



Facharbeit

WASSEROXIDATIONS- KATALYSE

Welche Mechanismen stecken hinter der Wasseroxidationskatalyse und wie könnten Katalysatoren für eine praktikable Umsetzung der künstlichen Photosynthese aussehen bzw. wie lassen sich geeignete Katalysatoren identifizieren?

Angaben

Unterrichtsfach: Chemie

Kurs: Ch L1

Kurslehrerin: Frau Müller

Abgabetermin:

16.03.2021

(Eingangsstempel)

Max Mikoleizik
Gutenberg-Gymnasium, Bergheim
Abiturjahrgang: 2023

Inhalt

Relevanz und Vorgehen	3
Künstliche Photosynthese und ihr Potenzial als Schlüsseltechnologie der Energiewende	3
Vorgehensweise	4
Wasseroxidationskatalyse	4
Definition der Künstlichen Photosynthese	4
Produkte der künstlichen Photosynthese	5
Definition Katalysator	5
Wasserspaltung	6
Überpotenzial	7
Drei verschiedene Varianten	8
Reaktionsmechanismus HER	9
Reaktionsmechanismus OER	9
Die Entwicklung von Katalysatoren	11
Wasseroxidation in der natürlichen Photosynthese	13
Thermodynamische Effizienz der Wasserspaltung	13
Versuch	15
Messung der Überspannung, Aufnahme der Strom-Spannungskurve	16
Auswertung der Stromdichte-Spannungskurve	19
Butler-Volmer-Gleichung	20
Tafel-Gerade	21
Abschließende Beurteilung der Erkenntnisse	22
Literaturverzeichnis	23
Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit	25

Relevanz und Vorgehen

Künstliche Photosynthese und ihr Potenzial als Schlüsseltechnologie der Energiewende

Der Energiebedarf der stetig wachsenden Weltbevölkerung ist bereits heute enorm. In 25 Jahren wird mit einer Verdopplung dieses Bedarfs gerechnet. Der überwiegende Teil von über 85% des weltweiten Energiebedarfs wird derzeit durch die Förderung und Verbrennung fossiler Energieträger bedient.¹ Aufgrund von Versorgungsunsicherheiten, gesundheitlichen und ökologischen Schäden sowie der globalen Erderwärmung ist eine zeitnahe Energiewende eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. Die aus Verbrennungsprozessen zwangsläufig resultierenden CO₂-Emissionen müssen reduziert werden, um eine Klimakatastrophe abzuwenden. Dies ist langfristig nur durch die konsequente Nutzung erneuerbarer Energien möglich. Die ultimative erneuerbare Ressource stellt hierbei das Sonnenlicht dar. Die künstliche Photosynthese könnte sich zu einer Schlüsseltechnologie bei der zukünftigen Nutzung dieser Ressource entwickeln. Dabei umgeht sie das aus der Fluktuation der Sonneneinstrahlung und Windstärke entstehende Problem der fehlenden Speichermöglichkeiten. Hierbei orientiert sie sich an der natürlichen Photosynthese der Natur, bei der die Ausgangsstoffe Wasser und CO₂ mithilfe von Sonnenlicht als Energiequelle in energiereiche organische Verbindungen umgewandelt werden. Der maximale Idealwert energetischer Effizienz der biologischen Solarenergienutzung liegt bei ca. 10%.² In der Realität weisen Pflanzen mit besonders hoher Biomassenproduktion wie Mais im Jahresmittel jedoch nur selten eine höhere Effizienz als 1 % auf. Algen in optimierten Photobioreaktoren erreichen Werte von ca. 3%.² Die künstliche Photosynthese strebt neben deutlich gesteigerten Effizienzen auch eine größere Stabilität und Lebensdauer sowie geringere Komplexitäten der Reaktionen im Vergleich zum biologischen Vorbild an. Bei der künstlichen Photosynthese handelt es sich um die Kopplung der Umwandlung von Solarenergie mit katalytischen Prozessen zur Produktion von Brenn- und Wertstoffen in einem völlig integrierten System aus synthetischen Komponenten.³ Dabei liegt die Energie in stofflich gespeicherter, lager- und transportierfähiger Form dar. In

¹ (Dau, Kurz, & Weitze, Künstliche Photosynthese, 2019) S. 2

² ebd., S.66

³ ebd., S.89

Verbindung mit der künstlichen Photosynthese lassen sich analog zur biologischen Photosynthese vier Schlüsselprozesse identifizieren: 1. Die Absorption des Sonnenlichts; 2. Ladungstrennung durch Elektronenübertragung; 3. Wasseroxidation oder auch Wasserspaltung; 4. Reduktion von beispielsweise CO₂ oder Wasserstoff. In der folgenden Arbeit werde ich mich genauer mit dem dritten Prozess, der Wasseroxidation, beschäftigen. Dieser Bereich ist deshalb so relevant, da er als „Flaschenhals“ des gesamten Prozesses gilt.^{4,5} Zudem ist die katalysierte Wasseroxidation auch für Power-to-X Anlagen unerlässlich, bei denen Brennstoff durch Nutzung von Elektrizität aus dem Stromnetz erzeugt wird. Die Wasseroxidationskatalyse bildet in beiden Fällen die Grundlage für die Synthese aller, heute typischerweise, betrachteten Brennstoffe.

Vorgehensweise

Im Folgenden beschreibe ich zunächst grundlegend die künstliche Photosynthese und die Katalyse. Anschließend charakterisieren ich die Katalyse der Wasseroxidation genauer und teile das Feld der möglichen Katalysatoren grob ein. Nachfolgend widme ich mich dem Reaktionsmechanismus um im Weiteren auf die Entwicklung von katalytisch aktiven Materialien für diese Reaktion einzugehen. Schließlich schildere ich die Durchführung und Auswertung eines hypothetischen Versuchs mit dem Ziel der Aktivitätsbestimmung von Katalysatoren. Dadurch werden auch Methoden und Vorgehensweisen der Katalysatorforschung aufgezeigt. Abschließend ordne ich meine Befunde kurz ein.

Wasseroxidationskatalyse

Definition der Künstlichen Photosynthese

Nach der Akademien-Stellungnahme „Künstliche Photosynthese“ von 2018:

„Die Künstliche Photosynthese dient der Produktion chemischer Energieträger und Wertstoffe unter Verwendung von Sonnenlicht als einziger Energiequelle in integrierten Apparaten und Anlagen. Die besondere Stärke des Ansatzes liegt dabei in der Bereitstellung von erneuerbarer Energie in stofflich gespeicherter sowie lager- und

⁴ (Dau, et al., 2010) S. 725

⁵ (Walter, 2020) S.12

*transportierbarer Form. Hierfür wird ein zentrales Prinzip des biologischen Vorbilds nachgeahmt: Die Kopplung von lichtinduzierten Ladungstrennungen mit katalytischen Prozessen für die Produktion energiereicher Verbindungen.*⁶

Produkte der künstlichen Photosynthese

Die Erzeugnisse der künstlichen Photosynthese werden sich in der Regel stark von denen des natürlichen Vorbilds unterscheiden. So wird neben Sauerstoff, welcher immer als Oxidationsprodukt anfällt, an dem Erzeugnis von Wasserstoff, verschiedenen kleineren Kohlenstoffmolekülen wie Methan aus der Umsetzung von CO₂ oder auch Ammoniak als Reduktionsprodukt von Stickstoff gearbeitet.⁷

Definition Katalysator

Alle Stoffe, die schon in geringsten Mengen die Geschwindigkeit einer thermodynamisch möglichen Reaktion verändern, ohne dabei selbst irgendeine Veränderung zu erfahren, können als Katalysatoren bezeichnet werden. Katalysatoren können die Lage eines chemischen Gleichgewichtes nicht ändern und beschleunigen bzw. verzögern gleichmäßig die Hin- sowohl als auch die Rückreaktion. Dabei erhöhen positive Katalysatoren, im Gegensatz zu negativen Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit. Von homogener Katalyse wird in der Regel gesprochen, wenn der Katalysator als Feststoff und die Reaktanten jeweils gasförmig und/oder flüssig vorliegen. Hier können katalytische Reaktionen nur an Phasengrenzen stattfinden. Bei der homogenen Katalyse liegt im Reaktionssystem eine einheitliche Phase vor. Allen Katalyseformen liegt die Vorstellung von katalytisch aktiven Zentren bzw. Spezies der Katalysatoren zugrunde. Diese Spezies wechselwirken mit den Reaktanten, indem sie intermediäre, hochreaktive Zwischenstufen ausbilden. Dadurch wird ein neuer, energetisch günstigerer Reaktionsweg möglich. Anschließend kehren die katalytisch aktiven Zentren wieder in ihre Ausgangsform zurück. Damit eine Reaktion stattfindet, muss zunächst das Edukt eine Potenzienschwelle überwinden und damit in einen energetisch höheren Zustand versetzt werden, um schließlich auf das Energieniveau des Produktes zu gelangen. Die Energiedifferenz zwischen dem Energieniveau des Edukts und der Potenzienschwelle bezeichnet man als

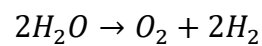
⁶ (acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, Union der deutschen Akademien der Wissenschaften, 2018) S.9

⁷ (Dau, Kurz, & Weitze, Künstliche Photosynthese, 2019) S.99

Aktivierungsenergie E_A . Der alternative Reaktionsweg durch die Bildung von Intermediaten mit dem Katalysator benötigt eine geringere Aktivierungsenergie. Die Reaktionswahrscheinlichkeit steigt dadurch und die Reaktion läuft schneller ab.⁸ Ich werde mich im Folgenden nur mit positiven, heterogenen Elektrokatalysatoren beschäftigen, bei denen die Aktivierungsenergie elektrochemischer Reaktionen an der Elektrodenoberfläche gesenkt wird.

Wasserspaltung

Wasser ist die einzige, reichlich verfügbare, nachhaltige Quelle für Elektronen und Protonen.⁹ Durch die Oxidation von Wasser wird zusätzlich auch noch Sauerstoff freigesetzt. Dies geschieht gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Eine Wasserelektrolysezelle setzt sich zunächst einmal aus einer Anode und einer Kathode zusammen, welche von einer Elektrolytlösung umgeben sind und jeweils mit dem Plus-Pol (Anode) und mit dem Minus-Pol (Kathode) einer Gleichstromquelle verbunden sind. Wird nun durch die Stromquelle eine entsprechend hohe Spannung angelegt, wandern Elektronen von der Anode zur Kathode wo H^+ -Ionen aus der Lösung zu elementarem Wasserstoff reduziert werden. Damit die Lösung insgesamt ladungsneutral bleibt, wandern Hydroxidionen durch den Elektrolyten zur Anode wo der Sauerstoff unter Elektronenabgabe zu elementarem Sauerstoff reduziert wird. Die Reaktionen verlaufen dabei an den Elektrodenoberflächen zusammen mit dem Elektrolyten. Die entstehenden Gase können dann separat, häufig auch durch die Trennung mithilfe eines Diaphragmas, an den jeweiligen Elektroden abgefangen werden.¹⁰ Wie nun schon klar geworden ist, ist die Gesamtwasserspaltung in zwei Teilreaktionen unterteilt:

An der Kathode findet die Wasserreduktion bzw. Wasserstoffherzeugung, häufig mit HER (abgekürzt für hydrogen evolution reaction) bezeichnet, statt:



(Rechts ist das Standard Elektrodenpotenzial angegeben, welches per Definition stets

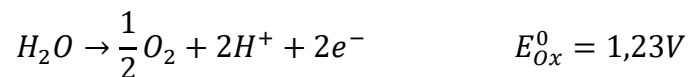
⁸ (Reschetilowski, 2015) S. 11-13

⁹ (Blakemore, Crabtree, & Brudvig, 2015) S. A

¹⁰ (Walter, 2020) S.9-10

in Bezug auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) gemessen wird, da sich Elektrodenpotenziale isoliert, ohne Referenz nicht bestimmen lassen.)

An der Anode findet die Wasseroxidation bzw. die Sauerstofferzeugung, häufig mit OER (abgekürzt für oxygen evolution reaction) bezeichnet, statt:¹⁰



Verglichen mit der OER ist die HER kinetisch, d.h. im zeitlichen Ablauf der chemischen Reaktion, begünstigt und weist höhere Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Die HER läuft unter Bildung von lediglich einem Zwischenprodukt (auch Intermediat genannt) thermodynamisch ungehemmter ab und benötigt niedrigere Aktivierungsenergien (E_A).

Überpotenzial

Bei dem Gleichgewichtspotenzial der Anode E_{H_2O/O_2}^0 von ca. +1,23 Volt, das heißt die elektrische Spannung in Bezug auf die RHE, findet in der Praxis noch keine Reaktion statt. Um akzeptable Reaktionsraten und nach dem 1. Faraday'schen Gesetz, wonach die abgeschiedene Stoffmenge n proportional zur elektrischen Ladung Q ist, damit auch akzeptable Stromstärken an den Elektroden erreichen zu können, ist jedoch noch ein Überpotenzial η von Nöten. Das benötigte Elektrodenpotenzial E setzt sich aus dem Gleichgewichtspotenzial und dem Überpotenzial wie folgt zusammen:

$$E = E_{H_2O/O_2}^0 + \eta$$

Das Überpotenzial ist unter anderem abhängig von den Eigenschaften der Katalysatormaterialien. Da die Überspannung eine Funktion der Stromdichte j ist und sich abhängig von ihr ändert, wird sie in den hier betrachteten Fällen jeweils für eine bestimmte Stromdichte, wie zum Beispiel 10 mA pro cm², angegeben. Aus energetischer Sicht repräsentiert das Überpotenzial die Energie, die beim Elektronenübertragungsprozess an der Elektrode verloren geht und meist in Form von Wärme abgegeben wird. Das Ziel der wissenschaftlichen Bestrebungen ist folglich, katalytisch aktive Materialien mit möglichst geringen Überpotenzialen bei möglichst hohen Stromdichten und damit auch möglichst niedrigen kinetischen Hemmungen zu

entwickeln.¹¹ Das Gleichgewichtspotenzial wird auch als reversible Zellspannung E_{rev}^0 und die Überspannung teilweise auch als elektrische Polarisation bezeichnet.¹²

Drei verschiedene Varianten

Mit Bezug auf unterschiedliche Elektrolytlösungen und hierbei besonders auf die Konzentrationen von gelösten Oxonium- und Hydroxidionen im wässrigen Reaktionsmedium lassen sich drei verschiedene Varianten der Wasseroxidation charakterisieren:

Bei der alkalischen Wasseroxidation ist die Hydroxidionen-Konzentration im Elektrolyten sehr hoch und der pH-Wert liegt oberhalb von 13. In der Vergangenheit konnten hier bereits Systeme aus gut verfügbaren und kostengünstigen Metalloxiden oder Hydriden als Katalysator mit vergleichsweise geringen Überpotenzialen realisiert werden.¹³

Die saure Wasseroxidation zeichnet sich hingegen durch sehr hohe Oxoniumionen-Konzentrationen in der Elektrolytlösung und damit sehr niedrigen pH-Werten von unter 1 aus. Für diese Art kommt häufig die sogenannte PEM-Elektrolysetechnologie (PEM für polymer electrolyte membrane¹⁴) zum Einsatz. Dabei handelt es sich um eine kompakte „Sandwich-Bauweise“, bei der Anode und Kathode durch eine protonenleitende Polymermembran getrennt sind. Die Vorteile sind hierbei das Erreichen von hohen Stromdichten und eine flexible Einsetzbarkeit durch schnelles Hoch- und Runterfahren, welches beim alkalischen Elektrolyseur so nicht möglich ist.¹³ Derzeit werden jedoch noch häufig die inerten, jedoch auch sehr seltenen Iridium- und Rutheniumoxide als Katalysator eingesetzt, welche keine langfristige Lösung darstellen können.

Die Vorteile der neutralen Wasseroxidation liegen in ihrer niedrigen Toxizität und ihrer Einsetzbarkeit in Verbindung mit der CO₂-Reduktion. Höhere Stromstärken können jedoch nur durch sehr große Überpotenziale erreicht werden.

¹¹ (Dau, Kurz, & Weitze, Künstliche Photosynthese, 2019) S.108

¹² (Wedler & Freund, 2018) S. 594

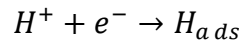
¹³ (Dau, Kurz, & Weitze, Künstliche Photosynthese, 2019) S.109

¹⁴ (Dau, et al., 2010) S. 724

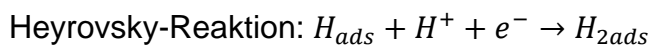
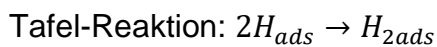
Reaktionsmechanismus HER

Die HER kann auf zwei Reaktionswegen ablaufen:

Zunächst wird gemäß der Volmer-Reaktion ein H^+ -Ion reduziert und von der Elektrodenoberfläche absorbiert:



Anschließend reagieren entweder zwei adsorbierte Spezies, gemäß der Tafel-Reaktion, oder eine adsorbierte Spezies und ein Proton, gemäß der Heyrovsky-Reaktion, zu einem adsorbierten Wasserstoffmolekül:¹⁵



Ein Katalysatormaterial sollte eine nicht zu hohe und gleichzeitig auch nicht zu niedrige Adsorptionsenergie des Intermediates H_{ads} aufweisen. Bei einer zu starken Adsorption des Intermediates ist die Gesamtreaktion, durch die Desorption bzw. das Verlassen des H_2 -Moleküls von der Oberfläche der Elektrode, gehemmt. Analog dazu ist die Gesamtreaktion bei zu geringer Adsorptionsenergie durch die Adsorption gehemmt. Hemmungen führen zur Notwendigkeit höherer Überpotenziale.¹⁶

Reaktionsmechanismus OER

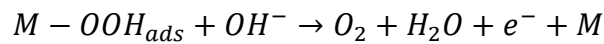
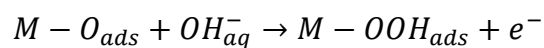
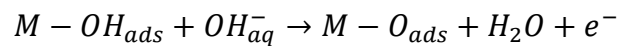
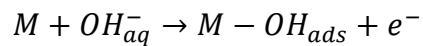
Diese Beziehung zwischen Adsorptionsenergie und katalytischer Wirksamkeit ist auch bei der OER zu beobachten. Der Mechanismus der OER beinhaltet eine komplexere Kinetik als die der HER. Die Kinetik variiert, wie auch bei der HER, je nach Katalysatormaterial und dem pH-Wert des Elektrolyten. Für das Oxidationsprodukt Sauerstoff ist ein vierfach protonengekoppelter Elektronentransfer (PCET für proton coupled electron transfer) erforderlich, welcher mindestens die Bildung von drei Intermediaten beinhaltet. Für die verschiedenen Mechanismen der OER (im sauren bzw. alkalischen) werden verschiedene Reaktionswege diskutiert.¹⁶ In den letzten fünf Jahrzehnten haben sich die vorgeschlagenen Mechanismen für die OER und die experimentellen Ansätze nur wenig geändert. Eine große Hürde stellt die schlechte spektroskopische Beobachtbarkeit von den reaktiven Intermediaten der OER dar.¹⁷

¹⁵ (Hamann & Vielstich, 2005) S. 370

¹⁶ (Walter, 2020) S. 11

¹⁷ (Dau, et al., 2010) S. 729

Dennoch können einige Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden. Ein Reaktionsmechanismus, welcher sich für die OER unter alkalischen Bedingungen etabliert hat, ist der elektrochemische Oxidpfad mit einem oder auch zwei aktiven Zentren. In den folgenden Reaktionsschritten für die Single-Site-Katalyse (ein aktives Zentrum) steht M jeweils für die aktive Spezies, ads für adsorbiert und aq für aquatisiert (von einer Solvathülle aus Wasser umgeben):



Der für die Katalyse an zwei aktiven Zentren vorgeschlagene Mechanismus unterscheidet sich lediglich darin, dass die Freisetzung des Sauerstoffs durch die direkte Kombination von zwei $M - O_{ads}$ -Intermediaten erfolgt.¹⁸ Der Weg über die direkte Kombination dieser Intermediate wird auch für z.B. RuO₂-Katalysatoren in saurem Elektrolyten angenommen.¹⁹ Alle Bildungen von Intermediaten beeinflussen die Reaktionskinetik und können die Reaktionsgeschwindigkeit senken und somit die benötigte Überspannung erhöhen, wenn die Bildung energetisch ungünstig verläuft. Folgende Abbildung veranschaulicht die vorgeschlagenen Mechanismen für die

¹⁸ (Walter, 2020) S. 11-12

¹⁹ (Dau, et al., 2010) S.730

Single-Site-Katalyse in alkalischem (blau) und saurem Milieu (rot), sowie den Weg über zwei aktive Zentren (grün):

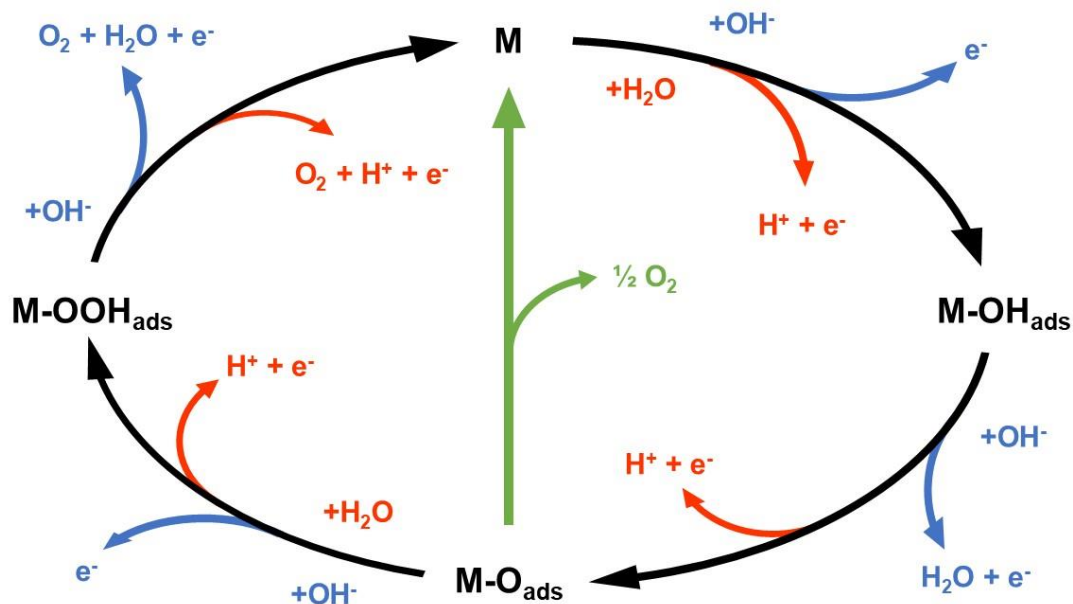


Abbildung 1: Mögliche Mechanismen der OER²⁰

Die Entwicklung von Katalysatoren

Im Kontext der Katalyse ist das Reaktionsüberpotenzial von Bedeutung. Es wird angenommen, dass dieses Überpotenzial mit dem langsamsten Reaktionsschritt, dem sogenannten rate-determining step (RDS) mit der höchsten kinetischen Aktivierungsbarriere, zusammenhängt.²¹ Heutige Wasserelektrolysezellen haben in Bezug auf die Umwandlung von Elektrizität zu Wasserstoff eine Effizienz von etwa 70%.²² Um diese Effizienz zu steigern wird an neuen Katalysatoren geforscht. Kriterien sind nicht nur niedrige Überspannungen und eine möglichst hohe Stabilität in Bezug auf mögliche Korrosion durch den Elektrolyten, sondern auch eine gute Verfügbarkeit der verwendeten Materialien und der unter anderem damit zusammenhängenden Wirtschaftlichkeit. Auf den Edelmetallen Iridium und Ruthenium basierende Katalysatoren weisen geringe Korrosion bei niedrigen Überspannungen auf. Diese Materialien sind jedoch selten und relativ teuer. Neben Bestrebungen, durch den Zusatz anderer Metalle, die Vergrößerung der Oberfläche und die Verwendung von

²⁰ In Anlehnung an (Walter, 2020) S.12

²¹ (Dau, et al., 2010) S. 729

²² (Walter, 2020) S. 12

Nanopartikeln, die Kosten dieser Katalysatoren zu senken, gibt es andere Ansätze, die auf den Einsatz von anderen, katalytisch aktiven Materialien setzen, welche in größerem Umfang verfügbar sind. Für die OER und HER in Frage kommende Materialien wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie ermittelt und geordnet. Die Dichtefunktionaltheorie ist ein Verfahren aus der Quantenphysik mit dem sich bis auf wenige Ausnahmen gute Vorhersagen über die katalytische Aktivität von Materialien treffen lassen. Das sog. Vulkan-Plot lässt die Beziehung zwischen Überspannung und Bindungsenergie des adsorbierten Intermediats, wie bereits beim Reaktionsmechanismus der HER erläutert, deutlich erkennen:²³

(Abbildung aus rechtlichen Gründen für die Veröffentlichung auf der Website der Dr. Hans Riegel-Fachpreise entfernt)

Abbildung 2: Vulkan-Plot²⁴

Das Potenzial des limitierenden Reaktionsschrittes E_{RDS} wurde hier gegen die Adsorptionsenergie des Intermediates aufgetragen. Dabei stehen niedrigere (Über-) Potenziale für eine höhere OER Aktivität. Es lässt sich deutlich sehen, dass Iridiumoxid IrO_2 und Rutheniumoxid RuO_2 , sowohl in saurem (violett), als auch im alkalischen Milieu hohe Aktivitäten aufweisen.²⁴ Es lassen sich viele 3d-Übergangsmetalle wie Mangan, Eisen Cobalt und Nickel finden. Dabei handelt es sich um die Elemente deren (3)d-Unterschale nicht voll besetzt ist. Bei Mangan ist jedes der fünf d-Orbitale einfach besetzt.²⁵ Bis zu Nickel wird es jeweils ein Elektron pro Element mehr, sodass hier nur noch zwei Elektronen ungepaart sind. Mangan kann 6 verschiedene Oxidationsstufen annehmen, da die Energieunterschiede zwischen den Oxidationsstufen relativ gering sind. Die Anzahl der möglichen Oxidationszustände sinkt bis zu Nickel ab, da die Abgabe von Elektronen zunehmend erschwert wird. Diese Übergangsmetalle sind für die Katalyse der OER nicht nur wegen der vielen Oxidationszustände und der 3d-Elektronen, sondern auch aufgrund ihrer Struktur sehr vielversprechend.²⁶ Mangan ist zudem besonders interessant, da es auch in der natürlichen Photosynthese zum Einsatz kommt.²⁷ Während viele 3d-Übergangsmetalle im sauren Milieu schnell korrodieren oder nur wenig aktiv sind, weisen sie im Alkalischen teilweise sogar höhere

²³ (Walter, 2020) S.13

²⁴ (Zhang, et al., 2020) S. 8603

²⁵ (Mortimer & Müller, 2019) S.95

²⁶ (Khan, et al., 2018) S.489

²⁷ (Blakemore, Crabtree, & Brudvig, 2015) S. C

Aktivitäten als IrO₂ und RuO₂ auf.²⁸ Die diagonale Anordnung von Mangan in der 4., Ruthenium in der 5. und Iridium in der 6. Hauptgruppe scheint mit der katalytischen Aktivität zusammenzuhängen.²⁹ Ein weiterer Aspekt, der bei der Suche nach leistungsfähigen Katalysatoren berücksichtigt werden muss, ist die elektrische Leitfähigkeit. Sie sollte für einen schnellen Ladungstransfer möglichst niedrig sein. Die Leitfähigkeit kann zum Beispiel durch die Kombination elektrisch schlecht leitender Oxidspezies mit elektrisch leitenden Materialien verbessert werden. Für die OER-Aktivität ist ebenfalls auch die Konzentration der aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche zu berücksichtigen.³⁰

Wasseroxidation in der natürlichen Photosynthese

Der Wasseroxidationskomplex (OEC) arbeitet mit einer Überspannung von weniger als 300mV bei sehr hohen Umsatzraten.³¹ Damit ist er ein sehr gut optimierter Katalysator für diese Reaktion. Unter guten Bedingungen können Wechselzahlen von über 100 pro Sekunde erreicht werden. Das entspricht einem Umsatz von 100 mol Sauerstoff pro mol OEC in einer Sekunde. Auf Grundlage von den kinetischen Bedingungen des Donators könnten jedoch Wechselzahlen von bis zu 400 s⁻¹ möglich sein.³¹ Aufgrund von den hohen Oxidationspotenzialen und daraus resultierenden Nebenreaktionen, werden Teile des OEC mit einer Häufigkeit von etwa zwei Mal pro Stunde ständig ersetzt. Für die Entwicklung von biokatalytischen Wasseroxidationskatalysatoren stellt dies eine große Herausforderung dar. Sehr interessant ist auch die Tatsache, dass der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt (RDS) hier nicht bei der Wasseroxidation, sondern bei der HER bzw. bei der Reduktion der Protonen liegt.³¹

Thermodynamische Effizienz der Wasserspaltung

Die Reaktionsenthalpie ΔH_{ws}^0 (Summe der umgesetzten Wärme und der Volumenarbeit³²) der Wasserspaltung unter Standardbedingungen (STP) hat einen absoluten Wert von 286 kJ mol⁻¹. Sie wird auch oft als higher heating value ΔH_{HHV}^0 bezeichnet. Der absolute Wert der freien Reaktionsenthalpie ΔG_{ws}^0 , auch Gibbs'sche

²⁸ (Walter, 2020) S.14

²⁹ (Blakemore, Crabtree, & Brudvig, 2015) S. A

³⁰ (Walter, 2020) S.32

³¹ (Blakemore, Crabtree, & Brudvig, 2015) S. B

³² (Mortimer & Müller, 2019) S.326

freie Energie genannt, beträgt 237 kJ mol^{-1} .³³ Zwischen diese Reaktionsenergien besteht folgender Zusammenhang³⁴:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Der letzte Term, welcher sich aus der Temperatur T und der Gesamtänderung der Entropie ΔS , welche ein Maß für die Unordnung in einem System darstellt, zusammensetzt, entspricht bei STP 49 kJ mol^{-1} . Dies entspricht der Wärmeenergie, welche von der Umgebung benötigt wird. Mit der Gleichung $\Delta G = -zF\Delta E$, in der F die Faraday-Konstante, z die Ladungszahl (d.h. die Zahl der umgesetzten Elektronen) und ΔE die Potentialdifferenz darstellt,³⁵ lassen sich auch die entsprechenden Spannungen zu den Reaktionsenergien ermitteln:

$$E_{rev}^0 = \frac{\Delta G_{ws}^0}{2F} = 1,23V \quad E_{HHV}^0 = \frac{\Delta H_{HHV}^0}{-2F} = 1,48V$$

(E_{rev}^0 = reversible Zellspannung; E_{HHV}^0 = higher-heating-value Spannung)

Zwischen diesen beiden Potentialen ist die Reaktion endotherm. Werden ohmsche und andere Verluste nicht berücksichtigt, würde die Elektrolysezelle folglich bei Potentialen unter $1,48 \text{ V}$ stetig abkühlen. Durch verschiedene Energie- und Effizienzverluste sind die Halbzellenpotenziale bei STP jedoch über beiden Werten.

Die Effizienz der Wasserspaltung lässt sich in zwei unterschiedlichen Weisen betrachten. Einerseits lässt sich ein Faraday'scher Wirkungsgrad $\eta_{Faraday}^0$ (hier steht Eta η nicht für die Überspannung) formulieren. Dabei wird geschaut wie groß die entstandene chemische Energie (gespeichert in Wasserstoff und Sauerstoff) im Vergleich zur maximal möglichen reversiblen Energie bzw. freien Reaktionsenthalpie ΔG_{ws}^0 ist. Die entstandene chemische Energie hängt, wie bereits aufgezeigt, mit der Zellspannung E_{op}^0 , mit welcher die Zelle betrieben (operated) wird, zusammen. Es gilt:

$$\eta_{Faraday}^0 = \frac{\Delta G_{ws}^0}{2FE_{op}^0} = \frac{E_{rev}^0}{E_{op}^0}$$

Der Faraday'sche Wirkungsgrad kann nie größer als 1 bzw. 100% sein.

³³ (Dau, et al., 2010) S. 728

³⁴ (Mortimer & Müller, 2019) S.331

³⁵ (Wedler & Freund, 2018) S. 267

Zusätzlich wird der thermische Wirkungsgrad $\eta_{thermal}^0$ verwendet. Hier wird die erzeugte chemische Energie mit der Reaktionsenthalpie ΔH_{ws}^0 bzw. ΔH_{HHV}^0 verglichen:

$$\eta_{thermal}^0 = \frac{\Delta H_{HHV}^0}{2FE_{op}^0} = \frac{E_{HHV}^0}{E_{op}^0}$$

Bei dieser Betrachtungsweise wird der Teil der Energie, der von der Umgebung benötigt wird (oben mit 49 kJ mol⁻¹ bei STP angegeben), miteinbezogen, auch wenn dieser Teil praktisch nie komplett zurückgewonnen werden kann. Dennoch ist diese Art von Wirkungsgrad weit verbreitet. Theoretisch kann der Wirkungsgrad hier sogar größer als 1 sein.

Diese beiden Gleichungen gelten für die gesamte Redoxreaktion. Da wir uns aber hauptsächlich mit der anodischen Reaktion, der OER, beschäftigen, benötigen wir folgende Gleichung für den Faraday'schen Wirkungsgrad einzelner Halbzellen:

$$\eta_{Faraday}^0 = \frac{E_{rev}^0}{E_{rev}^0 + \dot{U}P_{kathode} + \dot{U}P_{anode}}$$

Dabei sind $\dot{U}P_{kathode}$ und $\dot{U}P_{anode}$ die Überpotenziale an Kathode und Anode. Wenn man nun den Wirkungsgrad nur von der OER erhalten will, so nimmt man für das Überpotenzial der Kathode den Wert Null an.³⁶

Es lässt sich sagen, dass Angaben von Wirkungsgraden immer mit Vorsicht zu betrachten sind und genau geprüft werden muss, um welche Art von Wirkungsgrad es sich handelt. Nur so können einzelne Prozesse hinsichtlich ihrer Effizienz objektiv bewertet und verglichen werden.

Versuch

Ziel des Versuchs ist es, das Überpotenzial eines katalytisch aktiven Elektrodenmaterials in Abhängigkeit der Stromdichte zu messen und Rückschlüsse auf seine Aktivität und evtl. auch seinen Reaktionsmechanismus und damit verbunden auch den RDS zu ziehen. Im Rahmen der schulischen Möglichkeiten ist es mir leider nicht möglich den Versuch praktisch durchzuführen. Die von mir angefragten Schülerlabore an den Hochschulen oder auch privater Firmen konnten mir die Durchführung des Versuchs, auch aufgrund der immer noch anhaltenden

³⁶ (Dau, et al., 2010) S.728-729

pandemischen Lage, leider nicht ermöglichen. Im Folgenden werde ich jedoch die Durchführung und die Auswertung hypothetisch schildern.

Messung der Überspannung, Aufnahme der Strom-Spannungskurve

Zunächst wird das Gleichgewichtspotenzial E_{rev} bestimmt. Das Gleichgewichtspotenzial oder auch Ruhepotenzial ist als Potenzial der Zelle im stromlosen Zustand definiert. In diesem Zustand herrscht ein elektrochemisches Gleichgewicht (\neq chemisches Gleichgewicht). Wir messen dieses Potenzial gegen eine Referenzelektrode, da sich keine absoluten Einzelelektrodenpotenziale bestimmen lassen. Als Referenzelektrode, auch Bezugslektrode genannt, kann z.B. die Standard Wasserstoffelektrode genommen werden. Jedoch ist beispielsweise eine Quecksilber-Quecksilberoxid-Elektrode viel praktikabler, da nicht ständig Wasserstoffgas benötigt wird. Schließlich misst man mit einem Voltmeter, welches einen sehr hohen Innenwiderstand aufweist, die Spannung zwischen den Elektroden. Aufgrund des sehr hohen Widerstandes des Messgerätes kann der Stromfluss als annähernd Null angenommen werden. Ein elektrostatisches Spannungsmessgerät wäre, meiner Annahme nach, ideal, da die Spannung so ganz ohne Stromfluss ermittelt werden kann. Die gemessene Spannung sollte mit der, durch die Nernst-Gleichung errechneten Zellspannung übereinstimmen (Nernst-Gleichung: $E_{rev} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c_{Ox.}}{c_{Red.}}$). Bei dem elektrochemischen Gleichgewicht handelt es sich um ein dynamisches Gleichgewicht. Das bedeutet, dass ständig Ladungsträger ausgetauscht werden. Der kathodische Strom ist vom Betrag gleich dem anodischen Strom.

Der Betrag der Stromdichten wird als Austauschstromdichte j_0 bezeichnet:³⁷

$$j_a = |j_k| = j_0$$

Wie sie ermittelt werden kann und was sie aussagt, wird später genauer erläutert.

Nach dem Gleichgewichtspotenzial wird nun die sog. Klemmspannung E_{kl} zwischen der Elektrode mit dem zu untersuchenden katalytisch aktiven Material, welche als Messelektrode oder auch als Arbeitselektrode bezeichnet wird und der Bezugselektrode bei verschiedenen Stromdichten gemessen. Dazu wird jedoch noch eine weitere, sog. Gegenelektrode benötigt, über die der Strom anstelle der Bezugselektrode fließt. Dies ist nötig, da es bei einem Stromfluss an der Bezugselektrode auch zu einer Überspannung kommen würde und sie so als Potenzialbezugspunkt unbrauchbar werden würde. In Abbildung 3 ist die für die Messung erforderliche Dreielektrodenmessanordnung genauer veranschaulicht:

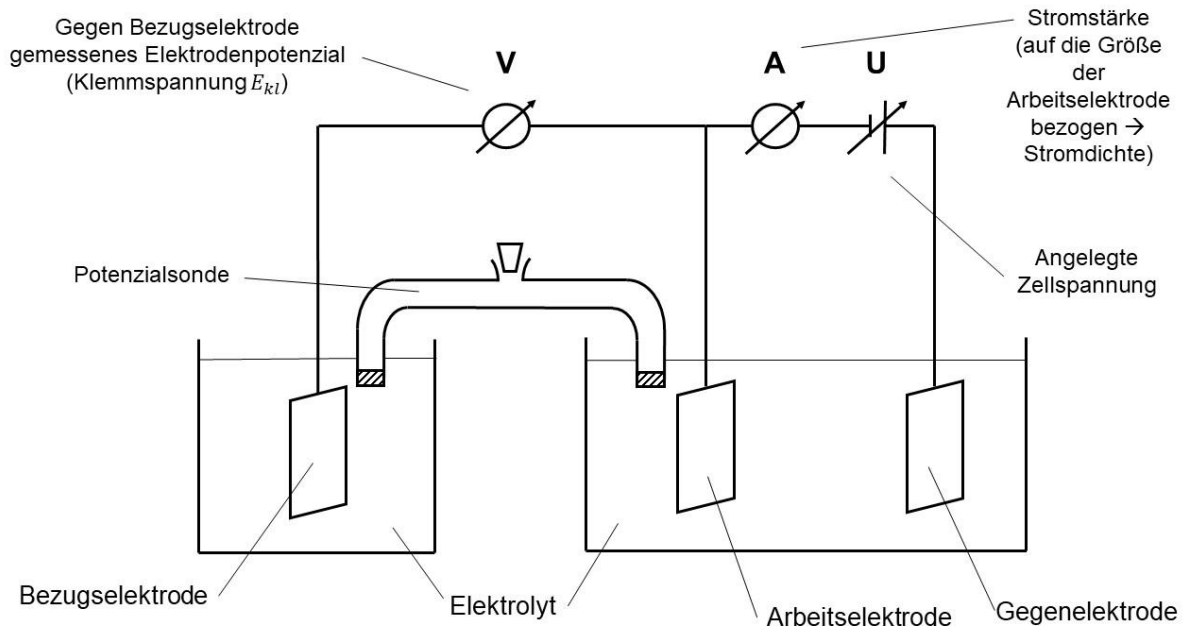


Abbildung 3: Elektrochemische Dreielektrodenmessanordnung³⁸

³⁷ (Wedler & Freund, 2018) S. 593

³⁸ In Anlehnung an (Hamann & Vielstich, 2005) S.159

Die Differenz zwischen dem Ruhepotenzial und der Klemmspannung liefert dann die Überspannung:³⁹

$$\eta_{(i)} = E_{(i)} - E_{rev}$$

(i steht für die Stromstärke)

Das Messgerät, welches durch Messen der Stromstärke in Abhängigkeit der (Über-) Spannung die Strom-Spannungs-Kurve aufzeichnet wird Potentiostat genannt. Fließt zwischen der Gegenelektrode und der Arbeitselektrode ein Strom, kommt es zu einem Spannungsverlust zwischen den Elektroden, da der Elektrolyt eine bestimmte Leitfähigkeit κ , beziehungsweise einen spezifischen Widerstand ρ , welcher den Kehrwert der Leitfähigkeit κ darstellt⁴⁰ $\kappa = \frac{1}{\rho}$, aufweist. Aus diesem Spannungsabfall resultiert ein elektrisches Feld zwischen den Elektroden, in dem der ideale Ort für eine Potenzialmessung der Arbeitselektrode, die Oberfläche der Arbeitselektrode selbst, wäre. Mit zunehmender Entfernung von der Arbeitselektrode wächst der ohmsche Widerstand mit zunehmender Länge l bzw. Abstand von der Arbeitselektrode:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

(A ist die Querschnittsfläche) Da wir die Referenzelektrode nicht direkt an der Arbeitselektrodenoberfläche positionieren können, geht mit zunehmendem Abstand ein immer größerer Messfehler des Elektrodenpotenzials einher. Nach dem Ohm'schen Gesetz ist Spannung (hier der Spannungsabfall) nicht nur proportional zum Widerstand, sondern auch zur Stromstärke: $U = R \cdot I$. Bei höheren Stromstärken ist der Messfehler daher auch größer. Dieser Spannungsabfall wird auch als iR -Abfall oder im englischen als iR -Drop bezeichnet. Zur Verminderung dieses Spannungsabfalls setzt man die Bezugselektrode nicht direkt in den Elektrolyten ein, sondern verbindet sie mit einer Elektrolytbrücke in Form einer Glaskapillare welche möglichst nah vor der Arbeitselektrodenoberfläche endet (nicht zu nah, da sonst andere Messfehler auftreten⁴¹; allg. gilt: je kleiner die Kapillare, desto kleiner darf der Abstand sein). Eine solche Kapillare wird als Haber-Luggin-Kapillare oder auch als

³⁹ (Hamann & Vielstich, 2005) S. 158-159

⁴⁰ ebd., S. 16-17

⁴¹ ebd., S. 319-320

Potenzialsonde bezeichnet.⁴² Der verbleibende iR-Fehler lässt sich in einfachen Fällen aus dem Sondenabstand l , der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten κ und der Stromdichte $j = \frac{i}{A}$ leicht berechnen.⁴¹ Als Messmethode lassen sich bei der Dreielektrodenanordnung zur Aufzeichnung einer Stromdichte-Spannungskurve die Linear-Sweep-Voltametrie, bei der die Klemmspannung an der Arbeits- und Gegenelektrode, ausgehend von einem Anfangspotenzial, zeitlich linear mit vordefinierter Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{\Delta E_{kl}}{\Delta t}$ verändert wird, oder auch die Cyclovoltammetrie (CV), bei der nach Erreichen eines Umkehrpotenzials wieder zum Ausgangspotenzial zurückgeführt wird, anwenden.⁴³

Ein Elektrodenmaterial, was ich gerne untersucht hätte, stellt Eisenoxid dar. Eisen ist ein 3d-Übergangsmetall und die Herstellung einer rostigen Eisenelektrode ist vergleichsweise einfach. Ich würde für dieses Elektrodenmaterial zwar keine besonders hohe katalytische Aktivität vermuten, da mir derartig einfache und kostengünstige Katalysatoren in der Literatur bestimmt begegnet wären und ich vermute, dass die schlechte Haftung des Eisenoxids am Eisen und die schlechte elektrische Leitfähigkeit zu großen Hemmungen führen, jedoch würde mich ein Vergleich mit z.B. einer Graphitelektrode sehr interessieren.

Auswertung der Stromdichte-Spannungskurve

Bei der Strom-Potenzial- $E_{(i)}$ bzw. Strom-Überspannungs-Charakteristik $\eta_{(i)}$ einer Elektrode ist ein exponentieller Anstieg der Stromdichte mit zunehmender Überspannung zu beobachten. Elektrodencharakteristiken lassen sich einfach vergleichen, indem bei festgelegten Stromdichten die benötigten Überspannungen an den Elektroden verglichen werden. Das katalytisch aktive Material, welches bei gleichen Bedingungen und für die gleiche Stromdichte eine niedrigere Überspannung benötigt, katalysiert die Wasseroxidation effizienter.

(Abbildung aus rechtlichen Gründen für die Veröffentlichung auf der Website der Dr. Hans Riegel-Fachpreise entfernt)

Abbildung 4: Strom-Potenzial-Charakteristik⁴⁴

⁴² (Hamann & Vielstich, 2005) S. 159

⁴³ (Walter, 2020) S. 141

⁴⁴ (Walter, 2020) S. 46

Butler-Volmer-Gleichung

Die beobachtete Stromdichte in Abhängigkeit von der Überspannung kann durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden⁴⁵:

$$j = j_0 \left[e^{\frac{\alpha F z \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right]$$

In dieser Gleichung finden wir neben der Gaskonstante R , der Faraday-Konstante F , der Zahl der übertragenen Elektronen z , der Temperatur T (im Versuch konstant) und natürlich der Überspannung η sowie der Stromdichte j , die wir beobachten, auch noch die Austauschstromdichte j_0 und einen sog. Symmetriefaktor oder auch Durchtrittsfaktor α . Es fällt auf, dass die beobachtete Stromdichte von der Austauschstromdichte j_0 und dem Symmetriefaktor α abhängig ist. Die Gesamtstromdichte j setzt sich aus der Summe der Stromdichte aus dem anodischen Prozess (Oxidation):

$$j_a = j_0 e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}}$$

und dem kathodischen Prozess (Reduktion):

$$j_k = -j_0 e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}}$$

Zusammen:

$$j = j_a - |j_k|$$

Bei großen Überspannungen $\eta > \pm 0,1V$ dominiert einer der Terme und die andere Komponente wird vernachlässigbar klein. Für $\eta > +0,1V$ gilt so:⁴⁶

$$j \approx j_0 e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}}$$

Der Symmetriefaktor α gibt an, welcher Anteil der Spannung sich auf die Aktivierungsenergie des anodischen Prozesses auswirkt. Wenn $\alpha = 0,5$ ist die Oxidationsgeschwindigkeit genau so hoch wie die Reduktionsgeschwindigkeit. Ist z.B. $\alpha = 0,75$ wird der kathodische Prozess durch die Spannung erschwert, wohingegen der anodische begünstigt wird.

⁴⁵ (Wedler & Freund, 2018) S. 596

⁴⁶ (Wedler & Freund, 2018) S. 597

Die Austauschstromdichte gibt Hinweise auf die katalytischen Eigenschaften eines Materials. Materialien mit hohen Austauschstromdichten haben auch höhere Stromdichten bei niedrigeren Überpotenzialen bzw. katalysieren eine Reaktion effizienter.

Tafel-Gerade

Sowohl die Austauschstromdichte, als auch der Symmetriefaktor α lassen sich durch die sog. Tafel-Gerade bestimmen. Die Tafel-Gerade kann durch logarithmische Auftragung der Stromdichte j_0 gegen die Überspannung aus der Strom-Überspannungs-Charakteristik abgeleitet werden (siehe Abbildung 5). Für große positive Überspannungen ergibt sich so die Funktion

$$\ln|j| = \ln j_0 + e \frac{\alpha z F \eta}{RT}$$

und für große negative Überspannungen

$$\ln|j| = \ln j_0 - e \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}$$

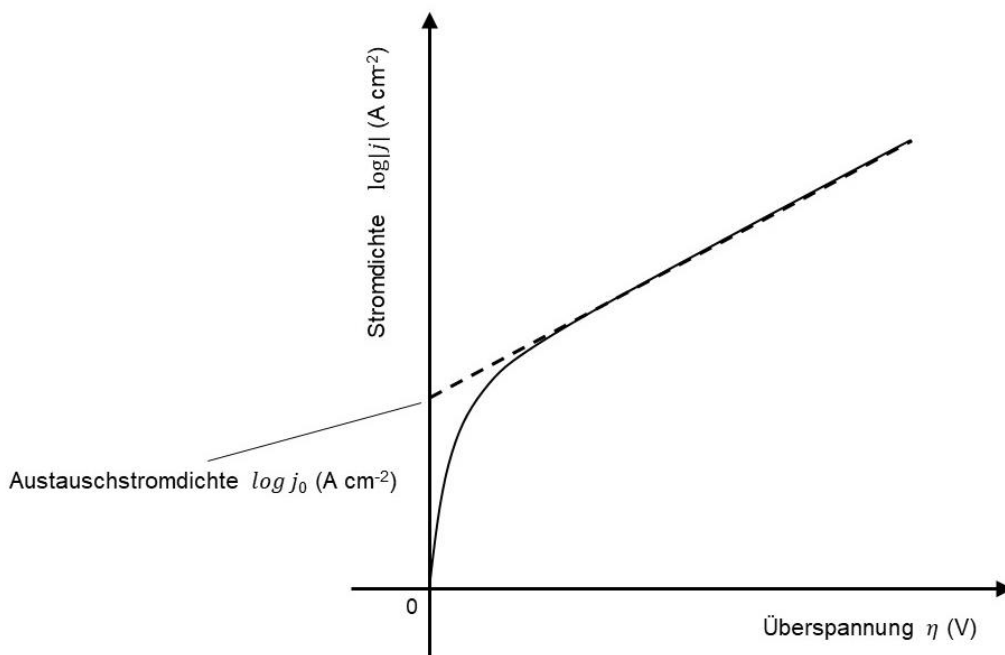


Abbildung 5: Stromdichte-Spannungskurve für einen Anodenvorgang mit Tafel-Gerade (gestrichelt)⁴⁷

Der verwendete natürliche Logarithmus in den Gleichungen steht in einem einfachen Zusammenhang mit dem in der Abbildung verwendeten dekadischen Logarithmus:

⁴⁷ Eigene Abbildung

$\ln|j| = e \log_{10}|j| = 2,303 \log_{10}|j|$. Mit der entstandenen Geraden kann die Austauschstromdichte j_0 aus dem Schnittpunkt mit der (in dem Fall) y-Achse und der Symmetriefaktor α aus der Steigung der Geraden bestimmt werden.⁴⁶ Die Abweichung vom linearen Verhalten bei niedrigen Überpotenzialen sind auf den Einfluss des (in diesem Fall) kathodischen Prozesses zurückzuführen. Die Steigung gibt an, um wie viel die Überspannung erhöht werden muss, um die Stromdichten um eine Größenordnung zu erhöhen und zeigt dadurch wie effizient und dynamisch ein Katalysator auf das angelegte Potenzial reagiert. Die Steigung der Tafel-Geraden und die Austauschstromdichte sind zusammen gute Indikatoren für die katalytische Aktivität von Materialien. Für die Bestimmung der Tafel-Geraden ist es wichtig den Spannungsbereich so zu wählen, dass der beobachtete Strom exponentiell mit der angelegten Spannung steigt. Dabei darf der Spannungsbereich allerdings kein Potenzial erreichen, bei dem die resultierende Stromdichte nur noch durch den Massetransport, wie z.B. die Diffusion, begrenzt ist. Die Stromdichte steigt verständlicher Weise mit zunehmender Überspannung nicht unendlich weiter, sondern wird durch den Stofftransport ab einer bestimmten Überspannung begrenzt.

Aus der Steigung der Tafelgerade lässt sich ebenfalls bestimmen, welche der Elektronen-Protonen-Transferreaktionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) bei der OER ist. So ist beispielsweise bei einer Tafel-Steigung von 30 mVdec^{-1} die Formation des Sauerstoffs der rate-determining step.⁴⁸

Abschließende Beurteilung der Erkenntnisse

In meiner Arbeit konnte ich verschiedene vorgeschlagene Mechanismen der Wasseroxidationskatalyse aufzeigen. Ich konnte einen kurzen Überblick über die Landschaft potenziell für die OER geeigneter Katalysatoren geben und durch die Nutzung von 3d-Übergangsmetallen Alternativen zu edelmetallbasierten Katalysatoren darstellen. Durch den hypothetischen Versuch konnte ich Methoden und Prinzipien für die Beurteilung von Materialien nach ihrer katalytischen Aktivität zeigen. Dabei bin ich besonders auf die Eigenschaften und die Aussagekraft der Strom-Spannungskurve, welche durch Messung an einer Dreielektrodenanordnung ermittelt werden kann, eingegangen.

⁴⁸ (Walter, 2020) S. 142-143

Abschließend muss noch erwähnt werden, dass die, auf Tafel-Steigungen beruhenden Arbeiten, auch aufgrund von sich teilweise widersprechenden Berichten, zum Mechanismus und dem rate determining step der OER, mit Vorsicht zu betrachten sind. Letztendlich wird nur eine Kombination aus direkter Spektroskopie von Intermediaten, einer Analyse auf atomarer Ebene zusammen mit einer verlässlichen, theoretischen, computergestützten Modellierung in der Lage sein, die Natur der OER-Katalyse auf oxidischen Oberflächen vollständig aufzuklären.⁴⁹ Erst wenn der Mechanismus der OER vollständig verstanden ist, können Katalysatoren gezielt optimiert werden und die Effizienz noch weiter erhöht werden. Dies hätte eine zunehmende Wirtschaftlichkeit der Wasserspaltung zur Folge. Dadurch könnten Power-to-X Anlagen und Technologien der künstlichen Photosynthese in großem Umfang eingesetzt werden und das Problem der verlustarmen Speicherung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen, durch die Umwandlung in chemische Energie, gelöst werden. Die Forschung an derartigen Katalysatoren leistet so einen wichtigen Beitrag, die Welt vor einer Klimakatastrophe zu bewahren.

Literaturverzeichnis

acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften, Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina, Union der deutschen Akademien der Wissenschaften. (2018). *Künstliche Photosynthese. Forschungsstand, wissenschaftlich-technische Herausforderungen und Perspektiven*. Stellungnahme, München.

Blakemore, J. D., Crabtree, R. H., & Brudvig, G. W. (2015, July 7). Molecular Catalysts for Water Oxidation. *Chemical Reviews*, 115(23), pp. 12974-13005. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00122

Dau, H., Kurz, P., & Weitze, M.-D. (2019). *Künstliche Photosynthese: Besser als die Natur?* Berlin: Springer-Verlag GmbH Deutschland.

Dau, H., Limberg, C., Reier, T., Risch, M., Roggan, S., & Strasser, P. (2010). The Mechanism of Water Oxidation: From Electrolysis via Homogenous to Biological Catalysis. *ChemCatChem*(2), pp. 724-761.

⁴⁹ (Dau, et al., 2010) S. 731

- Hamann, C. H., & Vielstich, W. (2005). *Elektrochemie* (4. Ausg.). Weinheim: WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA.
- Khan, M. A., Zhao, H., Zou, W., Chen, Z., Cao, W., Fang, J., . . . Zhang, J. (2018, July 28). Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. *Electrochemical Energy Reviews*(1), pp. 483-530. doi:0.1007/s41918-018-0014-z
- Mortimer, C. E., & Müller, U. (2019). *Chemie, Das Basiswissen der Chemie* (13. Ausg.). Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG. doi: 10.1055/b-006-163279
- Reschetilowski, W. (2015). *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-662-46984-2
- Walter, C. (2020). *Beiträge zur Wasseroxidationskatalyse, Synthese und Charakterisierung manganbasierter Katalysatoren für die elektrochemische Wasseroxidation*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin.
- Wedler, G., & Freund, H.-J. (2018). *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie* (7. Ausg.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Zhang, J., Tao, H. B., Kuang, M., Yang, H. B., Cai, W., Yan, Q., . . . Liu, B. (2020, July 7). Advances in Thermodynamic-Kinetic Model for Analyzing the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*(10), pp. 8597-8610. doi:0.1021/acscatal.0c01906

Erklärung über die selbstständige Anfertigung der Arbeit

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen, als die im Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Insbesondere versichere ich, dass ich alle wörtlichen und sinngemäßen Übernahmen aus anderen Werken als solche kenntlich gemacht habe.

Zudem bestätige ich die Kenntnisnahme der „Handreichung zur Facharbeit in der Jahrgangsstufe Q1“.

Ort, Datum

Unterschrift