

Abstract

The efficient energy conversion using natural fuels is a challenge of the current worldwide research. The application of water synthesis from oxygen reduction (ORR) as a source of energy is an ingenious possibility. Iron porphyrins with a different peripheric structure were investigated concerning their catalytic performance of the ORR. Two complexes, on the one hand with an acid and three *mesityl* groups (Hangman) and on the other hand with four thiophene groups (FeT3ThP) bound to the *meso* positions at the porphyrin, were immobilized via drycast or incubation (e. g. via self-assembled monolayer) on an electrode. Subsequently, the catalytic activity was tested with the help of an electrochemical three electrode setup. Additionally, surface enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) was used to investigate the porphyrin itself and the peripheric structure. Both complexes performed the ORR on the surface and influences of the peripheric structure were observed. For the drycast method a decreasing electronic accessibility to the multilayers with increasing distance to the electrode surface was measured. Furthermore, an intermediate of the Hangman was observed with SERRS due to the high surface concentration and the negative potential under the applied catalytic conditions if the drycast was used. In comparison to the complexes immobilized via drycast the incubated Hangman showed a more positive shifted Redox potential and Onset potential for the ORR. For the FeT3ThP it could be concluded that the rotation of the thiophene groups facilitate a flat orientated porphyrin which can stack in a very dense layer system on the surface. For the incubation it might be assumed that a coordination of the sulfur atoms of the thiophene groups to the silver surface is possible.

Zusammenfassung

Die effiziente Energiewandlung aus natürlichen Brennstoffen ist eine Herausforderung der aktuellen Forschung. Eine elegante Möglichkeit stellt die Energienutzung der Wassersynthese aus der Sauerstoffreduktion (ORR) dar. Dazu wurden Eisen-Porphyrin-Komplexe unter Betrachtung ihrer peripheren Struktur auf ihre katalytischen Eigenschaften für die ORR untersucht. Zwei dieser Komplexe, zum einen mit einer Säure- und drei Mesitylgruppen (Hangman) und zum anderen mit vier Thiophengruppen (FeT3ThP) in den *meso* Positionen des Porphyrins, wurden mit Hilfe von verschiedenen Drycast- und Inkubationsmethoden (bspw. auf selbst-organisierenden Monoschichten) auf einer Elektrode immobilisiert. Die katalytische Aktivität wurde mit einem Dreielektrodenaufbau elektrochemisch gemessen und mit der oberflächenverstärkten Resonanz Raman Spektroskopie (SERRS) selektiv der Porphyrinring bzw. die periphere Struktur untersucht. Beide Komplexe zeigten eine katalytische Aktivität für die ORR und Einflüsse ihrer peripheren Struktur. Beim Drycast wurde eine abnehmende elektronische Adressierbarkeit der Multilagenschichten mit steigendem Abstand zur Elektrodenoberfläche festgestellt. In den Multilagen wurde mit Hilfe der SERRS eine Intermediatspezies für den Hangman bei einer hohen Oberflächenkonzentration und negativen Potentialen detektiert. Der inkubierte Hangman zeigte im Vergleich zum Drycast ein positiv verschobenes Redox- und Startpotential für die ORR. Bei FeT3ThP wurde abgeleitet, dass eine flexible Rotationsmöglichkeit der Thiophengruppen zu einer flachen Struktur des Komplexes und dadurch zu einer dichten Schichtung in den Multilagen führen könnte. Im Falle der Inkubation wurde gefolgert, dass eine Koordinierung der Schwefelatome zur Silberoberfläche der Elektrode möglich sein kann.