Electrodes for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction*. *Advanced Energy Materials*, 2018. **8**(21): p. 1800584.
39. Liu, M., Zheng, W., Ran, S., Boles, S.T., and Lee, L.Y.S., *Overall Water-Splitting Electrocatalysts Based on 2D CoNi-Metal-Organic Frameworks and Its Derivative*. *Advanced Materials Interfaces*, 2018. **5**(21): p. 1800849.
40. Duan, J., Chen, S., and Zhao, C., *Ultrathin metal-organic framework array for efficient electrocatalytic water splitting*. *Nature Communications*, 2017. **8**(1): p. 15341.
41. Wang, X., Xiao, H., Li, A., Li, Z., Liu, S., Zhang, Q., Gong, Y., Zheng, L., Zhu, Y., Chen, C., Wang, D., Peng, Q., Gu, L., Han, X., Li, J., and Li, Y., *Constructing NiCo/Fe₃O₄ Heteroparticles within MOF-74 for Efficient Oxygen Evolution Reactions*. *Journal of the American Chemical Society*, 2018. **140**(45): p. 15336-15341.
42. Głowniak, S., Szczeńniak, B., Choma, J., and Jaroniec, M., *Advances in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials*. *Advanced Materials*, 2021. **33**(48): p. 2103477.
43. Taddei, M., Steitz, D.A., Van Bokhoven, J.A., and Ranocchiari, M., *Continuous-Flow Microwave Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Highly Efficient Method for Large-Scale Production*. *Chemistry - A European Journal*, 2016. **22**(10): p. 3245-3249.
44. Khan, N.A. and Jhung, S.H., *Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015. **285**: p. 11-23.
45. Shahbazi Farahani, F., Rahmanifar, M.S., Noori, A., El-Kady, M.F., Hassani, N., Neek-Amal, M., Kaner, R.B., and Mousavi, M.F., *Trilayer Metal–Organic Frameworks as Multifunctional Electrocatalysts for Energy Conversion and Storage Applications*. *Journal of the American Chemical Society*, 2022. **144**(8): p. 3411-3428.
46. Wang, L., Wu, Y., Cao, R., Ren, L., Chen, M., Feng, X., Zhou, J., and Wang, B., *Fe/Ni Metal–Organic Frameworks and Their Binder-Free Thin Films for Efficient Oxygen Evolution with Low Overpotential*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(26): p. 16736-16743.
47. Díaz-García, M., Mayoral, Á., Díaz, I., and Sánchez-Sánchez, M., *Nanoscaled M-MOF-74 Materials Prepared at Room Temperature*. *Crystal Growth & Design*, 2014. **14**(5): p. 2479-2487.
48. Wang, Z., Li, Z., Ng, M., and Milner, P.J., *Rapid mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks using exogenous organic base*. *Dalton Transactions*, 2020. **49**(45): p. 16238-16244.
49. Tao, C.-A. and Wang, J.-F., *Synthesis of Metal Organic Frameworks by Ball-Milling*. *Crystals*, 2020. **11**(1): p. 15.
50. Zheng, F., Xiang, D., Li, P., Zhang, Z., Du, C., Zhuang, Z., Li, X., and Chen, W., *Highly Conductive Bimetallic Ni–Fe Metal Organic Framework as a Novel Electrocatalyst for Water Oxidation*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019. **7**(11): p. 9743-9749.
51. Thomas, K.M., *Adsorption and desorption of hydrogen on metal–organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials*. *Dalton Transactions*, 2009(9): p. 1487.
52. Fathieh, F., Kalmutzki, M.J., Kapustin, E.A., Waller, P.J., Yang, J., and Yaghi, O.M., *Practical water production from desert air*. *Science Advances*, 2018. **4**(6).

53. Bavykina, A., Kolobov, N., Khan, I.S., Bau, J.A., Ramirez, A., und Gascon, J., *Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives*. Chemical Reviews, 2020. **120**(16): p. 8468-8535.
54. Mukherjee, S., Hou, S., Watzele, S.A., Garlyyev, B., Li, W., Bandarenka, A.S., und Fischer, R.A., *Avoiding Pyrolysis and Calcination: Advances in the Benign Routes Leading to MOF-Derived Electrocatalysts*. ChemElectroChem, 2022. **9**(7).
55. Koj, M., *Entwicklung und Charakterisierung von Elektroden für die Sauerstoffentwicklung in der alkalischen Wasserelektrolyse*. TU Clausthal, 2021.
56. Kleber, W., *Strukturanalyse von Kristallen*, in *Einführung in die Kristallographie*. 2010, VEB Verlag Technik: Berlin. p. 360-408.
57. Birkholz, M., *Grazing Incidence Configurations*, in *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. 2005, Wiley-VCH: Weinheim. p. 143-182.
58. Inkson, B.J., *Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization*, in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. 2016. p. 17-43.
59. Reimer, L. und Pfefferkorn, G., *Raster-Elektronenmikroskopie*. Vol. 2. 1977, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
60. Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Michael, J.R., Ritchie, N.W.M., Scott, J.H.J., und Joy, D.C., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 2018, New York: Springer.
61. Thompson, M. und Walsh, N., *Introduction*, in *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. 1989. p. 8.
62. Boss, C.B. und Fredeen, K.J., *General Characteristics of ICP-OES*, in *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2004, PerkinElmer.
63. Woodruff, D.P., *Methods of Surface Composition Determination*, in *Modern Techniques of Surface Science*. 2016, Cambridge University Press: Cambridge. p. 36-41.
64. Orazem, M.E. und Tribollet, B., *Electrochemistry*, in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2008. p. 73-96.
65. Orazem, M.E. und Tribollet, B., *Preliminary Graphical Methods*, in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 2008. p. 333-351.
66. Bard, A.J. und Faulkner, L.R., *Potential Sweep Methods*, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2001, Wiley-VCH: New York.
67. Bilar, S., *Cyclic Voltammetry*, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. 2014, Springer. p. 285-289.
68. Morales, D.M. und Risch, M., *Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance*. Journal of Physics: Energy, 2021. **3**(3): p. 034013.
69. Bard, A.J. und Faulkner, L.R., *Kinetics of Electrode Reactions*, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2001, Wiley-VCH: New York.
70. Harris, D.C., *Anhang H*, in *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. 2014, Springer Spektrum: Berlin, Heidelberg.
71. Lide, D.R., *Section 9: Molecular Structure and Spectroscopy*, in *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 2005, CRC Press: Boca Rato. p. 9-74.
72. Trotochaud, L., Ranney, J.K., Williams, K.N., und Boettcher, S.W., *Solution-Cast Metal Oxide Thin Film Electrocatalysts for Oxygen Evolution*. J. Am. Chem. Soc., 2012. **134**: p. 17253-17261.
73. Gao, M., Sheng, W., Zhuang, Z., Fang, Q., Gu, S., Jiang, J., und Yan, Y., *Efficient Water Oxidation Using Nanostructured α -Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(19): p. 7077-7084.

74. Tamirat, A.G., Su, W.-N., Dubale, A.A., Chen, H.-M., und Hwang, B.-J., *Photoelectrochemical water splitting at low applied potential using a NiOOH coated codoped (Sn, Zr) α -Fe₂O₃ photoanode*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(11): p. 5949-5961.
75. Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structures*. Vol. 1. 1963, New York: Interscience Publishers.
76. Cairns, R.W. und Ott, E., *X-Ray Studies of the System Nickel—Oxygen—Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxid*. Journal of the American Chemical Society, 1933. **55**(2): p. 527-533.
77. Ramesh, T.N., Kamath, P.V., und Shivakumara, C., *Classification of stacking faults and their stepwise elimination during the disorder \rightarrow order transformation of nickel hydroxide*. Acta Crystallographica Section B Structural Science, 2006. **62**(4): p. 530-536.
78. Mei, L., Liao, L., Wang, Z., und Xu, C., *Interactions between Phosphoric/Tannic Acid and Different Forms of FeOOH*. Advances in Materials Science and Engineering, 2015. **2015**: p. 1-10.
79. Medvedev, P.V., Butova, V.V., Soldatov, M.A., Kuzharov, A.A., Fedorenko, A.G., Shapovalova, S.O., Burachevskaya, O.A., Gorban, I.E., und Soldatov, A.V., *The Influence of Acetic Acid on the Properties of Microporous Metal–organic Framework MIL-88a at Microfluidic Conditions and room Temperature*. Nanobiotechnology Reports, 2021. **16**(4): p. 488-496.
80. Mezenov, Y.A., Bruyere, S., Krasilin, A., Khrapova, E., Bachinin, S.V., Alekseevskiy, P.V., Shipiloskikh, S., Boulet, P., Hupont, S., Nomine, A., Vigolo, B., Novikov, A.S., Belmonte, T., und Milichko, V.A., *Insights into Solid-To-Solid Transformation of MOF Amorphous Phases*. Inorganic Chemistry, 2022. **61**(35): p. 13992-14003.
81. Nowacka, A., Briantais, P., Prestipino, C., und Llabrés I Xamena, F.X., *Facile “Green” Aqueous Synthesis of Mono- and Bimetallic Trimesate Metal–Organic Frameworks*. Crystal Growth & Design, 2019. **19**(9): p. 4981-4989.
82. Ethiraj, J., Surya, V., Selvam, P., und Vitorio, J.G., *Water-Driven Structural Transformation in Cobalt Trimesate Metal-Organic Frameworks*. Energies, 2021. **14**(16): p. 4751.
83. Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., Grenèche, J.-M., Margiolaki, I., und Férey, G., *Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(iii) carboxylate with large pores*. Chem. Commun., 2007(27): p. 2820-2822.
84. Giménez-Marqués, M., Santiago-Portillo, A., Navalón, S., Álvaro, M., Briois, V., Nouar, F., Garcia, H., und Serre, C., *Exploring the catalytic performance of a series of bimetallic MIL-100(Fe, Ni) MOFs*. Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(35): p. 20285-20292.
85. Fang, Y., Yang, Z., Li, H., und Liu, X., *MIL-100(Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination*. Environmental Science and Pollution Research, 2020. **27**(5): p. 4703-4724.
86. Xu, C., Feng, Y., Mao, Z., Zhou, Y., Liu, L., Cheng, W., Wang, J., Shi, H., und Liu, X., *Binary nickel–cobalt metal–organic frameworks as electrode for high performance pseudocapacitor*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(21): p. 19477-19486.
87. Zhou, Y., Li, J., Wang, S., Zhang, J., und Kang, Z., *From MOF membrane to 3D electrode: a new approach toward an electrochemical non-enzymatic glucose biosensor*. Journal of Materials Science, 2017. **52**(20): p. 12089-12097.
88. Wang, Y., Wang, Y., und Wang, F., *Facile molten salt synthesis of Li₂NiTiO₄ cathode material for Li-ion batteries*. Nanoscale Research Letters, 2014. **9**(1): p. 197.
89. Zhang, J., Winkler, J.R., Gray, H.B., und Hunter, B.M., *Mechanism of Nickel–Iron Water Oxidation Electrocatalysts*. Energy & Fuels, 2021. **35**(23): p. 19164-19169.
90. Li, C., Liu, Y., Wang, G., Guan, L., und Lin, Y., *Binding Energy Optimization Strategy Inducing Enhanced Catalytic Performance on MIL-100(FeNi) To Catalyze Water Oxidation Directly*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **7**(8): p. 7496-7501.
91. Sun, R., Huang, X., Jiang, J., Xu, W., Zhou, S., Wei, Y., Li, M., Chen, Y., und Han, S., *Recent advances in cobalt-based catalysts for efficient electrochemical hydrogen evolution: a review*. Dalton Transactions, 2022. **51**(40): p. 15205-15226.

92. da Silva, C.T.P., Nishar Safadi, B., Moisés, M.P., Meneguín, J.G., Arroyo, P.A., Fávoro, S.L., Giroto, E.M., Radovanovic, E., und Wellington Rinaldi, A., *Synthesis of Zn-BTC metal organic framework assisted by a home microwave oven and their unusual morphologies*. *Materials Letters*, 2016. **182**: p. 231-234.
93. Comins, D.L. und Joseph, S.P., *N,N-Dimethylformamide*, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (EROS)*. 2001, John Wiley & Sons, Ltd.
94. Mahoney, L. und Koodali, R., *Versatility of Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) Method for Preparation of Mesoporous TiO₂ for Energy and Environmental Applications*. *Materials*, 2014. **7**(4): p. 2697-2746.
95. Innocenzi, P., *Evaporation Induced Self-assembly*, in *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. 2022, Springer International Publishing. p. 55-76.
96. Xu, J., Yang, Y., Wang, Y., Cao, J., und Chen, Z., *Enhanced electrochemical properties of manganese-based metal organic framework materials for supercapacitors*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2019. **49**(11): p. 1091-1102.
97. Mostaanzadeh, H., Shahmohammadi, M., Ehsani, A., Moharramnejad, M., und Honarmand, E., *Green-synthesized Zn-BTC metal-organic frameworks as a highly efficient material to improving electrochemical pseudocapacitance performance of P-type conductive polymer*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. **32**(22): p. 26539-26547.
98. Lide, D.R., *Section 12: Properties of Solids*, in *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 2005, CRC Press: Boca Rato. p. 12-14 - 12-16.
99. Rossouw, M.H., Liles, D.C., Thackeray, M., David, W.I.F., und Hull, S., *Alpha manganese dioxide for lithium batteries: A structural and electrochemical study*. *Materials Research Bulletin*, 1992. **27**(2): p. 221-230.
100. Post, J.E. und Veblen, D.R., *Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method*. *American Mineralogist*, 1990. **75**: p. 477-489.
101. Zhang, X., Sui, Y., Wei, F., Qi, J., Meng, Q., Ren, Y., und He, Y., *Self-supported 3D layered zinc/nickel metal-organic-framework with enhanced performance for supercapacitors*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019. **30**(19): p. 18101-18110.
102. Wu, Y., Song, X., Li, S., Zhang, J., Yang, X., Shen, P., Gao, L., Wei, R., Zhang, J., und Xiao, G., *3D-monoclinic M-BTC MOF (M = Mn, Co, Ni) as highly efficient catalysts for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018. **58**: p. 296-303.
103. Li, Q., Liu, Y., Niu, S., Li, C., Chen, C., Liu, Q., und Huo, J., *Microwave-assisted rapid synthesis and activation of ultrathin trimetal-organic framework nanosheets for efficient electrocatalytic oxygen evolution*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021. **603**: p. 148-156.
104. Mortimer, C.E., Müller, U., und Beck, J., *Das chemische Gleichgewicht*, in *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 2015, Thieme: Stuttgart.
105. Brown, H.C., McDaniel, D.H., und Häfliger, O., *CHAPTER 14 - Dissociation Constants, in Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Braude, E.A. und Nachod, F.C., Editors. 1955, Academic Press. p. 567-662.
106. Salman, F., Zengin, A., und Çelik Kazıcı, H., *Synthesis and characterization of Fe₃O₄-supported metal-organic framework MIL-101(Fe) for a highly selective and sensitive hydrogen peroxide electrochemical sensor*. *Ionics*, 2020. **26**(10): p. 5221-5232.
107. Chandraraj, A., Saurav Ch., S., Sebastian C., P., und Neena S., J., *Competing Effect of Co³⁺ Reducibility and Oxygen-Deficient Defects Toward High Oxygen Evolution Activity in Co₃O₄ Systems in Alkaline Medium*. *ACS Applied Energy Materials*, 2020. **6**: p. 5439-5447.
108. ThermoFisherScientific. *Nickel(II)-Nitrathexahydrat, 98 %*, *Thermo Scientific Chemicals*. [abgerufen am 28.09.2023]; Verfügbar unter: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/A15540.36>.

109. ThermoFisherScientific. *Kobalt(II)-nitrat-Hexahydrat*, ACS, 98.0 bis 102.0 %, Thermo Scientific Chemicals. [abgerufen am 28.09.2023]; Verfügbar unter: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/036418.36>.
110. ThermoFisherScientific. *Mangan(II)-nitrat-Tetrahydrat*, 98 %, Thermo Scientific Chemicals. [abgerufen am 28.09.2023]; Verfügbar unter: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/A18521.30>.
111. ThermoFisherScientific. *Zinknitrat-Hexahydrat*, 98 % reinst, Thermo Scientific Chemicals. [abgerufen am 28.09.2023]; Verfügbar unter: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/211662500>.
112. Lin, Z., Bu, P., Xiao, Y., Gao, Q., und Diao, P., *β - and γ -NiFeOOH electrocatalysts for an efficient oxygen evolution reaction: an electrochemical activation energy aspect*. Journal of Materials Chemistry A, 2022. **10**(39): p. 20847-20855.
113. Yijian, T., Shasha, Z., Huaiguo, X., und Huan, P., *Regulation of the Ni²⁺ Content in a Hierarchical Urchin-Like MOF for High-Performance Electrocatalytic Oxygen Evolution*. Frontiers in Chemistry, 2019. **7**.
114. Lin, H.-W., Raja, D.S., Chuah, X.-F., Hsieh, C.-T., Chen, Y.-A., und Lu, S.-Y., *Bi-metallic MOFs possessing hierarchical synergistic effects as high performance electrocatalysts for overall water splitting at high current densities*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **258**(118023).
115. Dolgoplova, E.A., Brandt, A.J., Ejegbavwo, O.A., Duke, A.S., Maddumapatabandi, T.D., Galhenage, R.P., Larson, B.W., Reid, O.G., Ammal, S.C., Heyden, A., Chandrashekar, M., Stavila, V., Chen, D.A., und Shustova, N.B., *Electronic Properties of Bimetallic Metal–Organic Frameworks (MOFs): Tailoring the Density of Electronic States through MOF Modularity*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(14): p. 5201-5209.
116. Li, X., Daofeng, S., Rong, C., Sun, Y., Wang, Y., Bi, W., Gao, S., und Hong, M., *[Zn₂(H₂O)₃(2,2'-bipy)₂(btc)][Zn(H₂O)(2,2'-bipy)(btc)] · 8H₂O: a novel zinc–carboxylate complex consisting of independently cationic and anionic chains*. Inorganic Chemistry Communications, 2003. **6**(7): p. 908-911.
117. Zheng, D., Wen, H., Sun, X., Guan, X., Zhang, J., Tian, W., Feng, H., Wang, H., und Yao, Y., *Ultrathin Mn Doped Ni-MOF Nanosheet Array for Highly Capacitive and Stable Asymmetric Supercapacitor*. Chemistry – A European Journal, 2020. **26**(71): p. 17149-17155.
118. Cao, Z., Momen, R., Tao, S., Xiong, D., Song, Z., Xiao, X., Deng, W., Hou, H., Yasar, S., Altin, S., Bulut, F., Zou, G., und Ji, X., *Metal–Organic Framework Materials for Electrochemical Supercapacitors*. Nano-Micro Letters, 2022. **14**(1): p. 181.
119. Ling, X., Du, F., Zhang, Y., Shen, Y., Li, T., Alsaedi, A., Hayat, T., Zhou, Y., und Zou, Z., *Preparation of an Fe₂Ni MOF on nickel foam as an efficient and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction*. RSC Advances, 2019. **9**(57): p. 33558-33562.
120. Xing, J., Guo, K., Zou, Z., Cai, M., Du, J., und Xu, C., *In situ growth of well-ordered NiFe-MOF-74 on Ni foam by Fe²⁺ induction as an efficient and stable electrocatalyst for water oxidation*. Chemical Communications, 2018. **54**(51): p. 7046-7049.
121. Machala, L., Zboril, R., und Gedanken, A., *Amorphous Iron(III) Oxide* A Review. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(16): p. 4003-4018.
122. Zhang, M., Hu, D., Xu, Z., Liu, B., Boubeche, M., Chen, Z., Wang, Y., Luo, H., und Yan, K., *Facile synthesis of Ni-, Co-, Cu-metal organic frameworks electrocatalyst boosting for hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Science & Technology, 2021. **72**: p. 172-179.
123. Maruthapandian, V., Kumaraguru, S., Mohan, S., Saraswathy, V., und Muralidharan, S., *An Insight on the Electrocatalytic Mechanistic Study of Pristine Ni MOF (BTC) in Alkaline Medium for Enhanced OER and UOR*. ChemElectroChem, 2018. **5**(19): p. 2795-2807.
124. Jabarian, S. und Ghaffarnejad, A., *Electrochemical Synthesis of NiBTC Metal Organic Framework Thin Layer on Nickel Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2019. **29**(5): p. 1565-1574.

125. Farha, O.K., Eryazici, I., Jeong, N.C., Hauser, B.G., Wilmer, C.E., Sarjeant, A.A., Snurr, R.Q., Nguyen, S.T., Yazaydin, A.Ö., und Hupp, J.T., *Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(36): p. 15016-15021.
126. Tan, J., He, X., Yin, F., Chen, B., Liang, X., Li, G., und Yin, H., *Fe doped metal organic framework (Ni)/carbon black nanosheet as highly active electrocatalyst for oxygen evolution reaction.* International Journal of Hydrogen Energy, 2020. **45**(41): p. 21434-21441.
127. Ji, Q., Kong, Y., Wang, C., Tan, H., Duan, H., Hu, W., Li, G., Lu, Y., Li, N., Wang, Y., Tian, J., Qi, Z., Sun, Z., Hu, F., und Yan, W., *Lattice Strain Induced by Linker Scission in Metal–Organic Framework Nanosheets for Oxygen Evolution Reaction.* ACS Catalysis, 2020. **10**(10): p. 5691-5697.
128. Yang, L., Zhu, G., Wen, H., Guan, X., Sun, X., Feng, H., Tian, W., Zheng, D., Cheng, X., und Yao, Y., *Constructing a highly oriented layered MOF nanoarray from a layered double hydroxide for efficient and long-lasting alkaline water oxidation electrocatalysis.* Journal of Materials Chemistry A, 2019. **7**(15): p. 8771-8776.
129. Chen, C., Wang, J., Li, P., Tian, Q., Xiao, Z., Li, S., Cai, N., Xue, Y., Chen, W., und Yu, F., *Bimetal-organic Framework Encapsulated in Graphene Aerogel-grafted Ni Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction.* ChemCatChem, 2021. **13**(1): p. 346-352.
130. Öztürk, S., Moon, G.H., Spieß, A., Budiyanto, E., Roitsch, S., Tüysüz, H., und Janiak, C., *A Highly-Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst Derived from a Metal-Organic Framework and Ketjenblack Carbon Material.* ChemPlusChem, 2021. **86**(8): p. 1106-1115.
131. Li, F.-L., Shao, Q., Huang, X., und Lang, J.-P., *Nanoscale Trimetallic Metal-Organic Frameworks Enable Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysis.* Angewandte Chemie International Edition, 2018. **57**(7): p. 1888-1892.

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verschiedene Kategorien von Wasserstoff mit zugehöriger Gewinnung. ^[4]	1
Abbildung 2: Häufig verwendete Linker. Linker von links nach rechts: Terephthalsäure [H ₂ BDC], 2,5-Dihydroxyterephthalsäure [H ₄ DOBDC], 2-Aminoterephthalsäure [NH ₂ -H ₂ BDC], Trimesinsäure [H ₃ BTC]. ^[35]	8
Abbildung 3: Häufig verwendete Synthesemethoden für Nickel-basierte MOFs. ^[35]	10
Abbildung 4: Vergleich der Überspannung und Tafelsteigung in der OER bei 10 und 100 mA cm ⁻² für unterschiedlich eingesetzte Metalle in einem MOF auf einem Nickelschaum. Daten entnommen aus ^[36]	11
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Drei-Elektroden-Aufbaus.	15
Abbildung 6: Durchgeführtes Messprotokoll für die OER und HER. Angelehnt an ^[55]	16
Abbildung 7: Schematische Darstellung der gepulsten Elektrodeposition.	17
Abbildung 8: Querschnitt einer Synthese im Autoklaven.	18
Abbildung 9: Querschnitt einer Synthese in der Mikrowelle.	19
Abbildung 10: Querschnitt einer direkten Synthese. Links: vollständige Bedeckung der Elektrode. Rechts: Bedeckung von 2 cm ²	20
Abbildung 11: Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (links) und die Beugung an den Kristallebenen (rechts).	21
Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Angelehnt an ^[58]	22
Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer ICP-OES Einheit. Angelehnt an ^[61]	23
Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers.	25
Abbildung 15: Beispielhaftes ideales Nyquist-Diagramm von unterschiedlich aktiven Materialien. Die Aktivität nimmt von Material 1 zu Material 5 ab.	26
Abbildung 16: Exemplarische Verläufe eines Cyclovoltammogramms (links) und einer Dreiecksspannung (rechts). Angelehnt an ^[67]	27
Abbildung 17: Beispielhafte Bestimmung der Doppelschichtkapazität aus den Cyclovoltammogrammen.	27
Abbildung 18: Beispielhaft ausgewählte LSVs für die HER (links) und OER (rechts) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s.	28
Abbildung 19: Beispielhafte Darstellung von LSVs von zwei unterschiedlichen Materialien und die dazugehörigen Tafelsteigungen.	29

Abbildung 20: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit unterschiedlichen Anteilen von Eisen und Nickel auf Kupfersubstraten. Kathodische Abscheidung mit einer Stromdichte von -10 mA cm^{-2} mit 20 Zyklen für jeweils 2 Sekunden.....	31
Abbildung 21: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der NiFeOOH für die verschiedenen Zusammensetzungen bei einer Pulsdauer von 2 s mit 20 Zyklen.	32
Abbildung 22: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für die NiFeOOH mit unterschiedlicher Zusammensetzung für eine Pulsdauer von 2 s mit 20 Zyklen.	34
Abbildung 23: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für die NiFeOOH mit unterschiedlicher Zusammensetzung für eine Pulsdauer von 2 s mit 20 Zyklen.	34
Abbildung 24: REM-Aufnahmen von a) Ni ₁₀₀ Fe ₀ OOH, b) Ni ₉₅ Fe ₅ OOH, c) Ni ₉₀ Fe ₁₀ OOH, d) Ni ₈₀ Fe ₂₀ OOH, e) Ni ₆₀ Fe ₄₀ OOH, f) Ni ₄₀ Fe ₆₀ OOH, g) Ni ₂₀ Fe ₈₀ OOH und h) Ni ₀ Fe ₁₀₀ OOH. Skalierungsmaßstab jeweils 5 μm	36
Abbildung 25: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme der verschiedenen NiFeOOH mit γ -FeOOH Referenz ^[78]	37
Abbildung 26: REM-Aufnahmen von NiFeOOH mit einer Pulsdauer von 2s und 20 Zyklen; Ni ₁₀₀ Fe ₀ OOH a) nach der OER und b) nach der HER; Ni ₉₅ Fe ₅ OOH c) nach der OER und d) nach der HER; Ni ₀ Fe ₁₀₀ OOH e) nach der OER und f) nach der HER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	38
Abbildung 27: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit Ni ₉₅ Fe ₅ OOH auf Kupfersubstraten. Kathodische Abscheidung mit einer Stromdichte von -10 mA cm^{-2} mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen und unterschiedlicher Pulsdauer.	39
Abbildung 28: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der Ni ₉₅ Fe ₅ OOH bei Variation der Pulsdauer und Zyklenzahl.....	40
Abbildung 29: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für Ni ₉₅ Fe ₅ OOH mit Variation der Pulsdauer und Zyklenzahl.....	41
Abbildung 30: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für Ni ₉₅ Fe ₅ OOH mit Variation der Pulsdauer und Zyklenzahl.....	41
Abbildung 31: REM-Aufnahmen von Ni ₉₅ Fe ₅ OOH mit unterschiedlicher Pulsdauer und Zyklenzahl: a) 40x 2s, b) 15x 4s, c) 7x 10s, d) 2x 20s und e) 1x 40s. Skalierungsmaßstab jeweils 5 μm	43
Abbildung 32: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt und Eisen.	46
Abbildung 33: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt und Eisen und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. MIL-100(Fe) COD ID: 7102029 ^[83] ; Co-BTC CCDC ID: 2128895 ^[80]	47

Abbildung 34: Einheitszelle von Ni/Co-BTC. Simuliert aus CCDC ID: 1945056 ^[81]	48
Abbildung 35: Links: Einheitszelle von MIL-100(Fe). Simuliert aus COD ID: 7102029 ^[83] . Rechts: Ausschnitt aus der Einheitszelle von MIL-100(Fe). Blaue Kugel zur Verdeutlichung des Hohlraumes in der Struktur: Radius 20 Å.	48
Abbildung 36: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.....	49
Abbildung 37: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.	50
Abbildung 38: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.	50
Abbildung 39: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen.....	51
Abbildung 40: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen.	52
Abbildung 41: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen.	52
Abbildung 42: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.....	52
Abbildung 43: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.....	53
Abbildung 44: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.....	53
Abbildung 45: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.....	54
Abbildung 46: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.....	55
Abbildung 47: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen.....	55
Abbildung 48: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt und Eisen Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Fe-BTC, d) NiCo-BTC, e) NiFe-BTC, f) CoFe-BTC und g) NiCoFe-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.	57
Abbildung 49: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.	58

Abbildung 50: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.....	59
Abbildung 51: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Fe-BTC durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.....	60
Abbildung 52: XPS Spektren von NiCoFe-BTC und NiCoFe-BTC (AA): Volles Spektrum, Ni2p, Co2p und Fe2p.....	62
Abbildung 53: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und fotografische Aufnahmen von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten von Ni-BTC, Co-BTC, Fe-BTC und NiCoFe-BTC. Nach der Synthese wurden die Elektroden nach der Ethanol-Reinigung und Trocknung noch einmal mit dest. Wasser abgespült.	63
Abbildung 54: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink.....	69
Abbildung 55: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme von BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. MIL-100(Fe) COD ID: 7102029 ^[83] ; Co-BTC CCDC ID: 2128895 ^[80]	70
Abbildung 56: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.....	71
Abbildung 57: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.	72
Abbildung 58: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.	72
Abbildung 59: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.....	73
Abbildung 60: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.	73
Abbildung 61: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.	73
Abbildung 62: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.....	74
Abbildung 63: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.	75

Abbildung 64: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.	75
Abbildung 65: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.	76
Abbildung 66: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.....	76
Abbildung 67: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.....	76
Abbildung 68: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.....	77
Abbildung 69: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	77
Abbildung 70: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	77
Abbildung 71: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch Mikrowellensynthese mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt, Mangan und Zink Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Mn-BTC, d) Zn-BTC, e) NiCo-BTC, f) NiMn-BTC, g) NiZn-BTC, h) CoMn-BTC und i) CoZn-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.	80
Abbildung 72: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.	81
Abbildung 73: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.	82
Abbildung 74: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Mn-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm. α -MnO ₂ : COD ID: 1514117 ^[99] , δ -MnO ₂ AMCSID ID: 0001300 ^[100]	83
Abbildung 75: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Zn-BTC durch Mikrowellensynthese auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.	84
Abbildung 76: XPS Spektren von NiMn-BTC (MW) und CoZn-BTC (MW): Volles Spektrum, Ni2p, Co2p, Mn2p und Zn2p.....	86

Abbildung 77: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit fester Nickel- und Cobalt-Zusammensetzung (1:1) gemessen nach unterschiedlichen Synthesedauern. Das Stahlsubstrat war vollständig von der Lösung bedeckt. ..	91
Abbildung 78: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit fester Nickel- und Cobalt-Zusammensetzung (1:1) gemessen nach unterschiedlichen Synthesedauern. 2 cm ² von dem Stahlsubstrat waren von der Lösung bedeckt.	91
Abbildung 79: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesezeiten. Vollständige Bedeckung.....	93
Abbildung 80: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesezeiten. Vollständige Bedeckung.....	93
Abbildung 81: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesezeiten. 2 cm ² Bedeckung.	93
Abbildung 82: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit festem Nickel- und Cobalt-Verhältnis (1:1) nach unterschiedlichen Synthesezeiten. 2 cm ² Bedeckung.	93
Abbildung 83: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink. Zur Veranschaulichung wurden die Substrate vollständig beschichtet.	94
Abbildung 84: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme von BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt, Mangan und Zink und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. Co-BTC CCDC ID: 2128895 ^[80]	95
Abbildung 85: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.....	96
Abbildung 86: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.	96
Abbildung 87: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen.	96
Abbildung 88: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.....	97
Abbildung 89: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.	98

Abbildung 90: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Mangan-Zusammensetzungen.	98
Abbildung 91: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.	99
Abbildung 92: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.	99
Abbildung 93: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel- und Zink-Zusammensetzungen.	99
Abbildung 94: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.	100
Abbildung 95: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	100
Abbildung 96: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.	101
Abbildung 97: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.	101
Abbildung 98: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	101
Abbildung 99: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	101
Abbildung 100: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.	102
Abbildung 101: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.	103
Abbildung 102: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.	103
Abbildung 103: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel-, Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.	103
Abbildung 104: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel-, Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	104
Abbildung 105: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES der BTC-MOFs durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten mit Variation der Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.	104
Abbildung 106: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.	105

Abbildung 107: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	105
Abbildung 108: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.	105
Abbildung 109: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Mangan-Zusammensetzungen.....	106
Abbildung 110: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Zink-Zusammensetzungen.	106
Abbildung 111: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der HER für BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt-, Mangan- und Zink-Zusammensetzungen.	106
Abbildung 112: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch direkte Synthese mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt, Mangan und Zink Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Mn-BTC, d) Zn-BTC, e) NiCo-BTC, f) NiMn-BTC, g) NiZn-BTC, h) CoMn-BTC, i) CoZn-BTC, j) MnZn-BTC, k) NiCoMn-BTC, l) NiCoZn-BTC und m) NiCoMnZn-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	109
Abbildung 113: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	110
Abbildung 114: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	111
Abbildung 115: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Mn-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm . $\alpha\text{-MnO}_2$: COD ID: 1514117 ^[99] , $\delta\text{-MnO}_2$ AMCSD ID: 0001300 ^[100]	112
Abbildung 116: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Zn-BTC durch direkte Synthese auf Stahlsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	113
Abbildung 117: XPS Spektren von NiCoMnZn-BTC (D): Volles Spektrum, Ni2p, Co2p, Mn2p, Zn2p und Fe2p.....	115
Abbildung 118: Interpolierte Trends der Überspannungen bei 10 und 100 mA cm^{-2} (bzw. -10 und -100 mA cm^{-2}) in Abhängigkeit zu den eingesetzten Ionenprozent. Skalierung der x-Achse jeweils von 100 bis 0 % (linke Spezies) (bzw. 0 bis 100 % (rechte Spezies)). Skalierung der y-Achse jeweils von 200 bis 800 mV.....	120

Abbildung 119: Interpolierte Trends der gemessenen Ionenprozent in Abhängigkeit zu den eingesetzten Ionenprozent der Bimetall-Materialien, bestimmt durch ICP-OES. Skalierung der x- und y-Achse jeweils von 0 bis 100 %.	125
Schema 1: Umwandlungsschema der Nickel(oxy)hydroxid-Phasen.	6
Schema 2: Auftretender Prozess bei der Untersuchung einer Probe im ICP-OES. Angelehnt an ^[62]	24
Abbildung S 1: REM-EDX Aufnahmen (Nickel und Eisen) von NiFeOOH mit verschiedenen Zusammensetzung und die dazugehörigen REM-Aufnahmen.	157
Abbildung S 2: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für Ni ₉₅ Fe ₅ OOH für eine Pulsdauer von 2 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.	158
Abbildung S 3: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für Ni ₉₅ Fe ₅ OOH für eine Pulsdauer von 4 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.	158
Abbildung S 4: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für Ni ₉₅ Fe ₅ OOH für eine Pulsdauer von 10 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.	158
Abbildung S 5: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für Ni ₉₅ Fe ₅ OOH für eine Pulsdauer von 20 s und 40 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.	159
Abbildung S 6: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES von einem Eisen- und einem Nickelsubstrat.	160
Abbildung S 7: Normiertes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von dem gebildeten Feststoff während der Autoklavensynthese am Boden des Autoklav mit simuliertem XRD des MIL-100(Fe) COD ID: 7102029 ^[83] .	160
Abbildung S 8: Fotografische Aufnahme von dem Feststoff, der in einer Fe-BTC Synthese im Autoklaven ausgefallen ist.	160
Abbildung S 9: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme von NiCoFe-BTC MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen eingesetzten Lösungsmitteln.	161
Abbildung S 10: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFS durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt und Eisen.	161
Abbildung S 11: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt und Eisen und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. MIL-100(Fe) COD ID: 7102029 ^[83] ; Co-BTC CCDC ID: 2128895 ^[80] .	162

Abbildung S 12: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.	162
Abbildung S 13: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.	163
Abbildung S 14: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.	164
Abbildung S 15: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.	165
Abbildung S 16: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt und Eisen Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Fe-BTC, d) NiCo-BTC, e) NiFe-BTC, f) CoFe-BTC und g) NiCoFe-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	166
Abbildung S 17: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	167
Abbildung S 18: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	168
Abbildung S 19: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Fe-BTC durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm	169
Abbildung S 20: Normiertes Röntgen-Pulver diffraktogramm von dem gebildeten Feststoff während der direkten Synthese in der Lösung mit simuliertem XRD des MIL-100(Fe) COD ID: 7102029 ^[83]	169
Abbildung S 21: Interpolierte Trends der Überspannungen bei 10 und 100 mA cm^{-2} (bzw. -10 und -100 mA cm^{-2}) in Abhängigkeit zu den gemessenen Ionenprozent. Skalierung der x-Achse jeweils von 100 bis 0 % (linke Spezies) (bzw. 0 bis 100 % (rechte Spezies)). Skalierung der y-Achse jeweils von 200 bis 800 mV.	174

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ermittelte Überspannungen der optimalen Verbindungen in der OER (links) und HER (rechts) der jeweiligen Synthesemethoden. Die geringsten Überspannungen und höchsten Doppelschichtkapazitäten (C_{DL}) der jeweiligen Synthesemethoden sind hervorgehoben. Die insgesamt niedrigsten Überspannungen und höchsten Doppelschichtkapazitäten sind unterstrichen.....	121
Tabelle 2: Ermittelte Überspannungen der nicht funktionalisierten Substrate, die für die Synthesen der NiFeOOH- und MOF-Synthesen verwendet wurden.....	121
Tabelle S 1: Übersicht über die Aktivitäten von Ni-, NiFe- und NiFeCo-MOFs in der OER. Daten entnommen aus ^[35] . *: Elektrode befand sich während der Synthese in der Reaktionslösung; ED: Elektrodeposition; NF: Nickelschaum; RDE: Rotating disc electrode; GCE: Glassy carbon electrode.	151
Tabelle S 2: Verwendete Chemikalien.	152
Tabelle S 3: Einwaagen zur Herstellung der Lösungen für die gepulste Elektrodeposition von NiFeOOH.....	153
Tabelle S 4: Einwaage zur Herstellung der Lösungen für die Synthesen in den Autoklaven.	153
Tabelle S 5: Einwaagen zur Herstellung der Lösungen für die Synthesen in der Mikrowelle.....	154
Tabelle S 6: Einwaage zur Herstellung der Lösungen für die direkten Synthesen in 20 mL Ethanol / Wasser (2:1).	155
Tabelle S 7: Einwaage zur Herstellung der Lösungen für die direkten Synthesen in 5 mL Ethanol / Wasser (2:1).	155
Tabelle S 8: Nicht-IR-korrigierte Überspannungen und Tafelsteigungen für alle hergestellten Materialien mit Angabe des entsprechenden Widerstandes.....	170

12. Anhang

Tabelle S 1: Übersicht über die Aktivitäten von Ni-, NiFe- und NiFeCo-MOFs in der OER. Daten entnommen aus [35].
*: Elektrode befand sich während der Synthese in der Reaktionslösung; ED: Elektrodeposition; NF: Nickelschaum; RDE: Rotating disc electrode; GCE: Glassy carbon electrode.

Katalysator	Synthesemethode	Linker	Elektrode	Elektrolyt	Überpotential bei 10 mA cm ⁻² [mV]	Tafelsteigung OER [mV dec ⁻¹]	Lit.
Monometall-MOFs							
Ni-MOF	HT*	NDCA	NF	0.1 M KOH	296	45	[40]
Ni-BTC	ED	H ₃ BTC	NF	0.1 M KOH	330	63	[46]
Fe-BTC	ED	H ₃ BTC	NF	0.1 M KOH	350	100	[46]
Ni-MOF-74	HT*	H ₄ DOBDC	NF	1 M KOH	313	134	[120]
Ni MOF	HT*	H ₂ BDC	NF	1 M KOH	268	133	[119]
Fe MOF	HT*	H ₂ BDC	NF	1 M KOH	327	134	[119]
Bimetall-MOFs							
NiFe-MOF	HT*	NDCA	NF	0.1 M KOH	240	34	[40]
MIL-53(FeNi)	HT*	H ₂ BDC	NF	1 M KOH	244 (100 mA cm ⁻²)	31	[38]
Fe/Ni-BTC	ED	H ₃ BTC	NF	0.1 M KOH	270	47	[46]
FeNi-BOBDC-3	HT*	H ₄ DOBDC	RDE	1 M KOH	287 (100 mA cm ⁻²)	49	[50]
NiFe-MOFs	HAT	H ₂ BDC	GCE	1 M KOH	330	225	[127]
LS-NiFe-MOFs	HAT	H ₂ BDC/BMC	GCE	1 M KOH	230	87	[127]
NiFe-MOF-74	HT*	H ₄ DOBDC	NF	1 M KOH	223	72	[120]
Fe _{0.1} -Ni-MOF	HT*	H ₂ BDC	NF	1 M KOH	263 (100 mA cm ⁻²)	70	[128]
Fe ₂ Ni MOF	HT*	H ₂ BDC	NF	1 M KOH	222	42	[119]
MFN@Ga/NF	HT*	H ₂ BDC	Ga/NF	1 M KOH	299 (100 mA cm ⁻²)	66	[129]
Ni(Fe)-MOF	HT	H ₄ DOBDC	GCE	1 M KOH	274	40	[130]
Trimetall-MOFs							
Fe/Ni/Co-MIL-53	HT	H ₂ BDC	NF	1 M KOH	236 (20 mA cm ⁻²)	52	[131]
FCN-BTC MOF	HT*	H ₃ BTC	NF	1 M KOH	218	29	[36]
Fe-Co-Ni MOF	HT*	NH ₂ -H ₂ BDC	NF	1 M KOH	254	51	[45]

Tabelle S 2: Verwendete Chemikalien.

Verbindung	Summenformel	CAS	Hersteller	Reinheit	Molare Masse [g/mol]
1,3,5-Tricarboxybenzol (H ₃ BTC)	C ₉ H ₆ O ₆	554-95-0	Alfa Aesar	98 %	210,14
2-Amino-terephthalsäure (NH ₂ -H ₂ BDC)	C ₈ H ₇ NO ₄	10312-55-7	Thermo Scientific	99 %	181,15
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat	FeCl ₃ · 6 H ₂ O	10025-77-1	Alfa Aesar	97 %	270,29
Cobalt(II)nitrate-Hexahydrat	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	10026-22-9	Thermo Scientific	98-102 %	291,04
Nickel(II)nitrate-Hexahydrat	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	13478-00-7	Alfa Aesar	98 %	290,79
Mangan(II)nitrate-Tetrahydrat	Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	20694-39-7	Sigma-Aldrich	97 %	251,01
Zink(II)nitrate-Hexahydrat	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	10196-18-6	Alfa Aesar	99 %	297,47
Kaliumhydroxid	KOH	1310-58-3	Fischer Scientific	85.6 %	56,11
Ethanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	KWST	96 % PE vergällt	46,07
Dimethylformamid (DMF)	C ₃ H ₇ NO	68-12-2	Carl Roth	99.5 %	73,10
DI-Wasser	H ₂ O	7732-18-5	Sartorius Anlage	18.2 MΩ	18,02
Salzsäure (37 %)	HCl	7647-01-0	VWR	p.a.	36,46
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	VWR	100 %	60,05

Synthese Einwaagen

Tabelle S 3: Einwaagen zur Herstellung der Lösungen für die gepulste Elektrodeposition von NiFeOOH.

Zusammensetzung	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]
Ni ₁₀₀ Fe ₀ O _x	1,187	
Ni ₉₅ Fe ₅ O _x	1,128	0,056
Ni ₉₀ Fe ₁₀ O _x	1,068	0,112
Ni ₈₀ Fe ₂₀ O _x	0,950	0,223
Ni ₆₀ Fe ₄₀ O _x	0,712	0,446
Ni ₄₀ Fe ₆₀ O _x	0,475	0,669
Ni ₂₀ Fe ₈₀ O _x	0,237	0,892
Ni ₅ Fe ₉₅ O _x	0,059	1,059
Ni ₀ Fe ₁₀₀ O _x		1,115

Tabelle S 4: Einwaage zur Herstellung der Lösungen für die Synthesen in den Autoklaven.

Zusammensetzung	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{H}_3\text{BTC})$ [g]
Ni-BTC	1,309			0,630
Co-BTC		1,310		0,630
Fe-BTC			1,216	0,630
NiCo-BTC	0,654	0,655		0,630
NiCo ₂ -BTC	0,436	0,873		0,630
Ni ₂ Co-BTC	0,872	0,437		0,630
NiFe-BTC	0,654		0,608	0,630
NiFe ₂ -BTC	0,436		0,811	0,630
Ni ₂ Fe-BTC	0,872		0,405	0,630
CoFe-BTC		0,655	0,608	0,630
Co ₂ Fe-BTC		0,873	0,405	0,630
CoFe ₂ -BTC		0,437	0,811	0,630
NiCoFe-BTC	0,436	0,437	0,405	0,630
NiCo ₂ Fe-BTC	0,327	0,655	0,304	0,630
NiCoFe ₂ -BTC	0,327	0,327	0,608	0,630
NiCo ₂ Fe ₂ -BTC	0,262	0,524	0,487	0,630
Ni ₂ CoFe-BTC	0,654	0,327	0,304	0,630
Ni ₂ Co ₂ Fe-BTC	0,523	0,524	0,243	0,630
Ni ₂ CoFe ₂ -BTC	0,523	0,262	0,487	0,630

Tabelle S 5: Einwaagen zur Herstellung der Lösungen für die Synthesen in der Mikrowelle.

Zusammensetzung	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{H}_3\text{BTC})$ [g]
Ni-BTC (MW)	0,330				0,130
Co-BTC (MW)		0,330			0,130
Mn-BTC (MW)			0,285		0,130
Zn-BTC (MW)				0,338	0,130
NiCo-BTC (MW)	0,165	0,165			0,130
NiCo ₂ -BTC (MW)	0,110	0,220			0,130
NiCo ₃ -BTC (MW)	0,083	0,248			0,130
Ni ₂ Co-BTC (MW)	0,220	0,110			0,130
Ni ₃ Co-BTC (MW)	0,248	0,083			0,130
NiMn-BTC (MW)	0,165		0,143		0,130
NiMn ₂ -BTC (MW)	0,110		0,190		0,130
NiMn ₃ -BTC (MW)	0,083		0,214		0,130
Ni ₂ Mn-BTC (MW)	0,220		0,095		0,130
Ni ₃ Mn-BTC (MW)	0,248		0,071		0,130
CoMn-BTC (MW)		0,165	0,138		0,130
CoMn ₂ -BTC (MW)		0,110	0,190		0,130
CoMn ₃ -BTC (MW)		0,083	0,214		0,130
Co ₂ Mn-BTC (MW)		0,220	0,095		0,130
Co ₃ Mn-BTC (MW)		0,248	0,072		0,130
NiZn-BTC (MW)	0,165			0,169	0,130
NiZn ₂ -BTC (MW)	0,110			0,225	0,130
NiZn ₃ -BTC (MW)	0,083			0,253	0,130
Ni ₂ Zn-BTC (MW)	0,220			0,113	0,130
Ni ₃ Zn-BTC (MW)	0,248			0,084	0,130
CoZn-BTC (MW)		0,165		0,169	0,130
CoZn ₂ -BTC (MW)		0,110		0,225	0,130
CoZn ₃ -BTC (MW)		0,083		0,253	0,130
Co ₂ Zn-BTC (MW)		0,220		0,113	0,130
Co ₃ Zn-BTC (MW)		0,248		0,084	0,130
MnZn-BTC (MW)			0,143	0,169	0,130
MnZn ₂ -BTC (MW)			0,095	0,225	0,130
MnZn ₃ -BTC (MW)			0,071	0,253	0,130
Mn ₂ Zn-BTC (MW)			0,190	0,113	0,130
Mn ₃ Zn-BTC (MW)			0,214	0,084	0,130

Tabelle S 6: Einwaage zur Herstellung der Lösungen für die direkten Synthesen in 20 mL Ethanol / Wasser (2:1).

Zusammensetzung	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{H}_3\text{BTC})$ [g]
Ni-BTC [voll]	0,330				0,130
Co-BTC [voll]		0,330			0,130
NiCo-BTC [voll]	0,165	0,165			0,130
NiCo ₂ -BTC [voll]	0,110	0,220			0,130
NiCo ₃ -BTC [voll]	0,083	0,248			0,130
NiCo ₄ -BTC [voll]	0,066	0,264			0,130
Ni ₂ Co-BTC [voll]	0,220	0,110			0,130
Ni ₃ Co-BTC [voll]	0,248	0,083			0,130
Ni ₄ Co-BTC [voll]	0,264	0,066			0,130

Tabelle S 7: Einwaage zur Herstellung der Lösungen für die direkten Synthesen in 5 mL Ethanol / Wasser (2:1).

Zusammensetzung	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{H}_3\text{BTC})$ [g]
NiCo-BTC (D)	0,041	0,041			0,033
NiCo ₂ -BTC (D)	0,028	0,055			0,033
NiCo ₃ -BTC (D)	0,021	0,062			0,033
NiCo ₄ -BTC (D)	0,017	0,066			0,033
Ni ₂ Co-BTC (D)	0,055	0,028			0,033
Ni ₃ Co-BTC (D)	0,062	0,021			0,033
Ni ₄ Co-BTC (D)	0,066	0,017			0,033
NiMn-BTC (D)	0,041		0,036		0,033
NiMn ₂ -BTC (D)	0,028		0,048		0,033
NiMn ₃ -BTC (D)	0,021		0,054		0,033
NiMn ₄ -BTC (D)	0,017		0,057		0,033
Ni ₂ Mn-BTC (D)	0,055		0,024		0,033
Ni ₃ Mn-BTC (D)	0,062		0,018		0,033
Ni ₄ Mn-BTC (D)	0,066		0,014		0,033
CoMn-BTC (D)		0,041	0,035		0,033
CoMn ₂ -BTC (D)		0,028	0,048		0,033
CoMn ₃ -BTC (D)		0,021	0,054		0,033
CoMn ₄ -BTC (D)		0,017	0,057		0,033
Co ₂ Mn-BTC (D)		0,055	0,024		0,033
Co ₃ Mn-BTC (D)		0,062	0,018		0,033
Co ₄ Mn-BTC (D)		0,066	0,014		0,033
NiZn-BTC (D)	0,041			0,042	0,033
NiZn ₂ -BTC (D)	0,028			0,056	0,033
NiZn ₃ -BTC (D)	0,021			0,063	0,033
NiZn ₄ -BTC (D)	0,017			0,068	0,033
Ni ₂ Zn-BTC (D)	0,055			0,028	0,033
Ni ₃ Zn-BTC (D)	0,062			0,021	0,033
Ni ₄ Zn-BTC (D)	0,066			0,017	0,033
CoZn-BTC (D)		0,041		0,042	0,033
CoZn ₂ -BTC (D)		0,028		0,056	0,033
CoZn ₃ -BTC (D)		0,021		0,063	0,033
CoZn ₄ -BTC (D)		0,017		0,068	0,033

Zusammensetzung	$m(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ [g]	$m(\text{H}_3\text{BTC})$ [g]
Co ₂ Zn-BTC (D)		0,055		0,028	0,033
Co ₃ Zn-BTC (D)		0,062		0,021	0,033
Co ₄ Zn-BTC (D)		0,066		0,017	0,033
MnZn-BTC (D)			0,036	0,042	0,033
MnZn ₂ -BTC (D)			0,024	0,056	0,033
MnZn ₃ -BTC (D)			0,018	0,063	0,033
MnZn ₄ -BTC (D)			0,014	0,068	0,033
Mn ₂ Zn-BTC (D)			0,048	0,028	0,033
Mn ₃ Zn-BTC (D)			0,054	0,021	0,033
Mn ₄ Zn-BTC (D)			0,057	0,017	0,033
NiCoMn-BTC (D)	0,028	0,028	0,024		0,033
NiCoMn ₂ -BTC (D)	0,021	0,021	0,036		0,033
NiCo ₂ Mn-BTC (D)	0,021	0,041	0,018		0,033
NiCo ₂ Mn ₂ -BTC (D)	0,017	0,033	0,029		0,033
Ni ₂ CoMn-BTC (D)	0,041	0,021	0,018		0,033
Ni ₂ CoMn ₂ -BTC (D)	0,033	0,017	0,029		0,033
Ni ₂ Co ₂ Mn-BTC (D)	0,033	0,033	0,014		0,033
NiCoZn-BTC (D)	0,028	0,028		0,028	0,033
NiCoZn ₂ -BTC (D)	0,021	0,021		0,042	0,033
NiCo ₂ Zn-BTC (D)	0,021	0,042		0,021	0,033
NiCo ₂ Zn ₂ -BTC (D)	0,017	0,033		0,034	0,033
Ni ₂ CoZn-BTC (D)	0,042	0,021		0,021	0,033
Ni ₂ CoZn ₂ -BTC (D)	0,033	0,017		0,034	0,033
Ni ₂ Co ₂ Zn-BTC (D)	0,033	0,033		0,017	0,033
NiCoMnZn-BTC (D)	0,021	0,021	0,018	0,021	0,033
NiCoMnZn ₂ -BTC (D)	0,017	0,017	0,014	0,034	0,033
NiCoMn ₂ Zn-BTC (D)	0,017	0,017	0,029	0,017	0,033
NiCoMn ₂ Zn ₂ -BTC (D)	0,014	0,014	0,024	0,028	0,033
NiCo ₂ MnZn-BTC (D)	0,017	0,033	0,014	0,017	0,033
NiCo ₂ MnZn ₂ -BTC (D)	0,014	0,028	0,012	0,028	0,033
NiCo ₂ Mn ₂ Zn-BTC (D)	0,014	0,028	0,024	0,014	0,033
NiCo ₂ Mn ₂ Zn ₂ -BTC (D)	0,012	0,024	0,020	0,024	0,033
Ni ₂ CoMnZn-BTC (D)	0,033	0,017	0,014	0,017	0,033
Ni ₂ CoMnZn ₂ -BTC (D)	0,028	0,014	0,012	0,028	0,033
Ni ₂ CoMn ₂ Zn-BTC (D)	0,028	0,014	0,024	0,014	0,033
Ni ₂ CoMn ₂ Zn ₂ -BTC (D)	0,024	0,012	0,020	0,024	0,033
Ni ₂ Co ₂ MnZn-BTC (D)	0,028	0,028	0,012	0,014	0,033
Ni ₂ Co ₂ MnZn ₂ -BTC (D)	0,024	0,024	0,010	0,024	0,033
Ni ₂ Co ₂ Mn ₂ Zn-BTC (D)	0,024	0,024	0,020	0,012	0,033
Ni-BTC (D)	0,083				0,033
Co-BTC (D)		0,083			0,033
Mn-BTC (D)			0,071		0,033
Zn-BTC (D)				0,085	0,033

Gepulste Elektrodeposition

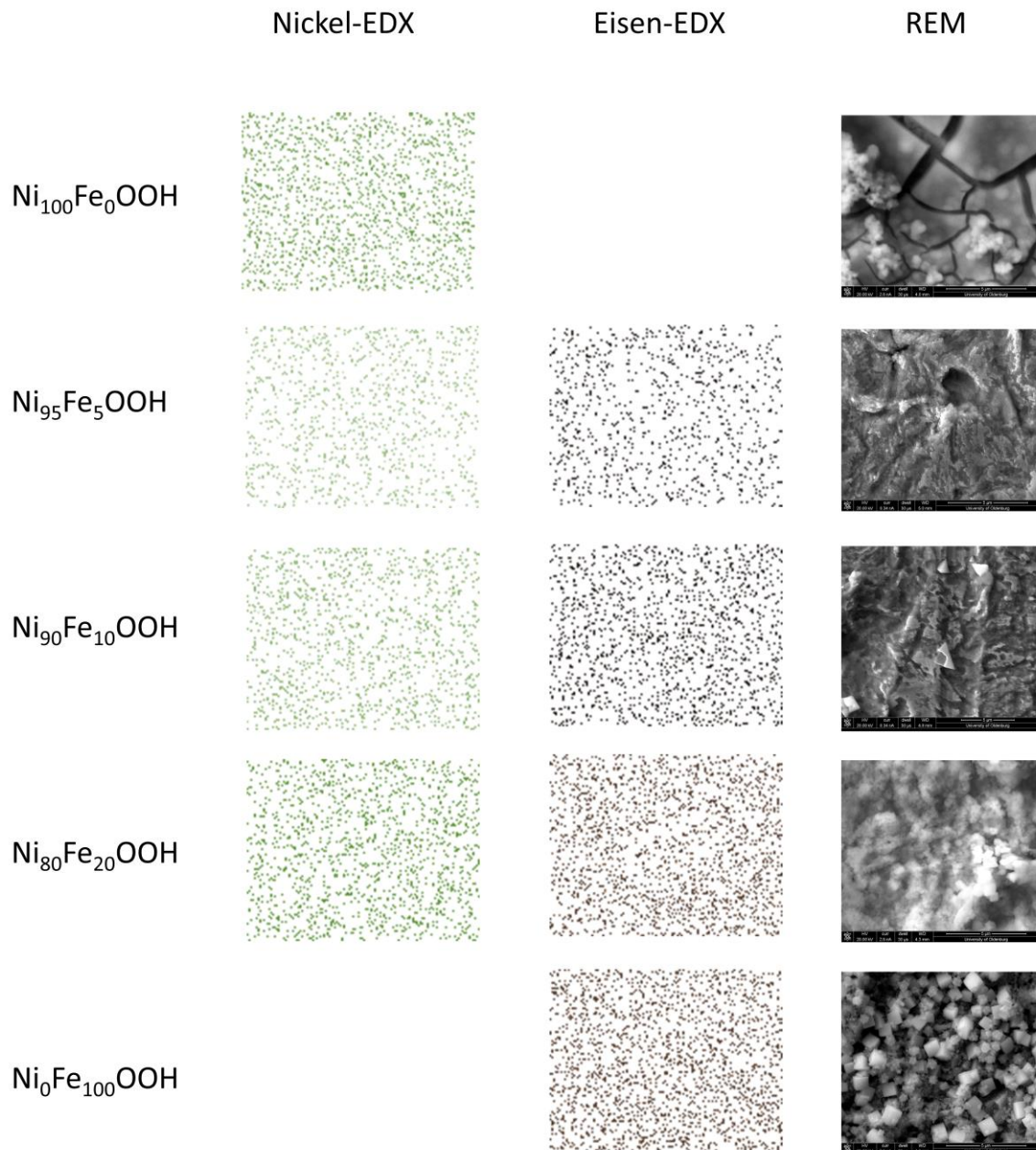


Abbildung S 1: REM-EDX Aufnahmen (Nickel und Eisen) von NiFeOOH mit verschiedenen Zusammensetzung und die dazugehörigen REM-Aufnahmen.

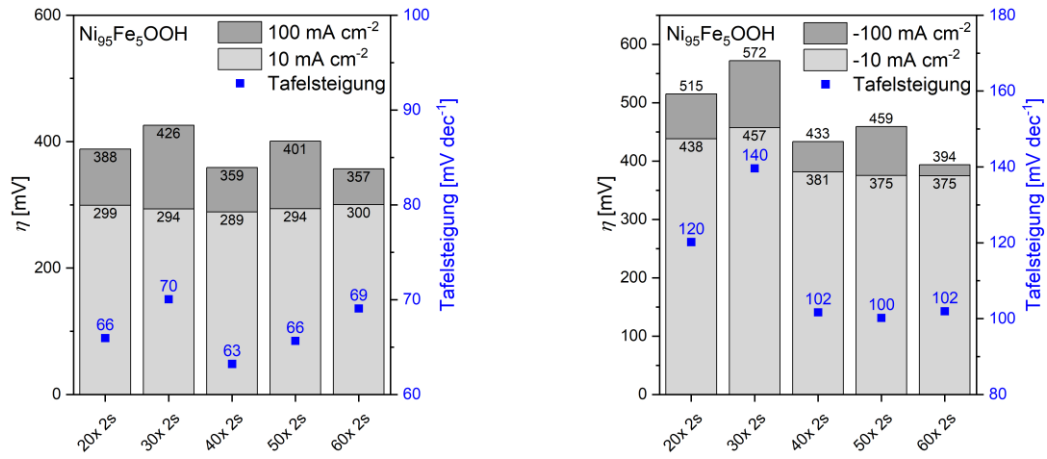


Abbildung S 2: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ für eine Pulsdauer von 2 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.

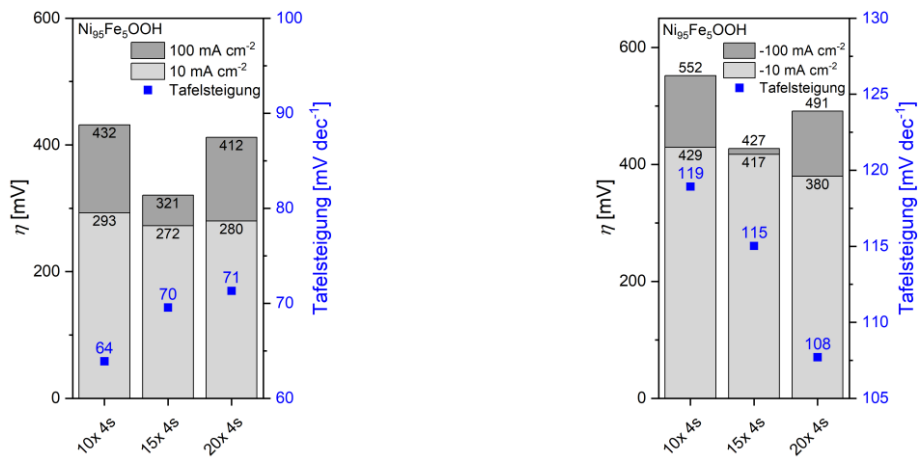


Abbildung S 3: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ für eine Pulsdauer von 4 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.

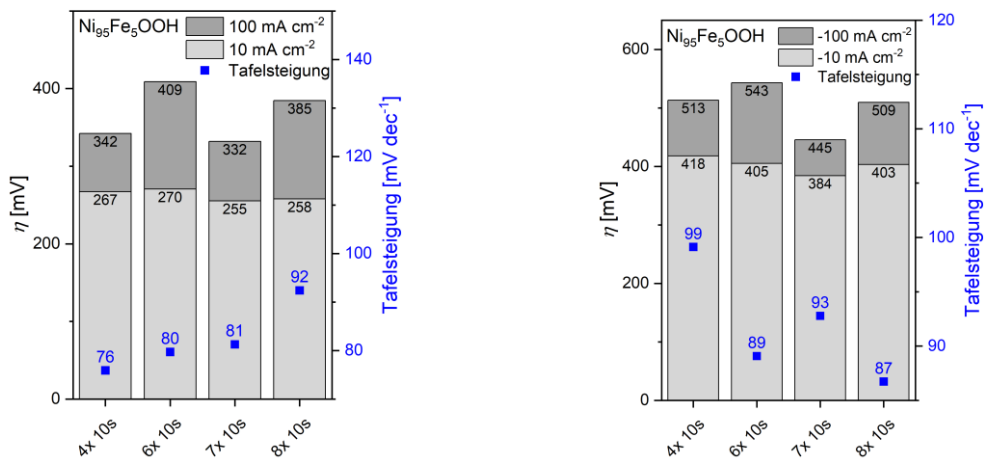


Abbildung S 4: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ für eine Pulsdauer von 10 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.

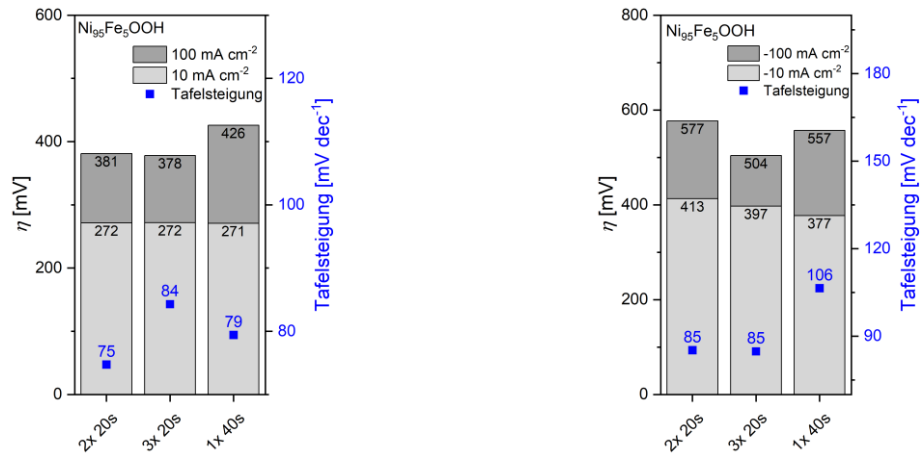


Abbildung S 5: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER für $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_5\text{OOH}$ für eine Pulsdauer von 20 s und 40 s mit unterschiedlicher Anzahl von Zyklen.

Autoklavensynthese

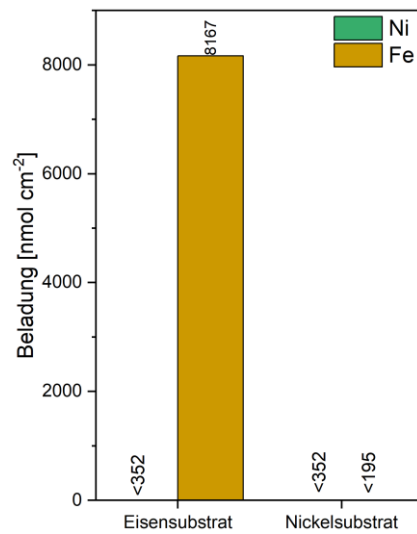


Abbildung S 6: Bestimmung der Beladung durch ICP-OES von einem Eisen- und einem Nickelsubstrat.

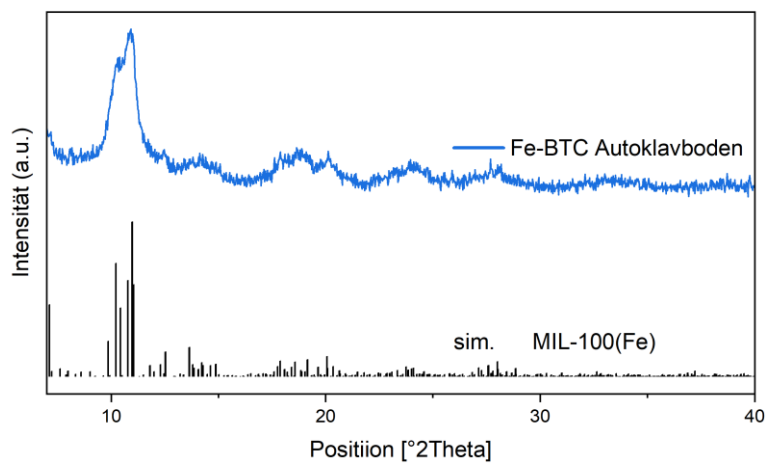


Abbildung S 7: Normiertes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von dem gebildeten Feststoff während der Autoklavensynthese am Boden des Autoklav mit simuliertem XRD des MIL-100(Fe) COD ID: 7102029^[83].

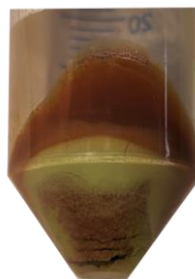


Abbildung S 8: Fotografische Aufnahme von dem Feststoff, der in einer Fe-BTC Synthese im Autoklaven ausgefallen ist.

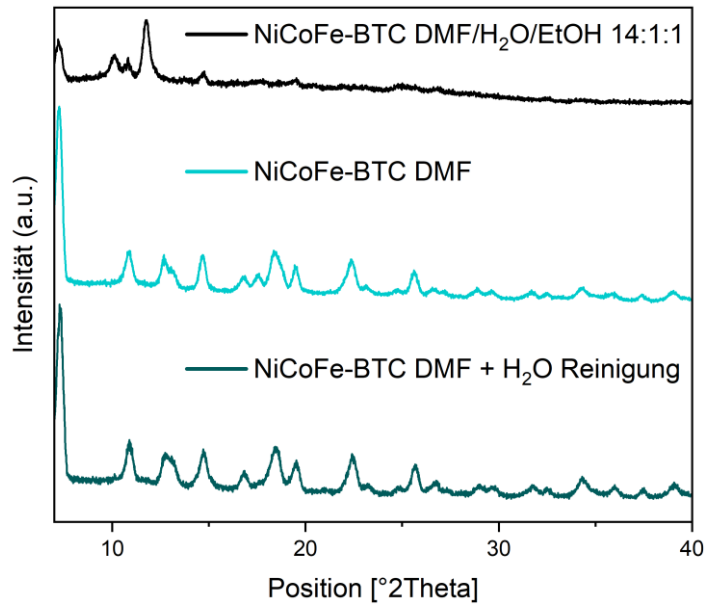


Abbildung S 9: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme von NiCoFe-BTC MOFs durch Autoklavensynthese auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen eingesetzten Lösungsmitteln.

Autoklavensynthese mit Essigsäure

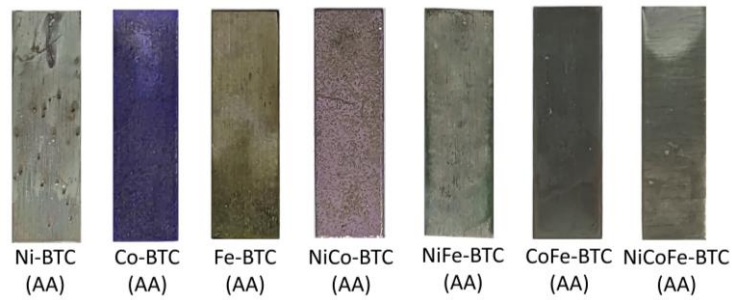


Abbildung S 10: Fotografische Aufnahme der hergestellten Elektroden mit BTC-MOFS durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten mit Variation der Verhältnisse von Nickel, Cobalt und Eisen.

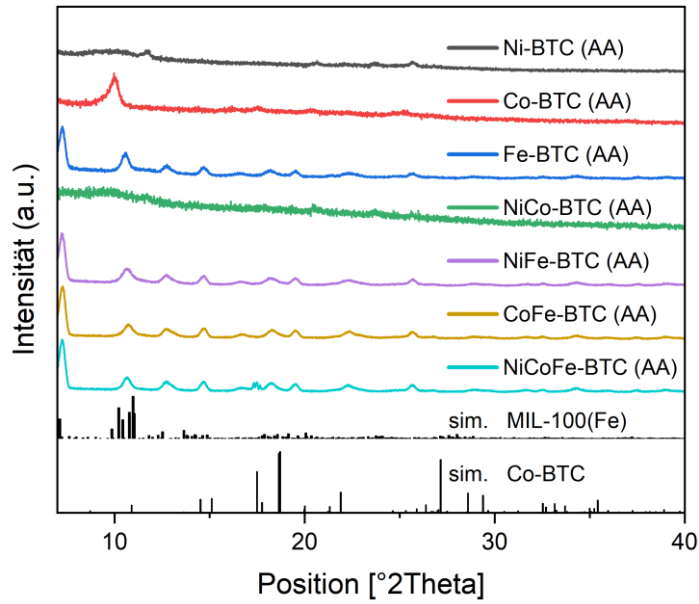


Abbildung S 11: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten mit unterschiedlichen Anteilen von Nickel, Cobalt und Eisen und simulierten Referenzdaten aus der Literatur. MIL-100(Fe) COD ID: 7102029 [83]; Co-BTC CCDC ID: 2128895 [80].

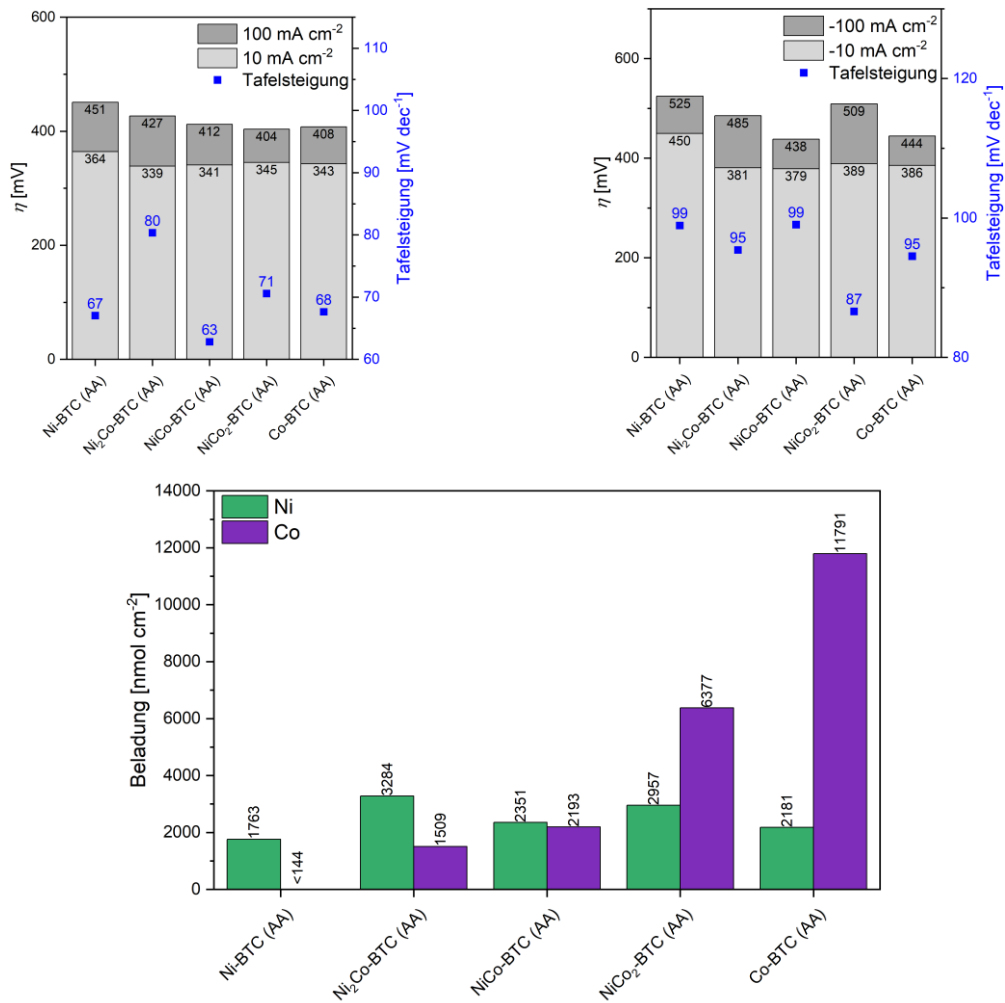


Abbildung S 12: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Nickel- und Cobalt-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.

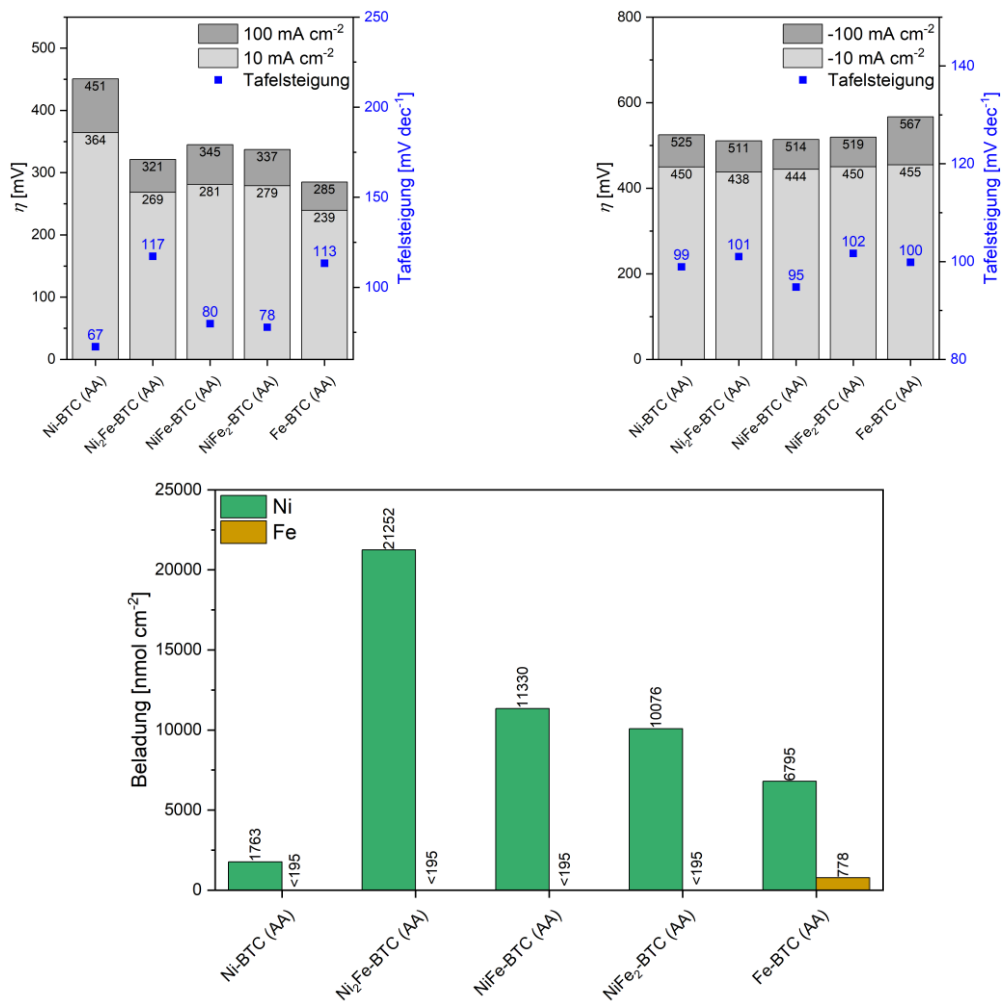


Abbildung S 13: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Nickel- und Eisen-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.

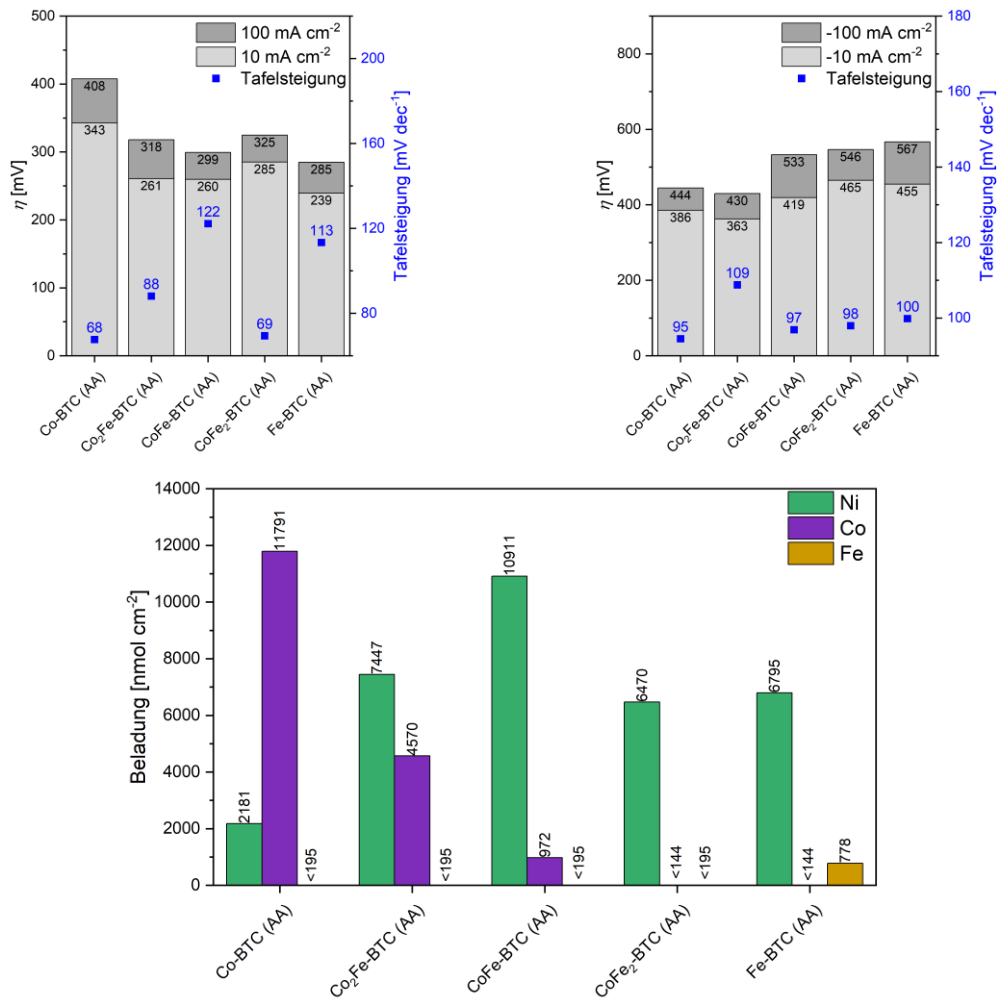


Abbildung S 14: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.

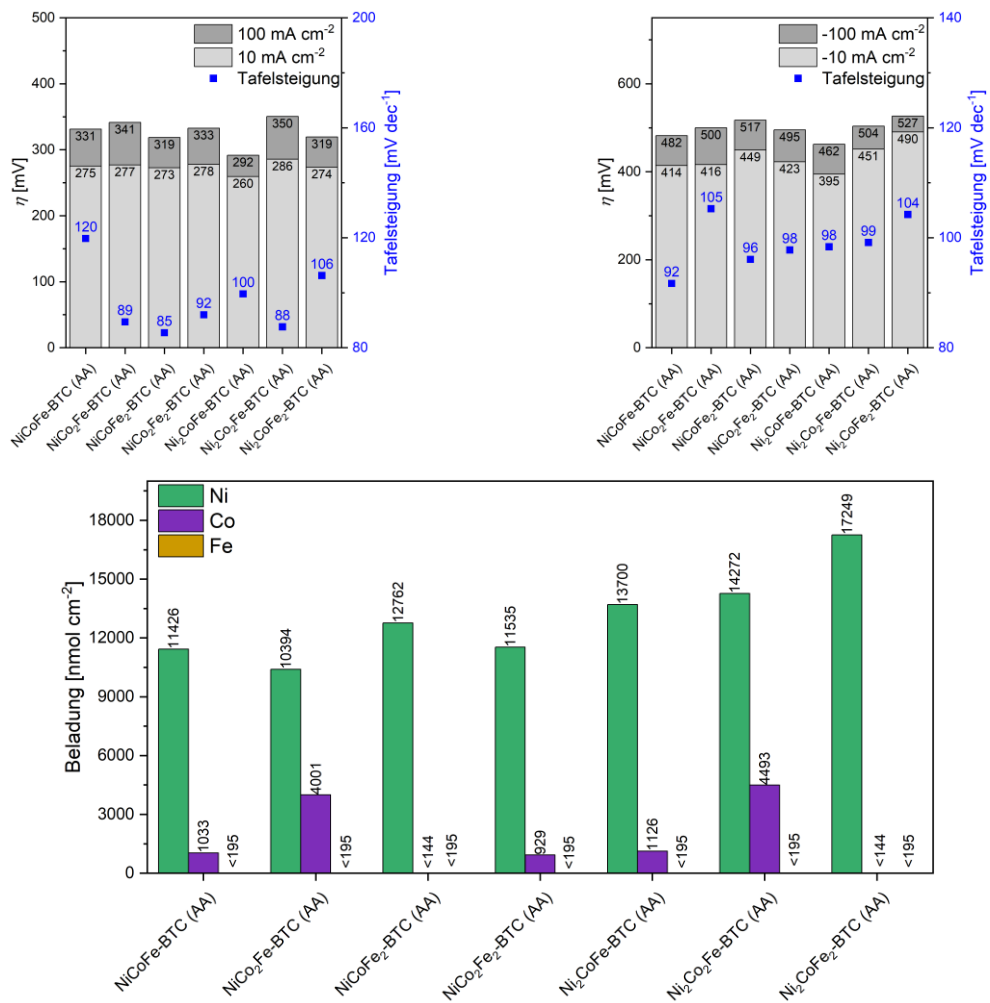


Abbildung S 15: Ermittelte Überspannungen und Tafelsteigungen der OER und HER für BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlichen Nickel-, Cobalt- und Eisen-Zusammensetzungen und Bestimmung der Beladung durch ICP-OES.

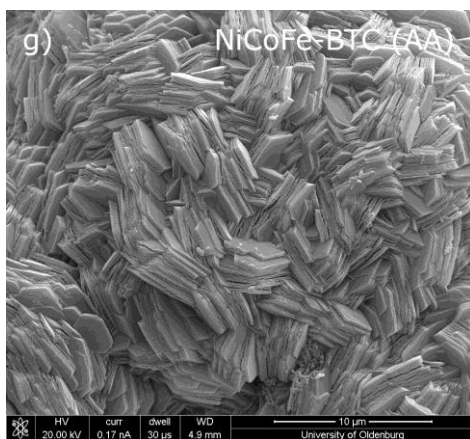
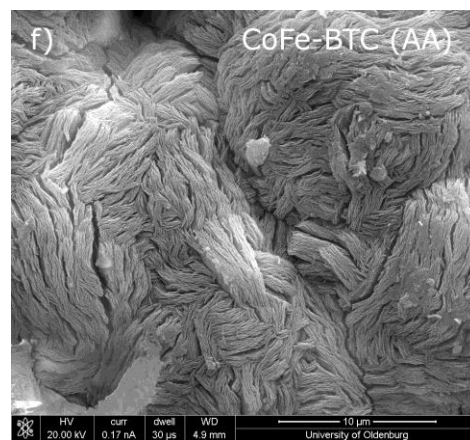
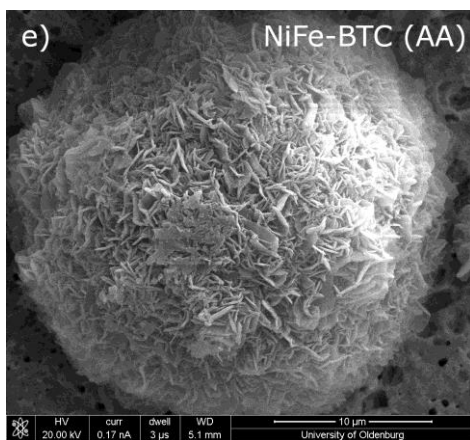
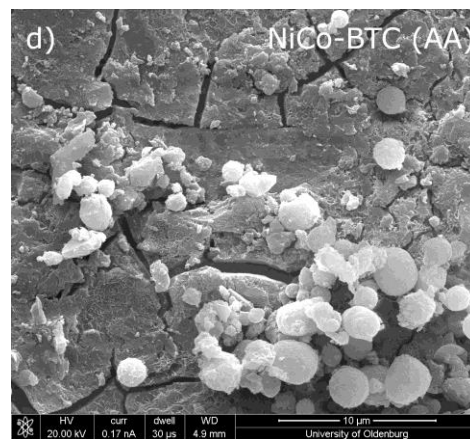
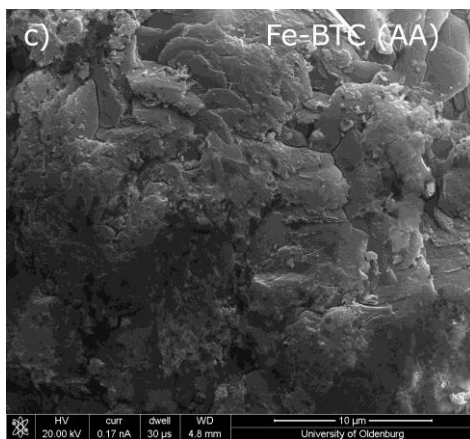
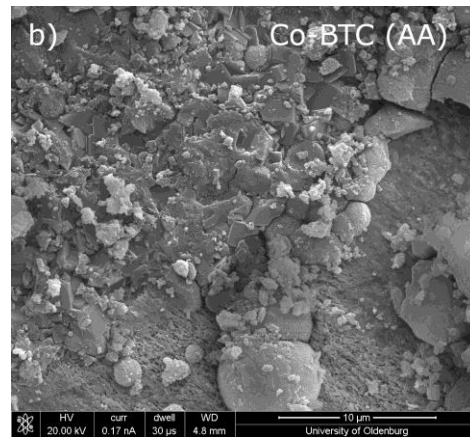
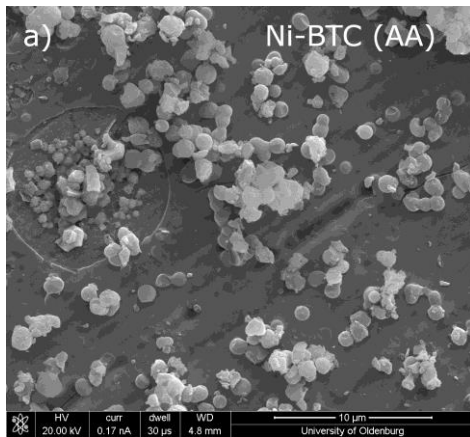


Abbildung S 16: REM-Aufnahmen von BTC-MOFs durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure mit unterschiedlicher Nickel, Cobalt und Eisen Zusammensetzungen: a) Ni-BTC, b) Co-BTC, c) Fe-BTC, d) NiCo-BTC, e) NiFe-BTC, f) CoFe-BTC und g) NiCoFe-BTC. Skalierungsmaßstab jeweils 10 µm.

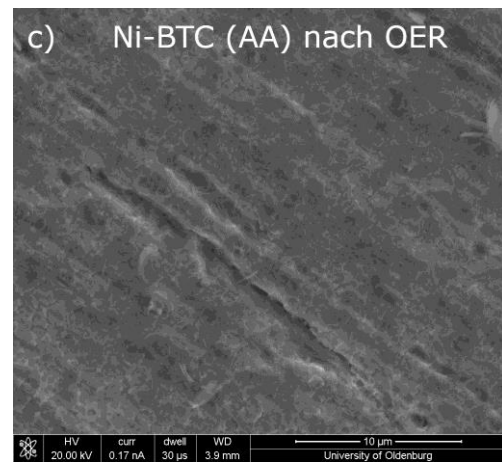
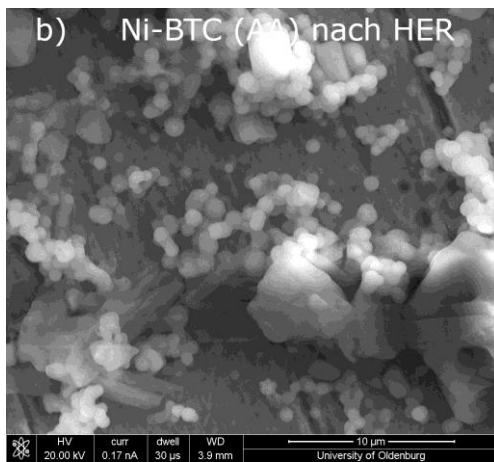
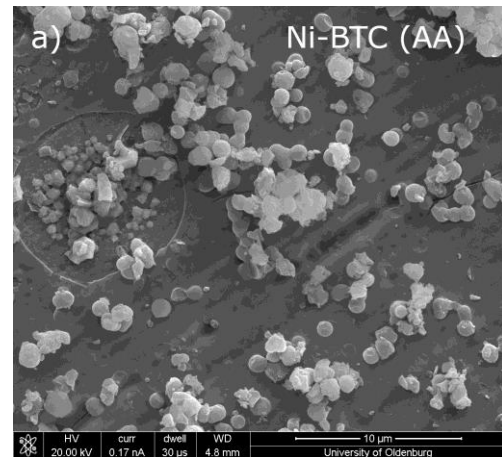
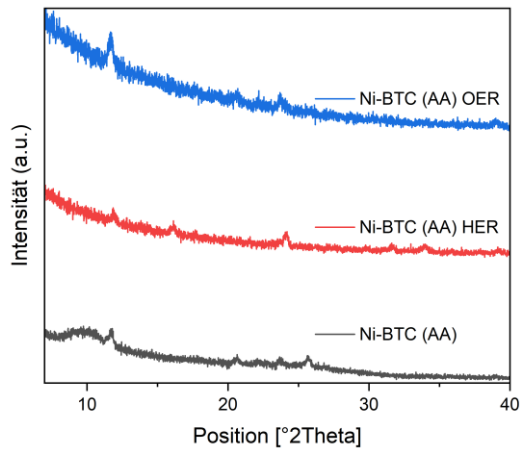


Abbildung S 17: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Ni-BTC durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm.

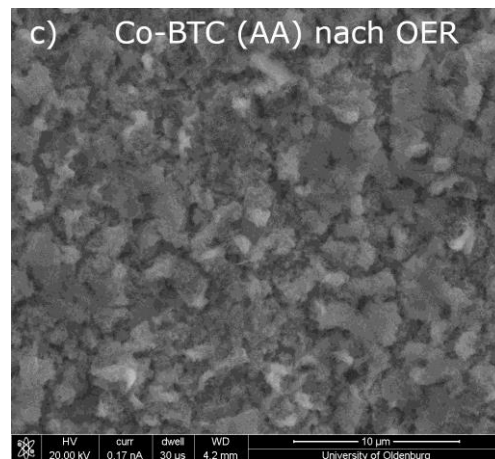
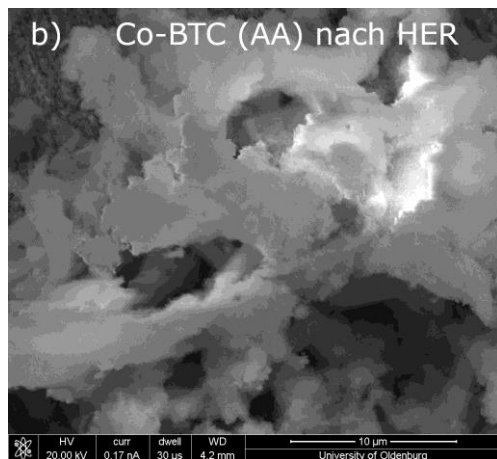
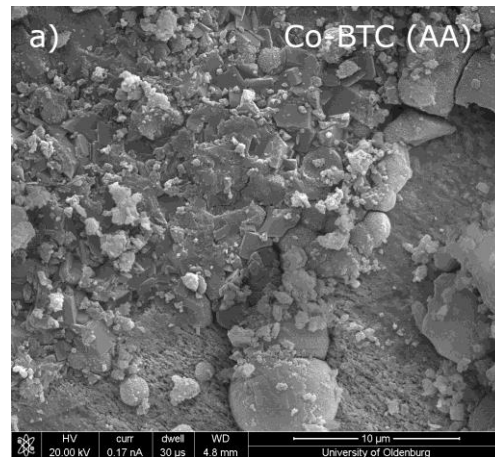
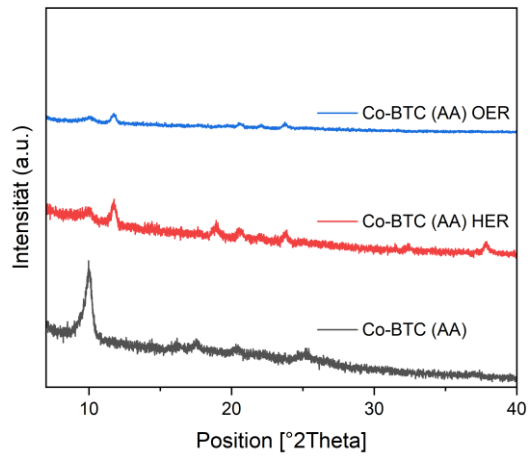


Abbildung S 18: Normierte Röntgen-Film diffraktogramme und REM-Aufnahmen von Co-BTC durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm .

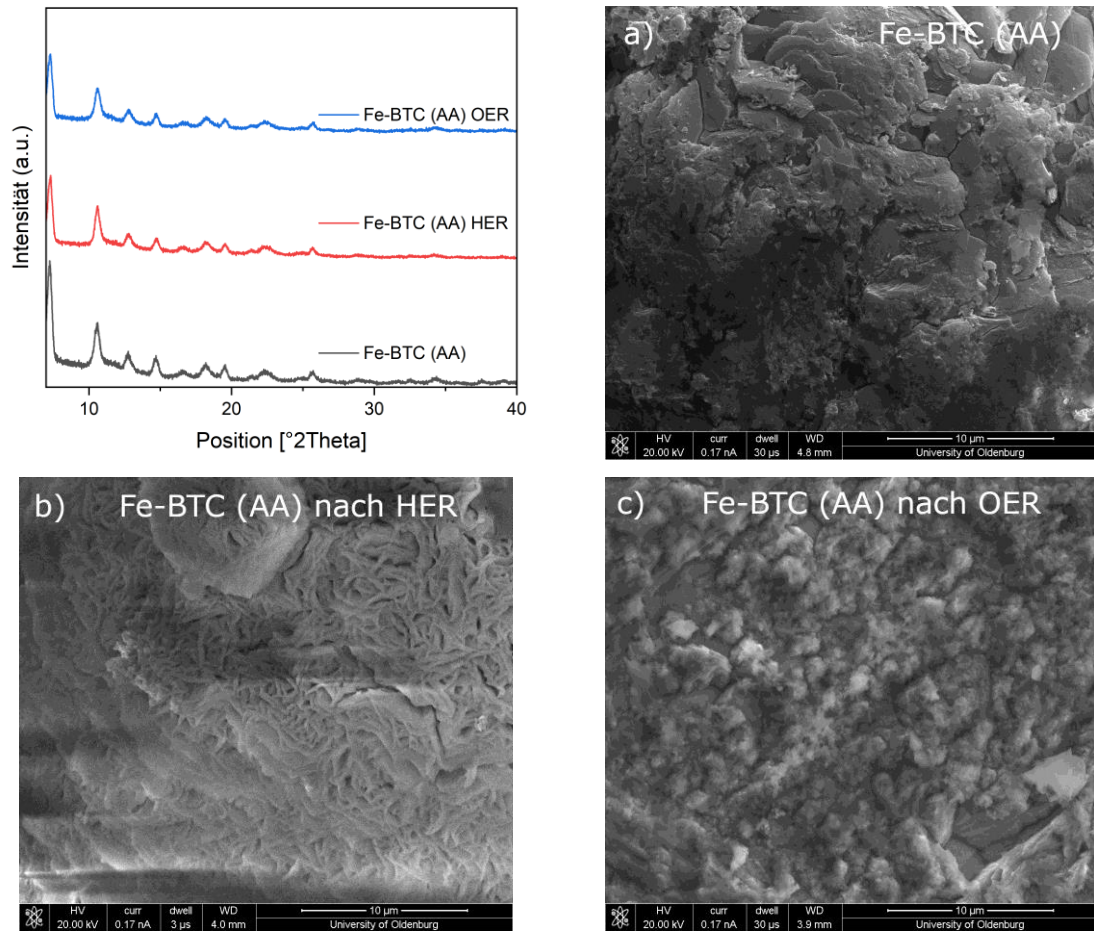


Abbildung S 19: Normierte Röntgen-Filmdiffraktogramme und REM-Aufnahmen von Fe-BTC durch Autoklavensynthese mit hinzugegebener Essigsäure auf Nickelsubstraten a) nach der Synthese, b) nach der HER und c) nach der OER. Skalierungsmaßstab jeweils 10 μm .

Direkte Synthese

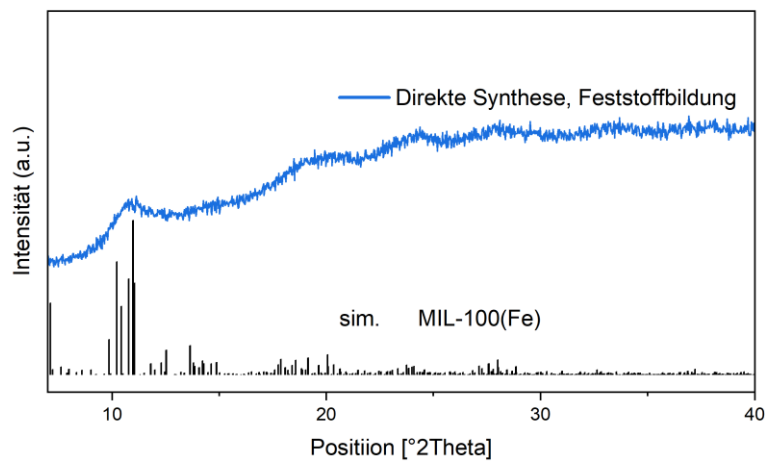


Abbildung S 20: Normiertes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von dem gebildeten Feststoff während der direkten Synthese in der Lösung mit simuliertem XRD des MIL-100(Fe) COD ID: 7102029^[83].

Tabelle S 8: Nicht-IR-korrigierte Überspannungen und Tafelsteigungen für alle hergestellten Materialien mit Angabe des entsprechenden Widerstandes.

	OER η_{10} [mV]	OER η_{100} [mV]	OER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	OER Widerstand [Ω]	HER η_{-10} [mV]	HER η_{-100} [mV]	HER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	HER Widerstand [Ω]
Ni ₁₀₀ Fe ₅ OOH	352	720	95	1.37	459	844	95	1.37
Ni ₉₅ Fe ₅ OOH	328	675	64	1.44	467	805	123	1.45
Ni ₈₀ Fe ₂₀ OOH	367	690	66	1.37	486	783	136	1.40
Ni ₆₀ Fe ₄₀ OOH	389	688	70	1.28	472	769	142	1.29
Ni ₄₀ Fe ₆₀ OOH	409	727	72	1.33	469	804	141	1.34
Ni ₂₀ Fe ₈₀ OOH	418	744	75	1.34	469	816	129	1.34
Ni ₅ Fe ₉₅ OOH	433	746	67	1.31	454	778	139	1.33
Ni ₀ Fe ₁₀₀ OH	437	745	61	1.33	457	845	147	1.35
40x2s	318	651	65	1.46	411	729	104	1.48
15s4s	303	626	71	1.53	448	735	118	1.54
7x10s	284	618	83	1.43	413	736	95	1.45
2x20s	297	636	77	1.28	439	838	87	1.31
1x40s	296	678	81	1.26	403	813	109	1.28
20x2s	328	675	68	1.44	467	805	123	1.45
30x2s	319	680	72	1.27	483	829	143	1.29
50x2s	326	723	67	1.61	408	787	103	1.64
60x2s	328	634	71	1.39	403	674	105	1.40
10x4s	319	694	66	1.31	456	817	122	1.33
20x4s	309	703	73	1.46	409	783	110	1.46
4x10s	296	629	78	1.43	447	803	102	1.45
6x10s	296	664	82	1.28	431	803	91	1.30
8x10s	283	637	95	1.26	429	767	89	1.29
3x20s	298	641	86	1.28	424	770	87	1.33
Ni-BTC	389	725	86	1.28	405	758	100	1.52
Co-BTC	414	682	56	1.16	357	695	108	1.28
Fe-BTC	293	553	48	1.16	431	804	97	1.39
Ni ₂ Co-BTC	351	638	69	1.16	337	672	101	1.44
NiCo-BTC	380	677	63	1.26	339	656	96	1.33
NiCo ₂ -BTC	375	694	46	1.31	341	683	94	1.44
Ni ₂ Fe-BTC	338	626	56	1.20	448	775	91	1.35
NiFe-BTC	284	525	43	1.16	409	766	101	1.39
NiFe ₂ -BTC	294	575	48	1.44	405	795	84	1.51
Co ₂ Fe-BTC	307	603	82	1.32	373	654	113	1.23
CoFe-BTC	295	560	87	1.22	442	674	116	0.85
CoFe ₂ -BTC	304	572	53	1.25	429	755	75	1.32
NiCoFe-BTC	293	578	104	1.41	451	831	92	1.57
NiCo ₂ Fe-BTC	302	568	119	1.43	407	734	112	1.46
NiCoFe ₂ -BTC	284	525	76	1.18	420	789	108	1.56
NiCo ₂ Fe ₂ -BTC	298	555	99	1.19	427	771	101	1.51
Ni ₂ CoFe-BTC	302	564	103	1.16	412	716	112	1.31
Ni ₂ Co ₂ Fe-BTC	316	615	108	1.35	388	717	112	1.46
Ni ₂ CoFe ₂ -BTC	295	583	91	1.36	452	769	103	1.35
Ni-BTC (AA)	390	713	69	1.31	478	804	102	1.40
Co-BTC (AA)	375	726	72	1.59	412	706	99	1.31
Fe-BTC (AA)	269	579	128	1.47	486	875	104	1.54
Ni ₂ Co-BTC (AA)	367	714	85	1.43	408	754	101	1.34
NiCo-BTC (AA)	365	657	66	1.23	409	741	107	1.52
NiCo ₂ -BTC (AA)	373	684	75	1.40	420	815	92	1.53
Ni ₂ Fe-BTC (AA)	297	606	138	1.42	469	822	106	1.56
NiFe-BTC (AA)	304	570	90	1.13	471	778	97	1.32
NiFe ₂ -BTC (AA)	304	589	87	1.26	477	792	104	1.37
Co ₂ Fe-BTC (AA)	289	602	99	1.42	392	727	117	1.49
CoFe-BTC (AA)	290	600	140	1.50	445	791	102	1.29
CoFe ₂ -BTC (AA)	310	571	77	1.23	492	815	100	1.34
NiCoFe-BTC (AA)	305	627	136	1.48	444	778	95	1.48
NiCo ₂ Fe-BTC (AA)	306	630	101	1.44	446	799	113	1.50
NiCoFe ₂ -BTC (AA)	302	612	98	1.47	480	820	101	1.52

	OER η_{10} [mV]	OER η_{100} [mV]	OER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	OER Widerstand [Ω]	HER η_{10} [mV]	HER η_{100} [mV]	HER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	HER Widerstand [Ω]
NiCo ₂ Fe ₂ -BTC (AA)	304	597	106	1.32	450	764	102	1.35
Ni ₂ CoFe-BTC (AA)	291	604	113	1.56	425	763	103	1.50
Ni ₂ Co ₂ Fe-BTC (AA)	312	609	100	1.29	482	808	105	1.52
Ni ₂ CoFe ₂ -BTC (AA)	302	602	124	1.42	518	807	108	1.40
Ni-BTC (MW)	358	671	101	1.26	454	805	94	1.34
Co-BTC (MW)	346	661	79	1.45	383	742	101	1.59
Mn-BTC (MW)	392	729	88	1.18	390	953	115	1.49
Zn-BTC (MW)	404	836	64	1.35	645	1031	258	1.33
Ni ₃ Co-BTC (MW)	290	596	109	1.38	452	812	94	1.52
Ni ₂ Co-BTC (MW)	313	604	96	1.22	434	794	85	1.37
NiCo-BTC (MW)	309	616	95	1.37	407	802	95	1.76
NiCo ₂ -BTC (MW)	270	612	94	1.30	393	722	84	1.40
NiCo ₃ -BTC (MW)	277	609	89	1.20	407	730	92	1.41
Ni ₃ Mn-BTC (MW)	309	591	141	1.13	441	925	80	1.49
Ni ₂ Mn-BTC (MW)	335	620	117	1.20	444	907	80	1.33
NiMn-BTC (MW)	380	737	103	1.49	393	917	88	1.46
NiMn ₂ -BTC (MW)	375	719	92	1.35	411	909	97	1.32
NiMn ₃ -BTC (MW)	407	764	74	1.26	394	935	105	1.44
Ni ₃ Zn-BTC (MW)	301	599	135	1.15	640	947	245	1.45
Ni ₂ Zn-BTC (MW)	284	622	153	1.17	626	981	246	1.48
NiZn-BTC (MW)	332	583	82	1.03	620	951	232	1.36
NiZn ₂ -BTC (MW)	352	650	59	1.30	612	1003	273	1.62
NiZn ₃ -BTC (MW)	334	664	90	1.43	613	993	274	1.52
Co ₃ Mn-BTC (MW)	355	637	100	1.18	383	716	134	1.42
Co ₂ Mn-BTC (MW)	358	646	95	1.24	392	745	118	1.55
CoMn-BTC (MW)	358	653	104	1.24	401	675	128	1.21
CoMn ₂ -BTC (MW)	387	695	80	1.27	375	737	127	1.41
CoMn ₃ -BTC (MW)	398	695	74	1.18	369	821	124	1.56
Co ₃ Zn-BTC (MW)	355	618	80	1.21	412	849	232	1.43
Co ₂ Zn-BTC (MW)	376	645	73	1.20	418	869	240	1.49
CoZn-BTC (MW)	367	652	76	1.33	592	910	263	1.37
CoZn ₂ -BTC (MW)	381	681	69	1.36	595	941	328	1.38
CoZn ₃ -BTC (MW)	383	686	59	1.34	604	947	320	1.26
NiCo-BTC 1h	300	613	62	1.49	436	726	76	1.26
NiCo-BTC 2h	287	580	66	1.42	437	754	81	1.35
NiCo-BTC 4h	280	557	57	1.29	412	710	92	1.19
NiCo-BTC 8h	281	545	67	1.24	390	701	88	1.34
NiCo-BTC 24h	279	539	65	1.26	393	694	85	1.33
NiCo-BTC 48h	283	556	64	1.30	384	686	82	1.33
NiCo-BTC 72h	279	545	67	1.28	389	722	85	1.49
NiCo-BTC (D) 1h	273	517	42	1.12	406	756	83	1.50
NiCo-BTC (D) 2h	275	542	47	1.24	416	778	74	1.40
NiCo-BTC (D) 4h	262	535	48	1.14	406	695	87	1.14
NiCo-BTC (D) 8h	269	539	48	1.32	471	769	80	1.29
NiCo-BTC (D) 24h	276	601	54	1.49	404	792	82	1.43
NiCo-BTC (D) 48h	265	534	50	1.32	395	707	92	1.32
NiCo-BTC (D) 72h	260	550	52	1.45	373	724	101	1.28
Ni-BTC (D)	317	718	152	1.42	478	908	128	1.47
Co-BTC (D)	305	602	39	1.47	325	587	92	1.14
Mn-BTC (D)	496	768	66	1.11	449	849	147	1.45
Zn-BTC (D)	485	779	44	1.20	631	950	257	1.21
Ni ₄ Co-BTC (D)	260	553	65	1.44	415	753	89	1.41
Ni ₃ Co-BTC (D)	265	543	58	1.29	419	735	95	1.25
Ni ₂ Co-BTC (D)	270	558	54	1.37	414	751	88	1.42
NiCo-BTC (D)	262	535	48	1.14	406	695	87	1.14
NiCo ₂ -BTC (D)	277	561	43	1.27	381	800	79	1.44
NiCo ₃ -BTC (D)	283	567	44	1.32	381	695	85	1.36
NiCo ₄ -BTC (D)	285	575	41	1.40	375	662	74	1.26
Ni ₄ Mn-BTC (D)	284	655	105	1.40	486	890	152	1.43
Ni ₃ Mn-BTC (D)	291	650	108	1.27	479	856	157	1.31

	OER η_{10} [mV]	OER η_{100} [mV]	OER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	OER Widerstand [Ω]	HER η_{-10} [mV]	HER η_{-100} [mV]	HER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	HER Widerstand [Ω]
Ni ₂ Mn-BTC (D)	313	702	126	1.43	485	843	153	1.23
NiMn-BTC (D)	305	657	106	1.26	491	896	157	1.41
NiMn ₂ -BTC (D)	397	775	101	1.35	470	918	155	1.48
NiMn ₃ -BTC (D)	444	795	64	1.51	457	841	158	1.30
NiMn ₄ -BTC (D)	462	812	74	1.29	462	853	146	1.48
Ni ₄ Zn-BTC (D)	308	692	64	1.50	636	999	242	1.33
Ni ₃ Zn-BTC (D)	341	736	66	1.50	609	914	210	1.33
Ni ₂ Zn-BTC (D)	349	713	71	1.35	606	876	216	1.23
NiZn-BTC (D)	404	741	94	1.35	600	922	205	1.34
NiZn ₂ -BTC (D)	416	783	67	1.48	633	947	262	1.39
NiZn ₃ -BTC (D)	422	771	89	1.45	590	907	209	1.17
NiZn ₄ -BTC (D)	431	769	85	1.39	591	926	197	1.25
Co ₄ Mn-BTC (D)	317	625	51	1.49	367	711	81	1.46
Co ₃ Mn-BTC (D)	299	596	44	1.41	332	639	83	1.27
Co ₂ Mn-BTC (D)	301	605	43	1.48	293	596	81	1.35
CoMn-BTC (D)	304	601	43	1.42	285	575	95	1.27
CoMn ₂ -BTC (D)	314	587	32	1.30	286	574	93	1.35
CoMn ₃ -BTC (D)	366	679	31	1.38	368	716	98	1.48
CoMn ₄ -BTC (D)	409	744	38	1.34	372	716	117	1.42
Co ₄ Zn-BTC (D)	294	577	41	1.36	355	749	113	1.31
Co ₃ Zn-BTC (D)	298	593	39	1.41	358	791	118	1.27
Co ₂ Zn-BTC (D)	290	572	39	1.36	367	863	119	1.34
CoZn-BTC (D)	310	612	33	1.39	381	857	102	1.25
CoZn ₂ -BTC (D)	315	636	33	1.48	609	1023	93	1.35
CoZn ₃ -BTC (D)	328	627	31	1.44	616	1026	99	1.33
CoZn ₄ -BTC (D)	327	650	30	1.47	609	1005	101	1.31
Mn ₄ Zn-BTC (D)	477	775	60	1.33	575	935	120	1.35
Mn ₃ Zn-BTC (D)	485	826	54	1.46	597	981	129	1.38
Mn ₂ Zn-BTC (D)	475	807	70	1.47	599	973	128	1.36
MnZn-BTC (D)	467	775	67	1.31	609	992	146	1.41
MnZn ₂ -BTC (D)	462	782	54	1.42	656	966	136	1.34
MnZn ₃ -BTC (D)	458	791	70	1.49	651	923	157	1.21
MnZn ₄ -BTC (D)	460	771	44	1.36	665	977	178	1.37
Ni ₂ Co ₂ Mn-BTC (D)	266	549	48	1.40	371	659	88	1.26
Ni ₂ CoMn ₂ -BTC (D)	277	562	52	1.42	399	717	99	1.34
Ni ₂ CoMn-BTC (D)	262	536	56	1.33	381	681	93	1.29
NiCo ₂ Mn ₂ -BTC (D)	286	570	50	1.41	364	669	86	1.38
NiCo ₂ Mn-BTC (D)	271	556	44	1.38	365	673	92	1.31
NiCoMn ₂ -BTC (D)	288	579	50	1.37	395	686	91	1.20
NiCoMn-BTC (D)	262	548	49	1.35	367	685	94	1.38
Ni ₂ Co ₂ Zn-BTC (D)	257	530	68	1.35	337	669	79	1.18
Ni ₂ CoZn ₂ -BTC (D)	267	537	47	1.31	378	818	79	1.35
Ni ₂ CoZn-BTC (D)	257	550	50	1.42	353	769	89	1.24
NiCo ₂ Zn ₂ -BTC (D)	272	530	43	1.26	354	734	66	1.33
NiCo ₂ Zn-BTC (D)	256	522	49	1.35	320	646	76	1.17
NiCoZn ₂ -BTC (D)	273	540	40	1.27	368	779	76	1.29
NiCoZn-BTC (D)	270	545	40	1.36	356	733	75	1.32
Ni ₂ Co ₂ Mn ₂ Zn-BTC (D)	263	547	46	1.41	339	671	87	1.32
Ni ₂ Co ₂ MnZn ₂ -BTC (D)	269	551	43	1.32	351	730	87	1.39
Ni ₂ Co ₂ MnZn-BTC (D)	248	518	53	1.34	330	656	105	1.29
Ni ₂ CoMn ₂ Zn ₂ -BTC (D)	282	592	46	1.45	397	797	93	1.33
Ni ₂ CoMn ₂ Zn-BTC (D)	251	539	52	1.31	357	694	97	1.23
Ni ₂ CoMnZn ₂ -BTC (D)	275	580	49	1.47	387	750	95	1.23
Ni ₂ CoMnZn-BTC (D)	263	554	51	1.40	366	741	102	1.34
NiCo ₂ Mn ₂ Zn ₂ -BTC (D)	279	552	38	1.31	346	688	99	1.28
NiCo ₂ Mn ₂ Zn-BTC (D)	261	525	41	1.28	320	616	81	1.15
NiCo ₂ MnZn ₂ -BTC (D)	272	537	39	1.31	343	667	76	1.17
NiCo ₂ MnZn-BTC (D)	259	532	46	1.40	324	651	83	1.37
NiCoMn ₂ Zn ₂ -BTC (D)	284	563	39	1.37	364	707	89	1.24
NiCoMn ₂ Zn-BTC (D)	272	579	41	1.46	353	691	85	1.28

	OER η_{10} [mV]	OER η_{100} [mV]	OER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	OER Widerstand [Ω]	HER η_{-10} [mV]	HER η_{-100} [mV]	HER Tafelsteigung [mV dec ⁻¹]	HER Widerstand [Ω]
NiCoMnZn ₂ -BTC (D)	281	570	39	1.39	379	769	82	1.28
NiCoMnZn-BTC (D)	278	555	47	1.29	372	709	89	1.36
Kupfer	636	950	98	1.42	670	991	154	1.20
Nickel	432	865	47	1.11	446	833	94	1.42
Stahl	440	753	49	1.22	428	859	157	1.24

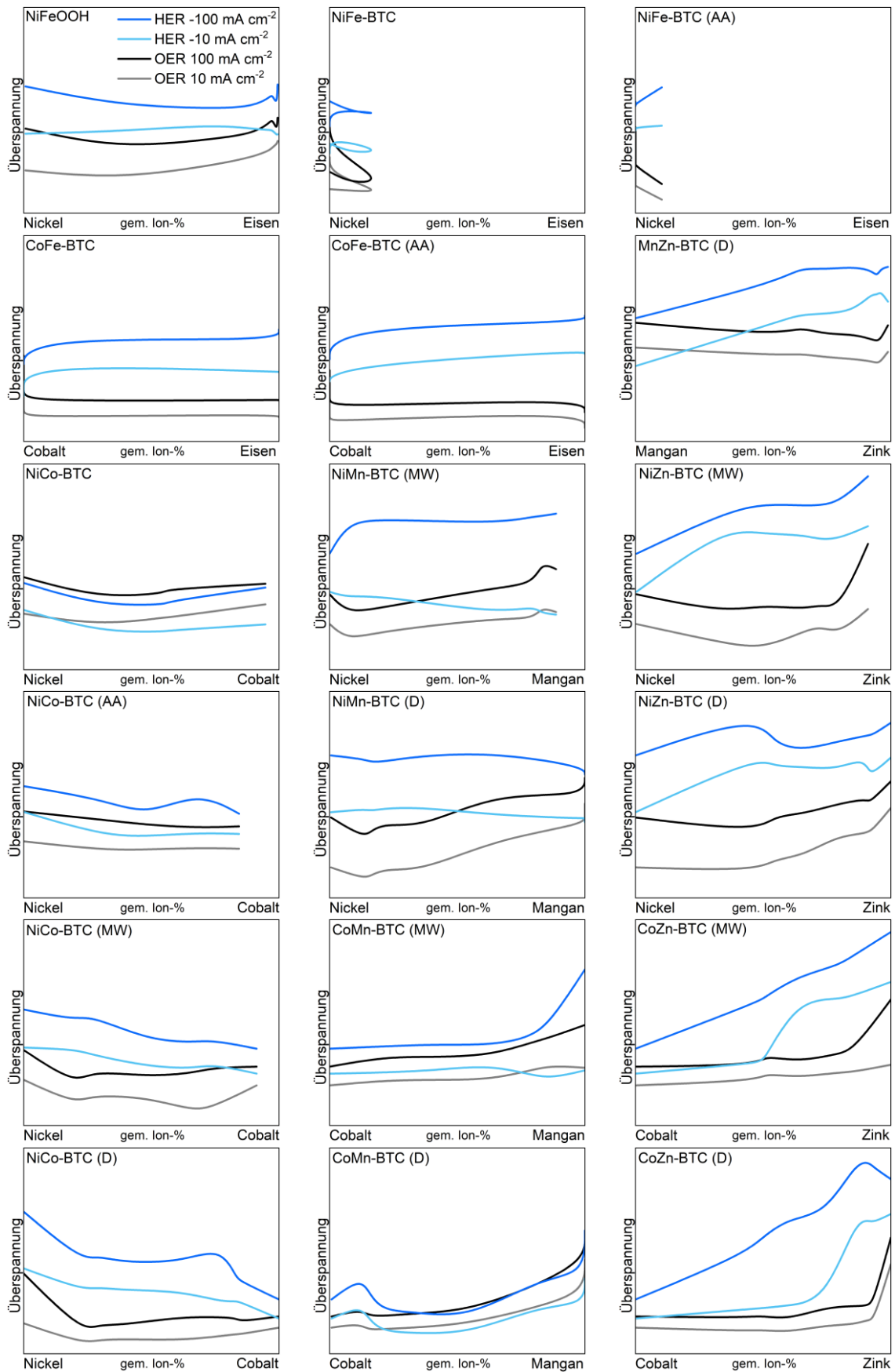


Abbildung S 21: Interpolierte Trends der Überspannungen bei 10 und 100 mA cm⁻² (bzw. -10 und -100 mA cm⁻²) in Abhängigkeit zu den gemessenen Ionenprozent. Skalierung der x-Achse jeweils von 100 bis 0 % (linke Spezies) (bzw. 0 bis 100 % (rechte Spezies)). Skalierung der y-Achse jeweils von 200 bis 800 mV.

Lebenslauf

Danni Balkenhohl

Geboren am 29.09.1997 in Georgsmarienhütte

Doktorand im Projekt des Niedersächsischen Ministeriums für Wissenschaft und Kultur:
Innovationslabor Wasserelektrolyse (InnoEly)

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
AG Wark, Technische Chemie 1
Carl-von-Ossietzky-Str. 9 - 11, 26129 Oldenburg
E-Mail: danni.balkenhohl@uol.de

Akademische Laufbahn

- | | |
|-------------------|--|
| 10.2019 - 08.2021 | Universität Osnabrück, Master of Science (1,3)
Nanosciences – Materials, Molecules and Cells
Schwerpunkt Chemie
Thesis: <i>The effect of Co_3O_4, SiO_2 and SnO_2-based suspensions on the OER capabilities of steel-based electrodes in acidic- and alkaline media</i> |
| 10.2016 - 09.2019 | Universität Osnabrück, Bachelor of Science (2,3)
2-Fächerbachelor Chemie - Physik
Schwerpunkt Chemie
Thesis: <i>p-Toluol-thiosulfonate und -sulfinate der Erdalkalimetalle</i> |
| 2009 - 2016 | Ratsgymnasium Osnabrück, Abitur (1,9) |

Veröffentlichungen

Taffa, D.H., Balkenhohl, D., Amiri, M., Wark, M., 2023. Minireview: Ni–Fe and Ni–Co Metal–Organic Frameworks for Electrocatalytic Water-Splitting Reactions. *Small Structures* 4, 2200263. <https://doi.org/10.1002/sstr.202200263>

Patentanmeldungen

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Balkenhohl, D., Wark, M., 2023. Verfahren zur Herstellung von metallorganischen Gerüststrukturen (DE 10 2023 105 305.1), Deutsches Patent- und Markenamt, München (Vorbehaltlich der Annahme)

Betreuung von Studierenden

- | | |
|-------------------|--|
| 08.2023 – 11.2023 | Maximilian Beuße, Forschungspraktikum |
| 04.2023 – 06.2023 | Levi Laurenz Schlüschen, Forschungspraktikum |
| 03.2022 – 06.2022 | Franziska Marie Kühling, Forschungspraktikum |

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und dass keine anderen, außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln, benutzt wurden. Des Weiteren versichere ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen Wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen hat.

Datum, Unterschrift