

Kombinatorische Suche  
nach neuen Photokatalysatoren  
für die Wasserstoffherzeugung  
und  
Katalytische Aktivität laserstrukturierter  
Mischoxidschichten

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

von  
Michael Seyler

Saarbrücken  
2007

Tag des Kolloquiums:	20.12.2007
Dekan:	Prof. Dr. Uli Müller
Berichterstatter:	Prof. Dr. Wilhelm F. Maier Prof. Dr. Frank Mücklich
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Uli Kazmaier
Akademischer Beirat:	Dr. Bernd Morgenstern

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 2003 bis Mai 2007 am Lehrstuhl für Technische Chemie an der Universität des Saarlandes unter Betreuung durch Prof. Dr. Wilhelm F. Maier angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier für die interessanten Themenstellungen, die Freiheit bei deren Bearbeitung und seine stetige Diskussionsbereitschaft und Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Frank Mücklich danke ich für die Übernahme des Korreferats und die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Teils „Katalytische Aktivität laserstrukturierter Mischoxidschichten“.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Klaus Stöwe für seine hochgeschätzte Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Röntgenbeugungs- und UV-Vis-Messungen.

Ebenso möchte ich Herrn Dr. Andrés F. Lasagni, Herrn Dipl.-Ing. Christian Selzner und Herrn Dr. Christian Holzapfel für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Laserstrukturierung katalytisch aktiver Mischoxidschichten sowie für die Durchführung der Laserexperimente und die Aufnahme von REM-Bildern danken.

Frau Heike Höltzen möchte ich für ihre wertvolle Unterstützung auf dem Gebiet der GC-Analytik danken.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. (FH) Rudolf Richter und Herrn Joachim Kriesamer für ihre wertvollen Beiträge zu dieser Arbeit durch Konzeption und technische Umsetzung der in dieser Arbeit verwendeten Reaktoren.

Herrn Dipl.-Ing. Jörg Schmauch danke ich für die unbürokratische Unterstützung bei der Anfertigung von TEM-Aufnahmen.

Mein Dank geht an Frau Helga Feuerhake für die Durchführung von CHN-Analysen.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Chemie danke ich für das hervorragende Betriebsklima, welches zu einem nicht unerheblichen Anteil zum „Spaß an der Arbeit“ beigetragen hat.

Ein besonders großes Dankeschön geht an meine Eltern Gabriele und Ortwin Seyler für ihre Liebe und unermüdliche Unterstützung!

## **Zusammenfassung**

Es wurde ein Hochdurchsatzverfahren zur Testung von Photokatalysatoren entwickelt und zur Entdeckung und Optimierung von neuen Photokatalysatoren zur Wasserstoffherzeugung unter Einsatz einer kombinatorischen Suchstrategie verwendet. Im Rahmen dieses kombinatorischen Prozesses wurde, ausgehend von binären Mischungen, durch Dotierung und Abrastern von Zusammensetzungsräumen das ternäre Oxid  $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{20}$  als neue Leitzusammensetzung entdeckt, deren photokatalytische Aktivität durch Dotierung noch weiter verbessert werden konnte.

Durch Laserinterferenzstrukturierung wurde die Oberflächentopographie von katalytisch aktiven Mischoxidschichten gezielt mit periodischen Mustern im Mikrometermaßstab modifiziert. Der positive Einfluss der Strukturierung auf die katalytische Aktivität in heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen wurde mit Hilfe von emissivitätskorrigierter Infrarotthermographie bestätigt. Durch Weißlichtinterferometrie und Rasterelektronenmikroskopie konnte die Verbesserung der katalytischen Aktivität durch eine Vergrößerung der Oberfläche im Mikrometermaßstab und durch ein Aufrauen der Oberfläche und Ausbildung einer Porenstruktur im Submikrometermaßstab erklärt werden.

## **Abstract**

A high-throughput workflow for the screening of potential photocatalysts was developed and found its application in the discovery and optimization of new photocatalysts for the production of hydrogen, using a combinatorial search strategy. Starting from a diverse library of binary oxides, the ternary oxide  $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{20}$  was discovered a new lead composition by applying a doping and composition spread strategy. The photocatalytic activity of this hit was further increased by doping.

The surface topography of catalytically active coatings was modified systematically by micrometer-scale periodical patterns using laser interference structuring. The positive influence of these structures on catalytic activity in heterogeneously catalysed gas-phase reactions was confirmed by emissivity-corrected infrared thermography. White-light interferometry and scanning electron microscopy revealed that the increase in catalytic activity was due to an increase in geometric surface by the periodical structures in the micrometer scale and by the creation of a coarse, porous surface in the submicrometer scale.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Photokatalytische Wasserspaltung .....	1
1.2	Grundlagen der photokatalytischen Wasserspaltung an Halbleitern .....	2
1.3	Opferreagenzien bei der photokatalytischen Wasserspaltung.....	4
1.4	Photokatalysatoren für die Wasserspaltung.....	6
<b>1.5</b>	<b>Kombinatorische Katalyse.....</b>	<b>8</b>
1.5.1	Synthesemethoden in der kombinatorischen Katalyse .....	9
1.5.2	Hochdurchsatz-Screeningmethoden in der heterogenen Katalyse .....	11
1.5.3	Verfahren zum Primary Screening .....	11
1.5.4	Verfahren zum Secondary Screening .....	14
<b>1.6</b>	<b>Photokatalyse im Fokus der Hochdurchsatzforschung .....</b>	<b>14</b>
1.6.1	Photokatalytische Wasserspaltung .....	15
1.6.2	Weitere Beispiele für den Einsatz von Hochdurchsatzforschung in der Photokatalyse.....	16
<b>1.7</b>	<b>Das Sol-Gel-Verfahren.....</b>	<b>19</b>
<b>1.8</b>	<b>Holographische Strukturierung von Materialien.....</b>	<b>22</b>
1.8.1	Motivation .....	22
1.8.2	Grundlagen holographischer Strukturierungsmethoden.....	23
1.8.3	Anwendungen.....	25
<b>1.9</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>27</b>
<b>1.10</b>	<b>Bezeichnungen .....</b>	<b>28</b>
<b>2</b>	<b>KOMBINATORISCHE SUCHE NACH NEUEN PHOTOKATALYSATOREN FÜR DIE WASSERSTOFFERZEUGUNG: ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1</b>	<b>Aufbau eines konventionellen Messstands .....</b>	<b>30</b>
2.1.1	Konzeption des Messstands.....	30
2.1.2	Kalibration des Gaschromatographen .....	33
<b>2.2</b>	<b>Auswahl geeigneter Testbedingungen und eines Referenzkatalysators.....</b>	<b>34</b>
2.2.1	Testreaktionen .....	34
2.2.2	Referenzkatalysatoren .....	35
<b>2.3</b>	<b>Entwicklung einer Hochdurchsatzmethode zur Testung von Photokatalysatorbibliotheken .....</b>	<b>37</b>
2.3.1	Grundlegendes Konzept und Auswahl der Reaktionsgefäße .....	37
2.3.2	Die Hochdurchsatz-GC-Methode.....	37
2.3.3	Optische Transparenz der Reaktionsgefäße .....	38
2.3.4	Dichtigkeit der Reaktionsgefäße .....	39

<b>2.4</b>	<b>Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf das Hochdurchsatzverfahren .....</b>	<b>40</b>
2.4.1	Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die photokatalytische Aktivität .....	40
2.4.2	Einfluss der Katalysatorkörnung und der Gasatmosphäre .....	42
2.4.3	Vergleich unterschiedlicher Hochdurchsatz-Bestrahlungseinheiten .....	46
<b>2.5</b>	<b>Automatisierte Synthese von Katalysatorbibliotheken.....</b>	<b>47</b>
<b>2.6</b>	<b>Hochdurchsatztest auf photokatalytische Aktivität .....</b>	<b>48</b>
<b>2.7</b>	<b>Kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren .....</b>	<b>51</b>
2.7.1	Einleitende Versuchsplanung .....	51
2.7.2	Generation 1a: Hochdiverse Startbibliothek .....	52
2.7.3	Generation 1b: Dotierbibliotheken .....	54
2.7.4	Generation 2: Dotiertes Al <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub> .....	56
2.7.5	Generation 2b: Dotiertes Bismutoxid .....	57
2.7.6	Generation 3: Das ternäre System Aluminiumoxid-Bismutoxid-Bleioxid .....	57
2.7.7	Generation 3: Optimierung - Das ternäre System Al-Bi-Pb-Oxid mit 5 mol%-Schrittweite .....	59
2.7.8	Generation 4: Dotiertes Al <sub>40</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>20</sub> .....	61
<b>2.8</b>	<b>Charakterisierung und konventionelle Tests.....</b>	<b>62</b>
2.8.1	Bestrahlungsexperimente mit der 500 W-Photolampe.....	62
2.8.2	Bestrahlungsexperimente mit der 150 W-Quecksilber-Tauchlampe .....	66
2.8.3	Charakterisierung der Katalysatoren: UV-Vis-Spektroskopie .....	69
2.8.4	Charakterisierung der Katalysatoren: Röntgenbeugung.....	71
2.8.5	Beitrag der bei der Röntgenbeugung gefundenen Phasen zur katalytischen Aktivität.....	72
2.8.6	Einfluss der Kalziniertemperatur auf die photokatalytische Aktivität von Al <sub>40</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>20</sub> und Al <sub>20</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>20</sub> .....	74
2.8.7	Konventionelle Labortests mit reinem Wasser.....	77
<b>3</b>	<b>KOMBINATORISCHE SUCHE NACH NEUEN PHOTOKATALYSATOREN FÜR DIE WASSERSTOFFERZEUGUNG: ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>78</b>
<b>4</b>	<b>KATALYTISCHE AKTIVITÄT LASERSTRUKTURIERTER MISCHOXIDSCHICHTEN: ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>82</b>
<b>4.1</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>82</b>
<b>4.2</b>	<b>Vorgehensweise.....</b>	<b>82</b>
<b>4.3</b>	<b>Suche nach einem Mustersystem .....</b>	<b>83</b>
4.3.1	Präparation von Katalysatorsubstraten .....	83
4.3.2	Optimierung der Beschichtungsrezeptur .....	84
4.3.3	Wechselwirkung des Sols mit dem Laser.....	85
4.3.4	Mechanismus der Laserstrukturierung .....	87
4.3.5	Modifikation des Systems Ti <sub>50</sub> Si <sub>50</sub> durch Polymere.....	88
<b>4.4</b>	<b>Suche nach weiteren katalytisch aktiven Schichtsystemen .....</b>	<b>91</b>

<b>4.5</b>	<b>Das System <math>Ti_{100}</math> und <math>Ti_{75}Si_{25}</math>: Photokatalysetestes.....</b>	<b>91</b>
<b>4.6</b>	<b>Das System <math>Pt_{0,5}Mn_{6,7}Al_1Co_{91,8}</math>.....</b>	<b>94</b>
<b>4.7</b>	<b>Das System <math>Pd_{2,8}Pt_{2,8}Ti_{47,2}Si_{47,2}</math>: IR-Thermographie-Experimente.....</b>	<b>98</b>
4.7.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus zur IR-Thermographie .....	98
4.7.2	Auswahl der Testreaktion.....	99
4.7.3	Durchführung von IR-Thermographie-Experimenten.....	100
4.7.4	Vorversuche zu den IR-Thermographie-Experimenten .....	101
4.7.5	Quantitative Auswertung von IR-Thermographie-Bildern .....	106
4.7.6	Präparation von Topographiebibliotheken .....	107
4.7.7	IR-Thermographie-Experimente an den Topographiebibliothek 1: Variation der Laserpulszahl .....	109
4.7.8	Charakterisierung von Topographiebibliothek 1: Variation der Laserpulszahl .....	112
4.7.9	IR-Thermographie-Experimente an Topographiebibliothek 2: Variation des Laserflusses .....	122
4.7.10	Charakterisierung von Topographiebibliothek 2: Variation des Laserflusses .....	123
<b>4.8</b>	<b>Das System <math>Pd_{2,8}Pt_{2,8}Ti_{47,2}Si_{47,2}</math>: Sensorversuche.....</b>	<b>126</b>
4.8.1	Beschreibung des Sensormessprinzips .....	126
4.8.2	Testreaktion .....	127
4.8.3	Auswahl des Katalysatormaterials .....	128
4.8.4	Beschichtung von Sensoren.....	128
4.8.5	Testung der Sensoreigenschaften .....	129
<b>5</b>	<b>KATALYTISCHE AKTIVITÄT LASERSTRUKTURIERTER MISCHOXIDSCHICHTEN: ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>133</b>
<b>6</b>	<b>KOMBINATORISCHE SUCHE NACH NEUEN PHOTOKATALYSATOREN FÜR DIE WASSERSTOFFERZEUGUNG: EXPERIMENTALTEIL.....</b>	<b>138</b>
<b>6.1</b>	<b>Synthese von Referenzkatalysatoren .....</b>	<b>138</b>
6.1.1	Synthese von C-TiO <sub>2</sub> .....	138
6.1.2	Synthese von NiO <sub>x</sub> -In <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> TaO <sub>4</sub> .....	138
6.1.3	Festkörpersynthese von Pb <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .....	139
<b>6.2</b>	<b>Kombinatorische und konventionelle Katalysatorherstellung.....</b>	<b>139</b>
6.2.1	Synthese der binären Oxide der hochdiversen Startbibliothek und von ternären Al-Bi-Pb-Oxiden .....	139
6.2.2	Synthese von dotierten Bismutoxiden M <sub>x</sub> Bi <sub>100-x</sub> , Zinkoxiden M <sub>x</sub> Zn <sub>100-x</sub> und M <sub>x</sub> Al <sub>50-0,5x</sub> Bi <sub>50-0,5x</sub> - und M <sub>x</sub> Al <sub>40-0,4x</sub> Bi <sub>40-0,4x</sub> Pb <sub>20-0,2x</sub> -Oxiden.....	140
6.2.3	Synthese dotierter Eisenoxide M <sub>1</sub> Fe <sub>99</sub> .....	141
6.2.4	Synthese dotierter Nioboxide M <sub>1</sub> Nb <sub>99</sub> .....	141
6.2.5	Synthese dotierter Wolframoxide M <sub>1</sub> W <sub>99</sub> .....	142
6.2.6	Synthese dotierter Titanoxide M <sub>1</sub> Ti <sub>99</sub> .....	142
<b>6.3</b>	<b>Hochdurchsatz-Bestrahlungsversuche .....</b>	<b>142</b>
<b>6.4</b>	<b>Bestrahlungsversuche im Labormaßstab.....</b>	<b>144</b>
<b>6.5</b>	<b>Chemische Aktinometrie.....</b>	<b>145</b>

<b>6.6</b>	<b>UV-VIS Spektroskopie in diffuser Reflektion .....</b>	<b>146</b>
<b>6.7</b>	<b>Röntgendiffraktometrie .....</b>	<b>146</b>
<b>6.8</b>	<b>Physisorptionsmessungen .....</b>	<b>146</b>
<b>7</b>	<b>KATALYTISCHE AKTIVITÄT LASERSTRUKTURIERTER MISCHOXIDSCHICHTEN: EXPERIMENTALTEIL .....</b>	<b>147</b>
<b>7.1</b>	<b>Herstellung der verwendeten Sole .....</b>	<b>147</b>
7.1.1	Ti <sub>50</sub> Si <sub>50</sub> -Sole .....	147
7.1.2	Ti <sub>50</sub> Si <sub>50</sub> -Sole mit organischen Bindern .....	148
7.1.3	Ti <sub>100</sub> und Ti <sub>75</sub> Si <sub>25</sub> -Sole .....	148
7.1.4	Pt <sub>0,5</sub> Al <sub>1</sub> Mn <sub>6,7</sub> Co <sub>91,8</sub> -Sole mit Chromophoren nach der Propionsäuresynthese .....	148
7.1.5	Pt <sub>0,5</sub> Al <sub>1</sub> Mn <sub>6,7</sub> Co <sub>91,8</sub> -Sole mit Chromophor nach der Ethylenglykolroute .....	149
7.1.6	Pd <sub>2,8</sub> Pt <sub>2,8</sub> Ti <sub>47,2</sub> Si <sub>47,2</sub> -Sole .....	149
7.1.7	Platin- und Palladium-dotierte DEDMS-Ti <sub>10</sub> Si <sub>90</sub> -Sole .....	151
<b>7.2</b>	<b>Beschichtung von Glassubstraten .....</b>	<b>152</b>
7.2.1	Spin-Coating .....	152
7.2.2	Durchführung von Mehrfachbeschichtungen .....	153
7.2.3	Kalzinieren von beschichteten Substraten .....	153
<b>7.3</b>	<b>Laserstrukturierungsexperimente .....</b>	<b>153</b>
<b>7.4</b>	<b>Photokatalysetestes an Ti<sub>100</sub> und Ti<sub>75</sub>Si<sub>25</sub>-Schichten .....</b>	<b>154</b>
<b>7.5</b>	<b>Emissivitätskorrigierte IR-Thermographie .....</b>	<b>154</b>
<b>7.6</b>	<b>Sensortests .....</b>	<b>155</b>
<b>7.7</b>	<b>Weißlichtinterferometrie .....</b>	<b>157</b>
<b>7.8</b>	<b>Rasterelektronenmikroskopie .....</b>	<b>157</b>
<b>7.9</b>	<b>Transmissionselektronenmikroskopie .....</b>	<b>157</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>158</b>
<b>9</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>168</b>
<b>10</b>	<b>VERZEICHNIS DER VERWENDETEN GERÄTE .....</b>	<b>169</b>
<b>11</b>	<b>VERZEICHNIS DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN .....</b>	<b>170</b>
<b>12</b>	<b>BELEGUNGSPLÄNE UND ZUR SYNTHESE VERWENDETE LÖSUNGEN .....</b>	<b>172</b>
<b>12.1</b>	<b>Dotiertes Titanoxid: M<sub>1</sub>Ti<sub>99</sub> .....</b>	<b>173</b>

<b>12.2</b>	<b>Dotiertes Eisenoxid, Zinkoxid, Nioboxid und Wolframoxid (Dotiergehalt 1 mol%).....</b>	<b>175</b>
<b>12.3</b>	<b>Dotiertes Bismutoxid: (Dotiergehalt 1 und 5 mol%) und Zinkoxid (Dotiergehalt 5 mol%).....</b>	<b>177</b>
<b>12.4</b>	<b>Hochdiverse binäre Mischoxide: <math>M^1_{50}M^2_{50}</math> .....</b>	<b>178</b>
12.4.1	Messung 1.....	179
12.4.2	Messung 2.....	180
12.4.3	Messung 3.....	181
12.4.4	Messung 4.....	182
<b>12.5</b>	<b>Composition Spread Al-Bi-Pb-Oxid mit 10 mol% Schrittweite .....</b>	<b>183</b>
12.5.1	Messung 1.....	184
12.5.2	Messung 2.....	185
<b>12.6</b>	<b>Composition Spread Al-Bi-Pb-Oxid mit 5 mol% Schrittweite .....</b>	<b>186</b>
12.6.1	Messung 1.....	187
12.6.2	Messung 2.....	188
<b>12.7</b>	<b>Dotiertes <math>Al_{40}Bi_{40}Pb_{20}</math> (Dotiergehalt 1 oder 5 mol%).....</b>	<b>189</b>

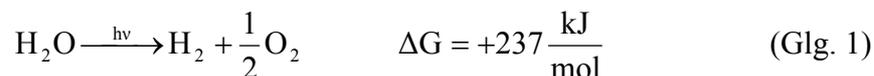


# 1 Einleitung

## 1.1 Photokatalytische Wasserspaltung

Bei der Suche nach einem Energieträger, der Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit vereint, nimmt Wasserstoff eine bedeutende Rolle ein. Der Ausbau der Wasserstofftechnologie und die Entwicklung neuer ökonomisch und ökologisch vertretbarer Verfahren zur Wasserstoffproduktion stellen zentrale Punkte aktueller langfristig angelegter Forschungsprogramme dar, wie dem 6. und 7. *EU-Rahmenforschungsprogramm* [1, 2] und dem *Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program* des US-amerikanischen Department of Energy [3].

Die Herstellung von Wasserstoff kann auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Die erste Möglichkeit ist die Herstellung aus fossilen Rohstoffen wie Erdgas oder Kohle oder erneuerbaren Rohstoffen wie Biomasse auf thermischem Wege. Die zweite Möglichkeit ist die elektrolytische Wasserspaltung unter Einsatz von elektrischer Energie. Die dritte Alternative ist die photokatalytische Spaltung von Wasser durch Sonnenlicht:



Aufgrund der positiven Änderung in der freien Enthalpie wird diese Reaktion als photosynthetischer Vorgang klassifiziert. Sie kann photobiologisch mit Hilfe von Algen [4] oder photochemisch unter Einsatz von homogenen Katalysatoren in Form von Metallkomplexen [5, 6] oder von heterogenen Halbleiterkatalysatoren [7, 8] durchgeführt werden. Da bei der photochemischen Reaktion außer Wasser keine Edukte benötigt werden, nur Wasserstoff und Sauerstoff als Produkte entstehen und die im Überfluss vorhandene Sonnenstrahlung als Energiequelle verwendet werden kann, stellt die photolytische Wasserspaltung eine interessante Möglichkeit zur nachhaltigen Wasserstoffproduktion mit geringer Umweltbelastung dar

## 1.2 Grundlagen der photokatalytischen Wasserspaltung an Halbleitern

Honda und Fujishima beschrieben 1972 die Spaltung von Wasser in molekularen Wasserstoff und Sauerstoff an Titanoxid in einer photoelektrochemischen Zelle (Abb. 1-1). Diese Zelle besteht aus zwei räumlich getrennten, in Wasser eintauchenden und leitfähig verbundenen Elektroden: einer Photoanode, bei der sich eine Titanoxid-Schicht auf einem leitfähigen Substrat befindet und einer als Kathode wirkenden Platin-Elektrode [9]. Reicht die Energie eingestrahelter Lichtquanten aus, um eine Ladungstrennung im halbleitenden Titanoxid hervorzurufen, so kommt es an der Titanoxidoberfläche zur Entstehung von Sauerstoff durch Reduktion von Wasser an den positiven Löchern im Valenzband des Titanoxids, während die abgetrennten Elektronen über den äußeren Stromkreis zur Platinelektrode wandern und dort Protonen zu Wasserstoff reduzieren. Der über den äußeren Stromkreis fließende Strom ist über die Stöchiometrie der Reaktion proportional zur produzierten Menge an Wasserstoff und Sauerstoff und stellt somit auch ein Maß für die photokatalytische Aktivität des Titanoxids dar. Da es bei diesem Typ der photoelektrochemischen Zelle zu einem Umsatz des Edukts Wasser kommt, handelt es sich hierbei um eine photosynthetisch arbeitende Zelle [7]. Somit steht dieser Typ der photoelektrochemischen Zelle im Gegensatz zu regenerativ arbeitenden Zellen, wie z.B. der Grätzel-Zelle. Bei der Grätzelzelle tritt kein chemischer Netto-Umsatz auf, da die Oxidation und Reduktion von Wasser zu Sauerstoff und Wasserstoff durch einen Redoxmediatorsystem, wie etwa das System  $I^-/I_2$  unterdrückt werden [10, 11].

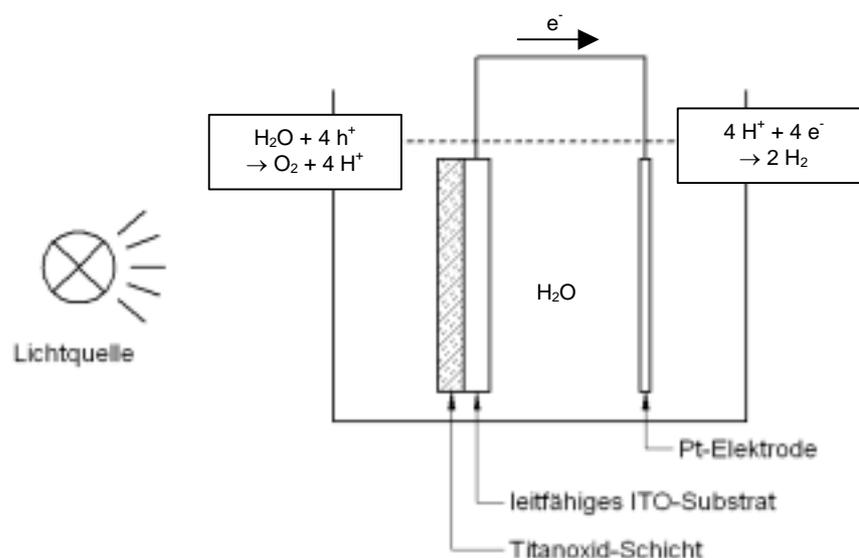
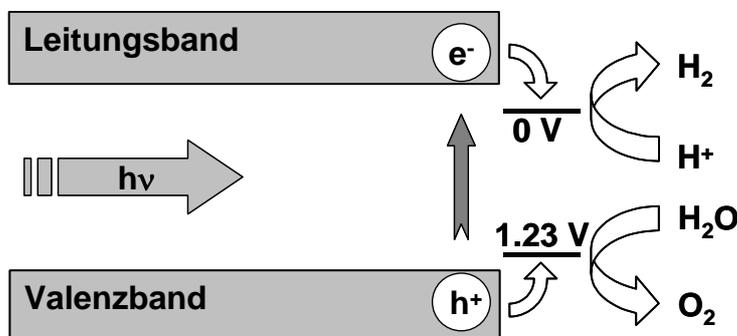


Abb. 1-1: Aufbau einer Honda-Fujishima-Zelle

Neben der Zersetzung von Wasser in einer photoelektrochemischen Zelle kann die Reaktion zu Wasser und Sauerstoff auch ohne räumliche Trennung an einem Halbleitermaterial stattfinden. Das Grundprinzip dieser Reaktion ist in Abb. 1-2 dargestellt [6, 12].



**Abb. 1-2: Grundprinzip der photokatalytischen Wasserspaltung**

Durch Bestrahlung mit Licht, dessen Energie ausreicht, um die Bandlücke des Halbleiters zu überwinden, kommt es zu einer Ladungstrennung im Halbleiter in Elektronen im Leitungsband und in positive Löcher im Valenzband. Die positiv geladenen Löcher dienen als Oxidationsmittel zur Produktion von Sauerstoff aus Wasser, während die Elektronen Protonen zu Wasserstoff reduzieren.

Aus diesem Schema für die photokatalytische Wasserspaltung an Halbleitern ergeben sich folgende Anforderungen an einen guten Halbleiterphotokatalysator [13]:

- 1.) Die Differenz der Redoxpotentiale für die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff und für die Protonenreduktion gibt die Mindestgröße der Bandlücke vor, die notwendig ist, damit die Wasserspaltung ablaufen kann. Diese Mindestgröße liegt bei 1.23 eV. Da die Energie der eingestrahlt Lichtquanten ausreichen muss, um die Bandlücke zu überwinden, müssen die Lichtquanten ebenfalls eine Energie von mindestens 1.23 eV, was einer Wellenlänge  $< 1008\text{ nm}$  entspricht.
- 2.) Die Lage der Bänder des Halbleiters stellt die thermodynamische Voraussetzung für das Ablaufen der Wasserspaltung dar. Das Potential des Valenzbands muss negativer sein als das der Protonenreduktion, während das Potential des Leitungsbands positiver sein muss als das Potential der Wasseroxidation zu Sauerstoff.
- 3.) Wichtige Gesichtspunkte für die Effektivität eines Photokatalysators sind Ladungstrennung, Mobilität der Ladungsträger sowie ihre Lebensdauer.

### **1.3 Opferreagenzien bei der photokatalytischen Wasserspaltung**

In vielen Fällen werden bei der Testung von potentiellen Photokatalysatoren für die Wasserspaltung Opferreagenzien zugesetzt. Bei diesen Opferreagenzien handelt es sich um Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren, durch deren Zusatz entweder die Protonenreduktionen zu Wasserstoff (Elektronenakzeptoren) oder die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff (Elektronendonoren) unterdrückt wird, indem sie selbst stöchiometrisch umgesetzt werden. Dies ist der Fall, wenn das Redoxpotential für Elektronenakzeptoren positiver ist als für die Protonenreduktion bzw. für Elektronendonoren negativer als für die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff.

Typische Beispiele für Elektronendonoren sind Alkohole [14], im besonderen Methanol [15-22], Natriumsulfit [23-27], Natriumsulfid [17, 24, 25], Ethylendiamintetraacetat [28] sowie Natriumiodid und -iodat [17, 29]. Als Elektronenakzeptoren werden üblicherweise Silberionen [12, 30, 31] Eisen(III)-ionen [32] oder Ce(IV)-ionen [33, 34] eingesetzt. Bei Verwendung eines Opferreagenzes können zwar die Teilreaktionen der photokatalytischen Wasserspaltung einzeln untersucht werden [19], allerdings ist ein Halbleiter, der z.B. bei Bestrahlung einer wässrigen Eisen(III)-Salzlösung Sauerstoff aus Wasser produziert, nicht zwangsläufig in der Lage, auch Wasser komplett zu spalten. Aus den in Abb. 1-3 dargestellten Positionen der Leitungs- und Valenzbänder verschiedener Halbleiter und ausgewählter Redoxpotentiale geht hervor, dass  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  (Rutil) zwar aus wässrigen Eisen(III)- oder Silber(I)-Salzlösungen bei pH 0 Wasser zu Sauerstoff oxidieren können, aber reines Wasser nicht spalten können, was für  $\text{TiO}_2$  (Anatas),  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{CdS}$  aufgrund der Lage ihrer Bänder möglich ist.

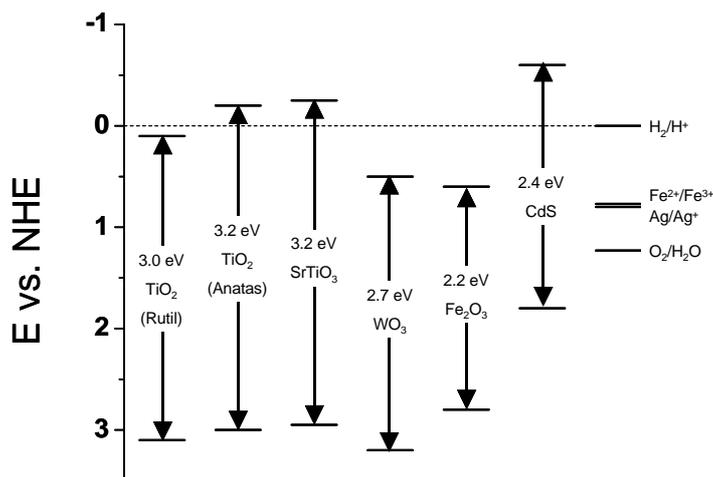
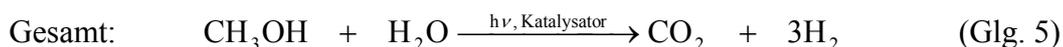
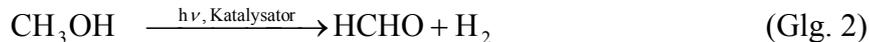


Abb. 1-3: Bandpositionen verschiedener Halbleiter in wässrigem Elektrolyt bei pH 0; dargestellt sind die Lage der unteren Kante des Leitungsbands und der oberen Kante des Valenzbands, die Größe der Bandlücke der Halbleiter (Werte aus [8]) sowie die Lage ausgewählter Redoxpaare bei pH 0 (Werte aus [35])

Die bei Verwendung von Titanoxid als Photokatalysator mit Methanol als Opferreagenz ablaufenden Reaktionen wurden genauer untersucht. Kawai und Sakata beschreiben dieses System mit folgenden Gleichungen [36, 37]:



Sie stützten diese Gleichungen auf die Ergebnisse von Miyake [38] und Gomes [39], die die Teilschritte der Gesamtreaktion getrennt untersuchten.

Bowker und Mitarbeiter untersuchten ebenfalls die Produktion von Wasserstoff aus wässrigen Methanollösungen an Pd-TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren unter anaeroben Bedingungen [40, 41]. Auch sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Reaktion an dem von ihnen untersuchten Katalysator nach Glg. 5 verläuft. Sie bezeichneten die ablaufende Reaktion als Methanolreformierung bei Raumtemperatur mit Wasser als Oxidans in der Nettogleichung. Des weiteren konnten sie zeigen, dass bei Zugabe von Sauerstoff zu dem Reaktionssystem Methanol – Wasser – Pd-TiO<sub>2</sub> ein Einbruch bei der Wasserstoffproduktionsrate erfolgt, der durch Reaktion des gebildeten Wasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser erfolgt.

## **1.4 Photokatalysatoren für die Wasserspaltung**

Bei einem Großteil der bekannten Photokatalysatoren für die Wasserspaltung handelt es sich um oxidische Materialien. Das bekannteste und am weitesten untersuchte System ist Titanoxid, welches bereits bei ersten Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserspaltung Bestandteil der Honda-Fujishima-Zelle war [9]. Titanoxid zeigt unter UV-Bestrahlung Aktivität für die Wasserspaltung (Bandlücke von 3.2 eV [7, 42]), welche sich durch Aufbringen eines Pt-Cokatalysators weiter erhöhen lässt [43-45]. Alternativ eignet sich auch RuO<sub>2</sub> als Cokatalysator [46]. Auch SrTiO<sub>3</sub> spaltet unter UV-Bestrahlung reines Wasser [8].

Wolframoxid und Eisenoxid eignen sich aufgrund ihrer Bandlücken von 2.7 eV bzw. 2.2 eV zwar prinzipiell als Photokatalysatoren, die im sichtbaren Bereich des Lichts arbeiten, aufgrund der Lage ihrer Leitungsbänder ist es aber nicht möglich, diese Materialien zur photokatalytischen Wasserspaltung einzusetzen (siehe Abschnitt 1.3 und Abb. 1-3). Bei Verwendung von Silberionen als Opferreagenz ist, wie erwartet, Sauerstoffproduktion festzustellen [30]. Durch Dotierung mit Magnesium konnten Hwang et al. die Lage des Leitungsbands von Wolframoxid so verschieben, dass Protonenreduktion möglich ist [28].

Die Anionenmodifizierung oxidischer Photokatalysatoren stellt eine erfolgsversprechende Methode dar, um die Bandlücke des Oxids in Hinblick auf Absorptionseigenschaften in den sichtbaren Bereich des Lichtspektrums zu verschieben [13]. So kann mit dem Oxynitrid TaON die Wasseroxidation zu Sauerstoff bereits bei einer Wellenlänge von weniger als 500 nm ablaufen, während das entsprechende Oxid Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erst Aktivität im UV-Bereich zeigt [31]. Auch für TiO<sub>2</sub> ist eine Verkleinerung der Bandlücke bei Dotierung mit Kohlenstoff [47], Stickstoff [48] und Co-Dotierung mit Kohlenstoff und Schwefel [49] bekannt, ebenso wie Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> eine größere Bandlücke besitzt als das entsprechende Oxynitrid SrNbO<sub>2</sub>N [19]. Auch für das Oxysulfid Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird eine kleinere Bandlücke als für das entsprechende Oxid Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> berichtet (3.6 eV zu 2.1 eV) [50].

In jüngerer Zeit wurden Katalysatoren in der Literatur beschrieben, die reines Wasser unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht spalten können. Zu den Materialien, die reines Wasser spalten können, zählen LaMnO<sub>3</sub>/CdS Nanokomposite [23] GaN:ZnO-Mischkristalle [51] sowie Titanoxid-Schichten, bei denen das Ti/O-Verhältnis von der Oberfläche zum Boden der Schicht hin von 2 zu 1.93 abnimmt [52]. Vanadate [12, 30, 53], Niobate [16, 33, 54, 55] und

Tantalate [13, 56, 57] stellen eine weitere wichtige Gruppe von Photokatalysatoren dar. Zou und Arakawa präsentierten in diesem Zusammenhang eine Reihe neuer Photokatalysatoren der Typen  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $M = \text{Al, Ga, In, Y, \text{seltene Erden oder Fe}}$ ),  $\text{BiMO}_4$  ( $M = \text{Nb}^{5+}$  oder  $\text{Ta}^{5+}$ ) und  $\text{InMO}_4$  ( $M = \text{Nb}^{5+}$  oder  $\text{Ta}^{5+}$ ) [34, 58]. Durch Dotierung mit Nickel und Imprägnierung mit einer NiO/Ni-Doppelschicht konnte mit dem System  $\text{InTaO}_4$  reines Wasser photokatalytisch in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden, wobei die höchste Aktivität mit dem Material  $\text{NiO}_x/\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$  erzielt wurde.

Neben den oxidischen Materialien stellen Sulfide eine weitere Gruppe von Photokatalysatoren dar. Die Eigenschaften von Cadmiumsulfid als Photokatalysator wurden eingehend untersucht. Zwar verfügt Cadmiumsulfid über eine Bandlücke von 2.4 eV und absorbiert somit im sichtbaren Bereich des Lichts [8, 59, 60]. Allerdings stellt Photokorrosion ein Hauptproblem bei der Verwendung von CdS als Photokatalysator dar. Während in Anwesenheit von Elektronendonoren wie Sulfit [61, 62] oder EDTA [63] Wasserstoffbildung stattfindet, ist die Stärke der Wasserstoffproduktion bei Abwesenheit dieser Opferreagenzien abhängig von dem Vorhandensein von Sauerstoff im Reaktorsystem [64]. Ist Sauerstoff vorhanden, kommt es zu einer Oxidation des Sulfids zum Sulfat bei gleichzeitiger Wasserstoffproduktion. Bei Abwesenheit von Sauerstoff wird Sulfid zu elementarem Schwefel reduziert, während in der Lösung befindliche Cadmiumionen gegenüber Protonen bevorzugt reduziert werden.

Auch Zinksulfid wurde als Photokatalysator für die Entwicklung von Wasserstoff aus wässrigen Sulfitlösungen untersucht. Reines Zinksulfid besitzt eine Bandlücke von 3.8 eV  $\alpha$ -Phase bzw. 3.6 eV ( $\beta$ -Phase), daher zeigt sich bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht keine photokatalytische Aktivität. Kudo und Mitarbeiter modifizierten Zinksulfid durch Dotierung mit 4.3 mol% Kupfer [65] oder mit 0.1 mol% Nickel [66] oder bzw. durch Codotierung mit Blei (0.1 bis 2 mol%) und Halogenen, die sie der Opferreagenzlösung zusetzen. Auf diese Weise konnten sie auch bei Wellenlängen von mehr als 420 nm Wasserstoff aus wässriger Sulfitlösung erzeugen.

## 1.5 Kombinatorische Katalyse

Auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse stellt die kombinatorische Chemie und die Verwendung von Hochdurchsatzmethoden ein wertvolles Werkzeug zur Beschleunigung von Forschung und Entwicklung dar. Hierbei werden Methoden der Parallelisierung [67], Miniaturisierung und Automatisierung von Experimenten [68] eingesetzt, um die von Hanak bereits 1970 thematisierten Probleme der traditionellen, sequentiellen Vorgehensweise zu überwinden [69, 70] und Innovation zu beschleunigen. Abb. 1-4 zeigt den typischen Arbeitsablauf zur Bearbeitung eines Problems der heterogenen Katalyse mit Methoden der kombinatorischen Chemie und Hochdurchsatzverfahren.

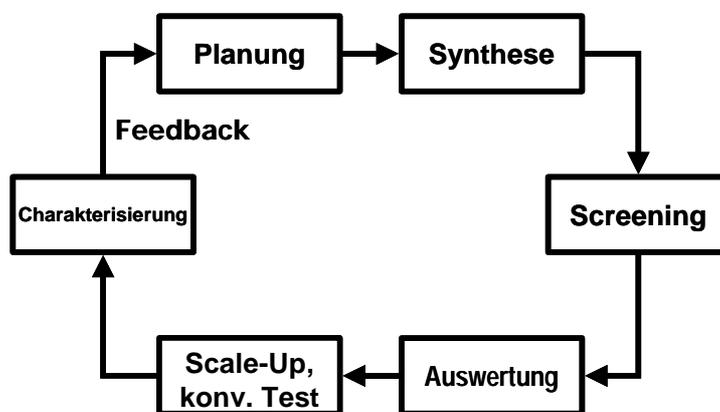


Abb. 1-4: Die kombinatorische Schleife

Die Versuchsplanung bildet den ersten Schritt der kombinatorischen Schleife. In die Versuchsplanung können sowohl in der Literatur vorhandenes Wissen als auch Ergebnisse früherer Versuche einfließen. Nach der Versuchsplanung erfolgt die Synthese von Katalysatorbibliotheken mit automatisierten Methoden. Der nächste Schritt ist die Testung der Katalysatoren auf die gewünschte Eigenschaft, das sogenannte Screening; hierzu werden miniaturisierte, parallelisierte oder schnelle serielle Methoden angewendet. Nach Auswertung der im Hochdurchsatzexperiment erhaltenen Daten wird ein Scale-Up der Treffer aus dem Screening durchgeführt und das Ergebnis des Hochdurchsatztests in einem konventionellen Test verifiziert. Das Resultat des konventionellen Tests liefert zusammen mit den bei der Charakterisierung gefundenen Daten ein Feedback für die Planung neuer Katalysatorbibliotheken. Diese Schleife wird solange durchlaufen, bis entweder das gesetzte Ziel erreicht ist oder keine weitere Verbesserung der gewünschten Eigenschaft festzustellen ist. In den folgenden Abschnitten werden nun Synthesemethoden und Screeningverfahren vorgestellt, die im Bereich der kombinatorischen Katalyse eingesetzt werden.

### 1.5.1 Synthesemethoden in der kombinatorischen Katalyse

Die Synthesemethoden zur automatisierten Herstellung von Katalysatorbibliotheken können in Methoden zur Synthese von Bulkmaterialien und Verfahren zur Herstellung von dünnen Katalysatorschichten eingeteilt werden.

Auf flüssigen Vorstufen basierende Prozesse, wie z.B. der Sol-Gel-Prozess und Solvothermalsynthesen, können besonders einfach automatisiert durchgeführt werden, da zur Durchführung konventionelle Laborpipettierroboter verwendet werden können [71]. So wurden die Herstellung von Katalysatoren nach dem Sol-Gel-Prozess erfolgreich bei der Entdeckung neuer Katalysatoren für die Tieftemperaturoxidation von Kohlenwasserstoffen [72], die Selektivoxidation von Kohlenmonoxid [73-75], das Reformieren von Kohlendioxid mit Methan [76], die Selektivoxidation von Propan zu Acrolein [77] und von Isobutan zu Methacrolein [78, 79] und der Entwicklung von maßgeschneiderten Verbrennungskatalysatoren für die Abluftreinigung [80] eingesetzt.

Corma und Mitarbeiter wendeten die Solvothermalsynthese in einem 15-fach-Multiautoklav bei der Suche nach neuen Zeolithen an und entdeckten den Ge-Si-Al-Zeolith ITQ 30 [81]. Die Gruppe um Akporiaye benutzten Hochdurchsatzhydrothermalsynthesen zur parallelisierten Synthese von bis zu 1000 Zeolith-Proben. Sie validierten ihre Synthese anhand des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und rasterten anschließend die Phasendiagramme  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  unter Verwendung organischer Template auf Zeolite ab [82, 83]. Bein und Mitarbeiter entwickelten eine Hochdurchsatz-Hydrothermalmethode zur Synthese von Zeolithen [84], organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf Phosphonatbasis [85] und Alkaliarsenaten [86]. Zum Ansetzen der Hydrothermalsynthesen wurden Pipettierroboter und automatische Feststoffdosierer eingesetzt, eine an einem Roboter befestigte pH-Elektrode diente der Kontrolle des pH-Wertes. Die eigentliche Synthese fand in einem 48-fach-Autoklaven statt. Die synthetisierten Feststoffe wurden durch Zentrifugation abgetrennt und in einer speziellen Filtereinheit gewaschen. Auch Paul et al. stellten als Prototyp eines Multiautoklaven für die Hochdurchsatzsynthese einen Dreifachautoklaven vor, in dem neben der eigentlichen Synthese auch Reinigung und Filtration der erhaltenen Materialien durchgeführt werden kann, wobei der Filter als Probenhalter für eine Röntgenbeugungscharakterisierung dient [87].

Auch die bei der klassischen Katalysatorpräparation eingesetzte Methode der Imprägnierung poröser Supports fand ihre Umsetzung in automatisierte Hochdurchsatzsynthesen mit Hilfe von Pipettierrobotern. Bei diesen automatisierten Verfahren können die Supports als Pulver [88, 89], als Wash-Coat in Monolithen [90] und in Form von kleinen Kügelchen eingesetzt werden. Mit Hilfe dieser Kügelchen übertrugen Klein et al. das Split&Pool-Prinzips von der Peptidsynthese auf die anorganische Materialforschung [91, 92] und setzten sie als Katalysatoren in massiv parallelisierten Reaktoren zur Testung von bis zu 625 Katalysatoren [93, 94].

Inkjetprinting stellt eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von anorganischen Materialbibliotheken dar. Die zu synthetisierenden Materialien werden dabei als Schicht auf ein Substrat gedruckt. So setzten Woodhouse et al. diese Technik zur Herstellung von Photokatalysatorbibliotheken ein [95], während Reichenbach und McGinn die Technik zur Präparation von Katalysatoren für die Rußoxidation verwendeten [96]. Auch außerhalb der kombinatorischen Katalyse fand diese Synthesetechnik in der Hochdurchsatzforschung Anwendung bei der Präparation von Keramiken [97, 98], wie z.B. bei der Suche nach neuen Sauerstoffionenleitern [99] sowie in der Biochemie für Proteinkristallation [100] und in der Hochdurchsatz-Polymerforschung [101].

Sputtermethoden wurden von Weinberg et al. zur Präparation von Katalysatorbibliotheken mit ternären Platin-Palladium-Rhodium- und Kupfer-Palladium-Rhodium-Legierungen verwendet, die als Substrate für ein Screening nach CO-Oxidationskatalysatoren mit orts aufgelöster Massenspektrometrie eingesetzt wurden [102, 103]. Generell werden Sputterverfahren allerdings nur als für ein frühes Screening geeignet angesehen [104]. Ein Scale-Up eines durch Sputtern hergestellten Materials erfordert die Entwicklung einer neuen Synthese.

Besonders auf dem Gebiet der kombinatorischen Elektrokatalyse wird in vielen Fällen Elektroabscheidung als Methode zur Synthese von Katalysatorbibliotheken eingesetzt. So verwendete die Gruppe um McFarland Elektroabscheidung zur Herstellung von Pt-WO<sub>3</sub>-Bibliotheken, welche auf ihre Aktivität als Elektrokatalysatoren für die Methanoloxidation in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen hin untersucht wurden [105]. Weitere Beispiele für elektrochemisch hergestellte Katalysatorbibliotheken sind das System Pd-Pt-Ru [106], reines Wolframoxid [107, 108], Molybdän-Wolfram-Oxide [109], Zinkoxid

[110], Zink-Cobalt-Oxide [111], Goldnanopartikel auf Titanoxid [112] sowie makroporöse Aluminiumoxid-Proben [113].

### **1.5.2 Hochdurchsatz-Screeningmethoden in der heterogenen Katalyse**

Eine Verbesserung der Effektivität in Forschung und Entwicklung durch Anwendung von Hochdurchsatzforschung kann nur erzielt werden, wenn die verwendeten Screeningmethoden auch mit der Geschwindigkeit von automatisierten Synthesemethoden Schritt halten können: „In a high-throughput process, you must analyse in a day what you make in a day“. Aus diesem Grund wurden Verfahren entwickelt, welche die schnelle Testung einer großen Anzahl von heterogenen Katalysatoren durch den Einsatz von parallelisierten oder schnellen sequentiellen Methoden ermöglichen.

Generell können Hochdurchsatz-Screening-Verfahren nach ihrem Probedurchsatz in Verfahren zum Primary und Secondary Screening eingeteilt werden [114]. Verfahren zum Primary Screening werden zur Entdeckung vollkommen neuer Materialien mit der gewünschten Eigenschaft eingesetzt. Der Schwerpunkt liegt in hohem Probedurchsatz. Hierbei wird ein Verlust an Information in Kauf genommen, der durch Abstraktion und Standardisierung bei Erhöhung des Probedurchsatzes auftritt [68]. Im Gegensatz dazu liegt der Probedurchsatz beim Secondary Screening deutlich niedriger, allerdings kann eine größere Menge an Informationen aus dieser Art von Hochdurchsatzexperimenten gezogen werden.

### **1.5.3 Verfahren zum Primary Screening**

#### **Optische Methoden**

Optische Methoden zum Screening katalytischer Aktivität erlauben die parallele Testung einer Vielzahl von potentiellen Katalysatoren. Im Folgenden werden die wichtigsten optischen Screeningverfahren vorgestellt.

Der Einsatz von IR-Thermographie als Screeningmethode für heterogene Katalysatoren basiert auf berührungsloser Temperaturmessung [115]. Mit Hilfe einer Wärmebildkamera wird auf einer Katalysatorbibliothek die bei der katalysiert ablaufenden Reaktion an der Katalysatoroberfläche auftretende Temperaturänderung detektiert. Diese Temperaturänderung

korreliert mit dem Umsatz der Reaktion und stellt somit ein Maß für die katalytische Aktivität dar. Die erste Anwendung von IR-Thermographie in der Katalyse wurde von Moates et al. vorgestellt. Sie setzten die Methode bei der Untersuchung der Wasserstoff-Knallgas-Reaktion ein. Als Katalysatoren dienten mit verschiedenen Metallsalzlösungen imprägnierte Aluminiumoxidkügelchen. Mit Edelmetallen imprägnierte Kügelchen zeigten, wie bereits aus Literaturdaten zu erwarten war, gegenüber anderen Kügelchen eine deutliche Temperaturerhöhung unter Reaktionsbedingungen. Bei diesen ersten IR-Thermographie-Experimenten konnten nur Temperaturänderungen von mehr als 5 K sichtbar gemacht werden, so dass die Anwendung auf Katalysatormengen im Milligrammbereich noch nicht möglich war. Bei den Arbeiten von Taylor und Morken genügte bereits ein Temperaturunterschied von 1 K, um einen aktiven von einem inaktiven Katalysator zu unterscheiden [116]. Sie untersuchten Acylierungsreaktionen, die durch polymergebundene trimere Moleküle katalysiert wurden. Aufgrund des Dichteunterschieds zwischen den Polymerkügelchen und dem verwendeten Lösemittel Chloroform schwammen die Kügelchen an der Oberfläche, was die IR-Thermographie begünstigte. Ein weiterer Fortschritt konnte von der Gruppe um Maier durch die Anwendung der Emissivitätskorrektur erzielt werden [117, 118]. Sie untersuchten die Oxidation von Toluol und Isooktan und der Hydrierung von 1-Hexin an heterogenen Katalysatoren. Durch die Emissivitätskorrektur konnte die Temperaturauflösung auf 0.1 K verbessert werden, wodurch die für IR-Thermographie-Experimente benötigte Katalysatormenge auf weniger als 200 µg reduziert werden konnte. In der Gruppe von Maier hat emissivitätskorrigierte IR-Thermographie ihre Anwendung bei der gerichteten Evolution neuer edelmetallfreier Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenmonoxid bei tiefen Temperaturen [73-75], bei der Suche nach Tieftemperaturkatalysatoren für die Methanverbrennung [72], der Entdeckung neuer Verbrennungskatalysatoren für flüchtige organische Schadstoffe [80], sowie bei der Entwicklung neuer Suchstrategien in der kombinatorischen Chemie [119] gefunden. Auch in anderen Arbeitsgruppen wurde IR-Thermographie in der kombinatorischen Katalyse verwendet. Die Gruppe um McGinn nutzte sie bei der Suche nach Katalysatoren für die Rußoxidation [96], während Wulf et al. mit ihrer Hilfe nach Katalysatoren für die Partialoxidation von Methanol zu Wasserstoff und Kohlendioxid untersuchten [120]. Die Symyx-Gruppe um Weinberg entdeckten Oxidationskatalysatoren für Kohlenmonoxid mit Hilfe von IR-Thermographie [121]. Weitere Anwendung findet die Methode bei der Untersuchung der Kohlenmonoxidtoleranz von Anodenkatalysatoren in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen [122]. Klein et al. koppeln IR-Thermographie mit orts aufgelöster

Massenspektrometrie und nutzen so die Stärken beider Methoden, nämlich die parallele Messung der IR-Thermographie mit der Möglichkeit, durch Massenspektrometrie auch Selektivitäten bestimmen zu können [123]. Neben diesen katalytischen Anwendungen wird IR-Thermographie auch in der kombinatorischen Sensorforschung eingesetzt [124, 125].

Fluoreszenzverfahren können angewendet werden, wenn ein Edukt oder Produkt Fluoreszenzeigenschaften besitzt. So entwickelten Su und Yeung die Methode des Laser-Induced Fluorescence Imaging (LIFI), mit deren Hilfe sie die Selektivoxidation von Naphthalin zu dem fluoreszierenden Naphtochinon mit Sauerstoff an Vanadiumpentoxid untersuchen [126]. Bei der kombinatorischen Suche nach Elektrokatalysatoren für die Elektrooxidation von Methanol in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen wurde die Fluoreszenzstärke des fluoreszierenden pH-Indikators Chinin als Maß für die Aktivität der Katalysatoren verwendet [106, 127].

### **Ortsaufgelöste Massenspektrometrie und Gaschromatographie**

Ortsaufgelöste Massenspektrometrie und Gaschromatographie werden eingesetzt, um in einem schnellen sequentiellen Hochdurchsatzverfahren Katalysatorbibliotheken abzurastern und so Information über Aktivität und Selektivität der getesteten Materialien zu erhalten.

Die Gruppe von *Symyx Technologies Inc.* um Weinberg entwickelten eine Methode zur ortsaufgelöste Massenspektrometrie, bei der die zu untersuchenden Katalysatorproben als dünne Filme auf einem nichtporösen Siliciumwafer vorliegen [102, 103]. Jedes Katalysatormaterial kann einzeln von der Rückseite des Wafers her durch Bestrahlung mit einem CO<sub>2</sub>-Laser auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht werden, während die Probe von der Vorderseite her mit Hilfe einer aus mehreren konzentrischen Rohren bestehenden Kapillare mit den gasförmigen Edukten angeströmt wird. Das vom Katalysator zurückgeworfene, nun auch Reaktionsprodukte enthaltene Gasgemisch wird über das innere Rohr der Kapillare wieder zum Massenspektrometer abgesaugt und analysiert. Dieses Verfahren fand seine Anwendung bei der Untersuchung der Kohlenmonoxidoxidation, der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethen [128, 129], der Selektivoxidation von Ethan zu Essigsäure und der selektiven Ammoxidation von Propan zu Acrylnitril [130].

In der Gruppe von Maier wurde ein System entwickelt, um orts aufgelöste Massenspektrometrie und Gaschromatographie an Pulverbibliotheken durchzuführen. Auch sie verwenden ein Kapillarbündel zur Edukt dosierung und Produktgasabsaugung. Je nach untersuchter Reaktion führt die Produktgasabsaugung zu einem hochauflösenden Massenspektrometer oder zu einem Gaschromatographen. Die Positionierung des Kapillarbündels erfolgt entweder durch Verfahren desselbigen mit Hilfe eines umgebauten Pipettierroboters [131, 132] oder durch Verschieben der Katalysatorbibliothek durch einen x-y-z-Tisch [133]. Dieses Verfahren wurde bei der Suche nach Katalysatoren für das CO<sub>2</sub>-Reformieren von Methan [76], die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol und Butan [134], der Selektivoxidation von Isobutan zu Methacrylsäure [78, 79] und von Propan zu Acrolein [77] bzw. von Propen zu Acrolein [135] verwendet.

Bei dem Hochdurchsatz-GC-System von Claus et al. wird ein in den einzelnen Kanälen mit den zu untersuchenden Katalysatoren beschichteter Monolith verwendet [90]. Eine den vorherig beschriebenen Aufbauten ähnliche Probenadel wird in die Kanäle mit Hilfe eines 3D-Positionierungssystems eingeführt und ermöglicht so die Testung der unterschiedlichen Katalysatoren.

#### **1.5.4 Verfahren zum Secondary Screening**

Beim Secondary Screening besteht ein Trend zur Verwendung von Parallelreaktoren. Auf diese Weise kann der Informationsgehalt eines konventionellen Labortests mit dem Geschwindigkeitsvorteil durch Parallelisierung verbunden werden. Entsprechende Konzepte sind sowohl in der Industrie [130, 136] als auch im akademischen Bereich [137] zu finden.

### **1.6 Photokatalyse im Fokus der Hochdurchsatzforschung**

Hochdurchsatzforschung hat auch im Bereich der Photokatalyse Einzug gehalten. Sie wird sowohl auf dem Gebiet der homogen katalysierten Photoreaktionen als auch bei heterogen katalysierte Prozessen eingesetzt. In diesem Kapitel werden bisher veröffentlichte Ansätze zur Beschleunigung der Entdeckung neuer und Optimierung bekannter Photokatalysatoren vorgestellt. Hierbei wird zuerst auf die photokatalytische Wasserspaltung eingegangen, im Anschluss werden weitere photokatalytische Prozesse präsentiert.

### 1.6.1 Photokatalytische Wasserspaltung

Die bisher vorgestellten Konzepte zur Hochdurchsatztestung von Katalysatoren für die photokatalytische Wasserspaltung umfassen photoelektrochemische Zellen, die direkte Analyse der während der Bestrahlung entstandenen Produkte sowie indirekte Analytik, wie z.B. die Messung von Druckänderung durch Entstehung von Wasserstoff und Sauerstoff in geschlossenen Reaktoren.

McFarland und Mitarbeiter stellten ein Array aus miniaturisierten Reaktoren vor, welche sowohl als elektrochemische Syntheseeinheit als auch als Screeningeinheit für potentiell wasserspaltende Materialien dienen [110]. In den einzelnen Zellen des Arrays wurden oxidische Schichten elektrolytisch auf einem leitfähigen ITO-Glassubstrat abgeschieden. Im Anschluss wurden die so präparierten Materialien sequentiell auf ihre photokatalytische Aktivität hin gescreent. Hierzu wurde jeweils eines der potentiell aktiven Materialien in einer 3-Elektrodenschaltung als Arbeitselektrode einer photoelektrochemischen Zelle geschaltet. Als Gegenelektrode dient ein Platindraht, als Referenzelektrode eine Silber/Silberchloridelektrode. Der unter Bestrahlung der Arbeitselektrode mit Licht gemessene Photostrom in Abhängigkeit von einer zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegten Hilfsspannung stellt eine Kenngröße für die photokatalytische Aktivität des Materials dar. Durch Variation einer zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegten Hilfsspannung können Flachbandpotential sowie Aktionspektren der untersuchten Materialien ermittelt werden. Die bisher untersuchten Materialien umfassen Cobalt-Zink-Oxide [111], Gold-Nanopartikel auf Titanoxid [112], Wolframoxide [138] und Wolfram-Molybdän-Mischoxide [109].

Woodhouse et al. präsentierten einen ähnlichen Ansatz für das Screening einer großen Anzahl an Mischoxiden [95]. Sie nutzten Ink-Jet-Printing, um Zusammensetzungsgradienten diverser Mischoxide auf einem ITO-Substrat herzustellen. Die so erhaltene Materialbibliotheken wurden als Arbeitselektrode gegen eine Platingegenelektrode mit NaOH-Lösung als Elektrolyt verschaltet. Mit Hilfe eines beweglichen Laserstrahls wurde die Oberfläche der Bibliotheken durch Messung des unter Bestrahlung auftretenden Photostroms auf photokatalytische Aktivität abgerastert.

Brent et al. parallelisierten konventionelle Bestrahlungsexperimente zur photokatalytischen Wasserspaltung, indem sie 25 Reaktoren kreisförmig um eine Lichtquelle anordneten und das Fortschreiten der Reaktion anhand des Druckanstiegs in den geschlossenen Reaktionsgefäßen und durch Headspace-Gaschromatographie untersuchten [139]. Auf diese Weise wurden Niobate und Titanoxid-Katalysatoren untersucht.

Direkte Produktquantifizierung wurde auch von Goldsmith et al. verwendet, um Wasserspaltung durch homogen gelöste Iridiumkomplexe zu untersuchen [140]. Ein 8-fach Array aus 10 mL GC-Fläschchen wurde verwendet, wobei jedes Reaktionsgefäß durch eine Hochleistungsleuchtdiode mit sichtbarem Licht der Wellenlänge 470 nm bestrahlt wurde.

Im Gegensatz zur direkten Produktquantifizierung nutzten Koinuma et al. pH-Änderungen während einer photokatalytischen Reaktion als Maß für die katalytische Aktivität [32, 141]. Sie präparierten eine Materialbibliothek von Übergangsmetall-dotierten Anatas- und Rutilproben durch Combinatorial LASER Molecular Beam Epitaxy und unterdrückten die Wasserreduktion bei der photokatalytischen Wasserspaltung durch Zugabe von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Dadurch trat bei aktiven Materialien während der Reaktion eine Erhöhung des pH-Wertes durch Wasseroxidation auf, welche mit Hilfe eines sogenannten Light Addressable Potentiometric Sensor orts aufgelöst detektiert wurde.

Gondal et al. beschleunigten die Testung von Photokatalysatoren im konventionellen Labormaßstab, indem sie einen bei einer Wellenlänge von 355 nm arbeitenden Laser als Lichtquelle benutzen [142]. Auf diese Weise konnten sie die Zeit für einen konventionellen Test, die typischerweise in der Größenordnung von mehreren Stunden bis Tagen liegt, auf weniger als 2 Stunden reduzieren.

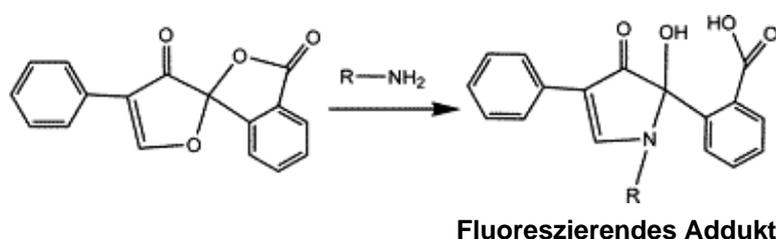
### **1.6.2 Weitere Beispiele für den Einsatz von Hochdurchsatzforschung in der Photokatalyse**

Lettmann et al. beschrieben den Einsatz von Hochdurchsatzmethoden bei der Entwicklung neuer Photokatalysatoren für die Wasseraufbereitung [143, 144]. Als Testreaktion wurde der Abbau der Modellsubstanz 4-Chlorphenol verwendet. Durch Kombination von automatisierter Synthese von Katalysatorbibliotheken nach Sol-Gel-Methoden, parallelisierter Bestrahlung von bis 45 Katalysatoren und nachgeschalteter sequentieller HPLC-Analytik

konnten sie den zeitlichen Aufwand und den Materialbedarf bei der Suche nach neuen Photokatalysatoren minimieren und dotierte Zinn-, Wolfram- und Titanoxide entdecken, die hohe Aktivität für den Abbau der Modellschadstoff im sichtbaren Teil des Lichtspektrums zeigen.

Eine ähnliche Kombination aus parallelisierter Bestrahlung und HPLC-Analytik wie Lettmann verwendeten auch Sohn und Mitarbeiter [145]. Sie untersuchten Hochdurchsatzmethoden zur Herstellung übergangsmetalldotierter Titanoxide, testeten sie auf ihre Aktivität für den photokatalytischen Abbau von Phenol und bedienen sich kombinatorischer Mikro-Röntgenbeugung und UV-Vis-Spektroskopie zur Charakterisierung der getesteten Materialien. Ihr Hochdurchsatzarbeitsablauf ermöglicht die Herstellung, Charakterisierung durch Röntgenbeugung und die Testung auf photokatalytische Aktivität von 20 Materialien innerhalb von 48 Stunden.

Dai et al. verfeinerten den Ansatz der parallelen Bestrahlung und anschließenden Bestimmung der photokatalytischen Aktivität für den Abbau von organischen Schadstoffen [146]. Sie stellten Photokatalysatoren durch Imprägnierung von  $\text{SiO}_2$  mit Metallsalzlösungen her, und bestrahlten bis zu 100 dieser Proben simultan in einem Reaktionsblock. Anschließend bestimmten sie die photokatalytische Aktivität der Materialien anhand des Umsatzes des Modellschadstoffs Hexamethyldiamin. Zur Bestimmung des Hexamethyldiamins wurde die nicht umgesetzte Menge des Diamins mit Fluorescamin in ein fluoreszierendes Addukt überführt (Abb. 1-5). Die Stärke der Fluoreszenz dieses Addukts wurde für alle Materialien simultan mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Sie stellt ein Maß für die nicht während der Bestrahlung umgesetzte Eduktmenge dar und korreliert somit mit der Aktivität der Photokatalysatoren.



**Abb. 1-5: Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Fluorescamin mit Aminen zu einem fluoreszierenden Addukt [146]**

Mit dieser optischen Hochdurchsatztechnik konnten die Autoren aktive Katalysatoren in den Systemen  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  und  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  [147, 148] entdecken, deren photokatalytische Aktivität die der reinen Oxide übertraf.

Auch Schmidt und Mitarbeiter setzten eine optische Methode zur Hochdurchsatztestung von Photokatalysatoren ein [149, 150]. Sie stellten dotierte und undotierte Anataspartikel nach Hydrothermalmethoden her. Diese Partikel wurden in Multititerplatten aus Polystyrol zu Materialbibliotheken angeordnet. Die photokatalytische Aktivität der Partikel wurde anhand des Abbaus der Farbstoffe Rhodamin B, Malachitgrün und Acid Blue 29 unter Bestrahlung mit einem Sonnensimulator ermittelt. Hierzu wurde der Verlauf der Farbstoffkonzentration während der Bestrahlung mit Hilfe eines kommerziellen Multititerplattenreaders verfolgt.

## 1.7 Das Sol-Gel-Verfahren

Unter dem Begriff „Sol-Gel-Prozess“ versteht man die Polykondensation hydrolysierbarer Metallvorstufen zu einer Suspension kolloidal gelöster Partikel, dem sogenannten Sol, und dessen anschließende Verfestigung zu einem dreidimensionalen, lösemittelhaltigen Netzwerk, dem Gel. Das Gel kann durch Trocknung und anschließende Kalzination in ein Oxid überführt werden. Vorteile des Sol-Gel-Prozesses sind die gegenüber klassischen Festkörperreaktionen milden Reaktionsbedingungen, die Möglichkeit zur Synthese von Mischoxiden durch die Copolymerisation unterschiedlicher Metallvorstufen und die hohe Homogenität der erhaltenen Mischoxide auf atomarer Ebene [151]. Als vorteilhaft bei der Anwendung des Sol-Gel-Prozesses für die Herstellung von heterogenen Katalysatoren erweist sich, dass über die Trocknung die Porosität der erhaltenen Materialien eingestellt werden kann [152, 153]. Bei Trocknung mit überkritischem Gas wird ein Kollabieren des Netzwerkes während der Trocknung vermieden [154], und man erhält ein hochporöses Aerogel mit Mesoporen [155, 156]. Im Gegensatz hierzu sind die thermisch getrockneten Xerogele oft mikroporös [157].

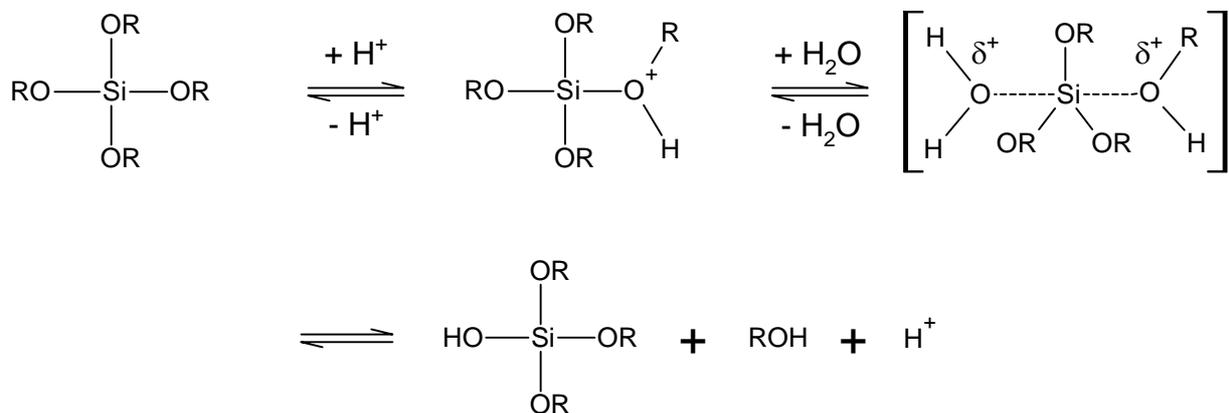
Drei grundlegende Reaktionen beschreiben den Sol-Gel-Prozess am Beispiel von Silicium-Alkoxiden [158].



Bei der Hydrolysereaktion wird unter Freisetzung von Alkohol ein Alkoholatrest des Siliciumalkoxids gegen eine Hydroxyl-Gruppe ersetzt. Die beiden nachfolgenden Kondensationsreaktionen laufen unter Freisetzung von Alkohol bzw. Wasser ab.

Obwohl in vielen Fällen bereits allein die Zugabe von Wasser ausreicht, um die Hydrolyse des Alkoxids einzuleiten, wird in vielen Fällen ein Katalysator zugegeben, um weiteren Einfluss auf die Struktur des erhaltenen Materials auszuüben. Man unterscheidet den sauer, den basisch und den fluoridisch katalysierten Sol-Gel-Prozess. Bei einem basisch

katalysierten Sol-Gel-Prozess tritt eine schnelle Kondensation des Sols zum Gel auf; man erhält überwiegend makro- und mesoporöse Materialien. Der basisch katalysierte Prozess nicht für Metalle anwendbar, die schwerlösliche Hydroxide bilden, deren Ausfällungen zu Inhomogenitäten führen und die Gelbildung behindern. Bei der Synthese von Mischoxiden führt der bevorzugte Angriff der Base am elektropositiveren Metallatom zur Ausbildung von Domänen. In diesen Fällen wird der sauer oder der fluoridisch katalysierte Sol-Gel-Prozess verwendet. In Abb. 1-6 ist der Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Siliciumalkoxiden dargestellt. Durch Protonierung einer Alkoholatgruppe wird Elektronendichte vom Siliciumzentralatom abgezogen, wodurch der nukleophile Angriff von Wasser von der Rückseite her erleichtert wird. In einem  $S_N2$ -artigen Übergangszustand wird unter Inversion am Siliciumzentrum Alkohol unter Freisetzung des katalytisch wirkenden Protons abgespalten.



**Abb. 1-6: Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Siliciumalkoxiden (nach [158])**

Wie bereits die Hydrolyse kann auch die Kondensation durch Säure oder Basen katalysiert werden. Die säurekatalysierten Kondensation beginnt mit der Protonierung der Silanolgruppen mit der größten Basizität, die in Monomeren oder nur schwach verzweigten Oligomeren vorliegen. Hierdurch wird die Elektrophilie dieser Gruppen erhöht, wodurch der nukleophile Angriff einer anderen Gruppe erleichtert wird. Aufgrund dieser Tatsache verläuft die Kondensation bevorzugt über die Reaktion neutraler Spezies mit monomeren Silanolen oder mit Endgruppen von Ketten ab. Die basische Kondensation verläuft über die Deprotonierung einer Silanolgruppe durch die Base und anschließende Kondensation mit einer neutralen Siliciumspezies über ein fünf- oder sechsfach koordiniertes Siliciumintermediat oder -übergangszustand. In diesem Fall erhält man bevorzugt stark verzweigte Polymere.

Bei der Synthese von Mischoxiden aus Metallalkoxiden über eine Sol-Gel-Route muss den unterschiedlichen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der Alkoxide Rechnung getragen werden. Bei großen Unterschieden in diesen Geschwindigkeiten bildet sich zuerst das Kondensationsprodukt der reaktiveren Komponente, und es kommt zur Domänenbildung. Die Domänenbildung kann durch Arbeiten bei hoher Verdünnung oder durch die Zugabe von Komplexbildnern verhindert werden. Bei hoher Verdünnung wird die Ausbildung der Domänen durch die geringe Metallkonzentration unterdrückt. Komplexbildner, wie beispielsweise Amine, Aminoalkohole, organische Säuren, Diole oder  $\beta$ -Diketone [159] koordinieren an die Metallspezies und gleichen so die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten an. Bei  $\beta$ -Diketonen erfolgt die Koordination chelatartig über die tautomere  $\beta$ -Hydroxyenolat-Form. Diese Art der Koordination erfolgt auch bei  $\beta$ -Hydroxyketonen, wie z.B. Diacetonalkohol. Die stabilisierende Wirkung der Komplexbildner beruht auf der Wechselwirkung freier Orbitale des Metallzentrums mit den Donorelektronenpaaren des Komplexbildners. Durch Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum wird dieses gegen den nukleophilen Angriff von Wasser abgeschirmt.

## **1.8 Holographische Strukturierung von Materialien**

### **1.8.1 Motivation**

Eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion wird durch eine Aneinanderreihung von sieben physikalischen und chemischen Teilschritten beschrieben:

- (1) Diffusion der Edukte durch die Gasgrenzschicht zur äußeren Katalysatoroberfläche
- (2) Diffusion der Edukte durch das Porengefüge des Katalysators
- (3) Adsorption am aktiven Zentrum
- (4) Chemische Reaktion am aktiven Zentrum
- (5) Desorption der Reaktionsprodukte
- (6) Diffusion der Reaktionsprodukte durch die Porenstruktur
- (7) Diffusion der Reaktionsprodukte von der äußeren Katalysatoroberfläche in den Gasraum

Somit wird die Effizienz eines heterogen katalysierten Prozesses nicht nur durch die intrinsische Aktivität des Katalysators bei der chemischen Reaktion bestimmt, sondern auch durch physikalische Parameter, wie spezifische Oberfläche, Porenstruktur und Gasströmung beeinflusst.

Bei Anwendungen, die mit katalytisch aktiven Schichten arbeiten, ist die Aktivität des Katalysators oft durch die geringe zugängliche geometrische Oberfläche limitiert; in diesen Fällen wäre eine Vergrößerung der spezifischen Phasenoberfläche wünschenswert. Diese Vergrößerung kann beispielsweise durch Aufbringen des Katalysators auf ein im Mikrometermaßstab strukturiertes Substrat erfolgen, wie in der Mikroreaktionstechnik üblich [160]. Die in der Mikroreaktionstechnik verwendeten strukturierten Substrate werden üblicherweise durch Nass- und Trockenätzen, LIGA-Verfahren, optische Tiefenlithografie, mechanische Materialbearbeitung, Funkenbehandlung und Bestrahlung mit Laserstrahlen hergestellt. Anschließend werden die strukturierten Substrate durch Gasphasenabscheidung (Chemical oder Physical Vapor Deposition), anodische Oxidation, Wash-Coating, Spin-Coating oder Imprägnierung mit dem katalytisch aktiven Material beschichtet. Stellt man nun eine katalytisch aktive Beschichtung oder ein entsprechendes Bulkmaterial her, welche selbst eine Mikrostrukturierung besitzen, so können die Vorteile der Mikroreaktionstechnik genutzt werden, ohne dass ein mikrostrukturiertes Substrat benötigt wird.

Eine vielversprechende Anwendung von Mikrostrukturierung zur Verbesserung der Aktivität von Photokatalysatorschichten wird von Gorges et al. berichtet. Sie konnten am Beispiel des photokatalytischen Abbaus von p-Chlorphenol an Titanoxid zeigen, dass durch Aufbringen des Photokatalysators auf ein im Mikrometermaßstab strukturiertes Substrat die bestrahlte spezifische Oberfläche gegenüber konventionellen, mit Pulverkatalysatoren arbeitenden Photoreaktoren je nach betrachtetem Reaktor um einen Faktor 4 bis 400 erhöht werden kann [161]. Somit konnten sie durch die Verwendung des mikrostrukturierten Substrats zwei positive Effekte erreichen: zum einen konnte das eingestrahlte Licht im Vergleich zu konventionellen Photoreaktoren effektiver zur Photokatalyse eingesetzt werden, zum anderen ergab sich durch die Strukturierung im Vergleich zu einem unstrukturierten Substrat eine größere Phasengrenzfläche, so dass der Übergang der Edukte auf die äußere Katalysatoroberfläche leichter stattfinden konnte.

Da bei heterogenen Photokatalysatoren aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften eine Wechselwirkung mit einem Teil des Lichtspektrums gegeben ist, eignen sie sich potentiell für eine Strukturierung mit Hilfe von optischen Verfahren, welches auf der Wechselwirkung des zu strukturierenden Materials mit einem Laser basieren. Hierzu zählen das direkte Schreiben von Strukturen mit einem Laser sowie holographische Strukturierungsmethoden [162]. Besonders holographische Methoden scheinen besonders gut geeignet für die Strukturierung von Katalysatorbeschichtungen, da mit ihrer Hilfe regelmäßige periodische Muster erzeugt werden können. Diese Muster können dazu eingesetzt werden, die äußere Oberfläche einer Photokatalysatorschicht zu vergrößern und somit ähnliche Verbesserungen der katalytischen Aktivität zu erzielen, wie sie Gorges et al. durch Aufbringen des Photokatalysators auf ein mikrostrukturiertes Substrat erreichten.

### **1.8.2 Grundlagen holographischer Strukturierungsmethoden**

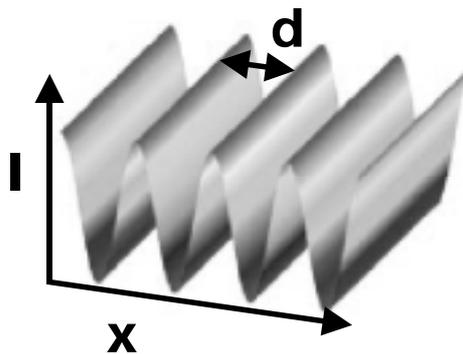
Holographische Strukturierung stellt eine Methode zur zweidimensionalen und dreidimensionalen periodischen Strukturierung von Materialien dar. Sie beruht auf der Interferenz von sich schneidenden Laserstrahlen. Im einfachsten Fall, bei der Verwendung von zwei unter einem Winkel  $\theta$  interferierenden Laserstrahlen, erhält man ein periodisches Linienmuster, dessen Periodizität  $d$  sich aus der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Laserstrahlung und dem Winkel  $\theta$  zwischen den Strahlen gemäß

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} \quad (\text{Glg. 9})$$

ergibt und dessen Energieverteilung  $I(x)$  entlang der Ortskoordinate  $x$  einer Cosinusfunktion der Form

$$I(x) = 2I_0 \left\{ \cos \left[ \frac{4\pi x}{\lambda} \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \right] + 1 \right\} \quad (\text{Glg. 10})$$

folgt [163]. Das entsprechende Muster der Energieverteilung ist in Abb. 1-7 dargestellt.



**Abb. 1-7: Energieverteilung des bei Interferenz von zwei Laserstrahlen entstehenden periodischen Linienmusters**

Aufgrund dieser Gleichung ergibt sich, dass bei Verwendung einer Wellenlänge von 266 nm mit Zweistrahlinterferenz Periodizitäten größer  $0.133 \mu\text{m}$  erhalten werden können. Somit eignet sich die Methode zur Erzeugung periodischer Strukturierungen im Mikrometermaßstab. Im Gegensatz zu anderen Strukturierungsprozessen wie Photolithographie oder Prägeverfahren kommt Laserinterferenzstrukturierung ohne Masken oder Stempel aus [164]. Von Direct Laser Writing grenzt sich die holographische Strukturierung dadurch ab, dass keine zeitraubenden Schreibsequenzen durchgeführt werden müssen, sondern das komplette Interferenzmuster in einem Schritt auf das zu strukturierende Material übertragen werden kann.

Wird die holographische Strukturierung an photoinduziert polymerisierbaren Materialien durchgeführt, so gliedert sie sich in die zwei Teilschritte Belichtung und Entwicklung. Während der Belichtung wird das zu strukturierende Material dem Laserinterferenzmuster ausgesetzt und die orts aufgelöste photoinduzierte Polymerisation des Photoresists an Orten hoher Lichtintensität eingeleitet. Bei der nachfolgenden Entwicklung werden nichtpolymerisierte Anteile des Photoresists an Orten niedriger Lichtintensität ausgewaschen.

Ausgehend von diesem grundlegenden Prozess wurden in der Literatur verschiedene Beispiele veröffentlicht, bei denen in Anlehnung an diese Vorgehensweise periodische Oxidstrukturen durch holographische Strukturierung erzeugt wurden, indem eine geeignete Metallvorstufe, meist ein Alkoxid, in einem organischen Monomeren zusammen mit einem Photoinitiator gelöst wurde.

Neben dem aus Belichtung und Entwicklung bestehenden zweistufigen Verfahren kann die holographische Strukturierung auch einstufig als direkte Laserinterferenzstrukturierung durchgeführt werden. Auch hierbei erfolgt die Belichtung des zu strukturierenden Materials mit Hilfe eines Laserinterferenzmusters, allerdings ist keine Entwicklung der bestrahlten Probe notwendig.

### **1.8.3 Anwendungen**

Die zweistufig durchgeführte holographische Laserstrukturierung fand bisher weite Anwendung bei der Herstellung photonischer Kristalle. In photonischen Kristallen variiert der Brechungsindex periodisch auf der Skala der Wellenlänge des Lichts.

Shishido et al. nutzten Laserinterferenzmuster, um zweidimensionale Titanoxidarrays herzustellen [165]. Durch Beugung eines gepulsten Laserstrahls an 3 Gittern wurde ein hexagonales Interferenzmuster erzeugt, mit dem ein Film aus einer Methacrylsäurematrix und einem Titanalkoxid orts aufgelöst an Orten hoher Laserintensität photoinitiert polymerisiert wurde. Nach beendeter Bestrahlung konnte nicht polymerisiertes Edukt mit Alkohol ausgewaschen werden, so dass der strukturierte Film durch Kalzination nun in Titanoxid überführt werden konnte. Auch in anderen Versuchen konnte durch diese Vorgehensweise periodisch strukturierte zweidimensionale Arrays aus Titanoxid [166-168] und  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischoxiden [169] hergestellt werden.

Im dreidimensionalen Fall können mit Hilfe von Holografie hochkomplexe Muster, wie z.B. dichteste Packungen erzeugt werden, wie Campell et al. zeigten [170, 171]. Sie nutzten das Prinzip der photoinitierten Polymerisation und erzeugten durch dreidimensionale 4-Strahl-Interferenz in photosensitiven Polymerharzen photonische Kristalle mit einer kubisch-flächenzentrierten Struktur und einer Gitterkonstante von 922 nm. Auch sie initiierten die Polymerisation des Harzes durch Beschuss mit 6 ns langen Laserpulsen und wuschen nach Beendigung der Vernetzung nichtpolymerisiertes Material aus. Es gelang

ihnen, Polymerfilme mit bis zu 60  $\mu\text{m}$  Dicke auf diese Weise zu strukturieren. Auch war es möglich, inverse Replika der Polymerkristalle aus Titanoxid durch einen Sol-Gel-Prozess mit Titan(IV)-ethoxid herzustellen, um eine stärkere Modulation des Brechungsindex zu erzielen. Allerdings stellte hierbei die Schrumpfung während des Sol-Gel-Prozesses ein Problem dar, da es zu einem Reißen der Replika kam.

Shoji et al. erzeugten Holzstapel-Strukturen in photosensitiven Harzen durch Bestrahlung mit Laserinterferenzmustern [172]. Dies erreichten sie durch Bestrahlung einer mit dem Harz gefüllten Glaszelle in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde die Zelle mit einem symmetrischen 4-Strahl-Interferenzmuster bestrahlt, im Anschluss wurde die Zelle nach Kippen um  $90^\circ$  erneut mit dem gleichen Interferenzmuster bestrahlt. Auf diese Weise erhielten die Autoren einen photonischen Kristall in Form eines Holzstapels, dessen Periodizität ohne Änderung seiner Symmetrie durch Variation des Winkels zwischen den vier Strahlen beeinflusst werden konnte. Der gleiche Arbeitsablauf konnte auch zur Herstellung der sogenannten Yablonovitch-Struktur verwendet werden [173].

Direkte Laserinterferenzstrukturierung mit zweidimensionalen Interferenzmuster wird zur Strukturierung von Metallen [174], Polymeren [175] und Oxidbeschichtungen eingesetzt. Bei Metallen liegt das Hauptaugenmerk auf der Optimierung des Verschleißverhaltens elektrischer Kontakte [176, 177] und der Verbesserung der Selektivität von solarselektiven Materialien für photothermische Anwendungen [178]. Des Weiteren wurde direkte Laserinterferenzstrukturierung als Methode zur Hochdurchsatzpräparation einer Bibliothek von Metallproben eingesetzt. Ein kontinuierliches binäres Nickel-Titan-Composition Spread wurde durch ein Laserinterferenzmuster in wohldefinierte Proben mit einem Abstand von 5  $\mu\text{m}$  aufgeteilt. Die Zusammensetzung und Mikrostruktur der so erhaltenen Einzelproben wurde mit Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenbeugung untersucht [179]. Periodisch strukturierte Polymeroberflächen finden in der Biotechnologie ihre Anwendung. Sie werden als mikrostrukturierte Substrate mit verbesserter Zelladhäsion eingesetzt [180-182]. Für die direkte Laserinterferenzstrukturierung oxidischer Materialien wurden, sind im Gegensatz zur zweistufig durchgeführten holographischen Strukturierungsprozess, bisher nur wenige Beispiele publiziert. Die Gruppen um Veith und Mücklich konnten durch Bestrahlung von Schichten einer metallorganischen Aluminiumvorstufe periodische Strukturen eines zweiphasigen Komposits von Aluminium in kristallinem Aluminiumoxid und von amorphem Aluminiumoxid erhalten [183]. In ähnlicher Weise gelang es Mücklich und Mathur, durch

Chemical Vapor Deposition abgeschiedene Eisenoxidschichten zu strukturieren, wodurch ein periodisches Muster aus magnetischen und nichtmagnetischen Eisenoxidphasen erzeugt werden konnte [184]. Eine Anwendung von Laserinterferenzstrukturierung auf katalytisch aktive Oxidschichten wurde bisher nicht berichtet.

## **1.9 Zielsetzung**

Ziel dieser Arbeit ist die Entdeckung und Optimierung von heterogenen Photokatalysatoren. Zur Entdeckung neuer Katalysatoren soll ein Hochdurchsatzverfahren für die Testung auf Aktivität für die photokatalytische Wasserstofferzeugung entwickelt und eingesetzt werden. Im ersten Schritt sollen hierzu in konventionellen Labortests mit Referenzkatalysatoren eine geeignete Testreaktion für die photokatalytische Wasserstofferzeugung gefunden werden. Potentielle Kandidaten als Testreaktion sind die photokatalytische Spaltung von Wasser ebenso wie die Erzeugung von Wasserstoff aus wässrigen Lösungen, welche Elektronendonoren als Opferreagenzien enthalten (siehe Abschnitt 1.3). Die Entwicklung des Hochdurchsatzverfahrens umfasst die Ausarbeitung eines grundlegenden Konzepts zur automatisierten Synthese von Katalysatorbibliotheken und zur Durchführung und Analyse miniaturisierter Bestrahlungsexperimente. Nach Evaluierung des Hochdurchsatzkonzepts in Hinblick auf die Durchführbarkeit der Testreaktion soll das Testverfahren praktisch bei der Suche nach neuen Photokatalysatoren eingesetzt werden. Bei dieser Suche sollen Suchstrategien der Kombinatorischen Chemie angewendet werden, wie Dotierstrategien und Composition Spreads. Charakterisierung der gefundenen Materialien und Bestätigung der Ergebnisse im konventionellen Labormaßstab soll die Entdeckung neuer Photokatalysatoren abrunden. Des Weiteren soll direkte Laserinterferenzstrukturierung als Methode zur Optimierung der katalytischen Aktivität photosensitiver Materialien eingesetzt werden. Im Rahmen dieses Teils der Arbeit sollen an einem geeigneten Mustersystem grundlegende Erkenntnisse über die Durchführbarkeit von Laserinterferenzstrukturierung an Mischoxidschichten gewonnen werden. Im Anschluss soll dieses Wissen eingesetzt werden, um katalytisch aktive Mischoxidschichten zu strukturieren. Photokatalysatortests sollen klären, inwieweit die Aktivität dieser Schichten, wie bereits in Abschnitt 1.8.1 beschrieben, durch gezielte Vergrößerung ihrer Oberfläche mit Hilfe von Laserinterferenzstrukturierung erhöht werden kann. Darüber hinaus soll überprüft werden, inwieweit dieses Konzepts erfolgreich auf heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen übertragen werden kann.

## **1.10 Bezeichnungen**

In dieser Arbeit werden alle oxidischen Katalysatoren durch ihre Zusammensetzung nach folgendem Schema bezeichnet  $A_xB_yC_z\dots D_{(100-x-y-z-\dots)}$ , wobei A, B, C, ... und D die im Oxid vorhandenen Metallatome angeben und die Indices die molaren Anteile der einzelnen Metallatome an der Gesamtheit aller Metallatome in mol% angeben.

**Kombinatorische Suche  
nach neuen Photokatalysatoren  
für die Wasserstoffherzeugung**

## **2 Kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren für die Wasserstoffherzeugung: Ergebnisse und Diskussion**

Die Entwicklung eines Hochdurchsatzverfahrens zur Entdeckung neuer Photokatalysatoren erfolgte nach der bereits in der Einleitung beschriebenen Vorgehensweise. An dieser Vorgehensweise orientiert sich auch die Reihenfolge der nächsten Kapitel. Zuerst wird der Aufbau des konventionellen Messstands und die Auswahl eines geeigneten Referenzkatalysators und passender Reaktionsbedingungen beschrieben. Im Anschluss wird das grundlegende Konzept für die Hochdurchsatztestung vorgestellt, bevor die Ergebnisse der Evaluierung dieses Verfahrens diskutiert werden. Die Entwicklung des Hochdurchsatzverfahrens wird durch die Vorstellung des automatisierten Syntheseverfahrens für Katalysatorbibliotheken vervollständigt, bevor ein endgültiger Überblick über den aus den zuvor gewonnenen Erkenntnissen entwickelten Arbeitsablauf gegeben wird. Die Anwendung dieses Arbeitsablaufs zur Entdeckung neuer Photokatalysatoren, die Validierung der im Hochdurchsatz gewonnenen Ergebnisse im konventionellen Test und die Charakterisierung der entdeckten Materialien bilden den Abschluss.

### **2.1 Aufbau eines konventionellen Messstands**

Wie bereits zuvor beschrieben, sollten zur Ermittlung geeigneter Testbedingungen in einem ersten Schritt Versuche im konventionellen Laborversuche durchgeführt werden. Die folgenden Abschnitte beschreiben das Grundkonzept des konventionellen Messstands und die Kalibration der daran angeschlossenen GC-Analytik.

#### **2.1.1 Konzeption des Messstands**

Als konventioneller Teststand wurde eine geschlossene Gaszirkulationsapparatur aufgebaut, in der der zu untersuchende Photokatalysator während der Bestrahlung im Reaktionsmedium suspendiert vorlag. 3 unterschiedliche Reaktionsgefäße wurden im Laufe dieser Arbeit verwendet: (A) ein konventioneller Laborphotoreaktor aus Quarzglas mit einem Gesamtvolumen von 350 mL für 150 mL Katalysatorsuspension, bei dem zur Bestrahlung eine Quecksilbertauchlampe eingesetzt wurde, (B) ein Glasreaktor mit einem Gesamtvolumen von 20 mL, bei dem die Bestrahlung der Reaktionsansätze mit Hilfe einer 500 W-Photolampe

(*Philips Agarphoto PF 318*) von der Unterseite des Reaktors her durchgeführt wurde und (C) ein Glasreaktor mit 120 mL Gesamtvolumen, der durch einen Ring aus 7 Energiesparlampen (*Osram Dulux® S G23*, 11W) von außen her bestrahlt wurde. Schematische Skizzen der drei Reaktorsysteme sind in Abb. 2-1 dargestellt.

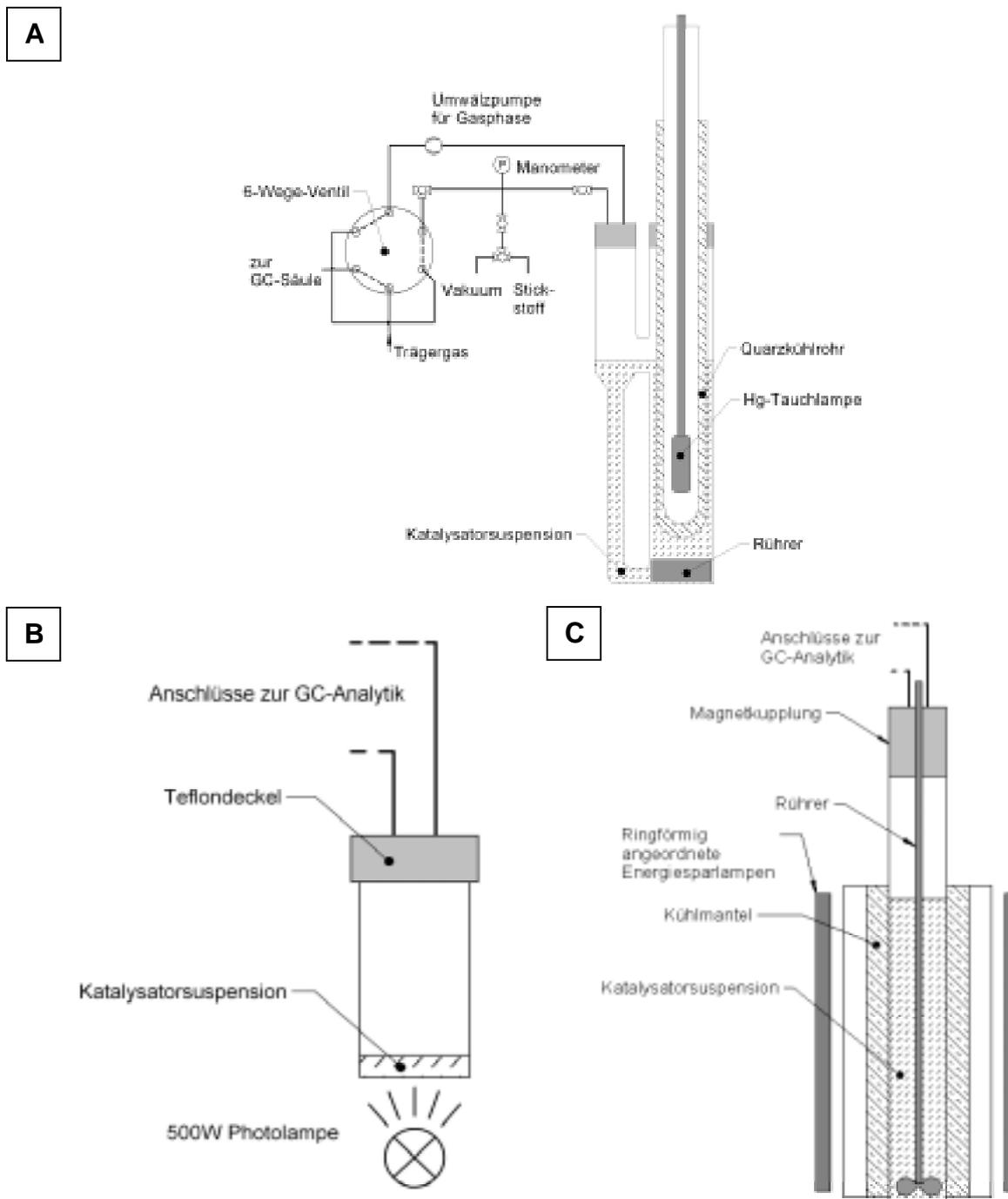


Abb. 2-1: (A) Skizze der geschlossenen Gaszirkulationsapparatur für Bestrahlungsexperimente im Labormaßstab am Beispiel des Quarzreaktors mit Hg-Tauchlampe; (B) Skizze des 20 mL-Glasreaktors; (C) 100 mL Glasreaktor

Die über der Katalysatorsuspension befindliche Gasatmosphäre wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert. Die Gaszirkulation wurde so konzipiert, dass die Möglichkeit bestand, im Reaktor vor Beginn der Reaktion mit Hilfe einer Vakuumpumpe und einer Stickstoffleitung eine Stickstoffatmosphäre zu schaffen. Während der Bestrahlungsexperimente wurde das zu analysierende Gasgemisch kontinuierlich mit Hilfe einer Umwälzpumpe über die Probenschleife des 6-Wege-Ventils des Gaschromatographen geleitet und zu definierten Zeitpunkten das in der Probenschleife enthaltene Gasgemisch analysiert.

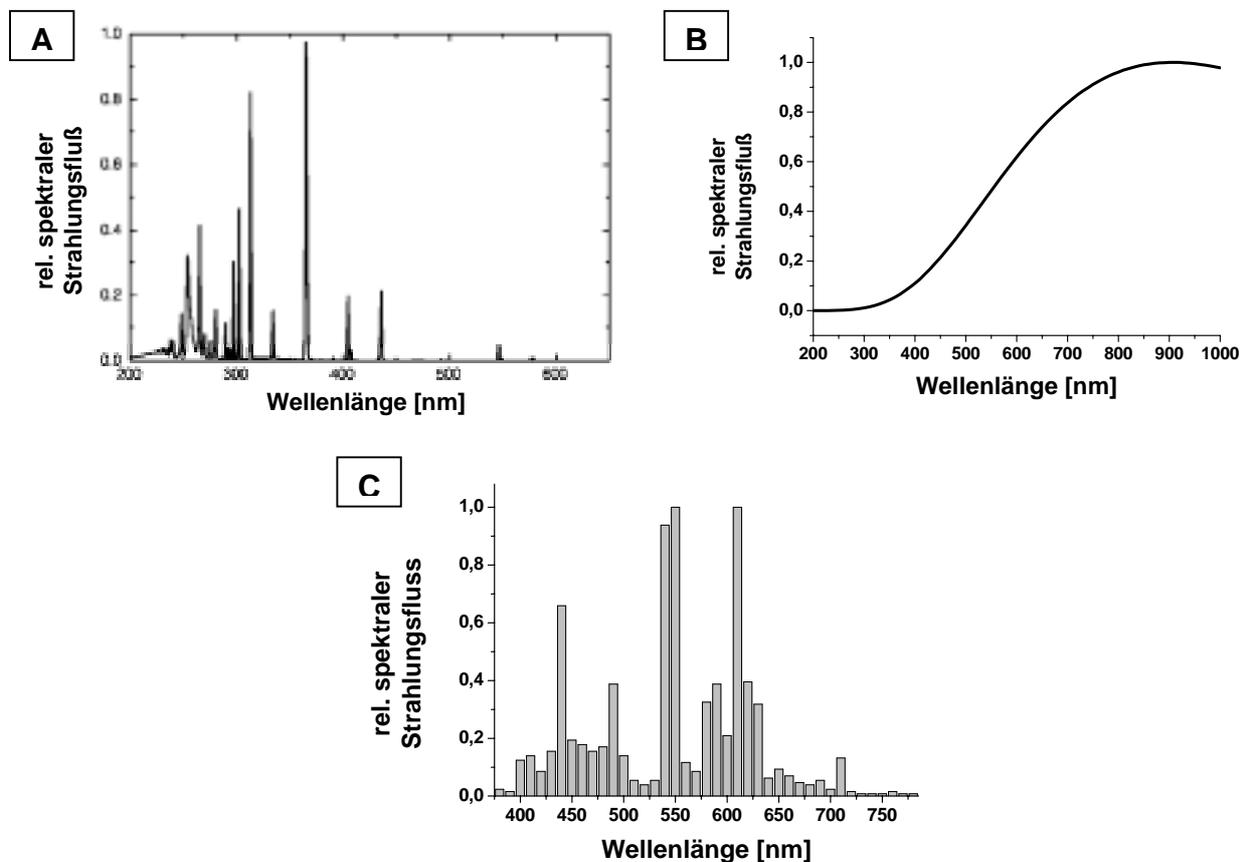


Abb. 2-2: Relativer spektraler Strahlungsfluss (A) der Hg-Tauchlampe TQ-150 mit Quarzkühlrohr [185], (B) der 500 W-Photolampe Philips Agarphoto PF 318 [186] und (C) der Osram Dulux S G23 Energiesparlampen [187] gegen die Wellenlänge

Der relative Strahlungsfluss der verwendeten Lichtquellen ist in Abb. 2-2 dargestellt [185-187]. Die für Reaktor A verwendete Quecksilbertauchlampe erlaubte in Verbindung mit dem Quarzkühlrohr die Bestrahlung der Katalysatorsuspensionen mit Strahlung im Bereich von UV-C-Strahlung bis hin zu sichtbarem Licht (Abb. 2-2A). Das Lampenspektrum der bei Reaktor B verwendeten 500 W-Photolampe (Abb. 2-2B) wurde aus der vom Hersteller angegebenen Farbtemperatur von 3200 K nach dem Planck-Gesetz berechnet [188] und zeigt,

dass diese Lichtquelle für Bestrahlung im UV-A und Vis-Bereich geeignet ist. Die zur Bestrahlung von Reaktor C eingesetzten Energiesparlampen verfügen über einen vernachlässigbaren Anteil im UV-A-Bereich und sind zur Bestrahlung mit sichtbarem Licht geeignet (Abb. 2-2C).

### 2.1.2 Kalibration des Gaschromatographen

Der mit der geschlossenen Gaszirkulationsanlage verbundene Gaschromatograph wurde mit Hilfe von Wasserelektrolyse auf Wasserstoff kalibriert. Die Kalibration wurde für den konventionellen Laborphotoreaktor aus Quarzglas (Reaktor A) und den 20 mL-Glasreaktor (Reaktor B) durchgeführt. Zur Kalibration wurde der Reaktor mit dem gleichen Volumen an Wasser gefüllt, wie während eines Bestrahlungsversuch Katalysatorsuspension vorhanden war. In dieses Wasser wurden zwei Platinelektroden getaucht, die gasdicht durch den Reaktordeckel geführt wurden und mit Gleichspannung beschaltet wurden. Hierdurch wurde eine geringe Menge des Wassers im Reaktor zu Wasserstoff und Sauerstoff elektrolysiert. Abb. 2-3 zeigt die Wasserstoffkalibration für den konventionellen Quarzphotoreaktor.

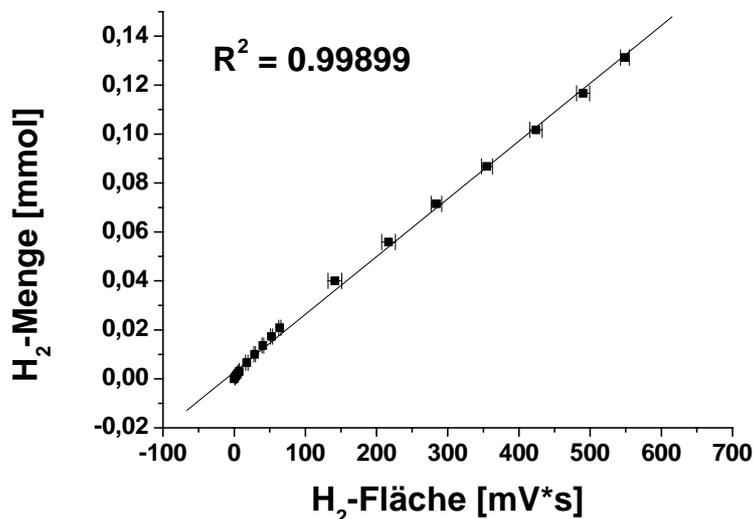


Abb. 2-3: Wasserstoffkalibration für den konventionellen Quarzphotoreaktor durch Elektrolyse von 150 mL Wasser.

Die entstandene Menge an Wasserstoff wurde nach dem Faraday-Gesetz aus der während der Elektrolyse geflossenen Ladung über den integrierten Elektrolysestrom berechnet und mit den vom Gaschromatographen ermittelten Detektorflächeneinheiten korreliert. Da auf diesem Wege die absolute Stoffmenge an Wasserstoff kalibriert wurde und im geschlossenen System gearbeitet wurde, muss das genaue Volumen des Reaktors für diese Art der Kalibration nicht

bekannt sein. Der Gaschromatograph arbeitet bei den kalibrierten Wasserstoffmengen im linearen Bereich des Wärmeleitfähigkeitsdetektors. Die Abweichung bei Reproduktion der Kalibrationsmessungen lag bei < 5 %. Die Nachweisgrenze für Wasserstoff betrug in dem Quarzglasreaktor 0.14 µmol, in dem 20 mL-Glasreaktor 0.038 µmol.

## **2.2 Auswahl geeigneter Testbedingungen und eines Referenzkatalysators**

### **2.2.1 Testreaktionen**

Als Zielreaktion für die kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren wurde die photokatalytische Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff definiert. Als Alternative wurde die Herstellung von Wasserstoff aus wässrigen Lösungen unter Verwendung von geeigneten Opferreagenzien ausgewählt.

Mit reinem Wasser wurde bei Verwendung der Quecksilbertauchlampe die Produktion einer linear mit der Bestrahlungszeit anwachsenden Wasserstoffmenge unter Blindbedingungen festgestellt; die Wasserstoffproduktionsrate lag bei 0.3 µmol Wasserstoff pro Stunde. Diese schwach ausgeprägte Blindreaktion beruht auf der Homolyse von Wasser zu Hydroxylradikalen und Wasserstoffatomen unter Bestrahlung mit UV-C-Strahlung (120 bis 190 nm) [189], die offenbar ebenfalls noch von der Quecksilbertauchlampe abgestrahlt wird. Mit der 500W-Photolampe und den Energiesparlampen wurde keine Blindreaktion festgestellt.

Bei Bestrahlung von Methanol-Wasser-Gemischen mit der Quecksilbertauchlampe wurde ebenfalls bereits in Abwesenheit eines Photokatalysators eine linear mit der Bestrahlungszeit ansteigende Wasserstoffmenge nachgewiesen. Bei der Verwendung der 500 W-Photolampe und der Osram-Energiesparlampen wurde die bei Einsatz der Hg-Tauchlampe auftretende Blindreaktion nicht beobachtet.

Liu et al. verglichen das Ausmaß der Wasserstoffproduktion mit und ohne einen Pt-TiO<sub>2</sub>-Photokatalysator für die als Elektronendonoren wirkenden Opferreagenzien Methanol, Na-EDTA, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und KI bei Verwendung von UV-Strahlung [190]. Sie zeigten, dass von diesen Opferreagenzien Methanol das höchste Verhältnis von photokatalytisch

entstandenem Wasserstoff zu durch Blindreaktion entstandenem Wasserstoff lieferte. Durch Bestrahlungsexperimente mit Filtern, die den Spektralbereich ihrer Lichtquelle mit einer Wellenlänge von  $< 300$  nm ausblendeten, konnten sie zeigen, dass die Blindreaktion für Methanol auf den Strahlungsanteil mit einer Wellenlänge  $< 300$  nm zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Tatsache zu sehen, dass mit der 500 W-Photolampe und den Energiesparlampen, die über keine Strahlungsanteile im Bereich  $< 300$  nm verfügen, keine Blindreaktion beobachtet wurde.

Die in dieser Arbeit gezeigten Photokatalysatortests mit der Quecksilbertauchlampe wurden ohne Filter durchgeführt. Für die Auswertung dieser Experimente wurde die gemessene Wasserstoffmenge ohne Korrektur für die Blindreaktion zugrundegelegt. Es handelt sich bei der beobachteten Wasserstoffproduktion also um eine Kombination aus Blindreaktion und photokatalytischer Reaktion. Auf eine Korrektur der Blindreaktion, beispielsweise durch Subtraktion, wurde verzichtet. Stattdessen wurde in den Abbildungen, die sich auf Messungen mit der Hg-Tauchlampe beziehen (Abb. 2-18, Abb. 2-19 und Abb. 2-27), die Stärke der Blindreaktion durch eine horizontale Linie markiert. Da in Experimenten mit der Photolampe und den Energiesparlampe keine Blindreaktion nachgewiesen wurde, ist der hierbei entstehende Wasserstoff ausschließlich der photokatalytischen Reaktion zuzuordnen.

## 2.2.2 Referenzkatalysatoren

Bei Beginn dieser Arbeit wurden die Materialien  $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$  und  $\text{NiO}_x\text{-In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$  als Katalysatoren für die Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff aus reinem Wasser mit sichtbarem Licht diskutiert [34, 58]. Aus diesem Grund wurde dieses Materialien als Referenzmaterialien ausgewählt, nachsynthetisiert und unter verschiedenen Bedingungen auf seine Aktivität hin getestet. Bei  $\text{NiO}_x\text{-In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$  handelt es sich um das  $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$ -Basismaterial, welches mit einer Ni-Lösung imprägniert wird, so dass durch ein angepasstes Kalzinations- und Reduktions-/Reoxidationsprogramm eine Ni-NiO-Doppelschicht als Cokatalysator auf dem Basismaterial aufgebracht wird. Allerdings waren in der Literatur keine detaillierten Daten zu dem Reduktions-/Reoxidationsprogramm veröffentlicht, so dass hier ein eigenes Temperatur- und Gasprogramm entwickelt wurde.

Nach der Synthese wurde die kristallographische Zusammensetzung von  $\text{In}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{TaO}_4$  mit Hilfe von Röntgenbeugung ermittelt. Das synthetisierte Produkt enthielt zu 99.10 % die gewünschte Phase, 0.09 %  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Tantit), 0.70 % NiO und 0.11 %  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ . Auch das UV-

VIS-Spektrum des Basismaterials zeigte Absorption in den gleichen Bereichen, wie in der Literatur berichtet.

Im konventionellen Test wurde bei Verwendung der Hg-Tauchlampe bereits mit dem Basismaterial photokatalytische Aktivität unter Bestrahlung mit UV-Licht festgestellt, wobei eine Wasserstoffproduktionsrate von 0.84  $\mu\text{mol/h}$  gefunden wurde, mit NiO<sub>x</sub>-In<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>TaO<sub>4</sub> wurde sogar eine deutliche Steigerung der Aktivität auf 7.5  $\mu\text{mol H}_2$  pro Stunde festgestellt. Somit lag die Wasserstoffproduktionsrate signifikant über der Blindreaktion von 0.3  $\mu\text{mol H}_2$  pro Stunde. Abb. 2-4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffproduktion aus einer Suspension von NiO<sub>x</sub>-In<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>TaO<sub>4</sub> in Wasser. Der lineare Anstieg der produzierten Wasserstoffmenge mit der Zeit ist typisch für die photokatalytische Reaktion, da die Zahl der eingestrahnten Photonen linear mit der Bestrahlungszeit ansteigt.

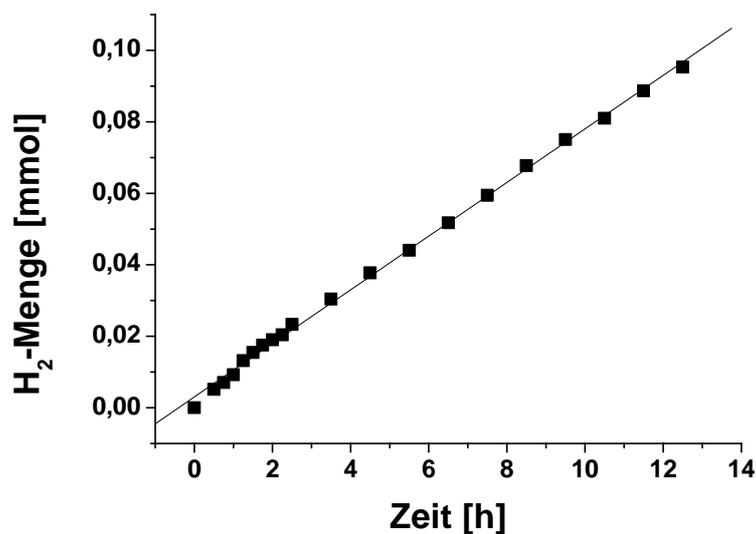


Abb. 2-4: Wasserstoffproduktion aus einer Suspension von 300 mg NiO<sub>x</sub>-In<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>TaO<sub>4</sub> in 150 mL Wasser bei Bestrahlung mit UV-Strahlung (Tauchlampe TQ150)

Beim Wechsel von dem Laborphotoreaktor mit UV-Tauchlampe auf den Glasreaktor mit 7 Energiesparlampen konnte mit NiO<sub>x</sub>-In<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>TaO<sub>4</sub> aus reinem Wasser keine Wasserstoffentwicklung detektiert werden, ebenso konnte auch bei Bestrahlung mit der 500 W-Photolampe kein Wasserstoff nachgewiesen werden. Da für das zu entwickelnde Hochdurchsatzkonzept keine Bestrahlung mit einer Quecksilbertauchlampe in Frage kam und aufgrund einer geplanten Miniaturisierung voraussichtlich ohnehin nur wesentlich geringere Wasserstoffmengen als im konventionellen Test nachzuweisen sein würden, wurde eine Alternative zum Testsystem NiO<sub>x</sub>-In<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>TaO<sub>4</sub>/Wasser gesucht. Als geeigneter

Referenzkatalysator erwies sich ein kohlenstoffdotiertes Titanoxid C-TiO<sub>2</sub>, welches nach [47] hergestellt wurde. Zwar konnte auch mit C-TiO<sub>2</sub> keine Wasserstoffentwicklung aus reinem Wasser unter Bestrahlung mit den Energiesparlampen und der Photolampe erzielt werden, allerdings produzierte dieses Material im Glasreaktor unter Bestrahlung mit dem Vis-Licht der Energiesparlampen signifikante Mengen an Wasserstoff in Anwesenheit des Opferreagenzes Methanol. Aus diesem Grund wurde für die Entwicklung eines Hochdurchsatzverfahrens C-TiO<sub>2</sub> als Referenzmaterial gewählt. Als Testreaktion diente die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser-Methanol-Mischungen. Die Ergebnisse der Testung von C-TiO<sub>2</sub> werden in den folgenden Abschnitten bei der Entwicklung einer Hochdurchsatzmethode zur Testung von Photokatalysatoren vorgestellt.

## **2.3 Entwicklung einer Hochdurchsatzmethode zur Testung von Photokatalysatorbibliotheken**

### **2.3.1 Grundlegendes Konzept und Auswahl der Reaktionsgefäße**

Aufgrund von Literaturdaten wurde entschieden, die Bestrahlung von Photokatalysatoren in geschlossenen Reaktoren durchzuführen. Die in der Arbeitsgruppe Maier standardmäßig als Synthesefläsche verwendeten 2 mL GC-Fläschchen erlauben bei der automatisierten Synthese eine vollständige Kompatibilität zu etablierten automatisierten Synthesetechniken und sind mit Crimp-Verschlüssen erhältlich, so dass sie prinzipiell auch als geschlossene Photoreaktoren geeignet sein sollten. Die Crimpverschlüsse verfügen über ein Nitrilkautschuk/FEP-Septum, durch das nach Beendigung der Bestrahlung mit Hilfe eines GC-Autosamplers die Gasatmosphäre in dem Behälter analysiert werden kann. Daher wurde eine Hochdurchsatz-GC-Methode zur Analyse der Gasatmosphäre entwickelt und die optische Transparenz der GC-Fläschchen und ihre Dichtigkeit in Hinblick auf das gewünschte Reaktionsprodukt Wasserstoff überprüft. Diese Punkte sind Inhalt der folgenden Abschnitte.

### **2.3.2 Die Hochdurchsatz-GC-Methode**

Für Hochdurchsatztests wurde eine Gaschromatographie-Autosamplermethode entwickelt, die die schnelle sequentielle Testung der Wasserstoff- und Sauerstoffmenge in den mit Septumdeckeln verschlossenen 2 mL GC-Flaschen mit Hilfe eines kommerziellen 100-fach-

Autosamplers ermöglicht, ohne dass eine spezielle Headspace-Analytik-Ausrüstung benötigt wird. Hierzu durchsticht die Nadel der Autosamplerspritze das Septum des Crimp-Deckels, entnimmt eine Gasprobe und injiziert diese in den Gaschromatographen. Es wurden in jedes GC-Fläschchen 250 µL Katalysatorsuspension eingefüllt. Hierdurch konnte verhindert werden, dass die Autosamplerspritze einen Teil der Suspension aufzieht und in die GC-Säule injiziert, wodurch die Säule verstopfen würde. Die Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff wurde auf einer Molsiebsäule durchgeführt, es wurde Stickstoff als Trägergas verwendet und als Detektor diente ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Trennung erfolgte in 2 Minuten.

### 2.3.3 Optische Transparenz der Reaktionsgefäße

Die optische Transparenz wurde mit Hilfe eines UV-Vis-Spektrometers überprüft. Hierzu wurde die Transmission eines GC-Vials im Bereich von 230 bis 1100 nm bestimmt. Abb. 2-5 zeigt das UV-Vis-Spektrum des Glases der GC-Fläschchen. Das Material zeigt konstant hohe Transmission oberhalb von 360 nm, darunter fällt die Durchlässigkeit stark ab, bis unterhalb von 270 nm das komplette Licht vom Glas absorbiert wird. Aus diesem Grund eignen sich die verwendeten Gläschen als Reaktionsgefäße für Photoreaktionen im Bereich des sichtbaren Lichts sowie im UV-A-Bereich.

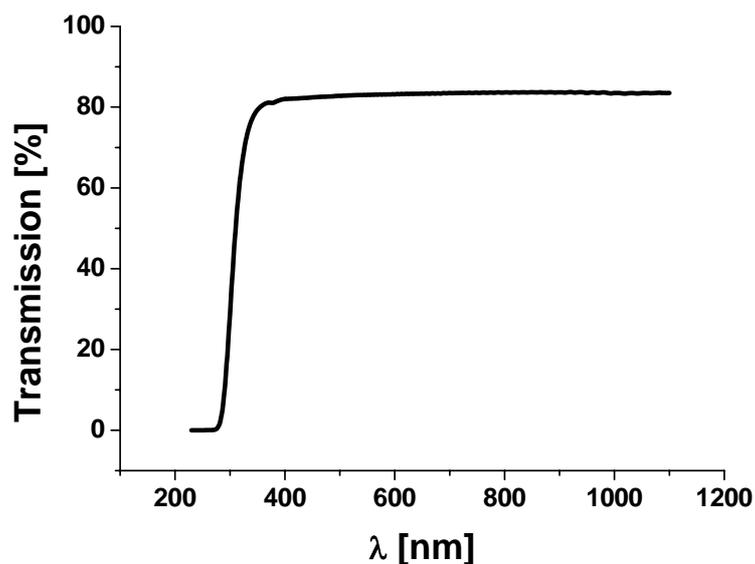


Abb. 2-5: Transmissionsspektrum der als miniaturisierte Photoreaktoren eingesetzten GC-Fläschchen

### 2.3.4 Dichtigkeit der Reaktionsgefäße

Um die Dichtigkeit der GC-Fläschchen für Wasserstoff zu untersuchen, wurden 50 Gefäße in einem Handschuhbeutel mit einem Gemisch aus 200 ppm Wasserstoff in Stickstoff befüllt. Direkt nach dem Befüllen mit dem Gasgemisch wurde die Zusammensetzung der Gasphase in 5 Fläschchen bestimmt; die Gasphase in den anderen 45 Fläschchen wurde 24 Stunden später analysiert. Als Vergleichsproben wurden mit 5 GC-Vials mit Luft untersucht. Abb. 2-6 fasst die Ergebnisse des Dichtigkeitstests zusammen.

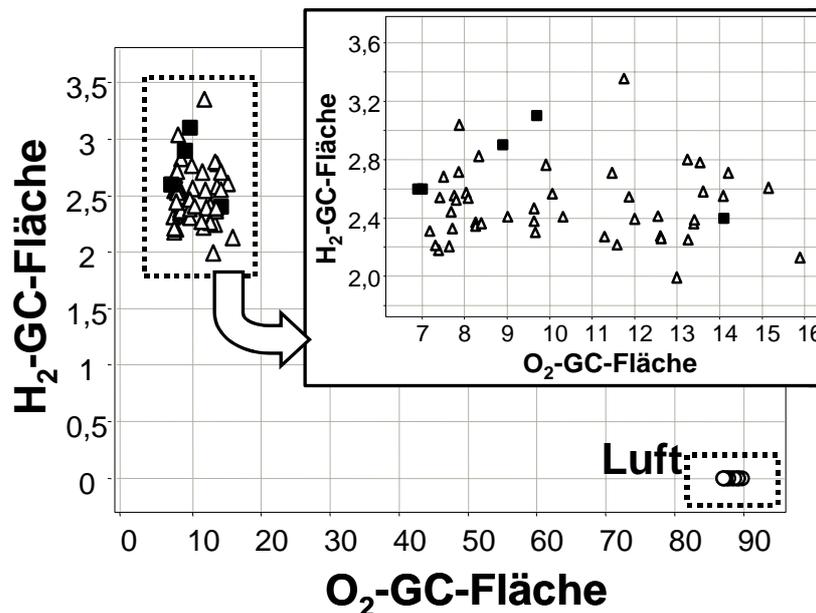


Abb. 2-6: Ergebnis des an 50 GC-Vials durchgeführten Dichtigkeitstests. (■) bezeichnet Proben, die direkt nach dem Befüllen analysiert wurden, (△) stehen für die 24 h nach Befüllen analysierten Proben. (○) stellen mit Luft gefüllte Vergleichsproben dar. Der Ausschnitt ist eine Vergrößerung des durch einen Rahmen und den Pfeil markierten Bereich.

Die Auftragung zeigt die in der Gasphase ermittelten Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von dem in dem Gefäß enthaltenen Restsauerstoff. Das enge Zusammenliegen des Sauerstoffwertes der 5 mit Luft gefüllten Vergleichsproben bestätigt, dass mit einem Standard-Flüssigkeitsautosampler auch bei gasförmigen Proben eine für eine semi-quantitative Analytik ausreichende Reproduzierbarkeit erreicht werden kann. Die im Handschuhbeutel mit dem H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemisch gefüllten Gefäße zeigen gegenüber den Vergleichsproben einen deutlich erniedrigten Sauerstoffwert, welcher auf das Vorhandensein von Restsauerstoff zurückzuführen ist. Im Falle der nach 24 h untersuchten Proben lagen sowohl die Werte für Wasserstoff als auch die Werte für Sauerstoff im Bereich der direkt nach Befüllen untersuchten Proben. Bei massiver Undichtigkeit der Behälter wäre ein

Ansteigen des Sauerstoffwertes und ein Abfallen des Wasserstoffwertes im für die nach 24 h untersuchten Proben im Vergleich zu den direkt vermessenen Proben zu erwarten gewesen. Aufgrund des Ausbleibens dieser Änderungen können die verwendeten Gefäße als hinreichend dichte Reaktoren für die photokatalytische Wasserstofferzeugung angesehen werden.

## **2.4 Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter auf das Hochdurchsatzverfahren**

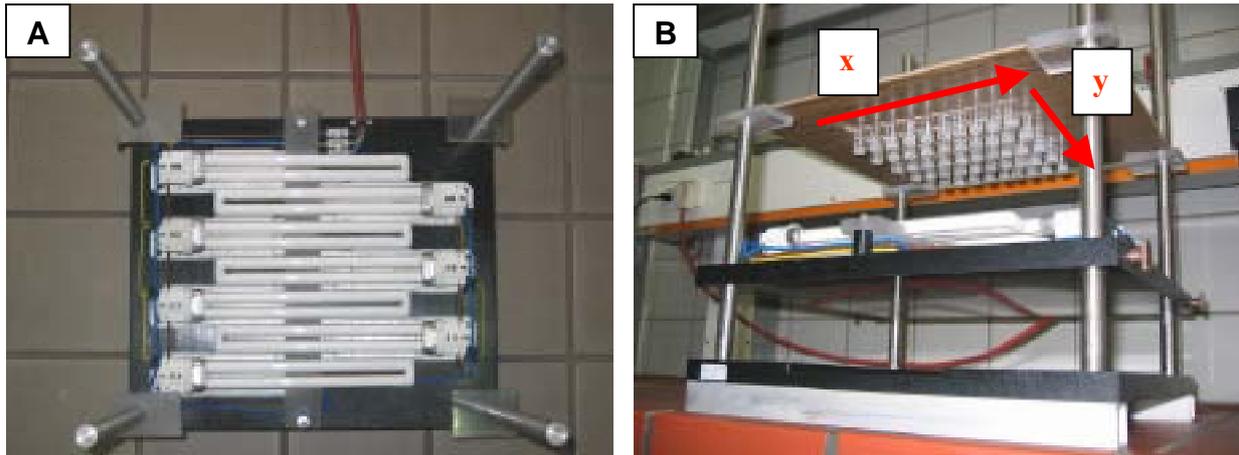
Der Einfluss folgender Prozessparameter auf das Hochdurchsatzverfahren zur Entdeckung neuer Photokatalysatoren wurde in Betracht gezogen:

- Die Strahlungsleistung der Lichtquelle
- Die Körnung der verwendeten Katalysatoren
- die Gasatmosphäre im Photoreaktor.
- Die verwendete Lichtquelle

Der Einfluss dieser Parameter auf das Ergebnis der Hochdurchsatztests wurde einzeln untersucht und wird im Folgenden dargestellt.

### **2.4.1 Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die photokatalytische Aktivität**

Um den Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die photokatalytische Aktivität zu untersuchen, wurde die Testreaktion mit 50 identischen Proben mit kohlenstoffdotiertem Titanoxid als Referenzkatalysator durchgeführt. Es wurden Suspensionen, bestehend aus 200 µmol des Katalysators in 250 µL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) für 24 h bestrahlt, und die produzierte Wasserstoffmenge mit Hilfe der GC-Autosamplermethode bestimmt. Die Bestrahlung wurde mit Hilfe von 7 Energiesparlampen (*Osram Dulux® S G23*, 11 W) durchgeführt, welche, wie in Abb. 2-7A gezeigt, flächenförmig angeordnet waren. Die Proben wurden hängend über dem Lampenarray positioniert, so dass die Proben von der Unterseite her bestrahlt werden konnten.



**Abb. 2-7:** (A) Flächenförmige Anordnung der Lampen im Hochdurchsatzaufbau (B) Hängende Positionierung der zu untersuchenden Katalysatorproben über dem Lampenarray

Die relative Bestrahlungsstärke in Abhängigkeit von der Position über der Lichtquelle wurde durch Ferri-Oxalat-Aktinometrie ermittelt, welche eine Messung der Bestrahlungsstärke im Bereich von 250 bis 500 nm ermöglicht [191]. Abb. 2-8A zeigt die Verteilung der Bestrahlungsstärke über den Messaufbau. Die höchste Bestrahlungsstärke ist im Zentrum des Aufbaus zu finden (Abb. 2-8B). Betrachtet man die Abhängigkeit der produzierten Wasserstoffmenge von der Strahlungsleistung (Abb. 2-8C), so kann im Grunde ein linearer Trend beobachtet werden. Allerdings erscheinen die Daten relativ stark gestreut. Dies kann durch Aufsummierung aller auftretenden Fehler im Messprozess interpretiert werden, da der Fehler im letztendlich erhaltenen Wasserstoffsignal gleich der Summe der Beträge aller Fehler während der Messung ist, seien es Unregelmäßigkeiten in den Volumina der verwendeten GC-Vials, ungleichmäßige Verteilung der suspendierten Katalysatoren, Messfehler des Gaschromatographen oder Fehler bei der Bestimmung der relativen Lichtstärke. Ausgehend von den gezeigten Ergebnissen erscheint es für ein Primary Screening-Verfahren ausreichend, eine Abweichung in der Bestrahlungsstärke von weniger als 20 % gegenüber dem Maximalwert zu tolerieren (gestrichelter Rahmen in Abb. 2-8C). Dies wird durch den in Abb. 2-8D gezeigten Box-Plot bestätigt: 4 Punkte liegen außerhalb der Ausreißergrenzen (durch  $nBox$  und  $-nBox$  dargestellt). Ohne Berücksichtigung der Ausreißer ergibt sich für die mit Proben einer relativen Strahlungsleistung von mehr als 0.8 eine mittlere relative H<sub>2</sub>-Produktion von 0.56 (□) bei einer absoluten Standardabweichung (SD) von 0.06, was einer relativen Standardabweichung von 11 % entspricht. Diese Abweichung ist für ein Primary-Screening-Verfahren tolerierbar.

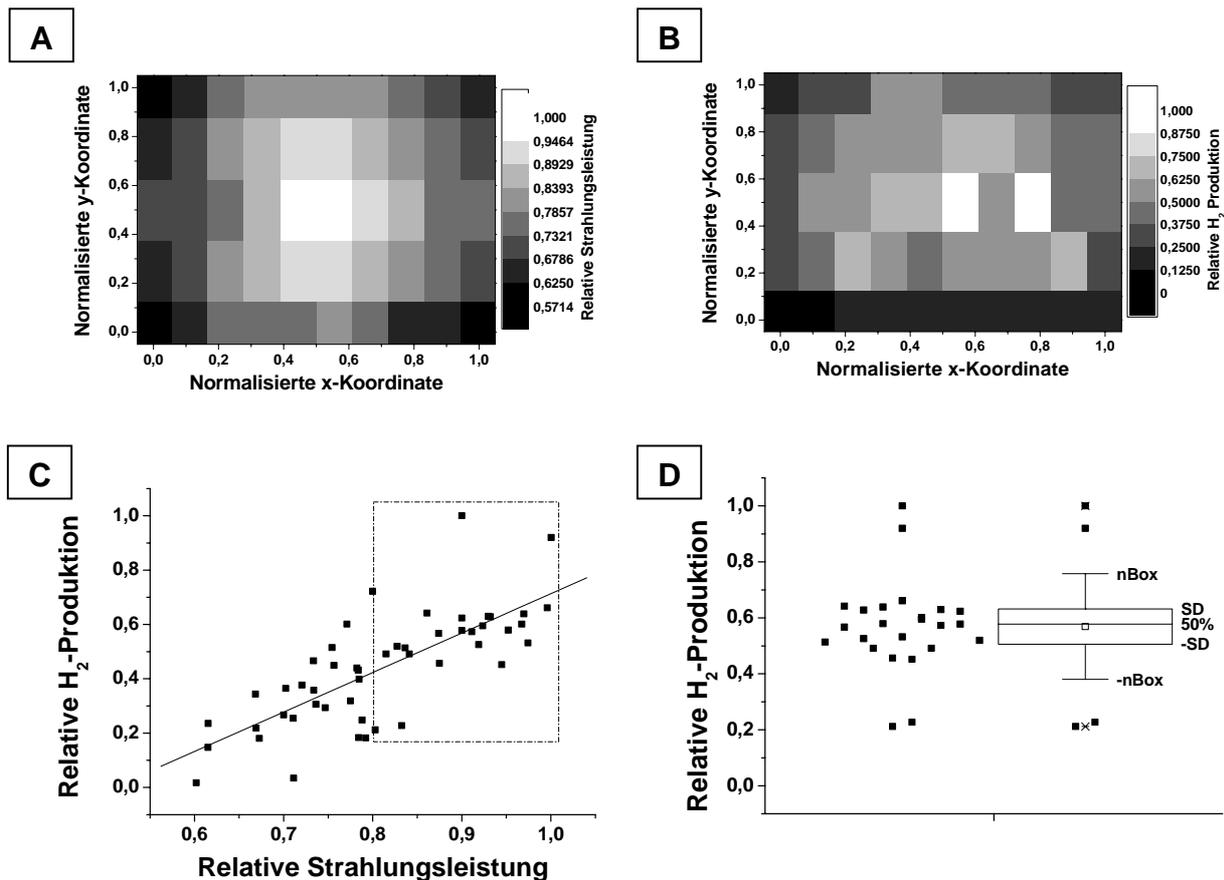


Abb. 2-8: (A) Verteilung der Bestrahlungsstärke über den Messaufbau (B) Abhängigkeit der produzierten Wasserstoffmenge von der Position der Probe im Messaufbau. Jede Probe enthielt 200  $\mu\text{mol}$  C-TiO<sub>2</sub>-Katalysator in 250  $\mu\text{L}$  H<sub>2</sub>O/Methanol-Gemisch (1:1 v/v) unter Luft, Bestrahlungszeit 24 h. (C) Abhängigkeit der produzierten Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der Strahlungsleistung. Der gestrichelte Rahmen umfasst Proben mit weniger als 20 % Unterschied in der Strahlungsleistung gegenüber dem Maximalwert. (D) Box-Plot der in dem gestrichelten Rahmen enthaltenen Proben.

#### 2.4.2 Einfluss der Katalysatorkörnung und der Gasatmosphäre

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Bestrahlungsstärke wurde die Abhängigkeit der photokatalytisch erzeugten Wasserstoffmenge von der Körnung des Referenzkatalysators C-TiO<sub>2</sub> im Hochdurchsatzexperiment und im konventionellen Laborversuch ermittelt. Eine Charge des Referenzmaterials wurde in fünf unterschiedliche Siebfraktionen (< 25  $\mu\text{m}$ , 25-50  $\mu\text{m}$ , 50-75  $\mu\text{m}$ , 75-100  $\mu\text{m}$ , 100-200  $\mu\text{m}$ ) aufgeteilt. Der Kohlenstoffgehalt in allen Siebfraktionen wurde durch CHN-Analyse überprüft. Er betrug bei allen Siebfraktionen konstant 0.27 %, so dass Segregationseffekte zwischen kohlenstoffhaltigen Spezies und Titanoxid beim Mahlen und beim Siebvorgang ausgeschlossen werden. Für den Hochdurchsatzversuch wurden jeweils 5 Proben jeder Siebfraktion (16 mg, entspricht 200  $\mu\text{mol}$ ) im Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v, 250  $\mu\text{L}$ ) suspendiert und für 24 h bestrahlt. Die Anordnung der Proben erfolgte innerhalb des zuvor

bestimmten Bereichs mit Abweichungen in der Bestrahlungsstärke von < 20 % nach dem Prinzip des Lateinischen Quadrats wie in Abb. 2-9 gezeigt.

x \ y	1	2	3	4	5
1	100-200 µm	75-100 µm	50-75 µm	25-50 µm	< 25 µm
2	< 25 µm	100-200 µm	75-100 µm	50-75 µm	25-50 µm
3	25-50 µm	< 25 µm	100-200 µm	75-100 µm	50-75 µm
4	50-75 µm	25-50 µm	< 25 µm	100-200 µm	75-100 µm
5	75-100 µm	50-75 µm	25-50 µm	< 25 µm	100-200 µm

**Abb. 2-9: Anordnung der Katalysatorproben über dem Lampenarray zur Bestimmung des Einflusses der Größe der Siebfraktion auf die photokatalytische Aktivität**

Im Hochdurchsatzexperiment konnte, wie in Abb. 2-10 dargestellt, mit abnehmender Katalysatorkörnung von 100-200 µm bis zur 50-75 µm Siebfraktion ein Ansteigen der innerhalb von 24 Stunden produzierten Wasserstoffmenge gefunden werden. Der Anstieg der Aktivität hin zu kleinen Körnungen entspricht dem Anwachsen der äußeren, dem Licht zugänglichen Oberfläche der Katalysatorkörner mit abnehmender Korngröße. Unterhalb von 50 µm wurde allerdings ein Einbruch der photokatalytischen Aktivität gefunden, der dem Einfluss der äußeren Katalysatoroberfläche entgegenspricht. Die Verwendung dieser Körnungen führte nämlich zur Ausbildung von stabilen, opaken Suspensionen, während die Suspensionen bei den größeren Körnungen klar blieben und sich relativ schnell separierten. Aus diesem Grund war bei kleinen Korngrößen nur ein Bruchteil des in den Gefäßen vorhandenen Katalysators an der photokatalytischen Reaktion beteiligt. Ein Vergleich der im Hochdurchsatztest erhaltenen Ergebnisse mit Daten von Tests im Labormaßstab zeigte beim konventionellen Test einen ähnlichen, wenn auch verschobenen Verlauf der produzierten Wasserstoffmenge über die Größe der Katalysatorkörnung. Hier lag das Maximum der Aktivität bei einer Körnung von 25 bis 50 µm. Aus diesem Grunde wurde für konventionelle Tests einheitlich Proben der Siebfraktion 25-50 µm eingesetzt.

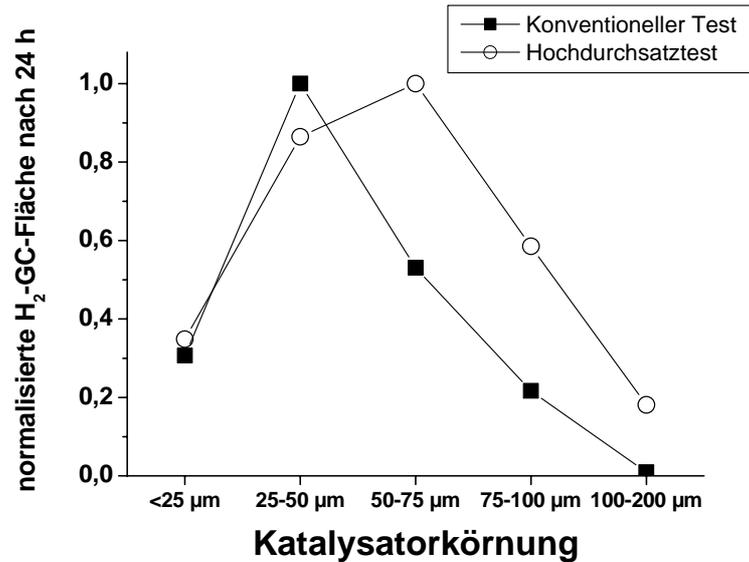
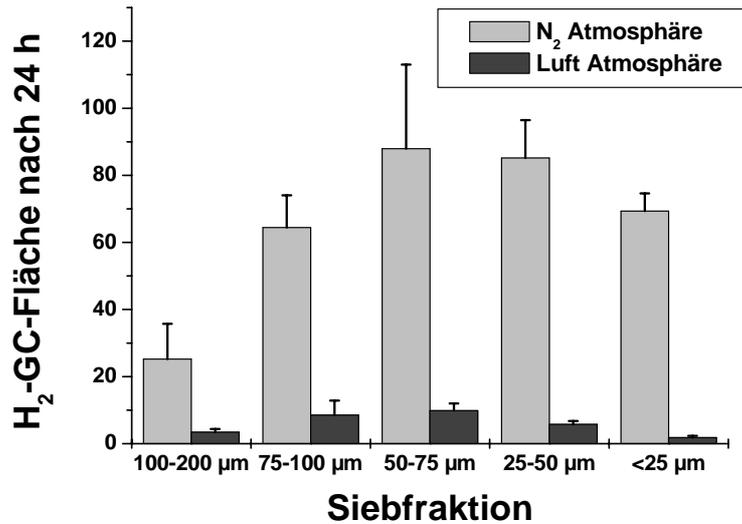


Abb. 2-10: Vergleich des Einflusses der Katalysatorkörnung auf die nach 24 h erhaltene Wasserstoff-GC-Fläche. Zur besseren Visualisierung und optischen Vergleichbarkeit wurden die jeweils die unterschiedlichen Messreihen für konventionelle Tests und Hochdurchsatztests normalisiert dargestellt. Hochdurchsatztest: 16 mg C-TiO<sub>2</sub> in 250 μL Methanol/Wassergemisch (1:1 v/v), Luft als Atmosphäre; konventioneller Test: 250 mg C-TiO<sub>2</sub> in 60 mL Methanol/Wassergemisch (1:1 v/v), Luft als Atmosphäre, Glasreaktor mit Energiesparlampen

Der Einfluss der in den Reaktionsgefäßen eingeschlossenen Gasatmosphäre auf die Wasserstoffproduktion wurde ebenfalls im Hochdurchsatztest untersucht. Hierzu wurde die Reaktion einmal unter Luft durchgeführt sowie, wie auch bereits bei der Überprüfung der Dichtigkeit der GC-Vials, die in den Reaktionsgefäßen befindliche Luft in einem Handschuhbeutel durch wiederholtes Evakuieren des Beutels und Wiederauffüllen gegen Stickstoff ausgetauscht. Abb. 2-11 zeigt den Vergleich zwischen dem Hochdurchsatzexperiment unter Luft und dem Versuch unter Stickstoffatmosphäre. In beiden Fällen durchläuft die Abhängigkeit der nach 24 Stunden produzierten Wasserstoffmenge von der Katalysatorkörnung ein Maximum bei 50-75 μm. Die unter Stickstoffatmosphäre produzierte Wasserstoffmenge liegt etwa eine Zehnerpotenz über der unter Luft produzierten Menge.



**Abb. 2-11:** Einfluss der Katalysatorkörnung und der Gasatmosphäre auf die photokatalytische Aktivität von C-TiO<sub>2</sub> im Hochdurchsatztest. Die H<sub>2</sub>-GC-Fläche gibt den Mittelwert aus 5 Proben an. Reaktionsbedingungen: 16 mg C-TiO<sub>2</sub> in 250 µL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v), Bestrahlungszeit 24 h.

Um den im Hochdurchsatzexperiment beobachteten deutlichen Unterschied in der Wasserstoffproduktion unter Stickstoffatmosphäre und unter Luft näher erklären zu können, wurde im konventionellen Laborversuch die photokatalytische Wasserstoffproduktion aus wässriger Methanol/Wasser-Lösung mit einer C-TiO<sub>2</sub>-Probe der Körnung 25-50 µm unter diesen beiden Atmosphären untersucht. Hierzu wurde einmal die Reaktion unter Luft gefahren, beim zweiten Versuch wurde der Reaktor vor Beginn der Reaktion fünfmal evakuiert und jeweils wieder mit Stickstoff aufgefüllt. In Abb. 2-12 ist der zeitliche Verlauf der Wasserstoff- und Sauerstoffmenge in der geschlossenen Gaszirkulationsapparatur dargestellt. Im Falle des Versuchs unter Luft (Abb. 2-12A) konnte ein Verbrauch an Sauerstoff festgestellt werden; erst nach dem kompletten Verbrauch des Sauerstoffes setzte die Wasserstoffproduktion ein. Hieraus ergibt sich eine Induktionszeit von 10 Stunden, bevor Wasserstoff nachgewiesen konnte. Wurde der Versuch von Anfang an ohne Sauerstoff im Reaktor gefahren (Abb. 2-12B), setzte die Wasserstoffproduktion sofort ein. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem von Miller und Bowker beobachteten Einbruch der photokatalytischen Wasserstoffproduktion aus wässriger Methanollösung an Pd-TiO<sub>2</sub> in einer Stickstoffatmosphäre bei Zugabe von Sauerstoff [41], da in diesem Fall der entstehende Wasserstoff von Sauerstoff abgefangen wird.

Desweiteren wurde beim Versuch unter Stickstoff eine höhere Wasserstoffproduktionsrate festgestellt (0.59 Flächeneinheiten pro Minute unter Stickstoff, im Vergleich zu 0.28 Flächeneinheiten pro Minute unter Luft). Als Konsequenz aus diesem konventionellen Versuch und dem Hochdurchsatztest unter Luft und unter Stickstoff wurden alle weiteren Tests zur photokatalytischen Wasserstofferzeugung aus wässrigen Methanol-Lösungen unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Auf diese Weise konnte die während der Bestrahlung entstehende Wasserstoffmenge maximiert werden, um die Chancen für die Entdeckung neuer Photokatalysatoren zu erhöhen.

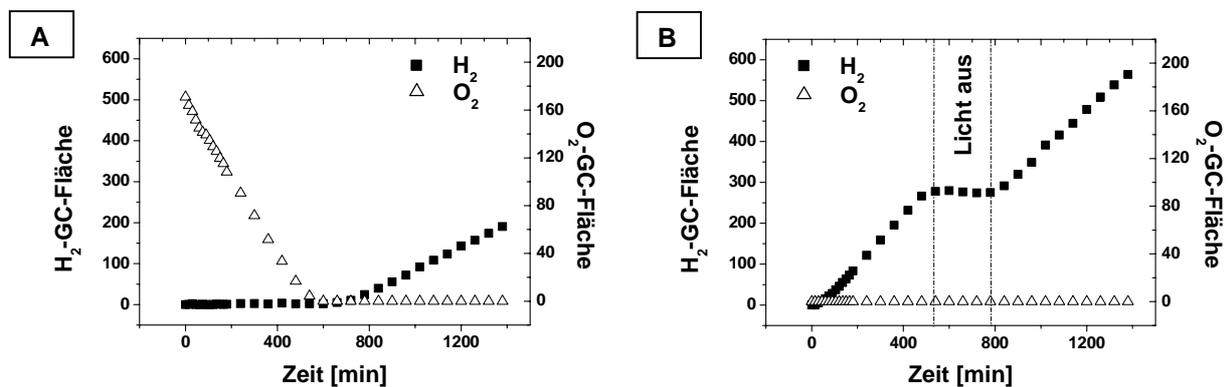


Abb. 2-12: Zeitabhängige Entwicklung der Wasserstoffproduktion und der Änderung im Sauerstoffgehalt unter (A) Luft und (B) unter Stickstoff. Reaktionsbedingungen: 250 mg C-TiO<sub>2</sub>-Katalysator suspendiert in 60 mL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v). Bestrahlung im Glasreaktor mit Energiesparlampen.

### 2.4.3 Vergleich unterschiedlicher Hochdurchsatz-Bestrahlungseinheiten

Eine gleichmäßige Lichtverteilung stellt, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung parallelisierter Photokatalysatortests dar. Des Weiteren ist eine hohe Bestrahlungsstärke wünschenswert, um die produzierte Menge an Wasserstoff zu erhöhen und dadurch auch die Detektion wenig aktiver Materialien zu ermöglichen. Neben dem für die Vorversuche genutzten, in Abb. 2-7 gezeigten Bestrahlungseinheit wurden daher weitere Konzepte zur parallelisierten Bestrahlung von Proben getestet. Es wurden hierzu zwei Aufbauten mit Leuchtdioden, ein kommerzieller 300W-Sonnensimulator der Firma *LOT Oriol* und ein Aufbau mit einer 500W-Photolampe verwendet.

Bei Verwendung einer Leuchtdiode pro Probegefäß ermöglichen Lampenarrays aus Leuchtdioden ein technisch einfaches Numbering-Up und somit vielfache Parallelisierung der Photokatalyseexperimente. Als Leuchtdioden wurden UV-A-Leuchtdioden (*Toyoda Gosei Ltd.*,

*Modell E1L5M-3P0A2-01*) mit einer Emissionswellenlänge von 385 nm bei einer Lichtleistung von 1.1 mW sowie blaue Hochleistungsleuchtdioden (*Luxeon V Emitter*) mit einer Lichtleistung von 5 W bei 455 nm eingesetzt. Die Leuchtdioden wurden so unter den Gefäßen angeordnet, dass der Boden des Reaktionsgefäßes komplett durch den Lichtkegel der Leuchtdiode angestrahlt wurde.

Mit Hilfe der *Luxeon*-Hochleistungsleuchtdioden konnte mit dem Referenzmaterial C-TiO<sub>2</sub> keine Wasserstoffentwicklung aus wässriger Methanol-Lösung erhalten werden, obwohl das Material bereits bei der Emissionswellenlänge der LED deutliche Absorption besitzt [47]. Aus diesem Grund wurde auf weitere Versuche mit diesen Lichtquellen verzichtet. Bestrahlung mit den UV-A-Leuchtdioden lieferte für die Testreaktion aufgrund der geringen Lichtleistung deutlich geringere Wasserstoffmengen als bei Verwendung des Energiesparlampenaufbaus. Eine deutlich höhere Wasserstoffentwicklung konnte mit Hilfe der 500W-Photolampe (*Philips Agarphoto PF 318*) erzielt werden. Die höchste Wasserstoffproduktion wurde mit dem Solarsimulator erreicht. Nachteil des in dieser Arbeit verwendeten Solarsimulators ist die relativ kleine bestrahlte Fläche von 50 x 50 mm<sup>2</sup>, die nur die parallele Bestrahlung von 16 GC-Vials während einer Messung erlaubt, sowie der abwärts gerichtete Strahlengang, welcher ein Umstülpen der Proben erfordert, so dass eine Kontamination der Septen mit pulverförmigem Katalysator und dadurch später eine Verstopfen der GC-Autosampler-Spritze bzw. der GC-Säule hervorrufen kann.

## **2.5 Automatisierte Synthese von Katalysatorbibliotheken**

Katalysatorbibliotheken wurden automatisiert mit Hilfe eines kommerziellen Pipettierroboters (Modell *Lissy*, Firma *Zinsser*) nach unterschiedlichen Sol-Gel-Rezepten aus Stammlösungen der in einem Katalysator vorhandenen Elemente hergestellt. Da beim Sol-Gel-Prozess ausschließlich flüssige Edukte verwendet werden, eignet er sich optimal zur Automatisierung mit Pipettierrobotern. Des Weiteren kann durch Anpassung des Sol-Gel-Rezepts eine hohe Variabilität bei der Synthese erreicht werden, da viele Sol-Gel-Rezepte tolerant gegenüber der Zugabe einer gewissen Menge von Fremdionen sind, so dass auf diesem Wege auch dotierte Oxide oder Mischoxide hergestellt werden können.

Der Herstellungsprozess ist in folgende Schritte gegliedert:

- Definition der Zusammensetzung der zu synthetisierenden Proben und Erstellung eines Belegungsplans mit Hilfe der Software *Plattenbau* [192]
- Wahl eines zur Synthese der Proben geeigneten Sol-Gel-Rezepts. Die Wahl dieses Rezeptes richtet sich sowohl nach den zu synthetisierenden Materialien als auch nach der Verfügbarkeit von geeigneten Stammlösungen. Die verwendeten Stammlösungen müssen während der Zeit der Synthese hinreichende Stabilität zeigen, so dass keine Ausfällungen auftreten. Dies kann durch die Auswahl geeigneter Metallvorstufen, Lösemittel und Additive, wie beispielsweise Komplexbildner erreicht werden.
- Konvertierung des Rezepts in ein mit *Plattenbau* kompatibles elektronisches Format
- Erstellung einer Pipettierliste für den Roboter durch *Plattenbau*. Diese Liste enthält alle Informationen zu den zu pipettierenden Volumina der Stammlösungen
- Durchführung der Synthese: Als Synthesegefäße wurden GC-Fläschchen aus Glas mit einem Volumen von 2 mL verwendet. Diese wurden in Racks mit 10 Spalten und 5 Reihen angeordnet. Die Stammlösungen und die Synthesegefäße wurden mit Hilfe von Anschlägen auf der Arbeitsfläche des Roboters positioniert, und die erforderlichen Pipettiervorgänge wurden durchgeführt. Bezogen auf den Gesamtgehalt an Metallderivaten wurden von jedem Katalysator 200 µmol hergestellt,.
- Weitere Nachbehandlung der synthetisierten Proben (Mischen der Ansätze, Altern, Kalzination)

## **2.6 Hochdurchsatztest auf photokatalytische Aktivität**

Ausgehend von den in den Vorversuchen gewonnenen Erkenntnissen wurde der in Abb. 2-13 dargestellte Arbeitsablauf für die Hochdurchsatztestung potentieller Photokatalysatoren entwickelt. Nach der automatisierten Synthese mit Hilfe von Pipettierrobotern und anschließender Trocknung und Kalzination wurden die synthetisierten Materialien manuell gemahlen. Im Anschluss erfolgte die Herstellung der Katalysatorsuspensionen. Diese wurden in einem Glovebag unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt und in einer speziellen Belichtungseinheit für 24 Stunden bestrahlt. Im Anschluss wurde die Gasatmosphäre mit Hilfe der Hochdurchsatz-GC-Methode sequentiell getestet.

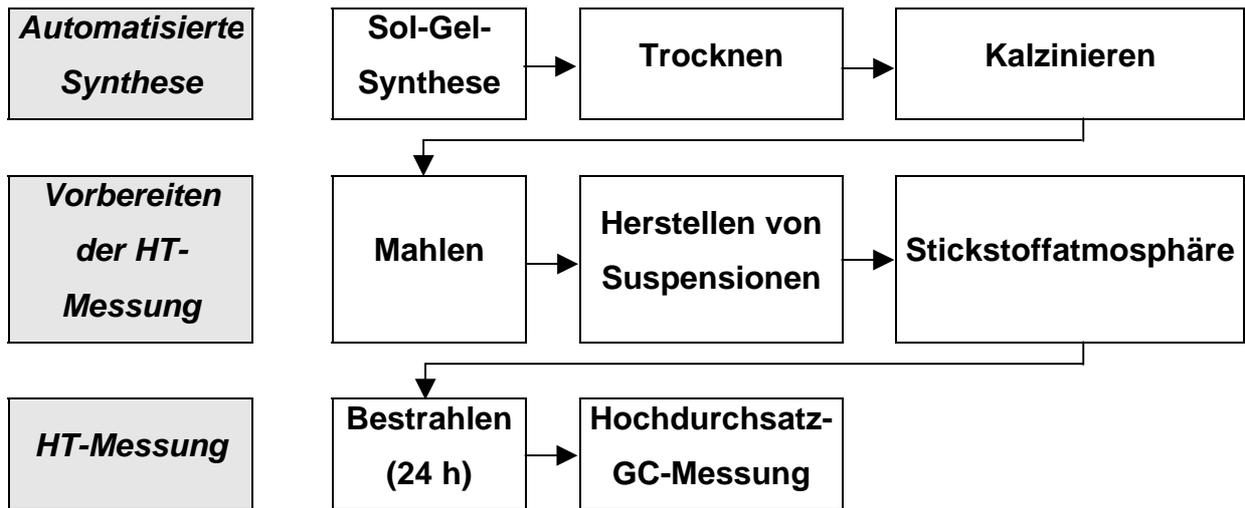


Abb. 2-13: Fließschema für den Hochdurchsatzprozess zur Entdeckung neuer Photokatalysatoren

Da sich bei den Tests mit unterschiedlichen Lichtquellen im Vorversuch gezeigt hatte, dass mit der 500 W-Photolampe eine ähnlich gute Aktivität erzielt wurde wie mit dem kommerziellen Sonnensimulator, wurde ein Aufbau konzipiert, in dem eine solche Lampe bis zu 100 Katalysatorproben plus Referenz- und Blankproben gleichzeitig bestrahlen kann. Ein Foto des Aufbaus ist in Abb. 2-14 gezeigt. Die Photolampe befindet sich in einem Gehäuse aus Siebdruckplatten, die dem Experimentator als Schutz gegen UV-Strahlung und Blendung dienen. Im Abstand von 20 cm von der Oberseite der Lampe hängen die zu bestrahlenden Proben in einem Schlitzblech, welches die Probengefäße am Flaschenhals hält. Die Proben werden durch den Luftstrom von 4 handelsüblichen 80 mm-PC-Lüftern unter Bestrahlung auf eine Temperatur von 35 °C gekühlt (ohne Lüfter: 60 °C). Zusätzlich befindet sich in dem Gehäuse ein Thermoschalter, der bei einer Gehäusetemperatur von > 50 °C die Stromversorgung der Lampe abschaltet, um Überhitzungen bei Ausfall der Luftkühlung zu vermeiden.

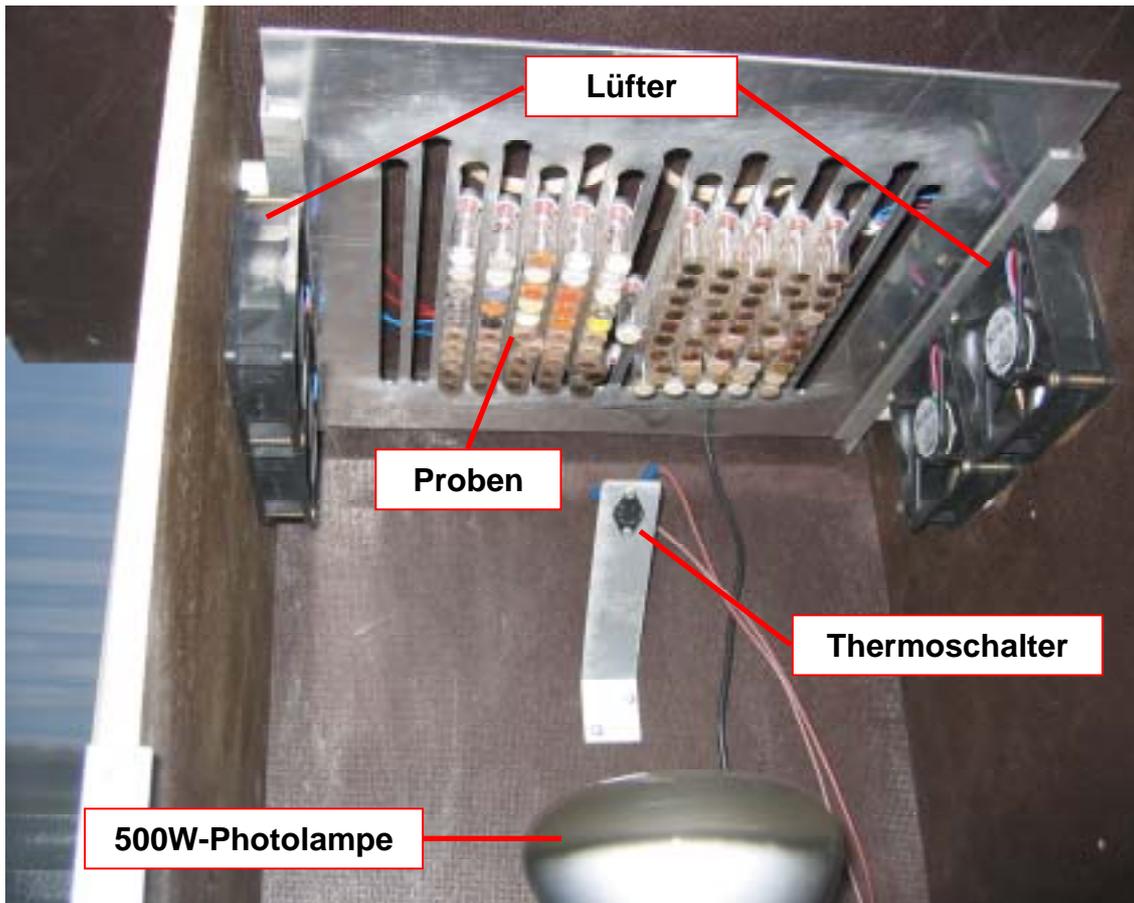


Abb. 2-14: Foto des für die Suche nach neuen Photokatalysatoren verwendeten Hochdurchsatzaufbaus

Die Ergebnisse dieses Versuchsaufbaus wurden mit denen des kommerziellen Sonnensimulators am Beispiel einer Katalysatorbibliothek, bestehend aus 50 dotierten Titanoxiden, verglichen. In Abb. 2-15 sind die auf dem kommerziellen Solarsimulator und die mit der 500 W-Photolampe erhaltenen Wasserstoffmengen gegenüber gestellt. In beiden Fällen werden die gleichen Materialien als gute Treffer erhalten (Si-, Ge-, Rb-, Ba- und Hf-dotiertes TiO<sub>2</sub>). Bei den schlechteren Materialien hat der Solarsimulator einen Vorteil gegenüber der Photolampe, da er insgesamt gesehen durch seine höhere Lichtleistung eine größere Menge an Wasserstoff je Probe liefert und aus diesem Grund in diesem Bereich eine bessere Möglichkeit zur Differenzierung zwischen der Aktivität unterschiedlicher Materialien liefert.

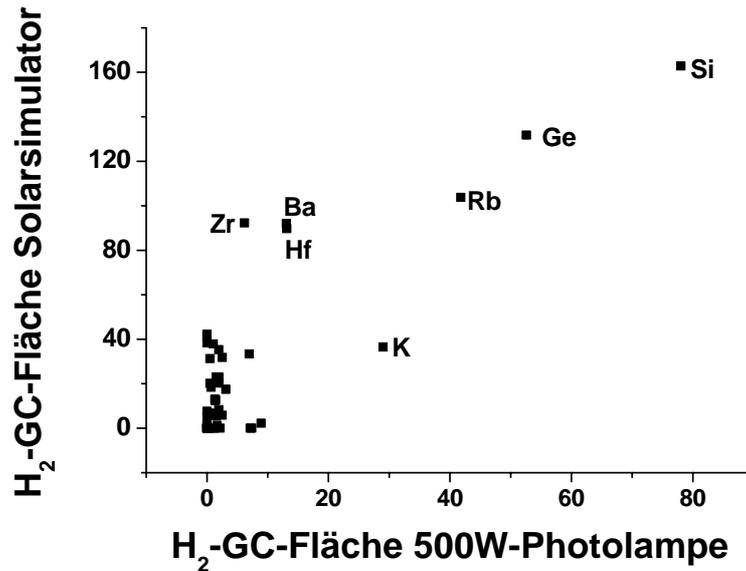


Abb. 2-15: Vergleich der nach 24 h produzierten Wasserstoffmengen bei Bestrahlung mit dem 500 W-Photolampenaufbau und dem kommerziellen 300 W Solarsimulator am Beispiel einer Bibliothek aus 50 dotierten Titanoxiden (1 mol% Dotiergehalt). Jede Probe enthielt 200  $\mu\text{mol}$  Katalysator, suspendiert in 250  $\mu\text{L}$  Methanol/Wasser-Gemisch unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

## 2.7 Kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren

### 2.7.1 Einleitende Versuchsplanung

Als Ausgangspunkt für die Suche nach neuen Photokatalysatoren für die Wasserstoffentwicklung aus wässrigen Methanollösungen wurden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wurde eine hochdiverse Startbibliothek hergestellt, um neue, binäre Katalysatorsysteme zu erschließen, zum anderen wurde versucht, durch Dotierung bekannte photokatalytisch aktiver Systeme eine Verbesserung der Aktivität zu erreichen. Ausgehend von den Ergebnissen der Hochdurchsatzversuche mit diesen Startbibliotheken, werden in diesem Kapitel Ergebnisse der konventionellen Validierung für die Materialien dieser Generation gezeigt. Diese konventionellen Tests bilden die Grundlage für weitere Generationen, die durch Dotierung eines Basismaterials oder durch Abrastern eines Zusammensetzungsraums (Composition Spreads) erzeugt werden. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse des Hochdurchsatzscreenings der hergestellten Materialbibliotheken zusammengefasst. Die Ergebnisse werden nach Generationen im kombinatorischen Entwicklungsprozess aufgegliedert vorgestellt. Eine detaillierte

Zusammenstellung und Diskussion der konventionellen Photokatalysatortests und Charakterisierung der besten Materialien erfolgt später in Abschnitt 2.8.

### 2.7.2 Generation 1a: Hochdiverse Startbibliothek

Als Startpunkt für die kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren wurde eine hochdiverse Bibliothek aus binären Oxiden mit jeweils 50 Atom% der beiden Komponenten hergestellt. Hierzu wurden 21 unterschiedliche Elementsole, hergestellt aus 29 unterschiedliche Precursoren verwendet. Das Ergebnis des Screenings dieser Bibliothek auf ihre photokatalytische Aktivität hin ist in Abb. 2-16 zusammengefasst.

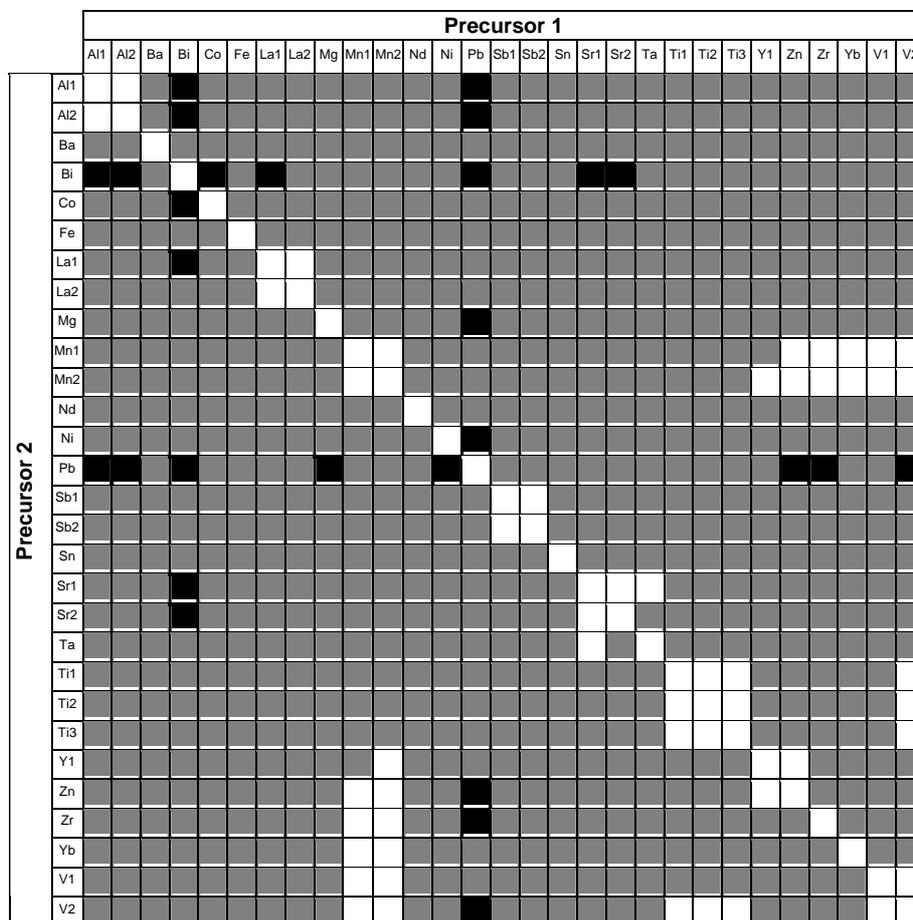


Abb. 2-16: Ergebnis des Screenings der hochdiversen binären Oxide. Schwarze Felder entsprechen Proben, die Wasserstoff erzeugten, graue Felder sind inaktive Proben. Weiße Felder sind Materialien, die nicht getestet wurden. Reaktionsbedingungen: 200  $\mu\text{mol}$  Katalysator in 250  $\mu\text{L}$  Methanol-Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Bestrahlungsdauer: 24 h.

Die 841 Felder dieser Darstellung entsprechen den Möglichkeiten, die 29 Precursoren zu binären Oxiden zu kombinieren. Da bei 50:50-Proben die Zusammensetzung der Proben kommutativ ist, kann jede Probe in dem Diagramm zweimal gefunden werden, da eine

Spiegelung entlang der Winkelhalbierenden vorliegt. Die photokatalytische Aktivität der Proben ist durch die Farbe der Felder kodiert. Inaktive Proben sind durch graue Felder markiert, schwarze Felder sind Proben, bei denen Wasserstoff gefunden wurde. Weiße Felder sind Proben, die nicht untersucht wurden. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass zwei Gruppen von aktiven Materialien in der Bibliothek vorhanden sind: Bleihaltige Materialien, sowie bismuthaltige Materialien. Die Zusammensetzung der aktiven Materialien lauteten: Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> (mit zwei unterschiedlichen Al-Vorstufen), Al<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub> (beide Al-Vorstufen), Bi<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub>, Mg<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub>, Co<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, La<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, V<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub> (Vanadium(IV)-Vorstufe), Zn<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub>, Sr<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> (mit beiden Sr-Vorstufen), Zr<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub> und Ni<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub>.

Zur Validierung der im Hochdurchsatz erhaltenen Ergebnisse wurden Tests im konventionellen Labormaßstab durchgeführt. Aufgrund der geringen Aktivität im Hochdurchsatztest wurde für die Tests die 150 W-Quecksilber-Tauchlampe eingesetzt, welche über eine hohe Lichtleistung verfügt und einen großen Anteil ihrer Lichtleistung im UV-Bereich abgibt. Abb. 2-17 zeigt eine Auswahl von Wasserstoffproduktionskurven über die Zeit für den Referenzkatalysator C-TiO<sub>2</sub>, für reines Bismutoxid Bi<sub>100</sub> und das Aluminium-Bismut-Mischoxid Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, die den typischen Verlauf der Wasserstoffproduktion während eines Experiments wiedergeben. Während der Phasen ohne Licht ist ein Ausbleiben der Wasserstoffproduktion zu beobachten, während bei Bestrahlung mit der UV-Lampe ein linearer Anstieg der Wasserstoffmenge mit der Zeit festzustellen ist.

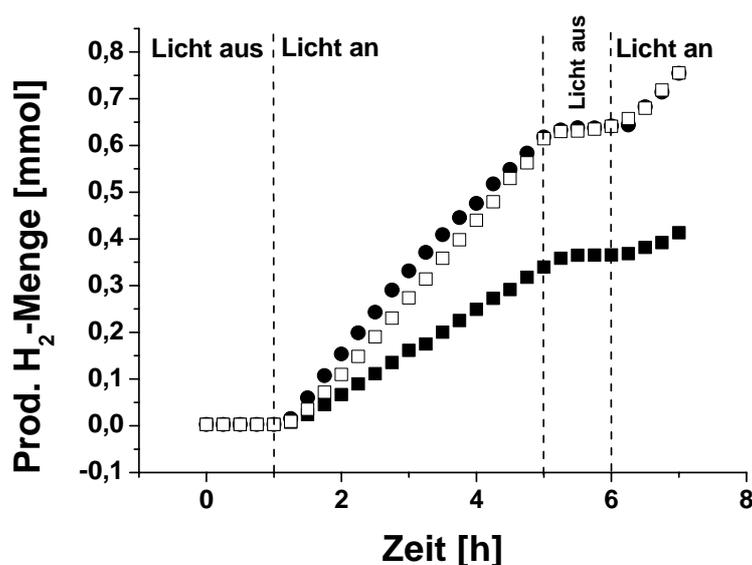


Abb. 2-17: Exemplarische Auswahl von Wasserstoffproduktionskurven über die Zeit. (■) Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, (□) Bi<sub>100</sub>, (●) C-TiO<sub>2</sub>-Referenzkatalysator. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator in 150 mL Wasser-Methanol-Gemisch (1:1 v/v) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

In Abb. 2-18 sind die Wasserstoffproduktionsraten der konventionell getesteten Materialien dargestellt. Unter Bestrahlung mit der Quecksilbertauchlampe zeigten reines Bismutoxid (Bi<sub>100</sub>) und der Referenzkatalysator C-TiO<sub>2</sub> die höchste Aktivität. Bestes Material der binären Oxide ist das aus Aluminiumtri-*sec*-butylat hergestellte Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, gefolgt von Al<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub> und reinem Bleioxid (Pb<sub>100</sub>). Die Wasserstoffproduktionsrate der kommerziellen Titanoxide Degussa P25 und Hombikat (Sachtleben) lag auf dem Niveau (Hombikat) bzw. deutlich unter der der binären Oxide (P25).

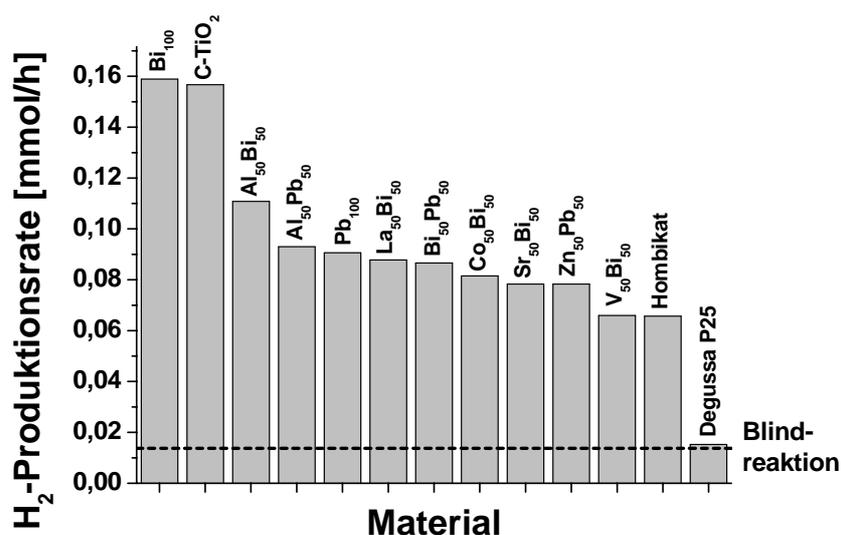


Abb. 2-18: Übersicht über die Wasserstoffproduktionsraten der Katalysatoren aus dem Hochdurchsatzscreening der hochdiversen binären M<sub>50</sub>M<sub>50</sub>-Mischoxide. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator in 150 mL Wasser-Methanol-Gemisch (1:1 v/v) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre im Quarzreaktor mit Hg-Tauchlampe.

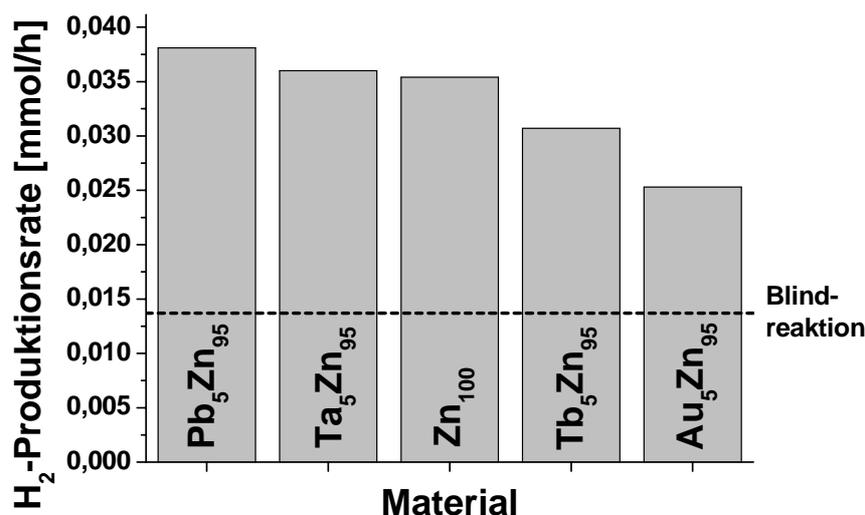
### 2.7.3 Generation 1b: Dotierbibliotheken

Mit Hilfe der automatisierten Robotersynthese wurden nach dem Sol-Gel-Prozess Dotierbibliotheken der in Tabelle 2-1 aufgeführten Oxide hergestellt und mit Hilfe der Testreaktion, der Erzeugung von Wasserstoff aus wässrigen Lösungen von Methanol unter Bestrahlung mit Licht, auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht. Die in Tabelle 2-1 mit einem Stern (\*) markierten Materialien wurden von Michael Krämer synthetisiert. Bei der Titanoxid-Bibliothek handelt es sich um die bereits in Abschnitt 2.6 bei dem Vergleich der Hochdurchsatzbestrahlungseinheit mit dem kommerziellen Solar-Simulator verwendete Bibliothek.

**Tabelle 2-1: Übersicht über die getesteten Dotierbibliotheken**

<i>Basisoxid</i>	<i>Zahl der Dotierungen</i>	<i>Dotiergehalt [mol%]</i>	<i>Basisoxid</i>	<i>Zahl der Dotierungen</i>	<i>Dotiergehalt [mol%]</i>
Wolframoxid	61	1	Vanadiumoxid*	11	6
Eisenoxid	61	1	Ceroxid*	49	1
Zinkoxid	61	1	Ceroxid*	49	5
Zinkoxid	67	5	Siliziumoxid*	11	2
Nioboxid	61	1	Siliziumoxid*	11	6
Titanoxid	50	1	Magnesiumoxid*	11	2
Vanadiumoxid*	11	2	Magnesiumoxid*	11	6

Von diesen Bibliotheken zeigten lediglich bei den dotierten Bismutoxide und bei den dotierten Titanoxide die Mehrzahl der getesteten Materialien hohe Aktivitäten im Hochdurchsatztest. Bei den anderen Matrixelementen war außer bei einigen wenigen Ausnahmen (Au<sub>1</sub>Nb<sub>99</sub>, Au<sub>5</sub>Zn<sub>95</sub>, Pb<sub>5</sub>Zn<sub>95</sub>, Ta<sub>5</sub>Zn<sub>95</sub>, Tb<sub>5</sub>Zn<sub>95</sub>, Cu<sub>1</sub>W<sub>99</sub>, Sr<sub>1</sub>W<sub>99</sub>) keine Wasserstoffproduktion festzustellen. Diese Materialien wurden im konventionellen Test überprüft. Während es sich bei den dotierten Wolframoxiden und Nioboxiden im Hochdurchsatztest um „False positives“ handelte, die auch mit der Quecksilbertauchlampe keine signifikante Wasserstoffproduktion zeigten, konnten mit den dotierten Zinkoxiden teilweise eine höhere Aktivität erzielt werden, als mit reinem Zinkoxid. Allerdings lag die Wasserstoffproduktionsrate all dieser Materialien deutlich unter der Produktionsrate der binären 50:50-Oxide. Daher wurde die Entwicklung dieser Materialien nicht weiter verfolgt.



**Abb. 2-19: Übersicht über die Wasserstoffproduktionsraten der Katalysatoren aus dem Hochdurchsatzscreening der dotierten Oxide. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator in 150 mL Wasser-Methanol-Gemisch (1:1 v/v) unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre im Quarzreaktor mit Hg-Tauchlampe.**

### 2.7.4 Generation 2: Dotiertes Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>

Durch Dotierung des Basismaterials Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> wurde eine Katalysatorbibliothek mit Materialien des Typs M<sub>x</sub>Al<sub>50-0.5x</sub>Bi<sub>50-0.5x</sub> mit x = 1 und 5 hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das für die Herstellung der hochdiversen Proben verwendete Grundrezept angepasst. Die Dotierelemente wurden als alkoholische Lösung zum Grundansatz hinzugegeben. Auf diese Weise wurden pro Dotiergehalt 67 Mischoxide synthetisiert, die in zwei Teilbibliotheken (1 mol% Dotiergehalt und 5 mol% Dotiergehalt) aufgespaltet wurden. Des Weiteren enthielt jede Teilbibliothek auch wieder das undotierte Material, um Rückschlüsse auf eine Verbesserung durch die Dotierung ziehen zu können. Die beiden Teilbibliotheken wurden getrennt im Hochdurchsatzexperiment vermessen. Abb. 2-20 zeigt die Ergebnisse der beiden Messungen in einer Darstellung zusammengefasst.

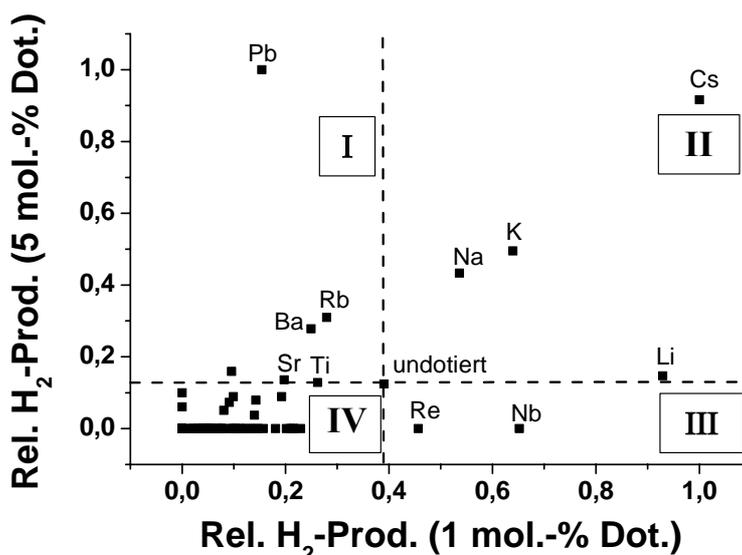


Abb. 2-20: Ergebnisse des Hochdurchsatzscreenings von dotierten Materialien des Typs M<sub>x</sub>Al<sub>50-0.5x</sub>Bi<sub>50-0.5x</sub>; Bestrahlungsdauer: 24 h, 200 μmol Katalysator in 250 μL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoff

Auf der x- und y-Achse des Diagramms befinden sich die relativen von den Katalysatoren erzeugten Wasserstoffmengen. Es wurde hierbei jeweils auf das aktivste Material der jeweiligen Messung normiert. Ausgehend von der Wasserstoffproduktion des undotierten Materials, kann das Diagramm in vier Sektoren unterteilt werden (durchnummeriert von I bis IV), deren Grenzen durch die Wasserstoffproduktion des undotierten Materials festgelegt sind (gestrichelte Linien). In Sektor I sind Proben zu finden, bei denen ein Dotiergehalt von

5 mol% zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität führte, während ein Dotiergehalt von 1 mol% eine Verringerung der produzierten Wasserstoffmenge hervorrief. In Sektor II befinden sich Proben, bei denen beide Dotiergehalte zu einer Verbesserung des Materials führten. In Sektor III liegt der umgekehrte Fall von Sektor I vor, 1 mol% Dotierung führt hier zu einer Verbesserung, während 5 mol% die Leistungsfähigkeit des Materials verschlechtern. In Sektor IV wird durch Zugabe einer Dotierung in beiden Fällen eine Verschlechterung hervorgerufen.

Sektor II enthält Cs-, Li-, Na- und K-dotiertes Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>. Auch das Alkalielement Rubidium führt bei einem Dotiergehalt von 5 mol% zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität, ebenso wie in geringerem Maße Barium und Strontium. Offensichtlich ist eine Dotierung mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall für die photokatalytische Aktivität förderlich. Als Dotierelement interessant ist auch Blei. In einem Dotierlevel von 5 % führt eine Zugabe von Blei zu einer deutlichen Erhöhung der produzierten Wasserstoffmenge.

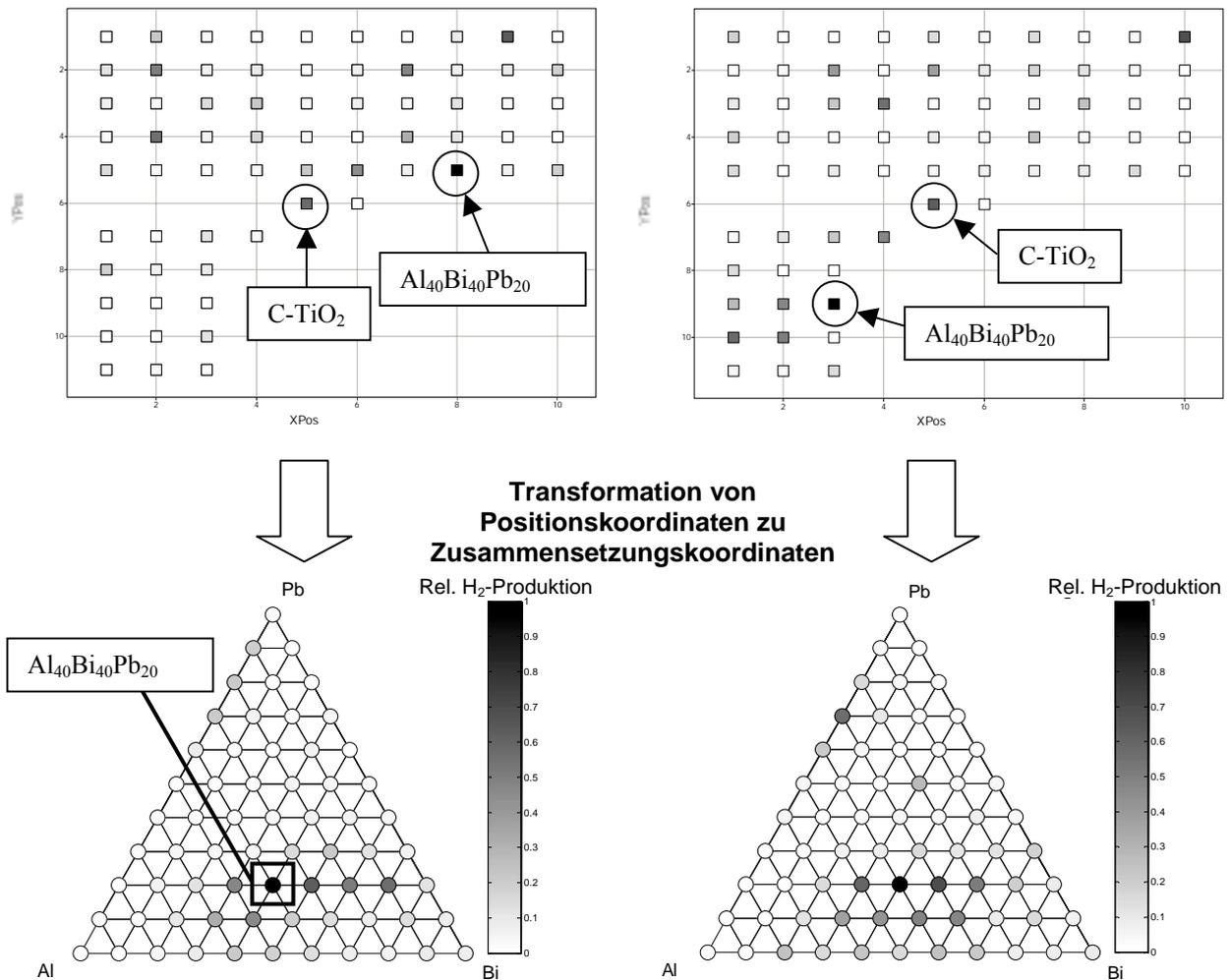
### **2.7.5 Generation 2b: Dotiertes Bismutoxid**

Neben den Materialien vom Typ M<sub>x</sub>Al<sub>50-0.5x</sub>Bi<sub>50-0.5x</sub> wurden auch dotierte Bismutoxide vom Typ M<sub>x</sub>Bi<sub>100-x</sub> mit x = 1 und 5 synthetisiert und auf ihre photokatalytische Aktivität hin getestet. Die Messungen wurden in gleicher Weise durchgeführt wie bei den dotierten Aluminium-Bismut-Oxiden. Die Auswertung der erhaltenen Daten zeigte Hafnium als vielversprechendes Dotierelement. Die Materialien Hf<sub>1</sub>Bi und Hf<sub>5</sub>Bi zeigten jeweils die höchste Wasserstoffproduktion in ihrer Messung, so dass diese Materialien für konventionelle Tests ausgewählt wurden.

### **2.7.6 Generation 3: Das ternäre System Aluminiumoxid-Bismutoxid-Bleioxid**

Ausgehend vom Inerscheintreten der Mischoxide Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, Al<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub> und Bi<sub>50</sub>Pb<sub>50</sub> in der Startbibliothek des kombinatorischen Entdeckungsprozesses sowie aufgrund der katalytischen Aktivität dieser Materialien im konventionellen Test wurde eine Bibliothek mit quasiternären Oxidkatalysatoren dieses System hergestellt und mit Hilfe der Standardtestreaktion untersucht. Es wurde der komplette Zusammensetzungsraum zwischen 0 und 100 mol% jedes Elements mit einer Schrittweite von 10 mol% abgerastert. Somit ergab sich eine Bibliothek mit 66 Proben, die zwei Mal hergestellt wurde (Teilbibliotheken A und B). Die

photokatalytische Aktivität der beiden Teilbibliotheken wurde in zwei unterschiedlichen Messungen untersucht, die Anordnung der Proben über der Lampe war in beiden Messungen willkürlich, um Positionseffekte ausschließen zu können. Die Ergebnisse dieser beiden Messungen sind in Abb. 2-21 zusammengefasst.



**Abb. 2-21:** Ergebnis des Hochdurchsatzscreenings des ternären Compositionsreads Al-Bi-Pb-Oxid mit einer Schrittweite von 10 %. Im oberen Teil sind die Rohdaten in Abhängigkeit von der Position über Lampe dargestellt, der untere Teil enthält die entsprechend der Zusammensetzung aufgetragenen Daten. Die Graustufenskala gibt in allen Darstellung die Menge an produziertem Wasserstoff an. Bestrahlungsdauer: 24 h, 200  $\mu$ L Katalysator in 250  $\mu$ L Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoff

Der obere Teil von Abb. 2-21 enthält farbkodiert die Rohdaten der produzierten Wasserstoffmengen für Teilbibliothek A und Teilbibliothek B in Abhängigkeit von der Position der Probe über der Lichtquelle. In dieser Darstellung befindet sich die Lichtquelle jeweils im Zentrum der Darstellung. Mit Hilfe von Varianzanalyse [193] kann eine Abhängigkeit der Wasserstoffmenge von der Position über der Lampe ausgeschlossen werden. Nach Transformation der Rohdaten in den Zusammensetzungsraum erhält man die

im unteren Teil von Abb. 2-21 gezeigten Darstellungen. Der Vergleich des Ergebnisse der Messung von Teilbibliothek A und der Messung von Teilbibliothek B zeigt die für eine Phase-I-Screening-Experiment gute Reproduzierbarkeit des gesamten Arbeitsablaufes von Synthese bis Messung. In beiden Fällen erscheint eine aktive Region um das Maximum der Aktivität bei der Zusammensetzung Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>. Ansonsten sind innerhalb der ternären Mischungen keine weiteren zusammenhängenden Regionen zu finden. Bei den binären Al-Pb-Mischungen gibt es eine aktive Region im Bereich hoher Al-Gehalte (70-90 Mol%), bei den Pb-Bi-Mischungen liegt eine ähnliche Region bei hohen Bi-Gehalten (70 Mol%). Das binäre System Al-Bi zeigt bei der Messung von Teilbibliothek B eine breite aktive Region (von 20 bis 70 Mol% Aluminium), bei der Messung von Teilbibliothek A ist diese Region zwar auch vorhanden, allerdings schmaler (40 bis 60 Mol% Aluminium). Interessant ist, dass die Aktivität der reinen Oxide noch einmal deutlich kleiner (Pb- und Bi-Oxid) ist als die der binären Mischungen, welche selbst bereits geringere Aktivität besitzen als die ternären Oxide bzw. dass sogar keine Aktivität vorhanden ist (Aluminiumoxid). Es liegt also in diesem System ein synergistischer Effekt vor, durch den trotz Reduktion der Menge der einzelnen Elemente im Ansatz eine deutliche Steigerung der Aktivität erreicht werden kann. Die aktivste Zusammensetzung ist bei beiden Messungen Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>, als zweitaktivste Zusammensetzung wurde Al<sub>30</sub>Bi<sub>50</sub>Pb<sub>20</sub> gefunden.

### 2.7.7 Generation 3: Optimierung - Das ternäre System Al-Bi-Pb-Oxid mit 5 mol%-Schrittweite

Um die aktive Region rund um Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> in dem mit 10 mol% Schrittweite abgerasterten Al-Bi-Pb-Oxid-Composition-Spread genauer zu untersuchen, wurde diese Region im nächsten Schritt mit einer kleineren Schrittweite von 5 mol% abgerastert. Als Grenzen dieses gezoomten Composition Spreads wurden die Materialien Al<sub>20</sub>Bi<sub>30</sub>Pb<sub>50</sub>, Al<sub>20</sub>Bi<sub>80</sub> und Al<sub>70</sub>Bi<sub>30</sub> ausgewählt. Um einen Einfluss der Synthese des Materials zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Aluminiumvorstufen verwendet: zum einen das bereits eingesetzte Aluminiumtri-*sec*-butylat (Al(O<sup>*sec*</sup>Bu)<sub>3</sub>), zum anderen Aluminium(III)-acetylacetonat (Al(acac)<sub>3</sub>). Sowohl das Composition Spread mit Al(O<sup>*sec*</sup>Bu)<sub>3</sub> als auch das mit Al(acac)<sub>3</sub> wurden zweimal synthetisiert und jeweils eines der Al(O<sup>*sec*</sup>Bu)<sub>3</sub>-Composition Spreads wurde mit einem der beiden Al(acac)<sub>3</sub>-Composition Spreads in einer Messung im Hochdurchsatzexperiment getestet. Bei allen Messungen wurde, wie bereits bei dem Composition Spread mit 10 mol% Schrittweite, eine zufällige Anordnung der Proben über der Lampe verwendet. Abb. 2-22 zeigt die Screening-Ergebnisse der 4 Composition Spreads. Die

beiden Spalten enthalten die Daten für die beiden unterschiedlichen Synthesemethoden, in den Zeilen sind die Daten nach den beiden Hochdurchsatzexperimenten sortiert.

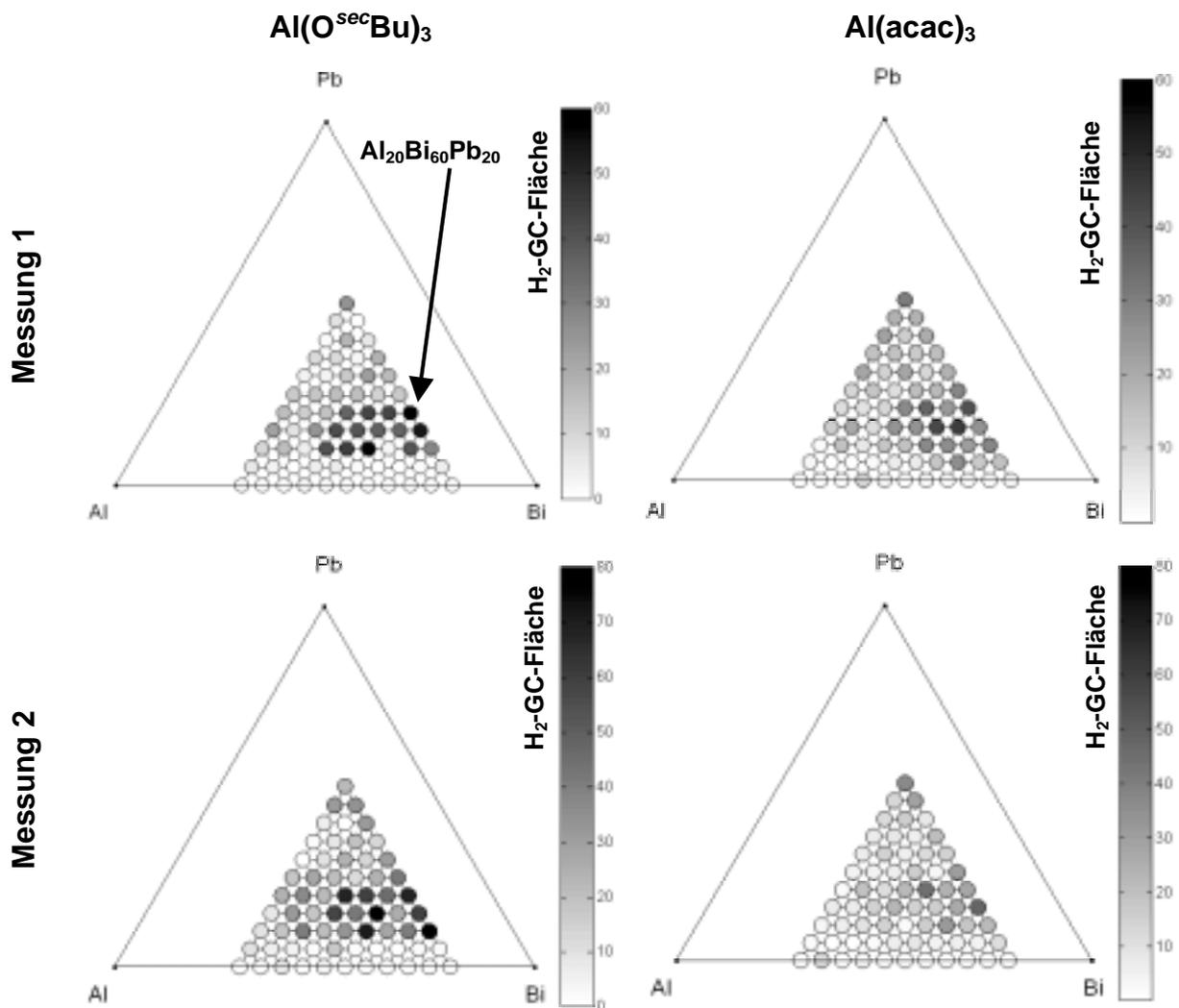


Abb. 2-22: Ergebnisse des Screenings des Al-Bi-Pb-Compostion-Spreads mit einer Schrittweite von 5 mol% im Bereich zwischen  $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{50}$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{80}$  und  $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{30}$ . Die linke Spalte enthält die Daten der Proben, die mit  $\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$  als Al-Vorstufe, bei den Daten rechts wurde  $\text{Al}(\text{acac})_3$  verwendet. Die Graustufenskala gibt in allen Darstellung die Menge an produziertem Wasserstoff an. Bestrahlungsdauer: 24 h, 200  $\mu\text{mol}$  Katalysator in 250  $\mu\text{L}$  Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoff

Bei Vergleich der beiden mit unterschiedlichen Synthesemethoden hergestellten Bibliotheken in einem Messdurchgang ist zu erkennen, dass bei beiden Messungen jeweils die mit Aluminiumtrisekbutylat hergestellte Bibliothek sowohl im Mittel als auch beim Maximum die höhere Wasserstoffmenge produzierte. In allen 4 Darstellungen in Abb. 2-22 liegt die aktive Region bei Pb-Gehalten zwischen 10 und 20 mol%, das Vorhandensein von Pb ist also eine Voraussetzung für eine hohe photokatalytische Aktivität, die an der unteren Kante des Dreiecks liegenden binären Aluminium-Bismut-Oxid-Mischungen zeigten wieder nur geringe Aktivität. Gegenüber der Messung mit 10 % Schrittweise liegt die aktive Region allerdings zu

höheren Bismutgehalten verschoben. Als vielversprechendster Kandidat wurde Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> gefunden. Diese Zusammensetzung war in allen 4 Darstellungen unter den Top-5-Katalysatoren zu finden.

### 2.7.8 Generation 4: Dotiertes Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>

Entsprechend der Synthese von dotierten Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>-Proben wurde eine Bibliothek aus dotierten Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>-Proben hergestellt. Als Dotiergehalte wurden wieder 1 und 5 mol% gewählt, so dass Materialien der Zusammensetzungen M<sub>x</sub>Al<sub>40-0.4x</sub>Bi<sub>40-0.4x</sub>Pb<sub>20-0.2x</sub> mit x = 1 und 5 erhalten wurden. Die Ergebnisse der Hochdurchsatzscreenings sind in Abb. 2-23 gezeigt. Einen positiven Einfluss auf die Wasserstoffproduktion wird durch Zugabe von 1 mol% Hafnium, 1 mol% Tellur und 1 und 5 mol% Strontium und Barium erreicht. Des weiteren wird die photokatalytische Aktivität erneut stark durch die Variation der Zusammensetzung des Basismaterials Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> beeinflusst, was sich in den Änderungen der produzierten Wasserstoffmengen bei Dotierung mit Aluminium, Blei und Bismut widerspiegelt.

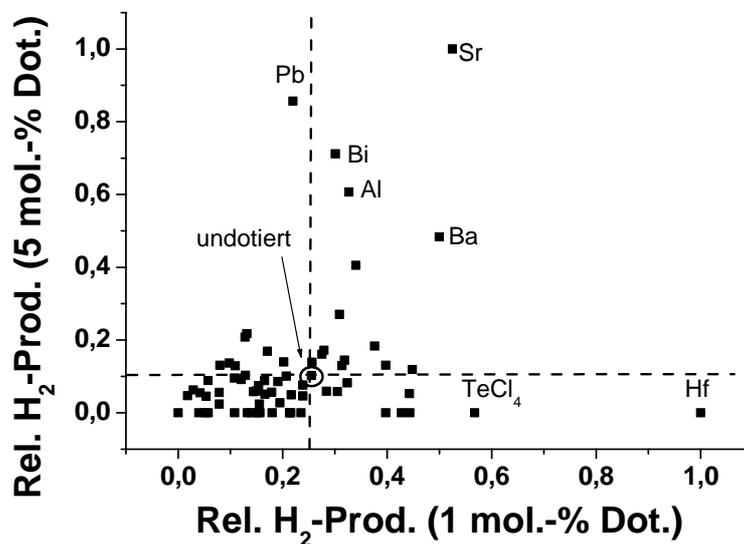


Abb. 2-23: Ergebnisse des Hochdurchsatzscreenings von dotierten Materialien des Typs M<sub>x</sub>Al<sub>40-0.4x</sub>Bi<sub>40-0.4x</sub>Pb<sub>20-0.2x</sub>; Bestrahlungsdauer: 24 h, 200 μmol Katalysator in 250 μL Methanol/Wassergemisch (1:1 v/v) unter Stickstoff

## 2.8 Charakterisierung und konventionelle Tests

Um die Ergebnisse des Hochdurchsatzprozesses zu überprüfen, wurden vielversprechende Katalysatoren im 10 mmol-Maßstab hergestellt, charakterisiert und die katalytische Aktivität im konventionellen Test überprüft.

Folgende Materialien wurden ausgewählt:

- Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> als Vertreter der ersten Katalysatorgeneration
- Bi<sub>100</sub> als aluminiumfreie Vergleichssubstanz zu Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>
- Dotierte Bismutoxide der Zusammensetzung Hf<sub>1</sub>Bi und Hf<sub>5</sub>Bi
- Die von Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> abgeleiteten Materialien des Typs M<sub>x</sub>Al<sub>50-0.5x</sub>Bi<sub>50-0.5x</sub> mit M = Li, Na, K, Cs, (x = 1) und Rb (x = 5), um den Einfluss einer Alkalimetalldotierung zu überprüfen
- Pb<sub>5</sub>Al<sub>47.5</sub>Bi<sub>47.5</sub>, Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>, Al<sub>30</sub>Bi<sub>50</sub>Pb<sub>20</sub> und Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> als Vertreter ternärer Al-Bi-Pb-Oxide
- Die dotierten Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>-Oxide der Zusammensetzung Sr<sub>1</sub>Al<sub>39.6</sub>Bi<sub>39.6</sub>Pb<sub>19.8</sub>, Sr<sub>5</sub>Al<sub>38</sub>Bi<sub>38</sub>Pb<sub>19</sub>, Ba<sub>1</sub>Al<sub>39.6</sub>Bi<sub>39.6</sub>Pb<sub>19.8</sub>, Ba<sub>5</sub>Al<sub>38</sub>Bi<sub>38</sub>Pb<sub>19</sub>, Hf<sub>1</sub>Al<sub>39.6</sub>Bi<sub>39.6</sub>Pb<sub>19.8</sub> und Te<sub>1</sub>Al<sub>39.6</sub>Bi<sub>39.6</sub>Pb<sub>19.8</sub>(Cl) mit TeCl<sub>4</sub> als Dotierung.

### 2.8.1 Bestrahlungsexperimente mit der 500 W-Photolampe

Bei diesen Experimenten wurde der zeitliche Verlauf der Wasserstoffentwicklung im 20mL-Glas-Laborreaktor mit Hilfe des Gaschromatographen verfolgt. Die Bestrahlungsexperimente wurden als Scale-Up des Hochdurchsatztests ausgeführt. Es wurde die gleiche Lichtquelle und Strahlungsleistung wie im Hochdurchsatzexperiment eingesetzt. Die Katalysatormenge und das Volumen des Methanol-Wasser-Gemisches wurde gegenüber dem Hochdurchsatztest um den Faktor 6.38 von 200 µmol auf 1276 µmol und von 250 µL auf 1.595 mL erhöht. Dies ist der Faktor, um den sich die Flächen des Bodens des 20 mL-Reaktors und der GC-Vials aus dem Hochdurchsatztest unterscheiden. Hierdurch konnte auch im konventionellen Test gewährleistet werden, dass der gesamte Boden des 20 mL-Reaktors mit Katalysator bedeckt war. Um die Katalysatoreinwaagen aus der Stoffmenge berechnen zu können, wurde angenommen, dass alle Elemente als Oxide in der Oxidationsstufe der bei der Synthese verwendeten Precursoren vorliegen. Für die Matrixelemente Aluminium, Blei und Bismut wurden die Oxide AlO<sub>1.5</sub> (= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), PbO und BiO<sub>1.5</sub> (= Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) angenommen. Die Gültigkeit dieser Annahme wurde durch Röntgenbeugung bestätigt (siehe Abschnitt 2.8.4).

Abb. 2-24 zeigt die Wasserstoffproduktionskurven einiger ausgewählter Katalysatoren. Nach einer Induktionszeit, in der die Wasserstoffproduktion durch Oberflächensauerstoff auf dem Katalysator oder andere Spezies unterdrückt wird, nimmt die produzierte Menge an Wasserstoff linear mit der Zeit und somit mit der Zahl der eingestrahlenen Photonen zu, so wie es für eine photoinduzierte Reaktion zu erwarten ist. Als Zielgröße für den Vergleich dieser konventionellen Tests mit den Ergebnissen der Hochdurchsatztests wurde die innerhalb von 24 h produzierte Wasserstoffmenge ausgewählt. Auf diese Weise kann ein direkter Vergleich zwischen den beiden Messungen gezogen werden.

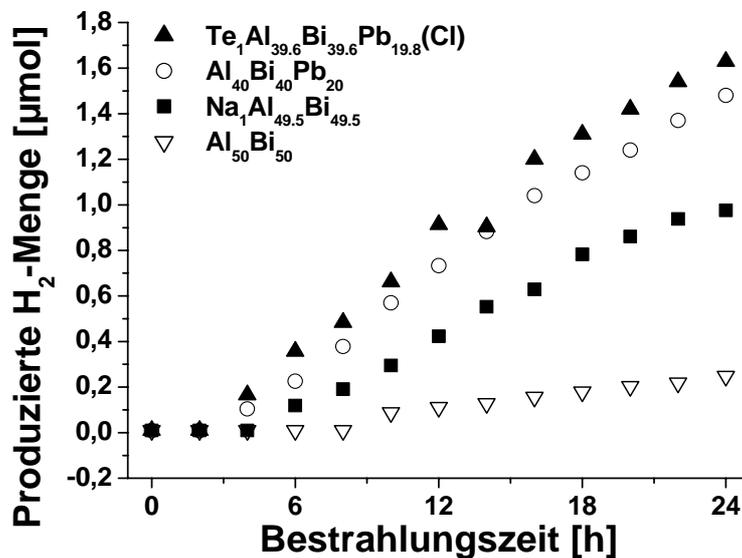


Abb. 2-24: Exemplarische Zeitverläufe für die Wasserstoffproduktion in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für vier Katalysatoren; Reaktionsbedingungen: 1276 μmol Katalysator in 1.595 mL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoffatmosphäre im 20 mL Glasreaktor mit 500 W-Photolampe

In Abb. 2-25 sind die Ergebnisse der konventionellen Tests für die aus dem Hochdurchsatzprozess ausgewählten Katalysatoren zusammengefasst. Die Darstellung ist von unten her entsprechend dem kombinatorischen Entdeckungs- und Optimierungsprozess aufgebaut, um den Fortschritt in der Entwicklung nachzeichnen zu können.

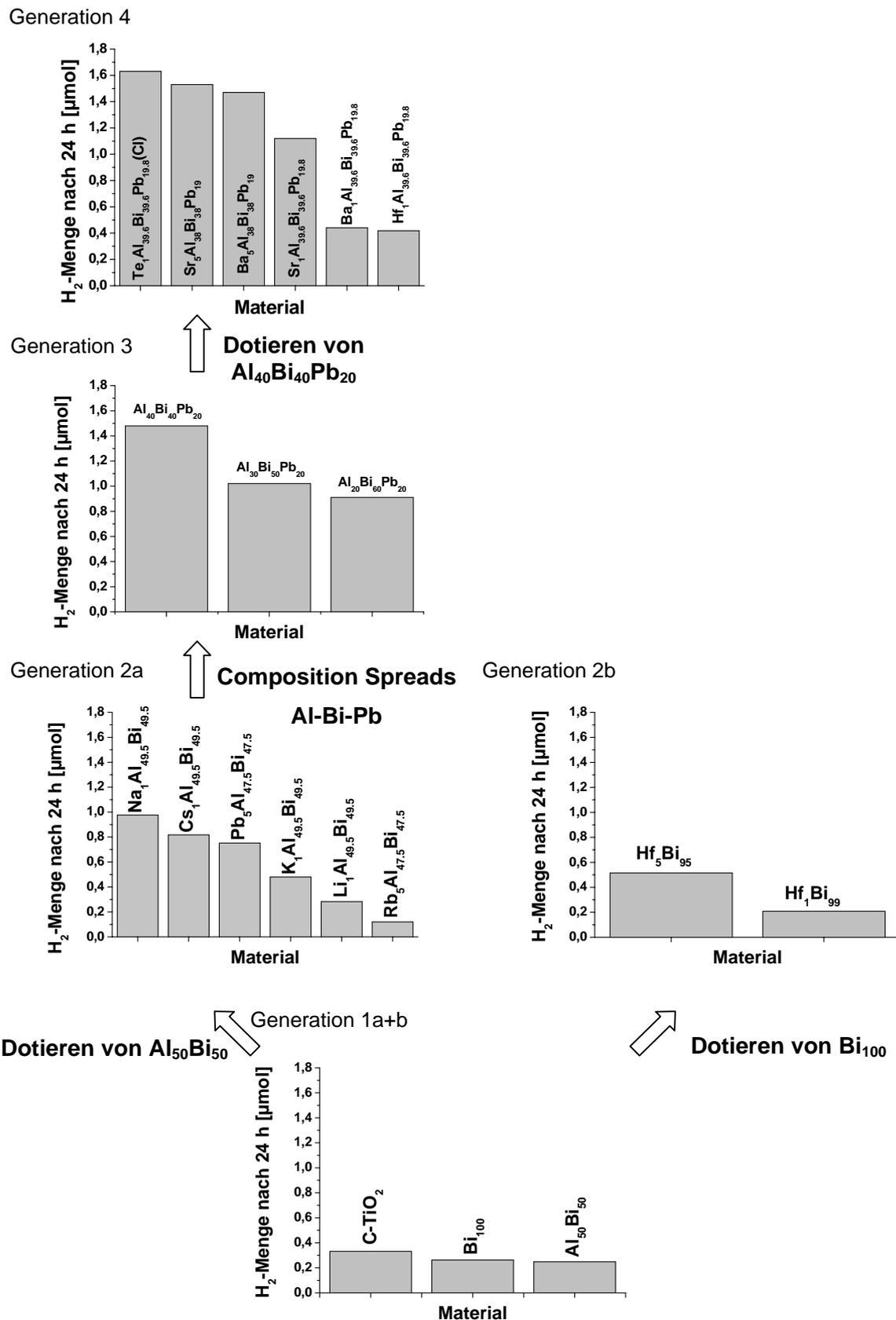


Abb. 2-25: Übersicht über den kombinatorischen Entdeckungs- und Optimierungsprozess. Die Daten für die produzierten Wasserstoffmengen wurden im konventionellen Test durch Bestrahlung mit einer 500 W-Photolampe ermittelt; Reaktionsbedingungen: 1276 μmol Katalysator in 1.595 mL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoffatmosphäre im 20 mL Glasreaktor mit 500 W-Photolampe

Die Katalysatoren aus Generation 1 zeigten nur eine geringe Wasserstoffproduktion im Zeitraum von 24 Stunden. Die Materialien Bi<sub>100</sub> und Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> wiesen eine geringere Aktivität als der Referenzkatalysator C-TiO<sub>2</sub> auf. Die Tatsache, dass Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> trotz Halbierung des Bismutgehalts eine ähnlich hohe Wasserstoffmenge wie Bi<sub>100</sub> produziert, weist auf eine Verbesserung der katalytischen Aktivität durch den Zusatz von Aluminiumoxid hin.

Bei den Katalysatoren der 2. Generation ist – mit Ausnahme von Rb<sub>5</sub>Al<sub>47.5</sub>Bi<sub>47.5</sub> und Hf<sub>1</sub>Bi – im konventionellen Test bereits eine deutliche Erhöhung der produzierten Wasserstoffmenge erkennbar. Die höchste Aktivität wurde bei dem mit 1 Mol.-% Natrium dotierten Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> erzielt, gefolgt von Cs<sub>1</sub>Al<sub>49.5</sub>Bi<sub>49.5</sub> und Pb<sub>5</sub>Al<sub>47.5</sub>Bi<sub>47.5</sub>. Im konventionellen Test wurde allerdings für Rb<sub>5</sub>Al<sub>47.5</sub>Bi<sub>47.5</sub> und Hf<sub>1</sub>Bi eine geringere bzw. ähnliche Aktivität gefunden wie für das jeweilige undotierte Basismaterial.

Die im ternären System Aluminiumoxid-Bismutoxid-Bleioxid entdeckten Materialien der dritten Generation zeigten unter den Testbedingungen bereits eine um ein Vielfaches höhere Aktivität als die Startgeneration. Die innerhalb von 24 Stunden produzierte Wasserstoffmenge lag bei Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> um einen Faktor 5.6 höher als bei Bi<sub>100</sub> und um einen Faktor 6.0 höher als für Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>. Wie bereits aus den in Abschnitt 2.7.6 bereits gezeigten im Hochdurchsatzverfahren ermittelten Aktivitätsdaten des Systems Al-Bi-Pb-Oxid zu entnehmen, zeigte Al<sub>30</sub>Bi<sub>50</sub>Pb<sub>20</sub> zwar eine gute Aktivität, die allerdings unter der von Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> lag. Das beim Abrastern des Al-Bi-Pb-Systems in 5 %-Schritten (Abschnitt 2.7.7) als aktivste Verbindung gefundene Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> produzierte zwar innerhalb von 24 h mehr Wasserstoff als z.B. Pb<sub>5</sub>Al<sub>47.5</sub>Bi<sub>47.5</sub>, erreichte allerdings nicht die Leistungsfähigkeit der anderen ternären Al-Bi-Pb-Oxide.

Bei den dotierten Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>-Katalysatoren der 4. Generation wurde durch die Dotierung mit 1 Mol% Tellur(IV)-chlorid und mit 5 Mol% Strontiumchlorid eine weitere Verbesserung der katalytischen Aktivität erzielt. Die durch das mit 5 Mol% Bariumchlorid dotierte Material erzeugte Wasserstoffmenge entsprach der des undotierten Materials. Die Aktivität der mit jeweils 1 Mol% Strontium-, Barium- bzw. Hafniumchlorid dotierten Materialien fiel im konventionellen Test deutlich hinter die des undotierten Materials zurück.

## 2.8.2 Bestrahlungsexperimente mit der 150 W-Quecksilber-Tauchlampe

Neben den konventionellen Bestrahlungsexperimenten mit der auch bei den Hochdurchsatzexperimenten verwendeten 500 W-Photolampe wurden auch Experimente mit einer 150 W-Quecksilber-Tauchlampe durchgeführt, wobei die von dieser Lampe erzeugte Strahlung einen deutlich höheren Anteil ihrer Strahlungsleistung im UV-Bereich abgibt. In Abb. 2-26 sind für vier Katalysatoren die zeitlichen Verläufe der Wasserstoffproduktion gezeigt. Durch die höhere Strahlungsleistung liegt auch die pro Zeiteinheit produzierte Wasserstoffmenge bei allen Materialien deutlich höher als mit der Photolampe. Während der Bestrahlungszeit ist auch bei diesen Versuchen wie erwartet ein linearer Anstieg der Wasserstoffmenge mit der Zeit zu verzeichnen. Die Tatsache, dass sich bei der zweiten Phase des Experiments ohne Bestrahlung (zwischen der 5. und der 6. Stunde) die Wasserstoffmenge nicht verringert, spricht für die Dichtigkeit des verwendeten Reaktorsystems.

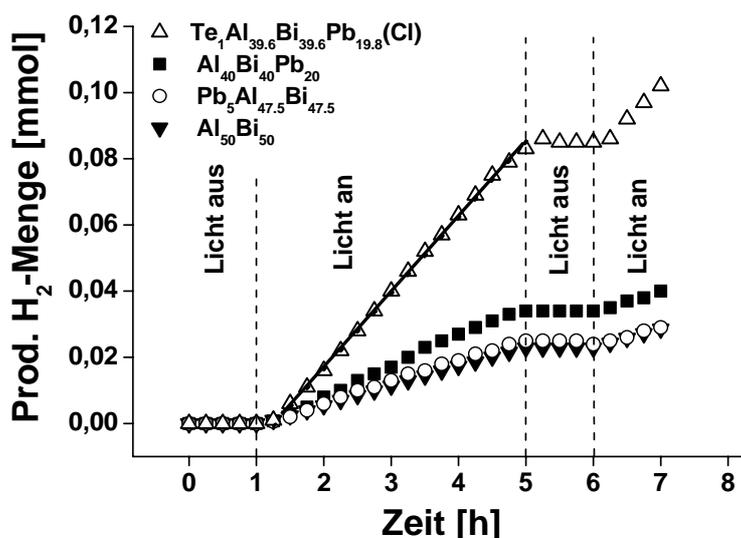


Abb. 2-26: Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung für 4 ausgewählte Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator in 150 mL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) im Quarzreaktor mit Quecksilbertauchlampe unter Stickstoffatmosphäre

Als Maß für die katalytische Aktivität wurde bei diesen Tests die H<sub>2</sub>-Produktionsrate, d.h. die produzierte Wasserstoffmenge pro Stunde gewählt. Diese wurde aus dem Anstieg der Wasserstoffmenge zwischen den Messpunkten bei  $t = 1.5$  h und  $t = 5$  h durch lineare Regression ermittelt. Als Startpunkt für die Regression wurde der Messpunkt bei  $t = 1.5$  h gewählt, da in der ersten halben Stunde der Bestrahlung die Quecksilbertauchlampe sich noch auf Betriebstemperatur aufheizt und somit noch keine konstante Strahlungsleistung abgibt. Da

bei allen getesteten Katalysatoren ein direktes Einsetzen der Wasserstoffproduktion bei Start der Bestrahlung zu beobachten war und innerhalb des Auswertintervalls nach der Aufheizphase der Lampe ein linearer Anstieg, kann die H<sub>2</sub>-Produktionsrate auch mit der innerhalb von 24 h produzierten Wasserstoffmenge bei den Hochdurchsatztests und den konventionellen Tests mit der 500 W-Photolampe verglichen werden.

In Abb. 2-27 sind die Wasserstoffproduktionsraten für die mit der Quecksilbertauchlampe vermessenen Katalysatoren zusammengefasst. Die Darstellung ist wie in Abb. 2-25 aufgebaut, um auch hier den Entwicklungsprozess nachzeichnen zu können. Nachdem aufgrund von Alterungserscheinungen die bei den in Abb. 2-17, Abb. 2-18 und Abb. 2-19 aufgeführten Messungen verwendete Tauchlampe ausgetauscht werden musste, wurden alle in Abb. 2-27 gezeigten Messungen mit einer neuen Tauchlampe gleicher Spezifikationen durchgeführt. Bei Verwendung der neuen Hg-Lampe lag die Aktivität der Materialien C-TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>100</sub> und Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> aus der ersten Generation fast eine Zehnerpotenz unter den mit der alten Lampe durchgeführten Messungen. Die GC-Analytik konnte durch Überprüfung der Kalibration als Ursache der Abweichung ausgeschlossen werden, ebenso die verwendeten Katalysatormaterialien, da jeweils dieselbe Katalysatorcharge wie bei den früheren Messungen eingesetzt wurde. Um eine Vergleichbarkeit der Katalysatoren untereinander zu gewährleisten, wurde die Blindreaktion neu bestimmt, und alle in Abb. 2-27 gezeigten Tests wurden mit der neuen Tauchlampe durchgeführt.

Bei der zweiten Generation wurden große Unterschiede in der Aktivitätsreihenfolge gegenüber den Tests mit der Photolampe deutlich. Unter den Bedingungen der Bestrahlung mit erhöhtem UV-Anteil zeigte Rb<sub>5</sub>Al<sub>47.5</sub>Bi<sub>47.5</sub> die höchste Aktivität der Katalysatoren dieser Generation, während Cs-, Li und Na-dotiertes Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> knapp dahinter lagen. Das kaliumdotierte Material produzierte bereits noch einmal deutlich weniger Wasserstoff, und Pb<sub>5</sub>Al<sub>47.5</sub>Pb<sub>47.5</sub> zeigte die geringste Leistung. Der Zugewinn an Aktivität gegenüber dem undotierten Material ist nur klein, offensichtlich hat die Zugabe der Bleidotierung hier nur einen geringen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität. Bei den Hafnium-dotierten Bismutoxiden zeigte sich ein ähnliches Bild wie bei den konventionellen Tests mit der Photolampe. Während sich die Aktivität des mit 1 Mol% dotierten Materials kaum von der des undotierten Oxids unterschied, führte die Zugabe von 5 mol% zu einer deutlichen Erhöhung der Wasserstoffproduktionsrate.

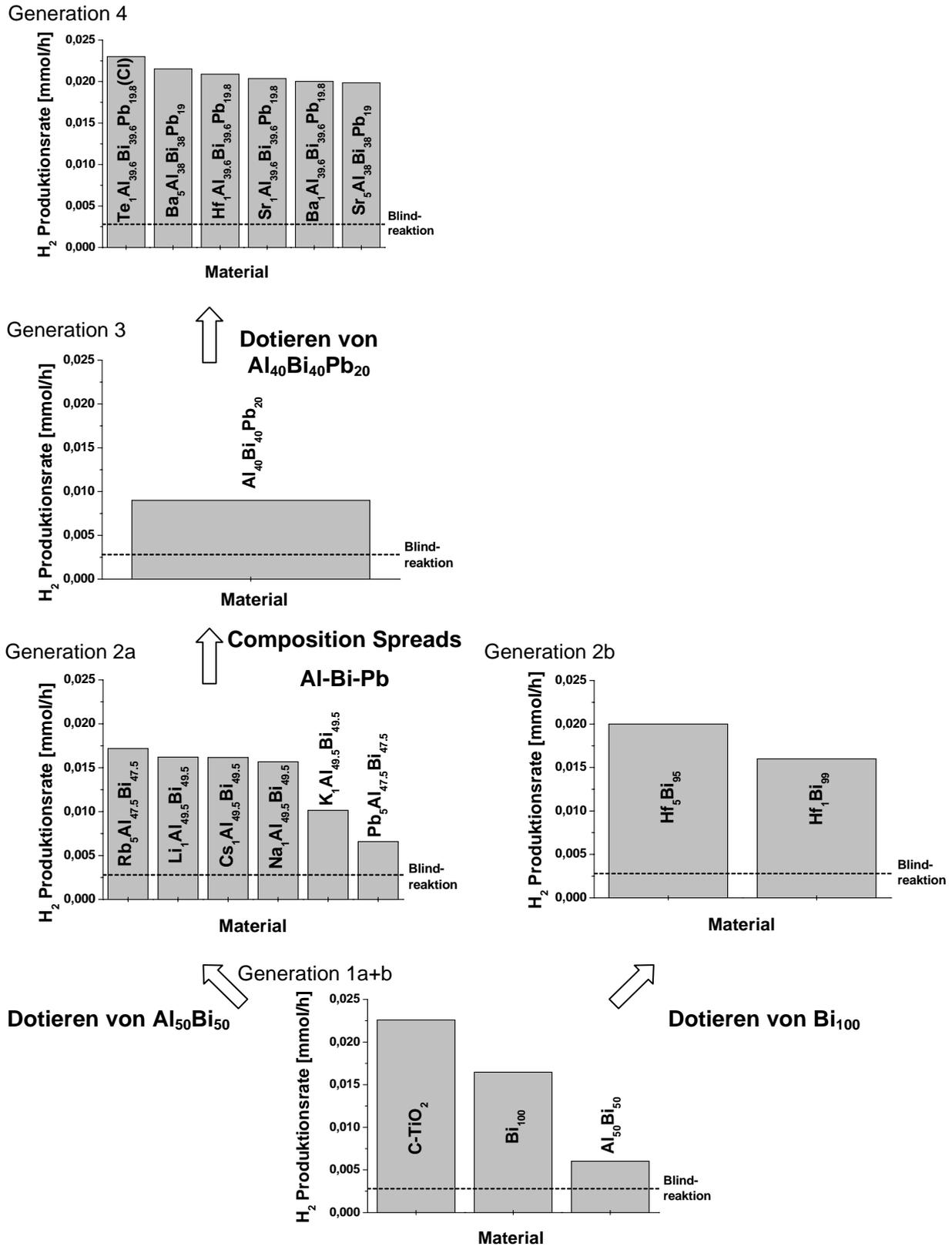


Abb. 2-27 Übersicht über den kombinatorischen Entdeckungs- und Optimierungsprozess. Die Daten für die produzierten Wasserstoffmengen wurden im konventionellen Test durch Bestrahlung mit einer 150 W-Hg-Tauchlampe ermittelt. 300 mg Katalysator in 150 mL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoffatmosphäre

Das in den Al-Bi-Pb-Composition Spreads entdeckte Material Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> stellte auch unter Bestrahlung mit der Hg-Lampe eine Verbesserung gegenüber dem undotierten und dem bleidotierten Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> dar. Jedoch lag seine Aktivität bei diesen Bestrahlungsversuchen unter der der mit Alkalimetallen dotierten Aluminium-Bismut-Mischoxide. Die Dotierung von Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> führte bei dieser Versuchsreihe zu einer deutlichen Verbesserung der Photokatalysatoreigenschaften (Generation 4 in Abb. 2-27). Die Verbesserung ist wesentlich drastischer ausgeprägt als bei Experimenten mit der Photolampe.

### 2.8.3 Charakterisierung der Katalysatoren: UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektroskopie wurde eingesetzt, um Unterschiede im Absorptionsverhalten der verschiedenen Materialien aufzuzeigen. Abb. 2-28 zeigt die Spektren der Materialien Bi<sub>100</sub>, Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> und Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub>. Vergleicht man diese drei Materialien, so ist die deutliche Verschiebung der Absorption zu größeren Wellenlängen bei Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> und Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub> gegenüber dem reinen Bismutoxid erkennbar. Bei diesen Materialien liegt also durch Modifikation des Basismaterials Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine deutliche Erweiterung des für die Photokatalyse nutzbaren Bereichs des Lichts vor.

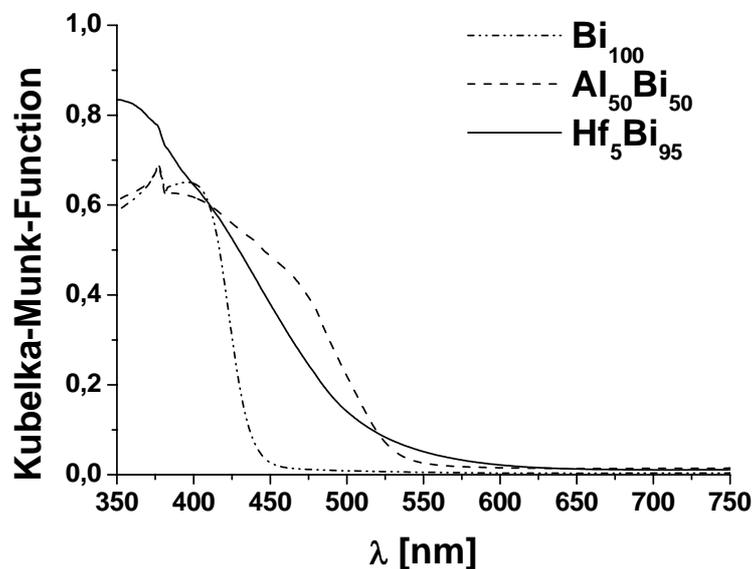


Abb. 2-28: Vergleich der UV-Vis-Spektren der Materialien Bi<sub>100</sub>, Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> und Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub>

Vergleicht man die UV-Vis-Spektren von Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> und Te<sub>1</sub>Al<sub>39,6</sub>Bi<sub>39,6</sub>Pb<sub>19,8</sub>(Cl) (Abb. 2-29), so ist die noch mal ausgeprägtere Ausweitung der Absorption bei Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> und dem von ihm abgeleiteten dotierten Material besonders auffällig.

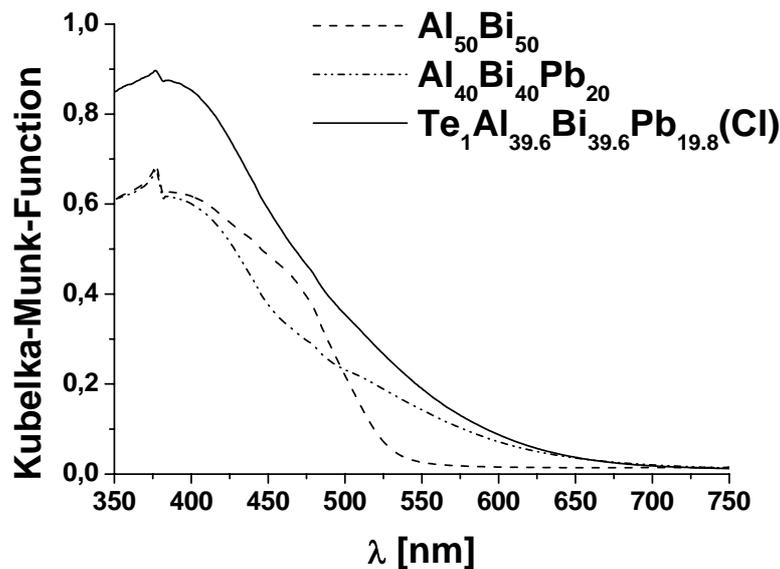


Abb. 2-29: UV-Vis-Spektren der Materialien Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>, Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> und Te<sub>1</sub>Al<sub>39.6</sub>Bi<sub>39.6</sub>Pb<sub>19.8</sub>(Cl)

Betrachtet man nun die hier vorgestellten Materialien und vergleicht ihre Absorptionseigenschaften sowie die Ergebnisse der konventionellen Tests sowohl mit der 500 W-Photolampe (Abb. 2-25) als auch mit der Quecksilbertauchlampe (Abb. 2-27), so lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen.

Bi<sub>100</sub> zeigt unter Bestrahlung mit der Hg-Tauchlampe eine gute Leistungsfähigkeit als Photokatalysator, welche deutlich über der des binären Oxids Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> liegt. Unter Bestrahlung mit der 500 W-Photolampe, d.h. also unter selektiveren Bedingungen liegen beide Materialien auf einem vergleichbaren, wenn auch geringen Niveau. Hier spielt die höhere Absorption des Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> eine Rolle: während bei Bi<sub>100</sub> die Absorption bereits oberhalb von 400 nm einbricht und ab 450 nm quasi nicht mehr vorhanden ist, tritt bei Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub> noch bis 525 nm eine Wechselwirkung mit dem eingestrahlt Licht aus. Auf diese Weise können die deutlich stärker bei der Photolampe vorhandenen VIS-Anteile des eingestrahlt Lichts effektiver ausgenutzt werden. Ähnlich sieht die Situation für Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub> aus. Im konventionellen Test mit der Hg-Lampe liegt die Aktivität des Materials nur geringfügig über der des undotierten Materials, unter den selektiveren Bedingungen der Bestrahlung mit der Photolampe zeigte sich allerdings eine deutliche Differenzierung zwischen Bi<sub>100</sub> und dem dotierten Material Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub>, die sich durch eine annähernde Verdopplung der innerhalb von 24 Stunden produzierten H<sub>2</sub>-Menge zeigte.

Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> zeigt im konventionellen Test mit der Tauchlampe keine übermäßig hohe Aktivität. Seine Wasserstoffproduktionsrate liegt deutlich unter der von reinem und dotierten Bismutoxid und auch unter der der mit Alkalimetallen dotierten Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>-Materialien. Auch hier macht sich die Erweiterung des absorbierenden Bereiches erst wieder im konventionellen Test mit der Photolampe bemerkbar. Te<sub>1</sub>Al<sub>39,6</sub>Bi<sub>39,6</sub>Pb<sub>19,8</sub>(Cl) ist bei beiden Arten der konventionellen Tests der beste Photokatalysator. Er verbindet die hohe Effektivität einer breiten Absorption im sichtbaren Licht mit einer hohen Grundaktivität auch bei Bestrahlung mit UV-Licht.

#### 2.8.4 Charakterisierung der Katalysatoren: Röntgenbeugung

Die Phasenzusammensetzung der konventionell getesteten Katalysatoren wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung bestimmt. Die Röntgenbeugungsmessungen lieferten folgende Informationen über die Katalysatoren: In Bi<sub>100</sub> wurde, wie anhand der Kalzinierbedingungen zu erwarten [194, 195], als einzige Phase das monokline  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden, ebenso bei Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>. Das Röntgenbeugungsmuster für dieses Material zeigte keine Zeichen für das Auftreten einer kristallinen Phase, die einer Aluminiumoxid-Phase zugeordnet werden konnte. Auch bei den hafniumdotierten Materialien Hf<sub>1</sub>Bi und Hf<sub>5</sub>Bi lag Bismutoxid in Form von  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor, darüber hinaus konnte allerdings auch das Bismutoxychlorid Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewiesen werden, welches sich durch Reaktion mit dem aus dem Hafniumprecursor HfCl<sub>4</sub> in die Synthese eingebrachten Chlorid gebildet hatte. Bei der Gruppe der alkalimetalldotierten Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>-Materialien wurde in allen Fällen eine Phase der Zusammensetzung M<sub>0,62</sub>Bi<sub>7,38</sub>O<sub>11,38</sub> mit M = Li, Na, K, Cs, Rb gefunden, bei der es sich um ein dotiertes tetragonales Bismutoxid handelt. Auch hier konnte keine kristallinem Aluminiumoxid zuzuordnende Phase gefunden werden.

Bei dem ternären Oxid Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> wurde die Phase Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> als kristalline Phase identifiziert. Diese Phase war auch in den dotierten Oxiden Sr<sub>1</sub>Al<sub>39,6</sub>Bi<sub>39,6</sub>Pb<sub>19,8</sub>, Sr<sub>5</sub>Al<sub>38</sub>Bi<sub>38</sub>Pb<sub>19</sub>, Ba<sub>1</sub>Al<sub>39,6</sub>Bi<sub>39,6</sub>Pb<sub>19,8</sub>, Ba<sub>5</sub>Al<sub>38</sub>Bi<sub>38</sub>Pb<sub>19</sub>, Hf<sub>1</sub>Al<sub>39,6</sub>Bi<sub>39,6</sub>Pb<sub>19,8</sub> und Te<sub>1</sub>Al<sub>39,6</sub>Bi<sub>39,6</sub>Pb<sub>19,8</sub>(Cl) vorhanden, bei diesen Materialien war allerdings auch ein gemischtes Blei-Bismutoxychlorid der Zusammensetzung PbBiO<sub>2</sub>Cl nachzuweisen. Phasen, die den Dotierelementen zuzuordnen sind, wurden nicht gefunden.

### 2.8.5 Beitrag der bei der Röntgenbeugung gefundenen Phasen zur katalytischen Aktivität

Da bei den besten entdeckten Katalysatoren die Phase Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> als kristalline Komponente gefunden wurde, wurde diese Phase auf zwei Arten konventionell präpariert: zum einen nach dem bisher verwendeten Sol-Gel-Verfahren, zum anderen durch Festkörpersynthese aus Blei(II)-oxid und Bismut(III)-oxid. Die so präparierten Materialien wurden ebenfalls in konventionellen Bestrahlungsexperimenten mit der 500 W-Photolampe auf ihre katalytische Aktivität getestet und ihre Leistungsfähigkeit mit der von Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> verglichen (Abb. 2-30).

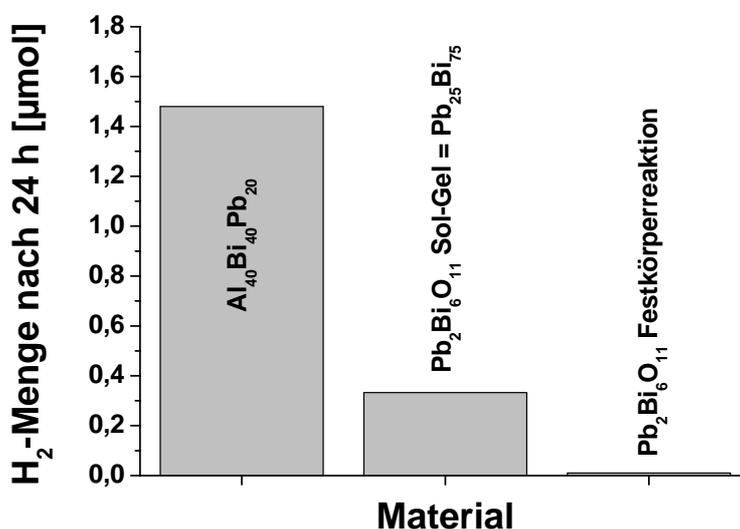


Abb. 2-30: Vergleich der Aktivität des entdeckten Photokatalysators Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> mit der der einzeln präparierten Phase Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub>; Reaktionsbedingungen: 1276 μmol Katalysator in 1.595 mL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v), 500 W-Photolampe

Bei dem durch Festkörpersynthese präparierten Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> wurde nach 24 h nur eine knapp über der Nachweisgrenze der GC-Analytik liegende Wasserstoffmenge gefunden. Diese Messung bestätigt die photokatalytische Grundaktivität der Phase Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Die Aktivität des nach dem Sol-Gel-Prinzip hergestellten Materials lag deutlich über der des per Festkörpersynthese synthetisierten Materials und in der gleichen Größenordnung wie bei Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub>. Hier zeigt sich die Effektivität der verwendeten Sol-Gel-Methode zur Erzeugung aktiver Photokatalysatoren. Der weitere positive Einfluss nicht-kristalliner Bestandteile auf die photokatalytische Aktivität zeigt sich an Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>.

Das Vorhandensein von Blei-Bismut-Oxychloriden in den Röntgenbeugungsmustern der Materialien  $\text{Sr}_1\text{Al}_{39,6}\text{Bi}_{39,6}\text{Pb}_{19,8}$ ,  $\text{Sr}_5\text{Al}_{38}\text{Bi}_{38}\text{Pb}_{19}$ ,  $\text{Ba}_1\text{Al}_{39,6}\text{Bi}_{39,6}\text{Pb}_{19,8}$ ,  $\text{Ba}_5\text{Al}_{38}\text{Bi}_{38}\text{Pb}_{19}$ ,  $\text{Hf}_1\text{Al}_{39,6}\text{Bi}_{39,6}\text{Pb}_{19,8}$  und  $\text{Te}_1\text{Al}_{39,6}\text{Bi}_{39,6}\text{Pb}_{19,8}(\text{Cl})$  legte die Vermutung nahe, dass möglicherweise auch die gefundenen Blei-Bismut-Oxychlorid-Phasen einen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Materialien besitzen. Auch bei den dotierten Bismutoxiden  $\text{Hf}_1\text{Bi}_{99}$  und  $\text{Hf}_5\text{Bi}_{95}$  sowie bei  $\text{Cs}_1\text{Al}_{49,5}\text{Bi}_{49,5}$  wurde ein Einfluss von während der Präparation durch den Precursor des Dotiermetalls eingebrachtem Chlorid vermutet. Um dies zu überprüfen wurden die bisher verwendeten Vorstufen  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{TeCl}_4$  und  $\text{CsCl}$  gegen Strontium(II)-acetat, Barium(II)-acetat, Tellur(VI)-säure und Caesiumacetat ausgetauscht. Als Ersatz für Hafnium(IV)-chlorid wurde kein geeigneter Precursor gefunden, daher wurde eine chloridfreie Synthese der Hafnium-haltigen Materialien nicht durchgeführt. Die Ergebnisse von konventionellen Bestrahlungstests mit der 500 W-Photolampe sind für die so chloridfrei hergestellten Materialien im Vergleich mit den bereits präsentierten Daten der chloridhaltigen Katalysatoren in Abb. 2-31 dargestellt.

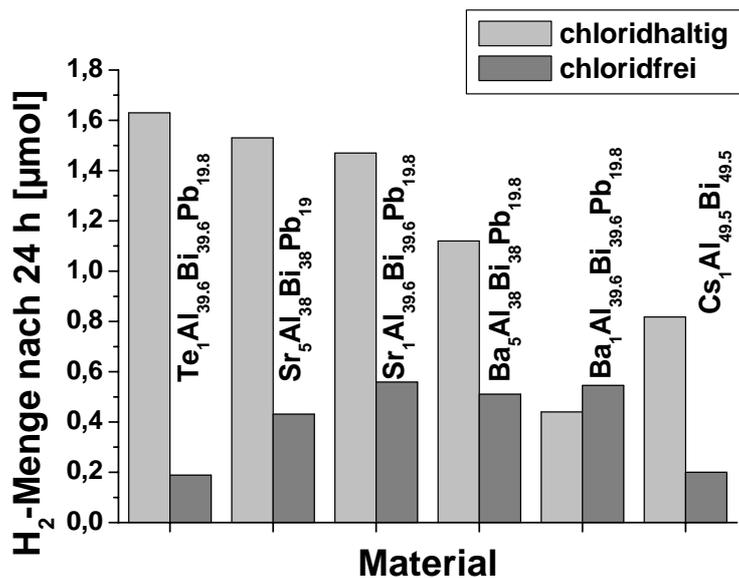


Abb. 2-31: Vergleich zwischen chloridhaltigen und chloridfreien Photokatalysatoren der 4. Generation; Reaktionsbedingungen: 1276 µmol Katalysator in 1.595 mL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoffatmosphäre im 20 mL Glasreaktor mit Photolampe

Mit Ausnahme von  $\text{Ba}_1\text{Al}_{39,6}\text{Bi}_{39,6}\text{Pb}_{19,8}$  liegt die Aktivität der chloridfrei hergestellten Katalysatoren deutlich unter der der chloridhaltigen Materialien. Offensichtlich spielt auch

das Vorhandensein der chloridhaltigen Bestandteile eine entscheidende Rolle für die Aktivität der Katalysatoren.

### 2.8.6 Einfluss der Kalziniertemperatur auf die photokatalytische Aktivität von Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> und Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub>

Der Einfluss der Kalziniertemperatur auf die photokatalytische Aktivität der Materialien Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> und Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> wurde im konventionellen Labortest unter Bestrahlung mit der 500 W-Photolampe untersucht. In Abb. 2-33 und Abb. 2-33 sind die Ergebnisse dieser Experimente zusammengefasst. Für beide Materialien wird die höchste Wasserstoffproduktion bei einer Kalziniertemperatur von 400 °C gefunden, wobei die Wasserstoffmenge für Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> (400 °C) 62 % höher liegt als bei Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> (400 °C). Im Falle von Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> wird für 250 °C eine mittelmäßige Wasserstoffproduktion gefunden, für 300 °C und 500 °C ist bereits ein starker Einbruch der Aktivität zu verzeichnen. Nach Kalzination bei 600 °C und 700 °C liegt die innerhalb von 24 Stunden produzierte Wasserstoffmenge unter der Nachweisgrenze der Analytik. Für Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> ist der Trend der Aktivität über die Kalziniertemperatur prinzipiell ähnlich wie für Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>, allerdings verlaufen alle Kurven auf niedrigerem Niveau. Auch wird für 600 °C und 700 °C keine photokatalytische Aktivität nachgewiesen, bei 500 °C wird erst nach 24 Stunden Bestrahlung eine signifikante Wasserstoffmenge detektiert.

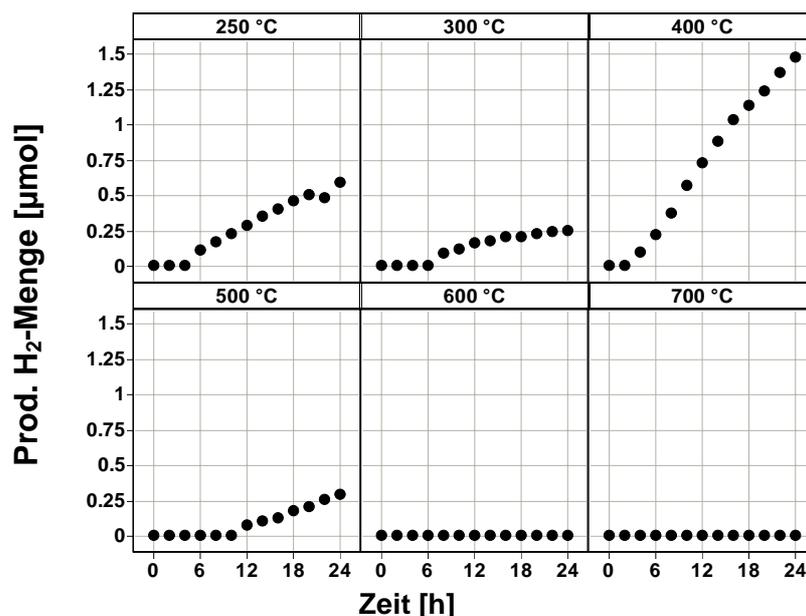


Abb. 2-32: Einfluss der Kalziniertemperatur auf die photokatalytische Aktivität von Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>. Bestrahlung mit 500 W-Photolampe im 20 mL Glasreaktor, 201.9 mg Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> in 1595 µL Methanol-Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoffatmosphäre.

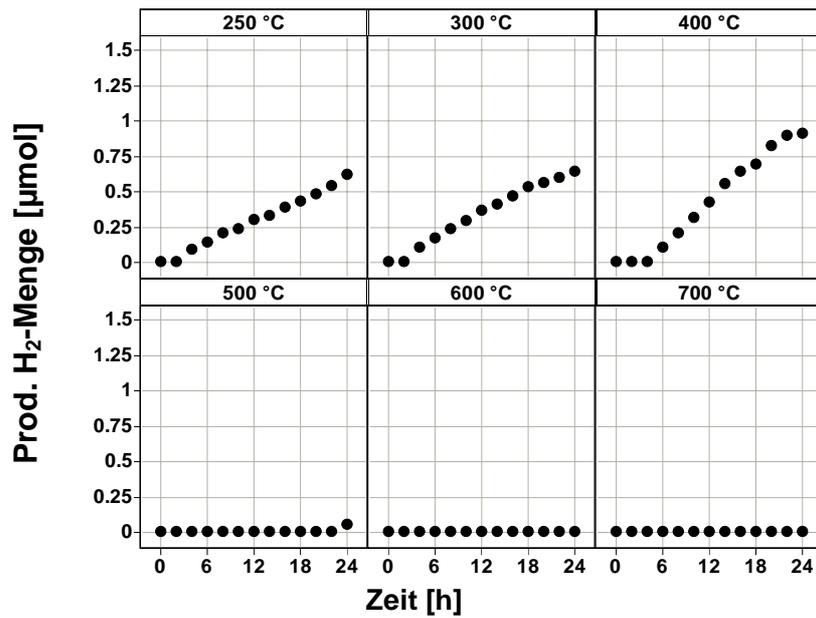


Abb. 2-33: Einfluss der Kalziniertemperatur auf die photokatalytische Aktivität von Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub>-Bestrahlung mit 500 W-Photolampe im 20 mL Glasreaktor, 248.3 mg Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> in 1595 µL Methanol-Wasser-Gemisch (1:1 v/v) unter Stickstoffatmosphäre.

Die durch 1-Punkt-BET-Messungen erhaltenen spezifischen Oberflächen für beide Materialien sind in Abb. 2-34 dargestellt. Bei Kalziniertemperaturen zwischen 250 °C und 400 °C liegen die Oberflächen mit Werten kleiner 25 m<sup>2</sup>/g auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Für Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub> ist ein starker Einbruch der spezifischen Oberfläche beim Erhöhen der Kalziniertemperatur von 250 °C auf 400 °C zu erkennen. Bei Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> ist dieser Einbruch nicht ausgeprägt. Oberhalb von 400 °C ist für beide Materialien keine signifikante spezifische Oberfläche festzustellen.

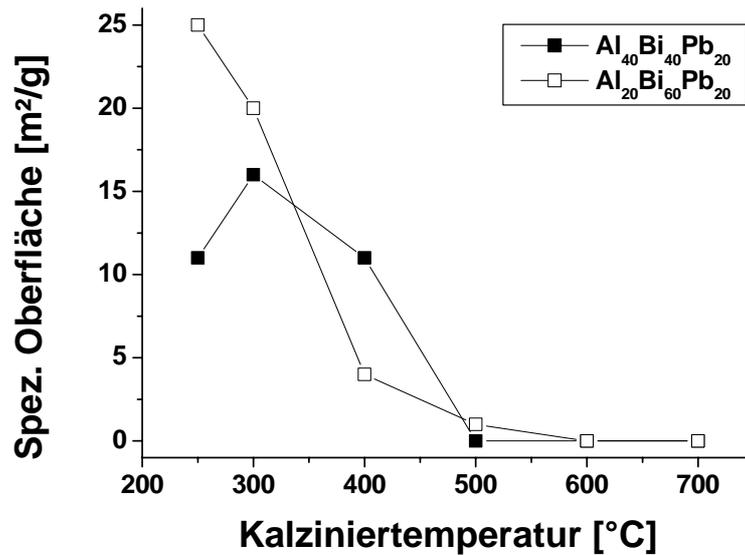


Abb. 2-34: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Kalziniertemperatur für die Materialien Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> und Al<sub>20</sub>Bi<sub>60</sub>Pb<sub>20</sub>

Am Beispiel von Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> wurde mit Röntgenbeugung untersucht, welche aktive Phasen bei den unterschiedlichen Kalziniertemperaturen erhalten werden. Die zugeordneten Phasen können Tabelle 2-2 entnommen werden.

Tabelle 2-2: Kristalline Phasen in Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> bei unterschiedlichen Kalziniertemperaturen

Kalziniertemperatur [°C]	Kristalline Phasen
250	α-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
300	α-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
400	Pb <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> O <sub>11</sub>
500	Pb <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (Hauptphase) PbAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
600	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>5</sub> O <sub>10,5</sub> (Hauptphase) Al <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
700	Al <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (Hauptphase) Pb <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> O <sub>1,33</sub>

Während bei niedrigen Kalziniertemperaturen (250 und 300 °C) noch α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden wird, liegt im Bereich von 400 bis 500 °C Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> als Hauptphase vor. Es werden keine Anzeichen für kristallines Aluminiumoxid gefunden. Diese Ergebnisse legen nahe, dass diese

Phasen zumindest teilweise Träger der photokatalytischen Aktivität der bei diesen Temperaturen kalzinierten Materialien der Zusammensetzung Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> sind. Diese Annahme wird durch das Auftreten der gleichen Phasen in den ebenfalls photokatalytisch aktiven Materialien Bi<sub>100</sub>, Hf<sub>1</sub>Bi<sub>99</sub>, Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub> ( $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sowie in den konventionell getesteten dotierten Materialien vom Typ M<sub>x</sub>Al<sub>40-0.4x</sub>Bi<sub>40-0.4x</sub>Pb<sub>20-0.2x</sub> mit x = 1 oder 5 und M = Ba, Sr, Te, Hf (Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) gestützt. Gleichzeitig liegen die durch die bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>-Proben produzierten Wasserstoffmengen höher als für die entsprechenden reinphasigen Materialien Bi<sub>100</sub> (Abb. 2-25) bzw. Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub> und Pb<sub>25</sub>Bi<sub>75</sub> (Abb. 2-30), so dass die in diesem Abschnitt vorgestellten Labortestergebnisse in Kombination mit der Auswertung der XRD-Charakterisierung einen synergistischen Effekt aus amorphen Bestandteilen und den kristallinen Phasen nahe legen.

### 2.8.7 Konventionelle Labortests mit reinem Wasser

Zum Abschluss dieses Teils der Arbeit wurde anhand der besten Materialien aus den bisherigen konventionellen Tests mit Methanol-Wasser-Gemischen überprüft, ob es auch möglich ist, mit diesen Photokatalysatoren reines Wasser zu spalten. Zu diesem Zweck wurden die ausgesuchten Materialien Te<sub>1</sub>Al<sub>39,6</sub>Bi<sub>39,6</sub>Pb<sub>19,8</sub>(Cl), Sr<sub>5</sub>Al<sub>38</sub>Bi<sub>38</sub>Pb<sub>19</sub>(Cl), Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub>, Hf<sub>5</sub>Bi<sub>95</sub>, Cs<sub>1</sub>Al<sub>49,5</sub>Bi<sub>49,5</sub>(Cl), Na<sub>1</sub>Al<sub>49,5</sub>Bi<sub>49,5</sub> im Quarzreaktor in destilliertem Wasser suspendiert und mit Hilfe der Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Bei diesen Messungen wurde die gleiche Hg-Tauchlampe verwendet wie in Abschnitt 2.8.2. Die erhaltenen Wasserstoffproduktionsraten bewegten sich zwischen 0.19 und 0.34  $\mu$ mol Wasserstoff pro Stunde und unterschieden sich somit nicht signifikant von der für diese Lampe neu bestimmte Wasserstoffproduktionsrate von  $0.48 \pm 0.29$   $\mu$ mol Wasserstoff pro Stunde für die Blindreaktion ohne Katalysator. Somit konnte keine Wasserstoffbildung aus reinem Wasser nachgewiesen werden.

### **3 Kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren für die Wasserstoffherzeugung: Zusammenfassung und Ausblick**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochdurchsatzverfahren zur Entdeckung von neuen Halbleiterkatalysatoren für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung entwickelt. Grundlage dieses Hochdurchsatzverfahrens bildete die Miniaturisierung und Parallelisierung von Bestrahlungsexperimenten mit Katalysatormengen von 200 µmol in geschlossenen Gefäßen von 2 mL Gesamtvolumen. Die Auswertung dieser miniaturisierten Experimente erfolgte durch Bestimmung der während der Bestrahlung gebildeten Wasserstoffmenge mit Hilfe einer schnellen seriellen GC-Analytik.

Es zeigte sich, dass die Spaltung von reinem Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, welche als umweltfreundliche Methode zur Wasserstoffherzeugung angesehen wird, als Testreaktion für ein Hochdurchsatzverfahren nicht geeignet war. In konventionellen Laborversuchen konnte bei Verwendung des aus der Literatur bekannten Referenzkatalysator NiO<sub>x</sub>-In<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>TaO<sub>4</sub> nur bei Bestrahlung mit einer im UV-Bereich arbeitenden Quecksilbertauchlampe signifikante Wasserstoffbildung, mit den für miniaturisierte Versuche verfügbaren Lichtquellen konnte keine Wasserstoffproduktion nachgewiesen werden. Da aus Literaturdaten bekannt war, dass bei Verwendung von als Elektronendonoren wirkenden Opferreagenzien eine höhere Wasserstoffproduktionsrate als bei reinem Wasser zu erwarten ist, wurde die photokatalytische Wasserstoffherzeugung aus wässrigen Methanollösungen als Testreaktion untersucht. Mit einem kohlenstoffdotierten Titanoxid konnte im konventionellen Labortest bereits bei Bestrahlung mit nur im sichtbaren Bereich des Lichts arbeitenden Energiesparlampen eine hohe Wasserstoffproduktionsrate nachgewiesen werden, welche nun auch im miniaturisierten Hochdurchsatzexperiment bestätigt werden konnte. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die photokatalytische Wasserstoffherzeugung aus wässriger Methanollösung als Testreaktion bei der kombinatorischen Suche nach neuen Halbleiter-Photokatalysatoren und der Validierung der im Hochdurchsatz erhaltenen Ergebnisse eingesetzt; das kohlenstoffdotierte Titanoxid (C-TiO<sub>2</sub>) diente als Referenzkatalysator.

Anhand des Mustersystems C-TiO<sub>2</sub>-Methanol-Wasser wurde in weiteren Vorversuchen der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf das Ergebnis des Hochdurchsatztests untersucht. Diese Prozessparameter umfassten die Gasatmosphäre in den Miniaturreaktoren, die Körnung

des Katalysators, die eingestrahlte Lichtleistung und die verwendete Lichtquelle. Auf der Basis der bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse wurden optimierte Bedingungen für die Durchführung von Hochdurchsatztests ermittelt und ein entsprechender Versuchsaufbau konzipiert.

Für die kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren wurde auf automatisierte Sol-Gel-Synthesen als Werkzeug zur Herstellung von Katalysatorbibliotheken und auf eine evolutionären Suchstrategie unter Verwendung von Dotierbibliotheken und Composition Spreads zurückgegriffen. Als Ausgangspunkt dienten eine hochdiverse Bibliothek aus binären Oxiden der Zusammensetzung  $M^1_{50}M^2_{50}$  und aus dotierten Oxiden bestehende Katalysatorbibliotheken. Die Dotierbibliotheken lieferten nur einige wenige Treffer in Form von dotierten Zinkoxiden, die bei der Validierung im konventionellen Labortest nur geringe katalytische Aktivität zeigten. Im Gegensatz hierzu wurden in der hochdiversen Bibliothek eine Reihe von katalytisch aktiven Materialien gefunden, die alle Blei oder Bismut enthielten. Konventionelle Tests wiesen auf vergleichsweise hohe Aktivität bei  $Al_{50}Bi_{50}$  und bei reinem Bismutoxid  $Bi_{100}$  hin. Die Aktivität von Bismutoxid konnte durch Dotierung mit Hafniumchlorid weitergesteigert werden, während die Aktivität von  $Al_{50}Bi_{50}$  im nächsten Schritt des Hochdurchsatzprozesses durch Dotierung mit Alkalimetallen und mit Blei verbessert werden konnte. Im nächsten Schritt wurde der Zusammensetzungsraum Al-Bi-Pb-Oxid durch Abrastern in 10 mol%-Schritten untersucht. Bei diesen Messungen wurde das ternäre Oxid  $Al_{40}Bi_{40}Pb_{20}$  entdeckt, dessen katalytische Aktivität im Hochdurchsatztest deutlich über der aller binären Mischungen im Al-Bi-Pb-Oxid-System lag. Im konventionellen Test wurde die hohe Aktivität von  $Al_{40}Bi_{40}Pb_{20}$  bestätigt; die Wasserstoffproduktion übertraf die des Referenzkatalysators C-TiO<sub>2</sub>. Ein engere Abrasterung der Region um  $Al_{40}Bi_{40}Pb_{20}$  lieferte Hinweise auf ein weiteres Aktivitätsmaximum bei  $Al_{20}Bi_{60}Pb_{20}$ . Diese Daten widersprachen allerdings der ersten Hochdurchsatzmessung mit der 10 % Rasterung und konnten konventionell nicht bestätigt werden. Durch konventionelle Optimierung wurde der Einfluss der Kalziniertemperatur auf die katalytische Aktivität überprüft. Es zeigte sich, dass die höchste Aktivität für  $Al_{40}Bi_{40}Pb_{20}$  bei einer Kalziniertemperatur von 400 °C erreicht wird. Das bei dieser Temperatur kalzinierte Material zeigte breite Absorption im VIS-Bereich des Lichts; das Röntgenbeugungsmuster von  $Al_{40}Bi_{40}Pb_{20}$  zeigt die kristalline Phase  $Pb_2Bi_6O_{11}$ , das Aluminiumoxid liegt röntgenamorph vor. Die durch Festkörperreaktion in reiner Form präparierte  $Pb_2Bi_6O_{11}$ -Phase zeigte im konventionellen Bestrahlungstest keine photokatalytische Aktivität. Die Dotierung von

Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> lieferte im Hochdurchsatzexperiment hohe Aktivität für Strontium-, Barium-, Hafnium- und Tellurdotierung. Bei Bestrahlung mit einer Quecksilbertauchlampe zeigte die dotierten Materialien im konventionellen Test eine deutlich höhere Wasserstoffproduktion als das undotierte Material, bei Verwendung der gleichen Lichtquelle wie im Hochdurchsatztest war die Verbesserung gegenüber reinem Al<sub>40</sub>Bi<sub>40</sub>Pb<sub>20</sub> nur gering (1 % Te-Dotierung, 5 % Ba- oder Sr-Dotierung), oder es war sogar eine Verschlechterung zu beobachten (1 % Ba- oder Sr-Dotierung). Durch Röntgenbeugungsmessung konnte gezeigt werden, dass die so dotierten Materialien röntgenographische Phasen enthalten, in die das über die Sr-, Ba-, Hf- und Te-Dotierung eingebrachte Chloridanion eingebaut wurden. Konventionelle Bestrahlungsversuche mit den entsprechenden chloridfrei hergestellten Katalysatoren führten zu einer erheblich geringeren Wasserstoffproduktion. Der Einfluss der Kationdotierung und des Chlorideinbaus kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht erklärt werden. Tests der Katalysatoren in reinem Wasser ohne das Opferreagenz Methanol zeigten keine signifikante Wasserstoffproduktion.

Durch Verwendung von Hochdurchsatzverfahren in Kombination mit konventionellen Labortests zur Validierung und klassischen Optimierung konnte in nur 4 Generationen, ausgehend von den in den Startbibliotheken entdeckten Materialien, Photokatalysatoren erhalten werden, deren Aktivität für die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff aus Methanol die Aktivität des Referenzmaterials C-TiO<sub>2</sub> deutlich übertraf. Der vorgestellte kombinatorische Entwicklungsprozess lässt Raum für weitere Forschung. So ergibt sich aus dem eingeschlagenen kombinatorischen Entwicklungsprozess die Möglichkeit, weitere Abzweigungen in diesem Prozess einzuschlagen und beispielsweise in weiteren Experimenten die mit Alkalimetallen dotierten Al<sub>50</sub>Bi<sub>50</sub>-Materialien zu untersuchen und zu optimieren.

**Katalytische Aktivität  
laserstrukturierter Mischoxidschichten**

## **4 Katalytische Aktivität laserstrukturierter Mischoxidschichten: Ergebnisse und Diskussion**

### **4.1 Zielsetzung**

Ziel dieser Arbeit ist die ferngeordnete Strukturierung von Mischoxid-Katalysatorschichten durch Beschuss mit periodischen Mustern, welche durch Interferenz der Teilstrahlen eines gepulsten Nd:YAG-Lasers auf einem Substrat erzeugt werden. Durch diese Muster soll, wie in Abschnitt 1.8.1 beschrieben, die Oberfläche der Katalysatorschicht erhöht werden und somit die spezifische Phasengrenzfläche zwischen den flüssigen bzw. gasförmigen Edukten und dem heterogenen Katalysator vergrößert werden, so dass ein positiver Einfluss der Strukturierung auf die katalytische Aktivität erreicht wird. Die Untersuchung des Einflusses der Strukturierung auf die Aktivität soll mit Hilfe von Photokatalysatortests, emissivitätskorrigierter Infrarotthermographie sowie Sensortests erfolgen.

### **4.2 Vorgehensweise**

Die Umsetzung der oben genannten Ziele erfolgte in Kooperation mit den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes und umfasste folgende Teilschritte:

- Auswahl eines geeigneten Mischoxids als Mustersystem für grundlegende Laserinterferenzstrukturierungsexperimente
- Durchführung und Bewertung von Laserstrukturierungsexperimenten durch die Mitarbeiter des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe der Universität des Saarlandes (Andrés F. Lasagni und Christian Selzner)
- Optimierung des Mustersystems in Hinblick auf die durch die Laserstrukturierung erreichbaren Topographieparameter, hierbei im besonderen die Dimensionen der Strukturierung in Zusammenarbeit mit den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe
- Übertragung der am Mustersystem gewonnenen Erkenntnisse auf weitere, katalytisch aktive Systeme

- Überprüfung des Einflusses der Laserstrukturierung auf die katalytische Aktivität mit Hilfe von Photokatalysatortests, IR-Thermographie-Experimenten und Sensortests

### **4.3 Suche nach einem Mustersystem**

Um den Einfluss der Laserstrahlung auf oxidische Schichten untersuchen zu können, wurde ein Mustersystem benötigt, welches folgende Voraussetzungen erfüllt:

- Gute Wechselwirkung mit der verwendeten Laserstrahlung: Sie garantiert eine wirkungsvolle Übertragung der eingestrahlten Energie auf das zu strukturierende Material.
- Hohe Schichtqualität: Die zu strukturierende Schicht muss eine gute Qualität in Hinblick auf Rissfreiheit und Gleichmäßigkeit besitzen, um eine zuverlässige Beurteilung der durch den Laser erzeugten Strukturen zu ermöglichen.

Um eine gute Wechselwirkung des Lasers mit dem Sol-Gel-Material zu gewährleisten, sollte eine möglichst hohe Absorption des Materials bei der verwendeten Laserwellenlänge von 266 nm vorliegen. Aus früheren Arbeiten war bereits bekannt, dass Titan-Silizium-Mischoxide und Vanadium-Silizium-Mischoxide Absorption im UV-Bereich zeigen ([196, 197]). Um Komplikationen durch unterschiedliche Oxidationsstufen von Vanadium-Spezies zu vermeiden, wurde als Mustersystem ein Mischoxid der Zusammensetzung  $Ti_{50}Si_{50}$  ausgewählt. Als Grundrezept für die Synthese des Titan-Mischoxid wurden folgende molare Verhältnisse der Edukte anhand der von Stephan Klein entwickelten Vorschrift zur Synthese von Titan-Silizium-Mischoxiden verwendet [197]:

*50 Titan(IV)-isopropoxid + 50 Tetraethylorthosilicat + 300 Ethanol + 200 Wasser + 35 HCl*

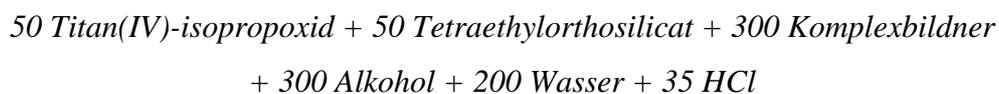
#### **4.3.1 Präparation von Katalysatorsubstraten**

Mischoxidschichten wurden durch Beschichtung von Glassubstraten mit Sol-Gel-Materialien hergestellt. Hierzu wurde Spin-Coating eingesetzt. Mit dem Originalrezept wurden die besten Ergebnisse bei verhältnismäßig hohen Drehzahlen (4200 U/min) erreicht. Diese Drehzahl wurde für die weiteren Beschichtungsexperimente verwendet. Niedrige Drehzahlen (600 U/min) verhinderten ein gleichmäßiges Verteilen des Sols über das komplette Substrat, während bei mittleren Drehzahlen (2800 U/min) die Schicht zu starker Rissbildung neigte.

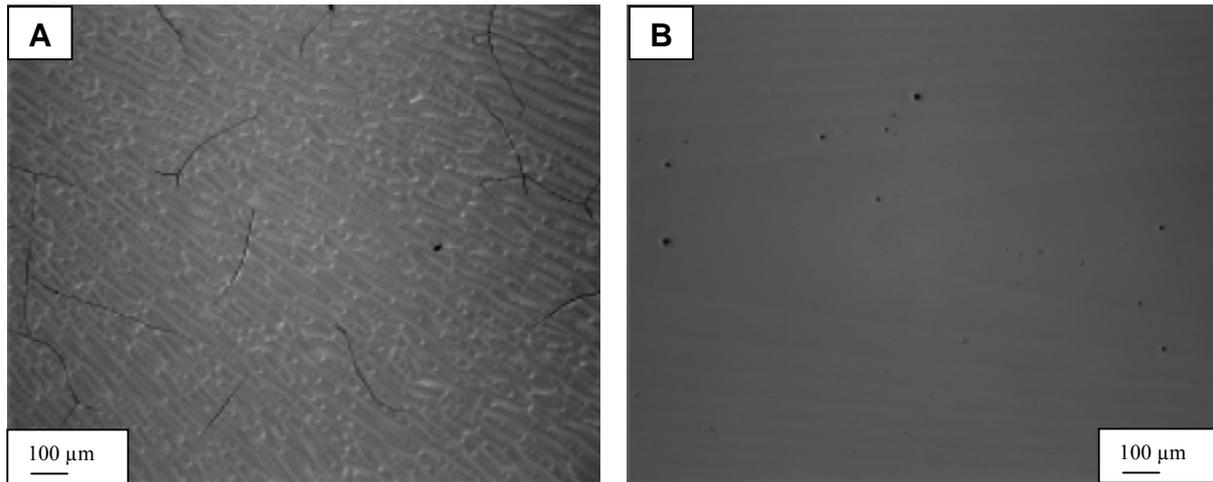
### 4.3.2 Optimierung der Beschichtungsrezeptur

Ausgehend vom Grundrezept wurde die Beschichtungsrezeptur optimiert, um eine bessere Qualität der durch Spin-Coating erhaltenen Schichten zu erzielen. Die während des Optimierungsprozesses durchgeführten Änderungen umfassten Wechsel des verwendeten Alkohols, Zusatz eines Komplexbildners, Variation der Wasser- und Säuremenge im Rezept. Im ersten Schritt wurde der Gehalt an Wasser und Säure im Sol verändert. Eine Reduktion der Säuremischung erwies sich als kontraproduktiv, da Ansätze mit reduziertem Säuregehalt ausfielen, so dass kein homogenes Material erhalten wurde. Eine Verminderung der zugesetzten Wassermenge hatte nur wenig Einfluss auf das Material, allerdings wurde für weitere Versuche der Wassergehalt wie im Originalrezept bei 2 Äquivalent belassen, so dass eine stöchiometrische Menge Wasser bereits im Sol vorhanden war und der Sol-Gel-Prozess ohne Wasser aus der Luftfeuchtigkeit ablaufen konnte.

Im nächsten Schritt wurde die Art des verwendeten Alkohols variiert sowie das Sol-Gel-Rezept um 3 Äquivalente eines Komplexbildner erweitert:



Als Komplexbildner wurden Diacetonalkohol und Acetylaceton verwendet, als Alkohole Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und 1-Butanol. Die im Experimententeil enthaltene Tabelle 7-1 fasst die molaren Anteile der in den verschiedenen Solen enthaltenen Bestandteile zusammen. Als gut geeignet für die grundlegenden Experimente zur Laserinterferenzstrukturierung zeigte sich das Sol mit Ethanol als Alkohol und Acetylaceton als Komplexbildner (Sol 9 in Tabelle 7-1). Dieses Sol wurde für weitere Testzwecke als optimierte Rezeptur eingesetzt. Abb. 4-1A zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Beschichtung, die mit Hilfe eines Sols nach dem Originalrezept von Storck (Nummer 1 in Tabelle 7-1) hergestellt wurde. Im Vergleich dazu ist in Abb. 4-1B eine Schicht, die mit dem optimierten Sol produziert wurde, dargestellt. Während die Beschichtung nach dem Originalrezept noch deutliche Risse mit Längen im Bereich von einigen hundert Mikrometern sowie Radialmuster durch das Spin-Coating aufweist, wurde bei Verwendung des optimierten Sols eine weitgehend homogene Oberfläche erhalten, welche für Strukturierungsexperimente geeignet war.



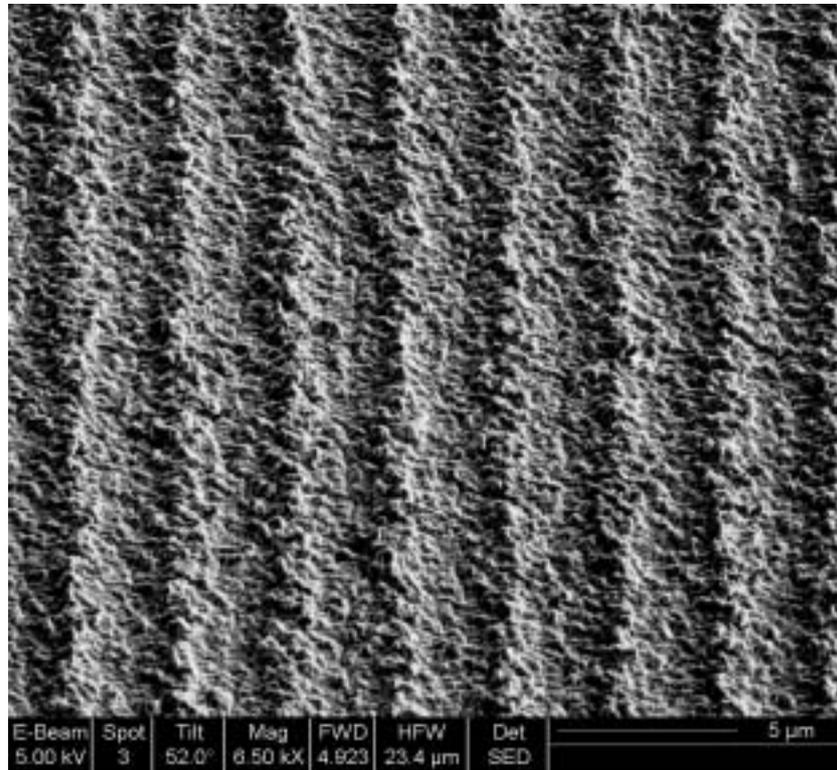
**Abb. 4-1:** Vergleich der Schichtqualität zwischen (A) nicht-optimierter und (B) optimierter Sol-Rezeptur zur Herstellung von Schichten des Mustersystems  $Ti_{50}Si_{50}$  durch Lichtmikroskopie

### 4.3.3 Wechselwirkung des Sols mit dem Laser

Der Einfluss der bei der Laserinterferenzstrukturierung eingesetzten Prozessparameter auf die in den Sol-Filmen erzeugten periodischen Strukturen wurde an Glassubstraten untersucht, die mit dem optimierten Sol beschichtet wurden. Um für diese grundlegenden Untersuchungen das zu untersuchende System sowohl auf Seiten der Beschichtung als auch auf Seiten der Laserstrukturierung möglichst einfach zu halten, wurde auf Mehrfachbeschichtungen verzichtet und ein durch 2-Strahlinterferenz erzeugtes Linienmuster zur Strukturierung verwendet.

In den in Zusammenarbeit mit A. F. Lasagni vom Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe durchgeführten Experimenten wurden die Zahl der Laserpulse, die Laserfluenz sowie der Winkel zwischen den Teilstrahlen und damit die Periode des Lasermusters verändert und die Qualität der entstandenen Strukturen sowie ihre Höhe am Beispiel des Mustersystems  $Ti_{50}Si_{50}$  ausgewertet. Hierzu wurde die dreidimensionale Topographie der strukturierten Oberfläche durch Weißlichtinterferometrie (WLI) vermessen. Im Gegensatz zur monochromatischen Interferometrie, bei der eine periodische Lösung für die Höheninformation erhalten wird, umgeht die Weißlichtinterferometrie diesen Nachteil durch Verwendung breitbandigen Lichts mit kurzer Kohärenzlänge, so dass Interferenz nur in einem räumlich stark eingegrenzten Raum erhalten wird und somit eine eindeutige Lösung erhalten wird. Die durch WLI erhaltenen Strukturhöhen wurden mit den Parametern des Laserstrukturierungsprozesses (Zahl und Fluenz der Laserpulse, Periode des Interferenzmusters) korreliert. Abb. 4-2 zeigt beispielhaft eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines mit einem Linienmuster

strukturierten  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solfilms, welcher im Anschluss an die Strukturierung bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  kalziniert wurde. Hieran zeigt sich, dass die mit dem Laser in dem Material erzeugten Strukturen während des Trocknens des Sol-Films stabil waren und dass die mikrostrukturierten Filme ohne nennenswerten Verlust in der Schichtqualität zum Oxid kalziniert werden können



**Abb. 4-2:** Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer mit einem Laserinterferenzmuster strukturierten und anschließend kalzinierten  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Schicht. Die Periode des Linienmusters beträgt  $2.85\text{ }\mu\text{m}$ .

Eine vollständige Übersicht über die hierbei gewonnenen Erkenntnisse ist in [164] gegeben, daher werden hier nur kurz die wichtigsten Ergebnisse dieser Experimente zusammengefasst. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl über die Zahl der Laserpulse als auch über die Laserfluenz die Höhe der bei der Strukturierung von Solfilmen entstehenden Strukturen gesteuert werden kann. Entsprechend der in [164] vorgestellten Daten wird mit steigender Pulszahl und Laserfluenz ein Maximum der Strukturhöhe durchlaufen, das der Dicke der zu strukturierenden Beschichtung entspricht. Bei Verwendung hoher Pulszahlen ( $> 50$  Pulse) und Laserfluenzen sinkt allerdings die Qualität der erhaltenen Strukturen. An dem Mustersystem konnte eine maximale Vergrößerung der äußeren Oberfläche der Schicht von  $21\%$  festgestellt werden.

#### 4.3.4 Mechanismus der Laserstrukturierung

Prinzipiell sind ein konstruktiver und ein destruktiver Mechanismus für die Ausbildung von Mustern in den Sol-Gel-Schichten denkbar. Der konstruktive Mechanismus wäre der orts aufgelöste Aufbau eines Sol-Gel-Netzwerks an den Stellen hoher Laserintensität im Interferenzmuster, der durch erhöhte Temperatur und somit erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der beim Sol-Gel-Prozess ablaufenden Hydrolyse- und Kondensationsschritte an diesen Stellen begründet werden könnte. Beim destruktiven Mechanismus kommt es an Orten hoher Intensität zu einem bevorzugten Entfernen von Material durch Verdampfung. Dadurch liefern diese beiden Mechanismen zueinander komplementäre Muster.

Durch Beschuss eines Sol-Films mit einem Linienmuster kann die Frage, ob ein konstruktiver oder destruktiver Mechanismus vorliegt, nicht geklärt werden, da durch die im eindimensionalen Linienmuster entlang der x-Achse vorliegende Translationssymmetrie keine eindeutige Zuordnung von Topographiemaxima und -minima zu Energiemaxima und -minima möglich ist. Aus diesem Grund wurde eine Schicht des optimierten  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Sols mit einem aus 3 Teilstrahlen gleicher Intensität in symmetrischer Konfiguration bestehenden Interferenzmuster beschossen, welches eine zweidimensionale Anordnung von Energiehügeln erzeugt. Abb. 4-3A zeigt die Intensitätsverteilung der Laserenergie über die Fläche, in Abb. 4-3B ist die erzeugte Oberflächentopographie auf der beschossenen Schicht. Das erzeugte Muster ist komplementär zum Muster der Energieverteilung. Maxima in der Intensität der Energieverteilung entsprechen Löchern in der Schicht. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass im Falle des  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Sols an Orten hoher Intensität Material entfernt wird und das bei der Generierung der Muster ein destruktiver Mechanismus vorliegt.

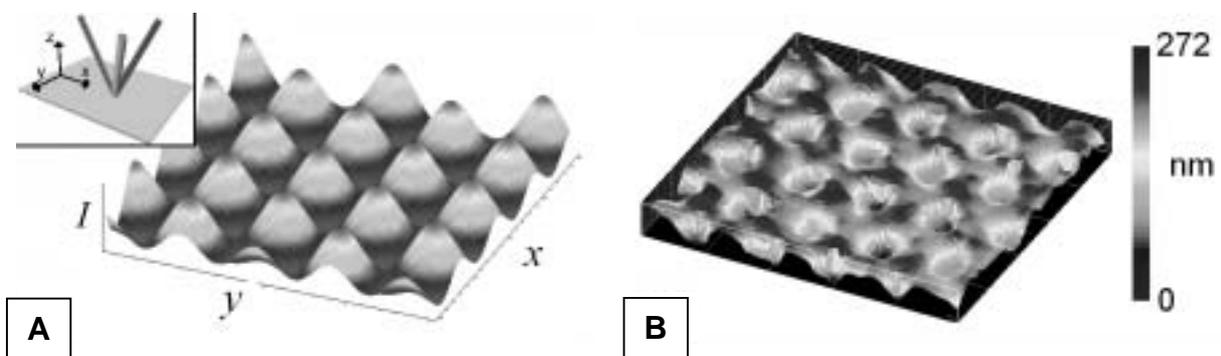


Abb. 4-3: (A) Intensitätsverteilung des symmetrischen Laserinterferenzmusters. Der eingefügte Kasten zeigt die symmetrische Konfiguration der Laserteilstrahlen. (B) Topographie der durch das Laserinterferenzmuster geschaffenen Oberflächenstrukturierung. Abbildung aus [164]

Als Konsequenz des Vorliegens eines destruktiven Mechanismus ist es nicht möglich, unter den vorliegenden Bedingungen mit dem verwendeten Material Laserinterferenzstrukturierung zu nutzen, um gezielt Strukturen aufzubauen. Vielmehr ist es nur möglich, Material gemäß der Energieverteilung des Interferenzmusters orts aufgelöst zu entfernen. Auf diese Weise scheint es allerdings mit dieser Methode unmöglich, reguläre 3-dimensionale Muster zu erzeugen.

Grund für die starke Wechselwirkung des  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solfilms ist seine hohe Absorption bei der eingestrahnten Wellenlänge von 266 nm. Das in Abb. 4-4 dargestellte Transmissionsspektrum des Films, aufgenommen auf einem Quarzsubstrat mit Quarz als Referenz, zeigt eine Transmission von Nahe Null bei 266 nm.

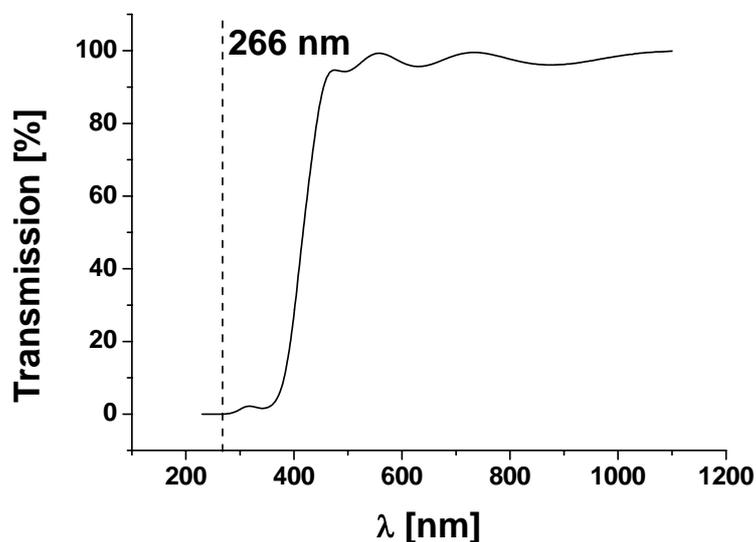


Abb. 4-4: UV-Vis-Transmissionsspektrum eines  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solfilms

#### 4.3.5 Modifikation des Systems $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ durch Polymere

In weiteren Versuchen wurde die Viskosität des optimierten  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Sols erhöht, um dickere Sol-Gel-Schichten herzustellen und so auf diesen Schichten durch Laserinterferenzstrukturierung größere Strukturhöhen erzeugen zu können. Zu diesem Zweck wurden dem Sol organische Polyvinylbutyrale (Mowital B60H, Mowital B60HH und Mowital B60T) in Gehalten von 3 bis 10 Gew% (bezogen auf die Masse an Mischoxid nach Kalzination) zugesetzt. Bei Polymergehalten von  $> 10$  Gew% wurden die Sole so hochviskos, dass keine Beschichtung von Glassubstraten durch Spin-Coating mehr möglich war, da sich das Sol nicht mehr auf dem Substrat verteilte. Als optimal für Beschichtung und

anschließende Strukturierung erwies sich der Zusatz von 5 Gew% Mowital B60H zum  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Sol. Mit diesem Sol konnten unter Verwendung der Standard-Spincoatingbedingungen  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Schichten erhalten werden, auf denen mit Hilfe von Laserinterferenz ein- und zweidimensional periodische Muster mit Strukturhöhen von  $3.3\ \mu\text{m}$  erzielt werden konnten. Zur Herstellung eines zweidimensional periodischen Musters wurde das Substrat zweimal mit einem 2-Strahl-Linieninterferenzmuster beschossen. Nach dem ersten Beschuss wurde das Substrat, wie in Abb. 4-5 gezeigt, um  $90^\circ$  gedreht, so dass es beim zweiten Beschuss zu einer rechtwinkligen Überschneidung zweier Linienmuster kam.

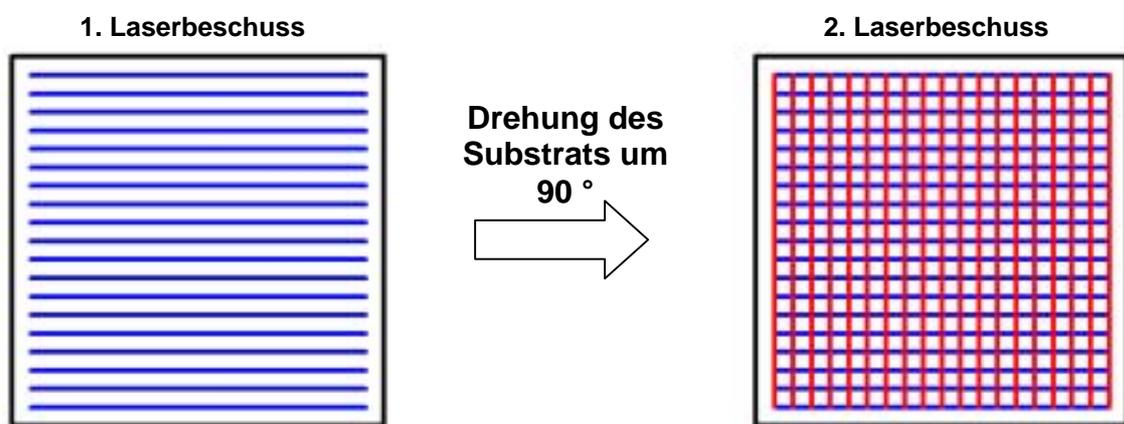
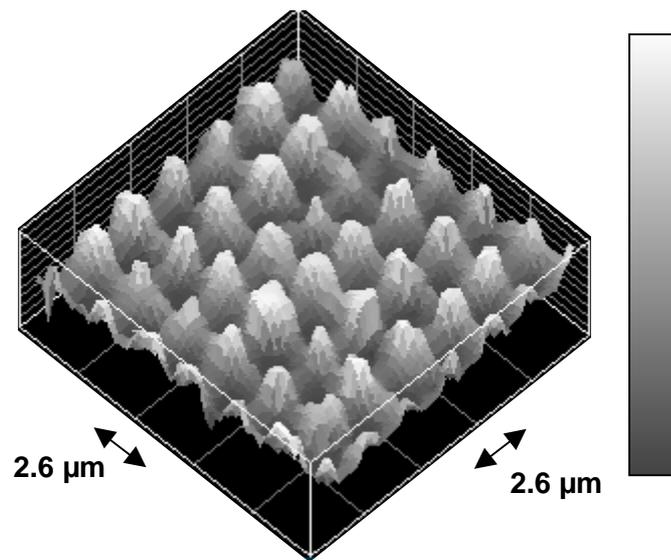


Abb. 4-5: Vorgehensweise zur zweidimensionalen Laserinterferenzstrukturierung in zwei Schritten

In Abb. 4-6 ist die Oberflächentopographie eines auf diese Weise strukturierten  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solfilms mit 5 Gew% Mowital B60H dargestellt. Durch den zweifachen Laserbeschuss ist ein rechtwinkliges, zweidimensional periodisches Muster aus Erhebungen und Vertiefungen entstanden. Die dreidimensionale Topographie der strukturierten Oberfläche wurde durch WLI bestimmt. Und mit einer horizontalen Auflösung von  $0.73\ \mu\text{m}$  und einer vertikalen Auflösung von  $0.1\ \text{nm}$  erfasst. Durch Triangulation der WLI-Daten wurde die Vergrößerung der geometrischen Oberfläche gegenüber einer glatten Beschichtung als Quotient

$$\text{Vergrößerung der Oberfläche [\%]} = \left( \frac{\text{Oberfläche aus Triangulation der WLI - Daten}}{\text{ebene, im WLI vermessene Fläche}} - 1 \right) \cdot 100$$

mit Hilfe einer von C. Selzner programmierten Software ermittelt [198]. Durch die großen Strukturhöhen von  $3.3\ \mu\text{m}$  bei einer Periode von  $2.6\ \mu\text{m}$  von Erhebung zu Erhebung in beiden Dimensionen konnte eine Vergrößerung der Probenoberfläche um ca. 190 % gegenüber der unstrukturierten Schicht erzielt werden.



**Abb. 4-6:** WLI-Aufnahme eines zweidimensionalen periodischen Musters in einem  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solfilm mit 5 Gew% Mowital B60H. Die Periode des Musters beträgt  $2.6 \mu\text{m}$  in beiden Richtungen.

Diese sehr vielversprechende Möglichkeit zur Vergrößerung der Oberfläche konnte allerdings nur für Solfilme eingesetzt werden. Bei Kalzination der binderhaltigen Schichten zum Oxid kam es, bedingt durch den erhöhten Anteil an Organik im Sol, zum Abplatzen der Schicht vom Substrat und zur Zerstörung der erhaltenen Strukturen. Daher war die Modifikation von Solen durch Zusatz organischer Binder nicht geeignet, um strukturierte Oxidschichten zu erhalten.

#### **4.4 Suche nach weiteren katalytisch aktiven Schichtsystemen**

Da das Mustersystem  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  keine katalytische Aktivität für die Testreaktion zeigt, wurde eine katalytisch aktive Beschichtung gesucht, welche ebenfalls über die Voraussetzungen für eine Laserstrukturierung verfügt.

Hierzu wurden zwei Ansätze verfolgt: Erstens sollten die bei dem Titan-Silizium-Mischoxid erhaltenen Ergebnisse auf reines Titanoxid übertragen werden, um die so erhaltenen Schichten für Photokatalysetestes einzusetzen. Zweitens wurde versucht, mit dem System  $\text{Pt}_{0,5}\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{91,8}$  ein neues katalytisch aktives System für die Laserinterferenzstrukturierung und Tests im Bereich der heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen zu erschließen. Drittens wurde untersucht, ob mit  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  durch Dotierung mit Edelmetallen Aktivität für die katalytische Verbrennung von Kohlenwasserstoffen erzielt werden kann und inwieweit hierfür die Rezeptur des verwendeten Sols angepasst werden muss. Dieses Material sollte für IR-Thermographieexperimente und Sensortests verwendet werden.

#### **4.5 Das System $\text{Ti}_{100}$ und $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{25}$ : Photokatalysetestes**

Es wurde versucht, den am Mustersystem  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  entwickelten Arbeitsablauf auch auf reines Titanoxid zu übertragen. Auf diese Weise sollten laserstrukturierte Beschichtungen mit verbesserter photokatalytischer Aktivität erzeugt werden. Zur Herstellung einer  $\text{Ti}_{100}$ -Schicht wurde eine angepasste Version des Syntheserezepts für  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  verwendet:

*100 Titan(IV)-isopropoxid + 300 Diacetonalkohol + 300 1-Butanol + 200 Wasser + 35 HCl*

Ein Glassubstrat wurde unter Standard-Spin-Coating-Bedingungen beschichtet und der frisch aufgebraute Titan-Solfilm mit dem Laser beschossen (1 Puls mit  $93 \text{ mJ/cm}^2$ ). Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Filmen zeigte die erzeugte Strukturierung keine zeitliche Stabilität. Innerhalb eines Zeitraumes von etwa 10 Minuten konnte durch Weißlichtinterferometrie ein Verschwinden der periodischen Strukturen beobachtet werden. Der zeitliche Verlauf des Abnehmens der Strukturhöhe ist in Abb. 4-7 dargestellt. Es ist eine Reduktion der Strukturhöhe auf etwa ein Zehntel des Ausgangswertes zu verzeichnen.

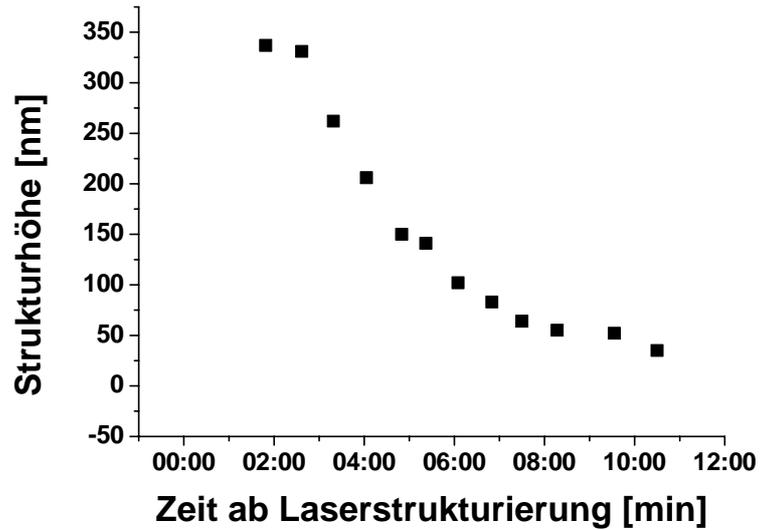


Abb. 4-7: Zeitlicher Verlauf der Strukturhöhe des strukturierten TiO<sub>2</sub>-Sol-Films

Entsprechend dem Verlust an Strukturhöhe verschlechtert sich auch die Qualität der Strukturierung über die Zeit. Abb. 4-8 zeigt in 3 Darstellungen einen Ausschnitt aus der Topographie der laserstrukturierten Schicht zu unterschiedlichen Zeiten nach dem Laserbeschuss. Mit zunehmender Zeit nimmt auch die Qualität der Strukturierung ab.

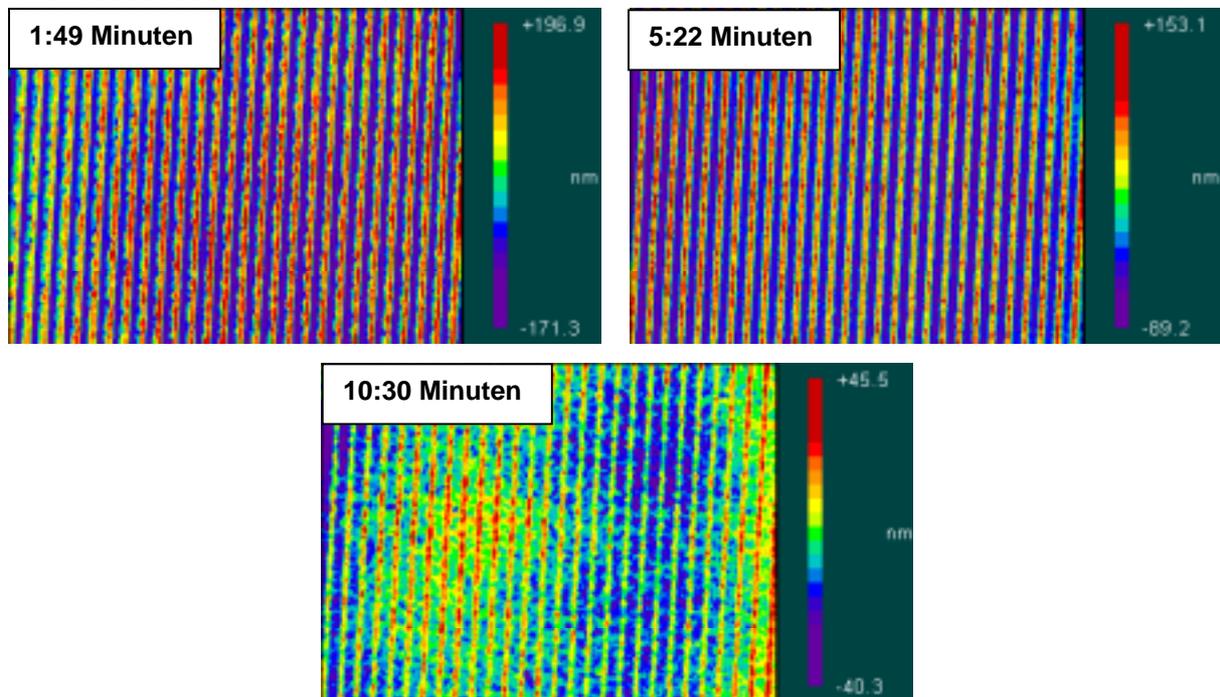


Abb. 4-8: Topographie des laserstrukturierten TiO<sub>2</sub>-Solfilms zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Laserbeschuss

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es nicht möglich war, ausgehend von Solfilmen, reines Titanoxid dauerhaft durch Laserinterferenz zu strukturieren. Zwar ist die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung gegeben, wie anhand der Strukturierung von entsprechenden Solfilmen gezeigt werden konnte, allerdings fehlt eine Stabilisierung der Strukturierung, welche beim  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -System offensichtlich durch Siliciumoxid erreicht wird. Alternativ wurde versucht, eine bereits kalzinierte Titanoxidschicht durch Laserinterferenz mit einem Linienmuster zu strukturieren. Bei diesen Versuchen konnte keine Strukturierung der Oberfläche erzielt werden, da das Oxid unter Einwirkung des Lasers von dem Substrat abplatzte. Da offensichtlich Silicium für die Stabilität einer Laserstrukturierung notwendig ist, andererseits ein hoher Titangehalt in Hinblick auf potentielle photokatalytische Aktivität wünschenswert ist, wurde beschlossen, für Photokatalysatortests das Material  $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{25}$  zu verwenden. Es wurden also in Analogie zur Herstellung von  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Schichten Substrate mit einer  $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{25}$ -Beschichtung hergestellt.

Als Testreaktion für die photokatalytische Aktivität wurde der photokatalytische Abbau des Farbstoffs Rhodamin B in wässriger Lösung ausgewählt. Als Substrate wurde mit den entsprechenden Materialien beschichtete Glasplättchen verwendet. Anschließend wurde jedes Substrat in ein geschlossenes, transparentes Kunststoffgefäß mit der Farbstofflösung ( $c_{\text{Farbstoff}} = 6 \text{ mg/L}$ ) gegeben und für eine Stunde gewartet, damit der Farbstoff auf der Titanoxidschicht adsorbieren konnte. Im Anschluss wurde die Lösung mit der Katalysatorschicht mit einer 500 W-Photolampe (*Philips Agarphoto PF 318*) bestrahlt und der Farbstoffgehalt in der Lösung über UV-Vis-Spektroskopie am Extinktionsmaximum des Farbstoffs (557 nm) verfolgt. Wie in Abb. 4-9 zu sehen, konnte für die Titandioxidschicht eine signifikante Verringerung der Masse an Farbstoff mit der Zeit und somit ein photokatalytischer Abbau beobachtet werden. Im Gegensatz dazu wurde an einer  $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{25}$ -Schicht kein Farbstoffabbau nachgewiesen werden, der über die Blindreaktion hinausgeht. Aufgrund der fehlenden photokatalytischen Aktivität der  $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{25}$ -Schicht wurde auf weitere Photokatalyseversuche verzichtet.

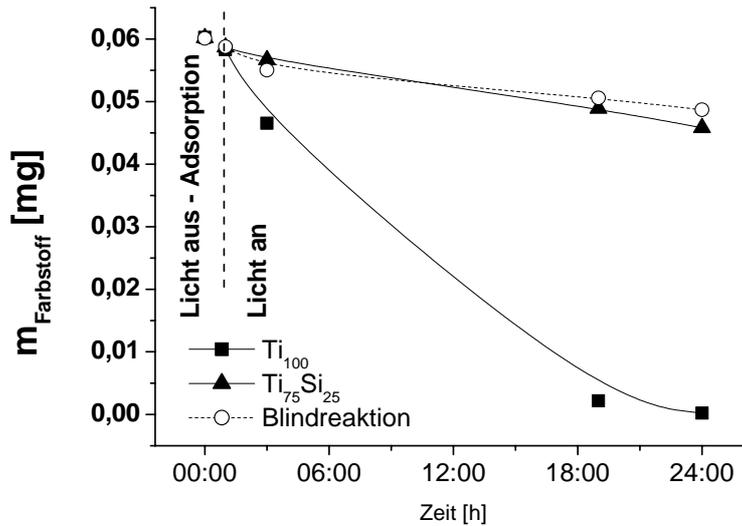
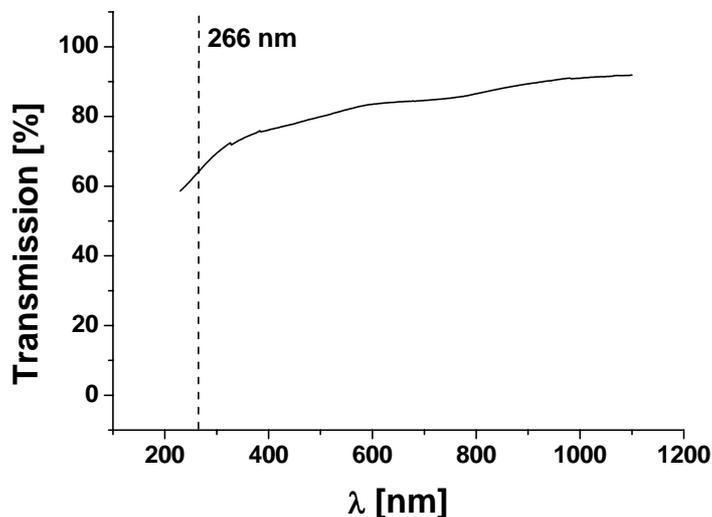


Abb. 4-9: Zeitlicher Verlauf des photokatalytischen Abbaus von Rhodamin B an einer Titanoxidschicht

#### 4.6 Das System $Pt_{0.5}Mn_{6.7}Al_1Co_{91.8}$

Das von Jens Saalfrank entwickelte Mischoxid  $Pt_{0.5}Mn_{6.7}Al_1Co_{91.8}$  verfügt über hervorragende Eigenschaften bei der Selektivoxidation von Kohlenmonoxid in Wasserstoff [73-75]. Aus diesem Grund wurde versucht, Schichten dieses Material mit Hilfe von Laserinterferenzmustern zu strukturieren. Die von Saalfrank verwendete Synthesemethode, die sogenannte Propionsäuresynthese [199], war zur Herstellung laserstrukturierbarer Sol-Gel-Schichten nur bedingt geeignet. Mit diesem Material gelang unter Verwendung der am System  $Ti_{50}Si_{50}$  optimierten Spin-Coating-Bedingungen, gefolgt von anschließender Trocknung der Schichten bei 200 °C, die Herstellung von  $Pt_{0.5}Mn_{6.7}Al_1Co_{91.8}$ -Schichten, deren Qualität für eine Strukturierung ausreichend war. Allerdings konnten nur geringe Strukturiefen von < 90 nm bei einer Periode von 2.86  $\mu m$  erzielt werden. Wie aus dem in Abb. 4-10 gezeigten UV-Vis-Spektrum zu erkennen ist, besitzt die  $Pt_{0.5}Mn_{6.7}Al_1Co_{91.8}$ -Schicht im Gegensatz zum Mustersystem  $Ti_{50}Si_{50}$  keine ausgeprägte Absorption im Bereich der Wellenlänge des Lasers, wodurch bei den durchgeführten Laserstrukturierungsexperimenten kein effizienter Energieeintrag in das zu strukturierende System erfolgen konnte. Des Weiteren war es nicht möglich, die Schicht bei Temperaturen > 200 °C zu kalzinieren, da bei der Kalzination Zerstörung der Schicht auftrat, die sich in komplettem Abplatzen der Beschichtung vom Substrat äußerte. Somit war auch eine Kalzination der Schichten bei der

von Saalfrank für Pulverkatalysatoren angegebenen Temperatur von 300 °C nicht ohne Zerstörung der Schicht möglich.



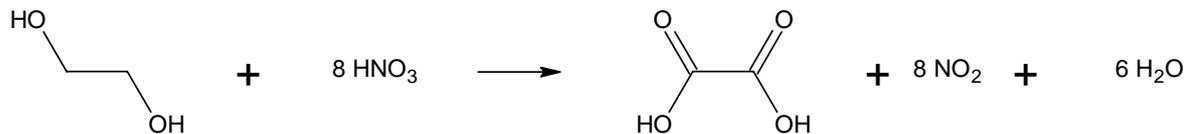
**Abb. 4-10:** UV-Vis-Transmissionsspektrum eines bei 200 °C für 5 Minuten getrockneten  $\text{Pt}_{0,5}\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{91,8}$ -Solfilms

Da offenbar die Laserstrukturierbarkeit des  $\text{Pt}_{0,5}\text{Al}_1\text{Mn}_{6,7}\text{Co}_{91,8}$ -Solfilms durch die geringen Absorptionseigenschaften limitiert war, wurde versucht, dem Sol Chromophore zuzusetzen, um die Absorptionseigenschaften im Bereich der Wellenlänge des Lasers zu erhöhen. Als Chromophore wurden Phenol und 1-Phenyl-1,2-Ethandiol ausgewählt, da diese Substanzen durch die Aromatenringe Absorption im UV-Bereich zeigen. Es zeigte sich, dass sich durch den Zusatz der Chromophore die Schichtqualität gegenüber dem nach der Propionsäuresynthese ohne Chromophore hergestellten Sol deutlich verschlechterte, so dass die hierbei erhaltenen Schichten zur Laserstrukturierung ungeeignet waren.

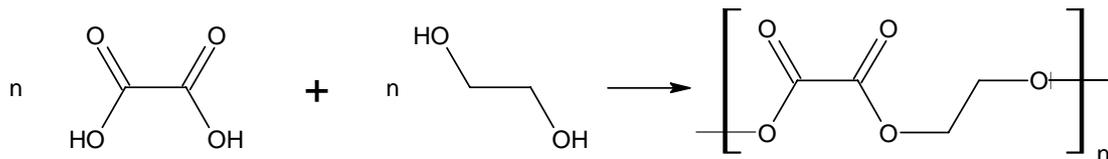
Als Alternative zur Propionsäuresynthese wurde das Material  $\text{Pt}_{0,5}\text{Mn}_{6,7}\text{Al}_1\text{Co}_{91,8}$  nach einer Variante der Ethylenglykolroute [200] hergestellt. Bei der Ethylenglykolroute werden die Metallvorstufen (typischerweise Nitrate) in einem Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser gelöst; anschließend wird durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure und Erwärmen unter Rückfluss ein Teil des Ethylenglykols zu Oxalsäure oxidiert. Nach beendeter Oxidation entsteht bei weiterem Kochen durch Veresterung ein hochviskoser bis gelartiger Oxalsäure-Ethylenglykol-Polyester, in dem die Metallionen komplexiert vorliegen. Durch Kalzination

werden die Metallionen in entsprechende Oxide überführt. Eine Übersicht über die bei der Ethylenglykolroute ablaufenden Reaktionen ist in Abb. 4-11 gezeigt.

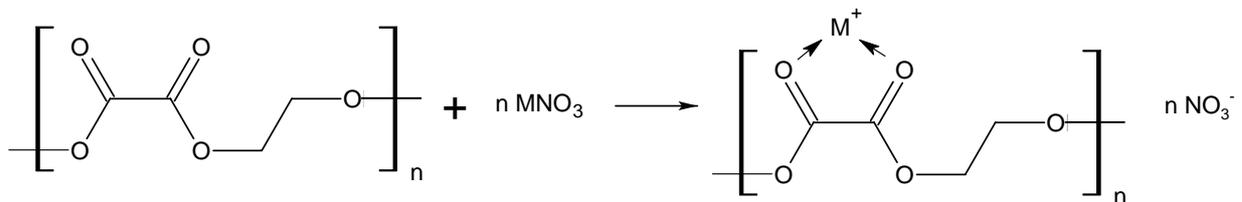
#### Oxidation von Glykol zu Oxalsäure



#### Polykondensation von Glykol und Oxalsäure



#### Komplexierung von Metallionen



#### Kalzinierung

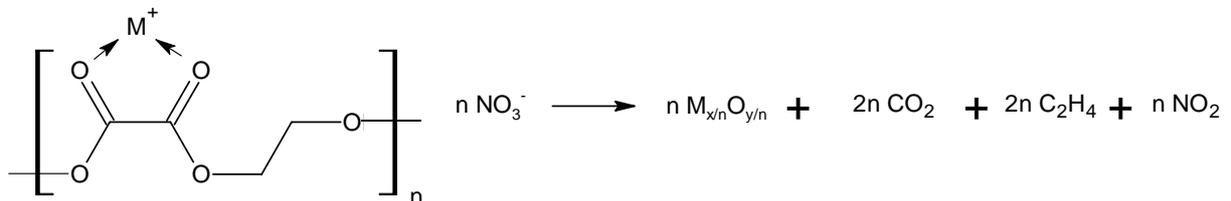
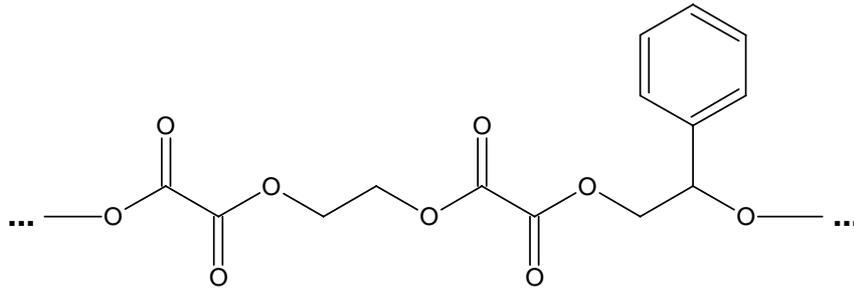


Abb. 4-11: Übersicht über die bei der Ethylenglykolroute ablaufenden Reaktionen

Bei der durchgeführten Variante der Ethylenglykolroute wurden die verwendeten Metallvorstufen ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ) in dem Ethylenglykol-Wasser-Gemisch gelöst. Die Oxidation eines Teils des Ethylglykols wurde wie beim Originalrezept durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure eingeleitet. Nach beendeter Oxidation wurde dem Reaktionsgemisch eine definierte Menge 1-Phenyl-1,2-ethandiol zugesetzt, mit dem Ziel, einen Oxalsäure-Ethylenglykol-1-Phenyl-1,2-ethandiol-Polyester zu erhalten. Wie in Abb. 4-12 gezeigt, sollte 1-Phenyl-1,2-ethandiol hierbei als Chromophor direkt in den Polyester eingebaut werden.



**Abb. 4-12: Beispielhafter Ausschnitt aus einem Polyester, bestehend aus Oxalsäure-, Ethylenglykol- und 1-Phenyl-1,2-ethandioleinheiten**

Bei weiterem Kochen ohne Rückflusskühler trat auch in diesem Fall Polykondensation auf, so dass eine viskose Flüssigkeit erhalten wurden, die zum Beschichten von Glassubstraten geeignet war. Allerdings platzten auch die mit diesem Material hergestellten Beschichtungen bei Temperaturen  $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  komplett vom Substrat ab. Daher war es nicht möglich, auf diesem Wege Schichten herzustellen, die für Laserstrukturierungsexperimente geeignet waren und anschließend kalziniert werden konnten, um Tests der katalytischen Aktivität durchzuführen. Aus diesem Grund wurde auf Laserstrukturierungsexperimente verzichtet.

## **4.7 Das System $Pd_{2.8}Pt_{2.8}Ti_{47.2}Si_{47.2}$ : IR-Thermographie-Experimente**

Nachdem mit Hilfe von Photokatalysetests aufgrund der Schwierigkeiten bei der Strukturierung von reinem Titanoxid und der fehlenden Aktivität von  $Ti_{75}Si_{25}$  der Nachweis des Einflusses einer Laserinterferenzstrukturierung auf die katalytische Aktivität nicht geführt werden konnte und keine laserstrukturierbaren Schichten des Systems  $Pt_{0.5}Mn_{6.7}Al_1Co_{91.8}$  hergestellt werden konnte, wurde versucht, das Mustersystem  $Ti_{50}Si_{50}$  mit Edelmetallen zu modifizieren und mit Hilfe von emissivitätskorrigierter IR-Thermographie den Nachweis des Einflusses der Laserstrukturierung auf die Aktivität heterogener Katalysatoren zu führen. Die Vorteile der IR-Thermographie sind die hohe Empfindlichkeit der Methode sowie die Möglichkeit, in einer Messung strukturierte und unstrukturierte Bereiche auf einem Substrat miteinander zu vergleichen.

### **4.7.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus zur IR-Thermographie**

Als Reaktor für die IR-Thermographie-Experimente an laserstrukturierten Mischoxidschichten wird ein kreisförmiger Stahlreaktor mit einer nutzbaren Fläche von 100 mm Durchmesser verwendet (siehe Abb. 4-13). Die Edukt dosierung erfolgt im Falle von gasförmigen Edukten mit Hilfe von Massendurchflussreglern; flüssige Edukten können mit Hilfe einer Spritzenpumpe in die auf 150 °C vorgeheizten Zuleitungen des Reaktors dosiert werden. Das zu untersuchende Substrat wird in der Mitte des Reaktors auf einer Schieferplatte platziert. Eine IR-durchlässige Abdeckscheibe aus Saphir ermöglicht die Beobachtung der unter Reaktion auftretenden Wärmetönung mit Hilfe einer oberhalb des Reaktors platzierten Infrarotkamera. Die Infrarotkamera kann entweder mit einem normalen Objektiv verwendet werden, welches die Beobachtung des kompletten Reaktors ermöglicht, oder aber mit einem Makroobjektiv, welches eine Pixelgröße von  $130 \times 130 \mu m^2$  bei einer Kameraauflösung von  $256 \times 256$  Pixeln erzielt, so dass die Temperatur auf einer Fläche von  $33 \times 33 mm^2$  orts aufgelöst gemessen werden kann. Der Aufbau in Abb. 4-13 zeigt die Konfiguration für Messungen mit dem Makroobjektiv. Hierbei befindet sich das Objektiv in einem Abstand von ca. 5 cm von der Saphirscheibe.

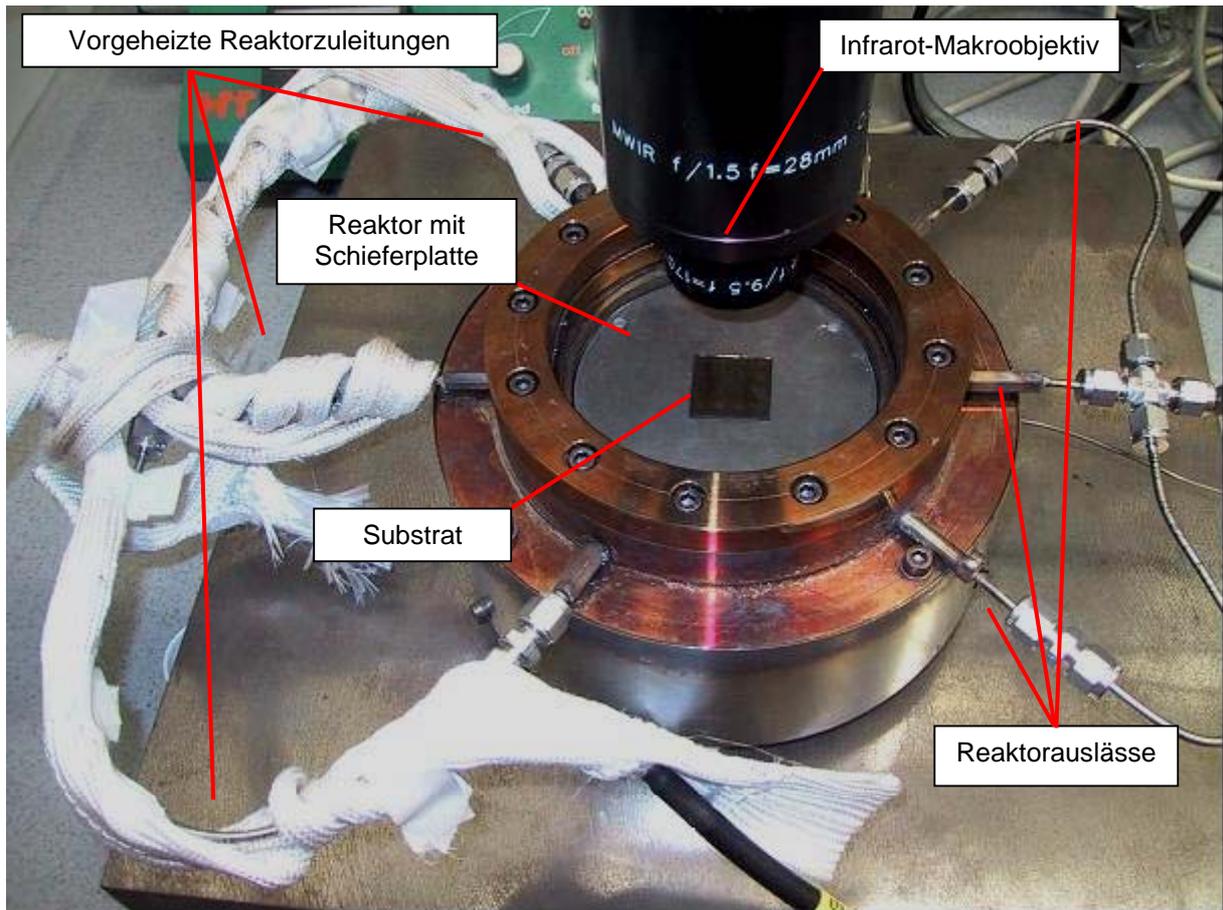


Abb. 4-13: Reaktor für die IR-Thermographie. Gezeigt ist der Aufbau mit Makroobjektiv. Für das Foto wurde die IR-durchlässige Saphirscheibe entfernt.

#### 4.7.2 Auswahl der Testreaktion

Als Testreaktion zur Untersuchung des Einflusses der Laserstrukturierung auf die katalytische Aktivität von Mischoxidschichten wurde die heterogen katalysierte Verbrennung von Isooktan ausgewählt.

Bei der katalytischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen spielt die Art des Alkans eine entscheidende Rolle. So liegt die Zündtemperatur bei verzweigten und bei langkettigen Molekülen deutlich tiefer als bei unverzweigten, kurzkettigen Molekülen, wie z.B. Methan, Ethan oder Propan. Der Einfluss der Verzweigung im Kohlenwasserstoff auf die Zündtemperatur liegt in den unterschiedlichen Bindungsenergien für C-H-Bindungen an primären, sekundären und tertiären C-Atomen begründet. So kann die C-H-Bindung am tertiären C-Atom mit deutlich geringerem Energieaufwand gebrochen werden als am primären C-Atom. Weiterhin begünstigt eine hohe Oberflächenkonzentration des Kohlenwasserstoffs die katalytische Verbrennung, so dass langkettige Alkane mit geringem

Dampfdruck zu höherer katalytischer Aktivität führen. Desweiteren kann bei der katalytischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eine starke Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Zusammensetzung des Eduktgases gefunden werden. Im allgemeinen liegt die Zündtemperatur bei kohlenwasserstoffarmen Eduktgasen höher als bei kohlenwasserstoffreichen Gasgemischen.

#### 4.7.3 Durchführung von IR-Thermographie-Experimenten

Der Arbeitsablauf der IR-Thermographie-Experimente kann in drei Hauptteile gegliedert werden: die Katalysatorvorbehandlung, die 6-Punkt-Kalibration zur Emissivitätskorrektur sowie die eigentliche Messung. Die Vorgehensweise ist in Abb. 4-14 als Fließdiagramm zusammengefasst.

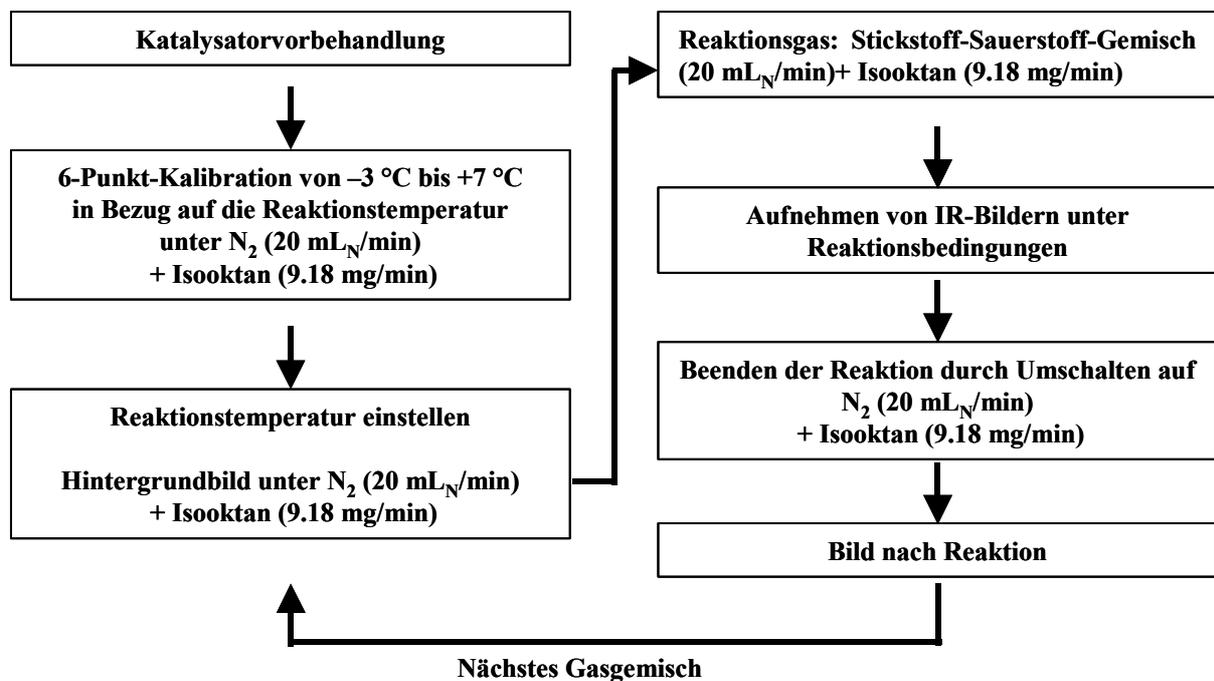


Abb. 4-14: Fließdiagramm des Arbeitsablaufs für IR-Thermographie-Messungen

Im ersten Schritt wird der Katalysator bei erhöhter Temperatur vorbehandelt, um Adsorbate von der Katalysatoroberfläche zu entfernen und das Material zu aktivieren. Anschließend erfolgt die 6-Punkt-Kalibration der IR-Kamera. Hierzu werden 6 Temperaturen im Abstand von 3 °C unter der späteren Messtemperatur bis 7 °C über der Messtemperatur am Reaktor eingestellt und bei jeder dieser Temperaturen ein Kalibrationsbild aufgenommen, ohne dass eine katalytische Reaktion stattfand. Während des Aufnehmens der Kalibrationsbilder wurde hierzu ein Gasgemisch aus Stickstoff und Isooktan (20 mL<sub>N</sub>/min N<sub>2</sub> + 9.18 mg/min Isooktan,

entsprechend 8.8 Vol.-% Isooktan) über die Katalysatorschicht geleitet. Durch das Fehlen von Sauerstoff blieb die katalytische Verbrennung von Isooktan aus, gleichzeitig wurden aber durch das Vorhandensein von Isooktan während der Kalibration auch Störungen durch C-H-Schwingungen des Kohlenwasserstoffs herauskalibriert. Hauptziel der 6-Punkt-Kalibration ist die Emissivitätskorrektur. Nach Beendigung der Kalibration wurde die Reaktionstemperatur eingestellt und ein IR-Bild unter den gleichen Bedingungen wie bei der Kalibration aufgenommen. Dieses vollständig auskorrigierte Bild wurde bei der späteren Auswertung als Hintergrundbild verwendet. Alle Temperaturänderungen unter Reaktionsbedingungen wurden somit auf dieses Bild bezogen. Im Anschluss an das Aufnehmen des Hintergrundbildes wurden unter Reaktionsbedingungen zu den gewünschten Zeitpunkten IR-Bilder aufgenommen. Zu diesem Zwecke wurde das Gemisch aus Stickstoff und Isooktan gegen eine Mischung aus Stickstoff, Sauerstoff und Isooktan (9.18 mg/min Isooktan, N<sub>2</sub> plus O<sub>2</sub> 20 mL<sub>N</sub>/min) ausgetauscht, so dass die katalytische Verbrennung von Isooktan gestartet wurde. Um die Messung abzuschließen, wurde das Gasgemisch nach Aufnahme der Messbilder wieder durch das Kalibrationsgemisch ersetzt, so dass die Reaktion beendet wurde. Ein 15 Minuten nach dem Gaswechsel aufgenommenes Bild (im folgenden als „Hintergrundbild nach der Reaktion“ bezeichnet) wurde zur Beurteilung der Qualität der IR-Messung in Bezug auf Emissivitätsänderungen herangezogen.

#### 4.7.4 Vorversuche zu den IR-Thermographie-Experimenten

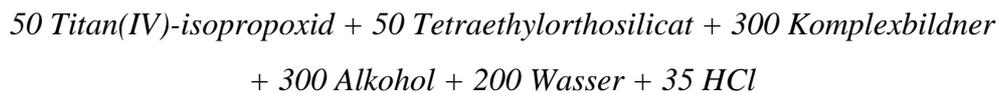
##### Entwicklung eines katalytisch aktiven Systems aus dem Mustersystem Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>

Da die katalytische Verbrennung von Kohlenwasserstoffen typischerweise bei Temperaturen von mehr als 250 °C abläuft, musste das katalytisch aktive System folgende Voraussetzungen erfüllen: Neben der katalytischen Aktivität der Schicht und einer guten Strukturierbarkeit durch den Laser mussten die durch den Laser erzeugten periodischen Strukturen auch die bei der Testreaktion benötigten Temperaturen überstehen.

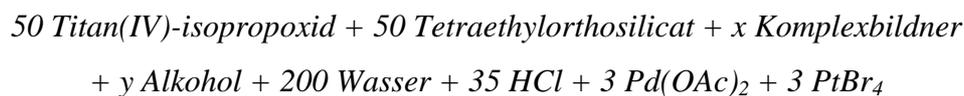
Da aus den Untersuchungen am Mustersystem Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub> bekannt war, dass die in diesem Material erzeugten Strukturen bis 400 °C stabil sind, wurde im ersten Schritt versucht, das Mustersystem durch Zugabe von Edelmetallsalzen in ein für die katalytische Verbrennung von Isooktan aktives System überführt. Dabei wurden zwei Ansätze verfolgt: erstens die Imprägnierung bereits fertig strukturierter Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-Schichten mit Hilfe von wässrigen Platin-Salz-Lösungen und zweitens die direkte Zugabe von Platin- und Palladiumsalzen zu dem

Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-Standardsol (Sol 9 aus Tabelle 7-2). Die Imprägnierung einer strukturierten Schicht erwies sich als nicht praktikabel, da auf diese Weise keine einheitliche Verteilung der Edelmetallkomponenten erzielt werden konnte; vielmehr kam es zur Ausbildung eines Kaffeefleckeffekts, d.h. eine Anreicherung der Edelmetalle an den Rändern des Substrats. Daher wurde die Zugabe der Edelmetallkomponenten zum Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-Sol weiterverfolgt. Zu diesem Zweck wurden dem Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-System jeweils 3 mol% Palladium und 3 mol% Platin (jeweils bezogen auf die Summe aus Titan und Silicium) in Form von Palladium(II)-acetat und Platin(IV)-bromid zugesetzt.

Da die an das Mustersystem Ti<sub>50</sub>Si angelehnte Rezeptur bei der Präparation von mit Pd<sub>2.8</sub>Pt<sub>2.8</sub>Ti<sub>47.2</sub>Si<sub>47.2</sub> beschichteten Substraten eine schlechtere Schichtqualität lieferte, wurde erneut eine Optimierung der Solrezeptur durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden das Grundrezept



um die Palladium- und Platinkomponente erweitert und der Gehalt an Alkohol variiert. Mit diesen Änderungen ergibt sich folgendes Rezept:



mit  $x, y = 0, 150, 300$ . Als Alkohole wurde Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol und 2-Butanol verwendet, als Komplexbildner Acetylaceton und Diacetonalkohol. Die sich durch Variation dieser Komponenten ergebenden 33 Sole sind im Experimentalteil in Tabelle 7-2 zusammengefasst und wurden durch Spin-Coating auf Glassubstrate aufgebracht.

Neben der Rissfreiheit der Schicht ist die Löslichkeit der Pt- und der Pd-Vorstufe eine Anforderung an das optimierte Sol. Nur auf diese Weise kann eine homogene Verteilung der Edelmetallkomponenten erreicht werden. Die visuelle Auswertung der Qualität der nach diesem Rezept hergestellten Beschichtungen durch Lichtmikroskopie zeigte, dass nach dem Trocknen der Sol-Filme die beste Qualität mit Diacetonalkohol als Komplexbildner erhalten wurde. Bei komplettem Fehlen von Komplexbildner wurden Filme von extrem schlechter

Qualität erzeugt. In Hinblick auf den verwendeten Alkohol erwies sich die Verwendung des Alkohols 1-Butanols als positiv, da die Trockenzeit der Schichten durch den Zusatz des Hochsieders verlängert wurde. Eine hinreichende Löslichkeit für  $\text{PtBr}_4$  und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  wurde durch Zusatz von 300 Teilen 1-Butanol erreicht. Somit ergab sich Sol 9 aus Tabelle 7-2 als optimierte Sol-Gel-Rezeptur, da diese Sol die Anforderungen an Schichtqualität und Löslichkeit der Vorstufen erfüllt.

Das optimierte  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$ -Sol wurde zu Herstellung dickerer Schichten in einer Kombination aus Spin-Coating und Hotplate-Verfahren eingesetzt. Nach jedem Beschichtungsschritt das Substrat auf für 5 Minuten auf eine  $400\text{ }^\circ\text{C}$  heiße Heizplatte gelegt, um die Schicht zwischenzubrennen. Als Substrate für diesen Vorversuch wurden  $0,15\text{ mm}$  dicke Deckplättchen aus dem Mikroskopierbedarf verwendet. Auf diese Weise konnten rissfreie Substrate mit bis zu 5 Schichten des Katalysatormaterials hergestellt werden, höhere Schichtzahlen führten zu einem Aufreißen der Beschichtung, so dass die Qualität nicht für eine Laserstrukturierung ausreichend war.

Parallel zu der Optimierung des Systems  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$  wurde versucht, das von C. Selzner in Anlehnung an [201] entwickelte System  $\text{DEDMS-Ti}_x\text{Si}_{100-x}$  (DEDMS = Dimethoxydimethylsilan) [198] für die katalytische Verbrennung von Isooktan einzusetzen. Bei diesem Material handelt es sich um ein hybrides System aus einem Silicium-Titan-Mischoxid, welches durch den Einbau von Silicongruppen modifiziert wurde. Gegenüber dem Mustersystem  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  wurde Tetraethylorthosilicat im Sol gegen DEDMS ausgetauscht, so dass ein Teil der Silicatgruppen durch Silicongruppen ersetzt wurde. Eine direkte Übertragung der am Mustersystem  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  gewonnenen Erkenntnisse auf  $\text{DEDMS-Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  war nicht möglich, da  $\text{DEDMS-Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  ebenso wie  $\text{DEDMS-Ti}_{30}\text{Si}_{70}$  keine rissfreien Schichten lieferten und somit nicht zur Strukturierung geeignet waren. Selzner konnte jedoch zeigen, dass mit dem siliciumreichen Material  $\text{DEDMS-Ti}_{10}\text{Si}_{90}$  rissfreie Schichten und Oberflächenvergrößerungen von bis zu  $200\%$  bei der Laserinterferenzstrukturierung erzielt werden können, so dass im Vergleich zu  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ , wo maximal ca.  $20\%$  Oberflächenvergrößerung beobachtet wurden, ein potentiell deutlich höherer Einfluss der Strukturierung auf die katalytische Aktivität zu erwarten ist. Abb. 4-15 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme durch den mit Hilfe eines Focused Ion Beam (FIB) hergestellten Querschnitt einer strukturierten  $\text{DEDMS-Ti}_{10}\text{Si}_{90}$ -Schicht.

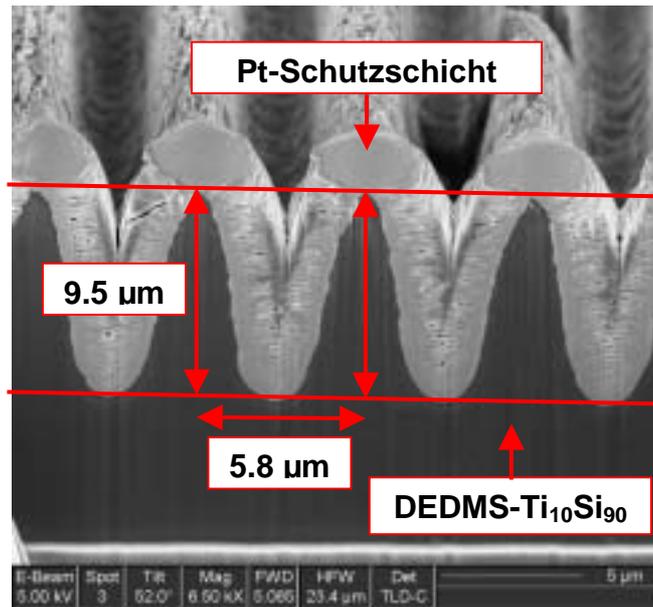


Abb. 4-15: FIB-Querschnitt durch eine laserstrukturierte DEDMS-Ti<sub>10</sub>Si<sub>90</sub>-Schicht. Die Periode beträgt 5.8 µm, die Strukturhöhe 9.5 µm. FIB-Aufnahme aus [198].

Das Hauptproblem bei der Anwendung von DEDMS-Ti<sub>10</sub>Si<sub>90</sub> ist die fehlende Temperaturbeständigkeit. Oberhalb von 200 °C kommt es zur Zerstörung der DEDMS-Ti<sub>10</sub>Si<sub>90</sub>-Schichten, so dass dieses Material für eine katalytische Anwendung oberhalb dieser Temperatur und somit für die geplante Testreaktion nicht geeignet war. Des weiteren berichtet Selzner über die Unlöslichkeit von Edelmetallsalzen in dem DEDMS-haltigen Sol, die zum Ausbleiben des Gelierungsprozesses führt und eine homogene Verteilung der Edelmetallkomponenten vermindert. Es wurde versucht, die Temperaturbeständigkeit des Materials und die Löslichkeit von Edelmetallsalzen zu verbessern, indem unterschiedliche Anteile des DEDMS durch Tetraethylorthosilicat ersetzt wurden. Hierdurch sollte der Anteil der wahrscheinlich für die thermische Zersetzung verantwortlichen Silicongruppen zugunsten von Silicatgruppen vermindert werden. Ein weiterer erhoffter Effekt war die Verbesserung der Löslichkeit der Edelmetallsalze, welche über eine höhere Polarität des Sols durch den Ersatz eines Teils der verhältnismäßig unpolaren Silicongruppen gegen die polareren Silicatgruppen erreicht werden sollte. Darüber hinaus wurde der Alkoholanteil im Sol gegenüber dem Originalrezept von Selzner erhöht, um durch Verdünnung die Löslichkeit der Edelmetallsalze zu verbessern. Eine Zusammenfassung der untersuchten Varianten des von Selzner verwendeten Originalrezepts ist im Experimentalteil in Tabelle 7-3 zu finden. Allerdings führten diese Versuche nicht zum Erfolg; sobald DEDMS plus Edelmetallsalze in Kombination in den getesteten Sol-Ansätzen vorhanden waren, traten die Gelierungsprobleme

auf. Aus diesem Grund wurden für die IR-Thermographie-Experimente nur das optimierte  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$ -Sol verwendet.

### Optimierung der Reaktionsbedingungen für die IR-Thermographie-Experimente

Um die Reaktionsbedingungen für die IR-Thermographie zu optimieren, wurden die vier mit  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$  beschichteten Substrate im IR-Reaktor platziert und die katalytische Verbrennung von Isooktan unter unterschiedlichen Gasgemischen durchgeführt, um eine qualitative Aussage über eine in Hinblick auf den Erfolg der IR-Thermographie-Experimente sinnvolle Reaktionstemperatur zu erhalten. Hierzu wurde der Gehalt an Isooktan und der Gesamtvolumenstrom des Eduktgases konstant gehalten, während das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff variiert wurde. Abb. 4-16 zeigt die Ergebnisse dieses Vorversuchs.

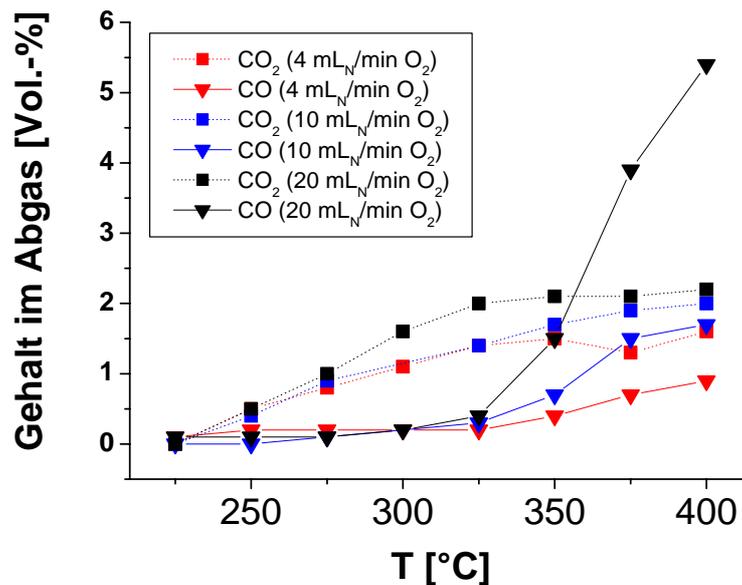


Abb. 4-16: Temperaturabhängigkeit der katalytischen Verbrennung an einem mit  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$  beschichteten Substrat. Reaktionsbedingungen:  $x \text{ mL}_N/\text{min}$  Sauerstoff,  $20-x \text{ mL}_N/\text{min}$  Stickstoff,  $9.18 \text{ mg}/\text{min}$  Isooktan.

Betrachtet man den Gehalt an CO im Abgas als Funktion der Reaktionstemperatur, so kann für alle drei Gaszusammensetzungen ein Ansteigen des CO-Gehaltes oberhalb von  $325 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Mit steigendem Sauerstoffgehalt steigt auch die produzierte Menge an Kohlenmonoxid. Im  $\text{CO}_2$ -Gehalt kommt es oberhalb dieser Temperatur zu keiner Änderung mehr, der Unterschied zwischen den verschiedenen Gasmischungen ist deutlich geringer.

Da es Ziel der IR-Thermographiemessungen ist, auch feinere Unterschiede in der Aktivität zwischen laserstrukturierten Bereichen der Beschichtung und unstrukturierten Gebieten zu detektieren, ist es notwendig, Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen der Katalysator einerseits genügend Aktivität zeigt, damit die damit verbundene Temperaturerhöhung von IR-Kamera aufgelöst werden kann, andererseits müssen die Reaktionsbedingungen aber auch selektiv genug sein, damit die Unterschiede in der Reaktivität zwischen strukturierten Bereichen und zwischen nichtstrukturierten Bereichen nicht nivelliert werden. Durch den geringen Abstand der IR-Kamera zum Reaktor (ca. 5 cm) lag im Experiment die maximal mögliche Reaktortemperatur bei 340 °C. Bei höheren Reaktortemperaturen reichte die Kühlleistung des in der Kamera verbauten Sterlingskühlers nicht aus, um den IR-Detektor auf die Betriebstemperatur abzukühlen, wodurch es in diesen Fällen zu einer Zwangsabschaltung des Detektors kam. Aufgrund dieser Tatsache und der Ergebnisse des Vorversuchs wurde die Testreaktion bei 340 °C durchgeführt; die Feineinstellung der Reaktivität erfolgte durch Änderung des Sauerstoffgehalts im Eduktgas.

#### **4.7.5 Quantitative Auswertung von IR-Thermographie-Bildern**

Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe des Softwarepaketes *IRTestrig* [202]. Vor der Auswertung wurden die Bilder der PtSi 256 Kamera mit Hilfe der von D. Klär programmierten *Matlab*-Skripte *ir\_conv* und *cal\_fake* in das für *IRTestrig* benötigte Format umgewandelt. Anschließend wurden die laserstrukturierten Flächen als *Regions of Interest* (ROIs) definiert. Durch Integration der Temperaturen der innerhalb der ROIs liegenden Pixel wurde unter Berücksichtigung des die jeweilige ROI umgebenden Hintergrunds (Option „Use outer circle“) wurde ermittelt, wie groß die Erwärmung der Fläche unter den ROIs unter Reaktionsbedingungen ist. Diese Temperaturänderung ist ein Maß für die katalytische Aktivität innerhalb der Region of Interest.

Ein wichtiger Punkt bei der Beurteilung der Messung ist die Reversibilität der Temperaturänderung, wenn keine Reaktionsbedingungen mehr vorliegen. Sobald das Gasmisch zum Beenden der Reaktion wieder von einer Mischung aus Stickstoff, Sauerstoff und Isooktan gegen ein Gemisch aus Stickstoff und Isooktan ausgetauscht wird, wird das „Hintergrundbild nach der Reaktion“ unter den gleichen Bedingungen wie bei der 6-Punkt-Kalibration aufgenommen. Auf diesem IR-Bild sollte die Temperaturänderung  $\Delta T$  auf den laserstrukturierten Positionen wieder Null betragen. In diesem Fall liegt dann eine

Reversibilität der Temperaturänderung vor. Ist der  $\Delta T$ -Wert nach der Reaktion deutlich von Null verschieden, so ist davon auszugehen, dass während der Reaktion eine irreversible Emissivitätsänderung auf den entsprechenden Positionen auftrat, beispielsweise durch Verkokung der Oberfläche, wodurch die zuvor aufgenommene 6-Punkt-Kalibration nicht mehr gültig ist und falsche Temperaturwerte ausgegeben werden.

#### 4.7.6 Präparation von Topographiebibliotheken

Um quantitative Aussagen über den Einfluss von Laserstrukturierungen auf die katalytische Aktivität zu erhalten, wurden Substrate mit unterschiedlichen Lasereinstellungen präpariert. Als Substrate wurden 1 mm dicke Objektträgerstücke von 26 x 26 mm<sup>2</sup> Größe verwendet, um Deformationen des Substrats durch die Vakuumsaugung des Spincoaters zu vermeiden, damit das Substrat bei den IR-Thermographie-Experimenten plan auf der Schieferplatte aufliegt. Diese wurden mit 5 Schichten Pd<sub>2,8</sub>Pt<sub>2,8</sub>Ti<sub>47,2</sub>Si<sub>47,2</sub> nach dem Spin-Coating/Hotplate-Verfahren beschichtet. Auf der Schicht wurden, wie in Abb. 4-17 dargestellt, 16 kreisförmige laserstrukturierte Bereiche mit 2.2 mm Durchmesser in einem regelmäßigen 4 x 4 Muster mit jeweils 4.2 mm Abstand in x- und y-Richtung definiert.

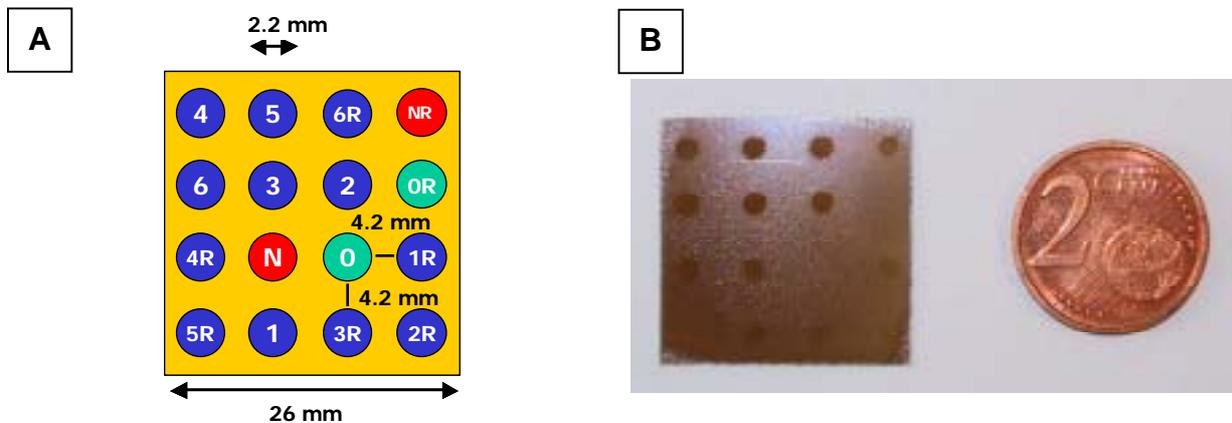


Abb. 4-17: (A) Schematische Zeichnung der Substrate. Die Bezeichnung in den Kreisen weisen auf die Lasereinstellung in Tabelle 4-1 hin. (B) Foto eines laserstrukturierten Substrats

14 dieser Bereiche wurden mit 7 unterschiedlichen Lasereinstellungen beschossen, die beiden restlichen Positionen wurden als blank-Positionen verwendet. Auf diese Weise wurden zwei verschiedene Substrate hergestellt: Bei dem ersten Substrat wurde 12 Spots mit einem durch Laserinterferenz erzeugtem Linienmuster der Periode 3.6  $\mu\text{m}$  strukturiert. Um unterschiedliche Strukturhöhen zu erhalten, wurde die Anzahl der Laserpulse zwischen 1 und 6 Pulsen variiert, während der Laserfluss konstant bei 243 mJ/cm<sup>2</sup> gehalten wurde. Zusätzlich wurden 2 Positionen mit einem Laserpuls bei gleichem Laserfluss ohne Interferenzmuster

beschossen, die beiden restlichen Positionen wurden nicht strukturiert. Bei dem zweiten Substrat wurden wieder 2 blank-Positionen definiert, die restlichen 14 Bereiche wurden mit je einem Laserpuls beschossen. Hierbei wurde in 12 Fällen ein durch Laserinterferenz erzeugtes Linienmuster der Periode  $3.6 \mu\text{m}$  verwendet, in 2 Fällen wurde ohne Interferenzmuster beschossen. Die verwendeten Laserflüsse lagen zwischen  $114$  und  $547 \text{ mJ/cm}^2$ . Aus der schematischen Darstellung der Substrate in Abb. 4-17 können in Verbindung mit Tabelle 4-1 die Lasereinstellungen beim Beschuss der einzelnen Bereiche auf den Substraten entnommen werden.

**Tabelle 4-1: Lasereinstellungen für die Strukturierung der beiden Topographiebibliotheken**

	<b>Bibliothek 1: Variation der Pulszahl</b>	<b>Bibliothek 2 : Variation des Laserflusses</b>	
<b>Bezeichnung</b>	<b>Zahl der Laserpulse mit <math>257 \text{ mJ/cm}^2</math></b>	<b>Laserfluss [<math>\text{mJ/cm}^2</math>] mit 1 Puls</b>	<b>Interferenzmuster</b>
<b>0/0R</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>-/-</b>
<b>1/1R</b>	<b>1</b>	<b>138</b>	<b>Linienmuster, <math>3.6 \mu\text{m}</math></b>
<b>2/2R</b>	<b>2</b>	<b>209</b>	<b>Linienmuster, <math>3.6 \mu\text{m}</math></b>
<b>3/3R</b>	<b>3</b>	<b>315</b>	<b>Linienmuster, <math>3.6 \mu\text{m}</math></b>
<b>4/4R</b>	<b>4</b>	<b>430</b>	<b>Linienmuster, <math>3.6 \mu\text{m}</math></b>
<b>5/5R</b>	<b>5</b>	<b>552</b>	<b>Linienmuster, <math>3.6 \mu\text{m}</math></b>
<b>6/6R</b>	<b>6</b>	<b>662</b>	<b>Linienmuster, <math>3.6 \mu\text{m}</math></b>
<b>N/NR</b>	<b>1</b>	<b>266</b>	<b>Kein Interferenzmuster</b>

#### 4.7.7 IR-Thermographie-Experimente an den Topographiebibliothek 1: Variation der Laserpulszahl

Die IR-Thermographie-Experimente an den Topographiebibliotheken wurden aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche bei 340 °C durchgeführt. Auf diese Weise konnte die katalytische Aktivität der laserstrukturierten Beschichtung unter selektiven Bedingungen mit dem Makroobjektiv verfolgt werden. Vor der 6-Punkt-Kalibration erfolgte ein Ausheizen der Substrate bei 360 °C unter 50 mL<sub>N</sub>/min synthetischer Luft. Nach der Kalibration wurde das Messprogramm gestartet, welches aus mehreren Zyklen mit jeweils einem unterschiedlichen Sauerstoff/Stickstoff/Isooktan-Gemisch bestand. Innerhalb jedes Zyklus wurde zuerst, wie im allgemeinen Arbeitsablauf bereits beschrieben, ein Hintergrundbild unter Stickstoff/Isooktan aufgenommen. Anschließend wurde nach den Zeiten 00:00:30, 00:01:30, 00:05:30, 00:10:30, 00:15:30 und 00:30:30 (Format aller Zeitangaben hh:mm:ss) IR-Bilder unter Reaktionsbedingungen aufgezeichnet. Nach dem letzten Bild unter Reaktionsbedingungen wurde das Gasgemisch wieder zu Stickstoff/Isooktan umgeschaltet und 15 Minuten später (Zeitpunkt 00:45:30) ein weiteres Hintergrundbild nach der Reaktion aufgenommen. Dann wurde der nächste Messzyklus gestartet. Die während der Messzyklen verwendeten Gasgemische sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

**Tabelle 4-2: Übersicht über die bei den IR-Thermographie-Experimenten an Topographiebibliotheken verwendeten Gasmischungen**

Zyklus	Substrat 1: Variation der Pulszahl			Substrat 2 : Variation des Laserflusses		
	N <sub>2</sub> [mL <sub>N</sub> /min]	O <sub>2</sub> [mL <sub>N</sub> /min]	Isooktan [mg/min]	N <sub>2</sub> [mL <sub>N</sub> /min]	O <sub>2</sub> [mL <sub>N</sub> /min]	Isooktan [mg/min]
1	0	20	9.18	0	20	9.18
2	4	16	9.18	10	10	9.18
3	8	12	9.18	16	4	9.18
4	12	8	9.18			
5	16	4	9.18			

Abb. 4-18 zeigt fünf Infrarot-Bilder der Topographiebibliothek 1 unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Alle Aufnahmen sind auf ein Temperaturfenster von 2 °C skaliert. In allen Bildern zeigt bereits die katalytisch aktive Schicht eine Temperaturerhöhung gegenüber der Schieferplatte. Von diesem Hintergrund heben sich die strukturierten Positionen durch eine nochmals höhere Temperatur ab.

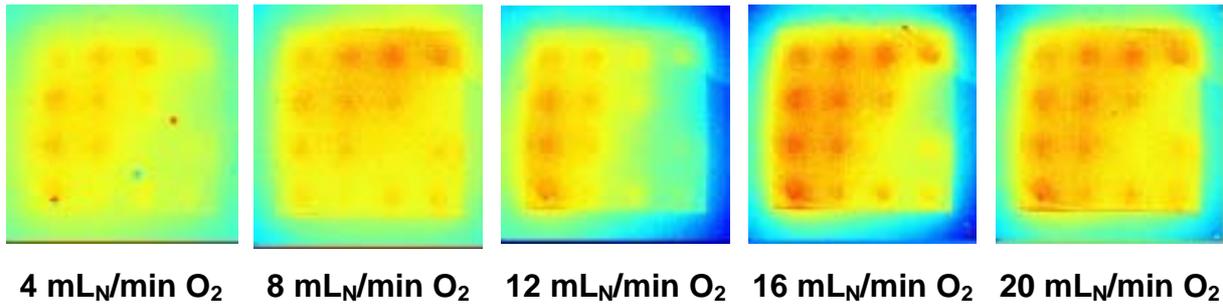


Abb. 4-18: IR-Thermographie-Aufnahmen von Topographiebibliothek 1 unter 9.18 mg/min Isooktan,  $x$  mL<sub>N</sub>/min Sauerstoff und  $20 \cdot x$  mL<sub>N</sub>/min Stickstoff bei 340 °C. Das Temperaturfenster der IR-Bilder beträgt in allen Fällen 2 °C.

Die mittlere Temperatur des gesamten Substrats korreliert sowohl mit dem Gehalt an Sauerstoff im Eduktgas als auch mit den Gehalten von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Reaktorabgas (Abb. 4-19). Die hohen CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalte im Abgas bei Messung einer hohen Temperatur auf dem Substrat belegen den Zusammenhang zwischen hoher Ausbeute an den Reaktionsprodukten CO und CO<sub>2</sub> und der Erwärmung der Katalysatoroberfläche und erlauben es somit, Emissivitätsänderungen als Quelle von „false positive“-Temperaturerhöhungen auszuschließen. Die Erwärmung des Substrats ist bei hohen Sauerstoffflüssen (= hohen Sauerstoffgehalten) deutlich höher, wie bereits aus den Vorversuchen zu erwarten war.

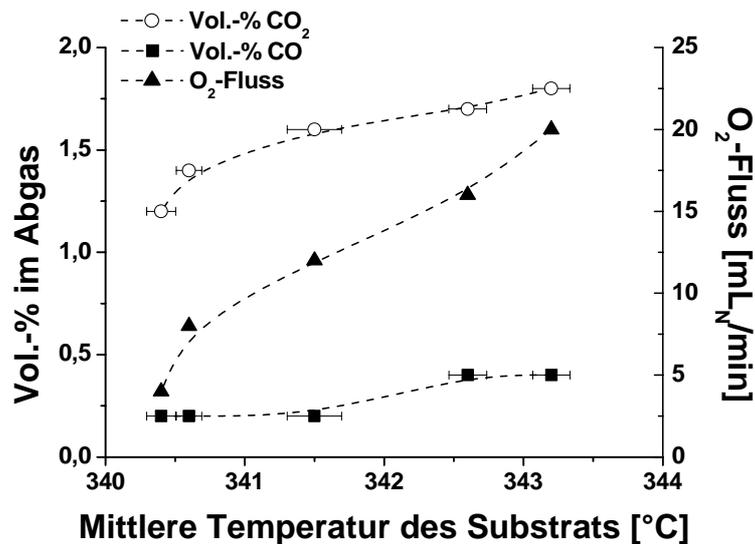


Abb. 4-19: Korrelation von mittlerer Temperatur auf Substrat 1 und Sauerstofffluss im Eduktgas und CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalt im Reaktorabgas. Reaktionsbedingungen: 9.18 mg/min Isooktan,  $x$  mL<sub>N</sub>/min Sauerstoff und  $20 \cdot x$  mL<sub>N</sub>/min Stickstoff bei 340 °C.

Abb. 4-20 enthält die mit Hilfe von *IRTestrig* ermittelten  $\Delta T$ -Werte für die 16 definierten ROIs auf Substrat 1. Die Daten sind in Form eines Trellis-Plots angeordnet, wobei jeder Einzelplot den Daten eines IR-Bilds entspricht. In den Einzelplots finden sich die  $\Delta T$ -Werte in Abhängigkeit von der Pulszahl des Lasers, zusätzlich ist das Fehlen bzw. Vorhandensein eines Laserinterferenzmusters durch das Symbol und die Farbe des Datenpunkts kodiert. Die Daten der Einzelbilder sind in Spalten nach Sauerstoffvolumenstrom geordnet, in den Zeilen entspricht die Anordnung der Daten der fortschreitenden Reaktionszeit.

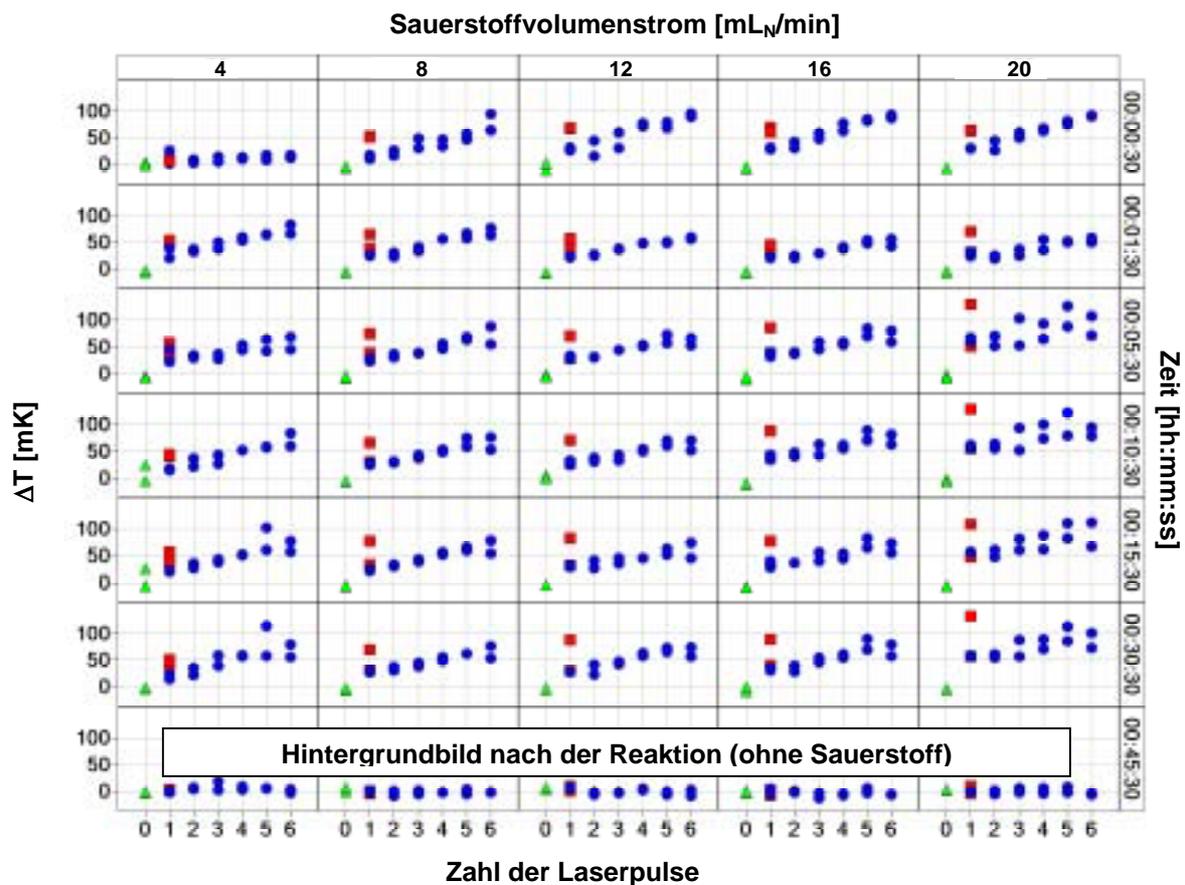


Abb. 4-20:  $\Delta T$ -Werte der unterschiedlichen ROIs auf Substrat 1. Die Spalten enthalten die Werte für unterschiedliche Sauerstoffvolumenströme im Eduktgas, die mit Stickstoff zu einem Gesamtfluss von 20 mL<sub>N</sub>/min ergänzt wurden. In den Zeilen sind die Daten für gleiche Reaktionszeiten zusammengefasst. ▲ stellen unstrukturierte Bereiche dar (0/0R), ● sind Bereiche mit Laserinterferenzmuster (1/1R bis 6/6R) und ■ entsprechen beschossenen Positionen ohne Laserinterferenzmuster (N/NR). Reaktionsbedingungen:  $T_{\text{Reaktor}} 340\text{ °C}$ , 9.18 mg/min Isooktan, x mL<sub>N</sub>/min Sauerstoff, 20-x mL<sub>N</sub>/min Stickstoff.

Die unstrukturierten Bereiche (▲) zeigen keine signifikante Erwärmung in Bezug auf die sie umgebende unstrukturierte Schicht. Da der bei der Auswertung mit *IRTestrig* ermittelte  $\Delta T$ -Wert der gemittelten Temperaturänderung auf der Region of Interest im Vergleich zu ihrer direkten Umgebung entspricht, bedeutet dies nicht, dass die unstrukturierte Beschichtung unter Reaktionsbedingungen keine durch IR-Thermographie nachweisbare

katalytische Aktivität zeigt. Vielmehr bestätigt dies, dass die unstrukturierten ROIs die gleiche Temperatur wie die restliche nichtstrukturierte Schicht zwischen den ROIs besitzen. Bei dem 15 Minuten nach Beendigung der Reaktion (Zeit = 00:45:30) unter Stickstoff plus Isooktan aufgezeichneten Infrarotbild kann auf keiner der definierten Positionen eine Erhöhung der Temperatur beobachtet werden. Eine irreversible Emissivitätsänderung des Katalysatormaterials kann dadurch ausgeschlossen werden, da im Falle einer solchen Änderung auch trotz Fehlen von Sauerstoff immer noch eine Temperaturänderung zu detektieren gewesen wäre. Wäre eine solche Emissivitätsänderung aufgetreten, wäre die vor Beginn der Reaktion durchgeführte 6-Punkt-Kalibration ungültig und auch die unter Reaktionsbedingungen gemessenen Temperaturen möglicherweise systematisch fehlerhaft. Für die laserinterferenzstrukturierten Positionen (●) ergibt sich eine monoton ansteigende Erhöhung der Temperaturerhöhung mit der Pulszahl. Dies ist konsistent mit der Erhöhung der geometrischen Oberfläche durch das Aufbringen eines periodischen Musters im Mikrometermaßstab mit Hilfe des Lasers. Die aus den IR-Bildern gewonnenen Daten zeigen eine gute Reproduzierbarkeit für die untersuchten Strukturierungen. Lediglich im Falle des höchsten Sauerstoffgehaltes ist eine stärkere Streuung festzustellen. Dies ist auf die in diesem Falle höchste freiwerdende Wärmemenge zurückzuführen, die durch Wärmeleitung auch die Umgebung der laserstrukturierten Bereiche erwärmt und dadurch zu Fehlern bei der Auswertung dieser Spots führt.

#### **4.7.8 Charakterisierung von Topographiebibliothek 1: Variation der Laserpulszahl**

Die Oberfläche von Topographiebibliothek 1 wurde durch Weißlichtinterferometrie (WLI) und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Des Weiteren wurde das unstrukturierte Katalysatormaterial mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung untersucht.

##### **Weißlichtinterferometrie**

Die Vergrößerung der Oberfläche der Beschichtung im Mikrometermaßstab wurde mit Hilfe von Weißlichtinterferometrie bestimmt. Analog zum in Abschnitt 4.3.5 beschriebenen Vorgehen zur Bestimmung der Oberflächenvergrößerung von laserstrukturierten Schichten, wurde an jeweils 3 Stellen auf den 16 späteren Messpunkten die Topographie der Oberfläche

mit einer horizontalen Auflösung von  $0.73 \mu\text{m}$  und einer vertikalen Auflösung von  $0.1 \text{ nm}$  erfasst und durch Triangulation der WLI-Daten die Vergrößerung der geometrischen Oberfläche gegenüber einer glatten Beschichtung als Quotient

$$\text{Vergrößerung der Oberfläche [\%]} = \left( \frac{\text{Oberfläche aus Triangulation der WLI - Daten}}{\text{ebene, im WLI vermessene Fläche}} - 1 \right) \cdot 100$$

berechnet [198].

In Abb. 4-21 ist die Abhängigkeit der Oberflächenvergrößerung von der Zahl der auf die Beschichtung getroffenen Laserpulse dargestellt.

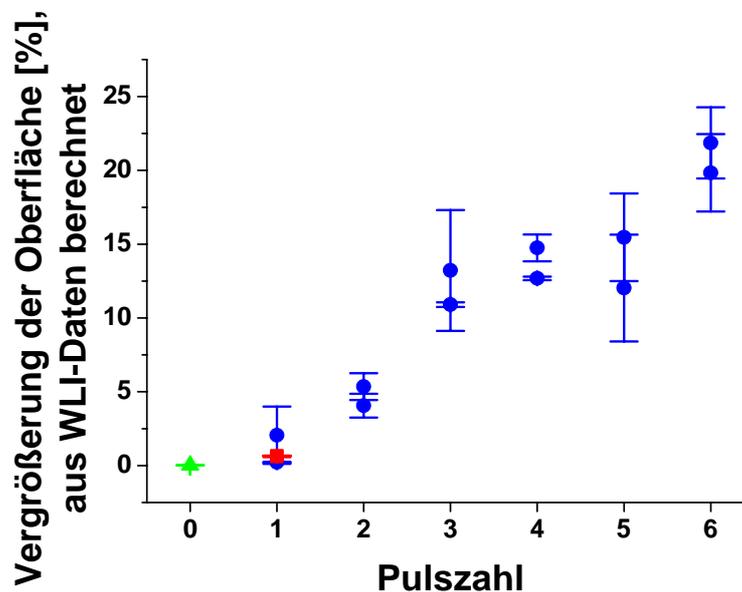


Abb. 4-21: Abhängigkeit der Vergrößerung der Oberfläche von der Zahl der Laserpulse  $\blacktriangle$  entsprechen den unstrukturierten Bereichen (0/0R),  $\bullet$  entsprechen Bereichen mit Laserinterferenzmuster (1/1R bis 6/6R) und  $\blacksquare$  beschossenen Positionen ohne Laserinterferenzmuster (N/NR).

Die Positionen ohne Laserbeschuss ( $\blacktriangle$ ) und mit Laserbeschuss ohne Interferenzmuster ( $\blacksquare$ ) zeigen anhand der WLI-Daten keine Oberflächenvergrößerung im Mikrometermaßstab, hier liegt also eine im Mikrometermaßstab ebene Schicht vor. Bei den mit Laserinterferenzmuster strukturierten Positionen kann mit steigender Pulszahl eine weitere Erhöhung der Oberfläche durch Erzeugung immer höherer Strukturen erzeugt werden. Die relativ großen Fehlerbalken bei hohen Pulszahlen lassen sich durch Unregelmäßigkeiten in den Interferenzmustern erklären, die mit jedem neuen Laserpuls für größere Abweichungen in der Struktur sorgen.

In Abb. 4-22 sind beispielhaft die aus den WLI-Daten berechneten Oberflächenvergrößerungen mit den durch IR-Thermographie ermittelten Temperaturerhöhungen auf dem Substrat für eine Reaktionszeit von 00:30:30 und für 5 unterschiedliche Sauerstoffvolumenströme in fünf zusammengefassten Plots korreliert. In dieser Darstellung stellen sich die Daten als relativ stark verrauscht dar. In der Auftragung  $\Delta T$  gegen Oberflächenvergrößerung können zwei Bereiche erkannt werden: Der Anfangsbereich, in dem sich Punkte mit ungefähr gleicher, nur geringer Oberflächenvergrößerung im Mikrometermaßstab befinden, und den restlichen Bereich, in dem Punkte mit einer deutlichen Oberflächenvergrößerung liegen. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereich ist in den fünf Einzelplots in Abb. 4-22 jeweils durch eine gestrichelte rote Linie dargestellt. Besonders interessant in Hinblick auf die katalytische Aktivität laserstrukturierter Beschichtungen ist der Anfangsbereich. Dieser Bereich zeigt, dass, bereits mit dem ersten Laserpuls, egal ob mit Laserinterferenzmuster oder ohne Muster, eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität erreicht wird, obwohl die Laserbehandlung nur eine geringe Erhöhung der Oberfläche im Mikrometermaßstab erzeugt. Dies deutet darauf hin, dass beim Übergang vom unstrukturierten zum mit einem Laserpuls beschossenen Material bereits eine Änderung vorliegt, die zu einer deutlichen Verbesserung der katalytischen Eigenschaften führt. Auf einer ohne Laserinterferenzmuster strukturierten Position wird sogar in einigen Fällen die größte Temperaturerhöhung auf dem Substrat detektiert.

Im zweiten Bereich erscheint der Einfluss der mit Hilfe des Laserinterferenzmusters erzeugten Oberflächenvergrößerung ausgeprägt. Trotz des Rauschens innerhalb der Daten kann ein stetiges Ansteigen der Temperaturerhöhung mit zunehmender Oberfläche beobachtet werden. In diesem Bereich zeigt sich also der positive Effekt der Oberflächenvergrößerung im Mikrometermaßstab auf die katalytische Aktivität der Beschichtung. Somit setzt sich die Erhöhung der katalytischen Aktivität aus einer Grunderhöhung der katalytischen Aktivität mit dem ersten Laserpuls und einer weiteren Erhöhung zusammen, die mit dem Aufbau einer periodischen Struktur im Mikrometermaßstab zur Oberflächenerhöhung korreliert.

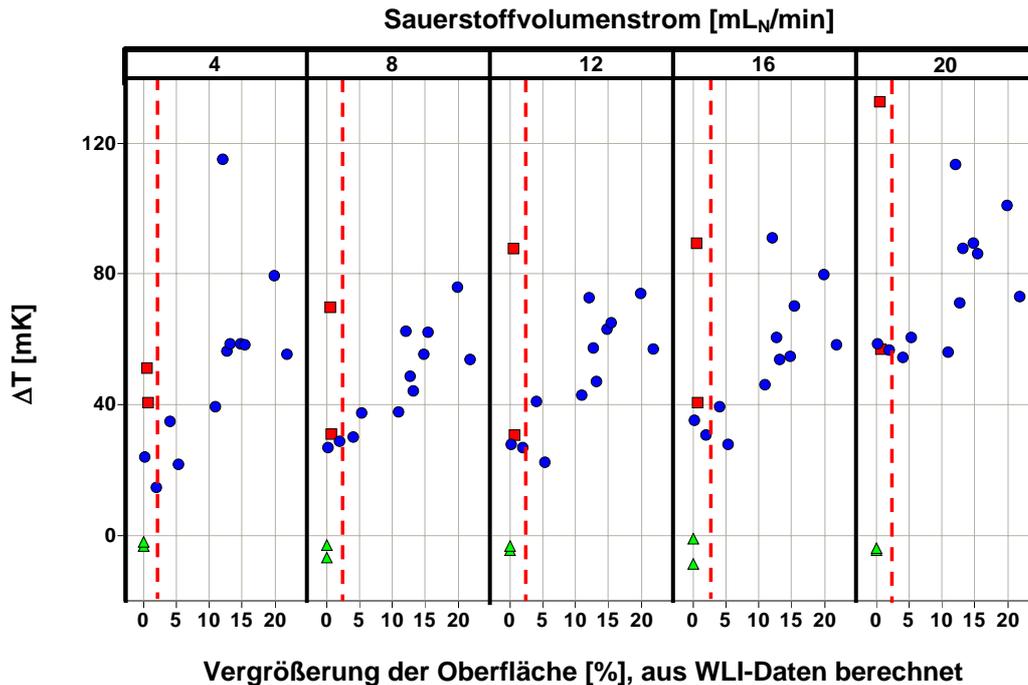


Abb. 4-22: Korrelation von Temperaturänderungen  $\Delta T$  auf Substrat 1 mit den aus WLI-Daten bestimmten Oberflächenvergrößerungen am Beispiel der nach 00:30:30 aufgenommenen Daten.  $\blacktriangle$  steht für unstrukturierte Bereiche (0/0R),  $\bullet$  sind Bereiche mit Laserinterferenzmuster (1/1R bis 6/6R) und  $\blacksquare$  stellen beschossene Positionen ohne Laserinterferenzmuster (N/NR) dar. Reaktionsbedingungen:  $T_{\text{Reaktor}} 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 9.18 mg/min Isooktan, x mL<sub>N</sub>/min Sauerstoff, 20-x mL<sub>N</sub>/min Stickstoff.

### Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie wurde die Beschaffenheit der Oberfläche in der Größenordnung von 100 nm bis 2  $\mu\text{m}$  überprüft. In den nächsten Abschnitten wird näher auf die Oberflächenbeschaffenheit an ausgewählten Positionen eingegangen. Folgende Positionen wurden ausgewählt: Eine Position auf der unstrukturierten Schicht (Position 0R auf dem Substrat), eine Position mit Laserbeschuss ohne Interferenzmuster (Position NR), eine Stelle mit 1 Laserpuls und Interferenzmuster und eine Stelle mit 6 Laserpulsen und Interferenzmuster. Diese Stellen entsprechen den Eckpunkten der zur Strukturierung verwendeten Lasereinstellungen.

Die in Abb. 4-23 dargestellte unstrukturierte Schicht besitzt eine rissfreie, ebene Oberfläche, die von Partikeln von ca. 50 bis 100 nm bedeckt ist. Eine genaue Identifizierung dieser Partikel mit energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) war aufgrund ihrer Größe nicht möglich. Da die REM-Aufnahmen erst nach Durchführung des IR-Thermographie-Experimentes aufgenommen wurden, handelt es sich möglicherweise um Kohlenstoff, der

unter den kohlenwasserstoffreichen Bedingungen der katalytischen Isooktanverbrennung auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden wurde. Diese Vermutung wird durch das Vorhandensein ähnlicher Partikel auch auf laserstrukturierten Bereichen der Schicht gestützt, kann aber nicht endgültig belegt werden.

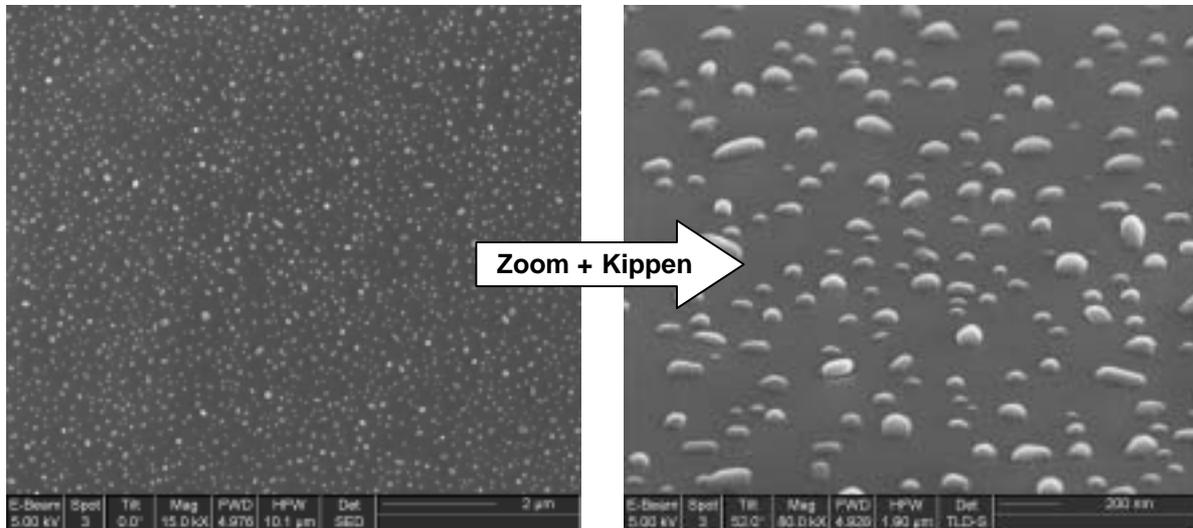


Abb. 4-23: REM-Aufnahmen der unstrukturierten  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$ -Schicht an Position 0R auf Topographiebibliothek 1

An der mit dem Laser ohne Interferenzmuster beschossenen Position NR wurde, wie in Abb. 4-24 zu sehen ist, eine deutlich andere Situation als auf der nicht beschossenen Schicht vorgefunden. Durch den Laserbeschuss wurde eine poröse, schwammartige Oberfläche erzeugt. Die Größe der Kanäle liegt im Bereich von 50 bis 70 nm. Somit ist die erzeugte Porenstruktur an der Grenze zwischen Makro- und Mesoporen anzuordnen. Auf der Oberfläche wurden ähnliche Partikel wie in Abb. 4-23 gefunden.

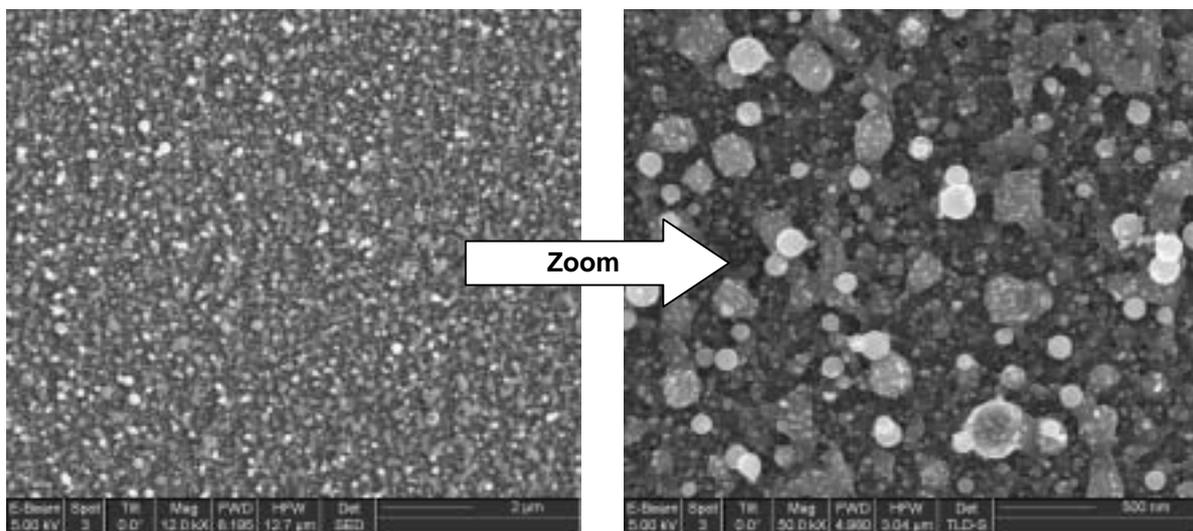
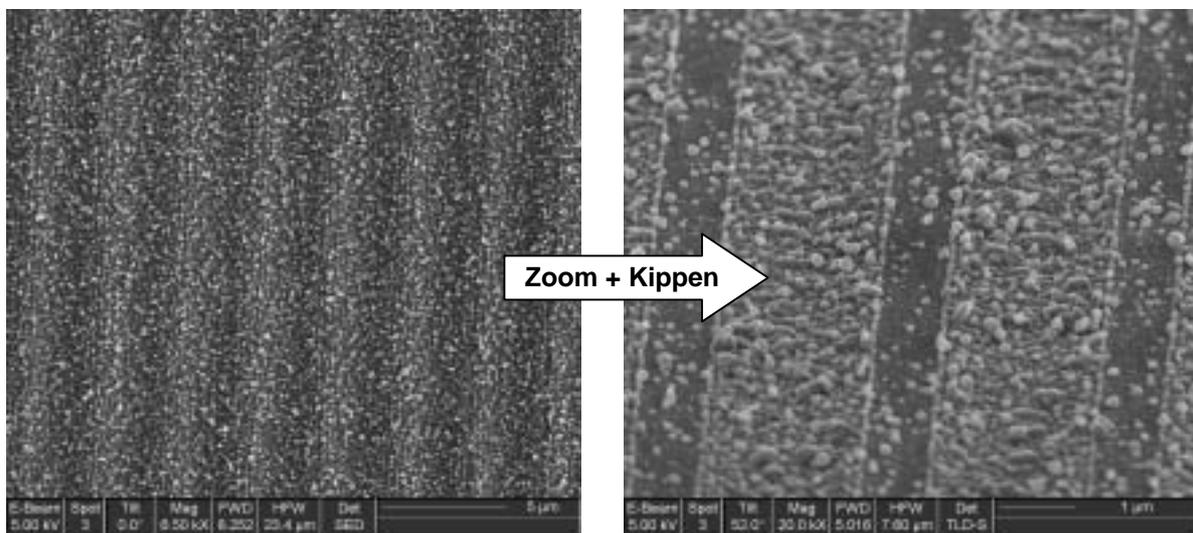


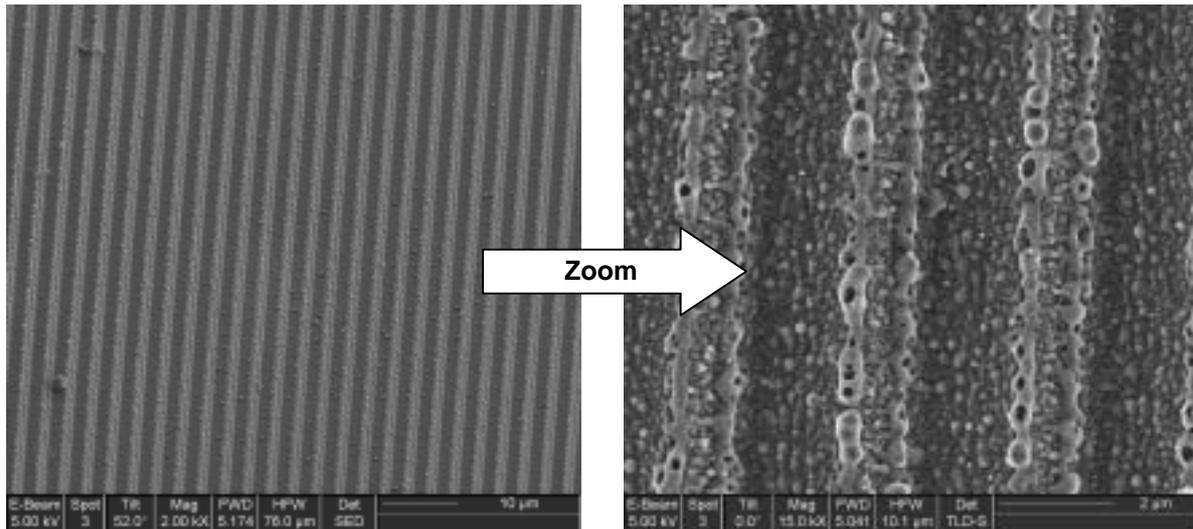
Abb. 4-24: REM-Aufnahmen der ohne Laserinterferenzmuster beschossenen  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$ -Schicht an Position NR auf Topographiebibliothek 1

An dem mit einem Laserpuls und Interferenzmuster strukturierten Spot 1 wurde eine Abbildung des Interferenzmusters in Form von Linien gefunden (Abb. 4-25). Innerhalb des Linienmusters können deutlich zwei Bereiche unterschieden werden: eine breite, raue Region im Bereich der Topographieminima (d.h. bei den Energiemaxima des Interferenzmusters) und eine verhältnismäßig glatte Region auf den Topographiemaxima. Die rauen Topographiemaxima sind breit im Vergleich zu den glatten Minima. Die Rauigkeit auf den Energieminima kann durch Abscheidung von an den Energiemaxima verdampftem Material erklärt werden, welches an Orten geringer Energieeinwirkung und damit niedriger Temperatur kondensiert.



**Abb. 4-25: REM-Aufnahmen der mit einem Laserpuls und mit Laserinterferenzmuster beschossenen  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$ -Schicht an Position 1 auf Topographiebibliothek 1**

Bei Verwendung von 6 Laserpulsen plus Interferenzmuster wurde eine deutlich ausgeprägtere Struktur erzielt als bei nur einem Laserpuls (Abb. 4-26). Topographiemaxima und –minima erscheinen etwa gleich breit. Die Flanken der Topographiemaxima sind mit verdampftem und wieder kondensiertem Material bedeckt, wobei die Ränder am Übergang von Topographiemaximum zur Flanke der Struktur, bedingt durch die bei den 6 Laserpulsen eingebrachte hohe Energiemenge, ähnlich einer Schweißnaht aussehen.



**Abb. 4-26: REM-Aufnahmen der mit 6 Laserpulsen und mit Laserinterferenzmuster beschossenen  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$ -Schicht an Position 6R auf Topographiebibliothek 1**

Mit Hilfe der REM-Aufnahmen an dem laserstrukturierten Substrat konnte neben der durch das Laserinterferenzmuster aufgebrachten Topographiemuster im Mikrometermaßstab eine weitere Veränderung der Mischoxidoberfläche im Bereich von 50 bis 100 nm gefunden werden. Die Art dieser Veränderung unterscheidet sich, je nachdem, ob bei dem Laserbeschuss des Substrats ein Laserinterferenzmuster verwendet wurde oder nicht. Bei Verwendung eines Laserinterferenzmusters wurde auf dem Interferenzmuster selbst eine weitere Topographieänderung gefunden, welche durch Kondensation von Material, das an den Stellen hoher Laserenergie im Interferenzmuster verdampft wurde, an Orten niedriger Laserenergie entsteht. Dieses Material scheidet sich an den Orten niedriger Energie tropfenförmig ab. Bedingt durch die Periodizität des Energiemusters, ergibt sich neben dem eigentlichen periodischen Linienmuster im Mikromaßstab eine Abscheidung des verdampften Materials auf dem Linienmuster mit der gleichen Periodizität, wie sie auch das Linienmuster aufweist. Dieser Effekt zeigt sich besonders ausgeprägt bei Beschuss mit einem Laserpuls und Laserinterferenzmuster (Abb. 4-25). Bei 6 Pulsen ist die Kondensation des verdampften Materials nicht mehr in dem Maße auf Bereiche niedriger Laserenergie beschränkt wie bei einem Laserpuls. Hierfür kommen zwei mögliche Gründe in Frage: erstens die mit wachsender Pulszahl größere Höhe der Strukturen, so dass das verdampfte Material bereits an den Flanken der Topographiemaxima kondensiert (wie in Abb. 4-26 zu sehen), ehe es die Topographiemaxima selbst erreichen kann, und zweitens eine Nivellierung der Temperatur auf dem Substrat entlang des Laserinterferenzmusters durch den wiederholten Beschuss mit dem Muster und Wärmeleitung zwischen Energiemaxima und -minima auf der Substratoberfläche.

## Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung

Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenbeugung wurde das nicht mit dem Laser behandelte  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$ -Material der Topographiebibliothek 1 charakterisiert, um Informationen über die Verteilung der Edelmetallkomponenten im Material zu erhalten. Ein Vergleich der per REM untersuchten Positionen mittels TEM war nicht möglich, da die Menge der auf einer solchen, nur 2.2 mm im Durchmesser messenden Position befindlichen nicht für eine klassische TEM-Präparation (Abkratzen der Beschichtung, Mörsern unter Methanol und Abfischen der durchstrahlbaren Teilchen mit einem Holey Carbon Grid) ausreichte. Auch die Präparation einer TEM-Folie mit Hilfe einer Dual-Beam-Workstation konnte nicht durchgeführt werden, da bei der Präparation einer solchen Folie Platin auf das Substrat aufgedampft wird, welches auch teilweise in die zu untersuchende Schicht eindringen kann. Somit konnte lediglich von dem unstrukturierten Teil der Topographiebibliothek 1 genügend Material für eine klassische TEM-Präparation abgekratzt werden.

Abb. 4-27 zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme eines  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$ -Partikels aus dem unstrukturierten Bereich der Topographiebibliothek 1. In dieser Aufnahme ist zu erkennen, dass das Material keine vollständige Homogenität auf atomarer Ebene zeigt, sondern aus einem Matrixmaterial mit eingebetteten Partikeln von etwa 3 bis 5 nm Größe besteht. Elektronenbeugung an dem  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$ -Partikel lieferte folgende d-Werte, welche laut JCPDS-Datenbank den in Klammern angegebenen Phasen zugeordnet werden können: 3.387 ( $\text{SiO}_2$  Moganite 38-0360), 3.616 ( $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$  11-0474), 3.201 ( $\text{SiO}_2$  31-1234), 2.533 ( $\text{PtCl}_2\text{Br}_2$  19-0903,  $\text{PtCl}_2$  16-0064,  $\text{SiO}_2$  Cristobalite 04-0359), 2.209 ( $\text{Pt}_3\text{Si}$  17-0670,  $\text{Pd}_4\text{Si}$  44-0886), 2.143 ( $\text{TiO}$  Hongquiite 29-1361,  $\text{PtO}$  27-1331,  $\text{Pd}_2\text{Si}$  19-0893,  $\text{TiCl}_3$  18-1397,  $\text{TiCl}_2$  10-0315), 1.685 ( $\text{PtO}$ ,  $\text{PdO}$ ,  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  Rutil,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), 1.488, 1.455 ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Pd}_4\text{Si}_{20}$ ,  $\text{TiO}$ ), 1.370 ( $\text{Pt}_3\text{Si}$ ), 1.357 ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Ti}$ ,  $\text{TiO}_2$  Rutil), 1.349 ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Ti}$ ) und 0.363 Å. Da die Vielzahl der möglichen Phasen eine genaue Zuordnung unmöglich machte, wurden hochauflösende TEM-Aufnahmen angefertigt, um aus den Bildern die Netzebenenabstände in der Matrix und den darin eingebetteten Partikeln durch Fouriertransformation zu bestimmen.

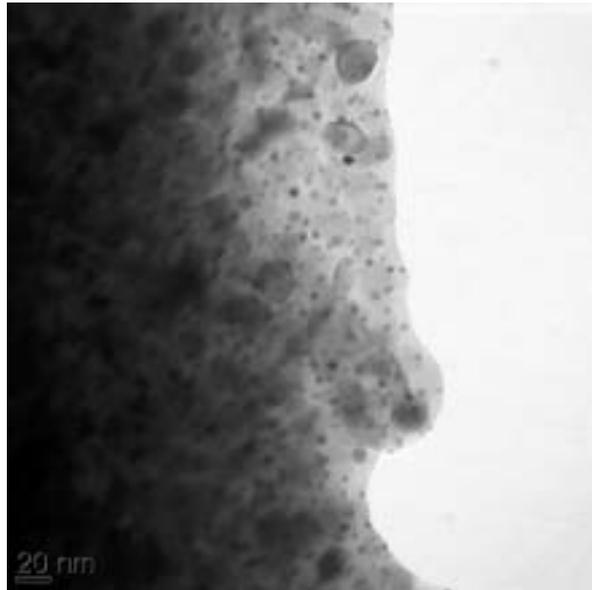


Abb. 4-27: TEM-Übersichtaufnahme an einem  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$ -Partikel

Bei den eingebetteten Partikel handelt es sich um kristalline Edelmetallpartikel. Die durch Fouriertransformation aus den hochauflösenden TEM-Bildern ermittelten Netzebenenabstände können elementarem Platin oder Palladium zugeordnet werden, allerdings kann aufgrund der geringen Unterschiede in den d-Werten keine eindeutige Zuordnung zu einem der Metalle erfolgen. Eine EDX-Analyse war aufgrund der Größe der Partikel und elektrischer Aufladung des untersuchten Materials nicht möglich. Abb. 4-28 zeigt hochauflösende TEM-Aufnahmen von solchen Edelmetallpartikeln.

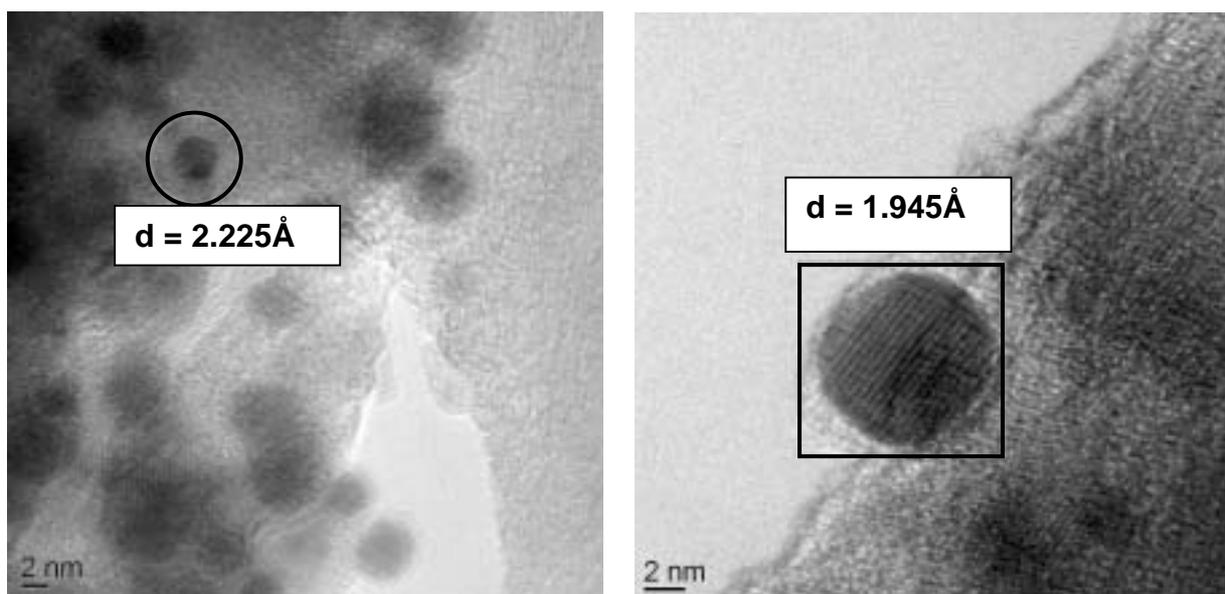


Abb. 4-28: Hochauflösende TEM-Aufnahmen von Edelmetallpartikeln in  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$

Das Matrixmaterial, in dem die Edelmetallpartikel eingebettet sind, zeigte keine d-Werte, die einem Edelmetall zugeordnet werden können, allerdings wurden auch hier kristalline Anteile vor, die von Titanoxid- und Siliziumoxidphasen herrühren. Anhand der Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie lässt sich das nicht mit dem Laser strukturierte Material  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$  als teilkristalline Matrix aus unterschiedlichen Silizium- und Titanoxidphasen beschreiben, in die kristalline Edelmetallpartikel eingebettet sind. Somit liegt kein Mischoxid mit homogener Verteilung auf atomarer Ebene vor.

#### 4.7.9 IR-Thermographie-Experimente an Topographiebibliothek 2: Variation des Laserflusses

Auch an Topographiebibliothek 2 wurden ein IR-Thermographie-Experiment durchgeführt, um die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Laserfluss bei konstanter Pulszahl zu untersuchen. Diese Untersuchung wurde für 3 unterschiedliche Gasgemische durchgeführt. Die Auswertung der laserstrukturierten Positionen und des nichtstrukturierten Hintergrunds ist in Abb. 4-29 zusammengefasst.

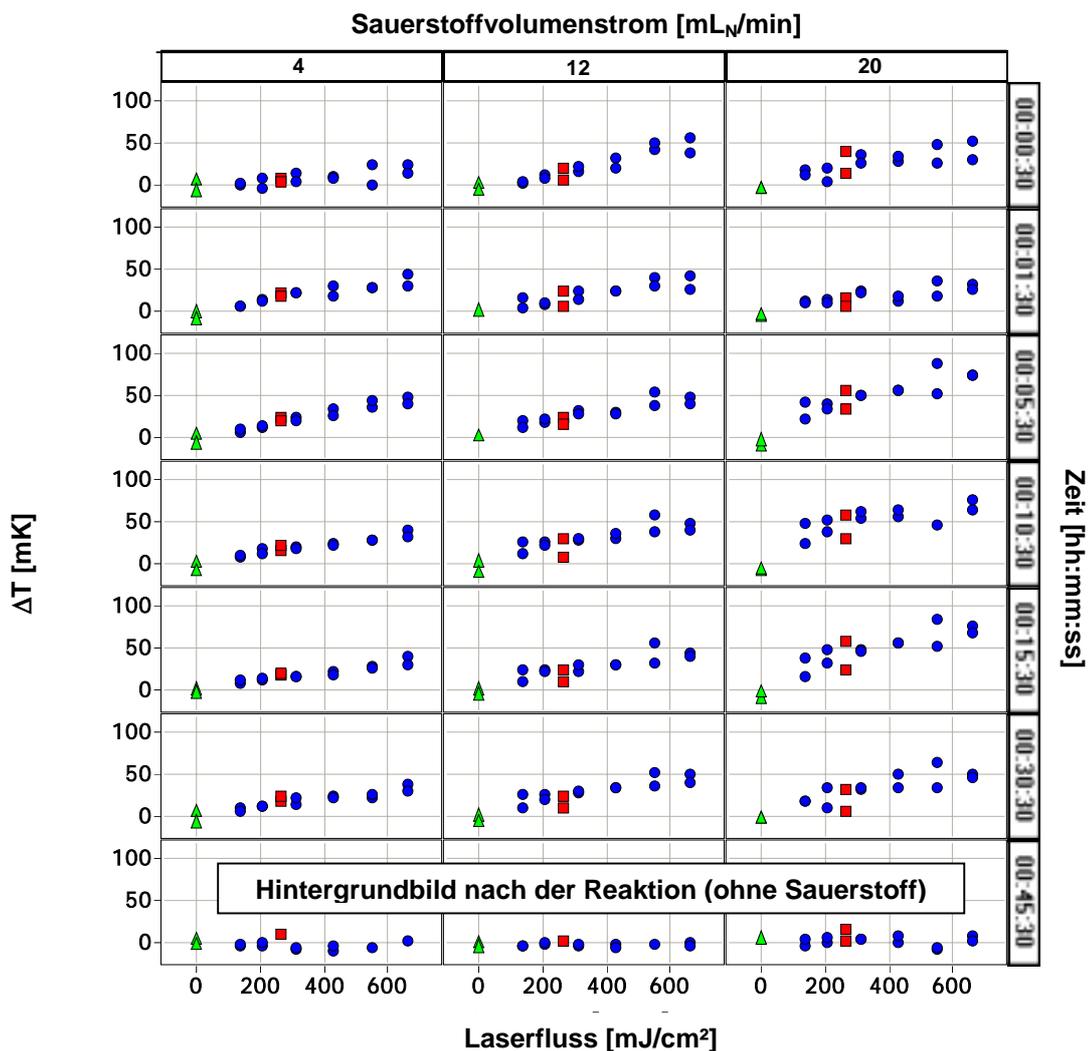


Abb. 4-29:  $\Delta T$ -Werte der unterschiedlichen ROIs auf Topographiebibliothek 2. Die Spalten enthalten die Werte für unterschiedliche Sauerstoffvolumenströme im Eduktgas, die mit Stickstoff zu einem Gesamtfluss von 20 mL<sub>N</sub>/min ergänzt wurden. In den Zeilen sind die Daten für gleiche Reaktionszeiten zusammengefasst.  $\blacktriangle$  stellen unstrukturierte Bereiche dar (0/0R),  $\bullet$  sind Bereiche mit Laserinterferenzmuster (1/1R bis 6/6R) und  $\blacksquare$  entsprechen beschossenen Positionen ohne Laserinterferenzmuster (N/NR). Reaktionsbedingungen:  $T_{\text{Reaktor}} 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 9.18 mg/min Isooktan, x mL<sub>N</sub>/min Sauerstoff, 20-x mL<sub>N</sub>/min Stickstoff.

Die Qualität der Messung kann erneut durch die nicht vorhandene Erwärmung der unstrukturierten ROIs ( $\blacktriangle$ ) gegenüber der ebenfalls nicht strukturierten umgebenden Schicht sowie durch das Ausbleiben einer Erwärmung aller ROIs nach Beendigung der Reaktion bestätigt werden. Mit steigendem Laserfluss wird auch hier eine Erhöhung der Katalysatoraktivität in Form einer größeren Temperaturerhöhung erzielt. Bei dieser Bibliothek spielt es hierbei keine Rolle, ob der Laserbeschuss mit oder ohne Interferenzmuster durchgeführt wurde. Alle Messpunkte liegen im Rahmen der Streuung auf einer Linie.

#### 4.7.10 Charakterisierung von Topographiebibliothek 2: Variation des Laserflusses

##### Weißlichtinterferometrie

Auch für die Topographiebibliothek 2 wurde die Oberfläche mit Hilfe von Weißlichtinterferometrie im Mikrometermaßstab charakterisiert. Die dabei ermittelten Strukturhöhen lagen im Bereich von 200 bis 300 nm. Dementsprechend wurden bei der verwendeten Periode von 3.6  $\mu\text{m}$  auch nur geringe Oberflächenvergrößerungen von weniger als 3 % erzielt. Korreliert man die erhaltenen Temperaturerhöhungen  $\Delta T$  mit den Oberflächenvergrößerungen, so ergibt sich kein eindeutiges Bild.

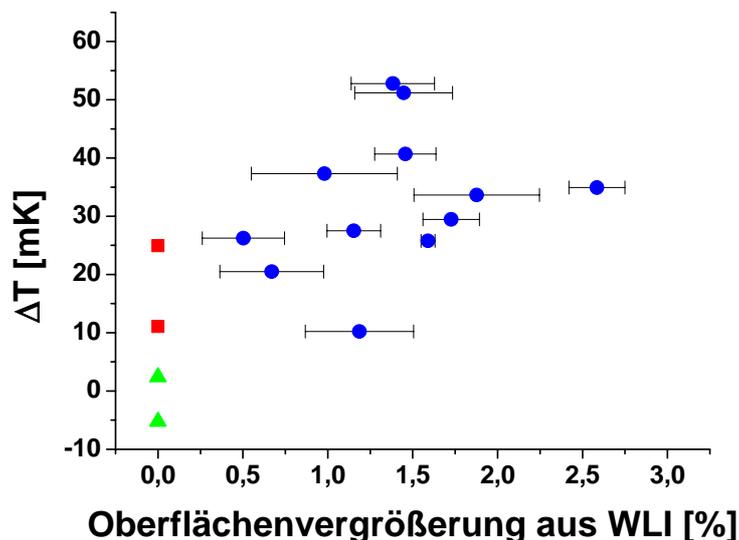
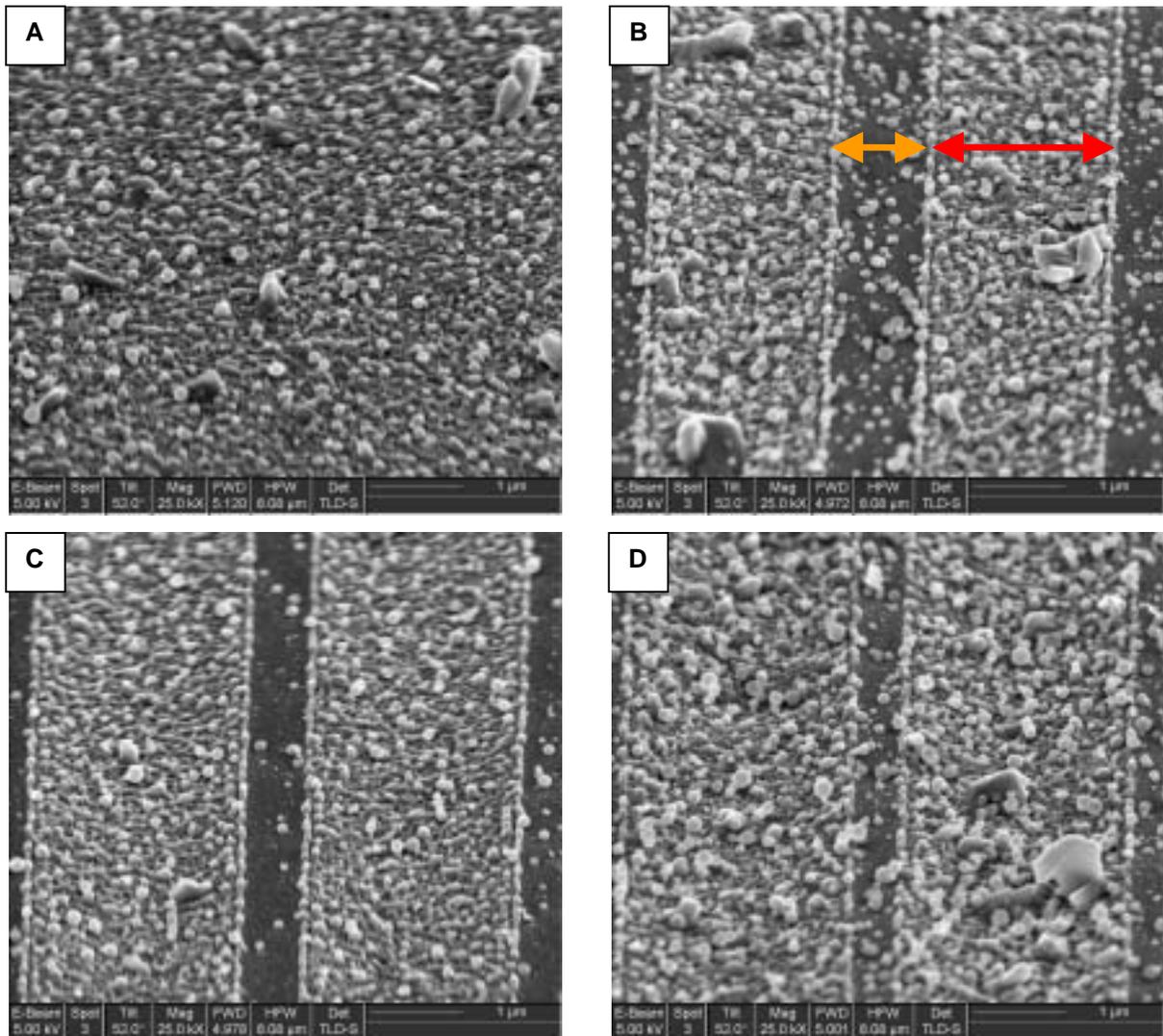


Abb. 4-30: Korrelation von gemessener Temperaturerhöhung  $\Delta T$  und aus Weißlichtinterferometriedaten ermittelten Oberflächenvergrößerungen von Topographiebibliothek 2.  $\blacktriangle$  stellen unstrukturierte Bereiche dar (0/0R),  $\bullet$  sind Bereiche mit Laserinterferenzmuster (1/1R bis 6/6R) und  $\blacksquare$  entsprechen beschossenen Positionen ohne Laserinterferenzmuster (N/NR). Reaktionsbedingungen:  $T_{\text{Reaktor}} 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 9.18 mg/min Isooktan, 12 mL<sub>N</sub>/min Sauerstoff, 8 mL<sub>N</sub>/min Stickstoff. Daten nach 30:30 Minuten

## **Rasterelektronenmikroskopie**

Um den Einfluss des Laserbeschusses im Submikrometermaßstab zu untersuchen, wurde eine Probe von jeder Lasereinstellung auf der Topographiebibliothek 2 im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Auf den in Abb. 4-31 gezeigten REM-Aufnahmen ist bei Laserbeschuss ohne Interferenzmuster eine raue und poröse Oberfläche zu erkennen, die für die gegenüber der unstrukturierten Schicht erhöhte Aktivität verantwortlich ist (Teil A). Bei den mit einem Interferenzmuster strukturierten Positionen auf dem Substrat ein periodisches Muster aus breiten rauen Streifen und schmalen glatten Streifen gefunden werden. Dieses Muster entspricht den mit 1 Laserpuls und Interferenzmuster strukturierten Positionen auf Topographiebibliothek 1 (Abb. 4-25). Entsprechend der niedrigen, durch Weißlichtinterferometrie gemessenen Strukturhöhen erscheint die periodische Topographiestruktur auch auf den REM-Bildern weniger stark ausgeprägt, als beispielsweise auf den mit 6 Laserpulsen und Interferenzmuster strukturierten Stellen der anderen Bibliothek (Abb. 4-26).

Im Gegensatz zur Topographiebibliothek 1, wo bei hohen Pulszahlen eine Aufrauung der Oberfläche in den Maxima und den Minima der Laserenergie zu sehen war, war bei Topographiebibliothek 2 in allen Fällen ein deutlicher Übergang zwischen rauen und glatten Streifen erkennbar. Durch Vermessen der Breite der rauen Streifen (roter Pfeil in Abb. 4-31B) und der Breite der glatten Streifen (oranger Pfeil in Abb. 4-31B) kann der Anteil der aufgerauhten Oberfläche an der Gesamtoberfläche in der Projektion ermittelt werden.



**Abb. 4-31: REM-Bilder der Katalysatoroberfläche auf Topographiebibliothek 2. (A) 1 Puls mit 266 mJ/cm<sup>2</sup> ohne Interferenzmuster, (B) 1 Puls mit 138 mJ/cm<sup>2</sup>, (C) 1 Puls mit 315 mJ/cm<sup>2</sup> und (D) 1 Puls mit 662 mJ/cm<sup>2</sup>; oranger Pfeil: Energieminimum mit glatter Oberfläche, roter Pfeil: Energiemaximum mit rauer Oberfläche**

Bestimmt man nun für die laserstrukturierten Positionen aus diesen Breiten den Anteil der rauen Streifen an der gesamten Oberfläche, so lässt sich dieser Anteil mit der auf den entsprechenden Positionen gemessenen Temperaturerhöhungen korrelieren (Abb. 4-32). Entsprechend der fehlenden Rauigkeit auf der unstrukturierten Position liegt dort keine Temperaturerhöhung vor. Für die mit einem Interferenzmuster strukturierten Positionen steigt die Temperaturerhöhung entsprechend dem Anteil der rauen Streifen an der Oberfläche an. Für die ohne Interferenzmuster beschossene Position wird eine – verglichen mit der vollständigen Aufrauhung der Oberfläche – geringe Temperaturerhöhung gemessen.

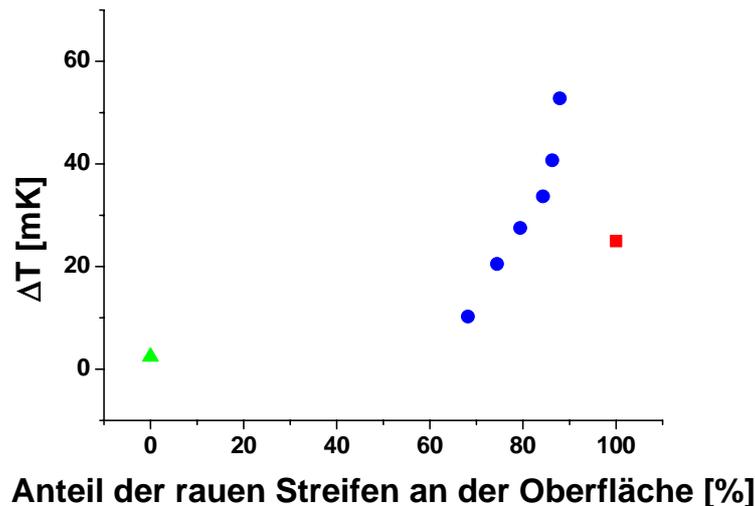


Abb. 4-32: Korrelation zwischen dem durch den Laser aufgerauten Anteil der Oberfläche und gemessenen Temperaturerhöhung  $\Delta T$ .  $\blacktriangle$  stellen unstrukturierte Bereiche dar (0/0R),  $\bullet$  sind Bereiche mit Laserinterferenzmuster (1/1R bis 6/6R) und  $\blacksquare$  entsprechen beschossenen Positionen ohne Laserinterferenzmuster (N/NR). Reaktionsbedingungen:  $T_{\text{Reaktor}} 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $9.18\text{ mg/min}$  Isooktan,  $12\text{ mL}_N/\text{min}$  Sauerstoff,  $8\text{ mL}_N/\text{min}$  Stickstoff. Daten nach 30:30 Minuten

Somit zeigt sich an dieser Versuchsreihe der deutliche Einfluss der durch den Laserbeschuss erzeugten Strukturierung im Submikrometermaßstab durch Aufrauen der Oberfläche.

## 4.8 Das System $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$ : Sensorversuche

Als praxisnahe Anwendung von laserstrukturierten Mischoxidschichten wurden Experimente mit Wärmetönungssensoren mit laserstrukturierter Beschichtung für die Detektion von Kohlenmonoxid durchgeführt. Hierzu sollte ein geeignetes Katalysatormaterial ausgewählt werden, dieses auf Wärmetönungssensoren aufgebracht und strukturiert werden und die katalytische Aktivität überprüft werden.

### 4.8.1 Beschreibung des Sensormessprinzips

Die verwendeten Sensoren stammen aus einer Prototypenserie, die im Rahmen des BMBF-Projekts „ExiST – Ex-Schutzsensor in Siliziumtechnologie“ bei der Firma *HLPlanar* (Dortmund) hergestellt wurden und arbeiten nach dem Messprinzip der Wärmetönung. Ein katalytisch aktives Material wird auf ein Platin-Heizelement aufgebracht, welches durch die Betriebsspannung des Sensors auf die Reaktionstemperatur des Katalysators gebracht wird.

Der hierbei fließende Strom ist der Nullstrom des Sensors. Ist nun die zu detektierende Substanz in der Umgebungsluft des Sensors enthalten, so kommt es an der Katalysatoroberfläche zur katalytischen Verbrennung, und die dabei entstehende Reaktionswärme führt zu einer Erwärmung des Katalysators und des Sensorheizelements. Durch die Erwärmung des Platinheizelements kommt es zu einer Änderung des Widerstands des Pt-Heizers, und der durch den Sensor fließende Strom verringert sich. Messgröße zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit eines Sensors ist also der durch den Sensor fließende Strom. Um eine möglichst hohe Temperaturänderung im Sensorheizelement erzielen zu können, befindet sich das Heizelement auf einer wenige Mikrometer dicken Siliziummembran. Durch die geringe Masse dieser Membran wird verhindert, dass das unter dem Heizelement liegende Material als Wärmesenke wirkt. Bei einem guten Sensor liegt eine große Differenz zwischen Nullstrom und Strom bei Vorhandensein der zu detektierenden Substanz vor. Ein Foto eines unbeschichteten Sensors ist in Abb. 4-33 zu sehen.

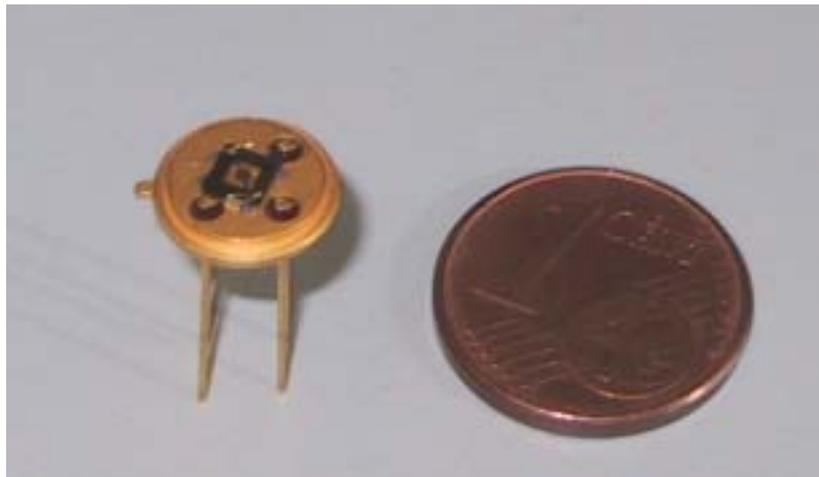


Abb. 4-33: Foto eines unbeschichteten Wärmetönungssensors

#### 4.8.2 Testreaktion

Auf die bei der IR-Thermographie verwendeten Gasgemische zur katalytischen Verbrennung von Isooktan konnte bei den Sensortests nicht zurückgegriffen werden, da in dem nicht beheizten Reaktor ein Teil des Isooktans auskondensieren würde und sich durch den Sättigungsdampfdruck [35] des Isooktans bei Raumtemperatur eine Gaszusammensetzung im Explosionsbereich (1.1 bis 6 Vol.-% Isooktan in Luft [203]) ergibt. Da die katalytische Verbrennung kurzketziger, gasförmiger Kohlenwasserstoffe im Bereich von 400 °C bereits, wie in Abschnitt 4.7.2 beschrieben, hohe Anforderungen an die Aktivität eines Katalysators

stellt und keine aufwändige Optimierung der katalytischen Aktivität eines Materials erfolgen sollte, wurde die katalytische Verbrennung von Kohlenmonoxid als Testreaktion ausgewählt. Bei dieser Reaktion ist die Sensortemperatur von 400 °C im Hochtemperaturbereich der katalytischen Aktivität einzuordnen, so dass die Erfolgchancen für hohe katalytische Aktivität auch mit nicht optimierten Materialien gegeben ist.

#### **4.8.3 Auswahl des Katalysatormaterials**

Als Katalysatormaterial wurde das bereits bei den IR-Thermographie-Versuchen verwendete, allerdings nicht auf katalytische Aktivität für die CO-Oxidation optimierte  $\text{Pd}_{2,8}\text{Pt}_{2,8}\text{Ti}_{47,2}\text{Si}_{47,2}$ .

#### **4.8.4 Beschichtung von Sensoren**

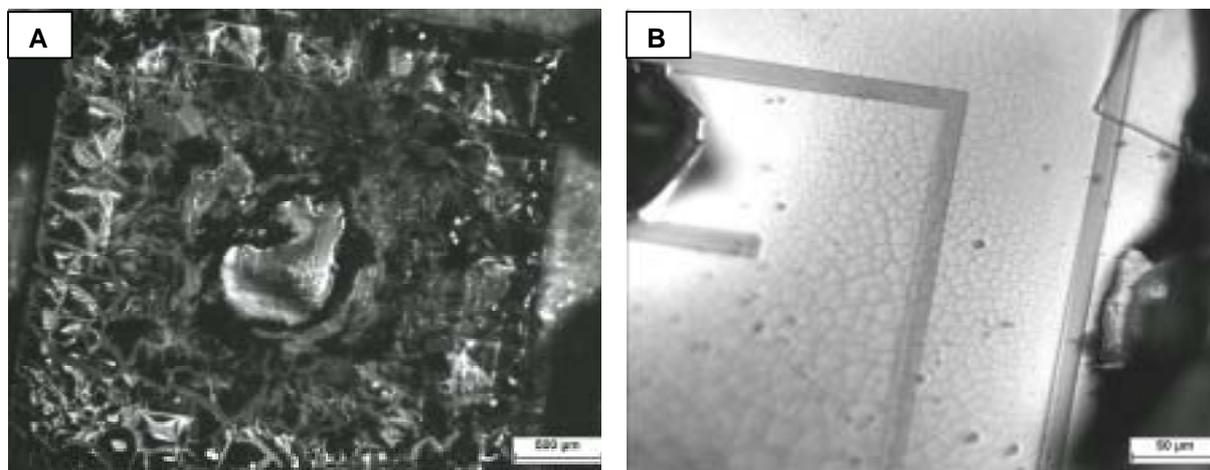
Frühere Verfahren zur Beschichtung der Wärmetönungssensoren beruhten auf dem Aufbringen des katalytisch aktiven Materials in Pastenform durch Aufstreichen, mit Hilfe eines Pastendosierers oder durch Stempelverfahren [204]. In allen diesen Fällen muss der Katalysator bereits in kalzinierter Form als Pulver vorliegen. Diese Verfahren waren nicht geeignet, um eine mit dem Laser strukturierbare Schicht herzustellen.

Das Problem bei der Beschichtung der Wärmetönungssensoren liegt in dem kleinen zu beschichteten Areal, in ihrer geringen mechanischen Belastbarkeit und in der Tatsache, dass die Menge an Beschichtung entscheidend für die Leistungsfähigkeit des Sensors ist. Befindet sich zu wenig katalytisch aktives Material auf dem Sensor, wird durch die katalytische Reaktion nicht genug Wärme erzeugt, um die Temperatur des Heizelements zu verändern; der Sensor spricht nicht an. Wird hingegen das Katalysatormaterial zu dick aufgetragen, so findet die katalytische Reaktion zu weit vom Heizelement entfernt statt, und die Wärme wird bevorzugt abgestrahlt, anstatt durch Wärmeleitung zum Heizelement abgeführt zu werden.

Um die Menge an Katalysator steuern zu können und laserstrukturierbare Schichten zu erhalten, wurde zur Beschichtung der Sensoren wieder auf eine modifizierte Form des bereits für die IR-Thermographie-Experimente verwendeten Spin-Coating/Hotplate-Prozesses zurückgegriffen, um Mehrfachbeschichtung durchzuführen. Das dem späteren Katalysator zugrundeliegende Sol wurde auf die Sensorheizfläche pipettiert, anschließend wurde überschüssiges Material auf dem Spin-Coater abgeschleudert. Anschließend wurde das Sol

mit Hilfe der Sensorheizung bei 400 °C (3.3 V Sensorspannung) für 5 Minuten zwischengebrannt, bevor die nächste Schicht aufpipettiert wurde. Nach dem Aufbringen aller Schichten wurde die Katalysatorschicht für 1 Stunde bei 400 °C wieder mit der Sensorheizung kalziniert. Auf diese Weise konnte die fehlende Temperaturstabilität des Sensors gegen die typischen Temperaturen bei der Kalzinierung von Sol-Gel-Materialien umgangen werden und das Sensorheizelement als Ofen benutzt werden.

Abb. 4-34 zeigt Mikroskopaufnahmen eines dreifach mit  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$  beschichteten Sensors. In Teil A ist die gesamte Oberfläche des Sensorfelds zu sehen. In der Mitte des Felds ist eine Region zu erkennen, an der sich die Schicht deutlich von der Umgebung unterscheidet. Hierbei handelt es sich um den Bereich, unter dem sich der Pt-Heizer befindet. Dies ist auch die Region, an der die katalytische Reaktion stattfindet. Sie ist umgeben von nicht kalziniertem, getrocknetem Sol, das allerdings für die katalytische Reaktion keine Rolle spielt. Teil B zeigt diese Region in Detailaufnahme, auf der Aufnahme ist die durch den Heizer kalzinierte Schicht zu sehen. Die im Vergleich zu Schichten auf Glassubstraten höhere Rissigkeit ist wahrscheinlich auf das deutlich unterschiedliche Kalzinierprogramm zurückzuführen. Beim Kalzinieren mit Hilfe des Pt-Heizers kommt es aufgrund der geringen aufzuheizenden Masse des Sensors zu einem schnelleren Ausbrennen der Organik aus der Schicht, was zu einer schlechteren Qualität führt.



**Abb. 4-34:** Mikroskopaufnahmen eines dreifach mit  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$  beschichteten Wärmestörungssensors. (A) Übersichtsaufnahme des kompletten Sensorfelds (B) Detailaufnahme der kalzinierten Beschichtung im Bereich des Heizers

#### 4.8.5 Testung der Sensoreigenschaften

Wie bereits in Abschnitt 4.8.2 näher beschrieben, wurde die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid in Luft als Sensortestreaktion eingesetzt. Abb. 4-35A zeigt exemplarisch die

Rohdaten von Messungen an zwei nichtstrukturierten, jeweils mit 3 Schichten  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$  beschichteten Sensoren bei verschiedenen Kohlenmonoxid-Gehalten in Luft. Die Sensoren wurde jeweils abwechselnd für 30 Minuten synthetischer Luft und dann für 30 Minuten einem Gemisch aus synthetischer Luft und CO bei einem Gesamtfluss von 20 mL<sub>N</sub>/min ausgesetzt. Dabei wurde zuerst der CO-Gehalt in 1 Vol.-%-Schritten von 1 bis auf 10 Vol.-% erhöht, und anschließend wieder schrittweise bis auf 1 Vol.-% reduziert. Die Stromkurven zeigen in beiden Fällen bei Vorhandensein von CO eine Verringerung des Sensorstroms, die abhängig von der Menge an CO im Reaktionsgas ist. Somit tritt bei höheren CO-Gehalten ein höherer Umsatz an CO an der Katalysatorbeschichtung auf, der zu einer größeren Erwärmung des Sensors und somit zu einem höheren Anstieg des Widerstands des Sensorheizelements führt. Bei Nichtvorhandensein von CO kehren die Sensorstrom zum Startwert zurück, wobei allerdings bei Sensor 1 eine Drift des Sensorstroms unter synthetischer Luft um +0.2 mA über die gesamte Messzeit von 24 Stunden zu beobachten war, während diese Drift bei Sensor 2 +0.4 mA betrug. Daher wurde das Sensorsignal  $\Delta I_{\text{Sensor}}$  als Differenz aus Sensorstrom unter dem CO-Luft-Gemisch nach 30 Minuten minus dem Mittelwert des Sensorstroms des vorherigen und des nachfolgenden Messzyklus unter reiner synthetischer Luft (ebenfalls jeweils nach 30 Minuten) definiert.

Die vermessenen Sensoren unterschieden sich signifikant in der Lage ihrer Basislinie und der auftretenden Drift (Verlauf des Sensorstrom unter synthetischer Luft in Abb. 4-35A) und dem Signal  $\Delta I_{\text{Sensor}}$  unter Messbedingungen (Abb. 4-35B). Während die Lage der Basislinie und deren Drift durch den Widerstand des Heizelements bzw. dessen Änderung begründet werden können und somit dem Sensorsubstrat zuzurechnen sind, sind die Unterschiede in den Sensorsubstraten wahrscheinlich auf Unregelmäßigkeiten in der Beschichtung der verschiedenen Proben zurückzuführen sind. Somit war aufgrund der deutlichen Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Sensoren kein direkter Vergleich mehrerer beschichteter unstrukturierter Sensoren möglich. Daher konnte auch kein direkter Vergleich zwischen einem unstrukturierten und einem laserstrukturierten Sensor durchgeführt werden.

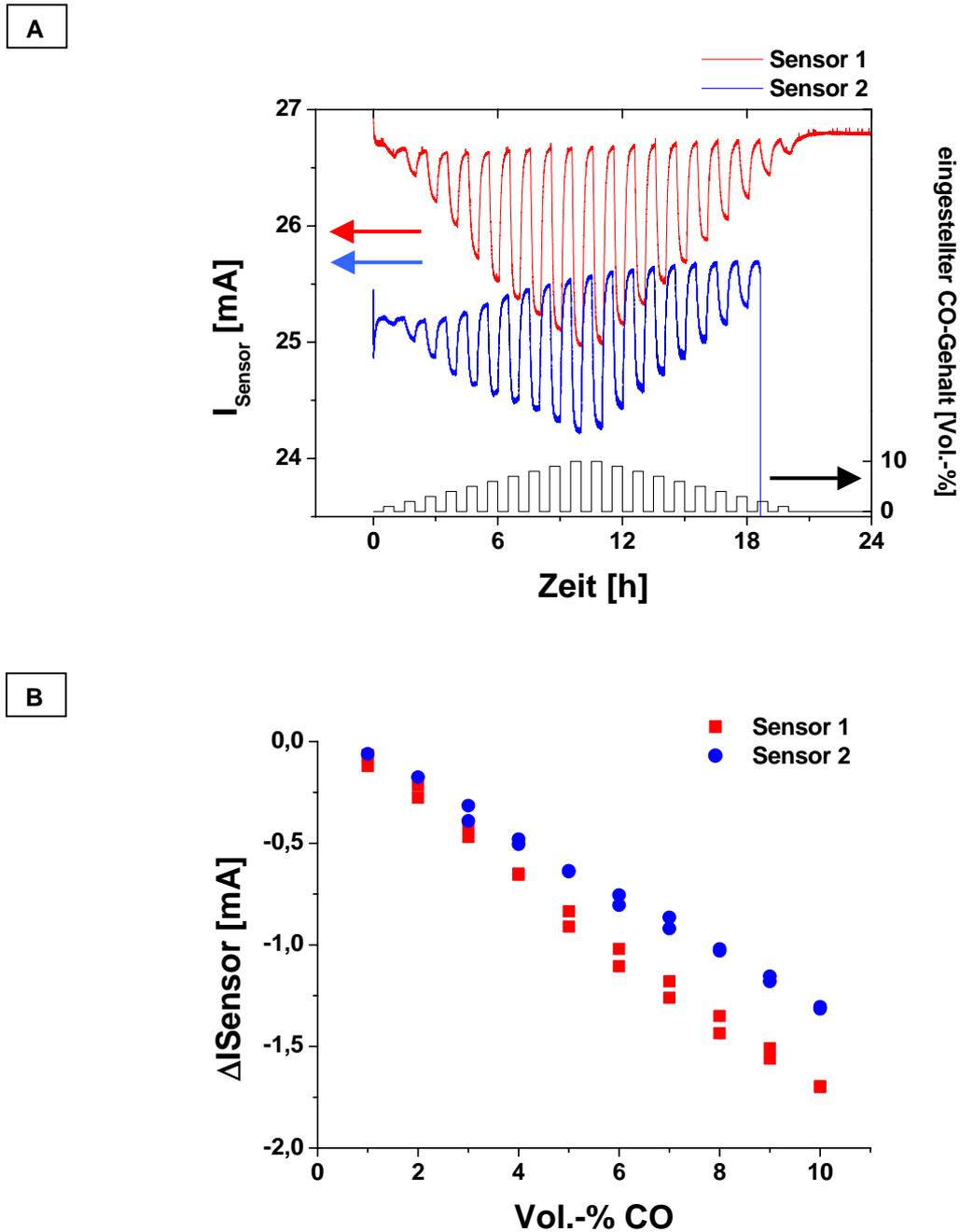
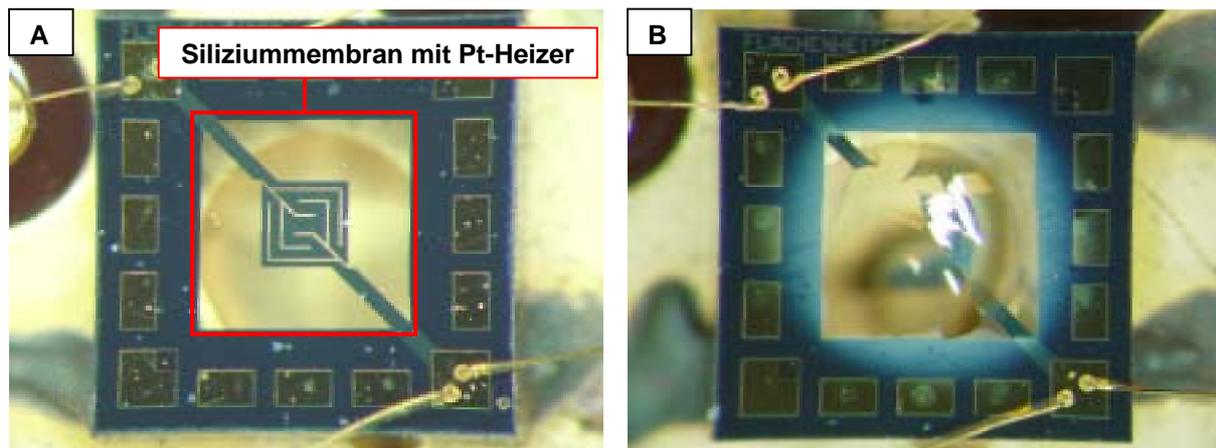


Abb. 4-35: Daten aus Sensortests an 2 unterschiedlichen Sensoren; Reaktionsbedingungen: 3 Schichten  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$ ,  $U_{\text{Sensor}} = 3.3 \text{ V}$ , Gesamtgasfluss:  $20 \text{ mL}_N/\text{min}$ , bestehend aus synthetischer Luft plus der entsprechenden CO-Menge (A) Rohdaten mit Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Sensorströme und eingestelltem CO-Gehalt im Eduktgas. (B) Auftragung der Sensorsignale gegen den CO-Gehalt im Eduktgas.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten umfasste die geplante Vorgehensweise zur Evaluierung des Einflusses einer Laserstrukturierung des Katalysators auf den Sensoren eine doppelte Verifizierung der Änderung der Sensoraktivität durch die Strukturierung. Nach einem Test mit zwei unstrukturierten Sensoren sollte ein Sensor laserstrukturiert werden und die

Änderung seiner Aktivität bestimmt werden. Im nächsten Schritt sollte der andere Sensor ebenfalls strukturiert werden, um die Verbesserung der Sensoreigenschaften zu bestätigen.

Bei dieser Vorgehensweise stellte sich die mangelnde Widerstandsfähigkeit der Sensoren als unüberwindbares Problem heraus. Mit allen getesteten Sensoren konnte im nichtstrukturierten Zustand bereits CO detektiert werden. Allerdings kam es immer nach einer Betriebsdauer von mehreren Stunden zu einer Zerstörung des Sensors durch Reißen der freitragenden Siliziummembran, wie beispielsweise in Abb. 4-35 an dem Zusammenbrechen des Sensorstroms von Sensor 2 nach ca. 19 Stunden zu erkennen ist. Da dieses Reißen in den meisten Fällen einige Minuten nach dem Abschalten der Versorgungsspannung auftrat, wurden Materialspannungen durch den Temperaturwechsel beim Abschalten der Sensoren als Ursache vermutet. In zahlreichen Versuchen mit beschichteten Sensoren wurde getestet, ob das Reißen durch langsames Verringern der Versorgungsspannung beim Abschalten verhindert werden kann. Das Reißen der Sensormembran trat allerdings nach mehrstündigem Betrieb auch bei unbeschichteten Sensoren auf. In Abb. 4-36 ist deutlich zu erkennen, dass die Membran im Bereich des Platinheizers zerstört wurde. Es kann nur spekuliert werden, ob das Reißen der Sensormembran aufgrund eines Produktionsfehlers bei der Herstellung der Sensorprototypen zurückzuführen ist. Letztlich konnte dieses Problem nicht gelöst werden; auf Strukturierungsexperimente auf beschichteten Sensoren wurde aus diesem Grund verzichtet.



**Abb. 4-36: Mikroskopaufnahmen eines unbeschichteten Sensors (A) vor und (B) nach dem Reißen der Siliziummembran**

## 5 Katalytische Aktivität laserstrukturierter Mischoxidschichten: Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Teils der Arbeit war die ferngeordnete periodische Strukturierung von nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellten Mischoxidschichten. Hiermit sollte eine Vergrößerung der geometrischen Oberfläche von Beschichtungen mit diesen Materialien erreicht werden, um die katalytische Aktivität dieser Schichten zu erhöhen.

Als Mustersystem für die Laserstrukturierung wurde das Material  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  gewählt. Die Synthese des Materials wurde optimiert, um einerseits eine hohe Schichtqualität zu erzielen, und um andererseits eine gute Wechselwirkung mit dem verwendeten nanosekunden-gepulsten Nd:YAG-Laser zu gewährleisten. An diesem Mustersystem konnten grundlegende Erkenntnisse über den Mechanismus der Laserstrukturierung an Sol-Filmen gewonnen werden. Die Strukturierung solcher Filme erfolgt nach einem destruktiven Mechanismus, bei dem sich die Energieverteilung des Laserinterferenzmusters als Negativ auf der Beschichtung abbildet. Die durch Laserinterferenzstrukturierung von  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  erhaltenen periodischen Muster im Mikrometermaßstab sind bereits im getrockneten Sol-Film stabil und können auch ohne große Verluste in der Strukturqualität und -höhe zum Oxid kalziniert werden. Durch Zusatz von organischen Bindern konnten durch Interferenzstrukturierung Strukturhöhen von  $3.3\ \mu\text{m}$  in  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solfilmen erzielt werden, wobei in diesem Fall allerdings eine Kalzination zum Oxid nicht mehr ohne Zerstörung der Schicht möglich war.

Die an  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  gewonnenen Erkenntnisse zur Laserinterferenzstrukturierung konnten nur teilweise auf andere Materialien übertragen werden. So konnte der Einfluss von Laserinterferenzstrukturierung auf die photokatalytische Aktivität von Titanoxidschichten konnte nicht untersucht werden, da die bei Verwendung von Titan-Solfilmen erhaltenen Strukturen - im Gegensatz zum Mustersystem - nicht stabil waren. Auch eine Strukturierung von kalzinierten Titanoxidschichten konnte nicht durchgeführt werden, da die Beschichtung bei Laserbeschuss abplatzte. Das Material  $\text{Ti}_{75}\text{Si}_{25}$  wurde als potentieller laserstrukturierbarer Photokatalysator hergestellt, zeigte aber keine photokatalytische Aktivität. Ebenso war es nicht möglich, photosensitive Sole des Materials  $\text{Pt}_{0.5}\text{Al}_1\text{Mn}_{6.7}\text{Co}_{91.8}$  herzustellen, die zur Laserstrukturierung geeignet waren.

Durch Modifizierung des Mustersystems  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$  mit Edelmetallen wurde das für die katalytische Verbrennung von Isooktan und von Kohlenmonoxid aktive System  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$  erhalten. Mit Hilfe einer Kombination aus Spin-Coating und Hotplate-Verfahren wurden mehrfach mit diesem Material beschichtete Substrate von  $26 \times 26 \text{ mm}^2$  präpariert, auf deren Oberfläche durch unterschiedliche Parameter beim Laserstrukturieren 16 unterschiedliche Topographien aufgebracht wurden. Der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächentopographien auf die katalytische Aktivität wurde mit Hilfe von emissivitätskorrigierter IR-Thermographie überprüft. Hierzu wurde die Temperaturverteilung auf diesen Substraten mit Hilfe einer IR-Kamera unter den Bedingungen der heterogen katalysierten Isooktanverbrennung abgebildet und nach quantitativer Auswertung mit den Strukturierungsparametern Pulszahl und Laserfluss sowie der durch den Laser erzeugten Oberflächenvergrößerung korreliert.

Variiert man bei der Strukturierung des katalytisch aktiven Substrats die Zahl der Laserpulse bei konstantem Laserfluss, so kommt es mit steigender Zahl der Pulse zu einer immer ausgeprägteren Ausbildung einer Oberflächenvergrößerung im Mikrometermaßstab, die sich positiv auf die katalytische Aktivität auswirkt. Es konnten hierbei Oberflächenvergrößerungen um bis 20 % erzielt werden. Bei Variation des Laserflusses bei konstanter Pulszahl (1 Puls) tritt keine signifikante Vergrößerung der Oberfläche im Mikrometermaßstab auf. Es kommt zur Ausbildung eines periodischen Musters aus rauen und glatten Linien. Die Erhöhung der katalytischen Aktivität korreliert mit dem Anteil der rauen Linien an der strukturierten Oberfläche. Beschießt man die Mischoxidoberfläche mit dem Laser, ohne ein Laserinterferenzmuster zu verwenden, so tritt ebenfalls eine Verbesserung der katalytischen Aktivität gegenüber dem nicht beschossenen Material auf. Während in diesem Fall keine Vergrößerung der Oberfläche im Mikrometermaßstab auftritt, bildet sich an den so beschossenen Positionen eine Porenstruktur mit Kanälen in der Größenordnung von 50 bis 100 nm aus. Zum jetzigen Zeitpunkt liegt die Verbesserung der katalytischen Aktivität durch die poröse Oberfläche in der gleichen Größenordnung wie bei Verwendung eines Laserinterferenzmusters mit ihrer Oberflächenvergrößerung von bis zu 20 %. Somit stellt der Beschuss der einer Katalysatoroberfläche mit einem Laserpuls derzeit eine technisch einfach durchführbare Alternative zur Laserinterferenzstrukturierung dar.

In einer weiteren Anwendung wurde versucht, die Leistungsfähigkeit von Wärmetönungssensoren zur Kohlenmonoxidbestimmung durch Laserstrukturierung der

darauf aufgetragenen Katalysatorschicht, bestehend aus dem edelmetallmodifizierten Mustersystem, zu erhöhen. Allerdings konnte in diesem Fall der Nachweis des Einflusses der Laserstrukturierung auf die Aktivität nicht erbracht werden. Zwar konnte im ersten Schritt gezeigt werden, dass mit den Sensoren in Verbindung mit dem unstrukturierten Katalysator  $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$  erfolgreich Kohlenmonoxid nachgewiesen werden kann. Die im nächsten Schritt notwendige Laserstrukturierung der Katalysatorschicht, gefolgt von einer erneuten Testung der hierdurch möglicherweise geänderten Sensoreigenschaften, konnte allerdings nicht mehr durchgeführt werden, da wahrscheinlich aufgrund eines Produktionsfehlers alle verfügbaren Sensoren nach Beendigung der ersten Messung zerstört wurden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit Hilfe der IR-Thermographie bewiesen werden konnte, dass Laserinterferenzstrukturierung geeignet ist, die katalytische Aktivität einer Beschichtung durch Vergrößerung ihrer geometrischen Oberfläche zu erhöhen. Allerdings stellt die IR-Thermographie derzeit die einzige Bestätigung für den Einfluss der Strukturierung auf die Aktivität dar, so dass weitere Katalysetests wünschenswert wären. Auch wenn die in dieser Arbeit durchgeführten Sensortests aufgrund technischer Schwierigkeiten nicht zur Validierung des Einflusses einer Strukturierung eingesetzt werden konnten, so ist diese Methode doch aufgrund der Empfindlichkeit besonders geeignet und stellt auch gleichzeitig eine praxisnahe Anwendung dar.

Zum jetzigen Zeitpunkt erscheint die Anwendung von Laserinterferenzstrukturierung zur Erhöhung der katalytischen Aktivität von Mischoxidbeschichtungen noch als technisch aufwendig. Bei den gezeigten Experimenten konnten die durch die periodische Strukturierung erzielten Verbesserungen der katalytischen Aktivität auch durch die Erzeugung poröser Oberflächen durch Laserbeschuss ohne Laserinterferenzmuster erreicht werden. Allerdings sind die bisher durch Laserinterferenzstrukturierung von katalytischen Schichten erzielten Vergrößerungen der geometrischen Oberfläche noch gering ( $< 20\%$ ). Im Sinne einer weiteren Verbesserung des Verfahrens wäre es wünschenswert, eine deutlich höhere Vergrößerung der Oberfläche zu erzielen. An hybriden Titan-Silicium-Mischoxiden-Siliconen konnten bereits eine Oberflächenvergrößerung von ca. 200 % erzielt werden. Da diese Materialien allerdings aufgrund mangelnder Temperaturstabilität nicht für Katalysetests eingesetzt werden konnten, ist weitere Forschung in bezug auf die Entwicklung ähnlich gut strukturierbarer, katalytisch aktiver Materialien wünschenswert.



## Experimentalteil

## 6 Kombinatorische Suche nach neuen Photokatalysatoren für die Wasserstoffherzeugung: Experimentaltteil

Dieses Kapitel enthält die Beschreibung der durchgeführten Synthesen sowie die Beschreibungen der verwendeten Versuchsaufbauten und Messmethoden.

### 6.1 Synthese von Referenzkatalysatoren

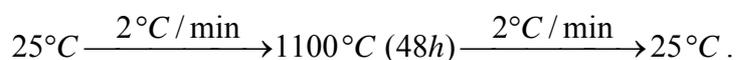
#### 6.1.1 Synthese von C-TiO<sub>2</sub>

Der kohlenstoffdotierte Titanoxid Referenzkatalysator wurde nach einer Vorschrift von Lettmann et al. hergestellt [47, 205]. 5.96 g Titan(IV)-isopropoxid wurden in 30.8 mL Isopropanol gelöst. Nach 30 min Rühren wurden 302 µL einer Mischung aus Salzsäure (37 Gew%) und Wasser im Verhältnis 2:1 (v/v) hinzugefügt. Das Sol wurde bis zum Gelieren unter Parafilm gerührt. Im Anschluss wurde der Parafilm entfernt und das Gel 3 Tage getrocknet, bevor es nach folgendem Ofenprogramm kalziniert wurde:

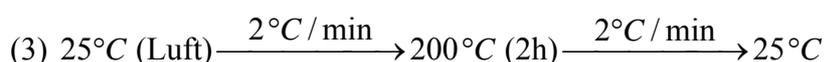
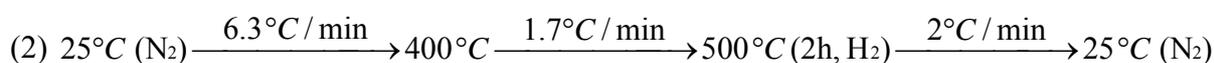
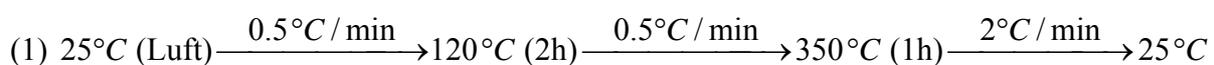


#### 6.1.2 Synthese von NiO<sub>x</sub>-In<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>TaO<sub>4</sub>

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [34]. 2.499 g (9 mmol) Indium(III)-oxid, 0.149 g (1 mmol) Nickel(II)-oxid und 4.419 g (10 mmol) Tantal(V)-oxid wurden in einem Achatmörser sorgfältig vermörsert. Anschließend wurde das so erhaltene Gemisch drei Mal nach folgendem Temperaturprogramm im Porzellantiegel unter Luft kalziniert:



Nach jedem Ofenprogramm wurde das Reaktionsgemisch erneut sorgfältig vermörsert. Das so erhaltene, gelbliche In<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>TaO<sub>4</sub> wurde mit wässriger Nickel(II)-nitrat-Lösung imprägniert (c(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) = 49.55 g/L, 1 mL Lösung pro Gramm In<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>TaO<sub>4</sub>) und unter Verwendung des folgenden Ofenprogramms kalziniert (1), reduziert (2) und wieder teilweise reoxidiert (3):



### 6.1.3 Festkörpersynthese von Pb<sub>2</sub>Bi<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

558,0 mg PbO (Merck 99%) wurden mit 1747,4 mg Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vier Stunden in der Kugelmühle gemahlen (2 Kugeln 12 mm Durchmesser, Stufe 6). Anschließend wurde das Material zu Tabletten gepresst (13 mm Presswerkzeug, 8 Tonnen) und im Kammerofen unter Luft mit einem Goldblech als Unterlage nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:



## 6.2 Kombinatorische und konventionelle Katalysatorherstellung

Im folgenden werden anhand allgemeiner Arbeitsvorschriften die zur Synthese von Katalysatorbibliotheken eingesetzten Rezepte vorgestellt. Die Rezepte werden in möglichst allgemeiner Form in bezug auf verwendete Reagenzien und Vorgehensweise vorgestellt. Um bei kombinatorischer und konventioneller Synthese möglichst vergleichbare Materialien zu erhalten, wurde beim Upscaling der Ansätze auf Änderungen der Reaktionsführung komplett verzichtet. Kombinatorische und konventionelle Synthese unterscheiden sich aus diesem Grund nur in den verwendeten Apparaturen. Für Synthesen im kombinatorischen Maßstab (Ansatzgröße 200 µmol) wurde ein Pipettierroboters vom Typ *Zinsser Lissy* in 2 mL GC-Vials mit Crimp-Verschluss eingesetzt, Synthesen im Grammmaßstab (Ansatzgröße typischerweise 10 mmol) wurden in 400 mL-Bechergläsern durchgeführt. Auf eine getrennte Besprechung der kombinatorischen und konventionellen Synthese wird verzichtet. Auf die einzelnen Arbeitsschritte der automatisierten Synthese wird in diesem Abschnitt nicht mehr eingegangen, da diese schon am Anfang des Ergebnisteiles erläutert wurden. Der Übersichtlichkeit halber sind die Tabellen mit den bei den Synthesen verwendeten Lösungen am Ende zu finden. Die Verweise zu den entsprechenden Tabellen sind bei den jeweiligen Rezepten zu finden.

### 6.2.1 Synthese der binären Oxide der hochdiversen Startbibliothek und von ternären Al-Bi-Pb-Oxiden

Die hochdiverse aus binären Oxiden der Zusammensetzung M<sub>50</sub>M'<sub>50</sub> bestehende Startbibliothek wurde mit Hilfe des *Zinsser*-Pipettierroboters im 200 µmol-Maßstab hergestellt. 0.25 M Stammlösungen der Elementvorstufen wurden durch Auflösen der

verschiedenen Elementvorstufen in einem Gemisch aus 3 Volumenteilen Isopropanol und 2 Volumenteilen Propionsäure hergestellt. Eine Übersicht über die verwendeten Elementvorstufen ist in Tabelle 12-3 zu finden. Im Falle von Aluminiumtri-*sec*-butylat wurde das Alkoxid zuerst in Isopropanol vorgelegt, dann wurde langsam die Propionsäure hinzuge tropft, wobei eine leichte Trübung auftrat. In allen anderen Fällen wurden Isopropanol und Propionsäure als Gemisch zugegeben. Im nächsten Schritt wurde das Gewicht der einzelnen Stammlösungen festgestellt, dann wurden die Lösungen solange aufge kocht, bis eine klare Lösung erhalten wurde und nach dem Abkühlen wieder mit dem Lösemittelgemisch auf das ursprüngliche Gewicht aufgefüllt. Die Stammlösungen wurden mit Hilfe des Roboters in den berechneten Volumina in 2 mL GC-Crimp-Vials zusammenpipettiert und für 15 Minuten auf einem Orbitalshaker gemischt. Nach dem Mischen wurden die Proben im Trockenschrank bei 40 °C für 5 Tage getrocknet und nach folgendem Temperaturprogramm unter Luft kalziniert:



Im konventionellen Labormaßstab wurde die Herstellung der Katalysatoren analog zur Robotersynthese in einer Menge von 10 mmol durchgeführt. Die Synthese erfolgte in 400 mL-Bechergläsern, das Mischen mit Hilfe eines Magnetkerns, der vor dem Trocknen entfernt wurde. Auf die gleiche Weise wurden auch Oxide der Zusammensetzung Al<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>Pb<sub>100-x-y</sub> hergestellt, als Elementsole wurden die in Tabelle 12-3 aufgeführten Al-, Bi- und Pb-Lösungen verwendet. Die Elementsole wurden in der Reihenfolge Al-Bi-Pb zusammengegeben, gemischt, 5 Tage im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet und nach folgendem Programm kalziniert:



### 6.2.2 Synthese von dotierten Bismutoxiden M<sub>x</sub>Bi<sub>100-x</sub>, Zinkoxiden M<sub>x</sub>Zn<sub>100-x</sub> und M<sub>x</sub>Al<sub>50-0.5x</sub>Bi<sub>50-0.5x</sub> und M<sub>x</sub>Al<sub>40-0.4x</sub>Bi<sub>40-0.4x</sub>Pb<sub>20-0.2x</sub>-Oxiden

Das Rezept zur Herstellung der binären Oxide der hochdiversen Startbibliothek wurde in abgewandelter Form auch zur Herstellung dotierter Oxide der Zusammensetzungen M<sub>x</sub>Bi<sub>100-x</sub>, M<sub>x</sub>Zn<sub>100-x</sub>, M<sub>x</sub>Al<sub>50-0.5x</sub>Bi<sub>50-0.5x</sub> und M<sub>x</sub>Al<sub>40-0.4x</sub>Bi<sub>40-0.4x</sub>Pb<sub>20-0.2x</sub> mit Dotiergehalten von 1 und 5 mol% verwendet. Als Elementsole für die hierzu benötigten Matrixelemente Aluminium, Bismut, Blei und Zink wurden 0.25 M Lösungen von Aluminiumtri-*sec*-butylat, Bismutacetat, basischem Blei(II)-acetat und Zinkacetat in einem Gemisch aus 3 Volumenteilen Isopropanol

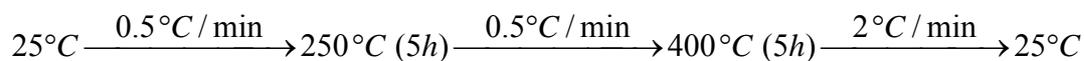
und 2 Volumenteilen Propionsäure verwendet, welche wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben hergestellt wurden. Nach Zusammenpipettieren der benötigten Volumina der Matrixelementsole wurde die Dotierung in Form einer 0.1 M alkoholischen Lösung hinzugegeben. Die verwendeten Dotierlösungen sind in Tabelle 12-2 aufgeführt.

Nach dem Mischen wurden die Proben im Trockenschrank bei 40 °C für 5 Tage getrocknet und nach folgenden Temperaturprogrammen unter Luft kalziniert:

- $M_xZn_{100-x}$ ,  $M_xBi_{100-x}$  und  $M_xAl_{50-0.5x}Bi_{50-0.5x}$ -Materialien ( $x = 1, 5$ ):  
 $25^\circ C \xrightarrow{0.5^\circ C / \text{min}} 250^\circ C (5h) \xrightarrow{0.5^\circ C / \text{min}} 400^\circ C (5h) \xrightarrow{2^\circ C / \text{min}} 25^\circ C$
- $M_xAl_{40-0.4x}Bi_{40-0.4x}Pb_{20-0.2x}$  ( $x = 1, 5$ )  
 $25^\circ C \xrightarrow{0.5^\circ C / \text{min}} 250^\circ C (5h) \xrightarrow{0.5^\circ C / \text{min}} 400^\circ C (48h) \xrightarrow{2^\circ C / \text{min}} 25^\circ C$

### 6.2.3 Synthese dotierter Eisenoxide $M_1Fe_{99}$

Als Vorstufe zur Synthese dotierter Eisenoxide der Zusammensetzung  $M_1Fe_{99}$  wurde eine 0.8 M Lösung von Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat in einem Gemisch aus 4 Volumenteilen Ethylenglykol und 1 Teil Wasser verwendet. Zu dem berechneten Volumen der Matrixlösung wurde die Dotierung wieder in Form einer 0.1 M alkoholischen Lösung hinzugegeben. Die verwendeten Dotierelementlösungen sind Tabelle 12-2 zu entnehmen. Im Anschluss wurden 10 Vol.-% konzentrierter Salpetersäure (bezogen auf das Volumen der Matrixlösung) zugegeben und die Proben bei 120 °C im Ofen für 5 Tage getrocknet, bevor sie kalziniert wurden:



### 6.2.4 Synthese dotierter Nioboxide $M_1Nb_{99}$

Als Niobprecursor wurde eine 1 M Niob-Lösung verwendet, die durch Mischen von Niob(V)-ethoxid mit 3 Äquivalenten 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon und durch Verdünnen mit Isopropanol auf die Zielkonzentration hergestellt wurde (9,86 mL Isopropanol plus 5,84 mL 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon für 5 g Niob(V)-ethoxid). Zu dem berechneten Volumen dieser Lösung wurde die Dotierung als 0.1 M alkoholische Lösung zugegeben (siehe Tabelle 12-2), anschließend wurde die Gelierung durch Zugabe von 0.3 µL einer Säuremischung (9 mL Isopropanol, 6.11 µL Eisessig plus 382 µL Wasser) pro

μmol Aktivkomponente im Ansatz (= Summe Niob plus Dotierung) eingeleitet. Nach Gelierung und Trocknung (3 Tage im Abzug) werden die Proben kalziniert:



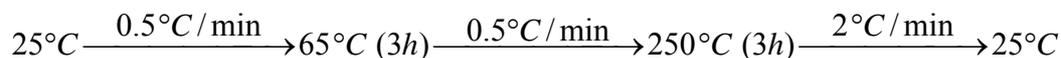
### 6.2.5 Synthese dotierter Wolframoxide M<sub>1</sub>W<sub>99</sub>

Als Wolframprecursor wurde eine 0.5 M Lösung von Wolframchlorid in Methanol verwendet. Zum berechneten Volumen dieser Lösung wurde die Dotierung als 0.1 M alkoholische Lösung zugegeben (siehe Tabelle 12-2), anschließend wurde die Gelierung analog zu den Niobproben durch Zugabe von 0.3 μL einer Säuremischung (9 mL Isopropanol, 6.11 μL Eisessig plus 382 μL Wasser) pro μmol Aktivkomponente im Ansatz (= Summe Wolfram plus Dotierung) eingeleitet. Nach Gelierung und Trocknung (3 Tage im Abzug) werden die Proben kalziniert:



### 6.2.6 Synthese dotierter Titanoxide M<sub>1</sub>Ti<sub>99</sub>

Dotierte Titanoxide wurden in Anlehnung an die Synthese des Referenzkatalysators hergestellt (siehe 6.1.1). Das Matricelement Titan wurde in der benötigten Menge als 1 M Lösung von Titanisopropoxid in Isopropanol vorgelegt und mit Isopropanol auf eine Konzentration von 0.68 mol/L verdünnt. Anschließend wurde die Dotierung in Form einer 0.1 M alkoholischen Lösung zugegeben (siehe Tabelle 12-1). Das Gelieren wurde durch Zugabe einer Mischung aus Salzsäure (37 Gew%) und Wasser im Verhältnis 2:1 (v/v) eingeleitet (1.51 μL Säuremischung pro 100 μmol Aktivkomponente). Nach 3 Tagen Trocknung wurden die erhaltenen Gele unter Luft kalziniert:

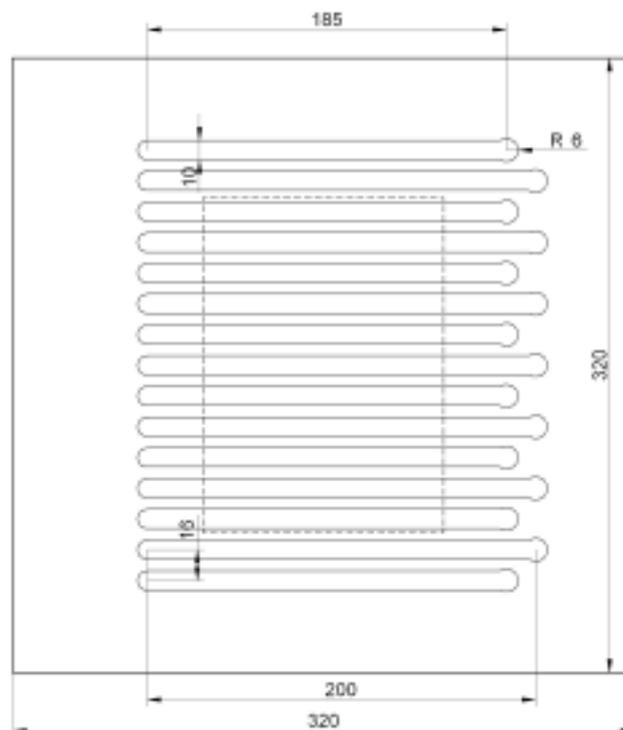


## 6.3 Hochdurchsatz-Bestrahlungsversuche

Die kalzinierten Katalysatorproben wurden mit Hilfe eines Glasstabs zerkleinert und möglichst quantitativ in saubere GC-Vials überführt. Anschließend wurden die Katalysatoren in 250 μL Methanol/Wasser-Gemisch (1:1 v/v) suspendiert. Für Experimente unter

Stickstoffatmosphäre wurden die Proben in einem Glovebag platziert, welches zuerst für mindestens 15 Minuten mit Stickstoff gespült wurde und anschließend fünfmal evakuiert und wieder mit Stickstoff aufgefüllt wurde. Unter der so erhaltenen N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden die GC-Fläschchen mit Nitrilkautschuk/FEP-Kappen vercrimpt.

Zum Bestrahlen wurden die so vorbereiteten Proben in einem speziellen Probenhalter über der Lichtquelle aufgehängt (Abb. 6-1). Dieser Probenhalter wurde aus 2 mm Blech angefertigt, in das 10 mm breite Schlitzze eingefräst wurden. Eine Seite der Schlitzze wurde auf 12 mm erweitert, so dass die GC-Vials durch diese Öffnungen mit ihrem Hals in die Schlitzze eingefädelt werden konnten. Für Experimente im Rahmen der kombinatorischen Suche nach neuen Photokatalysatoren wurde der in Abb. 6-1 durch einen gestrichelten Rahmen markierte Bereich zur Positionierung der Proben verwendet.



**Abb. 6-1: Probenhalter für Hochdurchsatzbestrahlungsexperimente. Die zu bestrahlenden Proben wurden in dem durch den gestrichelten Rahmen markierten Bereich eingehängt.**

Für die bei der Entwicklung der Hochdurchsatzmethode durchgeführten Vorversuche wurde eine flache Anordnung von 7 Energiesparlampen des Typs *Osram Dulux® S G23*, 11W verwendet, mit denen die Proben von unten aus einem Abstand von 10 cm bestrahlt wurden. Für die Hochdurchsatzexperimente bei der kombinatorischen Suche nach neuen Photokatalysatoren wurde eine 500 W-Photolampe (*Philips Agarphoto PF 318*) eingesetzt,

die mittig unter dem Probenhalter in einem Abstand von 20 cm zur Unterseite der GC-Vials angebracht wurde. Bei einem Standardversuch wurden die Proben 24 Stunden bestrahlt. Nach dem Bestrahlen wurden die Gasphase in den Probegefäßen mit Hilfe von Gaschromatographie auf ihren Wasserstoffgehalt untersucht (*Agilent 6890 GC* mit Autosampler und Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Säule: *Agilent 19095P-MS6*, Trägergas und Referenzgas: Stickstoff, isotherme Trennung bei 50 °C).

#### **6.4 Bestrahlungsversuche im Labormaßstab**

Bestrahlungsversuche im Labormaßstab wurden in einer geschlossenen Gaszirkulationsapparatur durchgeführt. Der Katalysator wurde im Reaktionsgefäß suspendiert. Als Reaktionsgefäß dienten (A) ein handelsüblicher Photochemiereaktor mit Flüssigphasenumwälzung, bei dem die Katalysatorsuspension durch eine wassergekühlte Hg-Tauchlampe (*Heraeus Noble Light TQ 150*) bestrahlt wird (B) ein 20 mL-Glasgefäß, in dem die Katalysatorsuspension von unten mit einer 500 W-Photolampe (*Philips Agarphoto PF 318*) aus einem Abstand von 20 cm bestrahlt wird, (C) ein Glasreaktor mit außenliegendem Kühlmantel, der mit Hilfe von 7 kreisförmig angeordneten Energiesparlampen (*Osram Dulux® S G23*, 11W) von außen bestrahlt wurde. Schematische Darstellungen der unterschiedlichen Aufbauten sind im Ergebnisteil in Abb. 2-1 dargestellt. Standardmäßig wurden auch die konventionellen Tests unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde die Apparatur vor der Reaktion fünfmal über die Anschlüsse für Vakuum und Stickstoff evakuiert und wieder mit N<sub>2</sub> gefüllt, um die flüssige Phase zu entgasen und Luft aus der Gasphase gegen Stickstoff auszutauschen. Beim Evakuieren diente ein Manometer der Dichtigkeitsprüfung vor dem eigentlichen Experiment. Während des Experiments wurde die Gasphase im Reaktionsgefäß durch *Swagelok*-Stahlkapillaren (Außendurchmesser 1/16 Zoll, Innendurchmesser 0.8 mm) mit Hilfe einer Membranumwälzpumpe über die Probeschleife des 6-Wege-Ventils eines Gaschromatographen (*Agilent 6890 GC* mit Autosampler und Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Säule: *Agilent 19095P-MS6*, Trägergas: Stickstoff, isotherme Trennung bei 50 °C) geleitet und so in regelmäßigen Abständen die Zusammensetzung der Gasphase bestimmt. Für Versuche in Reaktor A wurden 300 mg Katalysator in 150 mL Wasser oder Wasser/Methanol-Gemisch (1:1 v/v) suspendiert. Versuche in Reaktor B wurden mit 1276 µmol des Katalysators (bezogen auf die Summe der Metallatome) in 1.595 mL des

Wasser-Methanol-Gemischs durchgeführt. Die Einwaage an Katalysator wurde wie in Abschnitt 2.8.1 beschrieben berechnet (Beispiel:  $1276 \mu\text{mol Al}_{40}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{20} = 510.4 \mu\text{mol AlO}_{1.5} + 510.4 \mu\text{mol BiO}_{1.5} + 255.2 \mu\text{mol PbO} = 201.9 \text{ mg}$ ). In Reaktor C wurden 250 mg Katalysator in 60 mL Flüssigkeit suspendiert.

## 6.5 Chemische Aktinometrie

Messungen der relativen Lichtstärke am Hochdurchsatzaufbau wurden in Anlehnung an [191] durchgeführt. Hierzu wurden an den Positionen, an denen die Lichtstärke bestimmt werden soll, 2 mL GC-Fläschchen platziert und in diesen Gefäßen die Lichtstärke durch Ferrioxalat-Aktinometrie vermessen. Alle Arbeiten mit dem chemischen Aktinometer wurden unter Rotlicht durchgeführt. Es wurden folgende Stammlösungen hergestellt:

Lösung A: Zu 5.5 mL konzentrierter Schwefelsäure wurden 10.000 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  gegeben und mit Wasser auf 100 mL verdünnt.

Lösung B: 22.562 g Kaliumoxalat-Monohydrat wurden mit Wasser zu 100 mL Lösung aufgefüllt.

Lösung C: Es wurde eine Lösung von 0.2 Gew% 1,10-Phenanthrolin in Wasser hergestellt.

Lösung D: 8.2 g Natriumacetat-Monohydrat und 1 mL konzentrierter Schwefelsäure wurden mit Wasser auf 100 mL verdünnt.

Für eine Aktinometer-Messung wurden 5 mL von Lösung A und 5 mL von Lösung B in einen 100 mL-Messkolben gegeben und mit Wasser bis zur Markierung aufgefüllt (Lösung E). 250  $\mu\text{L}$  der Lösung E wurden in ein 2 mL-GC-Vial gegeben und bestrahlt. Die Bestrahlungszeit mit den Energiesparlampen betrug 1 Minute. Nach der Bestrahlungszeit wurde die bestrahlte Lösung durch Schütteln durchmischt. Anschließend wurden 100  $\mu\text{L}$  entnommen und in eine UV-VIS-Küvette gegeben. Zu diesen 100  $\mu\text{L}$  wurden 200  $\mu\text{L}$  von Lösung C, 50  $\mu\text{L}$  von Lösung D und 650  $\mu\text{L}$  Wasser hinzupipettiert und durchmischt. Eine unbestrahlte Probe des Aktinometers wurde analog vorbereitet. Mit Hilfe eines UV-VIS-Spektrometers (*Lambda 25*, Firma *Perkin-Elmer*) wurde die Absorption des bestrahlten Aktinometers und die des unbestrahlten Aktinometers bei einer Wellenlänge von 510 nm gegen Wasser als Referenz ermittelt und die Differenz dieser beiden Werte berechnet. Dieser Wert ist proportional zum Photonenfluss der Strahlungsquelle und ist bei vergleichenden Messungen somit ein Maß für die relative Bestrahlungsstärke.

## **6.6 UV-VIS Spektroskopie in diffuser Reflektion**

UV-Vis-Spektren der Photokatalysatoren wurden auf einem *Lambda 10* UV/VIS/NIR-Spektrometer der Firma *Perkin-Elmer* mit einer Ulbricht-Kugel im Wellenlängenbereich von 175 nm bis 850 nm in diffuser Reflektion aufgenommen. Der gerichtete Anteil des reflektierten Lichts wurde ausgefiltert. Magnesiumoxid wurde als Weißstandard eingesetzt.

## **6.7 Röntgendiffraktometrie**

Die Röntgenbeugungsmuster der Pulverkatalysatoren wurden auf einem *Huber G670* Diffraktometer mit CuK<sub>α1</sub>-Strahlung aufgezeichnet. Die Muster wurden gemäß der JCPDS-Datenbank zugeordnet.

## **6.8 Physisorptionsmessungen**

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen der synthetisierten Katalysatoren wurde ein Gerät vom Typ *Sorpty 1750* der Firma *FISONS* eingesetzt. Die Proben wurden vor der Messung für 12 Stunden bei 200 °C im Vakuum ausgeheizt, anschließend wurde die spezifische Oberfläche durch Kapillarkondensation von Stickstoff bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff bestimmt. Die Auswertung erfolgte nach der Einpunkt-BET-Methode [206, 207].

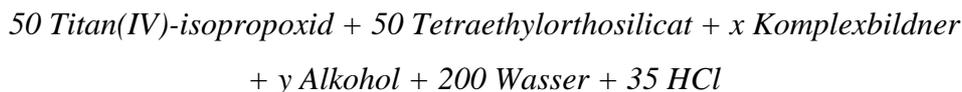
## 7 Katalytische Aktivität laserstrukturierter Mischoxidschichten: Experimentaltteil

### 7.1 Herstellung der verwendeten Sole

In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung der zur Laserstrukturierung verwendeten Sole beschrieben. Die in den Tabellen angegebenen Teile der jeweiligen Edukte sind molare Anteile.

#### 7.1.1 $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Sole

Die Herstellung von  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solen erfolgte nach folgender allgemeiner Vorschrift in 10 mL-Rollrandschnappdeckelgläsern durch Reaktion der Komponenten in folgenden molaren Anteilen:



mit  $x, y = 0, 150, 300$ . Die hergestellten Sole sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

Die benötigten Mengen Titan(IV)-isopropoxid und Tetraethylorthosilicat wurden vorgelegt und unter Rühren für 15 Minuten gemischt. Anschließend wurde der Komplexbildner (Acetylaceton oder Diacetonalkohol) hinzupipettiert und nach weiteren 15 Minuten der Alkohol (Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol oder 2-Butanol) hinzugegeben. Nach einer weiteren Viertelstunde des Mischens wurde die Synthese durch Zugabe des Wassers und der HCl in Form einer Mischung aus 33.346 mL konz. Salzsäure (37 Gew.-%) und 16.654 mL Wasser beendet.

Beispielhaft hier die benötigten Mengen der Edukte für die Synthese von 1 mmol (Stoffmenge Ti + Si) eines  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Sols mit  $x = y = 300$  und Acetylaceton als Komplexbildner und Ethanol als Alkohol (Sol 9 in Tabelle 7-1): 0.5 mmol  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 = 147 \mu\text{L}$ , 0.5 mmol  $\text{Si}(\text{OEt})_4 = 113 \mu\text{L}$ , 3 mmol Acetylaceton = 309  $\mu\text{L}$ , 3 mmol Ethanol = 175  $\mu\text{L}$ , 2 mmol Wasser + 0.35 mmol HCl = 43  $\mu\text{L}$  Säuremischung.

**Tabelle 7-1: Zusammensetzungen der Sole zur Optimierung der Schichtqualität von Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-Schichten**

<i>Nummer</i>	<i>Teile</i>	<i>Teile</i>	<i>Komplexbildner</i>	<i>Teile</i>	<i>Alkohol</i>	<i>Teile</i>	<i>Teile</i>	<i>Teile</i>
	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>(KB)</i>	<i>KB</i>		<i>Alkohol</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>HCl</i>
1	50	50	keiner	0	Ethanol	300	200	35
2	50	50	keiner	0	1-Propanol	300	200	35
3	50	50	keiner	0	2-Propanol	300	200	35
4	50	50	Keiner	0	1-Butanol	300	200	35
5	50	50	Diacetonalkohol	300	Ethanol	300	200	35
6	50	50	Diacetonalkohol	300	1-Propanol	300	200	35
7	50	50	Diacetonalkohol	300	2-Propanol	300	200	35
8	50	50	Diacetonalkohol	300	1-Butanol	300	200	35
9	50	50	Acetylaceton	300	Ethanol	300	200	35
10	50	50	Acetylaceton	300	1-Propanol	300	200	35
11	50	50	Acetylaceton	300	2-Propanol	300	200	35
12	50	50	Acetylaceton	300	1-Butanol	300	200	35

### 7.1.2 Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-Sole mit organischen Bindern

Die Herstellung dieser Sole mit organischen Bindern erfolgte analog der Herstellung von Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-Solen ohne Binder (siehe Abschnitt 7.1.1) nach dem optimierten Grundrezept (Sol 9 in Tabelle 7-1). Die Binder (Mowital B60H, Mowital B60HH und Mowital B60T) wurden vor der Synthese in der verwendeten Ethanolmenge entsprechend dem gewünschten Gehalt (3 bis 10 Gew%, bezogen auf die Menge an Oxid nach Kalzination) vorgelöst und auf diese Weise den Ansätzen zugesetzt.

### 7.1.3 Ti<sub>100</sub> und Ti<sub>75</sub>Si<sub>25</sub>-Sole

Die Herstellung dieser Sole erfolgte analog der Herstellung der Ti<sub>50</sub>Si<sub>50</sub>-Sole ohne Binder unter entsprechender Anpassung der Anteile der Titan- und der Siliciumkomponente nach dem optimierten Rezept (Sol 9 in Tabelle 7-1).

### 7.1.4 Pt<sub>0.5</sub>Al<sub>1</sub>Mn<sub>6.7</sub>Co<sub>91.8</sub>-Sole mit Chromophoren nach der Propionsäuresynthese

940 mg (4.59 mmol) Co(II)-propionat, 67.5 mg (0.335 mmol) Mn(II)-propionat und 9.7 mg (0.025 mmol) Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden in 3.7 mL (50 mmol) Propionsäure unter Rückfluss gelöst. Zu der noch heißen Lösung werden 500 µL einer 0.1 M Lösung von Aluminiumtrisek-butylat in Isopropanol zugeben. Im Anschluss wurden die Chromophore Phenol bzw. 1-Phenyl-1,2-ethandiol zugesetzt (5.5 mol% des Chromophors, bezogen auf die Stoffmenge

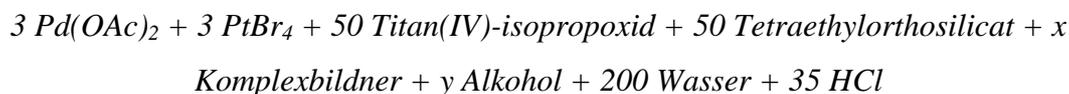
an Metallsalzen, dies entspricht 260 mg Phenol und 380 mg 1-Phenyl-1,2-ethandiol). Nach Abkühlen wurden die Sole für Beschichtungsversuche eingesetzt.

### 7.1.5 $\text{Pt}_{0.5}\text{Al}_1\text{Mn}_{6.7}\text{Co}_{91.8}$ -Sole mit Chromophor nach der Ethylenglykolroute

1.336 g (4.58 mmol)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , 84.1 mg (0.335 mmol)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 18.8 mg (0.05 mmol)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 9.7 mg (0.025 mmol)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  wurden in einem Gemisch aus 4 mL Glykol und 1 mL Wasser in einem 20 mL Rundkolben mit Rückflusskühler gelöst. Anschließend wurde 1 mL konzentrierter Salpetersäure zugegeben und der Ansatz bei 120 °C unter Rückfluss gekocht, bis keine nitrosen Gase mehr entstanden. Im Anschluss wurden 457 mg 1-Phenyl-1,2-ethandiol zugesetzt und der Ansatz bei 140 °C Ölbadtemperatur für 1 Stunde weitergekocht. Nach Abkühlen wurde das Sol für Spin-Coating-Versuche eingesetzt.

### 7.1.6 $\text{Pd}_{2.8}\text{Pt}_{2.8}\text{Ti}_{47.2}\text{Si}_{47.2}$ -Sole

Diese Sole wurden analog den  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solen ohne Binder nach folgendem Rezept hergestellt:



mit  $x, y = 0, 150, 300$  und Acetylaceton oder Diacetonalkohol als Komplexbildner und Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol oder 2-Butanol als Alkohol. Eine Übersicht über die hergestellten Sole ist in Tabelle 7-2 zu finden.

Bei der Herstellung der Sole wurden zuerst die Edelmetallsalze eingewogen, anschließend wurden die restlichen Edukte in der gleichen Art wie bei den edelmetallfreien  $\text{Ti}_{50}\text{Si}_{50}$ -Solen hinzugegeben. Diese Vorgehensweise ergab sich aus der Art der Durchführung der Optimierungsversuche für diese Sole. Hierbei wurden 0.1 M Stammlösungen der Edelmetallkomponenten in Methanol verwendet, von denen ein der gewünschten Pd- und Pt-Menge entsprechendes Volumen in die verwendeten Reaktionsgefäße pipettiert wurde, welches im Anschluss eingedampft wurde. Auf diese Weise konnte die bei den Optimierungsversuche benötigte Zahl an Wägeschritten reduziert werden.

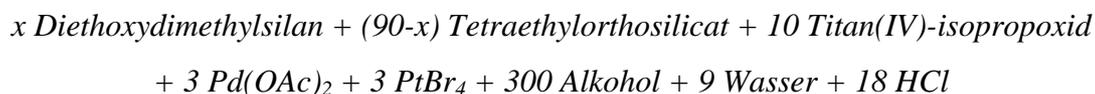
Als Beispiel seien die für die Synthese von 1 mmol (Stoffmenge Ti + Si) eines Pd<sub>2,8</sub>Pt<sub>2,8</sub>Ti<sub>47,2</sub>Si<sub>47,2</sub>-Sols mit x = y = 300 und Diacetonalkohol als Komplexbildner und 1-Butanol als Alkohol: benötigten Mengen der Edukte aufgeführt: 0.03 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub> = 6.7 mg, 0.03 mmol PtBr<sub>4</sub> = 15.5 mg, 0.5 mmol Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> = 147 µL, 0.5 mmol Si(OEt)<sub>4</sub> = 113 µL, 3 mmol Diacetonalkohol = 371 µL, 3 mmol 1-Butanol = 275 µL, 2 mmol Wasser + 0.35 mmol HCl = 43 µL Säuremischung.

**Tabelle 7-2: Zusammensetzungen der Sole zur Optimierung der Schichtqualität von Pd<sub>2,8</sub>Pt<sub>2,8</sub>Ti<sub>47,2</sub>Si<sub>47,2</sub>-Schichten**

<i>Nummer</i>	<i>Teile</i> <i>Si</i>	<i>Teile</i> <i>Ti</i>	<i>Komplexbildner</i> <i>(KB)</i>	<i>Teile</i> <i>KB</i>	<i>Alkohol</i>	<i>Teile</i> <i>Alkohol</i>	<i>Teile</i> <i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>Teile</i> <i>HCl</i>	<i>Teile</i> <i>Pd</i>	<i>Teile</i> <i>Pt</i>
1	50	50	Acetylaceton	300	Ethanol	300	200	35	3	3
2	50	50	Acetylaceton	300	1-Propanol	300	200	35	3	3
3	50	50	Acetylaceton	300	2-Propanol	300	200	35	3	3
4	50	50	Acetylaceton	300	1-Butanol	300	200	35	3	3
5	50	50	Acetylaceton	300	2-Butanol	300	200	35	3	3
6	50	50	Diacetonalkohol	300	Ethanol	300	200	35	3	3
7	50	50	Diacetonalkohol	300	1-Propanol	300	200	35	3	3
8	50	50	Diacetonalkohol	300	2-Propanol	300	200	35	3	3
9	50	50	Diacetonalkohol	300	1-Butanol	300	200	35	3	3
10	50	50	Diacetonalkohol	300	2-Butanol	300	200	35	3	3
11	50	50	Kein	0	Ethanol	300	200	35	3	3
12	50	50	Kein	0	1-Propanol	300	200	35	3	3
13	50	50	Kein	0	2-Propanol	300	200	35	3	3
14	50	50	Kein	0	1-Butanol	300	200	35	3	3
15	50	50	Kein	0	2-Butanol	300	200	35	3	3
16	50	50	Acetylaceton	300	Ethanol	150	200	35	3	3
17	50	50	Acetylaceton	300	1-Propanol	150	200	35	3	3
18	50	50	Acetylaceton	300	2-Propanol	150	200	35	3	3
19	50	50	Acetylaceton	300	1-Butanol	150	200	35	3	3
20	50	50	Acetylaceton	300	2-Butanol	150	200	35	3	3
21	50	50	Diacetonalkohol	300	Ethanol	150	200	35	3	3
22	50	50	Diacetonalkohol	300	1-Propanol	150	200	35	3	3
23	50	50	Diacetonalkohol	300	2-Propanol	150	200	35	3	3
24	50	50	Diacetonalkohol	300	1-Butanol	150	200	35	3	3
25	50	50	Diacetonalkohol	300	2-Butanol	150	200	35	3	3
26	50	50	Kein	0	Ethanol	150	200	35	3	3
27	50	50	Kein	0	1-Propanol	150	200	35	3	3
28	50	50	kein	0	2-Propanol	150	200	35	3	3
29	50	50	kein	0	1-Butanol	150	200	35	3	3
30	50	50	kein	0	2-Butanol	150	200	35	3	3
31	50	50	Acetylaceton	3	kein	0	200	35	3	3
32	50	50	Diacetonalkohol	3	kein	0	200	35	3	3
33	50	50	kein	0	kein	0	200	35	3	3

### 7.1.7 Platin- und Palladium-dotierte DEDMS-Ti<sub>10</sub>Si<sub>90</sub>-Sole

Die Herstellung von edelmetalldotierten DEDMS-Ti<sub>10</sub>Si<sub>90</sub>-Solen erfolgte in Anlehnung an [198] und [201] nach folgender allgemeiner Vorschrift in 10 mL-Rollrand-schnapdeckelgläsern durch Reaktion der Komponenten in folgenden molaren Anteilen:



mit  $x = 0, 9, 18, 27, 36, 45, 54, 63, 72, 81$  und  $90$  und  $y = 100$  und  $300$ . Tabelle 7-3 enthält eine Übersicht über die hergestellten Sole.

Die benötigten Mengen an Diethoxydimethylsilan (DEDMS) und Tetraethylorthosilicat (TEOS) wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt und unter Rühren für 15 Minuten gemischt. Im Anschluss wurden die benötigten Mengen an Ethanol, die Edelmetallkomponenten sowie Wasser und HCl (in Form von 0.1 M Salzsäure) zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten Mischen wurde Titan(IV)-isopropoxid zugesetzt.

Als Beispiel seien die für die Synthese von 1 mmol eines mit je 3 mol% Platin und Palladium dotierten DEDMS-Si<sub>90</sub>Ti<sub>10</sub>-Sols benötigten Mengen der Edukte aufgeführt, wobei DEDMS und TEOS im Verhältnis 2:8 vorliegen: 0.72 mmol Si(OEt)<sub>4</sub> = 160 µL, 0.18 mmol DEDMS = 31.8 µL, 3 mmol Ethanol = 175 µL, 0.09 mmol Wasser + 0.18 mmol HCl = 86 µL 0.1 M Salzsäure, 0.03 mmol Pd(OAc)<sub>2</sub> = 6.7 mg, 0.03 mmol PtBr<sub>4</sub> = 15.5 mg, 0.1 mmol Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> = 28.6 µL.

**Tabelle 7-3: Zusammensetzungen der Sole zur Optimierung von Platin- und Palladium-dotierten DEDMS-Ti<sub>10</sub>Si<sub>90</sub>-Schichten**

Nummer	Teile	Teile	Teile	Teile	Teile	Teile	Teile	Teile
	DEDMS	TEOS	Ethanol	H <sub>2</sub> O	HCl	Pd	Pt	Ti
1	90	0	100	9	18	3	3	10
2	81	9	100	9	18	3	3	10
3	72	18	100	9	18	3	3	10
4	63	27	100	9	18	3	3	10
5	54	36	100	9	18	3	3	10
6	45	45	100	9	18	3	3	10
7	36	54	100	9	18	3	3	10
8	27	63	100	9	18	3	3	10
9	18	72	100	9	18	3	3	10
10	9	81	100	9	18	3	3	10
11	0	90	100	9	18	3	3	10
12	90	0	300	9	18	3	3	10
13	81	9	300	9	18	3	3	10
14	72	18	300	9	18	3	3	10
15	63	27	300	9	18	3	3	10
16	54	36	300	9	18	3	3	10
17	45	45	300	9	18	3	3	10
18	36	54	300	9	18	3	3	10
19	27	63	300	9	18	3	3	10
20	18	72	300	9	18	3	3	10
21	9	81	300	9	18	3	3	10
22	0	90	300	9	18	3	3	10

## 7.2 Beschichtung von Glassubstraten

### 7.2.1 Spin-Coating

Die Beschichtung von Glassubstraten erfolgte mit Hilfe eines Spin-Coaters vom Typ *WS-400B-6NPP/Lite* der Firma *Laurell*. Eine das zu beschichtende Substrat (Deckblättchen 26 x 26 x 0.15 mm<sup>3</sup> (VWR) oder Objektträger, zugeschnitten auf ca. 26 x 26 x 1 mm<sup>3</sup> (Firma *Marienfeld*) komplett bedeckende Menge des verwendeten Sols (typischerweise 50 µL bei 26 x 26 mm<sup>2</sup> Fläche) wurde auf das Substrat pipettiert, anschließend wurde einige Sekunden gewartet, bis das Sol das Substrat komplett benetzte. Dann wurde folgendes Spincoating-Programm gestartet:

0 U / min  $\xrightarrow{\text{Beschleunigung Stufe 15}}$  4200 U / min (2 min)  $\xrightarrow{\text{Bremsen Stufe 15}}$  0 U / min

## 7.2.2 Durchführung von Mehrfachbeschichtungen

Um Mehrfachbeschichtungen durchzuführen, wurde das Substrat nach jedem Spincoating-Schritt für 5 Minuten auf eine 400 °C heiße Heizplatte gelegt, bevor die nächste Sol-Schicht aufgebracht wurde.

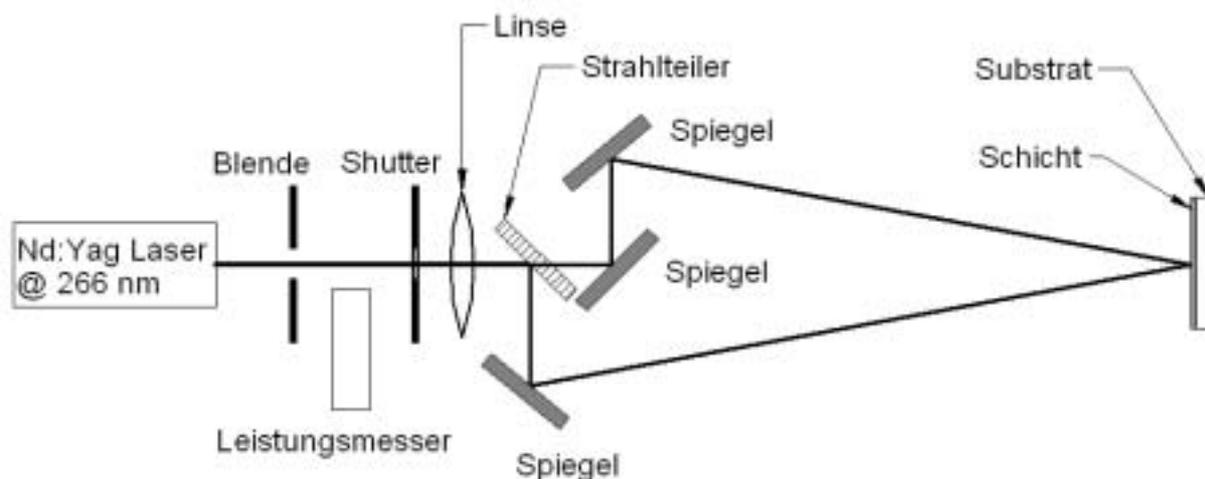
## 7.2.3 Kalzinieren von beschichteten Substraten

Beschichtete Substrate wurden in einem Kammerofen unter Luft nach folgendem Temperaturprogramm kalziniert:

$$25^{\circ}\text{C} \xrightarrow{0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}} 250^{\circ}\text{C} (5\text{h}) \xrightarrow{0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}} 400^{\circ}\text{C} (5\text{h}) \xrightarrow{2^{\circ}\text{C}/\text{min}} 25^{\circ}\text{C}$$

## 7.3 Laserstrukturierungsexperimente

Die Laserstrukturierungsexperimente wurden von A. F. Lasagni und C. Selzner am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe in der Arbeitsgruppe von F. Mücklich an der Universität des Saarlandes durchgeführt. Ein gepulster Nd:YAG-Laser (Quanta-Ray PRO 290, Fa. *Spectra Physics*) mit einer Wellenlänge von 266 nm, einer Pulsfrequenz von 10 Hz und einer Pulsdauer von 8 ns wurde eingesetzt. Abb. 7-1 zeigt schematisch einen Versuchsaufbau zur 2-Strahl-Interferenz, welche als Interferenzmuster ein Linienmuster liefert.



**Abb. 7-1:** Schematische Darstellung des Aufbaus zur Laserinterferenzstrukturierung von beschichteten Substraten

Durch eine runde Blende wurde die Form des Primärstrahls des Lasers angepasst. Mit Hilfe eines Strahlteilers und von Spiegeln wurde der Primärstrahl in zwei Teilstrahlen aufgeteilt.

Diese Teilstrahlen treffen in einem definierten Winkel auf der zu strukturierenden Schicht auf und bilden dort das Linien-Interferenzmuster. Es ist zu beachten, dass die zurückgelegten Weglängen beider Teilstrahlen gleich lang sind, um optimale Interferenz zu erreichen.

#### **7.4 Photokatalysetests an $Ti_{100}$ und $Ti_{75}Si_{25}$ -Schichten**

Ein Mikroskop-Deckblättchen aus Glas ( $26 \times 26 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ) mit der zu testenden Beschichtung wurde in eine verschließbare transparente Kunststoffbox (Innenmaße  $30 \times 30 \times 25 \text{ mm}^3$ ) mit 10 mL einer wässrigen Rhodamin B-Lösung ( $c_{\text{Rhodamin B}} = 6 \text{ mg/L}$ ) gegeben. Die Box wurde auf einem Shaker platziert. Es wurde eine Stunde gewartet, damit der Farbstoff auf dem Substrat und der Beschichtung adsorbieren kann. Anschließend wurde der komplette Ansatz unter Schütteln von oben aus einem Abstand von 20 cm mit einer 500 W-Photolampe (*Philips Agarphoto PF 318*) bestrahlt, wobei der Ansatz durch vier 80 mm PC-Lüfter gekühlt wurde. Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration in der Lösung erfolgte photometrisch bei 557 nm (Extinktionsmaximum des Farbstoffs) mit Hilfe eines UV-Vis-Spektrometers *Lambda 25* der Firma *Perkin-Elmer*.

#### **7.5 Emissivitätskorrigierte IR-Thermographie**

Der Versuchsaufbau zur emissivitätskorrigierten IR-Thermographie ist in Abb. 7-2 schematisch dargestellt und besteht aus der Gasversorgung, dem IR-Reaktor, der IR-Kamera und Sensoren zur Analyse des Reaktorabgases. Über 2 Massendurchflussregler (MFCs) der Firma *Bronkhorst* (maximaler Durchfluss jeweils  $50 \text{ mL}_N/\text{min}$ ) wurden die Volumenströme der Gase Stickstoff und Sauerstoff eingestellt. In den Gasstrom wurde über eine Spritzenpumpe flüssiges Iso-Oktan dosiert und durch die Reaktorvorheizung ( $145 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verdampft. Das Gasgemisch erreichte den auf Reaktionstemperatur geheizten IR-Reaktor aus Edelstahl, in dem sich eine runde Schieferplatte mit 100 mm Durchmesser befand, die als Unterlage für das zu untersuchende Substrat diente. Der Reaktor war oben mit einer IR-transparenten Saphirscheibe verschlossen, die eine Beobachtung der auf dem Substrat unter Reaktionsbedingungen auftretenden Temperaturänderungen durch die über dem Reaktor hängende IR-Kamera (*Aegais PtSi 256*) ermöglichte. Nach dem Reaktor wurde mit Hilfe einer Kühlfalle während der Reaktion entstandenes Wasser aus dem Reaktorabgas ausgefroren und

der CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalt im Gasgemisch durch Sensoren (*Gesellschaft für Gerätebau, Dortmund*) bestimmt.

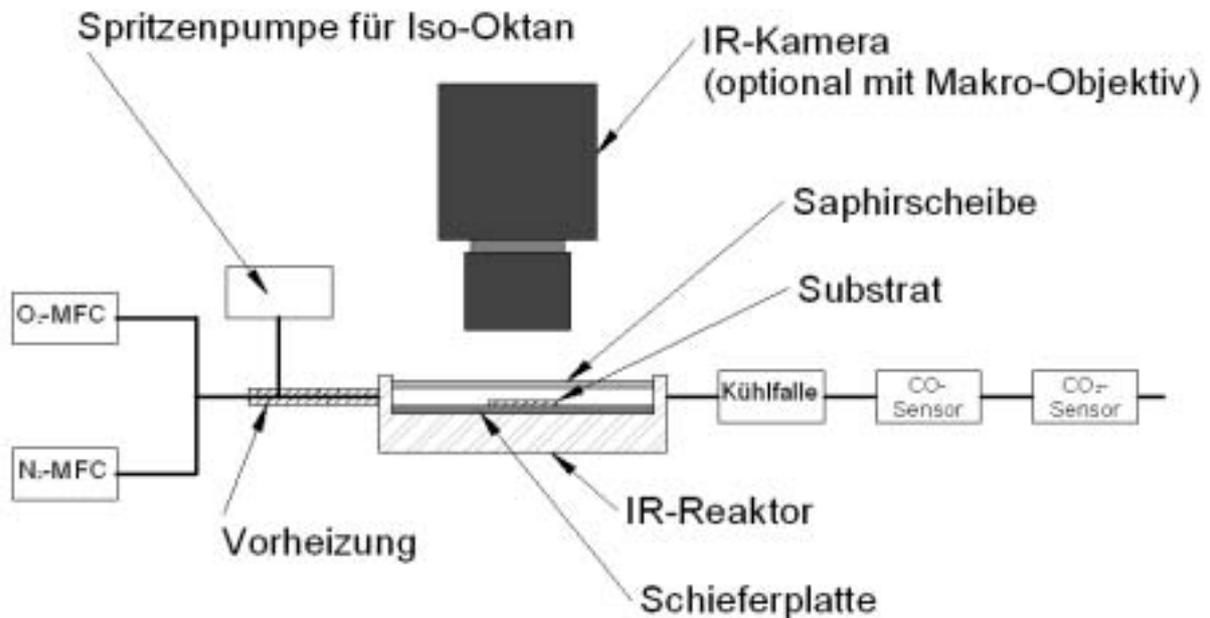


Abb. 7-2: Schematische Darstellung des Aufbaus zur emissivitätskorrigierten IR-Thermographie

## 7.6 Sensortests

Als Versuchsaufbau für die Sensortests wurde ein geschlossener Reaktor verwendet. Wie in Abb. 7-3A zu sehen, können bis zu 4 Sensoren (Prototypenserie von *HLPlanar*) gleichzeitig auf einer Messplatte montiert werden, die in einem entsprechenden Zwischenring in dem Reaktor montiert wurde. Die Gasversorgung des Reaktors mit synthetischer Luft und Kohlenmonoxid erfolgte über zwei Massendurchflussregler. Als Gasgemische wurde synthetische Luft (20 Vol.-% Sauerstoff und 80 Vol.-% Stickstoff) sowie Gemische aus Kohlenmonoxid und synthetischer Luft verwendet (CO-Gehalte zwischen 1 und 10 Vol.-%). Der Gesamtfluss betrug 20 mL<sub>N</sub>/min.

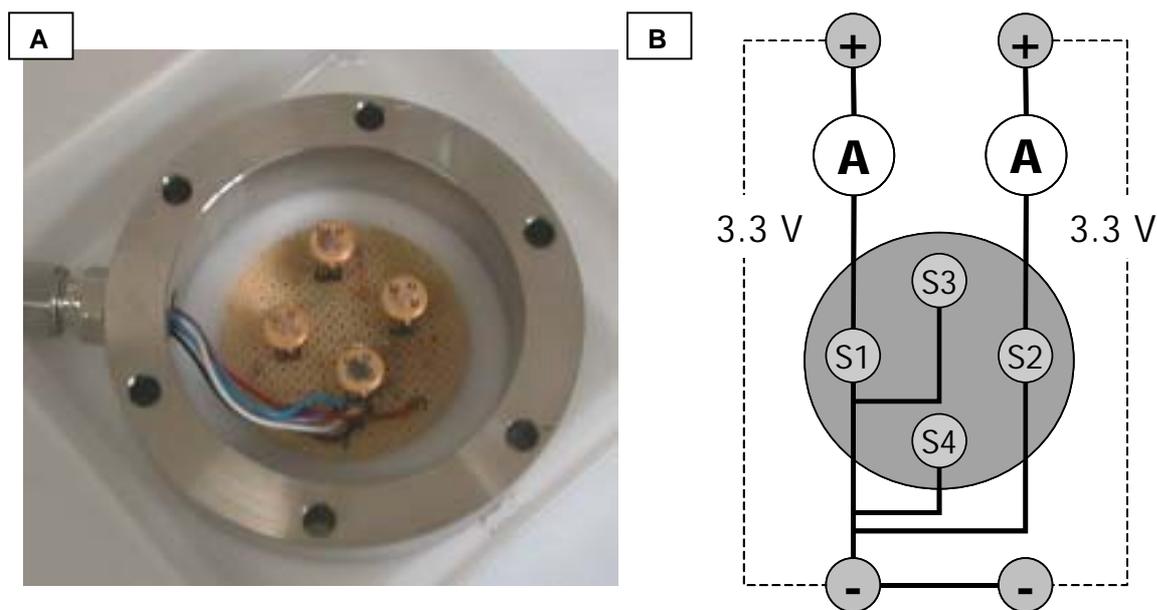


Abb. 7-3: (A) Foto der Sensorplatte und des Reaktorzwischenrings; (B) Elektrische Verschaltung der Wärmestromsensoren auf der Messplatte

Für die Sensorexperimente wurden maximal 2 Sensoren gleichzeitig verwendet, die entsprechend dem Schaltplan in Abb. 7-3B angeschlossen wurden. An beiden Sensoren wurde über ein Labornetzgerät die Betriebsspannung von 3.3 V angelegt, der durch jeden Sensor fließende Strom wird über ein eigenes Multimeter (*Roline 3860-M*) aufgezeichnet. Die Aufzeichnung der Sensorströme erfolgte online mit Hilfe der Software *Realview*. Diese elektrische Schaltung wurde sowohl zur Messung von Sensoreigenschaften als auch zum Kalzinieren von Katalysatorbeschichtungen verwendet. Die Sensoren wurden zur Beschichtung mit Hilfe eines auf die Sockelfüßchen der Sensoren passenden Lochtellers zentriert auf dem Spincoater (*WS-400B-6NPP/Lite* der Firma *Laurell*) befestigt. Anschließend wurden 3  $\mu\text{L}$  des Katalysatorsols auf die Heizfläche des Sensors pipettiert, und das Spincoatingprogramm gestartet:

$0 \text{ U / min} \xrightarrow{\text{Beschleunigung Stufe 15}} 4200 \text{ U / min (2 min)} \xrightarrow{\text{Bremsen Stufe 15}} 0 \text{ U / min}$

Nach dem Spincoaten wurde der beschichtete Sensor auf der Platine montiert und das aufbrachte Sol bei einer Versorgungsspannung von 3.3 V für 5 Minuten kalziniert. Durch Wiederholung von Spin-Coating und Kalzination über die Sensorplatte können auf diese Weise auch Mehrfachbeschichtungen erzeugt werden. Nach Abschluss der Mehrfachbeschichtung wird noch einmal für 1 Stunde bei 3.3 V kalziniert.

## **7.7 Weißlichtinterferometrie**

Die Topographie von Beschichtungen wurde mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers vom Typ *Zygo New View 200 3D Imaging Surface Structure Analyzer* untersucht. Es wurde ein 40-fach-Mirau-Objektiv verwendet, das eine Abbildung der Topographie einer Fläche von 180 x 130  $\mu\text{m}$  bei einer lateralen Auflösung von 0.73  $\mu\text{m}$  und einer vertikalen Auflösung von 0.1 nm erlaubt.

## **7.8 Rasterelektronenmikroskopie**

Rasterelektronenmikroskopische Bilder laserstrukturierter Substrate wurden von C. Holzapfel und A. F. Lasagni am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe in der Arbeitsgruppe von F. Mücklich an der Universität des Saarlandes angefertigt. Hierzu wurde eine Dual Beam Workstation *Strata DB 235* der Firma *FEI* bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurden die Substrate vor den REM-Messungen mit Kohlenstoff bedampft.

## **7.9 Transmissionselektronenmikroskopie**

TEM-Aufnahmen von katalytisch aktiven Schichten wurden auf einem *JEOL JEM 2011* Transmissionselektronenmikroskop von J. Schmauch in der Arbeitsgruppe von R. Birringer (Lehrstuhl für Technische Physik, Universität des Saarlandes) angefertigt. Zur Probenpräparation wurde die zu untersuchenden Beschichtung mit einem Skalpell vom Glassubstrat abgekratzt und in einem Achatmörser mit Methanol vermörsert. Anschließend wurde der Probenträger (Cu-Grid mit holey-carbon-Beschichtung) mehrfach durch die erhaltenen Suspension geführt, um durchstrahlbare Feststoffpartikel abfischen zu können.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.rp6.de/>, Stand: 20.04.2007.
- [2] [http://www.innovations-report.de/html/berichte/energie\\_elektrotechnik/bericht-77458.html](http://www.innovations-report.de/html/berichte/energie_elektrotechnik/bericht-77458.html), Stand: 20.04.2007.
- [3] <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/about.html>, Stand: 20.04.2007.
- [4] A. Melis, *Intl. J. Hydrogen Energy* **27** (2002) 1217-1228.
- [5] J.M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.* **1** (1977) 449.
- [6] J.S. Lee, *Catal. Surv. Asia* **9** (2005) 217-227.
- [7] M. Grätzel, *Nature* **414** (2001) 338-344.
- [8] A. Mills, S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol., A* **108** (1997) 1-35.
- [9] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **238** (1972) 37-38.
- [10] B. O'Regen, M. Grätzel, *Nature* **335** (1991) 737-740.
- [11] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C* **4** (2003) 145-153.
- [12] A. Kudo, K. Omori, H. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 11459-11467.
- [13] A. Kudo, *Catal. Surv. Asia* **7** (2003) 31-38.
- [14] R. Fretwell, P. Douglas, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1** (2002) 793-798.
- [15] S. Yin, Y. Inoue, S. Uchida, Y. Fujishiro, T. Sato, *J. Mater. Res.* **13** (1998) 844-847.
- [16] R. Abe, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J.N. Kondo, K. Domen, *J. Mater. Res.* **13** (1998) 861-865.
- [17] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energy and Fuels* **19** (2005) 1143-1147.
- [18] M. Matsumura, M. Hiramoto, T. Iehara, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 248-250.
- [19] S.M. Ji, P.H. Borse, H.G. Kim, D.W. Hwang, J.S. Jang, S.W. Bae, J.S. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 1315-1321.
- [20] D. Wang, Z. Zou, J. Ye, *Chem. Phys. Lett.* **373** (2003) 191-196.
- [21] A. Kasahara, K. Nukumizu, T. Takada, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, J.M. Dominguez, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 791-797.
- [22] J. Bandara, C.P.K. Udawatta, C.S.K. Rajapakse, *Photochem. Photobiol. Sci.* (2005) 857-861.
- [23] T. Kida, G. Guan, A. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 563-567.
- [24] A. Kudo, I. Tsuji, H. Kato, *Chem. Commun.* (2002) 1958-1959.
- [25] I. Tsuji, H. Kato, A. Kudo, *Angew. Chem.* **117** (2005) 3631-3634.
- [26] I. Tsuji, A. Kudo, *J. Photochem. Photobiol., A* **156** (2003) 249-252.

- [27] Z. Lei, W. You, M. Liu, G. Zhou, T. Takata, H. Michikazu, K. Domen, C. Li, *Chem. Commun.* (2003) 2142-2143.
- [28] D.W. Hwang, J. Kim, T.J. Park, J.S. Lee, *Catal. Lett.* **80** (2002) 53-57.
- [29] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **362** (2002) 441-444.
- [30] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, *Catal. Lett.* **53** (1998) 229-230.
- [31] G. Hitoki, T. Takada, J.N. Kondo, M. Hara, H. Kobayashi, K. Domen, *Chem. Commun.* **16** (2002) 1698-1699.
- [32] A. Nakayama, E. Suzuki, T. Ohmori, *Appl. Surf. Sci.* **189** (2002) 260-264.
- [33] Z. Zou, J. Ye, R. Abe, H. Arakawa, *Catal. Lett.* **68** (2000) 235-239.
- [34] Z. Zou, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol., A* **158** (2003) 145-162.
- [35] *Handbook of Chemistry and Physics*. (1975, Herausgeber: R.C. West), CRC Press: Cleveland, Ohio.
- [36] T. Kawai, T. Sakata, *J. C.S. Chem. Comm.* (1980) 694-695.
- [37] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates Jr., *Chem. Rev.* **95** (1995) 735-758.
- [38] M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tamura, *Chem. Lett.* **6** (1976) 635-640.
- [39] W.P. Gomes, T. Freund, S.R. Morrison, *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 818-823.
- [40] A. Dickinson, D. James, N. Perkins, C. T., M. Bowker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **146** (1999) 211-221.
- [41] L. Millard, M. Bowker, *J. Photochem. Photobiol., A* **148** (2002) 91-95.
- [42] M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 1265-1270.
- [43] H. Kominami, S. Murakami, M. Kohno, Y. Kera, K. Okada, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** (2001) 4102-4106.
- [44] S. Sato, J.M. White, *Chem. Phys. Lett.* **72** (1980) 83.
- [45] R. Abe, K. Sayama, H. Arakawa, *Chem. Phys. Lett.* **371** (2003) 360-364.
- [46] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6324-6329.
- [47] C. Lettmann, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2001.
- [48] J. Mwabor, T. Lindgren, E. Avendano, T.F. Jaramillo, J. Lu, S.-E. Lindquist, C.-G Granqvist, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 20193-20198.
- [49] T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku, R. Inaba, *Catal. Lett.* **98** (2004) 255-258.
- [50] A. Ishikawa, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13547-13553.
- [51] K. Maeda, T. Takata, M. Hara, N. Saito, Y. Inoue, H. Kobayashi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 8286-8287.

- [52] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Anpo, J.M. Thomas, *Top. Catal.* **35** (2005) 305-310.
- [53] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4624-4628.
- [54] J. Yosbimura, Y. Ebina, J. Kondo, K. Domen, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 1970-1973.
- [55] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, *Top. Catal.* **22** (2003) 107-110.
- [56] M. Machida, J.-I. Yabunaka, T. Kijima, *Chem. Commun.* **19** (1999) 1939-1940.
- [57] H. Kato, A. Kudo, *Catal. Lett.* **58** (1999) 153-155.
- [58] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **414** (2001) 625-627.
- [59] A.J. Frank, K. Honda, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1933-1935.
- [60] K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1012-1013.
- [61] T. Aruga, K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Chem. Lett.* **7** (1983) 1037-1040.
- [62] N. Buehler, K. Meier, J.F. Reber, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 3261-3268.
- [63] J. Sabate, S. Cervera-March, R. Simarro, J. Gimenez, *International Journal of Hydrogen Energy* **15** (1990) 115-124.
- [64] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, D. Bahnemann, *Chem. Phys. Lett.* **127** (1986) 419-423.
- [65] A. Kudo, M. Sekizawa, *Catal. Lett.* **58** (1999) 241-243.
- [66] A. Kudo, M. Sekizawa, *Chem. Commun.* (2000) 1371-1372.
- [67] K.D. Shimizu, M.L. Snapper, A.H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1885-1889.
- [68] S. Voelkening, A. Ohrenberg, D.G. Duff, *Chem. Ing. Tech.* **76** (2004) 718-722.
- [69] J.J. Hanak, *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 964-971.
- [70] J.J. Hanak, *Appl. Surf. Sci.* **223** (2004) 1-8.
- [71] W.F. Maier, *Angew. Chem.* **111** (1999) 1294-1296.
- [72] T. Wolter, W.F. Maier, *Combinatorial Search for Low-Temperature Combustion Catalysts*, in: *MRS-Symposium Proceedings* **804** (2004), 283-293.
- [73] J.W. Saalfrank, W.F. Maier *Angew. Chem.* **116** (2004) 2062-2066.
- [74] J.W. Saalfrank, W.F. Maier *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2028-2031.
- [75] J.W. Saalfrank, W.F. Maier *C. R. Chimie* **7** (2004) 483-494.
- [76] D.K. Kim, W.F. Maier, *J. Catal.* **238** (2006) 142-152.
- [77] K.S. Oh, D.K. Kim, W.F. Maier, S.I. Woo, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **10** (2007) 5-12.

- [78] J.S. Paul, R. Janssens, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, P.A. Jacobs, *J. Comb. Chem.* **7** (2005) 407-413.
- [79] J.S. Paul, P.A. Weiss, P.A. Jacobs, W.F. Maier, *Appl. Catal., A* **265** (2004) 185-193.
- [80] T. Schmidt, G. Frenzer, W.F. Maier *Tailoring heterogeneous catalysts for pollutant combustion with high-throughput methods*, in *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials* (2007, Herausgeber: R.A. Potyrailo and W.F. Maier ), CRC Press LLC: Boca Raton, S. 173-192.
- [81] A. Corma, M.J. Diaz-Cabanas, M. Moliner, C. Martinez, *J. Catal.* **241** (2006) 312-318.
- [82] D.E. Akporiaye, I.M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 609-611.
- [83] D.E. Akporiaye, I.M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **110** (1998) 629-631.
- [84] N. Stock, N. Hilbrandt, K. Choi, T. Bein, *Studies in surface science and catalysis* **135** (2001) 550-557.
- [85] S. Norbert, B. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 749-752.
- [86] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* **5** (2003) 1207-1210.
- [87] T.P. Caremans, C.E.A. Kirschhock, P. Verlooy, J.S. Paul, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Microporous Mesoporous Mater.* **90** (2006) 62-68.
- [88] P.I. U. Rodemerck, M. Lucas, P. Claus, *Chemical Engineering & Technology* **23** (2000) 413-416.
- [89] U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **71** (1999) 873-877.
- [90] M. Lucas, P. Claus, *Appl. Cat. A* **254** (2003) 35-43.
- [91] S.A. Schunk, P. Kolb, A. Sundermann, T. Zech, J. Klein, *Expanding the scope of combinatorial synthesis of inorganic solids: application of the Split&Pool principle for the screening of functional materials*, in *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials* (2007, Herausgeber: R.A. Potyrailo and W.F. Maier ), CRC Press LLC: Boca Raton, S. 17-45.
- [92] J. Klein, T. Zech, J.M. Newsam, S.A. Schunk, *Appl. Cat. A* **254** (2003) 121-131.
- [93] T. Zech, J. Klein, S.A. Schunk, T. Johann, F. Schüth, S. Kleditzsch, O. Deutschmann, *Miniaturized reactor concepts and advanced analytics for primary screening in high-throughput experimentation*, in *High-Throughput Analysis: A Tool for Combinatorial*

- Materials Science* (2003, Herausgeber: R.A. Potyrailo and E.J. Amis), Kluwer Academic/Plenum Publisher: New York, S. 491-523.
- [94] T. Zech, G. Bohner, J. Klein, *Cat. Today* **110** (2005) 58-67.
- [95] M. Woodhouse, G.S. Herman, B.A. Parkinson, *Chem. Mater.* **17** (2005) 4318-4324.
- [96] H.M. Reichenbach, P.J. McGinn, **244** (2003) 101-114.
- [97] J. Wang, J.R.G. Evans, *J. Mater. Res.* **20** (2005) 2733-2740.
- [98] J.R.G. Evans, M.J. Edirisinghe, P.V. Coveney, J. Eames, *Journal of the European Ceramic Society* **21** (2001) 2291-2299.
- [99] S. Fearn, J.C.H. Rossiny, J.A. Kilner, Y. Zhang, L. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 7159-7162.
- [100] B. Hazes, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **9** (2006) 785-790.
- [101] H. Zhang, R. Hoogenboom, M.A.R. Meier, U.S. Schubert, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 203-211.
- [102] P. Cong, R.D. Doolen, Q. Fan, D.M. Giaquinta, S. Guan, E.W. McFarland, D.M. Poojary, K. Self, H.W. Turner, H.W. Weinberg, *Angew. Chem.* **111** (1999) 507-512.
- [103] P. Cong, R.D. Doolen, Q. Fan, D.M. Giaquinta, S. Guan, E.W. McFarland, D.M. Poojary, K. Self, H.W. Turner, H.W. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 484-488.
- [104] S. Schimpf, M. Lucas, P. Claus, *Catalyst Preparation for Parallel Testing in Heterogeneous Catalysis*, in *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials* (2007, Herausgeber: R.A. Potyrailo and W.F. Maier ), CRC Press LLC: Boca Raton, S. 149-171.
- [105] S. Jayaraman, S.-H. Baeck, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, E.W. McFarland, *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 062227/1-062227/5.
- [106] S. Jayaraman, A.C. Hillier, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 5-13.
- [107] S.H. Baeck, T.F. Jaramillo, C. Brändli, E.W. Mc Farland, *J. Combi. Chem.* **4** (2002) 563-568.
- [108] S.H. Baeck, T.F. Jaramillo, G.D. Stucky, E.W. Mc Farland, *Nano Letters* **2** (2002) 831-834.
- [109] S.-H. Baeck, T.F. Jaramillo, D.H. Jeong, E.W. McFarland, *Chem. Commun.* (2004) 390-391.
- [110] T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, A. Kleiman-Shwarsstein, E.W. McFarland, *Macromol. Rapid. Commun.* **25** (2004) 297-301.

- [111] T.F. Jaramillo, S.-H. Baeck, A. Kleiman-Shwarscstein, K.-S. Choi, G.D. Stucky, E.W. McFarland, *J. Comb. Chem.* **7** (2005) 264-271.
- [112] S.-H. Baeck, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarscstein, E.W. McFarland, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 54-59.
- [113] C. Brändli, T.F. Jaramillo, A. Ivanovskaya, E.W. Mc Farland, *Electrochimica Acta* **47** (2001) 553-557.
- [114] A. Corma, J.M. Serra, *Catalysis today* **107-108** (2005) 1-11.
- [115] D. Karstadt, K.-P. Mollmann, F. Pinno, M. Vollmer, *Physik in unserer Zeit* **29** (1998) 6-15.
- [116] S.J. Taylor, J.P. Morken, *Science* **280** (1998) 267-270.
- [117] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2788-2792.
- [118] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 2644-2647.
- [119] G. Kirsten, W.F. Maier *Appl. Surf. Sci.* **223** (2004) 87-101.
- [120] E.E. Wolf, S. Schuyten, D.J. Suh, *Infrared thermography and high-throughput activity techniques for catalyst evaluation for hydrogen generation from methanol*, in *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials* (2007, Herausgeber: R.A. Potyrailo and W.F. Maier ), CRC Press LLC: Boca Raton, S. 115-128.
- [121] S. Cypes, A. Hagemeyer, Z. Hogan, A. Lesik, G. Streukens, A.F. Volpe, Jr., W.H. Weinberg, K. Yaccato, *Comb. Chem. High Throughput Screening* **10** (2007) 25-35.
- [122] Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, *Appl. Surf. Sci.* **223** (2004) 220-223.
- [123] J. Klein, W. Stichert, W. Strehlau, A. Brenner, D. Demuth, S.A. Schunk, H. Hibst, S. Storck, *Cat. Today* **81** (2003) 329-335.
- [124] J. Scheidtmann, A. Frantzen, G. Frenzer, W.F. Maier, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 119-127.
- [125] J. Klein, S.A. Schunk, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 221-228.
- [126] H. Su, E.S. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 7422.
- [127] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin, T.E. Mallouk, *Science* **280** (1998) 1735-1737.
- [128] Y. Liu, P. Cong, R.D. Doolen, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Catal. Today* **61** (2000) 87.

- [129] Y. Liu, P. Cong, R.D. Doolen, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **45** (2000) 298-302.
- [130] S. Bergh, P. Cong, B. Ehnebuske, S. Guan, A. Hagemeyer, H. Lin, Y. Liu, C.G. Lugmair, H.W. Turner, A.F. Volpe Jr., W.H. Weinberg, L. Woo, J. Zysk, *Top. Catal.* **23** (2003) 65-79.
- [131] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem.* **111** (1999) 2961-2965.
- [132] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2791-2794.
- [133] J. Urschey, P.-A. Weiß, J. Scheidtmann, R. Richter, W.F. Maier, *Solid State Sci.* **5** (2003) 909-916.
- [134] J. Urschey, A. Kühnle, W.F. Maier, *Appl. Cat. A* **252** (2003) 91-106.
- [135] S.C. Sieg, B. Stutz, T. Schmidt, F. Hamprecht, W.F. Maier, *J Mol Model* **12** (2006) 611-619.
- [136] S. Guam, L. van Erden, R.C. Haushalter, X.P. Zhou, X.J. Wang, R. Srinivasan, Patent, US6149882, 2000.
- [137] C. Mirodatos, Y. Schuurman, C. Hayaud, A. Holzwarth, D. Farrusseng, T. Richter, Patent, EP1 293772, 2003.
- [138] S.H. Baeck, K.S. Choi, T.F. Jaramillo, G.D. Stucky, E.W. Mc Farland, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1269-1273.
- [139] D.B. MacQueen, A. Hirschon, T. Mill, M. Coggiola, N. Kambe, T. Jenks, Discovery of Photocatalysts for Hydrogen Production (2003), [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/iic7\\_macqueen.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/iic7_macqueen.pdf), Stand: 20.04.2007.
- [140] J.I. Goldsmith, W.R. Hudson, M.S. Lowry, T.H. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7502-7510.
- [141] Y. Matsumoto, M. Makato, Z. Jin, A. Nakayama, T. Yamaguchi, T. Ohmori, E. Suzuki, S. Nomura, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **3941** (2000) 19-27.
- [142] M.A. Gondal, A. Hameed, Z.H. Yamani, A. Suwaiyan, *Chem. Phys. Lett.* **385** (2004) 111-115.
- [143] C. Lettmann, H. Hinrichs, W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 3160-3164.
- [144] C. Lettmann, H. Hinrichs, W.F. Maier, *Angew. Chem.* **113** (2001) 3258-3262.
- [145] J.M. Sohn, K.S. Oh, S.I. Woo, *Kor. J. Chem. Eng.* **21** (2004) 123-125.

- [146] Q.X. Dai, H.Y. Xiao, W.S. Li, Y.Q. Na, X.P. Zhou, *J. Comb. Chem.* **7** (2005) 539-545.
- [147] Q.X. Dai, H.Y. Xiao, W.S. Li, Y.Q. Na, X.P. Zhou, *Appl. Cat. A* **290** (2005) 25-35.
- [148] H.Y. Xiao, Q.X. Dai, W.S. Li, C.T. Au, X.P. Zhou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **245** (2006) 17-25.
- [149] H. Schmidt, M. Akarsu, T.S. Mueller, K. Moh, G. Schaefer, D.J. Strauss, M. Naumann, *Res. Chem. Intermed.* **31** (2005) 535-553.
- [150] M. Akarsu, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2006.
- [151] G. Frenzer, W.F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.* **36** (2006) 281-331.
- [152] Y. Deng, W.F. Maier, *J. Catal.* **199** (2001) 115-122.
- [153] Y. Deng, C. Lettmann, W.F. Maier, *Appl. Cat. A* **214** (2001) 31-46.
- [154] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33-72.
- [155] H.D. Gesser, P.C. Goswami, *Chem. Rev.* **89** (1989) 765-788.
- [156] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 22-45.
- [157] W.F. Maier, J.A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruysse, P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35** (1996) 180-182.
- [158] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).
- [159] L.G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 3113-3123.
- [160] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angew. Chem.* **116** (2004) 410-451.
- [161] R. Gorges, S. Meyer, G. Kreisel, *J. Photochem. Photobiol., A* **167** (2004) 95-99.
- [162] M. Geissler, Y. Xia, *Adv. Mater.* **16** (2004) 1249-1269.
- [163] C. Daniel, F. Mücklich, Z. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **208-209** (2003) 317-321.
- [164] A.F. Lasagni, M. Seyler, C. Holzapfel, F. Mücklich, W.F. Maier, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2228-2232.
- [165] A. Shishido, I.B. Divliansky, I.C. Khoo, T.S. Mayer, S. Nishimura, G.L. Egan, T.E. Mallouk, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3332-3334.
- [166] H. Segawa, N. Abrams, T.E. Mallouk, I. Divliansky, T.S. Mayer, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 3507-3510.
- [167] H. Segawa, H. Misawa, T. Yano, S. Shibata, *Fabrication of periodic arrays of top-gathering titania-organic hybrid pillars derived from multi-beam laser interference*, in: *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **6106 (Photon Processing in Microelectronics and Photonics V)** (2006), 61060N/1-61060N/9. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering.

- [168] H. Segawa, J. Tabuchi, K. Yoshida, S. Matsuo, H. Misawa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **32** (2004) 287-291.
- [169] H. Segawa, K. Yoshida, T. Kondo, S. Matsuo, H. Misawa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26** (2003) 1023-1027.
- [170] M. Campell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning, A.J. Turberfield, *Nature* **404** (2000) 53-56.
- [171] D.N. Sharp, M. Campbell, E.R. Dedman, M.T. Harrison, R.G. Denning, A.J. Turberfield, *Optical and Quantum Electronics* **34** (2002) 3-12.
- [172] S. Shoji, H.-B. Sun, S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 608-610.
- [173] S. Kawada, A. Shoji, Patent, JP2004077747, 2004.
- [174] A.F. Lasagni, C. Holzapfel, F. Mücklich, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 1555-1560.
- [175] T. Recktenwald, F. Mücklich, *Prakt. Met.* **40** (2003) 614-636.
- [176] C. Daniel, F. Mücklich, J. Mueller, P. Rehbein, V. Haas, *Prakt. Met. Sonderband* **34** (2003) 323-330.
- [177] C. Daniel, F. Mücklich, *Wear* **257** (2004) 266-270.
- [178] A.F. Lasagni, M. Nejati, R. Clasen, F. Mücklich, *Adv. Eng. Mat.* **8** (2006) 580-584.
- [179] K.W. Liu, C. Gachot, P. Leibenguth, F. Mücklich, *Appl. Surf. Sci.* **247** (2005) 550-555.
- [180] F. Yu, Dissertation, 2006.
- [181] F. Yu, F. Mücklich, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C.-M. Lehr, U. Bakowsky, *Biomacromolecules* **6** (2005) 1160-1167.
- [182] F. Yu, P. Li, H. Shen, S. Mathur, C.-M. Lehr, U. Bakowsky, F. Mücklich, *Biomaterials* **26** (2005) 2307-2312.
- [183] M. Veith, K. Andres, C. Petersen, C. Daniel, C. Holzapfel, F. Mücklich, *Adv. Eng. Mat.* **7** (2005) 27-30.
- [184] V. Sivakov, C. Petersen, C. Daniel, H. Shen, F. Mücklich, S. Mathur, *Appl. Surf. Sci.* **247** (2005) 513-517.
- [185] <http://www.uv-consulting.de/cms/upload/pdf/photochem/BALRS1WEB.pdf>, Stand: 07.05.2007.
- [186] Philips, Datenblatt "Photolita und Argaphoto Aufnahmelampen", (2004).
- [187] Osram, Broschüre "Fluorescent Lamps", (2004).
- [188] H. Vogel, Gerthsen Physik, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1995).
- [189] K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, V. Pimienta, E. Oliveros, M.-T. Maurtette, F. Benoit-Marquie, *Photochem. Photobiol. Sci.* **4** (2005) 406-408.

- [190] H. Liu, J. Yuan, W. Shangguan, *Energy and Fuels* **20** (2006) 2289-2292.
- [191] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, Handbook of Photochemistry, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York (1993).
- [192] J. Scheidtmann, J.W. Saalfrank, W.F. Maier, *Studies in Surface Science and Catalysis* **145** (2003) 13-20.
- [193] R. Fahrmeir, R. Kuentler, I. Pigeot, G. Tuetz, Statistik - Der Weg zur Datenanalyse, 5. verbesserte Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (2004).
- [194] H.A. Hartwig, *Z. anorg. allg. Chem.* **444** (1978) 151-166.
- [195] P.E. Tomaszewski, *Phase Transitions* **38** (1992) 127-220.
- [196] S. Storck, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1999.
- [197] S. Klein, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1998.
- [198] C. Selzner, Diplomarbeit, Saarbrücken (2006).
- [199] J.W. Saalfrank, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2003.
- [200] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 3555.
- [201] S. Dire, F. Babonneau, G. Carturan, J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* **147-148** (1992) 62-66.
- [202] J. Scheidtmann, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2003.
- [203] Sicherheitsdatenblatt Isooktan.
- [204] T. Wolter, A. Frantzen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [205] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, *Appl. Cat. B* **32** (2001) 215-227.
- [206] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1916) 2221-2295.
- [207] S. Brunner, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723-1732.

## 9 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celcius	mmol	Millimol
µm	Mikrometer	mol	Mol
µmol	Mikromol	mW	Milliwatt
Abb.	Abbildung	nm	Nanometer
acac	Acetylacetonat	OAc	Acetat
DEDMS	Diethoxydimethylsilan	O <sup>i</sup> Pr	Isopropoxid
Dot.	Dotierung	O <sup>n</sup> Pr	<i>n</i> -propoxid
EDX	Energiedispersive Röntgenanalytik	O <sup>sec</sup> Bu	sek-butoxid
FEP	Fluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer	Pos.	Position
FIB	Focused Ion Beam	ppm	parts per million
GC	Gaschromatographie	Prod.	Produzierte / Produktion
Gew%	Gewichtsprozent	Ref.	Referenz
h	Stunde	Rel.	Relativ
HT	High-Throughput	REM	Rasterelektronenmikroskopie
IR	Infrarot	ROI	Region of Interest
K	Kelvin	t	Zeit
L	Liter	TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
m	Meter	TEOS	Tetraethylorthosilicat
MFC	Massendurchflussregler	Und.	undotiert
mg	Milligramm	UV	Ultraviolett
min	Minute	Vis	Sichtbares Licht
mJ	Millijoule	Vol.-%	Volumprozent
mK	Millikelvin	W	Watt
mL	Milliliter	WLI	Weißlichtinterferometrie
mL <sub>N</sub>	Milliliter unter Normbedingungen	XRD	Röntgenbeugung
mm	Millimeter		

## 10 Verzeichnis der verwendeten Geräte

<i>Beschreibung</i>	<i>Typenbezeichnung</i>	<i>Hersteller</i>
Software	Plattenbau	J. Scheidtmann
Software	IRTestRig	J. Scheidtmann
Software	ir_conv	D. Klär
Software	cal_fake	D. Klär
Software	ADP 5.0	Porotec
Pipettierroboter	Lissy	Zinsser Analytic
Roboter-Steuerungssoftware	Zinsser REDI v 5.3.0	Zinsser Analytic
Orbitalschüttler	Titramax 100	Heidolph Instruments
Ofen	CWF 1100	Carbolite
Ofen	CSF 1100	Ströhlein Instruments
Ofen-Steuerungssoftware	S27	Nabertherm
IR-Kamera	AEGAIS PtSi 256	AIM
IR-Reaktor	Sonderanfertigung	Werkstatt der Physikalischen Chemie (Universität des Saarlandes)
Sensorreaktor	Sonderanfertigung	Werkstatt der Physikalischen Chemie (Universität des Saarlandes)
Gasmesscomputer	GMA 300	GfG
Software	GMAPC Interface v 3.50	GfG
Massendurchflussregler	El-Flow, F-200C & F-201C	Bronkhorst Hi-Tec
Temperaturregler	iTron 16 und dTron 04	Jumo
Physisorptionsmessgerät	Sorpty 1750	Fisons Instruments
Röntgendiffraktometer	G670	Huber
Elementaranalyse	Analyzer CHN-900	Leco
Gaschromatograph	6890 GC mit Autosampler und Wärmeleit-	Agilent
GC-Software	GC Chemstation A.08.03	Agilent
UV-VIS-Spektrometer	Lambda 25	Perkin-Elmer
Quecksilbertauchlampe	TQ-150	Heraeus NobleLight
500W-Photolampe	Agarphoto PF 318	Philips
Energiesparlampen	Osram Dulux® S G23, 11W	Osram
UV-VIS-Spektrometer	Lambda 10 UV/VIS/NIR-Spektrometer	Perkin-Elmer
Transmissionselektronenmikroskop	JEM 2011	JEOL
Dual-Beam-Workstation	Strata DB 235	FEI
Weißlichtinterferometer	New View 200	Zygo
Nd:YAG-Laser	Quanta-Ray PRO 290	Spectra Physics
Multimeter	3860-M	Roline
Spin-Coater	WS-400B-6NPP/Lite	Laurell
Spritzenpumpe	A-99	Bioblock Scientific
Solarsimulator	LS0050	LOT-Oriel

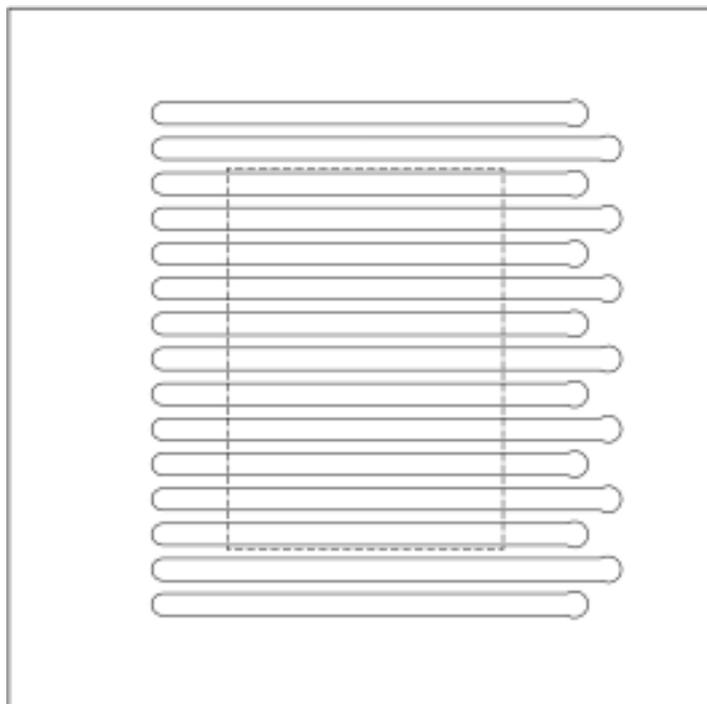
## 11 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>
1-Butanol	ZChL	zur	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * H <sub>2</sub> O	ABCR	
1-Propanol	ZChL	zur	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99,99 %
2-Butanol	ZChL	zur	IrCl <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich	
2-Propanol	ZChL	reinst	KNO <sub>3</sub>	ZChL	p.a.
Acetylaceton	Sigma-Aldrich	99,9 %	La(acac) <sub>3</sub>	Aldrich	
AgNO <sub>3</sub>	ABCR	99,9 %	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Fluka	p.a.
Al(acac) <sub>3</sub>	Aldrich		La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Merck	
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9 H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	99,999 %	LiNO <sub>3</sub>	Fluka	p.a.
Al(O <sup>18</sup> Cu) <sub>3</sub>	Alfa Aesar	97 %	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99,999 %
AuBr <sub>3</sub>	ABCR		Methanol	ZChL	zur
AuCl <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99,99 %	Mg(acac) <sub>2</sub>		
Ba(OAc) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99 %	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Merck	
BaCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O			Mn(acac) <sub>3</sub>	Aldrich	technisch
Bi(OAc) <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,99 %	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Merck	98,5 %
Bismut-2-Ethylhexanoat	Alfa Aesar		Mo(O <sup>i</sup> Pr) <sub>5</sub>	Alfa Aesar	5 % in 2-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Merck	p.a.	NaNO <sub>3</sub>	Merck	p.a.
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Fluka	p.a.	Nb(OEt) <sub>5</sub>	Acros	99,95 %
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	reinst	NbCl <sub>5</sub>	Alfa Aesar	99 %
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O			Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich	99,9 %
Co(OAc) <sub>2</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Lancaster	99 %	Nd(OAc) <sub>3</sub>	Aldrich	99,9 %
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9 H <sub>2</sub> O	Riedel de	p.a.	Ni(acac) <sub>2</sub>	ABCR	98 %
CsCl	Merck	p.a.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Merck	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 3 H <sub>2</sub> O	Fluka	p.a.	OV(acac) <sub>2</sub>	Acros	
Diacetonalkohol	Sigma-Aldrich	99 %	OV(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	ABCR	98 %
Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Aldrich	99,9 %	OV(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	ABCR	98 %
Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99,9 %	Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Alfa Aesar	
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	ABCR	99,9 %	Pb(OAc) <sub>2</sub> * Pb(OH) <sub>2</sub>	Aldrich	
Fe(acac) <sub>3</sub>	Schuchardt		Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9 H <sub>2</sub> O	Fluka	p.a.	Pd(OAc) <sub>2</sub>		
Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99,9 %	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Heraeus	
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Aldrich	99,9 %	PtBr <sub>4</sub>	Alfa Aesar	99,99 %
Ge(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97 %	Rb(acac)	Sigma-Aldrich	
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	Aldrich	98 %	ReCl <sub>5</sub>	Sigma-Aldrich	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>			RhCl <sub>3</sub> * H <sub>2</sub> O	Johnson	
H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich		RuCl <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Aldrich	
HCl. konz.	Merck	p.a.	Sb(OAc) <sub>3</sub>	Aldrich	
HfCl <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	98 %	Sb(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99,9 %

<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>
SbCl <sub>3</sub>	Riedel de	99 %	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Alfa Aesar	98 %
Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99,9 %	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	ABCR	97 %
Si(OEt) <sub>4</sub>	Acros	98 %	Ti(O <sup>n</sup> Pr) <sub>4</sub>	Lancaster	98 %
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Aldrich	99,9 %	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Strem	
Sn(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Alfa Aesar	98 %	WCl <sub>6</sub>	Acros	99,9 %
SnCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	Aldrich	99 %	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ABCR	99,9 %
Sr(OAc) <sub>2</sub>	Aldrich		Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	ABCR	99,9 %
Sr(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub>	ABCR	98 %	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Chempur	99,9 %
SrCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Merck		Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Chempur	99,9 %
Ta(OEt) <sub>5</sub>	ABCR	99,99 %	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	ZChL	99,9 %
Ta(OEt) <sub>5</sub>	Aldrich	99,99 %	Zn(OAc) <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	Fluka	p.a.
Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	99,9 %	Zr(O <sup>n</sup> Pr) <sub>4</sub>	Alfa Aesar	70 %
TeCl <sub>4</sub>	Aldrich	99 %	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * x H <sub>2</sub> O	Aldrich	99,9 %
Ti(O <sup>i</sup> Bu) <sub>4</sub>					

## 12 Belegungspläne und zur Synthese verwendete Lösungen

Im folgenden sind die Belegungspläne der im Hochdurchsatzverfahren vermessenen Katalysatorbibliotheken gezeigt. Die Darstellung der Belegungspläne folgt der Anordnung der Proben innerhalb des in Abb. 12-1 markierten gestrichelten Rahmens in 11 Zeilen, von denen die ersten 5 und die letzten 5 Zeile für Messproben benutzt wurden, während die mittlere für Referenz- und Blindproben verwendet wurde. Die Position der Zentralachse der verwendeten Photolampe ist in den Belegungsplänen durch  $\otimes$  markiert. Sind für einen Belegungsplan mehrere dotierte Materialien angegeben, so bezieht sich der Belegungsplan jeweils auf einen Dotiergehalt und ein Matrixmaterial in einer Messung. Des Weiteren wird bei Dotierbibliotheken jeweils auf die entsprechende Tabelle mit den Dotierlösungen verwiesen; entsprechend sind die Lösungen für die Synthese der hochdiversen binären Bibliothek angegeben. Die Lösungen für die Matrixelemente bei Dotierbibliotheken sind den allgemeinen Synthesevorschriften im experimentellen Teil zu entnehmen, ebenso wie weitere benötigte Lösungen, wie z.B. Säuremischungen.



**Abb. 12-1:** Schematische Darstellung des Probehalters; der Bereich, in dem die untersuchten Proben platziert wurden, ist durch den gestrichelten Rahmen markiert.

**12.1 Dotiertes Titanoxid:  $M_1Ti_{99}$** 

Li	Ba	Mo	Zn	Sn	Pr	Dy	Lu	Ga	Hf
Na	Sc	Co	Al	Se	Nd	Ho	B	Bi	W
Rb	Y	Ni	In	Te	Sm	Er	Cd	Tb	Mn
Mg	V	Pt	Si	La	Eu	Tm	Ti	Sr	Fe
Ca	Cr	Cu	Ge	Ce	Gd	Yb	K	Zr	Nb
				Ref.	⊗	Blank			

Die verwendeten Dotierlösungen sind in Tabelle 12-1 angegeben.

**Tabelle 12-1: Übersicht über die bei der Synthese von dotierten Titanoxiden  $M_1Ti_{99}$  verwendeten Dotierlösungen; Konzentration der Lösung:  $c = 0.1 \text{ mol/L}$** 

<i>Element</i>	<i>Chemikalie</i>	<i>Lösemittel</i>	<i>Element</i>	<i>Chemikalie</i>	<i>Lösemittel</i>
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Mo	$\text{Mo}(\text{O}^i\text{Pr})_5$	2-Propanol
Ba	$\text{BaBr}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Na	$\text{NaNO}_3$	Methanol
Bi	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	2-Propanol	Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol
B	$\text{H}_3\text{BO}_3$	2-Propanol	Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Nb	$\text{Nb}(\text{OEt})_5$	Methanol
Ce	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	Methanol	Pt	$\text{PtCl}_2$	Methanol
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Pr	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol
Dy	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Rb	$\text{Rb}(\text{acac})$	Methanol
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	Methanol	Sm	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol
Er	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Sc	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$	2-Propanol
Eu	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Se	$\text{H}_2\text{SeO}_4$	2-Propanol
Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Si	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	Methanol
Ga	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Methanol	Sn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol
Ge	$\text{Ge}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	Methanol	Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Methanol/Wasser (9:1 v/v)
Hf	$\text{HfCl}_4$	Methanol	Te	$\text{H}_6\text{TeO}_6$	Methanol
Ho	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Methanol	Tb	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	Methanol
In	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	Methanol	Tm	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol
K	$\text{KNO}_3$	Methanol/Wasser (9:1 v/v)	Ti	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	2-Propanol
Ca	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	V	$\text{V}(\text{acac})_3$	Methanol
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	W	$\text{WCl}_6$	Methanol
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	Methanol	Yb	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$	Methanol
La	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol	Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	Methanol
Li	$\text{LiCl}$	2-Propanol	Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	Methanol
Lu	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$	Methanol	Zr	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$	Methanol
Mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2-Propanol			
Mn	$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Methanol			

## 12.2 Dotiertes Eisenoxid, Zinkoxid, Nioboxid und Wolframoxid (Dotiergehalt 1 mol%)

Ag	Bi	Cr	Eu	Hf	La	Mo	Pb	Re	Se
Al	Ca	Cs	Fe	Ho	Li	Na	Pd	Rh	Si
Au	Cd	Cu	Ga	In	Lu	Nb	Pr	Ru	Sm
B	Ce	Dy	Gd	Ir	Mg	Nd	Pt	Sb	Sn
Ba	Co	Er	Ge	K	Mn	Ni	Rb	Sc	Sr
				Ref.	⊗	Blank			
Ta	V	Zr							
Tb	W	Und.							
Te	Y								
Ti	Yb								
Tm	Zn								

Die verwendeten Dotierlösungen sind in Tabelle 12-2 zu finden.

**Tabelle 12-2: Übersicht über die bei der Synthese von dotierten Bismutoxiden  $M_xBi_{100-x}$ , Zinkoxiden  $M_xZn_{100-x}$  und dotierten Oxiden der Zusammensetzungen  $M_xAl_{50-0.5x}Bi_{50-0.5x}$  und  $M_xAl_{40-0.4x}Bi_{40-0.4x}Pb_{20-0.2x}$  verwendeten Dotierlösungen; Konzentration der Lösung:  $c = 0.1$  mol/L**

Element	Chemikalie	Lösemittel	Element	Chemikalie	Lösemittel
Ag	AgNO <sub>3</sub>	Methanol	Na	NaNO <sub>3</sub>	Methanol
Al1	Al(O <sup>sec</sup> Bu) <sub>3</sub>	2-Propanol	Nb1	NbCl <sub>5</sub>	Methanol
Al2	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9 H <sub>2</sub> O	Methanol	Nb2	Nb(OEt) <sub>5</sub>	Methanol
Au1	AuBr <sub>3</sub>	Methanol	Nd	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol
Au2	AuCl <sub>3</sub>	Methanol	Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol
B	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Methanol	Pb	Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Methanol
Ba	BaCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	Pd1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Methanol
Bi	Bismut-2-Ethylhexanoat	1-Propanol	Pd2	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Methanol
Ca	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Methanol	Pr	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Methanol
Cd	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Methanol	Pt	PtBr <sub>4</sub>	2-Propanol
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	Rb	Rb(acac)	Methanol
Co	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	Re	ReCl <sub>5</sub>	Methanol
Cr	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9 H <sub>2</sub> O	Methanol	Rh	RhCl <sub>3</sub> * H <sub>2</sub> O	Methanol
Cs	CsCl	Methanol	Ru	RuCl <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Methanol
Cu	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 3 H <sub>2</sub> O	Methanol	Sb	SbCl <sub>3</sub>	Methanol
Dy	Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Methanol	Sc	Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Methanol
Er	Er(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Methanol	Se	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	Methanol
Eu	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	Si	Si(OEt) <sub>4</sub>	2-Propanol
Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9 H <sub>2</sub> O	Methanol	Sm	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Methanol
Ga	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * H <sub>2</sub> O	Methanol	Sn	SnCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	Methanol
Gd	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	Sr	SrCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol
Ge	Ge(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Methanol	Ta	Ta(OEt) <sub>5</sub>	Methanol
Hf	HfCl <sub>4</sub>	Methanol	Tb	Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Methanol
Ho	Ho(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * H <sub>2</sub> O	Methanol	Te1	TeCl <sub>4</sub>	Methanol
In	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 5 H <sub>2</sub> O	Methanol	Te2	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>	Methanol
Ir	IrCl <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	Ti	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	2-Propanol
K	KNO <sub>3</sub>	Methanol/Wasser (9:1 v/v)	Tm	Tm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol
La	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	V	OV(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>	Methanol
Li	LiNO <sub>3</sub>	Methanol	W	WCl <sub>6</sub>	Methanol
Lu	Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Methanol	Y	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol
Mg	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol	Yb	Yb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * x H <sub>2</sub> O	Methanol
Mn1	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 4 H <sub>2</sub> O	Methanol	Zn1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Methanol
Mn2	Mn(acac) <sub>3</sub>	Methanol	Zn2	Zn(OAc) <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	Methanol
Mo	Mo(O <sup>i</sup> Pr) <sub>5</sub>	2-Propanol	Zr	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * x H <sub>2</sub> O	Methanol

### 12.3 Dotiertes Bismutoxid: (Dotiergehalt 1 und 5 mol%) und Zinkoxid (Dotiergehalt 5 mol%)

Ag	B	Ce	Dy	Gd	Ir	Mg	Nb1	Pd1	Re
Al1	Ba	Co	Er	Ge	K	Mn1	Nb2	Pd2	Rh
Al2	Bi	Cr	Eu	Hf	La	Mn2	Nd	Pr	Ru
Au1	Ca	Cs	Fe	Ho	Li	Mo	Ni	Pt	Sb
Au2	Cd	Cu	Ga	In	Lu	Na	Pb	Rb	Sc
				Ref.	⊗ Blank				
Se	Ta	V	Zn2						
Si	Tb	W	Zr						
Sm	Te1	Y	Und.						
Sn	Ti	Yb							
Sr	Tm	Zn1							

Die verwendeten Dotierlösungen sind in Tabelle 12-2 zu finden.

## 12.4 Hochdiverse binäre Mischoxide: $M^1_{50}M^2_{50}$

1	6	11	16	21	26	31	36	41	46
2	7	12	17	22	27	32	37	42	47
3	8	13	18	23	28	33	38	43	48
4	9	14	19	24	29	34	39	44	49
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
				Ref.	⊗	Blank			
51	56	61	66	71	76	81	86	91	96
52	57	62	67	72	77	82	87	92	97
53	58	63	68	73	78	83	88	93	98
54	59	64	69	74	79	84	89	94	99
55	60	65	70	75	80	85	90	95	100

**Tabelle 12-3: Übersicht über die zur Synthese der hochdiversen Startbibliothek verwendeten Lösungen. Die Konzentration beträgt  $c = 0.25$  mol/L, als Lösemittel wird ein Gemisch aus Isopropanol / Propionsäure (3:2 v/v) verwendet.**

Bezeichnung	Vorstufe	Bezeichnung	Vorstufe
Al1	$\text{Al}(\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})_3$	Sb2	$\text{Sb}(\text{O}^i\text{Pr})_3$
Al2	$\text{Al}(\text{acac})_3$	Sn	$\text{Sn}(\text{O}^i\text{Pr})_4$
Ba	$\text{Ba}(\text{OAc})_2$	Sr1	$\text{Sr}(\text{O}^i\text{Pr})_2$
Bi	$\text{Bi}(\text{OAc})_3$	Sr2	$\text{Sr}(\text{OAc})_2$
Co	$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Ta	$\text{Ta}(\text{OEt})_5$
Fe	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Ti1	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$
La1	$\text{La}(\text{acac})_3$	Ti2	$\text{Ti}(\text{O}^n\text{Pr})_4$
La2	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Ti3	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$
Mg	$\text{Mg}(\text{acac})_2$	V1	$\text{OV}(\text{O}^i\text{Pr})_3$
Mn1	$\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	V2	$\text{OV}(\text{acac})_2$
Mn2	$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Y	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
Nd	$\text{Nd}(\text{OAc})_3$	Yb	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$
Ni	$\text{Ni}(\text{acac})_2$	Zn	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Pb	$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Zr	$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$
Sb1	$\text{Sb}(\text{OAc})_3$		

## 12.4.1 Messung 1

<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>
1	Al1-Ba	35	Al2-Mn1	69	Ba-Sr1
2	Al1-Bi	36	Al2-Mn2	70	Ba-Sr2
3	Al1-Co	37	Al2-Nd	71	Ba-Ta
4	Al1-Fe	38	Al2-Ni	72	Ba-Ti1
5	Al1-La1	39	Al2-Pb	73	Ba-Ti2
6	Al1-La2	40	Al2-Sb1	74	Ba-Ti3
7	Al1-Mg	41	Al2-Sb2	75	Ba-Y
8	Al1-Mn1	42	Al2-Sn	76	Ba-Zn
9	Al1-Mn2	43	Al2-Sr1	77	Ba-Zr
10	Al1-Nd	44	Al2-Sr2	78	Ba-Yb
11	Al1-Ni	45	Al2-Ta	79	Ba-V1
12	Al1-Pb	46	Al2-Ti1	80	Ba-V2
13	Al1-Sb1	47	Al2-Ti2	81	Bi-Co
14	Al1-Sb2	48	Al2-Ti3	82	Bi-Fe
15	Al1-Sn	49	Al2-Y	83	Bi-La1
16	Al1-Sr1	50	Al2-Zn	84	Bi-La2
17	Al1-Sr2	51	Al2-Zr	85	Bi-Mg
18	Al1-Ta	52	Al2-Yb	86	Bi-Mn1
19	Al1-Ti1	53	Al2-V1	87	Bi-Mn2
20	Al1-Ti2	54	Al2-V2	88	Bi-Nd
21	Al1-Ti3	55	Ba-Bi	89	Bi-Ni
22	Al1-Y	56	Ba-Co	90	Bi-Pb
23	Al1-Zn	57	Ba-Fe	91	Bi-Sb1
24	Al1-Zr	58	Ba-La1	92	Bi-Sb2
25	Al1-Yb	59	Ba-La2	93	Bi-Sn
26	Al1-V1	60	Ba-Mg	94	Bi-Sr1
27	Al1-V2	61	Ba-Mn1	95	Bi-Sr2
28	Al2-Ba	62	Ba-Mn2	96	Bi-Ta
29	Al2-Bi	63	Ba-Nd	97	Bi-Ti1
30	Al2-Co	64	Ba-Ni	98	Bi-Ti2
31	Al2-Fe	65	Ba-Pb	99	Bi-Ti3
32	Al2-La1	66	Ba-Sb1	100	Bi-Y
33	Al2-La2	67	Ba-Sb2		
34	Al2-Mg	68	Ba-Sn		

**12.4.2 Messung 2**

<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>
1	Bi-Zn	35	Fe-Nd	69	La1-Y
2	Bi-Zr	36	Fe-Ni	70	La1-Zn
3	Bi-Yb	37	Fe-Pb	71	La1-Zr
4	Bi-V1	38	Fe-Sb1	72	La1-Yb
5	Bi-V2	39	Fe-Sb2	73	La1-V1
6	Co-Fe	40	Fe-Sn	74	La1-V2
7	Co-La1	41	Fe-Sr1	75	La2-Mg
8	Co-La2	42	Fe-Sr2	76	La2-Mn1
9	Co-Mg	43	Fe-Ta	77	La2-Mn2
10	Co-Mn1	44	Fe-Ti1	78	La2-Nd
11	Co-Mn2	45	Fe-Ti2	79	La2-Ni
12	Co-Nd	46	Fe-Ti3	80	La2-Pb
13	Co-Ni	47	Fe-Y	81	La2-Sb1
14	Co-Pb	48	Fe-Zn	82	La2-Sb2
15	Co-Sb1	49	Fe-Zr	83	La2-Sn
16	Co-Sb2	50	Fe-Yb	84	La2-Sr1
17	Co-Sn	51	Fe-V1	85	La2-Sr2
18	Co-Sr1	52	Fe-V2	86	La2-Ta
19	Co-Sr2	53	La1-Mg	87	La2-Ti1
20	Co-Ta	54	La1-Mg	88	La2-Ti2
21	Co-Ti1	55	La1-Mn1	89	La2-Ti3
22	Co-Ti2	56	La1-Mn2	90	La2-Y
23	Co-Ti3	57	La1-Nd	91	La2-Zn
24	Co-Y	58	La1-Ni	92	La2-Zr
25	Co-Zn	59	La1-Pb	93	La2-Yb
26	Co-Zr	60	La1-Sb1	94	La2-V1
27	Co-Yb	61	La1-Sb2	95	La2-V2
28	Co-V1	62	La1-Sn	96	Mg-Mn1
29	Co-V2	63	La1-Sr1	97	Mg-Mn2
30	Fe-La1	64	La1-Sr2	98	Mg-Nd
31	Fe-La2	65	La1-Ta	99	Mg-Ni
32	Fe-Mg	66	La1-Ti1	100	Mg-Pb
33	Fe-Mn1	67	La1-Ti2		
34	Fe-Mn2	68	La1-Ti3		

## 12.4.3 Messung 3

<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>
1	Mg-Pb	35	Mn2-Sn	69	Ni-Y
2	Mg-Sb1	36	Mn2-Sr1	70	Ni-Zn
3	Mg-Sb2	37	Mn2-Sr2	71	Ni-Zr
4	Mg-Sn	38	Mn2-Ta	72	Ni-Yb
5	Mg-Sr1	39	Mn2-Ti1	73	Ni-V1
6	Mg-Sr2	40	Mn2-Ti2	74	Ni-V2
7	Mg-Ta	41	Mn2-Ti3	75	Pb-Sb1
8	Mg-Ti1	42	Nd-Ni	76	Pb-Sb2
9	Mg-Ti2	43	Nd-Pb	77	Pb-Sn
10	Mg-Ti3	44	Nd-Sb1	78	Pb-Sr1
11	Mg-Y	45	Nd-Sb2	79	Pb-Sr2
12	Mg-Zn	46	Nd-Sn	80	Pb-Ta
13	Mg-Zr	47	Nd-Sr1	81	Pb-Ti1
14	Mg-Yb	48	Nd-Sr2	82	Pb-Ti2
15	Mg-V1	49	Nd-Ta	83	Pb-Ti3
16	Mg-V2	50	Nd-Ti1	84	Pb-Y
17	Mn1-Nd	51	Nd-Ti2	85	Pb-Zn
18	Mn1-Ni	52	Nd-Ti3	86	Pb-Zr
19	Mn1-Pb	53	Nd-Y	87	Pb-Yb
20	Mn1-Sb1	54	Nd-Zn	88	Pb-V1
21	Mn1-Sb2	55	Nd-Zr	89	Pb-V2
22	Mn1-Sn	56	Nd-Yb	90	Sb1-Sn
23	Mn1-Sr1	57	Nd-V1	91	Sb1-Sr1
24	Mn1-Sr2	58	Nd-V2	92	Sb1-Sr2
25	Mn1-Ta	59	Ni-Pb	93	Sb1-Ta
26	Mn1-Ti1	60	Ni-Sb1	94	Sb1-Ti1
27	Mn1-Ti2	61	Ni-Sb2	95	Sb1-Ti2
28	Mn1-Ti3	62	Ni-Sn	96	Sb1-Ti3
29	Mn1-Y	63	Ni-Sr1	97	Sb1-Y
30	Mn2-Nd	64	Ni-Sr2	98	Sb1-Zn
31	Mn2-Ni	65	Ni-Ta	99	Sb1-Zr
32	Mn2-Pb	66	Ni-Ti1	100	Sb1-Yb
33	Mn2-Sb1	67	Ni-Ti2		
34	Mn2-Sb2	68	Ni-Ti3		

**12.4.4 Messung 4**

<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Pos.</i>	<i>Zusammensetzung</i>
1	Sb1-V1	29	Sr1-Ti2	57	Ti1-Zn
2	Sb1-V2	30	Sr1-Ti3	58	Ti1-Zr
3	Sb2-Sn	31	Sr1-Y	59	Ti1-Yb
4	Sb2-Sr1	32	Sr1-Zn	60	Ti1-V1
5	Sb2-Sr2	33	Sr1-Zr	61	Ti2-Y
6	Sb2-Ta	34	Sr1-Yb	62	Ti2-Zn
7	Sb2-Ti1	35	Sr1-V1	63	Ti2-Zr
8	Sb2-Ti2	36	Sr1-V2	64	Ti2-Yb
9	Sb2-Ti3	37	Sr2-Ta	65	Ti2-V1
10	Sb2-Y	38	Sr2-Ti1	66	Ti3-Y
11	Sb2-Zn	39	Sr2-Ti2	67	Ti3-Zn
12	Sb2-Zr	40	Sr2-Ti3	68	Ti3-Zr
13	Sb2-Yb	41	Sr2-Y	69	Ti3-Yb
14	Sb2-V1	42	Sr2-Zn	70	Ti3-V1
15	Sb2-V2	43	Sr2-Zr	71	Y-Zn
16	Sn-Sr1	44	Sr2-Yb	72	Y-Zr
17	Sn-Sr2	45	Sr2-V1	73	Y-Yb
18	Sn-Ta	46	Sr2-V2	74	Y-V1
19	Sn-Ti1	47	Ta-Ti1	75	Y-V2
20	Sn-Ti2	48	Ta-Ti2	76	Zn-Zr
21	Sn-Ti3	49	Ta-Ti3	77	Zn-Yb
22	Sn-Y	50	Ta-Y	78	Zn-V1
23	Sn-Zn	51	Ta-Zn	79	Zn-V2
24	Sn-Zr	52	Ta-Zr	80	Zr-Yb
25	Sn-Yb	53	Ta-Yb	81	Zr-V1
26	Sn-V1	54	Ta-V1	82	Zr-V2
27	Sn-V2	55	Ta-V2	83	Yb-V1
28	Sr1-Ti1	56	Ti1-Y	84	Yb-V2

**12.5 Composition Spread Al-Bi-Pb-Oxid mit 10 mol% Schrittweite**

1	6	11	16	21	26	31	36	41	46
2	7	12	17	22	27	32	37	42	47
3	8	13	18	23	28	33	38	43	48
4	9	14	19	24	29	34	39	44	49
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
				Ref.	⊗	Blank			
51	56	61	66						
52	57	62							
53	58	63							
54	59	64							
55	60	65							

## 12.5.1 Messung 1

<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>
1 Bi <sub>40</sub> Pb <sub>60</sub>	18 Al <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub>	35 Al <sub>20</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>10</sub>	52 Al <sub>10</sub> Pb <sub>90</sub>
2 Al <sub>10</sub> Bi <sub>80</sub> Pb <sub>10</sub>	19 Al <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	36 Al <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub>	53 Al <sub>10</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>80</sub>
3 Al <sub>70</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>20</sub>	20 Al <sub>10</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>50</sub>	37 Bi <sub>100</sub>	54 Al <sub>40</sub> Bi <sub>20</sub> Pb <sub>40</sub>
4 Al <sub>40</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>30</sub>	21 Al <sub>30</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>40</sub>	38 Bi <sub>80</sub> Pb <sub>20</sub>	55 Al <sub>50</sub> Pb <sub>50</sub>
5 Al <sub>30</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>10</sub>	22 Bi <sub>10</sub> Pb <sub>90</sub>	39 Al <sub>10</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>30</sub>	56 Al <sub>80</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>10</sub>
6 Al <sub>30</sub> Pb <sub>70</sub>	23 Al <sub>30</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>60</sub>	40 Al <sub>40</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>20</sub>	57 Bi <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub>
7 Al <sub>20</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>20</sub>	24 Al <sub>60</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>70</sub>	41 Al <sub>30</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>20</sub>	58 Pb <sub>100</sub>
8 Al <sub>50</sub> Bi <sub>20</sub> Pb <sub>30</sub>	25 Al <sub>20</sub> Bi <sub>0</sub> Pb <sub>80</sub>	42 Al <sub>40</sub> Pb <sub>60</sub>	59 Al <sub>80</sub> Pb <sub>20</sub>
9 Al <sub>10</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>20</sub>	26 Bi <sub>20</sub> Pb <sub>80</sub>	43 Bi <sub>50</sub> Pb <sub>50</sub>	60 Al <sub>80</sub> Bi <sub>20</sub>
10 Al <sub>20</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>50</sub>	27 Al <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub>	44 Al <sub>20</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>70</sub>	61 Al <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub>
11 Bi <sub>60</sub> Pb <sub>40</sub>	28 Al <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub>	45 Al <sub>20</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>40</sub>	62 Al <sub>70</sub> Bi <sub>20</sub> Pb <sub>10</sub>
12 Al <sub>10</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>40</sub>	29 Al <sub>100</sub>	46 Al <sub>10</sub> Bi <sub>20</sub> Pb <sub>70</sub>	63 Al <sub>70</sub> Bi <sub>0</sub> Pb <sub>30</sub>
13 Al <sub>30</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>30</sub>	30 Al <sub>50</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>10</sub>	47 Al <sub>40</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>10</sub>	64 Al <sub>60</sub> Bi <sub>20</sub> Pb <sub>20</sub>
14 Al <sub>10</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>60</sub>	31 Al <sub>30</sub> Bi <sub>20</sub> Pb <sub>50</sub>	48 Al <sub>60</sub> Pb <sub>40</sub>	65 Al <sub>50</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>40</sub>
15 Al <sub>90</sub> Pb <sub>10</sub>	32 Al <sub>50</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>20</sub>	49 Al <sub>40</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>50</sub>	66 Al <sub>0</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>30</sub>
16 Al <sub>20</sub> Bi <sub>20</sub> Pb <sub>60</sub>	33 Al <sub>60</sub> Bi <sub>10</sub> Pb <sub>30</sub>	50 Al <sub>20</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>30</sub>	
17 Al <sub>10</sub> Bi <sub>90</sub>	34 Al <sub>60</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>10</sub>	51 Al <sub>90</sub> Bi <sub>10</sub>	

## 12.5.2 Messung 2

<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>
1 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{70}\text{Pb}_{20}$	18 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{70}$	35 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{80}\text{Pb}_0$	52 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_0$
2 $\text{Al}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{10}$	19 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{30}$	36 $\text{Al}_{80}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{20}$	53 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{50}$
3 $\text{Al}_0\text{Bi}_{80}\text{Pb}_{20}$	20 $\text{Al}_0\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{80}$	37 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{60}\text{Pb}_{30}$	54 $\text{Al}_{50}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{20}$
4 $\text{Al}_{40}\text{Bi}_0\text{Pb}_{60}$	21 $\text{Al}_{50}\text{Bi}_{50}\text{Pb}_0$	38 $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{60}\text{Pb}_0$	55 $\text{Al}_{50}\text{Bi}_0\text{Pb}_{50}$
5 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{80}\text{Pb}_{10}$	22 $\text{Al}_{60}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{10}$	39 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{40}$	56 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{10}$
6 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{60}$	23 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{50}$	40 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{30}$	57 $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{50}$
7 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{80}$	24 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{70}$	41 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{60}$	58 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{60}\text{Pb}_{10}$
8 $\text{Al}_{50}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{40}$	25 $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{40}$	42 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{40}$	59 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{60}\text{Pb}_{20}$
9 $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{30}$	26 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{50}$	43 $\text{Al}_0\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{50}$	60 $\text{Al}_0\text{Bi}_{60}\text{Pb}_{40}$
10 $\text{Al}_{70}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{20}$	27 $\text{Al}_0\text{Bi}_{100}\text{Pb}_0$	44 $\text{Al}_0\text{Bi}_{90}\text{Pb}_{10}$	61 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{70}\text{Pb}_0$
11 $\text{Al}_0\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{60}$	28 $\text{Al}_{100}\text{Bi}_0\text{Pb}_0$	45 $\text{Al}_{60}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{20}$	62 $\text{Al}_0\text{Bi}_0\text{Pb}_{100}$
12 $\text{Al}_{50}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{10}$	29 $\text{Al}_{50}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{30}$	46 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{20}$	63 $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{20}$
13 $\text{Al}_{60}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_0$	30 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{40}$	47 $\text{Al}_0\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{90}$	64 $\text{Al}_{90}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_0$
14 $\text{Al}_{90}\text{Bi}_0\text{Pb}_{10}$	31 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_0\text{Pb}_{80}$	48 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{70}$	65 $\text{Al}_{30}\text{Bi}_{40}\text{Pb}_{30}$
15 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{70}\text{Pb}_{10}$	32 $\text{Al}_0\text{Bi}_{70}\text{Pb}_{30}$	49 $\text{Al}_0\text{Bi}_{30}\text{Pb}_{70}$	66 $\text{Al}_{40}\text{Bi}_{50}\text{Pb}_{10}$
16 $\text{Al}_{60}\text{Bi}_0\text{Pb}_{40}$	33 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_{90}\text{Pb}_0$	50 $\text{Al}_{60}\text{Bi}_{10}\text{Pb}_{30}$	
17 $\text{Al}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_{60}$	34 $\text{Al}_{80}\text{Bi}_{20}\text{Pb}_0$	51 $\text{Al}_{10}\text{Bi}_0\text{Pb}_{90}$	

**12.6 Composition Spread Al-Bi-Pb-Oxid mit 5 mol% Schrittweite**

1	6	11	16	21	26	31	36	41	46	51	56	61	66
2	7	12	17	22	27	32	37	42	47	52	57	62	
3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	
4	9	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64	
5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	
						Ref.	⊗	Blank					
67	72	77	82	87	92	97	102	107	112	117	122	127	132
68	73	78	83	88	93	98	103	108	113	118	123	128	
69	74	79	84	89	94	99	104	109	114	119	124	129	
70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	
71	76	81	86	91	96	101	106	111	116	121	126	131	

## 12.6.1 Messung 1

Aluminium-Vorstufe: Aluminiumtri-sek-butylat

<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>
1 Al <sub>30</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>35</sub>	18 Al <sub>60</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>5</sub>	35 Al <sub>25</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>40</sub>	52 Al <sub>25</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>35</sub>
2 Al <sub>30</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>10</sub>	19 Al <sub>40</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>10</sub>	36 Al <sub>50</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>10</sub>	53 Al <sub>35</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>35</sub>
3 Al <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub>	20 Al <sub>25</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>15</sub>	37 Al <sub>20</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>25</sub>	54 Al <sub>20</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>45</sub>
4 Al <sub>20</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>40</sub>	21 Al <sub>35</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>25</sub>	38 Al <sub>35</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>5</sub>	55 Al <sub>25</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>45</sub>
5 Al <sub>25</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>5</sub>	22 Al <sub>55</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>15</sub>	39 Al <sub>45</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>10</sub>	56 Al <sub>45</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>15</sub>
6 Al <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub>	23 Al <sub>20</sub> Bi <sub>75</sub> Pb <sub>5</sub>	40 Al <sub>45</sub> Bi <sub>55</sub>	57 Al <sub>55</sub> Bi <sub>45</sub>
7 Al <sub>35</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>30</sub>	24 Al <sub>25</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>10</sub>	41 Al <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub>	58 Al <sub>25</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>20</sub>
8 Al <sub>65</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>5</sub>	25 Al <sub>30</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>20</sub>	42 Al <sub>50</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>20</sub>	59 Al <sub>30</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>5</sub>
9 Al <sub>30</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>30</sub>	26 Al <sub>55</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>5</sub>	43 Al <sub>20</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>10</sub>	60 Al <sub>40</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>25</sub>
10 Al <sub>50</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>5</sub>	27 Al <sub>40</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>15</sub>	44 Al <sub>40</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>5</sub>	61 Al <sub>35</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>0</sub>
11 Al <sub>50</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>15</sub>	28 Al <sub>35</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>10</sub>	45 Al <sub>35</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>20</sub>	62 Al <sub>55</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>10</sub>
12 Al <sub>25</sub> Bi <sub>75</sub>	29 Al <sub>45</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>25</sub>	46 Al <sub>30</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>40</sub>	63 Al <sub>60</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>10</sub>
13 Al <sub>40</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>30</sub>	30 Al <sub>45</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>5</sub>	47 Al <sub>25</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>25</sub>	64 Al <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub>
14 Al <sub>20</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>50</sub>	31 Al <sub>35</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>15</sub>	48 Al <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	65 Al <sub>20</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>30</sub>
15 Al <sub>20</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>35</sub>	32 Al <sub>25</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>30</sub>	49 Al <sub>30</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>15</sub>	66 Al <sub>30</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>25</sub>
16 Al <sub>40</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>20</sub>	33 Al <sub>20</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>20</sub>	50 Al <sub>65</sub> Bi <sub>35</sub>	
17 Al <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub>	34 Al <sub>20</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>15</sub>	51 Al <sub>45</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>20</sub>	

Aluminium-Vorstufe: Aluminium(III)-acetylacetonat

<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>	<i>Pos. Zusammensetzung</i>
67 Al <sub>40</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>5</sub>	84 Al <sub>55</sub> Bi <sub>45</sub>	101 Al <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub>	118 Al <sub>65</sub> Bi <sub>35</sub>
68 Al <sub>25</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>30</sub>	85 Al <sub>20</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>15</sub>	102 Al <sub>50</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>5</sub>	119 Al <sub>35</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>35</sub>
69 Al <sub>45</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>5</sub>	86 Al <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	103 Al <sub>30</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>30</sub>	120 Al <sub>30</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>35</sub>
70 Al <sub>25</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>25</sub>	87 Al <sub>25</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>10</sub>	104 Al <sub>40</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>30</sub>	121 Al <sub>25</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>35</sub>
71 Al <sub>65</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>5</sub>	88 Al <sub>35</sub> Bi <sub>65</sub>	105 Al <sub>35</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>10</sub>	122 Al <sub>45</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>25</sub>
72 Al <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub>	89 Al <sub>25</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>15</sub>	106 Al <sub>25</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>5</sub>	123 Al <sub>30</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>10</sub>
73 Al <sub>60</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>10</sub>	90 Al <sub>20</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>30</sub>	107 Al <sub>30</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>20</sub>	124 Al <sub>35</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>30</sub>
74 Al <sub>20</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>50</sub>	91 Al <sub>40</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>10</sub>	108 Al <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub>	125 Al <sub>20</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>10</sub>
75 Al <sub>45</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>20</sub>	92 Al <sub>40</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>15</sub>	109 Al <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub>	126 Al <sub>60</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>5</sub>
76 Al <sub>35</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>25</sub>	93 Al <sub>50</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>20</sub>	110 Al <sub>25</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>45</sub>	127 Al <sub>20</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>35</sub>
77 Al <sub>30</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>15</sub>	94 Al <sub>55</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>15</sub>	111 Al <sub>25</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>20</sub>	128 Al <sub>35</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>20</sub>
78 Al <sub>45</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>10</sub>	95 Al <sub>25</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>40</sub>	112 Al <sub>30</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>40</sub>	129 Al <sub>55</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>5</sub>
79 Al <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub>	96 Al <sub>40</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>20</sub>	113 Al <sub>20</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>20</sub>	130 Al <sub>30</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>25</sub>
80 Al <sub>20</sub> Bi <sub>75</sub> Pb <sub>5</sub>	97 Al <sub>30</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>5</sub>	114 Al <sub>55</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>10</sub>	131 Al <sub>20</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>45</sub>
81 Al <sub>45</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>15</sub>	98 Al <sub>25</sub> Bi <sub>75</sub>	115 Al <sub>35</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>15</sub>	132 Al <sub>20</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>40</sub>
82 Al <sub>20</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>25</sub>	99 Al <sub>50</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>15</sub>	116 Al <sub>45</sub> Bi <sub>55</sub>	
83 Al <sub>40</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>25</sub>	100 Al <sub>50</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>10</sub>	117 Al <sub>35</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>5</sub>	

## 12.6.2 Messung 2

Aluminium-Vorstufe: Aluminiumtri-sek-butylat

<u>Pos. Zusammensetzung</u>		<u>Pos. Zusammensetzung</u>		<u>Pos. Zusammensetzung</u>		<u>Pos. Zusammensetzung</u>	
1	Al <sub>25</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>40</sub>	18	Al <sub>30</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>30</sub>	35	Al <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub>	52	Al <sub>30</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>10</sub>
2	Al <sub>55</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>10</sub>	19	Al <sub>30</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>15</sub>	36	Al <sub>25</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>30</sub>	53	Al <sub>55</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>15</sub>
3	Al <sub>40</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>15</sub>	20	Al <sub>45</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>20</sub>	37	Al <sub>20</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>20</sub>	54	Al <sub>25</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>20</sub>
4	Al <sub>20</sub> Bi <sub>75</sub> Pb <sub>5</sub>	21	Al <sub>45</sub> Bi <sub>55</sub>	38	Al <sub>35</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>30</sub>	55	Al <sub>45</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>5</sub>
5	Al <sub>25</sub> Bi <sub>75</sub>	22	Al <sub>50</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>10</sub>	39	Al <sub>50</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>20</sub>	56	Al <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub>
6	Al <sub>35</sub> Bi <sub>65</sub>	23	Al <sub>45</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>25</sub>	40	Al <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	57	Al <sub>25</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>15</sub>
7	Al <sub>35</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>25</sub>	24	Al <sub>35</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>10</sub>	41	Al <sub>50</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>5</sub>	58	Al <sub>40</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>20</sub>
8	Al <sub>20</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>15</sub>	25	Al <sub>20</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>10</sub>	42	Al <sub>25</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>35</sub>	59	Al <sub>60</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>10</sub>
9	Al <sub>30</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>5</sub>	26	Al <sub>60</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>5</sub>	43	Al <sub>40</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>25</sub>	60	Al <sub>35</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>5</sub>
10	Al <sub>30</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>20</sub>	27	Al <sub>30</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>40</sub>	44	Al <sub>35</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>35</sub>	61	Al <sub>45</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>15</sub>
11	Al <sub>20</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>35</sub>	28	Al <sub>30</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>35</sub>	45	Al <sub>50</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>15</sub>	62	Al <sub>30</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>25</sub>
12	Al <sub>20</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>40</sub>	29	Al <sub>25</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>10</sub>	46	Al <sub>25</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>25</sub>	63	Al <sub>40</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>10</sub>
13	Al <sub>65</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>5</sub>	30	Al <sub>65</sub> Bi <sub>35</sub>	47	Al <sub>55</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>5</sub>	64	Al <sub>35</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>15</sub>
14	Al <sub>25</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>45</sub>	31	Al <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub>	48	Al <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub>	65	Al <sub>20</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>50</sub>
15	Al <sub>20</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>30</sub>	32	Al <sub>20</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>25</sub>	49	Al <sub>20</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>45</sub>	66	Al <sub>45</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>10</sub>
16	Al <sub>55</sub> Bi <sub>45</sub>	33	Al <sub>35</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>20</sub>	50	Al <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub>		
17		34		51			

Aluminium-Vorstufe: Aluminium(III)-acetylacetonat

<u>Pos. Zusammensetzung</u>		<u>Pos. Zusammensetzung</u>		<u>Pos. Zusammensetzung</u>		<u>Pos. Zusammensetzung</u>	
67	Al <sub>40</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>15</sub>	84	Al <sub>70</sub> Bi <sub>30</sub>	101	Al <sub>50</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>15</sub>	118	Al <sub>45</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>5</sub>
68	Al <sub>55</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>15</sub>	85	Al <sub>40</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>25</sub>	102	Al <sub>30</sub> Bi <sub>70</sub>	119	Al <sub>35</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>30</sub>
69	Al <sub>25</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>45</sub>	86	Al <sub>50</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>20</sub>	103	Al <sub>20</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>15</sub>	120	Al <sub>20</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>25</sub>
70	Al <sub>25</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>10</sub>	87	Al <sub>20</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>30</sub>	104	Al <sub>30</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>20</sub>	121	Al <sub>35</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>5</sub>
71	Al <sub>30</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>30</sub>	88	Al <sub>25</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>20</sub>	105	Al <sub>45</sub> Bi <sub>55</sub>	122	Al <sub>30</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>35</sub>
72	Al <sub>45</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>15</sub>	89	Al <sub>25</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>15</sub>	106	Al <sub>30</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>15</sub>	123	Al <sub>20</sub> Bi <sub>75</sub> Pb <sub>5</sub>
73	Al <sub>25</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>30</sub>	90	Al <sub>40</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>20</sub>	107	Al <sub>60</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>5</sub>	124	Al <sub>35</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>35</sub>
74	Al <sub>20</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>20</sub>	91	Al <sub>25</sub> Bi <sub>75</sub>	108	Al <sub>65</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>5</sub>	125	Al <sub>25</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>25</sub>
75	Al <sub>30</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>40</sub>	92	Al <sub>25</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>5</sub>	109	Al <sub>55</sub> Bi <sub>45</sub>	126	Al <sub>35</sub> Bi <sub>65</sub>
76	Al <sub>50</sub> Bi <sub>50</sub>	93	Al <sub>45</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>10</sub>	110	Al <sub>55</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>5</sub>	127	Al <sub>35</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>10</sub>
77	Al <sub>20</sub> Bi <sub>80</sub>	94	Al <sub>50</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>5</sub>	111	Al <sub>40</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>30</sub>	128	Al <sub>40</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>10</sub>
78	Al <sub>30</sub> Bi <sub>65</sub> Pb <sub>5</sub>	95	Al <sub>40</sub> Bi <sub>60</sub>	112	Al <sub>35</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>20</sub>	129	Al <sub>65</sub> Bi <sub>35</sub>
79	Al <sub>55</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>10</sub>	96	Al <sub>30</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>25</sub>	113	Al <sub>60</sub> Bi <sub>40</sub>	130	Al <sub>45</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>20</sub>
80	Al <sub>45</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>25</sub>	97	Al <sub>25</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>40</sub>	114	Al <sub>30</sub> Bi <sub>60</sub> Pb <sub>10</sub>	131	Al <sub>35</sub> Bi <sub>50</sub> Pb <sub>15</sub>
81	Al <sub>35</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>25</sub>	98	Al <sub>20</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>50</sub>	115	Al <sub>20</sub> Bi <sub>45</sub> Pb <sub>35</sub>	132	Al <sub>60</sub> Bi <sub>30</sub> Pb <sub>10</sub>
82	Al <sub>20</sub> Bi <sub>35</sub> Pb <sub>45</sub>	99	Al <sub>40</sub> Bi <sub>55</sub> Pb <sub>5</sub>	116	Al <sub>20</sub> Bi <sub>70</sub> Pb <sub>10</sub>		
83	Al <sub>25</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>35</sub>	100	Al <sub>50</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>10</sub>	117	Al <sub>20</sub> Bi <sub>40</sub> Pb <sub>40</sub>		

**12.7 Dotiertes  $Al_{40}Bi_{40}Pb_{20}$  (Dotiergehalt 1 oder 5 mol%)**

Ag	B	Ce	Dy	Gd	Ir	Mg	Nb1	Pd1	Re
Al1	Ba	Co	Er	Ge	K	Mn1	Nb2	Pd2	Rh
Al2	Bi	Cr	Eu	Hf	La	Mn2	Nd	Pr	Ru
Au1	Ca	Cs	Fe	Ho	Li	Mo	Ni	Pt	Sb
Au2	Cd	Cu	Ga	In	Lu	Na	Pb	Rb	Sc
				Ref.	⊗ Blank				
Se	Ta	Tm	Zn1						
Si	Tb	V	Zn2						
Sm	Te1	W	Zr						
Sn	Te2	Y	Und.						
Sr	Ti	Yb							

Die verwendeten Dotierlösungen sind in Tabelle 12-2 zu finden.

