

Kurzzusammenfassung

Nachhaltige Wasserstoff, der aus nicht fossilen Ressourcen hergestellt wird, gilt als entscheidender Faktor bei der Suche nach Lösungen für die Energiewende. In diesem Zusammenhang wird die Entwicklung von Technologien zur Wasserstoffproduktion, wie der Elektrolyse, stark von den beiden Hauptkriterien Nachhaltigkeit und Skaleneffekt angetrieben. In den letzten Jahrzehnten haben verschiedene technologische Errungenschaften zu einer Kostensenkung geführt, wodurch das wirtschaftliche Potenzial des durch Wasserelektrolyse erzeugten Wasserstoffs erheblich verbessert wurde. Insbesondere im Bereich der Materialentwicklung wurden große Anstrengungen unternommen, um Nanostrukturen von Katalysatormaterialien auf Edelmetallbasis nach neuestem Stand der Technik zu modifizieren und durch zahlreiche kostengünstige Katalysatoren zu ersetzen, die die anspruchsvolle und träge Wasserspaltungsreaktionen beschleunigen und verbessern.

Diese Dissertation konzentriert sich auf die Wertschöpfungskette vom Molekül zum fortgeschrittenen Material mit dem speziellen Fokus auf chemisch zugeschnittenen molekularen Vorstufen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Syntheseansätze ausgehend von neuen, zweizähligen Ligandensystemen auf der Basis von Stickstoff-Sauerstoff ($-N-O-$) und Stickstoff-Schwefel ($-N-S-$) Donorsystemen hinsichtlich ihrer Eigenschaften zur Chelatbildung und gezielter Zersetzungsmuster untersucht. Innerhalb der Ansätze für Precursoren wurde die Rolle der neu entwickelten Ligandenklassen für die Molekülstruktur und ihre thermischen Eigenschaften evaluiert. Ein heteroleptisches Precursorkonzept basierend auf neutralen und anionischen Liganden in Cu(I) Precursormolekülen wurde erarbeitet und hinsichtlich Stabilität, Flüchtigkeit und thermischer Zersetzung untersucht. Die neuen Komplexe wurden kernspinresonanzspektroskopisch (NMR) und durch Elektronenionisierungsmassenspektrometrie (EI-MS) untersucht. Der repräsentative Cu(I)-Precursor $[(COD)Cu(TFB-TFEA)]$ weist eine hohe Flüchtigkeit ($T_{\text{Sublimation}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10^{-2} \text{ mbar}$) und eine ausreichende Stabilität in der Gasphase sowie eine definierte thermische Zersetzung auf, die die intramolekulare kaskadische Ligandeneliminierung aufdeckt. Thermische und plasmaunterstützte CVD-Experimente zeigten die Eignung der Kupferverbindung für die Darstellung von Kupfer(0)- und Kupfer(I)oxidfilmen mit hoher Umwandlungseffizienz, die nach thermischer Behandlung bei $T_{\text{Kalzinierung}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ in kristallines Kupfer(II)oxid umgewandelt werden konnten und bezüglich ihrer Kristallinität (Röntgenbeugung, XRD), Zusammensetzung (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS), Morphologie (Rasterelektronenmikroskopie,

REM), Transparenz (UV-Vis Spektroskopie) und elektrischen Messungen charakterisiert wurden, um die transparenten und halbleitenden Eigenschaften der abgeschiedenen ultradünnen metallischen Kupferfilme zu demonstrieren. Die Iridium(I)-Precursoren [(COD)Ir(N[^]O)] und [(CO)₂Ir(N[^]O)] (N[^]O = 3-(thiazol-2-yl)-1,1,1-trifluoropropen-2-olat, ThTFP; N-(4,4,4-trifluorobut-1-en-3-on)-6,6,6-trifluoroethylamin, TFB-TFEA) wurden in hohen Ausbeuten (bis zu 96%) erhalten und weisen eine hohe Flüchtigkeit ($T_{\text{Sublimation.}} = 30 \text{ }^\circ \text{C}$, $p = 10^{-2} \text{ mbar}$) auf. Sie wurden in Lösung durch 1D- und 2D-NMR- sowie UV-Vis-Spektroskopie, im Festkörper durch Einkristallstrukturanalyse, Elementaranalyse und Fourier-Transformations-Infrarot- (FT-IR)-Spektroskopie und anschließend in der Gasphase durch EI-Massenspektrometrie untersucht. Thermogravimetrische Untersuchungen und CVD-Experimente zeigten die saubere Zersetzung der Ir(I)-Precursoren zu nanopartikulären Dünnschichten auf Iridiumbasis, die über verschiedene Gasphasenmethoden (MOCVD, PECVD und ALD) dargestellt wurden. Die Dünnschichten wurden bezüglich ihrer Kristallinität (XRD), Zusammensetzung (XPS) und Morphologie (REM) charakterisiert. Die abgeschiedenen metallischen und oxidischen Iridiumdünnschichten auf verschiedenen Substratmaterialien wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in einem zweischichtigen (IrO_x@ α -Fe₂O₃ and IrO_x@TiO₂) photoelektrochemischen Aufbau untersucht, um die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, $2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$) und darüber hinaus die Sauerstoffreduktion (ORR, $\text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$) der Kompositmaterialien zu bewerten. Schließlich wurde eine Wasserspaltung ohne externe Spannung durch Sonneneinstrahlung durch den Einbau von Elektroden basierend auf Iridium in Tandem PV-EC-Bauelementen erreicht.

In einem neuen Ansatz zur Gewinnung von Metallsulfiden wurden neue Ligandensysteme auf Schwefelbasis für die gezielte Precursorsynthese von homoleptischen 3d (Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺), 4d (Pd²⁺) und Hauptgruppenelementen (In³⁺ und Sn²⁺) evaluiert, um die Anwendbarkeit von Precursoren auf Schwefelbasis für die selektive Metallsulfidsynthese mittels Gasphasenverfahren zu demonstrieren. Homoleptische Precursorermoleküle ([M(N[^]S)_x] x = 2, 3; N[^]S = 3-(dimethyloxazol-2-yl)-1,1,1-trifluoropropen-2-thiolat, DMOTFPT; N-(4,4,4-trifluorobut-1-en-3-thione)-tert-butylamin, TFBT-TBA) wurden vergleichend durch Einkristallstrukturanalyse und thermogravimetrische Experimente charakterisiert, um die Bildung von Co₉S₈, Ni₃S₂ und SnS₂ aufzudecken. MOCVD Experimente bestätigten die Bildung von Metallsulfiden, die hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung (XRD) und Morphologie (REM) untersucht wurden.

Schließlich wurden Nickelsulfid-Dünnschichten in einer photoelektrochemischen Zelle als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion elektrochemisch untersucht. Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse bereichern die Möglichkeiten für den Ersatz von Edelmetallen als hochmoderne OER-Materialien. Darüber hinaus zeigten die synthetisch-chemischen Konzepte, die im Hinblick auf die kontrollierte Materialsynthese entwickelt wurden, deutlich den Einfluss der Molekülstruktur auf die Phasenzusammensetzung und die chemische Reinheit des endgültigen katalytischen Materials.