

# Inhaltsverzeichnis

Abstract .....	III
Zusammenfassung.....	V
Publikationsliste .....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
1 Einführung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Die Zukunft der Brennstoffzelle .....	6
1.2.1 Umsetzung in der Natur .....	7
1.2.2 Charakterisierung von Katalysatoren .....	8
1.2.3 Technische Umsetzung von biomimetischen Katalysatoren.....	9
1.2.4 Wasserstoffperoxid Zersetzung.....	11
2 Theoretischer Hintergrund.....	13
2.1 Eisen-Porphyrine .....	13
2.1.1 Hangman Porphyrin.....	13
2.1.2 Thiophen- und Tetramesitl-Porphyrin.....	15
2.2 Immobilisierungsmethoden .....	17
2.2.1 Drycastimmobilisierung.....	17
2.2.2 Inkubationsimmobilisierung.....	18
2.2.3 Kombinierte Methode .....	19
2.3 Elektrochemie.....	21
2.3.1 Dreielektrodenanordnung.....	21
2.3.2 Messtechniken der Elektrochemie.....	23
2.3.2.1 Die Zyklovoltametrie und die Lineare Sweep Voltametrie.....	23
2.3.2.2 Chronoamperometrie.....	28
2.3.3 Vierelektrodenanordnung.....	29
2.4 Michaelis Menten Kinetik.....	31
2.5 Raman Spektroskopie.....	32
2.5.1 Raman Effekt .....	32
2.5.2 Resonanz Raman Spektroskopie .....	38
2.5.3 Oberflächenverstärkung.....	40
2.5.4 Raman an Porphyrinen.....	43

3	Experimentelle Details .....	47
3.1	Systemaufbau der Elektrochemie .....	47
3.2	Spektroskopischer Aufbau.....	50
3.3	Vorstellung und Charakterisierung der elektrochemischen Systeme .....	51
3.3.1	Vergleich der elektrochemischen Systeme .....	52
3.3.2	Zusammenfassung der Betrachtung der elektrochemischen Systeme .....	53
4	Hangman immobilisiert nach verschiedenen Drycast Methoden.....	55
4.1	Elektrochemische Aktivität des Hangmans auf Silber .....	55
4.1.1	Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen.....	55
4.1.2	Diskussion der elektrochemischen Ergebnisse.....	57
4.2	Spekro-elektrochemische Charakterisierung des Hangmans auf einer Silberelektrode .....	59
4.2.1	Ergebnisse.....	59
4.2.2	Diskussion und Interpretation der Drycast Immobilisierungen des Hangmans.....	65
4.3	Katalytische Untersuchung mit SERRS .....	69
4.4	Zusammenfassung der Drycastimmobilisierungen .....	73
5	Oberflächeneigenschaften und die katalytische Aktivität von Thiophen- und Mesityl-Porphyrinen auf Silber und BPG Elektroden .....	75
5.1	Elektrochemische Untersuchungen .....	75
5.1.1	Ergebnisse der Oberflächenkatalyse und -aggregation.....	75
5.1.2	Diskussion und Interpretation der elektrochemischen Untersuchung .....	82
5.2	Spektroskopische Untersuchungen und Simulationen .....	88
5.2.1	Ergebnisse zur Analyse .....	88
5.2.2	Diskussion der berechneten und spektroskopischen Daten .....	93
5.3	Zusammenfassung der ORR Aktivität des FeT3ThP Komplexes .....	98
6	Katalyseuntersuchung für ORR und H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zersetzung des SAM gebundenen Hangmans.....	101
6.1	Gemischtes SAM System .....	102
6.1.1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zersetzung .....	102
6.1.2	Sauerstoffreduktions Reaktion.....	104
6.1.2.1	Zyklovoltametrie und katalytische Aktivität.....	104
6.1.2.2	Chronoamperometrie.....	107
6.1.2.3	Stabilität des koordinierten Hangman SAM Systems.....	108
6.1.2.4	Systemkomplexität und Signalverhalten.....	109
6.1.2.5	Zusammenfassung.....	111
6.2	Homogenes Imidazol SAM System .....	112

6.2.1	Elektrochemische Untersuchungen zur ORR.....	112
6.2.2	Aktivierung des immobilisierten Hangman Komplexes.....	115
6.2.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	116
6.2.4	Zusammenfassung.....	119
6.3	Kombinierte Inkubationsmethode .....	120
6.3.1	Produktanalyse .....	120
6.3.2	Spektroskopische Untersuchungen.....	122
6.3.3	Zusammenfassung der kombinierten Inkubationsmethode .....	124
6.4	Zusammenfassung.....	125
7	Ausblick.....	127
8	Zusammenfassung.....	131
9	Anhang.....	135
10	Literaturverzeichnis.....	139
	Danksagung .....	151