

Entwicklung einer elektrooptischen
Hochdurchsatzscreeningmethode
zur Entdeckung neuer Anodenkatalysatoren
für die
Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Frank Welsch

Saarbrücken

2011

Tag des Kolloquiums:	28.10.2011
Dekan:	Prof. Dr. W. F. Maier
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. J. Jauch
Berichterstatter:	Prof. Dr. W. F. Maier Prof. Dr. R. Hempelmann Prof. Dr. W. Schuhmann
Akad. Mitarbeiter:	Dr. B. Morgenstern

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2007 bis September 2010 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier.

Mein ganz besonderer Dank gilt daher zunächst Herrn Prof. Dr. W. F. Maier für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen, für seine große Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. K. Stöwe für seine wertvolle fachliche Hilfe bei Erstellung dieser Arbeit, für die Bereitstellung weiterer Arbeitsmittel und für die Unterstützung bei der Auswertung der XRD-Messungen und die Durchführung der Rietveld-Verfeinerungen.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Zweitprüfer Herrn Prof. Dr. R. Hempelmann bedanken.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank:

Meinen Projektpartnern für die sehr gute Zusammenarbeit und die Unterstützung in allen Belangen.

Herrn Dipl.-Ing. R. Richter für seine ausgezeichnete fachliche Hilfe bei der Planung von erforderlichen Arbeitsmitteln, für seinen wertvollen Rat bei allen auftretenden technischen Fragestellungen sowie die Anfertigung der technischen Zeichnungen.

Herrn J. Kriesamer für seine Unterstützung bei allen apparativen Fragen und die aus zahlreichen Diskussionen entstandenen individuellen Lösungen, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und für die professionellen Fotografien der Aufbaukomponenten.

Frau H. Höltnen für Ihre außergewöhnlich große Hilfsbereitschaft in sämtlichen analytischen Fragen und das stets offene Ohr bei allen auftretenden Problemen.

Herrn Dipl.-Chem. S. Roos und Herrn Dipl.-Chem. A. Kolb für die Durchführung der XRD-Messungen sowie Frau Dr. C. Möser für die Durchführung der ICP-MS Messungen.

Allen meinen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für das ausgezeichnete Arbeitsklima, für die Hilfe bei Fragen und Problemen sowie die Unterstützung, die mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeitern der Werkstatt des Lehrstuhls für Physikalische Chemie für die Ausführung der CNC-Arbeiten.

Ganz besonders danke ich meiner Mutter, meiner Familie und meiner Freundin Cennet für die Unterstützung während des Studiums und dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Basierend auf den Arbeiten von Reddington konnte ein elektrooptisches Hochdurchsatzscreeningsystem zur fluoreszenzbasierten Testung von Pulvermaterialien hinsichtlich ihrer Aktivität für die Elektrooxidation von Methanol etabliert und validiert werden. Das entwickelte Arbeitselektrodenarraydesign, mit einer Aufnahmefähigkeit von 60 Materialien, ermöglichte eine leistungsfähige Quantifizierung der mittels eines monochromen Kamerasystems detektierten Fluoreszenzentwicklungen über den einzelnen Katalysatorpräparationen, die über eine eigens entwickelte Beschichtungsroutine hergestellt wurden. Durch die Entwicklung einer Softwarelösung konnte, neben einer vollständigen Automatisierung des Messablaufs in der Verarbeitung der bildbasierten Daten, der Datenauswertung und der Datenvisualisierung ein Höchstgrad an Automatisierung erreicht werden. Im Hochdurchsatzscreening, in dem sowohl edelmetallfreie als auch edelmetallhaltige Verbindungen berücksichtigt wurden, konnten Materialien mit vermindertem Pt-Gehalt identifiziert und mittels CV hinsichtlich ihrer Methanolelektrooxidationsaktivität validiert werden.

Abstract

Based on the work of Reddington an electrooptical high throughput method for the fluorescence-based screening of powder materials towards their methanol electrooxidation activity was established and validated. The efficient quantification of the fluorescence development detected with a monochromic camera system over up to 60 materials in parallel was facilitated by the developed design of the working electrode array. The electrode preparations needed were obtained by a specially tailored coating routine. A high automation of the test sequence was obtained by the development of a software solution for an automated image processing followed by a fully automated data analysis and -visualisation. The high throughput screening, including precious metal-free and precious metal-containing materials, led to the identification of active compounds with a low Pt content. Validation of the methanol electrooxidation activity was accomplished by cyclic voltammetry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	1
1.1.1	Bedeutung, Anwendungen und wirtschaftliche Aspekte	1
1.1.2	Aufbau einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	2
1.1.3	Betrachtung der grundlegenden Elektrodenreaktionen einer DMFC und Leistungsvergleich mit einer H ₂ -PEMFC	4
1.1.4	Der Mechanismus der Elektrooxidation von Methanol	6
1.1.5	Historie der Entwicklung anodischer Methanoxidationskatalysatoren und literaturbekannte Katalysatorsysteme	7
1.2	Katalyse – Definition und Historie	12
1.3	Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatz	13
1.3.1	Die Rolle der kombinatorischen Chemie in Verbindung mit Hochdurchsatz- technologien in den Materialwissenschaften	13
1.3.2	Der kombinatorische Arbeitsprozess	16
1.3.3	Optische bildbasierte Hochdurchsatzmethoden	19
1.3.4	Hochdurchsatzscreeningmethoden auf dem Gebiet der anodischen Oxidation von Methanol in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen	21
1.4	Der Sol-Gel-Prozess als Syntheseweg zu maßgeschneiderten Materialien	23
1.5	Zyklische Voltammetrie	26
1.6	Zielsetzung	28
2	Eigene Ergebnisse und Diskussion	30
2.1	Nomenklatur polynärer Mischoxide und der daraus durch Reduktion erhaltenen Verbindungen	30
2.2	Experimentelle Entwicklung einer elektrooptischen Hochdurchsatzmethode zum Screening von Materialien bzgl. ihrer Methanol elektrooxidationsaktivität	31
2.2.1	Ausgangssituation und grundlegendes Messprinzip der elektrochemischen Aktivitätsbestimmung auf Basis der Fluoreszenz von Chinin	31
2.2.2	Reaktionen und Vorgänge des Aktivitätsnachweises mit Chinin	34
2.2.3	Die Zusammensetzung des Elektrolyten und seine Fluoreszenzeigenschaften	36
2.2.4	Entwicklung einer Beschichtungsroutine zur Elektrodenherstellung auf Graphitplatten	38

2.2.5	Vorversuche zur Hochdurchsatzmethodenentwicklung	49
2.2.6	Integration der erarbeiteten Prinzipien in den Hochdurchsatzaufbau und Weiterentwicklungen	66
2.2.7	Automatisierung der Bildverarbeitung und Bildauswertung	105
2.3	Kombinatorisches Hochdurchsatzscreening nach neuen Elektrokatalysatoren zur Oxidation von Methanol	116
2.3.1	Allgemeine Vorgehensweise	116
2.3.2	Untersuchungen an edelmetallfreien Verbindungen	118
2.3.3	Untersuchungen an Pt-haltigen Verbindungen	144
3	Experimenteller Teil	158
3.1	Hochdurchsatzsynthesen	158
3.1.1	Kombinatorische Synthese der Mischoxide	158
3.1.2	Reduktion der Mischoxide	162
3.2	Konventionelle Synthesen	163
3.2.1	Synthese von PtO_x , PtRuO_x , Pt und PtRu	163
3.3	Angewendete Messmethoden	163
3.3.1	Allgemein verwendete Geräte	163
3.3.2	Fluoreszenzintensitätsbasierte Messungen	164
3.3.3	Zyklische Voltammetrie (CV)	171
3.4	Weitere angewandte Messmethoden	174
4	Zusammenfassung und Ausblick	175
5	Anhang	191
5.1	Abkürzungsverzeichnis	191
5.2	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien und Arbeitsmittel	193
5.3	Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software	195
5.4	Beschichtungsschemata des Arbeitselektrodenarrays	196
5.4.1	Allgemeine Benennung der Materialbereiche	196
5.4.2	Hochdurchsatzbelegung mit edelmetallfreien Verbindungen	196
5.4.3	Hochdurchsatzbelegung mit Pt-haltigen Verbindungen (Schema 1)	197
5.4.4	Hochdurchsatzbelegung mit Pt-haltigen Verbindungen (Schema 2)	197
5.4.5	Belegung in fluoreszenzintensitätsbasierten Einzelmessungen	198
5.5	Edelmetallfreie, säurestabile Verbindungen nach [111]	199
5.5.1	Säurestabile binäre Mischoxide	199
5.5.2	Säurestabile ternäre Mischoxide	200

5.5.3	Säurestabile binäre Verbindungen	201
5.5.4	Säurestabile ternäre Verbindungen	202
5.6	Fluoreszenzbasierte Validierung der Aktivität von $\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$	204
5.7	Gitterparameter und Partikelgrößen der Verbindungen des Typs $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{X}_{9,8}$ mit $\text{X} = \text{Cr, Mn, Ge, Nb, Ru, Sn, Pb}$	205
5.8	Elementzusammensetzungen Pt-haltiger Verbindungen	206
5.8.1	Verbindungen des Typs $\text{Pt}_{10}\text{X}_a\text{Y}_{(90-a)}$ und $\text{Pt}_{10}\text{X}_{30}\text{Y}_{30}\text{Z}_{30}$	206
5.8.2	Verbindungen des Typs PtXY und $\text{Pt}_{30}\text{X}_a\text{Z}_{(70-a)}$ mit $a = 10, 20, 30, 40, 50,$ 60 Mol-% und $\text{XY} = \text{Mn Ni, Fe Mn, Fe Ni, Co Fe und Co Ni}$	208
5.9	Aktivitätsvergleichsgrößen ($E_{\text{Onset}}, E(F_{50}), F_{50}$) der im Hochdurchsatzscreening als aktiv identifizierten Pt-haltigen Verbindungen	217
5.10	Schematische Darstellungen ausgewählter Aufbaukomponenten	221
5.10.1	Salzbrückeneinheit des Hochdurchsatzscreeningaufbaus	221
5.10.2	Zyklovoltammetrische Messeinheit samt GC-Trägerhalterungen	222
5.11	Makro zur Auswertungsautomatisierung	223
5.11.1	Erklärung der verwendeten Befehle	223
5.11.2	Quellcode	226

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

1.1.1 Bedeutung, Anwendungen und wirtschaftliche Aspekte

Basierend auf der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, erfüllen Brennstoffzellensysteme alle Anforderungen an eine nachhaltige und zukunftssträchtige Energiequelle, wie z. B. hohe Effizienz und niedrige Emissionen [1].

Von den verschiedenen Brennstoffzellentypen [2-4] sind die bei niedrigen Temperaturen eingesetzten Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzellen (engl. Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) am besten zur Anwendung im Bereich der dezentralen, stationären oder mobilen Stromerzeugung geeignet und sind eine effizientere Alternative bzw. Ergänzung zu den im mobilen Bereich häufig eingesetzten Lithium-Ionen-Akkumulatoren. Durch die kontinuierliche Zuführung und Umsetzung des Brennstoffs und damit der elektrochemischen Umwandlung der darin enthaltenen chemischen Energie in Elektrizität unterliegen sie, im Gegensatz zu Akkumulatoren, keinem Belastungs-Ladezyklus und garantieren somit, solange genügend Brennstoff vorhanden ist, eine konstante Energieversorgung. Diese Eigenschaften ermöglichen auch die Kombination dieses Brennstoffzellentyps mit alternativen Energiequellen wie Windgeneratoren und Solarmodulen [5] oder auch den Einsatz in der Automobilindustrie [3,4].

Die beiden am weitesten entwickelten Niedrigtemperaturbrennstoffzellen sind die mit Wasserstoff bzw. direkt mit Methanol betriebene PEMFCs.

Die Verwendung von reinem Wasserstoff als Brennstoff für PEMFCs (H_2 -PEMFC) bringt - vor allem im Hinblick auf die mobile Anwendung dieses Brennstoffzellentyps - unweigerlich das Problem des sicheren Transports sowie der Speicherung des Wasserstoffes mit sich. Eine andere Möglichkeit wäre Brennstoffe, die auf flüssigen Kohlenwasserstoffen basieren als Lieferant für elementaren Wasserstoff zu verwenden. Damit ist aber ein höherer apparativer Aufwand in der Peripherie der Brennstoffzelle verbunden, da hierbei zusätzlich zur bestehenden Brennstoffzelle ein Reformier betrieben werden muss, um aus dem Brennstoff den Wasserstoff durch Umwandlungsprozesse bereitzustellen. Der hierfür erforderliche größere

Platzbedarf der gesamten Brennstoffzelleneinheit ist hinsichtlich der mobilen Anwendungen ein wichtiger Faktor zur Bewertung dieser Systeme.

Im Falle der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl. Direct-Methanol-Fuel Cell, DMFC) wird mit Methanol ein flüssiger Brennstoff verwendet, der ohne weitere Umsetzungen eingesetzt werden kann. Die Einsparung eines Reformers und die Kompatibilität des Methanols mit dem bereits auf flüssigen Treibstoffen basierenden Vertriebssystem im Verbrennungsmotorenbereich machen die DMFC zu einer deutlich kostengünstigeren Alternative bezüglich der H₂-PEMFC. Weitere Vorteile der DMFC liegen in den peripheren Systembauteilen. Da in der DMFC eine Methanol-Wassermischung eingesetzt wird, benötigt sie, im Gegensatz zur PEMFC, kein komplexes Feuchtigkeits- und Wärmemanagement. Beide Aufgaben werden in der DMFC von dem zirkulierenden Methanol-Wassergemisch übernommen [6].

Die Hauptgründe für die bis dato geringe Kommerzialisierung der DMFC liegen in den hohen Kosten der eingesetzten Katalysatorsysteme. Um die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten der zugrundeliegenden elektrokatalytischen Methanoxidations- (MOR) und Sauerstoffreduktionsreaktion (OOR) zu umgehen, ist der Einsatz von Platin und platinhaltigen Legierungen bisweilen notwendig. Durch die Verwendung edelmetallhaltiger Verbindungen als kathodische Katalysatoren wird durch die geringere Sensibilität dieser Materialien gegenüber Methanol, bedingt durch das Phänomen des Durchtritts von Methanol durch die elektrisch isolierende Polymerelektrolytmembran, dem sog. Methanol-Crossover, eine weitere Leistungssteigerung erreicht. Ein möglicher Weg zur Kommerzialisierung dieses Brennstoffzellentyps geht somit einher mit der Kostensenkung der verwendeten Katalysatorsysteme durch eine Senkung oder sogar Eliminierung des hohen Edelmetallanteils gegenüber den bestehenden Katalysatorsystemen (Abschnitt 1.1.5).

1.1.2 Aufbau einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Die kleinste Einheit einer DMFC ist die sog. MEA (engl. Membrane Electrode Assembly), die sich, ähnlich der H₂-PEMFC [7], aus fünf Schichten aufbaut (Abb. 1.1 a).

Eine MEA besteht, im Falle einer auf einem sauren Elektrolyten basierenden DMFC, aus einer Anode und einer Kathode, die durch eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran (PEM) getrennt werden. Die Polymerelektrolytmembran fungiert somit als elektrischer Isolator und vermindert im Optimalfall die Vermischung der Edukte der beiden Elektroden-

reaktionen. Nafion, ein Kopolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorinierten Vinylether-Komonomer (Abb. 1.1 b) [8], wird weitläufig als PEM-Material verwendet. Aufgrund seiner Sulfonsäuregruppen bestimmt Nafion das Milieu der Grenzfläche zwischen Katalysator- und Polymerelektrolytschicht (pH~1) [9].

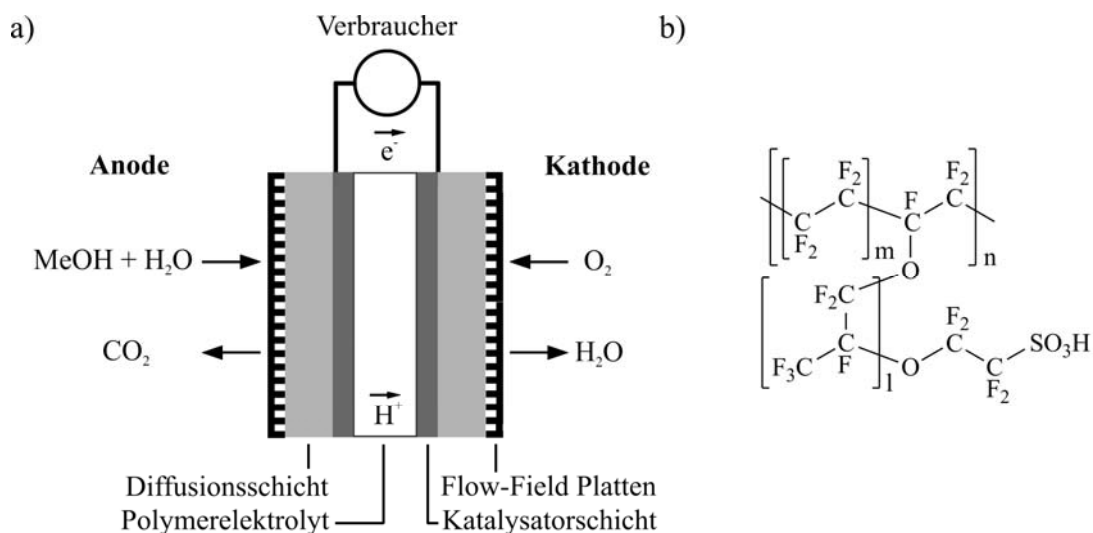


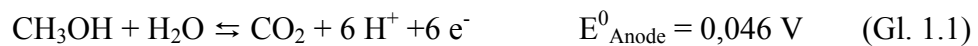
Abb. 1.1: Schematischer Aufbau (a) einer DMFC mit Produkten und Edukten der Elektrodenreaktionen nach [10]; die bipolaren Platten sind nicht dargestellt; b) Struktur von Nafion; $m = 5-13$, $n \sim 1000$, $l = 1-3$; nach [8].

Die Stabilität eines Katalysators in dieser korrosiven Umgebung ist damit ein Hauptkriterium für die Anwendung eines Materials als Katalysator in einer MEA. Die eingesetzten Katalysatoren, sowohl aufseiten der Anode als auch aufseiten der Kathode, bestehen aus kohlenstoffgeträgerten oder ungeträgerten PtRu oder Pt-Verbindungen. An ihnen finden die Umsetzungen der Edukte statt.

Die Anode und die Kathode bestehen jeweils aus einer Katalysatorschicht und den Flüssigkeits- bzw. Gasdiffusionsschichten, einer Mischung aus Kohlenstoff und diversen Polymeren. Sie garantieren den Kontakt zwischen den Katalysatorschichten und den beidseitig an die Elektroden angrenzenden bipolaren Flow-Field-Platten, die für die Eduktversorgung und Kontaktierung der MEAs eines gesamten Brennstoffzellen-Stacks untereinander verantwortlich sind.

1.1.3 Betrachtung der grundlegenden Elektrodenreaktionen einer DMFC und Leistungsvergleich mit einer H₂-PEMFC

In der DMFC wird Methanol ohne vorherige Reformierungsschritte als wässrige Verdünnung über eine Flüssigkeitsdiffusionschicht der anodischen Katalysatorschicht zugeführt. Methanol wird unter der Bildung von CO₂ und Protonen oxidiert (Gl. 1.1).



Während die gebildeten Elektronen über die an den Katalysatorbereich angrenzenden leitenden Schichten abgeführt werden, diffundieren im Idealfall nur die Protonen begleitet von einigen Wassermolekülen durch die Polymermembran hindurch [11] und reagieren mit dem der kathodischen Katalysatorschicht über eine Gasdiffusionsschicht zugeführten reduzierten Luftsauerstoff zu Wasser (Gl. 1.2).



Die Gesamtreaktionsgleichung (Gl. 1.3) des in einer MEA ablaufenden Gesamtprozesses lautet demnach:



Unter Anwendung von Gleichung 1.4 ergibt sich die maximale thermodynamische Zellspannung E^0_{Zelle} aus den beiden Halbzellenreaktionen bzw. -potentialen (E^0_{Anode} , E^0_{Kathode}) zu 1,18 V.

$$E^0_{\text{Zelle}} = E^0_{\text{Kathode}} - E^0_{\text{Anode}} \quad (\text{Gl. 1.4})$$

Im Vergleich zur H₂-PEMFC ($E^0_{\text{Zelle}} = 1,23 \text{ V}$) besitzt die DMFC somit eine etwas geringere maximale, thermodynamische Zellspannung E^0_{Zelle} bei 25°C [6]. Der geringe Unterschied dieser beiden Werte lässt sich jedoch nicht in der Leistungsfähigkeit der beiden Brennstoffzellentypen wiederfinden. Abb. 1.2 zeigt die typischen praktischen Leistungsverluste der beiden Systeme im Betrieb.

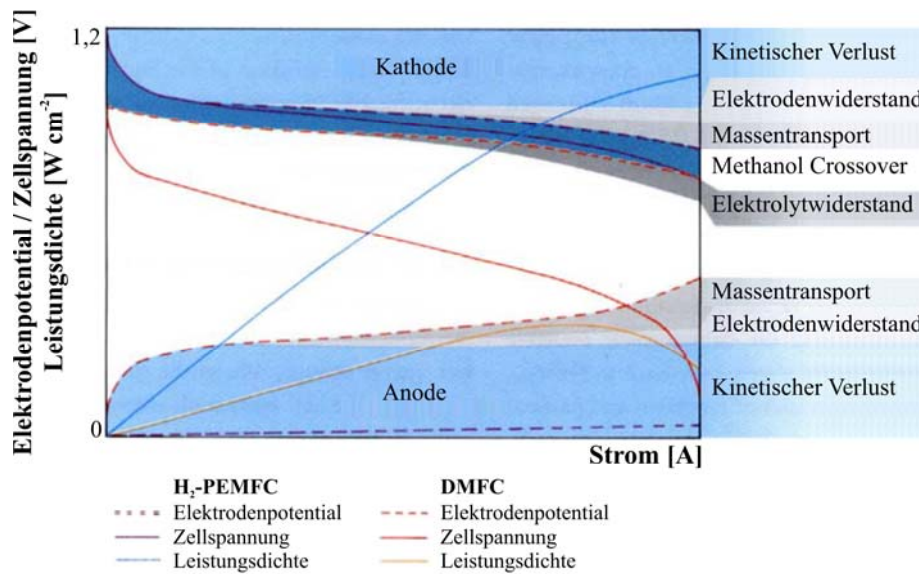


Abb. 1.2: Leistungsverluste in einer typischen DMFC, betrieben mit verdünntem Methanol und Luft bei 80°C im Vergleich zur H₂-PEMFC, rechts: Liste von Faktoren, die die Effizienz von beiden Zelltypen beeinflussen, modifiziert nach [6].

Im gezeigten Strombereich besitzt die DMFC gegenüber der H₂-PEMFC eine deutlich niedrigere Zellspannung und Leistungsdichte.

Die geringe Aktivität der Kathodenmaterialien beeinflusst in beiden Brennstoffzellentypen gleichermaßen die kathodische Umsetzung des Sauerstoffs aufgrund der geringen Reaktionskinetik, der Massentransportlimitierung oder der Bildung von Platinoxiden bei hoher Zellspannung [7]. Das Potential der DMFC-Kathode wird zusätzlich durch Methanol, das durch die Polymermembran diffundiert (Methanol Crossover) [12] weiter herabgesetzt. Die Umsetzung von Methanol an der Kathode tritt in Konkurrenz zur Sauerstoffreduktion. Es entsteht ein niedrigeres Mischpotential an der Kathode. Zusätzlich wird bei der Konkurrenzreaktion Wasser erzeugt, das die Umsetzung von Sauerstoff verhindert. Die Minimierung dieses Effektes kann durch die Optimierung des MEA-Designs hinsichtlich der Polymerschichtdicke, der Verwendung von methanoltoleranten Kathodenkatalysatoren oder der Verwendung von verdünnten, wässrigen Methanollösungen ($\sim 1\text{ M}$) erreicht werden.

Der größte Beitrag zum Effizienzunterschied der beiden Brennstoffzellensysteme entsteht aufseiten der Anode. Im Gegensatz zur Umsetzung von Wasserstoff ist die anodische Umsetzung von Methanol durch die geringe elektrochemische Aktivität gehemmt, was zu einer Überspannung führt.

Eine Erhöhung der Aktivität wird durch eine höhere und somit unwirtschaftlichere Edelmetallbeladung der beiden Elektroden einer DMFC erreicht [6]. Die Entwicklung neuer,

methanolresistenter Kathodenkatalysatoren sowie die Entwicklung neuer, edelmetall-reduzierter und edelmetallfreier Anodenkatalysatoren sind wegen der Parametervielfalt ideal für kombinatorische Untersuchungsansätze.

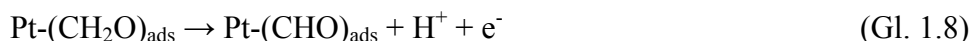
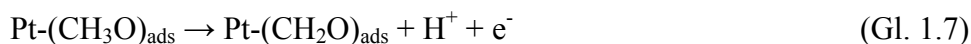
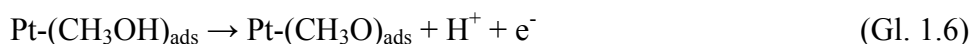
1.1.4 Der Mechanismus der Elektrooxidation von Methanol

Die Kenntnis des Mechanismus der Elektrooxidation von Methanol an den verwendeten platinhaltigen Elektrodenkatalysatoren ist Grundlage zur Weiterentwicklung und Optimierung bestehender Katalysatorsysteme. Während der Oxidation des Methanols kommt es zur Übertragung von sechs Elektronen, die während der stufenweisen Oxidation der auftretenden Zwischenprodukte entstehen.

Beim Kontakt von Methanol mit der Platinoberfläche wird dieses vom Platin adsorbiert (Gl. 1-5).



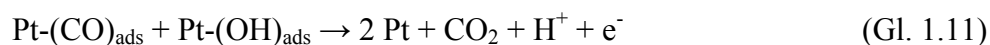
Durch die Adsorption des Methanols werden die C-H-Bindungen aktiviert, und es kommt zur sukzessiven Entfernung der Wasserstoffatome (Gl. 1.6 bis 1.9).



Bei der Verwendung von reinem Platin als Anodenkatalysator wird die zur Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids (CO) notwendige, sauerstoffhaltige Spezies von Platin selbst zur Verfügung gestellt. Die Aktivierung des Wassers auf der Platinoberfläche (Gl. 1.10) ist verantwortlich für die hohe Überspannung der Elektrooxidation von Methanol an reinem Platin.



Die gebildete Sauerstoffspezies reagiert mit dem adsorbierten Kohlenmonoxid unter Freisetzung von Kohlendioxid (CO₂) (Gl. 1.11).



Die katalytische Aktivität von Platin kann durch die Gegenwart eines zweiten oxophilen Metalls wie Ruthenium, Iridium und Zinn promoviert werden, die als zusätzliche Elemente neben Platin vorliegen oder mit Platin eine intermetallische Verbindung eingehen [13-15]. In diesem Fall übernimmt das hinzugefügte Element die Aktivierung des Wassers (Gl. 1.12) und die Bereitstellung der sauerstoffhaltigen Spezies (Gl. 1.13).



Die Gleichungen 1.5 bis 1.13 illustrieren den sog. bifunktionalen Mechanismus der Elektrooxidation von Methanol [16].

1.1.5 Historie der Entwicklung anodischer Methanoloxidskatalysatoren und literaturbekannte Katalysatorsysteme

Bereits 1922 wurde die Elektrooxidation von Methanol von Muller erforscht; doch es dauerte noch bis Mitte des 20. Jahrhunderts bis diese Reaktion hinsichtlich ihrer Anwendung in der Brennstoffzellenforschung untersucht wurde. Erste Arbeiten über Anoden- und Kathodenkatalysatoren, damals noch für die DMFC mit alkalischen Elektrolyten, betrachteten Ni und Pt für die Oxidation des Methanols und Ag für die Reduktion des Sauerstoffs. Im gleichen Zeitraum wurde auch die Methanoloxidation in einem auf einem sauren Elektrolyten basierenden System untersucht. Trotz der schlechteren Kinetik der Methanoloxidation in sauren Medien im Vergleich zu basischen Medien wurde den auf sauren Elektrolyten basierenden Systemen eine bessere Zukunftsperspektive eingeräumt, da hier, im Gegensatz zu alkalischen Elektrolyten, keine Karbonatbildung durch die Reaktion des während der Oxidation gebildeten Kohlendioxids auftrat [17].

Meilensteine in der Katalysatorforschung im Bereich der elektrokatalytischen Methanol-oxidation waren im Jahr 1969 die Entdeckung der Aktivität des PtSn-Systems durch Cathro und die Entdeckung des PtRu-Systems im Jahr 1976 durch Jansen. In ihren Arbeiten konnten sie durch ein systematisches Screening von bimetallic Katalysatoren die Formulierungen PtRu und PtSn als aktivste Materialien identifizieren. Sie bestätigten die Ergebnisse von Watanabe und Motoo aus den 60-iger Jahren des letzten Jahrhunderts, die das Potential von PtRu als Katalysator für die Elektrooxidation von Methanol erkannten [17].

In den folgenden Jahrzehnten konzentrierte sich die Forschung auf die Aufklärung des Mechanismus und der Kinetik der anodischen Oxidation des Methanols sowie auf die Identifizierung neuer, verbesserter Katalysatorformulierungen. Die Arbeiten von Bagotzky trugen zur Formulierung des bereits beschriebenen bifunktionalen Mechanismus der Methanol-oxidation an bimetallic Katalysatoren bei. In den folgenden Jahren konnten viele der postulierten Zwischenprodukte durch eine Vielzahl an elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden [17].

Nach weitestgehender Aufklärung des Mechanismus wurde in den 80-iger und 90-iger Jahren des letzten Jahrhunderts verstärkt an der Formulierung der vielversprechendsten Katalysatorsysteme, speziell von PtRu und deren Auswirkung auf die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften geforscht. Dabei rückten auch Untersuchungen der Elektrodenstruktur in den Vordergrund. Es wurde erkannt, dass die katalytische Aktivität von vielen Faktoren, wie z.B. der Katalysatorformulierung oder dem Trägermaterial abhängt. Viele Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Effekt der Formulierung eines Katalysatorsystems hinsichtlich der Aktivitätszunahme [17].

Während zuvor hauptsächlich katalytische Messungen in Halbzellen mit flüssigen Elektrolyten durchgeführt wurden, ersetzten in den 90-iger Jahren des letzten Jahrhunderts immer mehr Messungen mit Polymerelektrolyt-Halbzellen diese Messmethode. Mit steigendem Interesse an der Leistungsfähigkeit bestehender Zusammensetzungen in einer praxisnahen MEA-Struktur sank die Anzahl neuer, anodischer Katalysatorformulierungen. Erst die Anwendung kombinatorischer Methoden Ende der 90-iger Jahre zeigte die Wichtigkeit multinärer Katalysatorzusammensetzungen auf [17-19].

Die heutige Forschung im Bereich anodischer Methanoloxidation konzentriert sich auf die Optimierung des seit langem bekannten und bis heute vielversprechendsten PtRu-Katalysatorsystem [17] in Bezug auf Zusammensetzung, Oberfläche, Partikelgröße, Morpho-

logie, Dispersion auf verschiedenen Trägermaterialien [20-32], aber auch auf die Suche nach neuen oder alternativen multinären Elementkombinationen.

Ausgehend vom etablierten System PtRu, ohne Rücksichtnahme auf das Vorliegen als oxidische Phase oder dem Vorkommen als legiertes Element, können im Bereich der Pt-haltigen Katalysatoren vier Hauptentwicklungsstrategien hinsichtlich neuer Katalysatorsysteme in der Literatur gefunden werden:

- Ru wird durch ein Element ersetzt. Binäre Verbindungen werden gebildet (PtX, Abb. 1.3 a).
- Ru wird durch bis zu vier Elemente ersetzt. Es kommt zur Bildung ternärer oder quaternärer Katalysatorsysteme (PtXY(Z), Abb. 1.3 b).
- Ein Element wird zum System PtRu hinzugefügt, was zur Bildung ternärer Systeme führt (PtRuX, Abb. 1.4 a).
- Zwei Elemente werden zum System PtRu hinzugefügt, was zur Bildung ternärer Systeme führt (PtRuXY, Abb. 1.4 b).

Abb. 1.3 und Abb. 1.4 geben einen Überblick über die elementaren Zusammensetzungen bestehender Pt-haltiger, anodischer DMFC-Katalysatoren. Die Elemente sind je nach ihrem Vorliegen in den Katalysatoren als oxidische Phase oder als Teil einer Legierung markiert. Nicht verwendete und nicht verwendbare Elemente sind ebenfalls angegeben. Die Zusammensetzungen und die Literaturstellen können durch das Verfolgen der entsprechenden Nummern der Referenzen gefunden werden. Einige der angegebenen Elementkombinationen, wie z.B. PtNiCr [33], PtRuCo [34] oder PtRuMoW [35] wurden unter der Verwendung von Hochdurchsatzmethoden optimiert. Die niedrigsten PtRu- bzw. Pt-Anteile bei befriedigender Aktivität finden sich dabei z.B. bei den Verbindungen $\text{Pt}_{18}\text{Ru}_{20}\text{Co}_{62}$ [34] oder $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{36}$ [33].

Alternative Anodenformulierungen basieren hauptsächlich auf edelmetallfreien Übergangsmetalllegierungen wie NiTi [36], NiZr, Übergangsmetalloxiden oder W-basierten Verbindungen mit gegenüber den Pt-haltigen Katalysatoren geringeren Reaktionsraten und damit geringerer Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Methanol [17].

[illegible][illegible]

legiert

1.2 Katalyse – Definition und Historie [111]

Der Begriff *Katalyse* wurde vom schwedischen Chemiker Berzellius im Jahre 1835 zum ersten Mal formuliert [112]. Seine Definition basiert unter anderem auf den vorherigen Arbeiten von Desormes und Clement zur Oxidation von Schwefeldioxid in Gegenwart von Stickoxiden und der von Döbereiner gefundenen Entzündung von Wasserstoff an einem Platindraht. Als Gemeinsamkeit dieser Reaktionen erkannte Berzellius die Notwendigkeit der Anwesenheit eines aus der Reaktion unverändert hervorgehenden Stoffes als Grundvoraussetzung zur Umsetzung der Edukte [113]. Zwar basierten das erste technische Herstellungsverfahren einer Grundchemikalie, der Schwefelsäure, das sogenannte Bleikammerverfahren [114] und das Döbereinersche Feuerzeug, eine der ersten kommerziellen Zündmaschinen auf den genannten Reaktionen, jedoch sind katalytische Umsetzungen wie die hefekatalysierte Gärung von Zucker zu Alkohol bereits seit mehreren tausend Jahren vor Christus bekannt [115].

Die Arbeiten von Ostwald im Bereich der Physikalischen Chemie ermöglichten die genauere Definition eines Katalysators, der nun als ein Stoff verstanden wurde, der die Geschwindigkeit einer Reaktion beschleunigte, ohne verbraucht zu werden oder die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern [116]. Mit seinen Arbeiten, die 1909 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden [117], legte er den Grundstein für das Verständnis und die Entwicklung weiterer katalytischer Prozesse, unter anderem das nach ihm benannte Ostwald-Verfahren zur Salpetersäureherstellung. Noch heute werden in der chemischen Industrie mit diesen im 20. Jahrhundert entwickelten Katalysemethoden wichtige chemische Produkte gewonnen; darunter das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese, das Kontakt- bzw. Doppel-Kontaktverfahren zur Schwefelsäureherstellung, das Wacker-Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und die Hochdrucksynthese von Methanol [118,119].

Katalysatoren werden heute in 60 % aller Chemikalien- und in 90 % der Materialherstellungsprozesse eingesetzt [120]. Katalytische Prozesse sind weniger kapitalintensiv, besitzen geringere Betriebskosten und produzieren reinere Produkte bei gleichzeitiger Verminderung von auftretenden Nebenprodukten. Zusätzlich bieten Katalysatoren wichtige ökologische Vorteile im Hinblick auf die Umwelt, wie z. B. in der Abgasaufbereitung von Automobilen [121] oder im Bereich der Energiegewinnung z. B. durch Brennstoffzellen.

Trotz der immensen Wichtigkeit der Katalyse für die heutige Gesellschaft, die durch die Verleihung des Nobelpreises an Ertl [117,122] für seine Studien von chemischen Verfahren auf

festen Oberflächen zusätzlich unterstrichen wird, ist das Auffinden neuer Katalysatoren eine mühsame und beschwerliche Aufgabe. Die Entdeckung, Evaluierung und Optimierung neuer, interessanter Materialien mit katalytischen Eigenschaften in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen in möglichst kurzen Zeiträumen ist essentiell für Erfolge der Katalysatorforschung. Im Hinblick darauf, eröffnen Hochdurchsatzmethoden neue Möglichkeiten zur Suche nach neuen Materialien in einer großen Verbindungsvielfalt und ermöglichen Entdeckungen, mitunter auch in unerwarteten Parameterräumen.

1.3 Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatz [111]

1.3.1 Die Rolle der kombinatorischen Chemie in Verbindung mit Hochdurchsatztechnologien in den Materialwissenschaften

Der Lebensstandard unserer heutigen Gesellschaft basiert auf den wissenschaftlichen und technologischen Errungenschaften aus den Forschungsbereichen der Chemie, der Materialwissenschaften und der Pharmazie. Neu entwickelte und optimierte Funktionsmaterialien sind die Grundlagen des technologischen Fortschrittes. Um dem zunehmenden Wettbewerb auf diesen Gebieten und dem wachsenden Bedarf an Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften gerecht zu werden, sind Kostenminimierung und immer kürzere Entwicklungszyklen unerlässlich. Eine Effizienzsteigerung im Bereich der Materialentwicklung und -optimierung, z. B. in der Katalysatorforschung, kann mit Hilfe der Kombinatorischen Chemie erreicht werden. Unter Kombinatorischer Chemie versteht man die Herstellung, Entwicklung und Untersuchung von großen Substanzbibliotheken mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit Hilfe von Hochdurchsatztechnologien, in Kombination mit neuesten Techniken auf den Gebieten der Automatisierung, Mikrotechnik sowie der Informatik zur Verarbeitung großer dabei gewonnener Datenmengen [121]. Die Erzeugung und Analyse einer großen Materialvielfalt durch systematische Variationen von Materialzusammensetzungen und Prozessparametern in Kombination mit der Automatisierung der Herstellungs- und Screeningmethoden führt zu verkürzten Entwicklungszeiten und höheren Erfolgswahrscheinlichkeiten [123].

Bereits 1970 forderte Hanak zu einem Umdenken im Forschungsalltag auf. Er bezeichnete den sequentiellen Ablauf von Synthese, Analyse und Testung einzelner Materialien bzgl. ihrer

Eigenschaften in Kombination mit dem verbundenen personellen Aufwand als zu teuer, zu zeitaufwendig [124] und damit als unökonomisch. Das revolutionäre Umdenken im Forschungsprozess fand erstmals in den pharmazeutischen Arbeiten von Geysen auf dem Gebiet der Peptidsynthese seine Anwendung [125]. Seine Erfolge auf diesem Gebiet ebneten den Weg für die kombinatorische Chemie im Bereich der Medikamentenentwicklung. Die Arzneimittelindustrie kann somit als Wiege der kombinatorischen Materialforschung angesehen werden und war über eine Dekade lang mit der Auffindung neuer Wirkstoffklassen der Hauptanwendungsbereich kombinatorischer Techniken [126,127].

Seit Veröffentlichung der Ergebnisse von Schulz [128] im Jahr 1995 auf dem Gebiet der Supraleitung von Mischoxiden, findet diese Methodik bis heute immer mehr Anwendung in der Katalyse- und Materialforschung. Abb. 1.5 zeigt die Entwicklung der Anzahl der jährlichen Publikationen mit Hochdurchsatz-Hintergrund. Der stetige Anstieg der Publikationen ab Mitte der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts, einhergehend mit einer fortschreitenden kommerziellen Verfügbarkeit von Rechnersystemen, zeigt die zunehmende Wichtigkeit des hochdurchsatzbasierten, kombinatorischen Entwicklungsprozesses in der Forschung. Mit Hilfe des kombinatorischen Ansatzes wurden auf vielen Gebieten der Materialforschung Materialien neu entdeckt und optimiert, wie z. B. in der Entwicklung und Untersuchung von Polymeren [129-132], leitenden Oxiden [133,134] mittels Mikrowellentechnik [135-137], magnetischen Materialien [138-140], Beschichtungen [141,142], Batterien [143], Sensor-materialien [144,145], homogenen [146-148] und heterogenen Katalysatoren [149-155].

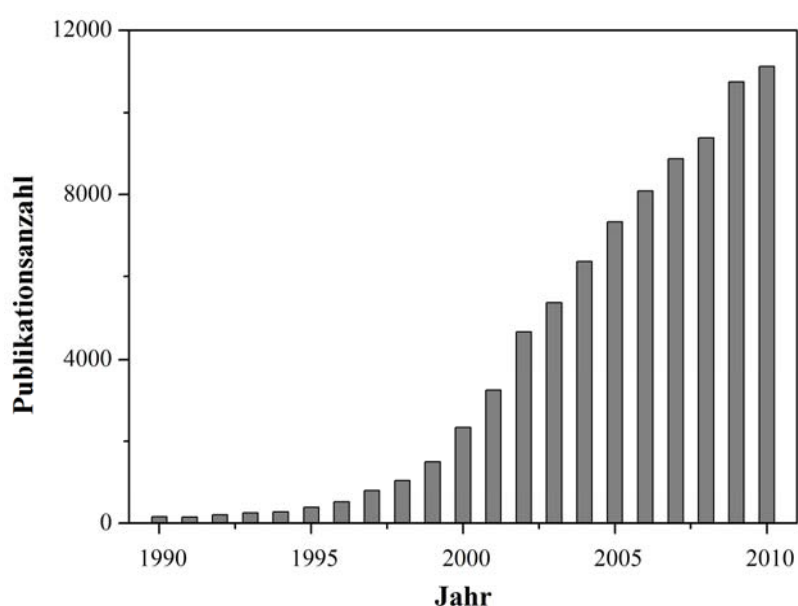


Abb. 1.5 Jährliche Publikationen mit Hochdurchsatz-Hintergrund, erstellt mit ACS SciFinder, Suchbegriff: high throughput, Stand: Februar 2010.

In Bezug auf die heterogene Katalyse kritisiert Schlögl [156] das Fehlen jeglicher Kenntnis einer Leitstruktur mangels genau definierter Synthesebausteine und damit das Fehlen der Kenntnis einer Struktur-Wirkungs-Beziehung zwischen den untersuchten Materialien und Reaktionen. Allerdings ist gerade die Abwesenheit einer Leitstruktur, im Gegensatz zum ursprünglichen Einsatzgebiet der kombinatorischen Methoden in der Molekülchemie, eines der Hauptkriterien für die Vielfältigkeit der auf kombinatorischen Wegen hergestellten Katalysatoren, da neben der Zusammensetzung auch einzelne Prozessschritte, wie z.B. die Kalzinierungstemperatur, variiert werden können und so durch einfache Variationen Materialien mit neuen Eigenschaften hergestellt werden können.

Der verantwortliche Umgang mit Ressourcen und Umwelt, die steigende globale Konkurrenz [121], aber auch die Möglichkeit zur Befriedigung des Marktes in seinem Verlangen nach neuen, verbesserten Materialien [157], sind neben der Senkung von Forschungskosten und -zeiten Gründe für den Erfolg dieses Forschungsansatzes. Dabei sind kombinatorische Hochdurchsatzmethoden nicht als Konkurrenz zur bestehenden konventionellen Methodik zu verstehen. Maier spricht der kombinatorischen Vorgehensweise die Aufgabe der Entdeckung neuer Leitsubstanzen zu [158]. Demnach sollten sich konventionelle Methoden aus Effizienzgründen eher auf die Verbesserung, die systematische Modifikation sowie auf die genauere Analyse bereits gefundener Leitstrukturen beschränken. Die kombinatorische Chemie ist somit eher eine Ergänzung und Beschleunigung der bereits bestehenden Methodik in der Materialentwicklung und keine Konkurrenz.

Der Einsatz von Hochdurchsatztechnologien darf nicht als Mittel zur Einsparung von Personal verstanden werden, sondern als Gelegenheit zur Schaffung neuen Wissens in Bereichen und Parameterräumen, die, ohne die Möglichkeit einer schnellen Synthese-, Screening- bzw. Analysemethodik, nie untersucht worden wären. Mit der kombinatorischen Chemie werden Entdeckungen nach dem Serendipitätsprinzip, wie die des selbstklebenden Merktzettels, des Teflons oder des Penicilins [159,160], wissenschaftlich plan- und berechenbarer.

Der kombinatorische Ansatz scheint ein neues Denken in der Industrie im Bereich der Material- und Katalysatorforschung bewirkt zu haben. Neben Firmenneugründungen, die auf kombinatorisches Knowhow setzen, wie Symyx Technologies (USA), hte-AG (Deutschland), Accelab (Deutschland) oder Chemspeed (Schweiz), besitzen auch alteingesessene Firmen wie BASF, Bosch, Degussa, General Electric und Bayer eigene Abteilungen die selbst Hoch-

durchsatztechnologien in ihren Forschungsabteilungen nutzen, Auftragsforschungs-arbeiten übernehmen und/ oder Hochdurchsatzkomplettssysteme entwickeln und anbieten [123].

1.3.2 Der kombinatorische Arbeitsprozess

Das Hauptanliegen der kombinatorischen Chemie ist, den teuren und ineffizienten konventionellen Materialentwicklungsprozess zu beschleunigen [157]. Die strategische Vorgehensweise für die kombinatorische Entwicklung neuer Materialien ist in Abb. 1.6 dargestellt.

Im Gegensatz zum konventionellen Forschungsablauf, bei dem Materialien nacheinander synthetisiert, charakterisiert und getestet, d.h. gescreent werden, optimiert ein kombinatorischer Entwicklungsprozess den Entdeckungsprozess durch ein Höchstmaß an Parallelisierung oder Beschleunigung sequentieller Abläufe in den gezeigten vier Kernabschnitten der kombinatorischen Entwicklung. Dies erfordert einen hohen Grad an Automatisierung sowie Nutzung und Entwicklung vertrauenswürdiger Methoden in den einzelnen Teilbereichen. Einhergehend mit der Automatisierung, ist auch die maßgeschneiderte Entwicklung von Software zur Planung, Auswertung und Verwaltung der erhaltenen Daten von sehr großer Bedeutung. Um eine maximale Auslastung der Methoden zu gewährleisten und Engpässe, sogenannte bottle necks, zu vermeiden, sollte jeder der Teilbereiche weitestgehend optimiert sein, ohne einen Kompromiss bezüglich der Qualität der erhaltenen Materialien und Analysedaten eingehen zu müssen.

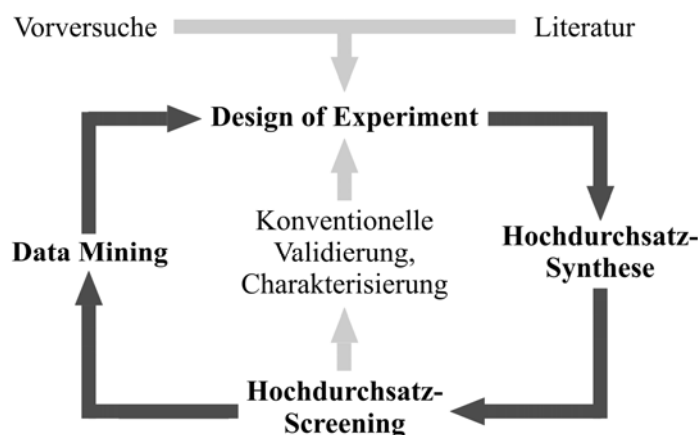


Abb. 1.6 Strategische Vorgehensweise in der kombinatorischen Materialentwicklung nach [161,162].

Die in den durchgeführten Experimenten gewonnenen und im Data Mining-Schritt ausgewerteten Daten sowie die in der konventionellen Validierung der Hochdurchsatz-Ergebnisse gewonnenen Kenntnisse fließen im folgenden Forschungsprozess in das Design of Experiment ein und eröffnen so einen weiteren Hochdurchsatz-Forschungszyklus. Unterstützt wird der schnelle kombinatorische Arbeitsablauf dabei durch die Einbeziehung bereits bekannter Literaturdaten und experimenteller Vorversuche sowie dem Vorhandensein von Materialbibliotheken, einer systematischen Positionierung von Verbindungen auf einem geeigneten Substrat aus vorangegangenen Untersuchungen.

Im Folgenden sollen die vier Kernbereiche eines kombinatorischen Ansatzes erläutert werden.

1.3.2.1 Design of Experiments

Unter Design of Experiments versteht man die Methodik zur Planung von Experimenten unter Einbindung von Literaturrecherchen, konventionellen Validierungsexperimenten sowie die Auswertung der Daten aus Vorversuchen unter statistischen Gesichtspunkten. Ziel dieses Designs ist es, Zusammenhänge von Faktoren, wie Katalysatorzusammensetzung, Kalzinierungstemperatur und anderer Syntheseparameter mit einem Zielparameter, z.B. dem Umsatz oder der Selektivität, zu erkennen und in die weitere Syntheseplanung einfließen zu lassen. Aus einem möglichst geringen Versuchsaufwand sollen dabei so viele Erkenntnisse wie möglich gewonnen werden. Dies ermöglicht eine Verminderung des Parameterraumes und die Ausarbeitung neuer Suchstrategien, z.B. auf Basis eines evolutionären, genetischen Algorithmus [121,163] oder eines computergenerierten Testplans [164]. Zusätzlich können bereits bestehende Kenntnisse aus anderen Bereichen mit eingebunden werden. Damit besteht eine enge Verbindung mit dem sogenannten Data Mining und den dort gewonnenen Erkenntnissen.

1.3.2.2 Hochdurchsatz-Synthese

Die zum Erreichen der notwendigen Automatisierung und Parallelisierung entwickelten Synthesemethoden machen sich ein weites Gebiet der in der Chemie angewendeten Herstellungsprinzipien zur Präparation von Materialbibliotheken zu Nutze. Eine weitere Beschleunigung des kombinatorischen Arbeitsprozesses wird durch die direkte Synthese der

Materialien auf dem Bibliothekssubstrat erreicht, die daraufhin einer Hochdurchsatzmessung ohne weitere Bibliothekspräparationsschritte zugeführt werden kann.

Dünne Katalysatorschichten werden häufig durch sogenanntes Sputtern, einer Bedampfungstechnik, in Verbindung mit Maskierungstechniken [87,153,165-167] erzeugt. Auch Hydrothermal-Synthesen in Parallelreaktoren finden in der Katalysatorforschung Anwendung [168,169]. Häufig werden auch Strategien angewendet, bei denen zu Beginn der Synthese die zur Herstellung von Feststoffen benötigten Reagenzien als Lösung einer Elementvorstufe vorliegen. Diese können dann mit Hilfe von Pipettierrobotern oder mit auf dem Prinzip von Tintenstrahldruckern aufbauenden Ink-Jet-Verfahren mit höchster Genauigkeit dosiert werden [170-172]. So erfahren Sol-Gel- [157,161,173] und Fällungsmethoden [174-176] sowie Imprägnierungen von Trägermaterialien [176-179] und sogar die Herstellung von Washcoats [180,181] auf eine effektive Weise eine Beschleunigung.

1.3.2.3 Hochdurchsatz-Screening

Im Hochdurchsatz-Screening werden die im Syntheseschritt gewonnenen Substanzen auf gewünschte chemische oder physikalische Eigenschaften untersucht [182]. Dabei kann in Bezug auf den Probendurchsatz grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Screeningansätzen unterschieden werden: dem Primary- und Secondary Screening. Während bei der Primary Screening Methode der Probendurchsatz und die grobe Einteilung der Materialien bzgl. ihrer Eigenschaften, wie z.B. in aktive und inaktive Materialien, im Vordergrund steht, wird von der Secondary Screening Methode eine höhere Verlässlichkeit der Messdaten erwartet. Generell steigt die Verlässlichkeit der Daten mit kleiner werdenden Materialbibliotheken [183]. Die angewendeten Methoden lassen sich weiterhin in parallele und sequentielle Versuchsaufbauten einteilen. Bei parallelen Systemen werden die Eigenschaften der Materialien auf der Bibliothek auf einmal erfasst. Erfolgt die Messung der Materialien nacheinander, so spricht man von einer sequentiellen Messmethode.

Im Allgemeinen wird von den entwickelten Methoden nicht erwartet, dass sie hochpräzise Messdaten bereitstellen. Ziel ist die Identifizierung neuer Leitstrukturen [157]. Eine möglichst hohe Verlässlichkeit der Messdaten bei der Neuentwicklung einer Hochdurchsatzmethode ist immer erstrebenswert und eine konventionelle Validierung der in einer Hochdurchsatz-Messung erhaltenen Daten von immenser Wichtigkeit für eine Bewertung der gefundenen

Materialien. Die Überprüfung der gefundenen Leitstrukturen mit konventionellen Methoden ist verpflichtend. Eine umfassende Übersicht über die bestehenden Hochdurchsatz-Messprinzipien in diesem Rahmen zu geben, ist aufgrund ihrer Vielzahl und weiten Verbreitung, z. B. in den Bereichen Katalyse [154], Biomaterialien [184] und Polymerwerkstoffen [185,186], nicht möglich. Auf optische, bildbasierte sowie Hochdurchsatzscreeningmethoden auf dem Gebiet der elektrokatalytischen anodischen Oxidation von Methanol in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

1.3.2.4 Data Mining

Unter Data Mining versteht man das Untersuchen großer Datenbestände auf das Vorhandensein von verborgenen Korrelationen, Trends und Mustern, die für die weitere Durchführung von Experimenten von Nutzen sein könnten [187]. Damit wird die durch Hochdurchsatzexperimente gewonnene Datenmenge zur Basis neuen Wissens. Dabei ist die Kombination mit entsprechenden Visualisierungsmöglichkeiten wichtig, um optisch Zusammenhänge erkennen zu können. Komplexere Anwendungen erfordern die Anwendung und Entwicklung spezieller Algorithmen zur Informationsfindung [157].

Das Erkennen von bestimmten Zusammenhängen in Datenbanken ermöglicht auch die Entwicklung von mathematischen Modellen zur Voraussage bestimmter Eigenschaften und führt außerdem zu einem besseren wissenschaftlichen Verständnis [187]. Die durch Data Mining gesammelten Erkenntnisse dienen als Grundlage für das Design weiterer Hochdurchsatzuntersuchungen.

1.3.3 Optische bildbasierte Hochdurchsatzmethoden

Bildgebende Methoden eröffnen die Möglichkeit einer schnellen, parallelen Erfassung von optischen, ortsbezogenen Phänomenen mit hoher zeitlicher Auflösung. Damit eröffnen sie eine interessante und meist auch kostengünstigere Alternative zu den bereits existierenden Hochdurchsatzscreeningmethoden. Sie erfordern die Übersetzung der beobachteten Reaktionen oder Effekte in ein visuelles Signal, meist eine Farbreaktion oder die Verwendung

entsprechender visualisierender Hardware, wie z.B. einer Infrarotkamera im Falle der Erfassung von Reaktionswärmetönungen.

Da die Informationen über den Umsatz einer Reaktion oder über das Verhalten der getesteten Materialien in Form einer Bilddatei gespeichert werden, ist die Verwendung einer Software notwendig, um die Messinformationen aus den Bildern zu extrahieren. Stehen keine kommerziellen Programme zur Verfügung, ist es notwendig, maßgeschneiderte Softwarelösungen zu entwickeln, deren Funktionalitäten auf die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden können und eine automatisierte Auswertung der Messdaten ermöglichen.

Die Standardisierung der Belichtungsverhältnisse ist eine wichtige Voraussetzung für die quantitative Auswertung, die Verbesserung der Vergleichbarkeit einzelner Messungen und somit für die Erhöhung der Reproduzierbarkeit optischer Messungen. In den meisten Fällen wird die Standardisierung der Lichtverhältnisse durch den Einbau des gesamten Messaufbaus in eine lichtdichte Einheit, einer sog. Black Box, erreicht, die auch zur Einstellung von Reaktionsparametern, wie z.B. dem Druck oder der Reaktionsgaszusammensetzung verwendet werden kann.

Die Einsatzbereiche von optischen bildbasierten Hochdurchsatzmethoden in den Materialwissenschaften sind vielfältig. Gemäß dem bereits beschriebenen kombinatorischen Arbeitsablauf sind diese Methoden als primäre bis sekundäre Hochdurchsatzscreeningmethoden einzuordnen. Im Bereich der Hochdurchsatzentwicklung neuer heterogener Katalysatoren spielt die emisivitätskorrigierte Infrarotthermographie (ecIRT) eine bedeutende Rolle, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Maier entwickelt wurde und zur Auffindung neuer Leitsubstanzen und zu deren Optimierung eingesetzt wird, z. B. in den Bereichen der Kohlenwasserstoff- und NO-Oxidation [188,189], der Methanisierung von CO [161], der Rußoxidation [190], der CO₂-Reformierung von Methan [191] oder der Oxidation von CO [192].

Die Anwendungsmöglichkeiten von infrarotthermographischen Hochdurchsatzmethoden sind allerdings nicht auf den Bereich der heterogenen Katalyse beschränkt. Sie konnten erfolgreich zur Auffindung homogener, enantioselektiver Bio- und Übergangsmetallkatalysatoren [193], zur Identifizierung polymergebundener multifunktionaler Katalysatoren [194], zur Entdeckung thermoelektrischer Materialien [195,196], zum Screening nach Wasserstoffspeicher-Legierungen [197] und zur Testung von Brennstoffzellenkatalysatoren [198] verwendet werden.

Durch Überführung der in einer katalysierten Reaktion erhaltenen Produkte oder der nicht umgesetzten Edukte in einen farbigen Indikator können einfachere CCD-Kameras verwendet

werden. Die Anwendung eines Indikators erlaubt die qualitative Bestimmung der bei den betrachteten Reaktionen erhaltenen Umsätze. Auf diesem Prinzip basierende Hochdurchsatzscreeningmethoden wurden bei der Suche nach Propylen-Oxidationskatalysatoren [199,200], Photokatalysatoren für den Abbau von 1,6-Hexamethyldiamin [201], bei der Identifizierung von Katalysatoren für die Elektroreduktion von Sauerstoff [202] und in Kombination mit dünnschichtchromatographischen Methoden, bei der Entwicklung von rutheniumbasierten Katalysatoren für die Sonogashira-Kupplung [203] angewendet.

Auf die Verwendung eines Indikators kann verzichtet werden, wenn der zu beobachtende Effekt durch die Verwendung einer Anregungsquelle, wie im Falle der Entwicklung neuer Leuchtstoffe [204-206], induziert werden kann oder mit bloßem Auge erkennbare Phänomene, wie der Algen- und Bakterienbewuchs [207] oder die Benetzbarkeit [208] von unterschiedlichen Polymerbeschichtungen untersucht werden sollen, die mit konventionellen Methoden nicht vermessen werden könnten.

1.3.4 Hochdurchsatzscreeningmethoden auf dem Gebiet der anodischen Oxidation von Methanol in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Hochdurchsatzscreeningmethoden werden im Bereich der Elektrokatalyse der anodischen Oxidation von Methanol in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) zur Identifizierung neuer und Optimierung bestehender Katalysatorsysteme angewendet. Basierend auf den zur Detektion aktiver Materialien angewendeten Messprinzipien, können diese Methoden in zwei Gruppen eingeteilt werden.

Das Prinzip der ersten Gruppe basiert auf der Messung von Strom- oder Potentialänderungen während der Elektrooxidation von Methanol [33,34,87,88,107,209-217]. Zwar profitieren einige dieser Messaufbauten von den realitätsnahen Messbedingungen [210-212], jedoch ist die komplexe und teure Messausstattung der limitierende Faktor für die Bibliotheksgröße eines Hochdurchsatzansatzes und damit für die Anzahl der auf einmal zu untersuchenden Materialien [218].

Im Gegensatz dazu stellen die Hochdurchsatzscreeningmethoden der zweiten Gruppe, die auf der Detektion von optischen Effekten basieren, die durch Folgereaktionen der bei der Umsetzung von Methanol freiwerdenden Protonen ausgelöst werden, eine attraktive Alternative in Bezug auf die teure, komplexe Messausstattung dar.

Die fundamentale Arbeit auf diesem Gebiet wurde 1998 von Reddington publiziert [18]. Anhand der Umsetzung von Chinin (bei neutralem pH) und dem Ni^{2+} Komplex of 3-pyridin-2yl-[4,5,6]triazolo[1,5-a]pyridin (bei niedrigem pH) in die protonierte, fluoreszierende Form durch eine Senkung des pH-Wertes des verwendeten Elektrolyten, hervorgerufen durch die Elektrooxidation von Methanol, konnte die optimale Zusammensetzung einer quaternären, platinhaltigen Legierung identifiziert werden. Die zu untersuchenden Materialien wurden als Arbeitselektrode auf leitfähigem Kohlenstoffpapier aufgebracht. In einem Vergleich von verschieden elektrochemischen Hochdurchsatzscreeningmethoden für die Entwicklung von DMFC-Anodenkatalysatoren, wurde diese optische Methode als eine effektive Möglichkeit bezeichnet, Untersuchungen mit einer großen Materialanzahl durchzuführen und diese bezüglich Elektrooxidationsaktivität grob einzustufen [219]. Diese auf der Fluoreszenz von protonierten Chininspezies basierende Methode wurde zur Auffindung neuer, aktiver Materialien und zur Optimierung von Katalysatorzusammensetzungen eingesetzt [35,72,77,96,104,105]. Der Reiz dieser Methode ist die Einfachheit, mit der aktive Materialien innerhalb einer Arbeitselektrodenanordnung erkannt werden können. Ein großer Nachteil eines solchen Fluoreszenzexperiments ist das Fehlen einer Möglichkeit zur Quantifizierung des Fluoreszenzsignals. Durch das Eintauchen der Arbeitselektrodenanordnung in einen gemeinsamen Elektrolyt und der damit verbundenen Möglichkeit der Querdiffusion des fluoreszierenden Farbstoffes über die benachbarten Arbeitselektroden hinweg sind nur ja- oder nein-Aussagen bzgl. der Aktivität eines Arbeitselektrodenmaterials möglich. Jin [84], gefolgt von Gregoire [49], veröffentlichte die erste halbqualitative Bestimmung der Fluoreszenzentwicklung innerhalb einer Aktivitätsbestimmung.

1.4 Der Sol-Gel-Prozess als Syntheseweg zu maßgeschneiderten Materialien [111]

Der Begriff Sol-Gel-Prozess beschreibt die Bildung eines festen, dreidimensionalen, lösungsmittelhaltigen Netzwerks, dem sogenannten Gel aus einem Sol, bestehend aus einer Suspension kolloidal gelöster Partikel im verwendeten Lösungsmittel [118,220]. Das Sol entsteht bei der Polykondensation hydrolysierbarer Metallvorstufen, meist Metallalkoxide. Durch Trocknung und anschließende Kalzinierung wird das Gel in das der Metallvorstufe entsprechende Oxid überführt.

Der Sol-Gel-Prozess ist die Methode der Wahl zur Synthese von porösen, amorphen Oxiden und Mischoxiden, deren Anwendungsbereich sich in der Materialforschung und Katalyse rapide vergrößert hat und verstärkt erforscht wird [173,221]. Neben dem reinen Zugang zu dieser Klasse von Materialien erlaubt er auch den Zuschnitt ihrer Eigenschaften, wie Porengröße und Oberflächencharakter, durch die Wahl von verschiedenen Elementvorstufen und Reaktionsbedingungen. Diese Variationen sind die Grundlage für die Vielfältigkeit der möglichen Einsatzgebiete der so gewonnenen Materialien. Aufgrund der flüssigen Form der Elementlösungen und der einfachen Durchführung dieses Prozesses ist er auch die Synthesemethode der Wahl in Bezug auf einen automatisierten, kombinatorischen Ansatz in der Katalysatorentwicklung und -entdeckung.

Wichtige Vorteile gegenüber anderen Synthesemethoden, besonders der Festkörpersynthese, sind die milden Reaktionstemperaturen, die hohe Homogenität, die größere BET-Oberfläche und die Kontrolle über die definierte Porengrößenverteilung der auf diesem Weg erhaltenen Oxide und Mischoxide [222,223]. Aufgrund weitreichender Forschungen und Entwicklungen auf diesem Gebiet können diese auch in polynärer Form für fast alle Elemente des Periodensystems erhalten werden. Dabei gewährleistet die homogene Verteilung der einzelnen Metallatome Eigenschaften dieser Mischoxide, die sich von denen der durch rein mechanische Vermengung verschiedener Oxide erhaltenen Kompositionen deutlich unterscheiden [173,224-226]. Neben den nur auf die reinen Materialeigenschaften bezogenen Vorteilen des Sol-Gel-Prozesses reduziert die Anwendung dieser Synthesemethode weiterhin die nötigen Arbeitsschritte, wie z. B. die Abfiltration des gewünschten Produktes aus der Reaktionslösung.

Jeder Sol-Gel Prozess kann in grundlegende Teilschritte aufgeteilt werden. Beginnend mit der Hydrolyse einer geeigneten Metallvorstufe, gefolgt von der sogenannten Kondensation, bei

der die hydrolysierte Metallvorstufe im Falle einer polynären Zusammensetzung der Mischung im Idealfall mit einer hydrolysierten Spezies eines anderen Elements kondensiert und ein Sol bildet. Als Folge der Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks im Laufe der Polykondensation und anschließender Trocknung unter Luft oder unter überkritischen Bedingungen entstehen sogenannte Xerogele bzw. Aerogele [227,228], in denen Moleküle des Lösungsmittels weitestgehend entfernt wurden und die sich in ihrer Porosität unterscheiden [229-231]. Um letzte vorhandene organische Reste zu entfernen, werden diese Gele bei erhöhten Temperaturen kalziniert.

Durch Variation der Metallvorstufen, des Lösungsmittels, der Trocknungs- und Kalzinierungstemperaturen und -zeiten ist es möglich, die Eigenschaften der zu synthetisierenden Oxide und Mischoxide bezüglich ihrer Porenstruktur, Oberflächenpolarität und -acidität zu variieren [173] und somit direkt die katalytische Aktivität und Selektivität nach Bedarf anzupassen und zu verbessern.

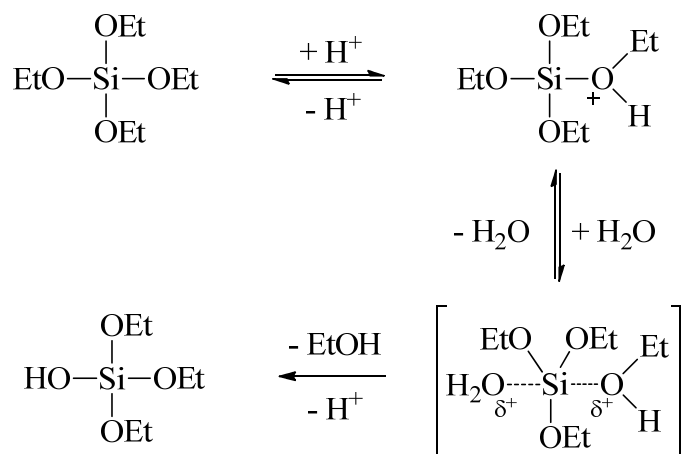
Die Teilschritte der Hydrolyse und der Kondensation können mittels saurer oder basischer Katalyse durchgeführt werden. Im Falle der basisch katalysierten Hydrolyse greift das nukleophile Hydroxid-Ion an den Metallatomen der Elementvorstufe an. Es kommt, bedingt durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation gegenüber der Hydrolyse der Metallvorstufen bei hohem pH-Wert, zur bevorzugten Bildung von kleinen, hoch verzweigten, kugelförmigen Kondensaten und somit zur Entstehung von kleinen Partikeln mit Meso- und Makroporen [232]. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei unter anderem von der Elektronegativität der Metallzentren bestimmt. Die Synthese von Mischoxiden ist deshalb auf diesem Wege nicht möglich, da es aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der Metallzentren nicht zu einer homogenen Mischoxidbildung kommt, sondern eher zu einer Phasenseparation durch Ausbildung von Oxidpartikeln eines Elements. Aufgrund des erhöhten pH-Wertes kommt es ferner zur Fällung der entsprechenden Hydroxide.

Im Gegensatz dazu steht die sauer katalysierte Hydrolyse mit anschließender Kondensation bzw. Polykondensation. Abb. 1.7 zeigt den Mechanismus des säurekatalysierten Sol-Gel-Prozesses am Beispiel des Tetraethoxysilans. Der Angriff des elektrophilen Protons erfolgt hier am elektronegativen Sauerstoffatom der Alkoxygruppe $M(OR)_x$ oder am anionischen Sauerstoffatom im Falle anderer Elementvorstufen. Danach greift ein Wasser-Molekül am elektropositiven, metallischen Zentrum unter gleichzeitiger Abspaltung eines Alkohol- bzw. Wassermoleküls an. Das danach durch Deprotonierung entstandene Molekül stellt mit seinem hydroxylichen Sauerstoffatom das Nukleophil für den nächsten Reaktionsschritt dar. Es

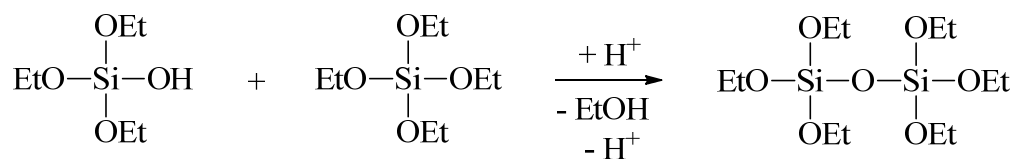
kommt zur Kondensation mit einem weiteren Alkoxyd-Molekül und im Folgenden zur Polykondensation. Je nach abgespaltener Spezies, unterscheidet man zwischen Alkohol- und Wasserkondensation. Abb. 1.7 zeigt die beschriebenen Prozesse am Beispiel der Verbindung Tetraethoxysilan.

Ein weiterer wichtiger Vorteil von säurekatalysierten Sol-Gel-Prozessen gegenüber den basenkatalysierten Prozessen ist die Ausbildung von langen Ketten, begünstigt durch die gegenüber der Kondensation höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse der Metallvorstufen bei niedrigen pH-Werten. Diese kettenförmigen Reaktionsprodukte verbinden sich erst im späteren Verlauf der Polykondensation durch eine parallele Anordnung untereinander. Dadurch kommt es zu einer homogenen Verteilung der einzelnen Metallatome.

1. Hydrolyse:



2. Kondensation:



3. Polykondensation:

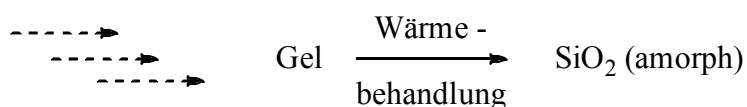


Abb. 1.7: Mechanismus des säurekatalysierten Sol-Gel-Prozesses am Beispiel von Tetraethoxysilan nach [233].

Neben der basischen und sauren Katalyse des Sol-Gel-Prozesses sei auch die Katalyse mit Flurid-Ionen erwähnt, die aufgrund ihrer hohen Elektronegativität die Hydrolyse und die folgende Kondensation der Elementvorstufen beschleunigt und somit zu geringeren Gelierungszeiten führt [234].

Die Reaktivität der unterschiedlichen Elementvorstufen kann auch durch die Verwendung von komplexierenden Additiven beeinflusst werden, die sich positiv auf das Gelierverhalten auswirken und somit die Ausbildung einer Domäne, dem Kondensationsprodukt der reaktiveren Metallvorstufe, vermieden wird. Die stabilisierende Wirkung der Additive beruht auf der Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum durch dessen Komplexierung und der damit verbundenen erhöhten Schwierigkeit eines nucleophilen Angriffs. In dieser Arbeit wurde 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (Diacetonalkohol), ein β -Diketon, zur Kontrolle des Gelierverhaltens Pt-haltiger Verbindungen verwendet. Ein weiteres Beispiel zur Komplexierung von Elementvorstufen ist die im Arbeitskreis Maier häufig angewandte Ethylenglykol-Route, bei der ein Teil des zugegebenen Ethylenglykols durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxidiert wurde. Unter Polymerisierung entstand ein Polyester, der nun als Komplexbildner fungierte und so langsam ein glasartiges Gel bildete. Kalzinierung führte auch hier zur Oxidbildung [235,236]. Weitere Additive mit komplexierenden Eigenschaften sind z. B. Amine, Aminoalkohole und organische Säuren [237].

1.5 Zyklische Voltammetrie

Unter der Bezeichnung Zyklische Voltammetrie versteht man eine potentiodynamische, elektrochemische Methode zur Untersuchung von Redoxvorgängen an Elektrodenoberflächen, [238,239] wie z.B. zur Charakterisierung und Evaluierung elektrokatalytisch aktiver Materialien [17].

Der grundlegende Messaufbau setzt sich aus drei in einen gemeinsamen Elektrolyten eintauchenden Elektroden, der Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode zusammen und wird als Drei-Elektroden-Schaltung bezeichnet. Mittels eines Potentiostaten wird zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf erzeugt. Die resultierende Stromantwort in Abhängigkeit des angelegten Potentials dient zur Charakterisierung des betrachteten Systems. Im wässrigen Elektrolyten wird das negative sowie das positive Umkehrpotential des Potential-Zeit-Verlaufs im Allgemeinen so gewählt,

dass sie zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung liegen. Die konstanten Mindestgeschwindigkeiten des Spannungsvorschubs, der sogenannten Scangeschwindigkeit, liegen im Allgemeinen in einem Bereich von 10 – 30 mV s⁻¹ [2].

Befinden sich, abgesehen von H₂O, H⁺- sowie OH⁻-Ionen, keine Stoffe im betrachteten Potentialbereich die elektrochemisch umgesetzt werden können, werden die beim Potentialdurchlauf erhaltenen Ströme durch den materialspezifischen Auf- und Abbau von Wasserstoff- bzw. Sauerstoffchemisorptionsschichten auf der Materialoberfläche bestimmt. Es wird ein sogenanntes Deckschichtdiagramm erhalten (Abb. 1.8 a). Aus dessen Wasserstoffadsorptionsbereichen und -desorptionsbereichen können u.a. Informationen über die elektrochemisch aktive Oberfläche des betrachteten Materials erhalten werden [2,17].

Beim Zusatz von elektrochemisch aktiver Spezies zum Elektrolyten werden die das Deckschichtdiagramm erzeugenden Ströme von der potentialabhängigen Stromcharakteristik der jeweiligen Elektrodenreaktionen der elektrochemischen Spezies überlagert [2] bzw. durch konkurrierende Oberflächenreaktionen zurückgedrängt [240]. Bei der Gegenwart von Methanol entstand bei der Vermessung von PtRu (Verbindungsnomenklatur s. Abschnitt 2.1) ein Strommaxima im Vorwärts- ($I_{\max, V}$) und Rückwärtsscan ($I_{\max, R}$) (Abb. 1.8 b). Während sich der Anstieg des Stromsignals im Vorwärtsscan und damit die Ausbildung des Strommaximums durch die Oxidation des Methanols am jeweiligen Katalysatormaterial begründet [17], entstand das Strommaximum im Rückwärtsscan durch die Reduktion an der Methanol

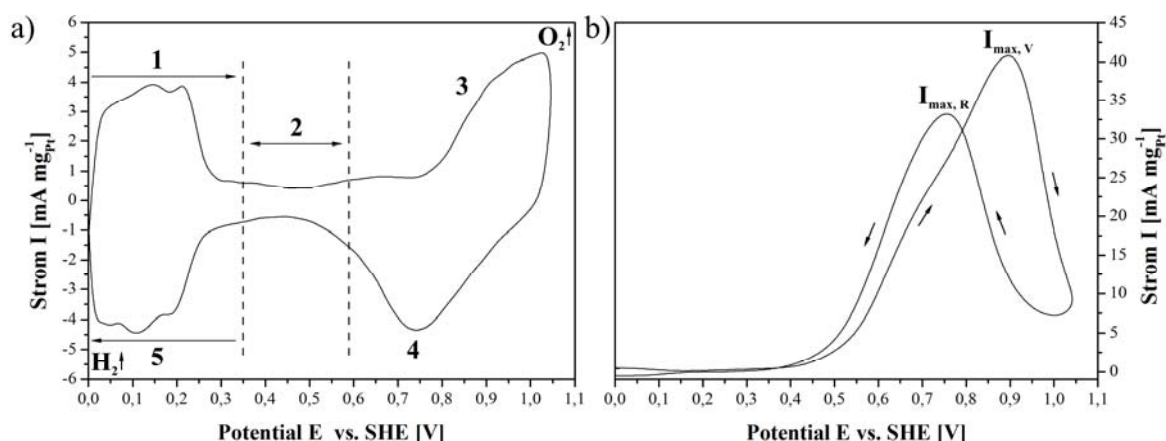


Abb. 1.8 a) Deckschichtdiagramm von PtCoMn in 1 M H₂SO₄, Scangeschwindigkeit: 20mV s⁻¹: 1) Oxidation des H₂ sowie der atomaren H₂-Belegung, 2) Aufladung der Doppelschicht (Doppelschichtbereich), 3) Ausbildung einer O₂-Chemisorptionsschicht (Sauerstoffbereich), 4) Reduktion der O₂-Schicht, 5) Abscheidung einer atomaren H₂-Schicht bis hin zur H₂-Entwicklung; b) Zyklovoltammogramm von PtRu in 0,5 M H₂SO₄ mit Methanolzusatz (1 M), Scangeschwindigkeit: 20mV s⁻¹, selbstgemessene Beispiele, $I_{\max, V}$: maximaler Strom im Vorwärtsscan, $I_{\max, R}$: maximaler Strom im Rückwärtsscan; Verbindungsnomenklatur s. Abschnitt 2.1.

oxidation nicht beteiligter, sauerstoffhaltiger Pt-Spezies unter Rückbildung von Pt [240] sowie der Entfernung im Vorwärtsscan nicht vollständig oxidiert Kohlenstoffspezies [36]. Ein Vergleich der betrachteten Materialien erfolgte hinsichtlich des niedrigeren Onsetpotentials des Methanoxidationsstroms und damit höheren Stromwerten bei festgelegten Potentialvergleichswerten.

1.6 Zielsetzung

Der in Niedrigtemperaturbrennstoffzellen, wie der DMFC, für die katalytische Zersetzung der Edukte sowohl aufseiten der Anode als auch aufseiten der Kathode eingesetzte hohe Edelmetallgehalt des Katalysators ist der Hauptgrund für die geringe Verbreitung dieses Brennstoffzellentyps im Bereich der dezentralen, mobilen Energieerzeugung.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag auf der anodischen, katalytischen Umsetzung von Methanol. Der für diese Reaktion weitverbreitet eingesetzte Katalysator ist PtRu. Neben dem Bestreben durch gezielte Synthesen die Eigenschaften dieses Katalysators bzgl. der Energieausbeute pro eingesetzter Katalysatormenge zu verbessern, konzentrierte sich die aktuelle Forschung auf das Auffinden neuer, aktiverer, edelmetallfreier und im Edelmetallgehalt reduzierter Elementkombinationen. Die Entdeckung neuer, aktiver Verbindungen ist mit Hilfe einer kombinatorischen Hochdurchsatzvorgehensweise am effizientesten umzusetzen.

Das Kernziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer auf den Arbeiten von Reddington [18] basierenden Hochdurchsatzscreeningmethode. Mit dieser Methode sollte eine qualitative und möglichst quantitative Aussage über die Aktivität der Materialien bezüglich der Methanoloxidation getroffen werden können. Die Methodenentwicklung beinhaltete die Ausarbeitung eines funktionellen Arbeitselektroden designs sowie einer universell einsetzbaren Beschichtungsroutine für die aus dem Sol-Gel-Prozess und der folgenden Reduktion erhaltenen Verbindungen mit den unterschiedlichsten Eigenschaften. Gemäß den Prinzipien des Hochdurchsatzes sollte der Messablauf sowie die Messdatenauswertung automatisiert werden.

Für die automatisierte Synthese neuer Elementsysteme sollte auf die bereits in vorherigen Arbeiten erzielten Ergebnisse [111] zurückgegriffen werden. Bei der nötigen Erweiterung des Elementspektrums der bestehenden Sol-Gel-Route zur Synthese amorpher Mischoxide, die gleichzeitig den Zugang zu metallischen Materialien über ihre Reduktion mit Wasserstoff ermöglichte, sollte weiterhin auf die Verwendung von Elementvorstufen, die die Ent-

stehungen von korrosiven Verbindungen während des Reduktionsschrittes bewirkten, verzichtet werden.

Zur Testung sollten die aus vorherigen Arbeiten zur Verfügung stehenden Materialien sowie die im Verlauf der Arbeit neu synthetisierten Verbindungen herangezogen werden und so neue, edelmetallfreie und edelmetallreduzierte Elementkombinationen mit Aktivität bzgl. der Methanoloxidation gefunden werden. Der Platingehalt sollte dabei maximal 30 Mol-% betragen.

Die Validierung der im Hochdurchsatzscreening gefundenen, aktiven Materialien sollte mittels Zyklischer Voltammetrie (CV) durchgeführt werden. Dazu sollte im späteren Verlauf der Arbeit eine Zyklovoltammetriemesszelle entwickelt und aufgebaut werden.

2 Eigene Ergebnisse und Diskussion

2.1 Nomenklatur polynärer Mischoxide und der daraus durch Reduktion erhaltenen Verbindungen

Da die aus Sol-Gel-Prozessen gewonnenen Oxide einen amorphen bzw. teilmamorphen Charakter besitzen, wurde zu deren Bezeichnung eine einfache Schreibweise gewählt, die alleine die Zusammensetzung der Mischoxide berücksichtigt. Demnach bezeichnet das Kürzel der Form $X_aY_bZ_cO_x$ ein Mischoxid mit den darin enthaltenen Elementen X, Y und Z. Die Indices a, b und c geben dabei den Gehalt des jeweiligen Elementes in Mol-% an. Treten alle Elemente einer Verbindung in äquivalenten Anteilen auf, so wird, wie z. B. im Falle der ternären Verbindung $X_aY_bZ_cO_x$, auf die Angabe der Indices verzichtet und die Schreibweise $XYZO_x$ gewählt. Der genaue Sauerstoffgehalt der Mischoxide wird in dieser Schreibweise nicht berücksichtigt. Somit besteht eine oxidische Verbindung mit der Bezeichnung $Pt_{20}Co_{40}Ni_{40}O_x$ aus 20 Mol-% Pt, 40 Mol-% Co und 40 Mol-% Ni. **Die daraus durch Reduktion gewonnene Verbindung mit den gleichen molaren Metallgehalten wird demnach nicht mit der dem zu erwartenden Restsauerstoffgehalt dieser Materialien implizierenden Darstellung $Pt_{20}Co_{40}Ni_{40}O_x$ -red angegeben, sondern im Folgenden der Vereinfachung halber mit dem Kürzel $Pt_{20}Co_{40}Ni_{40}$ bezeichnet.** Für reduzierte Verbindungen, die sich aus äquivalenten Anteilen der Elemente zusammensetzen, gelten auch in diesem Falle die gleichen Vereinfachungen bzgl. der Indices wie für nicht reduzierte Verbindungen.

Damit gibt diese Form der Notation in keinsten Weise strukturelle Eigenschaften der Oxide und der daraus durch Reduktion gewonnenen Verbindungen an.

2.2 Experimentelle Entwicklung einer elektrooptischen Hochdurchsatzmethode zum Screening von Materialien bzgl. ihrer Methanol-elektrooxidationsaktivität

2.2.1 Ausgangssituation und grundlegendes Messprinzip der elektrochemischen Aktivitätsbestimmung auf Basis der Fluoreszenz von Chinin

Die von Reddington im Jahr 1998 [18] eingeführte Methodik zur Bestimmung der Aktivität neuer Materialien bzgl. der Elektrooxidation von Methanol auf Basis der protoneninduzierten Änderung des Fluoreszenzverhaltens eines chininhaltigen Elektrolyten ist eine schnelle Möglichkeit zur Erstellung einer groben Aktivitätsübersicht von Materialien, aufgebracht auf einen Arbeitselektrodenbereich [219].

Auch im Anfertigungszeitraum dieser Arbeit wurde diese Methodik von mehreren Arbeitsgruppen, den grundlegenden Arbeiten von Reddington entsprechend, zur Optimierung neuartiger oder bereits bekannter multinärer, platinhaltiger Elementsysteme angewendet [18,49,72,77,84,96,104,105]. Die literaturbekannten Messaufbauten bestanden aus zwei voneinander unabhängigen Funktionsbereichen, einem optischen und einem elektrochemischen Teilsystem.

Der optische Teil der Messaufbauten bestand aus einer UV-Lampe zur Anregung der Fluoreszenz der beteiligten prototropischen Chininspezies und einer Kamera zur Aufzeichnung der durch die Methanoloxidation und durch die in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Folgereaktionen hervorgerufenen optischen Fluoreszenzeffekte.

Das elektrochemische Teilsystem setzte sich aus einer typischen Drei-Elektrodenanordnung zusammen, bei der eine Referenz-, eine Gegenelektrode sowie ein Arbeitselektrodenarray verwendet wurde, der aus einem elektrisch leitenden Trägermaterial mit darauf aufgebrachten Arbeitselektrodenmaterialien bestand. Die drei Elektroden tauchten in einen gemeinsamen chinin-, methanol- und leitsalzhaltigen Elektrolyten ein. Während die Referenzelektrode zur Einstellung des Arbeitselektrodenpotentials mit einem Potentiostaten eingesetzt wurde und die Gegenelektrode zur Ableitung des elektrischen Stromes verwendet wurde, lief die

Methanoloxidation in Abhängigkeit des eingestellten Arbeitselektrodenpotentials an den einzelnen, im Idealfall aktiven Arbeitselektrodenmaterialien ab.

Die Kamera und die gesamten optischen Systemkomponenten wurden perpendicular gegenüber dem Arbeitselektrodenarray angeordnet, sodass die an der Oberfläche der einzelnen Elektroden entstehenden prototropischen Chininspezies und damit ihre Fluoreszenz beobachtet werden konnten und eine gleichmäßige positionsunabhängige Anregung der Chininspezies erreicht wurde.

Während eines Messdurchlaufs wurde das Potential der Arbeitselektrode, angegeben in Volt gegen (vs.) die Standardwasserstoffelektrode, von niedrigen Potentialwerten zu hohen Potentialwerten variiert. Eine Ja-Nein-Aussage über die Aktivität bzw. eine grobe Aktivitäts-einstufung der untersuchten Materialien gegenüber der Methanoloxidation erfolgte nach einer rein visuellen Erfassung der auftretenden Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit des am Arbeitselektrodenarray angelegten Potentials. Dabei zeigte sich im Elektrolyt über den aktiveren Materialien schon bei einem niedrigeren Potentialwert und somit zu einem früheren Zeitpunkt im Messablauf eine Fluoreszenzentwicklung.

Tab. 2.1 Übersicht über die in den auf Reddingtons Arbeiten basierenden Veröffentlichungen verwendeten Synthesemethoden sowie Arbeitselektroden-Trägermaterialien.

Literatur	Trägermaterial	Synthesemethode
Reddington et al. [18]	Graphitpapier (GDL)	Vorstufendeposition mittels Drucker auf Trägermaterial Reduktion mit NaBH_4
Shul et al. [104,105]	Graphitpapier (GDL)	Imprägnierung von TiO_2 , Reduktion in H_2
Abruna et al. [49,72,77,84]	Si-Wafer	Sputtering
Hillier et al. [96]	Indiumzinnoxid (ITO)	Gel-Transfer-Diffusion, Elektrodeposition

Unterschiede in den Arbeiten ergaben sich vor allem aus dem verwendeten Trägermaterial der Arbeitselektrode sowie der verwendeten Synthesemethode zur Materialherstellung. Tab. 2.1 gibt einen Überblick über die in den einzelnen Arbeitsgruppen verwendeten Syntheserouten zur Herstellung der Verbindungen und Trägermaterialien.

Abgesehen von den Arbeiten der Arbeitsgruppe um Shul (Tab. 2.1), ist keine Aktivitätsuntersuchung von Materialien bekannt, die über eine Syntheseroute hergestellt wurden, bei der die

Syntheseprodukte, wie über den Sol-Gel-Prozess, als pulverförmiger Feststoff erhalten wurden.

Eine Gemeinsamkeit aller Messaufbauten, einschließlich des Aufbaus von Reddington, ist das Eintauchen des dünnen mit den zu untersuchenden Materialien beschichteten Arbeitselektrodenmaterials zusammen mit Gegen- und Referenzelektrode in einen gemeinsamen, chininhaltigen Elektrolyten. Dabei erfolgte keine räumliche Diskriminierung der Diffusion der während des Messablaufs gebildeten fluoreszierenden Chininspezies, im Folgenden auch fluoreszierender Farbstoff genannt (Abb. 2.1). Die Abwesenheit einer apparativen Einrichtung zur Einschränkung der Farbstoffdiffusion in fremde Katalysatorbereiche ist der Hauptgrund für das Fehlen der Möglichkeit zur Quantifizierung des Fluoreszenzsignals und damit der Hauptgrund für die Bewertung der Methode als geeignet zur groben Einteilung der Aktivität neuer Materialien [219].

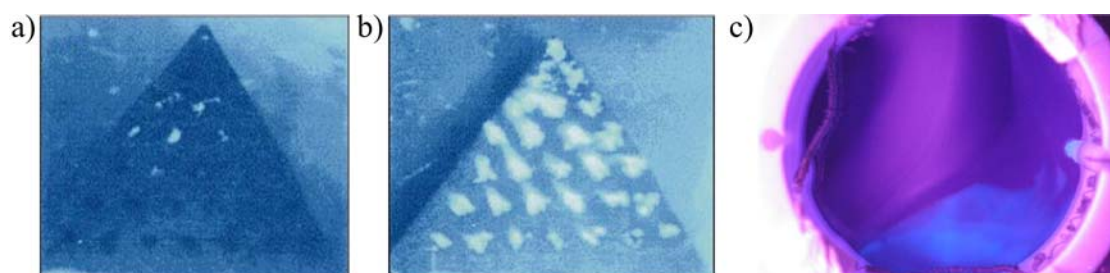


Abb. 2.1 Diffusion des Farbstoffes während des Messverlaufs; a,b) nach Reddington [18] und c) nach Jin [84]; Farbstoffentwicklung bei niedrigem (a) und hohem Potential (b); c) bei ~ 500 mV vs. SHE.

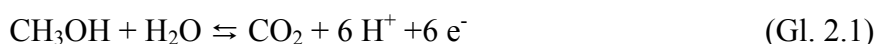
Im Anfertigungszeitraum dieser Arbeit wurden Quantifizierungen der Fluoreszenzintensität durchgeführt [72,84]. Allerdings sind diese wegen der bereits beschriebenen Offenheit des Diffusionsweges zwischen den einzelnen Katalysatorbereichen nur bedingt als qualitativ einzustufen.

In dieser Arbeit sollten Möglichkeiten aufgezeigt werden, die, bei Verwendung von 15 mm starken Graphitplatten als Arbeitselektrodenmaterial und einer Strukturierung der Graphitplatten, die Diffusion des fluoreszierenden Farbstoffes erschweren. Dadurch sollte die Quantifizierung der Fluoreszenzentwicklung während eines Messdurchlaufs sowie die Vermessung von über eine Sol-Gel- bzw. Sol-Gel-Reduktionsroute erhaltenen Verbindungen ermöglicht werden.

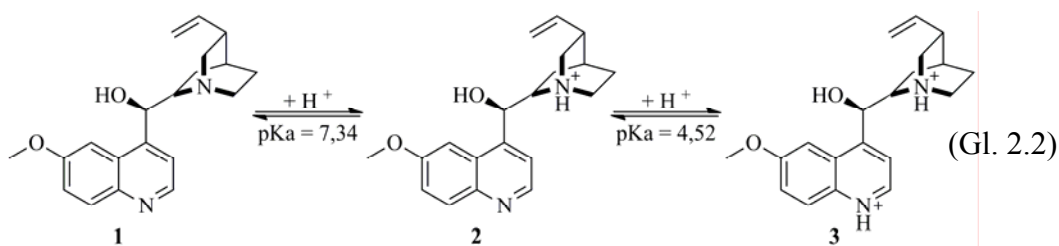
2.2.2 Reaktionen und Vorgänge des Aktivitätsnachweises mit Chinin

Allen optischen, bildbasierten Hochdurchsatzmethoden zur Bestimmung der katalytischen Aktivität oder im Allgemeinen der Veränderung eines Systems, z.B. des Bakterienbewuchses beschichteter Oberflächen, lag die Änderung einer optischen Eigenschaft einer Komponente des Systems zugrunde (Abschnitte 1.3.3 und 1.3.4). Waren diese Änderungen optisch nicht direkt zu verfolgen, wurden dem Reaktionsmedium nach oder bereits vor der zu untersuchenden Umsetzung oder Systemänderung Reagenzien zugesetzt. Durch deren Folgereaktionen mit den in der betrachteten Reaktion gebildeten Zwischenprodukten oder Produkten entstanden optisch nachweisbare Verbindungen, die als Indikator für Änderungen im betrachteten System dienten.

Im Falle der anodischen Elektrooxidation von Methanol wurden nach Gl. 2.1 neben den freiwerdenden Elektronen, CO_2 und Protonen (H^+) gebildet.



Der Nachweis der Aktivität eines Materials bzgl. der Elektrooxidation von Methanol konnte nach Reddington durch den Zusatz von Chinin zum verwendeten Elektrolyten erfolgen [18]. Durch die in Gl. 2.2 dargestellte schrittweise Protonierung des Chininmoleküls mit sinkendem pH-Wert änderte sich das Fluoreszenzverhalten der gebildeten und durch eine UV-Quelle angeregten prototropischen Moleküle.



Die in vorherigen Arbeiten eingesetzten Elektrolyten besaßen vor ihrer Verwendung einen eingestellten pH-Wert von 6 oder 7 [18,35,104]. In diesem pH-Bereich lag hauptsächlich das aus dem neutralen Chinin (1) durch Protonierung des N-Atoms im Chinuclidin-Systems gebildete Monokation (2) vor (Abb. 2.2). Aufgrund des Abstands von drei Atomen zwischen dem protonierten N-Atom und dem fluorophoren, aromatischen Chinolin-System, wurde

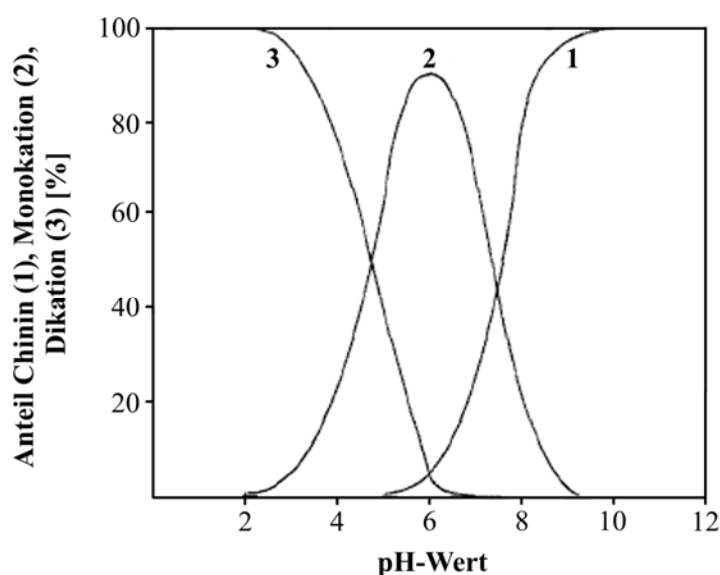


Abb. 2.2 Verhältnis der prototropischen Chinin-Spezies (Chinin (1), Monokation (2) und Dikation (3) in Abhängigkeit des pH-Wertes nach [241].

dessen elektronische Struktur durch die Protonierung nur geringfügig beeinflusst. Infolgedessen unterschieden sich die in (Tab. 2.2) gezeigten Absorptions- und Emissionsmaxima des Chinins (1) und des Monokations (2) nur geringfügig [242,243].

Erfolgte durch die während der Elektrooxidation des Methanols gebildeten Protonen eine weitere Senkung des pH-Wertes, wurde das Monokation (2) durch eine Protonierung des N-Atoms im Chinolin-System in das Dikation (3) unter drastischer Änderung der elektronischen Struktur des Fluorophors umgewandelt. Als Folge der Protonierung verschoben sich die Absorptions- und Emissionsmaxima zu größeren Wellenlängen und eine deutliche bläuliche Fluoreszenzentwicklung konnte unter UV-Anregung beobachtet werden (Tab. 2.2). Ab einem pH-Wert von 2 war das Dikation (2) die einzige vorliegende prototropische Chininspezies.

Tab. 2.2 Absorption- und Fluoreszenzmaxima der prototropischen Spezies von Chinin [242].

Verbindung	Absorptionsmaxima		Fluoreszenzmaxima
	λ_{A1} [nm]	λ_{A2} [nm]	λ_F [nm]
Chinin (1), neutral	281	330	380
Monokation (2)	281	331	382
Dikation (3)	317	331	448

2.2.3 Die Zusammensetzung des Elektrolyten und seine Fluoreszenzeigenschaften

Basierend auf den Arbeiten von Reddington [18], setzte sich die wässrige Elektrolytlösung aus drei Komponenten zusammen: dem Leitsalz, dem Reaktionsedukt der zu katalysierenden Reaktion Methanol und der fluoreszierenden Farbstoffvorstufe Chinin.

Als Leitsalz wurde in den Arbeiten von Reddington NaClO_4 (0,5 M) verwendet. In weiteren Studien wurden Na_2SO_4 (0,1 M) [96], NaCF_3SO_3 (0,1 M) [72] sowie eine nicht weiter definierte, verdünnte H_2SO_4 -Lösung [35,104] zur Erhöhung der Elektrolytleitfähigkeit zugesetzt. Wegen des Einsatzes einer Hg/HgSO_4 -Referenzelektrode wurde durch die Verwendung von Na_2SO_4 (0,1 M) die Einbringung weiterer Fremdionen vermieden.

Die Konzentration des Methanols betrug in allen vorliegenden Studien 5 mol l^{-1} [72] bzw. 6 mol l^{-1} [18,35,104]. Damit lag der Methanolanteil in den verwendeten Elektrolyten deutlich höher, als der Methanolanteil in der Eduktlösung käuflicher DMFC-Systeme. Zur Verringerung des Methanol-Crossovers werden dort wässrige Methanol-Lösungen von 1 bis 2 mol l^{-1} eingesetzt [17]. Die für diese Arbeit verwendete Elektrolytlösung enthielt deshalb Methanol mit einer Konzentration von 1 mol l^{-1} .

Der Gehalt des Chinins variierte in der Literatur von $100 \text{ }\mu\text{M}$ [18,35,104] über $500 \text{ }\mu\text{M}$ [72] bis hin zu $1000 \text{ }\mu\text{M}$ [96]. Die Konzentration des Chinins in dem für diese Arbeit verwendeten Elektrolyten wurde auf $100 \text{ }\mu\text{mol l}^{-1}$ eingestellt, um einen möglichst kleinen Intensitätswert für die Hintergrundfluoreszenz des Elektrolyten zu erhalten.

Die verwendete Elektrolytlösung (0,1 M Na_2SO_4 , 1 M Methanol, $100 \text{ }\mu\text{M}$ Chinin) besaß einen pH-Wert von 6,3. Dieser lag damit im unteren Teil des literaturbekannten pH-Wertbereiches von 6 bis 7 [18,35,104]. Eine weitere pH-Wertsenkung würde nach Abb. 2.2 zu einer Vergrößerung des Verhältnisses von Dikation (3) zu Monokation (2) führen. Die Hintergrundfluoreszenz des Elektrolyten würde dadurch erhöht werden und die Messempfindlichkeit der Methode durch eine Verminderung des Signal-Rausch-Verhältnisses reduziert werden. Aus diesem Grund wurde auf eine weitere Einstellung des pH-Wertes verzichtet.

Die Anregung der Fluoreszenzemission der beteiligten Chininspezies erfolgte mit einer UV-Lampe der Firma UV Consulting Peschl (VL-115 L). Diese Lampe erzeugte ein polychromatisches Emissionsspektrum mit einem Emissionsbereich zwischen 310 nm und 400 nm und einem Emissionsmaximum bei 365 nm (Abb. 2.3 a).

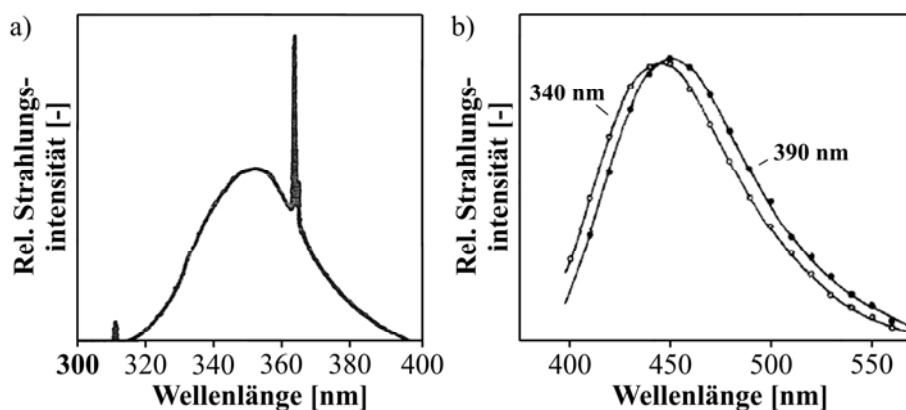


Abb. 2.3 a) Polychromes Emissionsspektrum der verwendeten UV-Lampe nach [244], b) Fluoreszenzemissionsspektrum einer chininhaltigen 0,1 N H_2SO_4 -Lösung bei Anregung mit 340 nm und 390 nm nach [245].

Aufgrund des hauptsächlichen Vorliegens des Monokations (**2**) lag das Fluoreszenz-emissionsmaximum der hergestellten Elektrolytlösung bei Anregung mit obiger UV-Lampe mit ungefähr 382 nm im unteren Grenzbereich des sichtbaren Lichtes. (Tab. 2.2). Die Elektrolytlösung besaß vor der Messung somit eine leicht violette Farbtönung (Abb. 2.4 a).

Wird der pH-Wert der Elektrolytlösung durch die Oxidation des Methanols gesenkt, erfolgt durch die sukzessive Protonierung des Monokation (**2**) zum Dikation (**3**) nach Chen [245] bei einer Fluoreszenzanregung bei 337 nm bzw. 390 nm eine Fluoreszenzemission mit einem Maximum bei 442 nm bzw. 450 nm (Abb. 2.3. b). Die hellblaue Fluoreszenzemission (Abb. 2.4 b) diente somit als indirekter Nachweis für die Entstehung von Protonen, zur Identifizierung von aktiven Materialien bzgl. Elektrooxidation von Methanol und zu deren Quantifizierung.

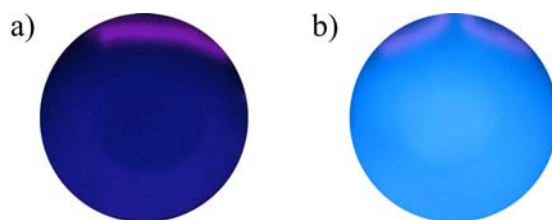


Abb. 2.4 Fluoreszenz des a) frisch angesetzten Elektrolyten (Chininspezies: Monokation (**2**)) und b) nach Ansäuern mit 1 M H_2SO_4 (Chininspezies: Dikation (**3**)).

2.2.4 Entwicklung einer Beschichtungsroutine zur Elektrodenherstellung auf Graphitplatten

2.2.4.1 Beschichtung von Glaskohlenstoffträgern als Modellelektroden

Die Herstellung von Elektroden erfolgt in der Literatur häufig unter Dispersion einer größeren Menge des Katalysatormaterials in einem Ultraschallbad, gefolgt von der Übertragung eines entsprechenden aliquoten Dispersionsanteil auf das Elektrodenmaterial und anschließender Evaporation des Dispersionsmittels. Als Dispersionsmittel für die meist rußgeträgerten Katalysatoren wurden deionisiertes Wasser sowie Alkohole, wie Isopropanol und Ethanol verwendet [37,85,246-248].

Dieses literaturbekannte Prinzip der Elektrodenherstellung wurde in dieser Arbeit übernommen und modifiziert. Die mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses hergestellten Verbindungen wiesen einen weiten Bereich unterschiedlicher Elementzusammensetzungen auf. Zur Herstellung möglichst vielfältiger Verbindungen wurden Elemente mit unterschiedlichsten molaren Massen und Dichten miteinander kombiniert. Synthesebedingt entstanden dabei nicht nur Verbindungen mit unterschiedlichsten katalytischen Eigenschaften, sondern auch mit unterschiedlichen Charakteristika hinsichtlich ihrer Dispersionseigenschaften. Diese hingen von Eigenschaften wie z.B. der Oberflächenbeschaffenheit, aber auch von den Partikelgrößen und auch von der Dichte der hergestellten Verbindungen ab. Als Modellsubstanz für die Beschichtungsroutineentwicklung wurde ein handelsübliches W-Pulver verwendet, das in Bezug auf die in Tab. 2.3 dargestellten Elementeneigenschaften der dichtesten in den Synthesen verwendeten Elemente Ta und Pt vergleichbare Werte besaß. Zur Normierung der Partikelgröße wurden alle während der Entwicklung verwendeten Materialien mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 20 µm gesiebt.

Tab. 2.3 Elementeneigenschaften verwendeter Elemente [118].

Element	Molare Masse [g mol ⁻¹]	Dichte δ [g ml ⁻¹ bei 25°C]
W	183,85	19,30
Pt	195,98	21,45
Ta	180,95	16,98
Fullerene Ruß	12,01	1,7

Es war somit zu erwarten, dass alle über den Sol-Gel-Prozess hergestellten Materialien eine höhere Dichte aufwiesen, als die meist durch Imprägnierung von Ruß hergestellten rußgeträgerten Brennstoffzellenkatalysatoren mit hoher Edelmetalldispersion. Wie erwartet, konnte die Modellschubstanz nicht unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades in den literaturbekannten Dispersionsmitteln Wasser, Isopropanol und Ethanol dispergiert werden.

Stabile Materialdispersionen konnten unter Verwendung eines Ultraschallbades in Ethylenglykol hergestellt werden, das im Vergleich zu den literaturbekannten Dispersionsmitteln, neben der leicht erhöhten Dichte hauptsächlich durch die deutlich höhere Viskosität die Ausbildung einer stabilen Dispersion der Materialpartikel förderte (Tab. 2.4). Der erforderliche Anteil des Ethylenglykols zur Stabilisierung der hergestellten Dispersionen wurde dabei durch Mischen mit deionisiertem Wasser auf ein optimiertes Maß von 70 Vol-% begrenzt. Von Nachteil war bei der Verwendung von Ethylenglykol die erhöhte Siedetemperatur.

Tab. 2.4 Dichte- δ , Viskositätswerte und Normalsiedetemperatur T_{Sied} der verwendeten Dispersionsmittel.

Dispersionsmittel	Dichte δ [g ml ⁻¹ bei 25°C]	Viskosität η [mPa s bei 20°C]	Siedetemperatur T_{Sied} [°C]
H ₂ O	1,000	1,00	100
Ethanol	0,789	1,19	78
Isopropanol	0,785	2,27	82
Ethylenglykol	1,113	21,03	198

Im Gegensatz zu der literaturbekannten Elektrodenherstellung, bei der das Dispersionsmittel im Ar- oder N₂-Strom entfernt werden konnte, musste das Ethylenglykol unter reduziertem Druck in einem Vakuumschrank verdampft werden. Durch die Mischung des Niedrigsieders Wasser mit dem Hochsieder Ethylenglykol (Tab. 2.4) kam es beim Verdampfen des Dispersionsmittelgemisches unterhalb von 300 mbar zur verstärkten Verdampfung des Wassers und damit zu einer Verminderung der Beschichtungsqualität durch Blasenbildung. Bevor der Druck für 16 h auf den Minimalwert abgesenkt wurde, war es notwendig, den Wasseranteil durch eine Haltezeit von 1 h bei einem Druck von 300 mbar weitestgehend zu minimieren, bevor der Druck weiter gesenkt werden konnte.

Als Elektrodenmaterial zur Beschichtungsentwicklung dienten die bereits in vorherigen Arbeiten verwendeten polierten Glaskohlenstoff-Träger (engl. Glassy carbon, GC) mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 2 mm [111].

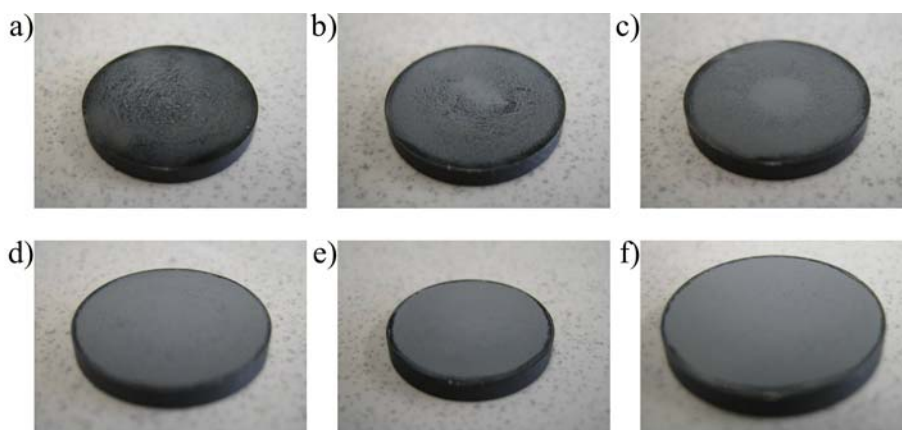


Abb. 2.5 Variation der Massenkonzentration der Modellschicht W in den Dispersionsansätzen und die damit erhaltenen W-Schichten, a) 5 mg ml⁻¹, Belegung: 1 mg; b) 10 mg ml⁻¹, Belegung: 2 mg, c) 15 mg ml⁻¹, Belegung: 3 mg, d) 20 mg ml⁻¹ Belegung: 4 mg, e) 30 mg ml⁻¹, Belegung: 6 mg, f) 40 mg ml⁻¹, Belegung: 8 mg.

In einzelnen Pipettierschritten wurde das optimale Pipettivolumen von 200 µl bestimmt. Ein Dispersionsansatz besaß ein Volumen von 500 µl. Zum Erhalt einer möglichst gleichmäßigen Bedeckung der GC-Oberfläche mit der Modellschicht W wurde deren Massenkonzentration in den Dispersionsansätzen schrittweise erhöht. Die Qualität der in Abb. 2.5 gezeigten W-

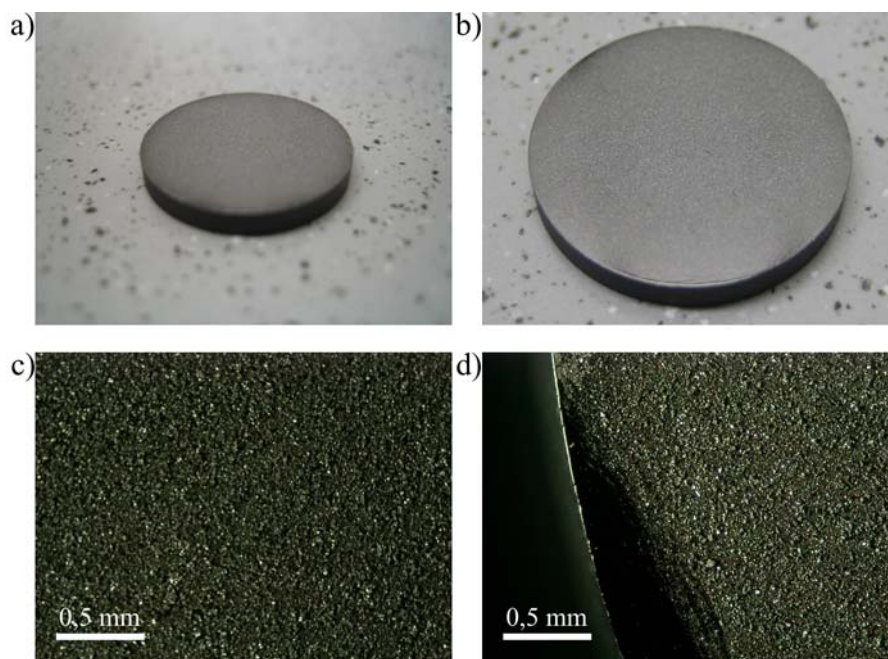


Abb. 2.6 Validierung der Übertragbarkeit der Beschichtungsroutine auf PtRu; a) mit PtRu beschichteter GC-Träger (schräge Ansicht); b) mit PtRu beschichteter GC-Träger (Aufsicht); c) 50-fache Vergrößerung der beschichteten GC-Trägermitte; d) 50-fache Vergrößerung des beschichteten GC-Trägerbereiches, im Randbereich wurde die PtRu-Beschichtung zu Verdeutlichung des Unterschiedes zum GC-Träger entfernt, Belegung: 4 mg.

Schichten wurde optisch begutachtet. Die einheitlichsten W-Schichten wurden mit einer Massenkonzentration der Modellschicht W von 20 bis 30 mg ml⁻¹ pro Dispersionsansatz erreicht. Dies entspricht einer Beladung von 4 bis 6 mg Modellschicht pro Elektrode.

Zur Validierung der Übertragbarkeit der Beschichtungsroutine von der Modellschicht auf andere Materialien wurde eine analoge Beschichtung mit PtRu durchgeführt. Wie im Falle von W war es möglich, nach dieser Beschichtungsroutine mit PtRu gleichmäßige Beschichtungen der GC-Oberfläche zu erhalten. Abb. 2.6 zeigt die gleichmäßige Verteilung des PtRu-Materials mit einer Belegung von 4 mg. Die gleichmäßige PtRu-Beschichtung ist sowohl in der seitlichen Ansicht als auch in der direkten Aufsicht zu erkennen. Auch die 50-fache Vergrößerung der beschichteten GC-Trägermitte und des GC-Randbereichs zeigte die gleichmäßige Beschichtung des GC-Trägers mit PtRu.

2.2.4.2 Graphit als Arbeitselektrodenmaterial für Hochdurchsatzmessungen: Bearbeitbarkeit und Umsetzung elementarer Strukturelemente

Die optimale Materialbeschichtung der GC-Träger mit der beschriebenen Beschichtungsroutine hing entscheidend vom Zusammenspiel mehrerer Faktoren ab. Wegen der erhöhten Viskosität des Dispersionsmittels und der damit verbundenen erschwerten Sedimentation der Materialpartikel konnten einerseits, verglichen mit den literaturbekannten Dispersionsmitteln, stabilere Dispersionen hergestellt werden; andererseits ermöglichte die vergleichbar hohe Oberflächenspannung in Kombination mit der genau definierten Kantenstruktur der GC-Träger das Aufpipettieren größerer Dispersionsmengen ohne das Verlaufen der Materialdispersion. Diese Tatsache ermöglichte bei einer definierten Massenkonzentration nur durch Veränderung des Pipettivolumens eine Variation der Beladung des GC-Trägers.

Da die GC-Träger als Elektrodenmaterial für Hochdurchsatzmessungen wegen der Komplexität des zur Kontaktierung mehrerer einzelner GC-Träger erforderlichen Halterungsaufbaus sowie der zu erwartenden schlechten Bearbeitbarkeit hinsichtlich der Einbringung von Strukturen in GC-Plattenrohlinge nicht als Trägermaterial in Frage kamen, wurde auf Graphitplatten als Arbeitselektrodenmaterial zurückgegriffen.

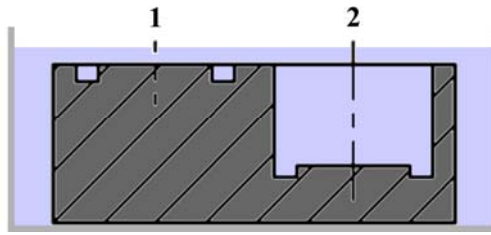


Abb. 2.7 Graphitplatten mit eingearbeiteten elementaren Strukturelementen zur Übertragung der Beschichtungsroutine vom GC-Träger auf die Graphitplatten in Elektrolytlösung.

Eine wichtige Voraussetzung für die Übertragung der Beschichtungsroutine vom GC-Trägermaterial auf die Graphitplatten war somit die Erzeugung definierter Strukturen auf den für die Hochdurchsatzmessungen als Arbeitselektroden-trägermaterial verwendeten Graphitplatten. In einer Machbarkeitsstudie wurden die Möglichkeiten zur Strukturierung der Graphitplatten durch eine CNC-Fräsmaschine überprüft. Durch Fräsung von kreisförmigen Ringen in die Oberfläche konnte die Form eines GC-Trägers samt der definierten Kantenstruktur erzeugt werden (Abb. 2.7, Form 1). Diese ermöglichte unter Ausnutzung der erarbeiteten Beschichtungsparameter die Beschichtung der entstandenen kreisrunden Graphitoberfläche. Durch ein tieferes Einfräsen dieses Strukturelements in die Graphitplatte sollte eine mechanische Barriere zur Diskriminierung der Diffusion des während der Messung entstehenden, fluoreszierenden Farbstoffes geschaffen werden (Abb. 2.7, Form 2).

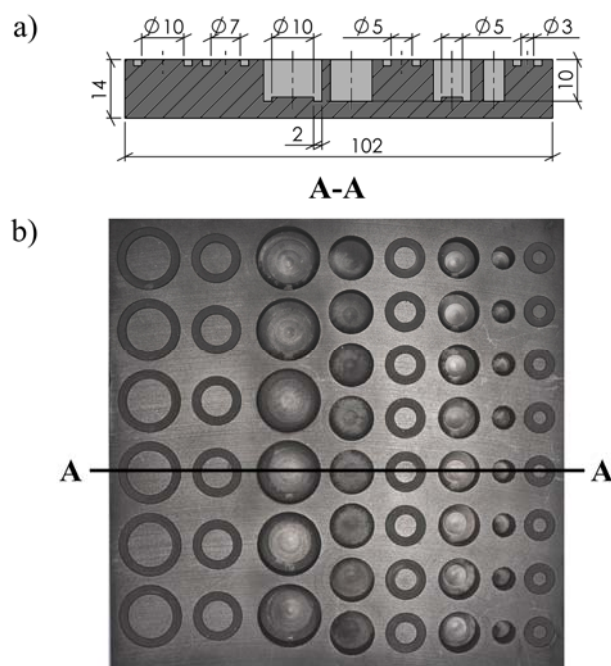


Abb. 2.8 Machbarkeitsstudie der Bearbeitung von Graphitplatten; a) Schnitt entlang der Strecke A-A in b); b) bearbeitete Graphitplatte mit vordefinierten Strukturen.

Auf einer 102 mm x 102 mm x 15 mm großen Testgraphitplatte wurden mehrere Strukturelementdesigns eingefräst. Umgeben von einer 2 mm breiten Ringfräsung, die den Kontakt des aufpipettierten Dispersionstropfens mit der angrenzenden Wand der Einführungen verhindern sollte, wurden kreisrunde Bereiche zur Materialbeschichtung erzeugt. Die Kanten wurden definiert aus der Graphitoberfläche herausgearbeitet, sodass das zur Beschichtung notwendige Strukturmerkmal in mehr als ausreichender Qualität von den GC-Trägern auf das Graphitmaterial übertragen werden konnte. Der Durchmesser dieser Materialbereiche wurde hinsichtlich der Unterbringung möglichst vieler Messpositionen auf einer zukünftigen Graphitarbeits Elektrode verkleinert. Es wurden Durchmesser von 10 mm, 7 mm und 3 mm in die Oberfläche der Graphitplatte eingearbeitet (Strukturelement 1). Ferner wurden die Materialbereiche mit einem Durchmesser von 10 mm und 5 mm bis in eine Tiefe von 10 mm in die Graphitplatte eingelassen (Strukturelement 2). Zusätzlich wurden einfache Bohrungen mit einem Durchmesser von 10 mm und 5 mm in die Graphitplatte eingefräst (Abb. 2.8 a).

Abb. 2.8 b zeigt das Ergebnis der Machbarkeitsstudie. Alle definierten Strukturen konnten mit einer hohen Präzision in die Graphitplatte eingefräst werden, alle Kanten konnten ohne Bruchbereiche aus dem Graphit herausgearbeitet werden. Somit kann das Auftragen der Dispersionen auf die Materialbereiche unter den gleichen strukturellen Bedingungen wie bei der Verwendung von GC-Trägern erfolgen.

2.2.4.3 Übertragung der Beschichtungsroutine auf das Graphitträgermaterial

In der vorangegangenen Machbarkeitsstudie bezüglich der Bearbeitbarkeit der Graphitplatten wurde festgestellt, dass die Erzeugung von Strukturen, die essentiell für die Herstellung gleichmäßiger Materialbeschichtungen erforderlich waren, hergestellt werden konnten. In der Machbarkeitsstudie wurden Materialspots mit einem Durchmesser von 10 mm, 7 mm, 5 mm und 3 mm hergestellt. In Tab. 2.5 ist der relative Platzbedarf der einzelnen Strukturelementdesigns dargestellt.

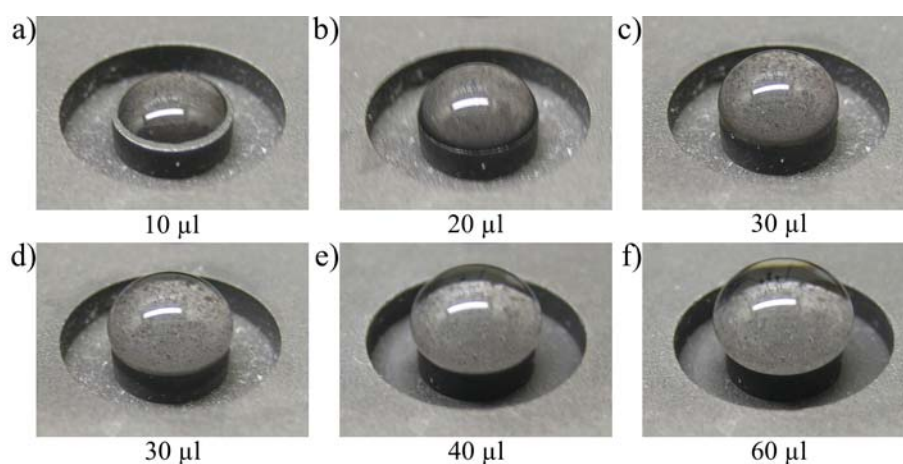
Hinsichtlich einer großen Materialspotanzahl in einem späteren Arbeitselektroden design stellten die Materialspots mit einem Durchmesser von 3 mm und einem relativen Platzgewinn von 96 % gegenüber dem GC-Träger mit einem Durchmesser von 15 mm die optimale Alter-

Tab. 2.5 Relative Platzersparnis durch die Verwendung kleinerer Materialsports.

Durchmesser des Materialsports	Relative Platzersparnis
[mm]	[%]
15	-
10	56
7	78
5	89
3	96

native dar. Allerdings gestaltete sich das Aufpipettieren des Dispersionsgemisches wegen des geringen Durchmessers der Materialsports und der damit verbundenen Instabilität der Dispersionstropfen als sehr schwierig und erwies sich als unpraktikabel. Deshalb wurde die Beschichtungsroutine auf die nächstgrößeren Materialsports mit einem Durchmesser von 5 mm und einem relativen Platzgewinn von 89 % übertragen.

Zur Bestimmung des optimalen Pipettiervolumens des Dispersionsgemisches, bestehend aus 70 Vol-% Ethylenglykol und 30 Vol-% deionisiertem Wasser, auf die 5 mm großen Materialsports, wurden verschieden große Volumina aufgetragen (Abb. 2.9). Dabei erwies sich ein Volumen von 30 μl , auch hinsichtlich des Transports der mit dem Dispersionsgemisch vollständig belegten Materialsports, als optimales Pipettiervolumen. Bei einem Volumen von 10 μl und 20 μl wurde der Materialsport nicht vollständig vom Dispersionsgemisch benetzt (Abb. 2.9 a, b). Ab einem Pipettiervolumen von 40 μl nahm die Instabilität der aufpipettierten Tropfen zu, während ab einer Menge von 60 μl die Tropfen durch die Oberflächenspannung des Dispersionsgemisches nicht mehr stabilisiert werden konnten.

**Abb. 2.9** Optimierung des Pipettiervolumens des Dispersionsgemisches; a) 10 μl , b) 20 μl , c) 30 μl , d) 40 μl , e) 50 μl , f) 60 μl .

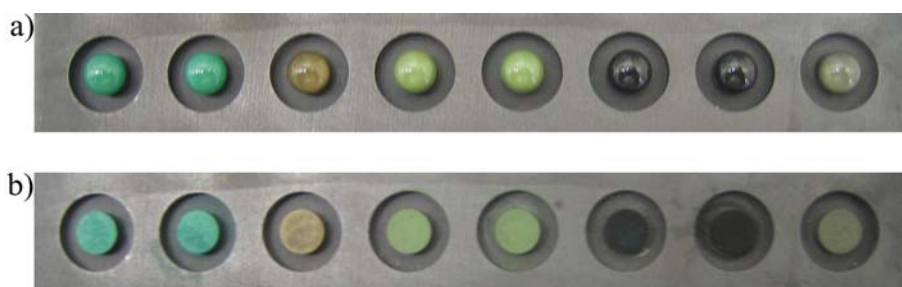


Abb. 2.10 Testbelegung der Materialspots mit einem Durchmesser von 5 mm mit verschiedenen Materialdispersionen a) vor und b) nach der Trocknung des Dispersionsgemisches, von links nach rechts: $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{75}$, $\text{Fe}_{25}\text{Ta}_{75}$, $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{75}$, $\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{75}$, CoCrCu , CrMnTa .

Bezogen auf das Flächenverhältnis zwischen dem GC-Träger und den verwendeten Materialspots, betrug die bei einem flächenabhängigen Downscaling der Massenbelegung aufzutragende Materialmenge 0,44 mg. Bei Beibehaltung der im Abschnitt 2.2.4 optimierten Massenkonzentration von 20 mg ml^{-1} entsprach dies einem Pipettiervolumen von $22 \mu\text{l}$. Wie in der Optimierung des Pipettiervolumens gezeigt, konnte mit diesem Volumen keine vollständige Benetzung der Materialspotfläche erreicht werden. Durch Anhebung des Pipettiervolumens auf den optimierten Wert ergab sich eine Massenbelegung von 0,6 mg. Durch Festlegung der Massenbelegung auf 0,5 mg unter Beibehaltung des optimierten Pipettiervolumens von $30 \mu\text{l}$ wurde die Massenkonzentration auf 17 mg ml^{-1} abgesenkt.

Zur Überprüfung der Qualität, der mit den beschriebenen optimierten Parametern erzielten Materialspotbeschichtungen wurden verschiedene Materialdispersionen mit Hilfe eines Ultraschallbades hergestellt und auf die waagrecht ausgerichtete Graphitplatte mit den darauf befindlichen Materialspots mit einem Durchmesser von 5 mm (Abb. 2.10 a) sowie auf die

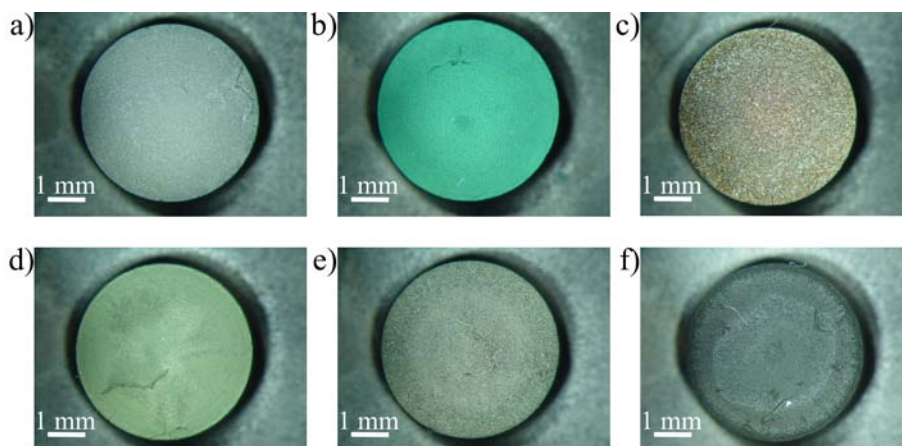


Abb. 2.11 Lichtmikroskopaufnahmen hergestellter Materialschichten, 20-fache Vergrößerung, a) PtRu , b) $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{75}$, c) $\text{Fe}_{25}\text{Ta}_{75}$, d) $\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{75}$, e) CoCrCu , f) CrMnTa .

äquivalenten, tiefer gefrästen Materialspots aufgetragen. Während des Transports in den Vakuumschrank erwiesen sich die Dispersionstropfen als sehr stabil.

Durch die Anwendung des in Abschnitt 2.2.4 zur Beschichtung der GC-Träger entwickelten Druckverlaufs konnte die Dispersionsmischung verdampft werden. Nur mit den Augen betrachtet zeichneten sich die erhaltenen Schichten, bereits durch eine gleichmäßige Beschichtung auf den Materialspots aus (Abb. 2.10 b). Die homogene Verteilung der Material-

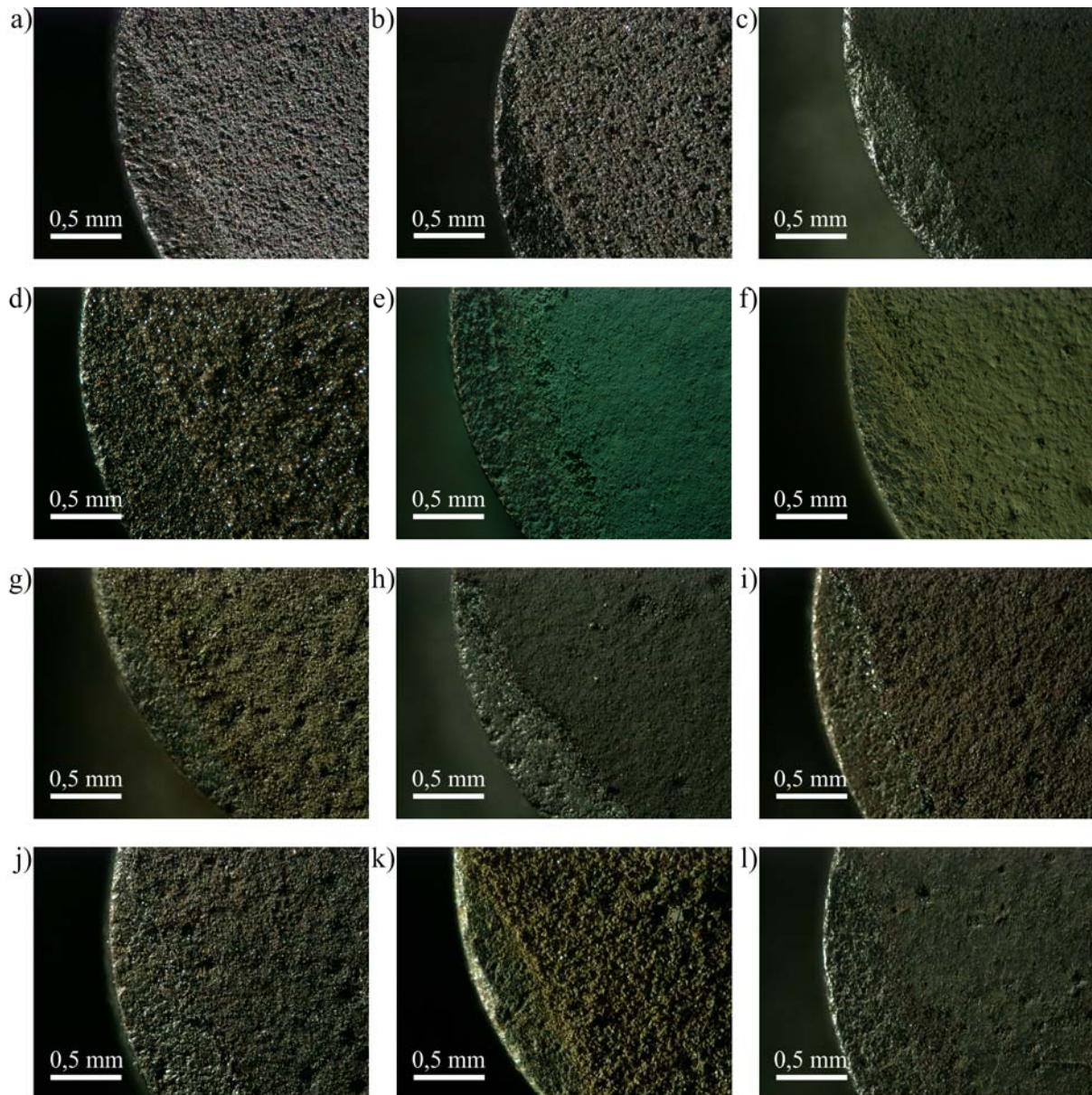


Abb. 2.12 Lichtmikroskopaufnahmen hergestellter Materialschichten, 50-fache Vergrößerung; zur Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen Graphitoberfläche und Beschichtung wurde die Beschichtung in Teilbereichen entfernt, a) PtRu, b) Pt, c) $\text{Cu}_{25}\text{Mo}_{75}$, d) $\text{Nb}_{75}\text{Ni}_{25}\text{O}_x$, e) $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{75}$, f) $\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{75}$, g) CrMnTa, h) CoCrCu, i) $\text{Fe}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$, j) $\text{Mn}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$, k) $\text{Cr}_{50}\text{Ti}_{50}$, l) $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}\text{O}_x$.

partikel konnte durch eine 20-fache und eine 50-fache Vergrößerung der Materialspots bestätigt werden (Abb. 2.11, Abb. 2.12). Die beiden Abbildungen zeigen, dass die erarbeitete Beschichtungsroutine auf eine Vielzahl von Verbindungen, die mit dem Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, unter Erhalt einer konstanten Beschichtungsqualität übertragen werden konnte.

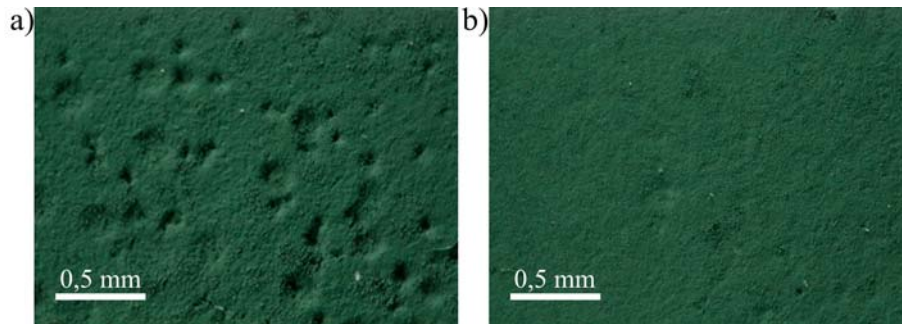


Abb. 2.13 Auswirkung der Verkürzung der einstündigen Haltezeit bei einem Druck von 300 mbar; a) Kraterbildung bei einer Verkürzung unter 1 h, b) Beschichtungsoberfläche bei Einhaltung der einstündigen Haltezeit.

Eine zeitliche Optimierung des Druckverlaufs während der Evaporation des Dispersionsgemisches war prinzipiell nur hinsichtlich der einstündigen Haltezeit des Druckes auf 300 mbar möglich. Wurde der Druck innerhalb dieser Zeit, z.B. nach 30 min, auf den kleinsten zu erreichenden Minimaldruck abgesenkt, kam es zur Verdampfung des Wasseranteils im Dispersionsgemisch. Konnten die dabei entwickelten Blasen nicht direkt aus dem Dispersionstropfen austreten, beeinflussten sie die Sedimentation der Materialpartikel. Es kam zur Ausbildung von Kratern an der Beschichtungsoberfläche (Abb. 2.13 a). Diese Beeinflussung der Beschichtungsqualität konnte durch Einhaltung der einstündigen Haltezeit vermieden werden (Abb. 2.13 b).

2.2.4.4 Reinigung des Elektrodenträgermaterials zur Wiederverwendung

Die Entfernung der Materialbeschichtungen konnte wegen der hochpolierten Oberfläche der GC-Träger durch mechanisches Entfernen der Partikel mit Hilfe eines zuvor in deionisiertes Wasser getauchten Zellstofftuchs erfolgen. Letzte Partikelreste konnten in einem Ultraschallbad entfernt werden.

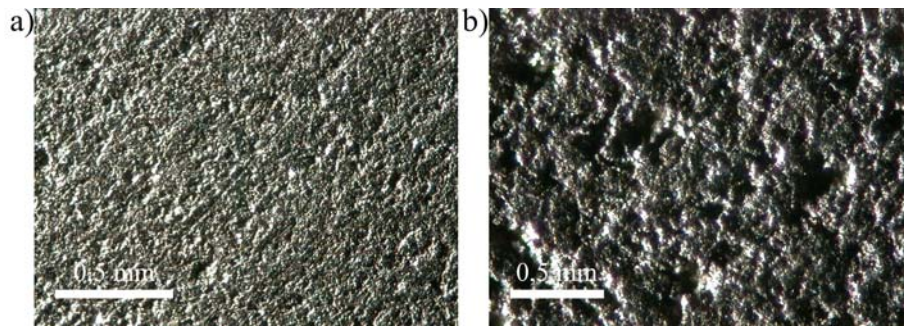


Abb. 2.14 Lichtmikroskopaufnahmen der Graphitoberfläche; a) 50-fache Vergrößerung, b) 200-fache Vergrößerung.

Im Gegensatz dazu war das vollständige Entfernen letzter Materialpartikel im Falle der eingefrästen Graphitstrukturen nicht unter alleiniger Anwendung oben genannter Reinigungsschritte durchzuführen. Wegen der in Abb. 2.14 dargestellten rauen, porigen Oberfläche des Graphits konnte eine vollständige Entfernung des Beschichtungsmaterials zur Wiederverwendung der Graphitplatten für weitere Messungen nur durch das Abfräsen von 0,1 mm der Graphitoberfläche mit einem mittig schneidenden Fräsbohrer gewährleistet werden. Im Falle

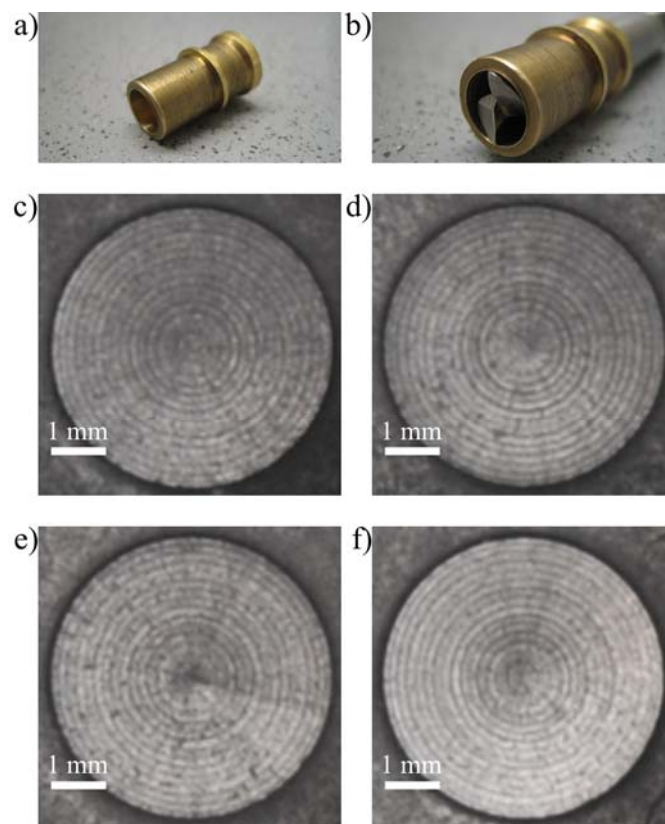


Abb. 2.15 Reinigung und Oberflächenstrukturierung der Materialsports; a, b) verwendeter Fräsbohrer und Positionierungshilfe für tief eingefräste Materialsports, c-f) Fotografie von vier zur Reinigung angefräster Materialsports mit erzeugter definierter und reproduzierbarer Oberflächenstruktur; Durchführung s. Abschnitt 3.3.2.2.3.

der tief in die Graphitplatte eingefrästen Materialspots gewährleistete eine Positionierungshilfe (Abb. 2.15 a, b) durch eine reproduzierbare Ausrichtung von Fräsbohrer und Materialspotoberfläche eine ebenso reproduzierbare Oberflächenbearbeitung. Durch die Reinigung der Materialspotoberfläche wurden konzentrische Kreisstrukturen erzeugt. Neben der Reinigung ermöglichte das Abfräsen eine Normierung und Aufrauung der Materialspotoberfläche durch Übertragung der Fräsbohrerstruktur (Abb. 2.15 c bis f).

2.2.5 Vorversuche zur Hochdurchsatzmethodenentwicklung

2.2.5.1 Verwendete Systemkomponenten und deren relative Anordnung in einem ersten grundlegenden Messaufbau

Im grundlegenden Messaufbau wurde die geometrische Anordnung der Einzelkomponenten des optischen und des elektrochemischen Teilsystems überprüft. Außerdem wurde die Möglichkeit der Verwendung von hergestellten strukturierten Graphitplatten als Arbeitselektroden, die Barrierewirkung der darin eingefrästen Strukturen gegenüber der Diffusion der fluoreszierenden Chininspezies sowie die Umsetzung des grundlegenden Messprinzips überprüft. Alle erforderlichen Arbeiten wurden in einer Dunkelkammer durchgeführt.

Für die Erstellung des Messaufbaus stand ein Potentiostat (PP220, Zahner Elektrik) einschließlich vorgefertigter Labview Steuersoftware, eine Hg/HgSO₄-Referenzelektrode

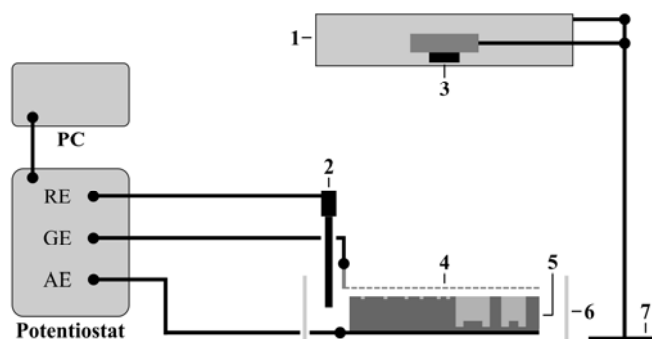


Abb. 2.16 Schematische Darstellung des grundlegenden Messaufbaus; 1) UV-Lampe, 2) Referenzelektrode (RE), 3) CCD-Kamera (Canon Ixus 40), 4) Gegenelektrode (GE, Pt-Netz, Pt-Folie), 5) Arbeitselektrodenarray (AE, Graphitplatte), 6) Kunststoffwanne, 7) Stative.

(REF 621, Radiometer Analytical), eine UV-Lampe (VL-115L, UV Consulting Peschl) mit einer Einstrahlleistung von 15 W und eine polychrome CCD-Kamera (Ixus 40, Canon) zur Verfügung. Diese Kamera sollte nach Erarbeitung der nötigen Messparameter durch eine 12-Bit monochrome Kamera ersetzt werden. Durch die Verwendung der Software *Image-Pro Plus* der Firma MediaCybernetics sollte die Auswertung der mit der monochromen Kamera erstellten Bilddateien ermöglicht werden. Abb. 2.16 zeigt den schematischen Aufbau der grundlegenden Messapparatur. Den in der Literatur beschriebenen Prinzipien folgend, wurde der in der Bearbeitbarkeitsstudie hergestellte Arbeitselektrodenarray (Absatz 2.2.4.2) zusammen mit der Referenzelektrode in eine mit dem Elektrolyten befüllte Plastikwanne eingetaucht. Vier der acht eingearbeiteten 5 mm Materialsports wurden nach der erarbeiteten Beschichtungsroutine (Absatz 2.2.4.3) mit PtRu belegt. Die Kontaktierung des Arbeitselektrodenarrays erfolgte mit einem Pt-Draht. Dieser wurde an die auf der Arbeitselektrodenarrayunterseite mit Klebeband aufgeklebten Pt-Folie befestigt. Eine Plastikummantelung des Pt-Drahtes verhinderte den Kontakt zwischen dem Draht und den weiteren Aufbaukomponenten.

Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Netz über den Arbeitselektrodenbereich gespannt. Die auf dem Arbeitselektrodenarray aufliegenden Glasstäbe verhinderten den Kontakt zwischen dem Gegenelektrodenetz und dem Arbeitselektrodenarray.

Die polychrome CCD-Kamera wurde senkrecht zentriert über dem Arbeitselektrodenarray positioniert, um die Fluoreszenzentwicklung verfolgen zu können (Abb. 2.17 a). Zur Anregung der Fluoreszenz der beteiligten Chininspezies wurde die UV-Lampe so nah wie

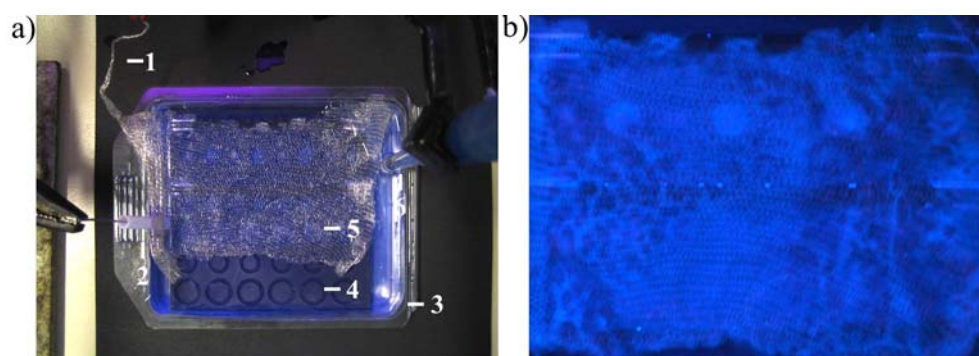


Abb. 2.17 a) Übersicht über die Anordnung von Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einer mit Elektrolyt gefüllten Plastikwanne ohne UV-Anregung, 1) Kontaktierung Gegenelektrode (Pt-Netz), 2) Kontaktierung Arbeitselektrode (Pt-Draht mit Plastikummantelung), 3) Plastikwanne, 4) Arbeitselektrodenarray, 5) Gegenelektrode (Pt-Netz), 6) Referenzelektrode; b) Fluoreszenzentwicklung an der Gegenelektrode bei einem Arbeitselektrodenpotential von 0,55 V vs. SHE.

möglich an der Kamera und damit möglichst zentrisch über dem Arbeitselektrodenarray positioniert.

Während der Messung wurde mit Hilfe des Potentiostaten das Potential des Arbeitselektrodenarrays im Bereich zwischen 0,550 V vs. SHE und 0,850 V vs. SHE in 0,01 V Schritten variiert, wobei die Haltezeit pro Potentialschritt 1 min betrug.

Zu Beginn der Messung kam es zur Fluoreszenzentwicklung im Bereich der Gegenelektrode, wodurch die Aktivitätsbestimmung auf Basis der Fluoreszenzzunahme im Bereich der darunterliegenden Materialspots erheblich gestört und somit verhindert wurde (Abb. 2.17 b).

Tab. 2.6 Analyse der zwischen Referenz- (RE) und Gegenelektrode (GE) anliegenden Potentiale bei Vorgabe der Potentiale zwischen Arbeitselektrode (AE) und Referenzelektrode und der dabei erhaltenen Ströme sowie der optisch begutachteten Fluoreszenzentwicklung an der Gegenelektrode nach einer Haltezeit von 1 min.

Potential AE vs. RE (AE vs. SHE) [V]	Potential RE vs. GE (GE vs. SHE) [V]	Vorzeichen I [-]	Fluoreszenzentwicklung [-]
-0,50 (0,15)	1,20 (1,85)	-	+ + *
-0,30 (0,35)	-0,15 (0,50)	+	- *
0,00 (0,00)	-0,30 (0,35)	+	- - *

* starke (+ +), stagnierende (-) und leicht rückgängige (- -) Fluoreszenzentwicklung an der GE

Eine Analyse der zwischen dem Arbeitselektrodenarray und der Referenzelektrode bzw. zwischen der Gegen- und Referenzelektrode anliegenden Potentiale sowie der dabei erhaltenen Ströme zeigte, dass die Fluoreszenzentwicklung bei niedrigen angelegten Arbeitselektrodenarraypotentialen auf die Bildung von Protonen an der Gegenelektrode zurückzuführen war (Tab. 2.6). Da der im Elektrolyt gelöste Sauerstoff vor Messbeginn nicht entfernt wurde, erhielt man bei den niedrigen angelegten Potentialen einen Sauerstoffreduktionsstrom (Gl. 2-3). Bei niedrigen am Arbeitselektrodenarray anliegenden Potentialen kam es zur Ausbildung von hohen Potentialen zwischen Referenz- und Gegenelektrode, die die Oxidation des in der Lösung enthaltenen Methanols (Gl. 2-4) sowie des Gegenelektrodenmaterials selbst ermöglichten (Gl. 2-5).



Die Nullstromspannung des Systems konnte zu 0,530 V vs. SHE bestimmt werden. Demnach wurden die vorliegenden Chininspezies bei angelegten Arbeitselektrodenpotentialen kleiner 0,530 V vs. SHE durch die aus den beiden an der Gegenelektrode ablaufenden Oxidationsreaktionen gebildeten Protonen protoniert. Es kam somit zur Entstehung der Fluoreszenzerscheinung im Bereich der Gegenelektrode. Überschritten die eingestellten Arbeitselektrodenpotentiale den Wert von 0,53 V vs. SHE wurden keine Protonen an der Gegenelektrode gebildet. Die Entstehung fluoreszierender Chininspezies blieb aus.

Das Nullstrompotential kann durch Entfernung des O₂ aus der Elektrolytlösung minimiert werden. Ein zweistündiges Spülen des Elektrolyten mit Ar führte zu einer Senkung des Nullstrompotentials auf 0,410 V vs. SHE. Durch die Offenheit des Systems und des damit gegebenen Kontaktes zwischen Elektrolyt und Luftsauerstoff wurde das Nullstrompotential nach einer Standzeit von 10 min auf den Ausgangswert von 0,53 V vs. SHE angehoben. Eine kontinuierliche Spülung des Elektrolyten in Kombination mit einem Aufbau zur Messdurchführung unter einer Ar-Atmosphäre hätte einen Messbeginn bei niedrigeren Potentialen ermöglicht; es hätte jedoch auch die Komplexität der Messapparatur und -durchführung erhöht und somit den Hochdurchsatzprozess verlangsamt.

Die Entfernung der Gegenelektrode aus dem Sichtbereich der Kamera war eine weitere Möglichkeit zur Minimierung der Störung der Quantifizierung durch die an der Gegenelektrode entstehende Fluoreszenz protonierter Chininspezies. Dazu wurde die aus einem Pt-Netz bestehende Gegenelektrode des in Abb. 2.16 dargestellten schematischen Aufbaus durch einen Streifen Pt-Folie (5 mm x 30 mm) ersetzt und im äußeren Bereich der Plastikwanne positioniert (Abb. 2.18). Erneut wurden vier der acht eingearbeiteten 5 mm Materialspots mit PtRu belegt.

Da von einer Fluoreszenzentwicklung bei Potentialen unterhalb von 0,53 V vs. SHE ausgegangen werden konnte, wurde durch einen Messbeginn bei 0,55 V vs. SHE die Aufklärung möglicher Effekte an der Gegenelektrode bei hohen Arbeitselektrodenpotentialen ermöglicht. Während der Messung wurde das Potential des Arbeitselektrodenarrays somit im Bereich zwischen 0,55 V vs. SHE und 0,80 V vs. SHE in 0,01 V Schritten variiert, wobei die Haltezeit pro Potentialschritt, analog zu den zuvor durchgeführten Messungen, 1 min betrug.

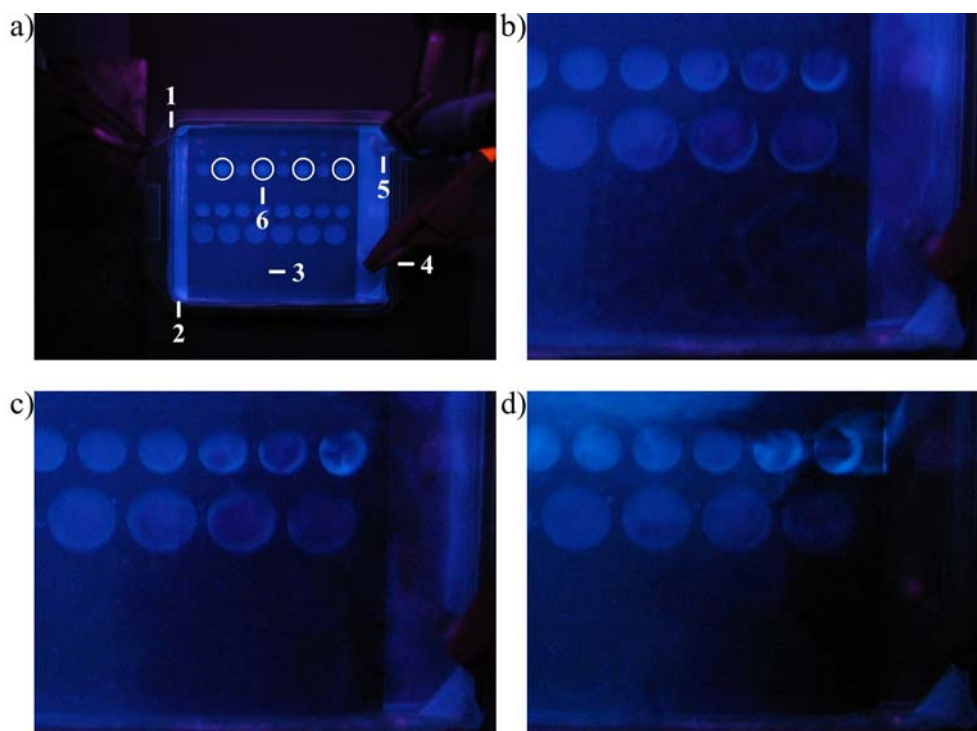


Abb. 2.18 a) Übersicht über die Anordnung von Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in einer mit Elektrolyt gefüllten Plastikwanne mit UV-Anregung, 1) Kontaktierung Arbeitselektrode (Pt-Draht), 2) Plastikwanne, 3) Arbeitselektrodenarray, 4) Gegenelektrode (Pt-Folie), 5) Referenzelektrode; b) Fluoreszenzlöschung an der Gegenelektrode bei einem Arbeitselektroden Potential von b) 0,62 V, c) 0,67 und d) 0,8 vs. SHE.

Wie in Abb. 2.18 b bis d gezeigt, kam es mit steigendem Arbeitselektrodenarraypotential zur Löschung der Grundfluoreszenz des Elektrolyten. Die bereits im vorherigen Experiment durchgeführte Analyse der vorliegenden Potentiale und Ströme (Tab. 2.6) legte nahe, dass die bei hohen Arbeitselektrodenarraypotentialen niedrigen Potentiale zwischen der Gegenelektrode und der Referenzelektrode eine Reduktion der im Elektrolyten enthaltenen Protonen nach Gl. 2-7 ermöglichten.



Diese Tatsache wurde durch die beobachtete Gasentwicklung an der Gegenelektrode bei hohen Arbeitselektrodenpotentialen bestätigt.

Zusammenfassend führte also eine im Bereich der einzelnen Arbeitselektroden positionierte Gegenelektrode in zweifacher Weise zu einer Verfälschung der gemessenen Aktivitäten.

Zum einen wurde bei niedrigen Arbeitselektrodenpotentialen die Fluoreszenzintensität an der Gegenelektrode erhöht und somit die durch die Umsetzung des Methanols entstandene

Fluoreszenzsteigerung relativiert; zum anderen wurden bei hohen Potentialen die an der Arbeitselektrode erzeugten protonierten Chininspezies durch den an der Gegenelektrode lokal erniedrigten pH-Wert deprotoniert. Es kam somit zur Fluoreszenzlöschung.

Die Positionierung der Gegenelektrode direkt oberhalb der Materialspots sowie innerhalb des seitlichen Elektrolytbereiches war somit bei gleichzeitiger Quantifizierung der Fluoreszenzintensität aufgrund der beschriebenen Effekte nicht möglich.

Neben den Einflüssen der am Arbeitselektrodenarray angelegten Potentiale auf die an der Gegenelektrode ablaufenden Reaktionen wurde gleichzeitig die Barrierewirkung der eingefrästen Strukturen auf die Diffusion der fluoreszierenden Chininspezies überprüft. Abb. 2.19 zeigt die Diffusionsdiskriminierung im Verlauf der zuvor beschriebenen Messung innerhalb des mit PtRu beschichteten Arbeitselektrodenarrays.

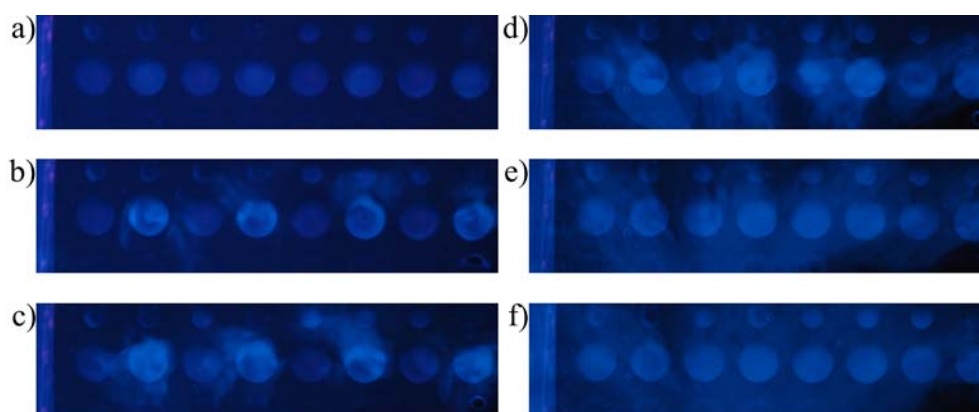


Abb. 2.19 Wirkung der in die Graphitplatten eingefrästen Strukturelemente als Diffusionsbarriere bei a) Messbeginn, b) 0,57 V, c) 0,62, d) 0,68, e) 0,74 und d) 0,8 vs. SHE.

Während der ersten 7 min der Messungen konnte die Diffusion der fluoreszierenden Komponente weitestgehend zurückgehalten und auf die kreisrunde Einfräsung beschränkt werden (Abb. 2.19 c). Im weiteren Messverlauf wurde durch den überstehenden Elektrolyt eine Diffusion über die Kanten der in die Graphitplatte eingefrästen Strukturen ermöglicht. Zusätzlich ließ sich die Ausbreitung der Fluoreszenzlöschung im Bereich der Gegenelektrode im rechten unteren Bildausschnitt erkennen (Abb. 2.19 d bis f).

Durch die Einbringung der beschriebenen Strukturen in die Graphitplatte konnte nur ein geringfügiger Rückhalt der während der Messung entstehenden fluoreszierenden Chininspezies erreicht werden.

2.2.5.2 Räumliche Abtrennung des Gegenelektrodenbereichs unter Verwendung von Salzbrücken

Eine verlässliche Quantifizierung der an den einzelnen Arbeitselektroden durch den Methanolumsatz erzeugten Fluoreszenzintensitätserhöhungen konnte, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, nur durch die Verhinderung der während des Messverlaufs an der Gegenelektrode erzeugten Fluoreszenzeffekte auf die bestimmten Fluoreszenzintensitäten erfolgen.

Die beste Möglichkeit zur Kontrolle der Fluoreszenzintensitätserhöhung bzw. -löschung an der Gegenelektrode war deren räumliche Abtrennung aus dem zuvor gemeinsamen Elektrolytvolumen. Da die Verbindung der so entstandenen zwei Elektrolytbereiche nicht unterbrochen werden durfte, wurden selbstgebaute Salzbrücken zur Verbindung der beiden Elektrolytbereiche eingesetzt.

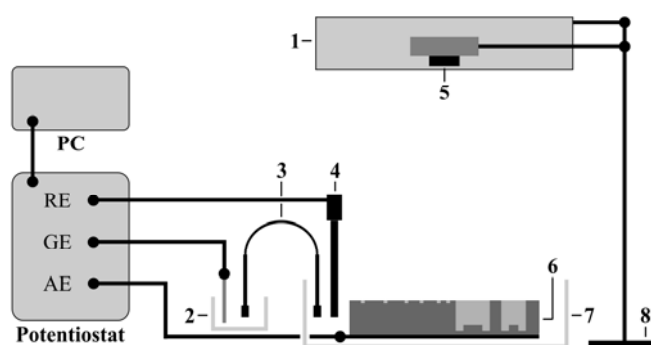


Abb. 2.20 Schematische Darstellung des Messaufbaus mit Abtrennung des Gegenelektrodenbereichs unter Verwendung von Salzbrücken; 1) UV-Lampe, 2) Gegenelektrodengefäß mit Gegenelektrode (GE), 3) Salzbrücken, 4) Referenzelektrode (RE), 5) polychrome CCD-Kamera (Canon Ixus 40), 6) Arbeitselektrodenarray (AE, Graphitplatte), 7) Kunststoffwanne, 8) Stativ.

Abb. 2.20 zeigt den schematischen Messaufbau unter Abtrennung des Gegenelektrodenbereichs und Verwendung der Salzbrücken. Die verwendeten Salzbrücken bestanden aus zwei in einem Glasröhrchen eingefassten runden Glasfritten (5 mm x 2,5 mm, Porosität: 1, Robu Glasfilter Geräte GmbH) und wurden durch einen Nalgen-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 2,5 mm verbunden. Die Gesamtlänge der Salzbrücken betrug 150 mm (Abb. 2.21), die durch einen einseitig angelegten Unterdruck blasenfrei mit der Elektrolytlösung befüllt wurden.



Abb. 2.21 Verwendete Salzbrücke a) Gesamtansicht b) glaseingefasste Fritte mit einer Porosität von 1.

Zur Überprüfung der Auswirkung der Separation der Gegenelektrode durch Salzbrücken vom restlichen System sowie zur Abschätzung einer möglichen Geometrie der Komponenten des elektrochemischen Teilsystems wurden zwei Messaufbauten miteinander verglichen.

Als Referenzsystem diene der in Abschnitt 2.2.5.1 beschriebene Messaufbau, bei dem die Gegenelektrode zusammen mit der Referenzelektrode und dem Arbeitselektrodenarray in das gleiche Elektrolytvolumen eintauchte (Abb. 2.22 a). In dem damit zu vergleichenden Aufbau wurde das mit dem Elektrolyten befüllte Gegenelektrodengefäß mit der darin eingetauchten Gegenelektrode durch mindestens eine Salzbrücke mit dem Elektrolytbereich der Referenzelektrode sowie des Arbeitselektrodenarrays verbunden. Der kurze Abstand zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrodenarray wurde dabei aus dem Referenzaufbau übernommen. Als Gütemaß für die in dem Messsystem durchgeführten Modifikationen diene die mit dem inneren Widerstand des Systems korrelierende Potentialeinstellzeit, bei einem vorgegebenen zweistufigen Potentialwechsel von 0,65 V vs. SHE auf 0,55 V vs. SHE und zurück.

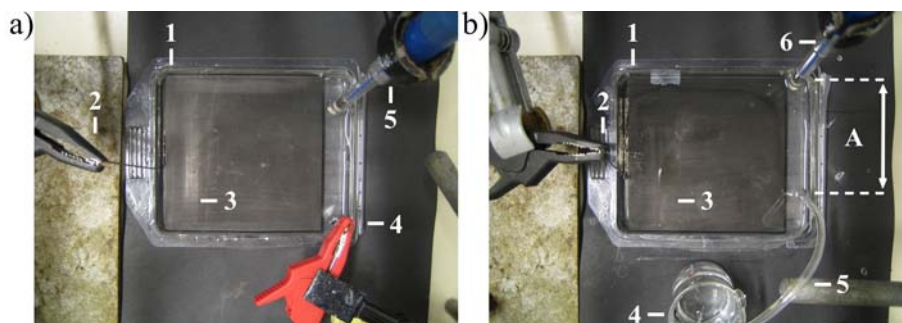


Abb. 2.22 Aufbau zur Aufklärung geometrischer Effekte, a) 1) Kunststoffwanne gefüllt mit Elektrolyt, 2) Kontaktierung Arbeitselektrode, 3) Arbeitselektrodenarray (Graphitplatte), 4) Gegenelektrode (Pt-Folie), 5) Referenzelektrode, b) 1) Kunststoffwanne gefüllt mit Elektrolyt, 2) Kontaktierung Arbeitselektrode, 3) Arbeitselektrodenarray (Graphitplatte), 4) Gegenelektrodenbereich (Pt-Folie), 5) Salzbrücke(n), 6) Referenzelektrode, (A) veränderter Abstand.

Tab. 2.7 Potentialeinstellzeiten in den verschiedenen Aufbausystemen.

Aufbau	Anzahl Salzbrücken [-]	Entfernung A [cm]	Einstellzeiten* [s]	
			0,1 M Na ₂ SO ₄	0,5 M Na ₂ SO ₄
Abb. 2.22 a	-	8	<1, <1	<1, <1
	1	8	105, 95	26, 24
Abb. 2.22 b	1	1	14, 13	14, 6
	2	8	35, 33	11, 8
		1	9, 4	3, 2

* erster Wert: 0,65 V auf 0,55 V vs SHE, zweiter Wert: 0,55 V auf 0,65 V vs SHE

Zur Bestimmung der Auswirkungen der geometrischen Anordnungen der einzelnen Messsystemkomponenten wurde der Eintauchabstand (A, Abb. 2.22) der Salzbrücken sowie deren Anzahl variiert. Um dem erhöhten Widerstand des Gesamtsystems entgegenzuwirken, wurde zusätzlich die Möglichkeit untersucht die Leitsalzkonzentration des Elektrolytansatzes zu erhöhen.

Die erhaltenen Potentialeinstellzeiten variierten sehr stark mit den jeweiligen Messsystemveränderungen (Tab. 2.7). Im Referenzaufbau lagen die Potentialeinstellzeiten bei beiden Leitsalzkonzentrationen unter 1 s. Grundsätzlich wurden in allen Aufbauvariationen kleinere Potentialeinstellzeiten beim Einsatz des Elektrolyten mit einer höheren Leitsalzkonzentration erhalten. Durch Verringerung des Abstandes A der Eintauchpositionen und damit durch Verringerung des Abstands zwischen Gegenelektrode und der Referenzelektrode bzw. dem Arbeitselektrodenarray erfolgte eine deutliche Verringerung der Potentialeinstellzeiten. Die fünffache Erhöhung der Leitsalzkonzentration (Na₂SO₄) auf 0,5 M wurde von einer eindeutigen Erhöhung der Grundfluoreszenz des Elektrolyten begleitet. Zusätzlich verringerten sich die Potentialeinstellzeiten mit steigender Salzbrückenanzahl.

Die in diesen Versuchen gewonnenen Erkenntnisse wurden auf einen weiteren Messsystemaufbau übertragen (Abb. 2.23).

Der geringe Abstand zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrodenarray wurde beibehalten. Auf die Verwendung eines Elektrolyten mit einer Leitsalzkonzentration von 0,5 mol l⁻¹ wurde wegen der Grundfluoreszenzerhöhung und der dadurch bedingten Erniedrigung des Signal/ Rauschen-Verhältnisses verzichtet. Zur Verminderung des Messsystemwiderstandes wurde stattdessen die Länge der Salzbrücken auf 100 mm verkürzt und durch einen Plastikstreifen in eine optimale U-Form zur leichteren Handhabung gebracht.

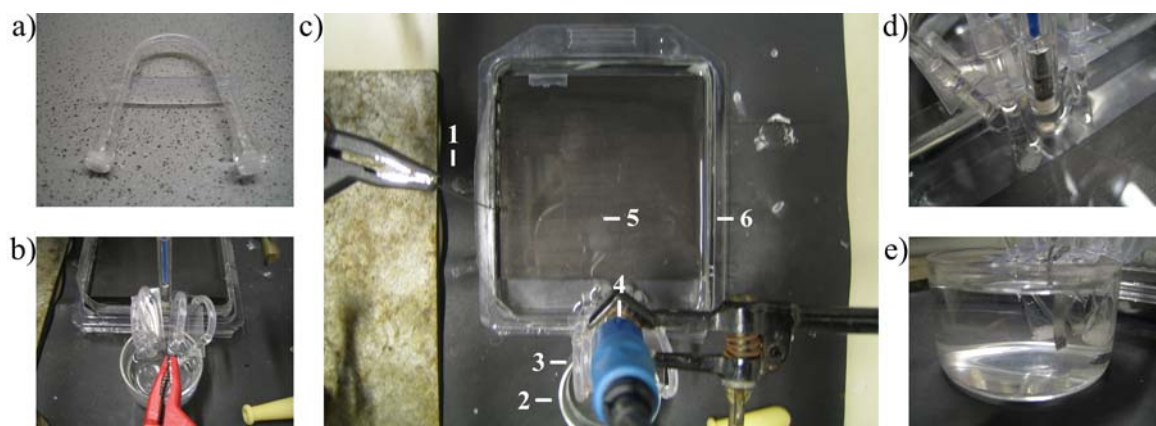


Abb. 2.23 a) Verkürzte Salzbrücke, b) Anordnung der vier verwendeten Salzbrücken, c) Übersicht über den Messaufbau, 1) Kontaktierung Arbeitselektrode, 2) Gegenelektrodenbereich (Pt-Folie), 3) Salzbrücken, 4) Referenzelektrode, 5) Arbeitselektrodenarray, 6) Kunststoffwanne gefüllt mit Elektrolyt.

Somit wurde der Abstand der Gegenelektrode zu den anderen Elektroden verringert (Abb. 2.23 a). Zusätzlich wurde die Anzahl der verwendeten Salzbrücken auf vier verdoppelt (Abb. 2.23 b). Sowohl Referenz- als auch Gegenelektrode wurden so positioniert, dass die Enden der Salzbrücken beide Elektroden gleichmäßig umgaben (Abb. 2.23 d, e). Durch die getroffenen Maßnahmen konnte die Potentialeinstellgeschwindigkeit auf einen mit den vorliegenden Mitteln nicht messbaren Wert gesenkt werden und damit der innere Widerstand des Systems gesenkt werden. Die Positionierung der verwendeten Messsystemkomponenten auf einer Seite des Arbeitselektrodenarrays ermöglichte dessen gleichmäßige Belichtung und Beobachtung, unter Verwendung eines lotrecht angeordneten optischen Systems und ohne Beeinträchtigung des Arbeitselektrodenarrays durch den Schattenwurf der Einzelkomponenten (Abb. 2.23 c).

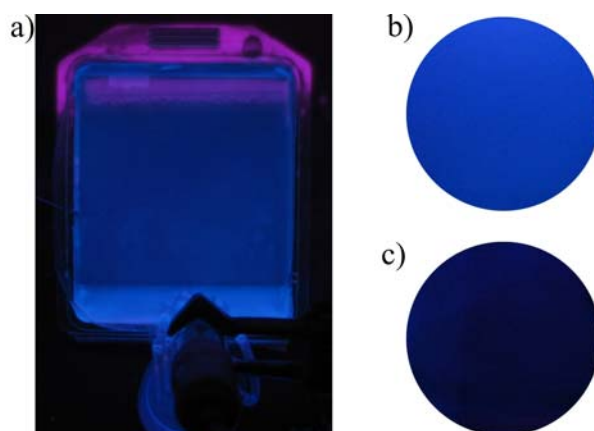


Abb. 2.24 Übersicht über den Messaufbau nach Durchlauf des Messprotokolls (a) und Intensität des Elektrolyten im Gegenelektrodengefäß b) vor und c) nach Durchlaufen des Messprotokolls.

Zur Überprüfung der Funktion der Salzbrücken als Trennung des Referenz- und Arbeitselektrodenarrayelektrolytvolumens vom Gegenelektrodenarrayelektrolytvolumen hinsichtlich der an der Gegenelektrode in den vorherigen Versuchen auftretenden Fluoreszenzeffekte wurde das Potential des Arbeitselektrodenarrays analog dem in vorherigen Abschnitten angewandten Potentialprogramm verändert. Das Potential konnte im Bereich von 0,45 V bis 0,80 V vs. SHE verändert werden, ohne, dass die an der Gegenelektrode auftretenden Fluoreszenzeffekte die Intensität des Elektrolyten im Bereich des Arbeitselektrodenarrays verändern konnten (Abb. 2.24 a). Im Gegensatz dazu wurden die im Gegenelektrodenarray gelösten Chininspezies durch die pH-Wert senkenden Reaktionen gegen Ende der Messung unter Fluoreszenzlöschung fast vollständig deprotoniert (Abb. 2.24 b, c). Die Fluoreszenzlöschung wurde auf den Elektrolyten im Gegenelektrodenarray begrenzt. Damit war eine Aktivitätsbestimmung der einzelnen Arbeitselektroden durch die Verfolgung der mit der Methanoxidation korrelierenden Fluoreszenzintensitätserhöhung ohne Störungseinfluss der an der Gegenelektrode anzutreffenden Fluoreszenzeffekte möglich.

2.2.5.3 Einschränkung der diffusionsbedingten Verfälschung der Intensitätsbestimmung in den einzelnen Materialbereichen

Durch die Herausnahme der Gegenelektrode aus dem gemeinsamen Arbeitselektrodenarray- und Referenzelektrodenarrayelektrolytvolumen und der damit verbundenen Verlagerung der die Fluoreszenzintensität beeinflussenden Reaktionen in das Gegenelektrodenarray war die Diffusion der über den aktiven Materialspots entstehenden fluoreszierenden Chininspezies der einzige die Quantifizierung einschränkende Faktor.

Durch Einfräsen der Materialspots (Abb. 2.25 a (1)) in die Graphitplatten wurde durch die dadurch entstandenen den Materialspot umgebenden Graphitwände eine radiale Einschränkung der seitlichen Diffusionsmöglichkeiten innerhalb der eingefrästen Strukturen geschaffen. Wurde die bearbeitete Graphitplatte in die Elektrolytlösung zur Messdurchführung eingelegt, entstand oberhalb der Graphitplattenoberfläche ein Elektrolytvolumen mit uneingeschränkten Diffusionsmöglichkeiten.

Zur Auswertung der während einer Messung auftretenden Intensitätszunahme mit *Image-Pro Plus* war es notwendig, einen kreisrunden Auswertebereich, eine Area of Interest (AOI, Abb. 2.25) oberhalb eines Materialbereiches zu definieren. Die aus dem Detektionsbereich heraus-

diffundierenden, fluoreszierenden Moleküle führten zu einer Verfälschung des ermittelten Intensitätswertes. Die Austrittswahrscheinlichkeit aus dem Detektionsbereich korrelierte mit der Größe der in dem jeweiligen Messaufbau existierenden Übergangsfläche zwischen dem Elektrolytvolumen innerhalb und außerhalb der AOI.

In den bisherigen Messaufbauten wurde der Arbeitselektrodenarray samt der eingefrästen Strukturen in eine mit Elektrolyt gefüllte Plastikwanne eingelegt (Abb. 2.25 a). Zur Wahrung des Elektrolytkontaktes zwischen den einzelnen Materialbereichen betrug die Mindestüberstandshöhe des Elektrolyten über der Graphitplattenoberfläche 5 mm (Abb. 2.25 a (h)). Bei einem für das Hochdurchsatzgraphitplattendesign angestrebten Bohrungsdurchmesser von 11 mm, ergab sich somit die Durchtrittsfläche aus der darüber definierten AOI als Mantelfläche des gebildeten Zylinders zu 172 mm^2 (Abb. 2.25 a, roter Bereich).

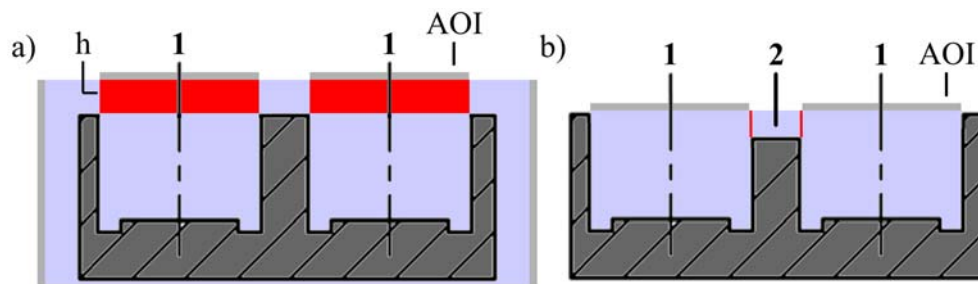


Abb. 2.25 Schematische Darstellung in eine Graphitplatte eingefräster Materialspotbereiche mit definierter AOI (1), a) bei Einlegen der Platte in den Elektrolyten, b) bei Befüllung des eingefrästen Struktursystems samt Kanälen (2) rot: Diffusionsdurchtrittsflächen.

Eine Verminderung dieser Übergangsfläche wurde durch das Einfräsen von Verbindungskanälen zwischen den einzelnen Materialspotbereichen erreicht (Abb. 2.25 b (2)). Bei einer Kanalbreite bzw. -tiefe von 2 mm ergab sich somit an der Kante des Materialbereiches eine Übergangsfläche von ca. 4 mm^2 für jeden von einem Materialbereich ausgehenden Verbindungskanal. Bei einer angestrebten vierfachen Verbindung zwischen benachbarten Materialbereichen, ergibt sich eine Verkleinerung der Übergangsfläche von 93 % und damit eine deutliche Verringerung der Austrittswahrscheinlichkeit der fluoreszierenden Spezies aus dem Detektionsbereich.

Durch das zusätzliche Einfräsen eines Aufnahmebereiches für die Referenzelektrode samt der sie umgebenden Salzbrückenenden in die Graphitplatte, hat das so erzeugte Struktursystem die Einsparung der Elektrolytwanne ermöglicht. Durch das Befüllen des Struktursystems

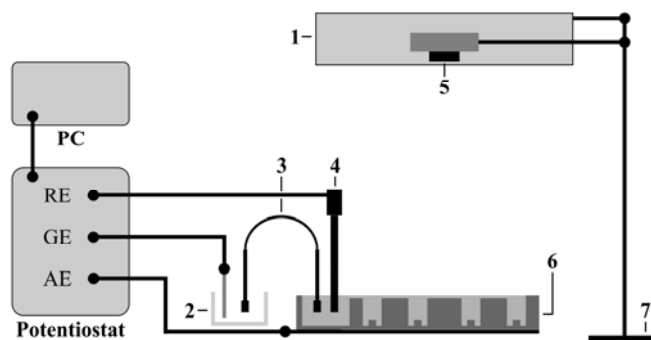


Abb. 2.26 Schematische Darstellung des Messaufbaus 1) UV-Lampe, 2) Gegenelektrodengefäß mit Gegenelektrode (GE), 3) Salzbrücken, 4) Referenzelektrode (RE), 5) CCD-Kamera (Canon Ixus 40), 6) Arbeitselektrode (AE, Graphitplatte), 7) Stative.

wurde weiterhin die Schaffung des notwendigen, gemeinsamen Elektrolytvolumens der einzelnen Materialbereiche und des Referenz- und Gegenelektrodensystems ermöglicht. Abb. 2.26 zeigt die schematische Darstellung des vereinfachten Messsystems.

Zur Überprüfung der Durchführbarkeit des in Abb. 2.26 dargestellten Messprinzips sowie der Auswirkung verschiedener Materialbereichsanordnungen auf die Intensitätsbestimmung während des Messablaufs, wurden in eine quadratische Graphitplatte mit einer Kantenlänge von 75 mm Struktursysteme mit unterschiedlichen Materialbereichsanordnungen und Aufnahmebereichen eingefräst (Abb. 2.27).

Neben dem notwendigen Aufnahmebereich für die Referenzelektrode und der sie umgebenden Salzbrückenenden enthielt das eingefräste Struktursystem drei Teilsysteme mit unterschiedlichen Materialbereichsanordnungen zur Abschätzung der Auswirkung der

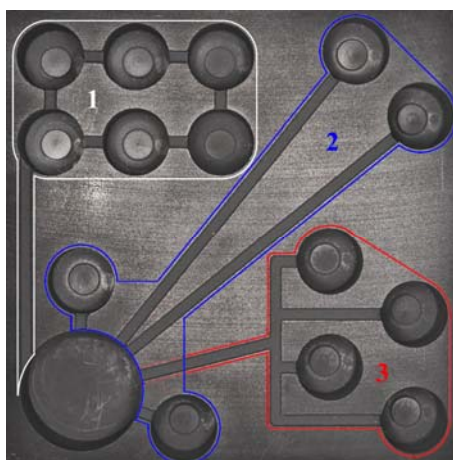


Abb. 2.27 Graphitplatte mit unterschiedlichen eingefrästen Struktursystemen (1 (weiß) - 3 (rot)) sowie dem Aufnahmebereich für die Referenzelektrode samt Salzbrückenenden (unten links).

geometrischen Komponentenanzordnung auf die Fluoreszenzintensitätsentwicklung (Abb. 2.27 1 - 3).

Das erste Teilsystem (Abb. 2.27, 1) bestand aus einer äquidistanten Materialbereichsanordnung mit kurzen Verbindungskanälen und längerem Verbindungskanal zum Referenzelektrodenbereich und diente zur Überprüfung der flächendeckenden Belegung der Graphitplatten mit Materialbereichen und einer in einer Ecke angeordneten Referenzelektrode. Durch die Anordnung der vier Materialbereiche im zweiten Teilsystem (Abb. 2.27, 2), sollte die Auswirkung der Kanallänge auf die Fluoreszenzintensitätsentwicklung abgeschätzt werden. Zusätzlich wurden je ein Materialbereich mit einer längeren und einer kürzeren Kanalanzbindung an den Referenzelektrodenaufnahmebereich weniger tief in die Graphitplatte eingefräst, um den möglichen Effekt unterschiedlicher Materialsputttiefen auf die Rückhaltung der Struktur erkennen zu können. Das dritte Teilsystem sollte die Machbarkeit einer zweireihigen, ringförmigen Anordnung von Materialbereichen um eine zentrisch positionierte und durch einen kreisförmigen Elektrolytkanal umgebene Referenzelektrode als Messanordnung überprüfen (Abb. 2.27, 3).

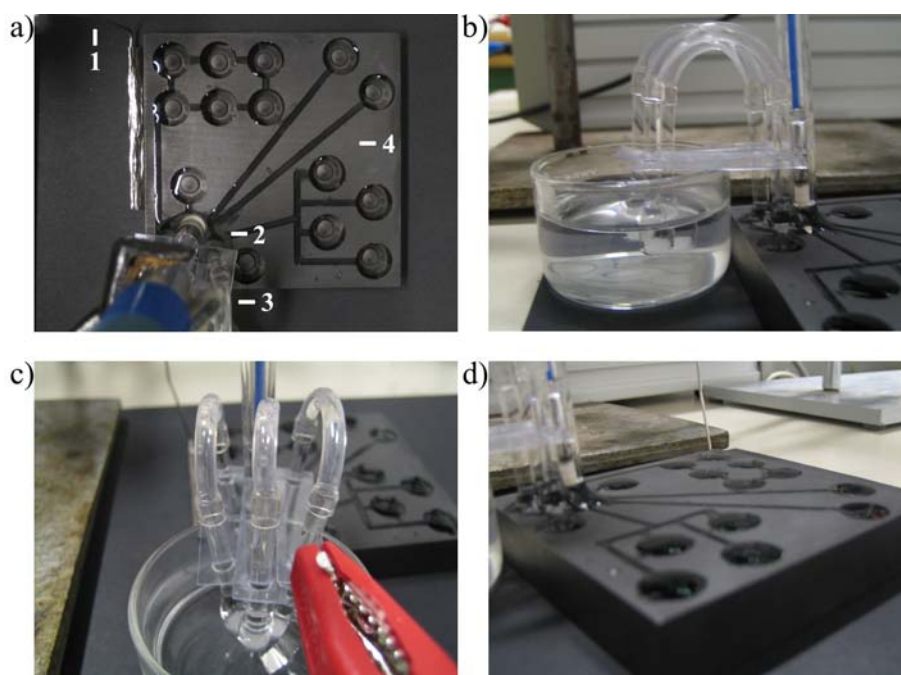


Abb. 2.28 a) Übersicht über den Messaufbau, 1) Kontaktierung Arbeitselektrodenarray, 2) Referenzelektrode, 3) Salzbrücken, nicht sichtbar: Gegenelektrodenbereich, b) im Aufnahmebereich des Arbeitselektrodenarrays eingesetzte Referenzelektrode mit Salzbrücken und Gegenelektrodenbereich, c) Positionierung Gegenelektrode, d) seitliche Übersicht über das Arbeitselektrodenarray.

In dem in Abb. 2.28 dargestellten Messaufbau diente die eingefräste Struktur in der Graphitplatte als Reaktionsgefäß. Zur Kontaktierung des Arbeitselektrodenarrays wurde die in den vorherigen Versuchen verwendete Pt-Folie auf die Graphitplattenunterseite aufgeklebt. Die Referenzelektrode wurde, samt Salzbrückenenden, direkt in den dafür eingearbeiteten Aufnahmebereich des Arbeitselektrodenarrays eingesetzt. Im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten musste die Anzahl der Salzbrücken wegen des Durchmessers des Aufnahmebereichs auf eine Anzahl von drei minimiert werden. Abb. 2.29 zeigt einen Überblick über den beschriebenen Messaufbau unter UV-Anregung.



Abb. 2.29 Übersicht über den Messaufbau bestehend aus mit Elektrolyt befüllter, strukturierter Graphitplatte und Referenz- und Gegenelektrodenbereich unter UV-Anregung.

Zur Bestimmung des in den drei eingefrästen Struktursystemen auftretenden, strukturbedingten Fluoreszenzintensitätsverlaufs wurden alle Materialspots mit der gleichen Menge an PtRu beschichtet. Das Potential des Arbeitselektrodenarrays wurde im Bereich von 0,55 V bis 0,80 V vs. SHE in 0,01 V-Schritten bei einer jeweiligen Haltezeit von 1 min variiert. Die Potentiale konnten, wie bereits in den in Absatz 2.2.5.2 beschriebenen Vorversuchen, mit einer Einstellzeit unter 1 s im gesamten Potentialbereich eingestellt werden.

Wie in Abb. 2.30 dargestellt, wurde der Verlauf der Fluoreszenzintensität deutlich von den strukturellen Gegebenheiten in den drei Teilsystemen beeinflusst. Zu Messbeginn kam es aufgrund der Elektrooxidation des Methanols, zu einer augenscheinlich gleichmäßigen Fluoreszenzentwicklung an den Arbeitselektroden der drei Teilsysteme (Abb. 2.30 a).

Im Teilsystem 2 (Abb. 2.27) ließen sich bereits im niedrigen Potentialbereich Intensitätsunterschiede zwischen den Materialbereichen erkennen. Deutlich höhere Fluoreszenzintensitäten

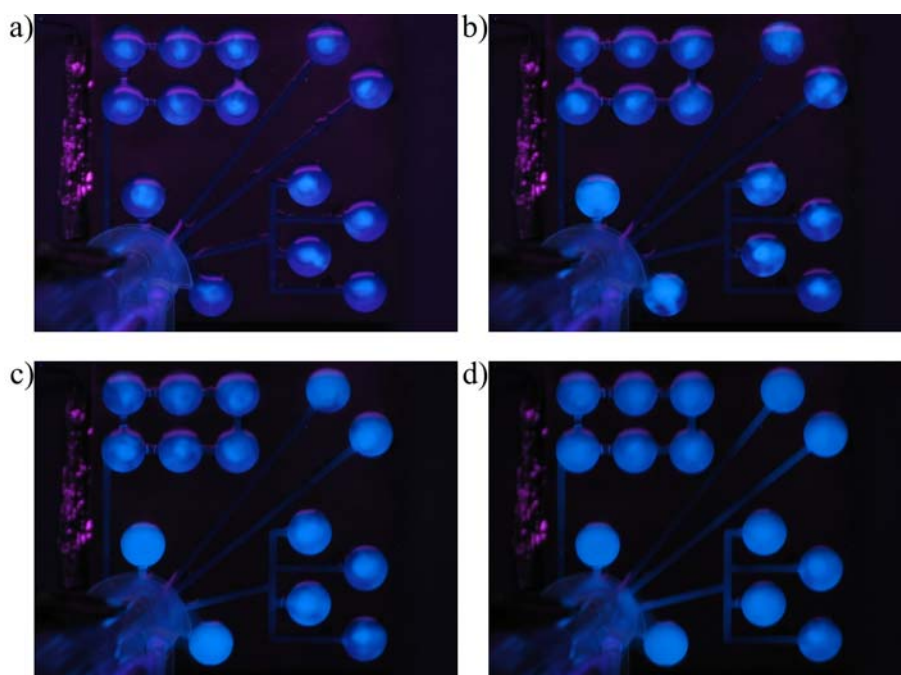


Abb. 2.30 Bestimmung der Auswirkung der Materialbereichsanordnungen in den drei Teilsystemen auf den Fluoreszenzintensitätsverlauf bei a) 0,55 b) 0,63 c) 0,71 und d) 0,8 V vs. SHE.

konnten dabei bei den Materialbereichen mit kleinerem Abstand zum Referenz- und Gegenelektrodensystem festgestellt werden (Abb. 2.30 b). Gleiches gilt für die näher zum Referenz- und Gegenelektrodensystem positionierten Materialbereiche des Teilsystems 3 (Abb. 2.27), jedoch lässt sich hier der Unterschied in den Fluoreszenzintensitäten erst bei höheren angelegten Potentialen erkennen (Abb. 2.30 c, d). Die Unterschiede in den Fluoreszenzintensitäten korrelieren somit mit dem mit steigender Kanallänge zunehmenden Widerstand des Elektrolyten [249]. Nur im Teilsystem 1 (Abb. 2.27) war kein Unterschied der Fluoreszenzintensitäten zwischen den einzelnen Materialbereichen festzustellen. Demnach eignete sich eine der Teilstruktur 1 (Abb. 2.27) entsprechende Grundstruktur am besten zur Übertragung auf einen größeren Arbeitselektrodenarray.

Der Rückhalt der fluoreszierenden Chininspezies war nur geringfügig von der Einfrästiefe der Materialspots abhängig (Abb. 2.30 d). Unabhängig von der gewählten Einfrästiefe wurde die Diffusion des fluoreszierenden Farbstoffes in das Kanalsystem von den beiden Materialbereichen mit vergleichbarer Wirkung zurückgehalten. Eine größere Einfrästiefe und damit eine tiefere Positionierung des Materialspots bzgl. der Übergangsfläche zwischen Materialbereich und Kanalsystem sollte sich wegen der Verlängerung des direkten Diffusionsweges

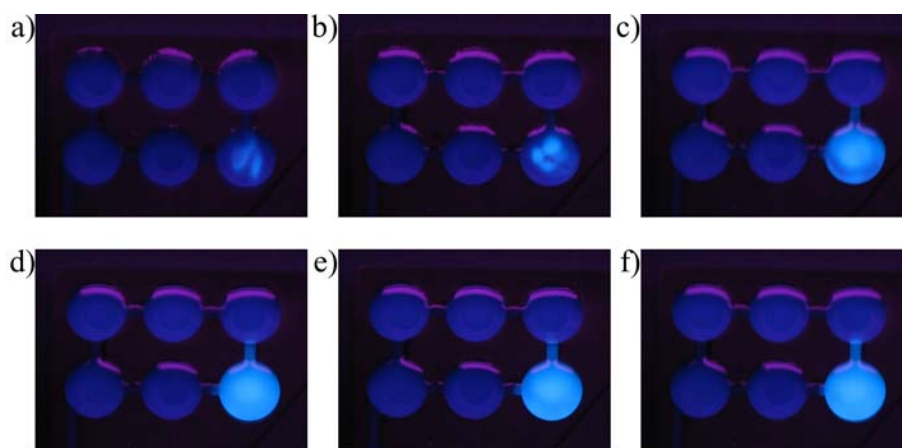


Abb. 2.31 Bestimmung der Rückhalteleistung eines Materialbereichs mit zweifacher Verbindung zu benachbarten Materialbereichen a) 0,55 V b) 0,66 V c) 0,70 V d) 0,80 V e) 0,90 V f) 1,15 V vs. SHE.

positiv auf die Rückhaltefähigkeit des Struktursystems auswirken und wurde für das Hochdurchsatzgraphitplattendesign ausgewählt.

Um die Rückhalteleistung der eingefrästen Materialbereiche zu bestimmen, wurde einer der Materialspots aus Teilbereich 1 mit den zwei 2 mm langen Verbindungskanälen zu benachbarten Materialbereichen (Abb. 2.27) mit dem Referenzmaterial PtRu beschichtet. Während der Änderung des Potentials des Arbeitselektrodenarrays von 0,55 V bis 1,15 V vs. SHE in 0,01 V-Schritten bei einer jeweiligen Haltezeit von 1 min konnte 30 min nach Beginn der Methanoxidation an PtRu nur eine geringfügige Störung des benachbarten Materialbereiches durch hineindiffundierenden Fluoreszenzfarbstoff an der Übergangsfläche zwischen Kanal und angrenzendem Materialbereich festgestellt werden (Abb. 2.31 d), die bis zur Beendigung der Messung nach 60 min stagnierte (Abb. 2.31 f).

Im Vergleich zu der in Abschnitt 2.2.5.1 ermittelten Rückhaltzeit eines vollständig in den Elektrolyten eingebrachten Arbeitselektrodenarrays mit eingefrästen Materialbereichen von 7 min, konnte durch die Verwendung der eingefrästen Struktur als Reaktionsgefäß und der mit Hilfe der eingefrästen Verbindungskanäle einhergehenden Verminderung der Übergangsfläche (Abb. 2.25 a, b) eine Verlängerung der Rückhaltzeit im Rahmen der durchgeführten Experimente um den Faktor neun erreicht werden.

2.2.6 Integration der erarbeiteten Prinzipien in den Hochdurchsatz-aufbau und Weiterentwicklungen

Das erarbeitete Prinzip zur Diskriminierung der Diffusion des während der Methanol-oxidation fluoreszierenden Farbstoffes ermöglichte eine Intensitätsbestimmung unter Ausschluss einer Verfälschung der Fluoreszenzintensität eines Materialbereiches durch die Querdiffusion des Farbstoffes aus benachbarten Materialbereichen. Zusammen mit der geschaffenen Möglichkeit zur Herausnahme der Gegenelektrode aus dem vormals gemeinsamen Elektrolytvolumen von Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrodenbereich, konnten jegliche die Intensitätsbestimmung störenden Reaktionen und Diffusionseffekte beseitigt werden. Beide erarbeiteten Prinzipien wurden in den Aufbau einer Hochdurchsatzmessmethode integriert (Abb. 2.32).

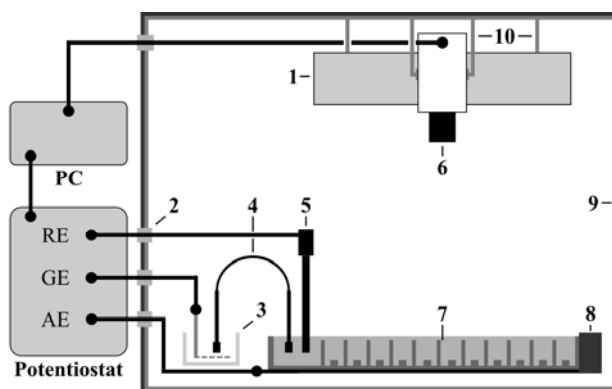


Abb. 2.32 Schematische Darstellung des Messaufbaus; 1) UV-Lampe, 2) lichtdichte Kabelschächte, 3) Elektrodengefäß mit Gegenelektrode (GE), 4) Fritten, 5) Referenzelektrode (RE), 6) CCD-Kamera (Q-Imaging Retiga 4000 R), 7) Arbeitselektrode (AE, Graphitplatte), 8) Positionierungshilfe für Graphitplatte, 9) lichtdichte Box, 10) Halterungen für Kamera und UV-Lampe.

Durch das Einfräsen der Materialbereiche und eines sie untereinander verbindenden Kanalsystems erfolgte eine Erweiterung des Funktionsbereiches der Graphitplatte von einer reinen Trägerfunktion für die zu testenden Materialien zu einem Aufnahmegefäß für das Testmedium. Das Messsystem konnte durch diese Funktionserweiterung erneut vereinfacht und in seiner Komplexität minimiert werden.

Um standortunabhängige Messungen durchführen zu können, wurde der gesamte Aufbau in eine lichtdichte Holzbox installiert, die einen vollständigen Lichtausschluss (gemessene

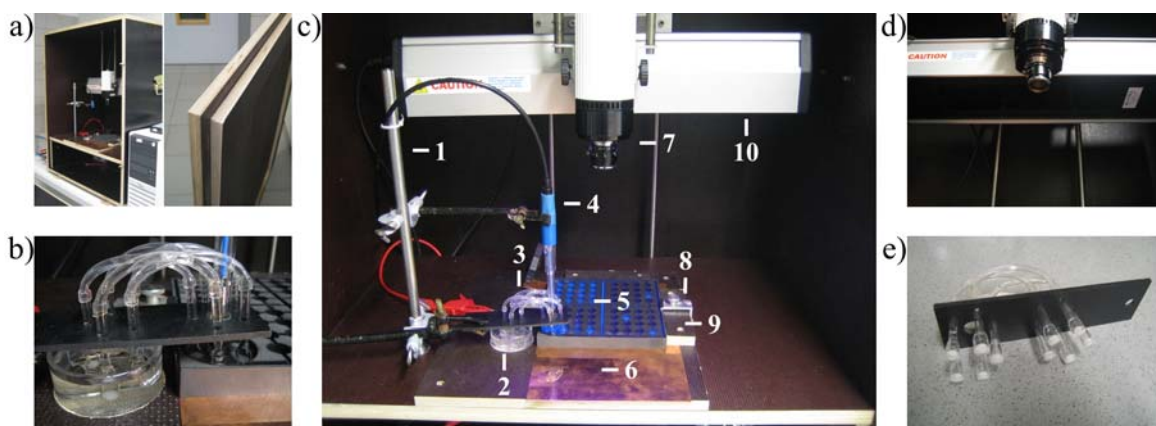


Abb. 2.33 Übersicht über den Messaufbau; a) Außenansicht lichtdichte Box und doppel-schichtiger Deckel, b) Gegenelektroden- und Referenzelektrodenaufnahmebereich mit befülltem, eingesetzten Salzbrückenblock, c) Innenansicht der lichtdichten Box, d) relative Positionierung von Kamera und UV-Lampe, e) Salzbrückenblock (schematische Darstellung s. Abschnitt 5.10.1).

Tageslichteinstrahlleistung: $0,0 \text{ W cm}^{-2}$) und damit die Messdurchführung unter standardisierten UV-Bestrahlungsverhältnissen und unter absolutem Tageslichtausschluss ermöglichte (Abb. 2.33 a). Die Kontaktierung der darin enthaltenen Aufbaukomponenten mit der außerhalb der Box positionierten Steuereinheit und dem Potentiostaten sowie deren Stromversorgung erfolgte über mit Kunststoffschaum gefüllte, lichtdichte Kabelkanäle. Ferner enthielt die Box Halterungen für die UV-Lampe und die Kamera mit stufenlosen Höheneinstellungsmöglichkeiten (Abb. 2.33 d) sowie ein zusätzliches Stativ zur Positionierung der Referenzelektrode.

Die in den Vorversuchen verwendete polychrome CCD-Kamera (Canon, Ixus 40) wurde durch eine monochrome 12-Bit-CCD-Kamera mit einem 1 '' Chip (Q-Imaging, Retiga 4000 R) und einer 2/3 '' Linse (TAM 25-HB/12, Tamron) ersetzt. Diese ermöglichte durch ihre Kompatibilität mit der verwendeten Bildbearbeitungssoftware *Image-Pro Plus* (MediaCybernetics) eine softwaregesteuerte Bildakquisition. Zur Eliminierung störender Reflexionen der UV-Strahlungsquelle an Metallteilen und der Flüssigkeitsoberfläche

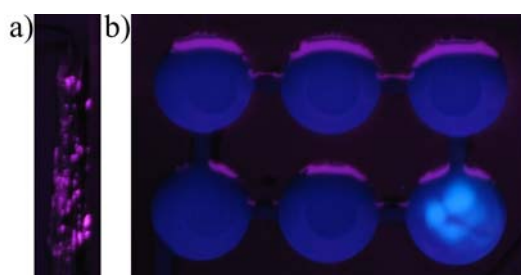


Abb. 2.34 Reflexion der UV-Lampe a) an der in Abschnitt 2.2.5.3 zur Kontaktierung der Graphitplatte verwendeten Pt-Folie und b) an der Elektrolytoberfläche.

(Abb. 2.34) wurde ein Bandsperrfilter mit einem Sperrbereich unter 420 nm verwendet (E 420 LP, Chroma Technology Corp.). Bei einer Wellenlänge von 450 nm, dem Emissionsbereich des während der Protonierung gebildeten Dikations, beträgt dessen Transmission 85 %.

Durch eine rechtwinklige Positionierungshilfe konnte eine reproduzierbare, mittige und lot-rechte Positionierung des Arbeitselektrodenarrays unterhalb der Kamera gewährleistet werden. Die unterseitige Kontaktierung des Arbeitselektrodenarrays erfolgte über eine Cu-Folie (Dicke: 3 mm). Zwei seitliche federgelagerte Feststellklammern garantierten einen reproduzierbaren Anpressdruck des Arbeitselektrodenarrays auf die darunterliegende Cu-Folie (Abb. 2.33 c). Die Holzbox konnte mit einem doppelschichtigen Deckel lichtdicht verschlossen werden. Die Salzbrückenanzahl wurde auf fünf erhöht, um den Elektrolytwiderstand zwischen Gegenelektrodengefäß und Referenzaufnahmebereich weiter zu minimieren. Zur Verbesserung der Handhabung wurden die in den Vorversuchen verwendeten einzelnen Salzbrücken zu einem Salzbrückenverbund zusammengefasst und die Enden ringförmig um eine Ausparung für die Referenzelektrode angeordnet (Abb. 2.33 e). Die Zusammenfassung der einzelnen Salzbrücken zu einem Salzbrückenverbund ermöglichte die gleichzeitige Befüllung der Salzbrücken mit der Elektrolytlösung durch einen einseitig angelegten Unterdruck. Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Netz verwendet, das auf dem Boden des Referenzelektrodengefäßes ausgebreitet wurde (Abb. 2.33 b). Somit konnte eine reproduzierbare Positionierung der einzelnen Messaufbaukomponenten zueinander gewährleistet werden.

2.2.6.1 Das Hochdurchsatzgraphitplattendesign

Von den drei in eine Graphitplatte eingearbeiteten Materialbereichstestanordnungen eignete sich, aufgrund des gleichmäßigen Verlaufs der Intensitätszunahme während der Methanol-oxidation über den mit PtRu beschichteten Materialbereichen, nur das Teilsystem mit einer äquidistanten Verteilung von Materialbereichen und Verbindungskanälen als Grundlage für ein Hochdurchsatzgraphitplattendesign (Abb. 2.35, links, rote Markierung).

Die geometrischen Beziehungen dieses Teilsystems wurden auf eine größere Graphitplatte (150 mm x 150 mm) übertragen und die Anzahl der Materialbereiche auf eine Gesamtzahl

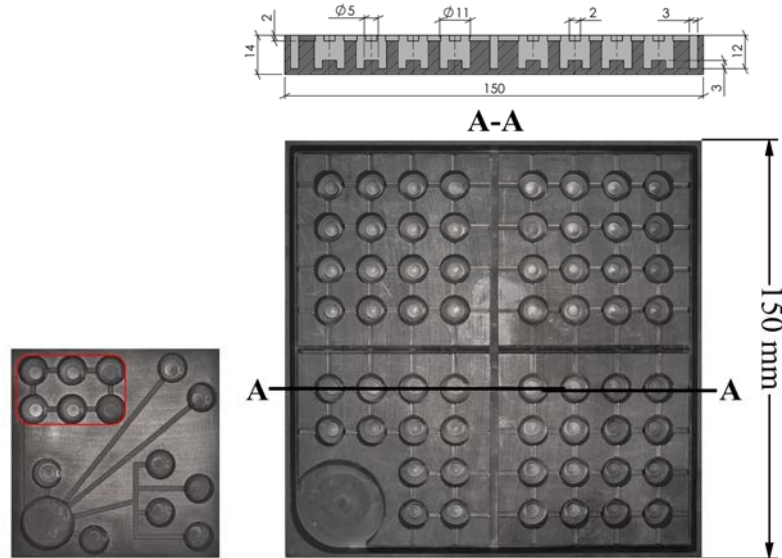


Abb. 2.35 Darstellung des Graphitplattendesigns aus den Vorversuchen (links) und des Hochdurchsatzgraphitplattendesigns mit Schnitt A-A (rechts), rote Markierung: Teilsystem 1 aus Abschnitt 2.2.5.3.

von 60 erhöht (Abb. 2.35, rechts). Das Graphitplattendesign verfügte im linken unteren Teil über einen Referenzelektrodenaufnahmebereich. Mit einem Durchmesser von 34 mm ermöglichte dieser die Aufnahme des einseitig eingetauchten Salzbrückenblocks sowie der mittig positionierten Referenzelektrode. Zur Senkung des Elektrolytsystemwiderstandes wurde, ausgehend vom Referenzelektrodenaufnahmebereich, ein die gesamte Graphitplatte umgebender Kanal (3 mm x 12 mm (B x T)) eingefräst. Zwei sich in der Plattenmitte kreuzende Kanäle mit gleicher Breite und Tiefe verbinden zusätzlich die gegenüberliegenden Seiten des äußeren Kanalsystems und teilen so die Graphitplatte in vier Materialbereichsanordnungen ein, bestehend aus 16 und 12 Materialbereichen.

Wie in den Vorversuchen betrug der Durchmesser eines Materialbereiches 11 mm und wurde 12 mm tief in die Graphitplatte eingefräst. Die Sockelhöhe des Materialspots betrug 3 mm. Da der Sockel pro Reinigungsschritt um 0,1 mm abgetragen wurde, konnte die Verwendungsdauer der Graphitplatte, gegenüber der vorherigen Materialspothöhe von 2 mm, um ca. 33 % verlängert werden.

2.2.6.2 Einrichtung des optischen Teilsystems

Das optische Teilsystem des Hochdurchsatzaufbaus bestand aus der monochromen, peltier-elementgeköhlten 12-Bit-Kamera mit einem 1 '' CCD-Sensor mit einer Auflösung von

$4,19 \cdot 10^6$ Pixel (2048 x 2048 Pixel), einer auf die Kamera aufgesetzten 2/3 '' Linse mit vorgeschaltetem Bandsperrfilter und der zur Anregung der Fluoreszenz der protonierten Chininspezies notwendigen UV-Lampe. Die Positionierung der UV-Lampe erfolgte in Abhängigkeit zur Position der Kernkomponente des optischen Systems, der CCD-Kamera.

2.2.6.2.1 Positionierung der CCD-Kamera

Bei der Positionierung der Kamera wurde auf die Vermeidung perspektivischer Fehler und nichtlinearer Verzerrungen geachtet.

Ein perspektivischer Fehler in einem erzeugten Bild entsteht durch eine nicht lotrechte Positionierung der Kamera über dem zu beobachtenden Bereich und führt zu einer vom Abstand zwischen dem betrachteten Objekt und der Linse abhängigen Vergrößerung (Abb. 2.36 a). Eine nichtlineare Verzerrung hingegen ist eine geometrische Abweichung zwischen Objekt und Bild, welche durch die verwendete Linse hervorgerufen wird. Dabei handelt es sich meist um eine radiale Verzerrung des betrachteten Objekts, bei der Punkte die weiter vom optischen Zentrum der Linse entfernt sind weiter entfernt erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind (Abb. 2.36 c). Es kommt somit zu einer falschen Positionierung der Informationen im erhaltenen Bild relativ zum Mittelpunkt des Sichtbereichs. An dem in Abb. 2.36 dargestellten Punktnetz wird deutlich, dass alle Punkte im erzeugten Bild durch beide Effekte in Abhängigkeit ihrer Position verzerrt werden. Eine Definition eines einheitlichen, kreisförmigen Auswertebereichs, einer sogenannten Area of Interest (AOI), ist somit ohne zusätzliche räumliche Kalibrierung nicht möglich [250].



Abb. 2.36 Effekt eines perspektivischen Fehlers (a) und einer nichtlinearen Verzerrung (c) bei einer falschen Kammeraposition auf ein Gitternetz aus Punkten, b) Bild des Gitternetzes aus Punkten bei idealer Kammeraposition, nach [250].

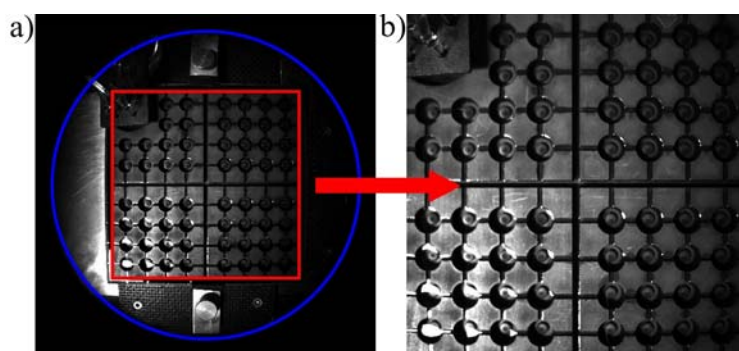


Abb. 2.37 a) Durch die verwendete 2/3'' Linse eingeschränkter Sichtbereich (blauer Kreis) des 1'' CCD-Sensors und begrenzter Sichtbereich (rotes Quadrat) b) auf 1107 x 1107 Pixel begrenzter Sichtbereich unter Eliminierung perspektivischer Fehler und nichtlinearer Verzerrungen.

Zur Vermeidung von perspektivischen Positionierungsfehlern sowie deren negative Auswirkung auf den Prozess der Bildauswertung wurde die Achse der Kamera perpendicular zur Arbeitselektrodenarrayoberfläche ausgerichtet. Die Positionierungshöhe der Kamera über dem Arbeitselektrodenarray wurde hinsichtlich der Ausnutzung des durch die Linse kreisförmig eingeschränkten Sichtbereiches der Kamera (Abb. 2.37 a, blauer Kreis) sowie einer minimalen radialen, nichtlinearen Verzerrung optimiert. Durch die Justierung der Kamera konnte zur Reduktion der Datenmenge der Sichtbereich der Kamera elektronisch auf einen Ausschnitt von $1,23 \cdot 10^6$ Pixel (1107 x 1107 Pixel) begrenzt werden. Alle Optimierungen erfolgten zusätzlich unter Erhalt der Tiefenschärfe innerhalb aller Materialbereiche auf dem Elektrodenarray, sodass, unabhängig von geringen Variationen der Elektrolytfüllmenge, scharfe Bilder erzeugt werden konnten.

2.2.6.2.2 Positionierung der UV-Lampe

Das Ziel der Optimierung der Einbauhöhe der UV-Lampe war eine möglichst gleichmäßige Anregung der während der beobachteten Reaktion entstandenen Chininspezies in den über dem Arbeitselektrodenarray verteilten Materialbereichen. Bedingt durch die Form des zur Verfügung stehenden UV-Lampentyps, der Zugänglichkeit des Hochdurchsatzmesssystems und der mittigen Ausrichtung der Kamera, war lediglich eine dezentrale Positionierung der UV-Lampe im hinteren Holzboxbereich möglich (Abb. 2.33). Zur Überprüfung der Einstrahl

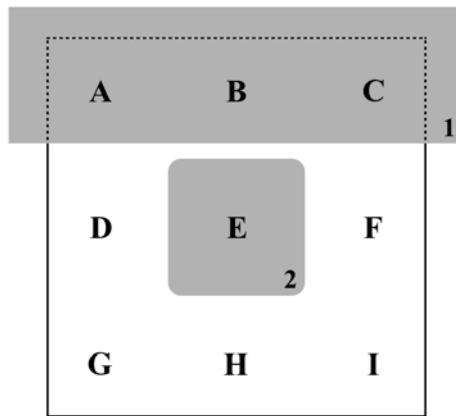


Abb. 2.38 Schematische Darstellung (Aufsicht) des Arbeitselektrodenarrays mit darüber angeordneter Kamera (1) und UV-Lampe (2), A-I: Positionen der Einstrahlleistungsbestimmung.

leistung der UV-Lampe wurde an neun Punkten (Abb. 2.38, A-I), in Abhängigkeit von der relativen Einbauhöhe zwischen UV-Lampe und Kamera, die örtlichen Einstrahlleistung bestimmt. Eine Beschränkung des Einbauhöhenbereiches war im Falle niedrigerer Einbauhöhen durch das Auftauchen der UV-Lampe im Sichtbereich der Kamera und im Falle höherer Einbauhöhen durch einen Schattenwurf der Kamera auf den Arbeitselektrodenarray gegeben. Trotz einer Schräglage der UV-Lampe von ca. 10° hinsichtlich der Arbeitselektrodenarrayebene konnte bei der in Abb. 2.39 a relativ zur Kamera gewählten Einbauhöhe eine Differenz in den Einstrahlleistungen von bis zu 55 % festgestellt werden (Tab. 2.8, links). Da bei niedrigeren Einbauhöhen von einem weiteren Anstieg der prozentualen Abweichungen der örtlichen Einstrahlleistungen auszugehen war, wurde die Einbauhöhe der UV-Lampe vergrößert (Abb. 2.39 b).

Durch die Einbauerhöhung kam es zu einer Angleichung der gemessenen Einstrahlintensitäten (Tab. 2.8, Mitte) bei gleichzeitigem Auftreten eines Schattenwurfs des Kamera-

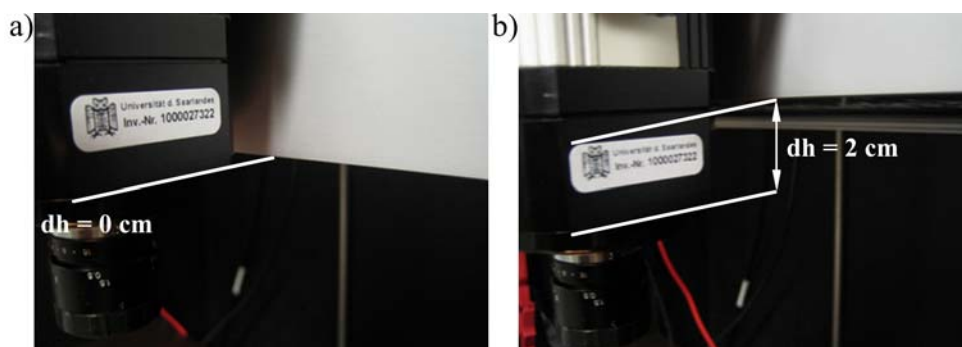


Abb. 2.39 Optimierung der Einbauhöhe der UV-Lampe hinsichtlich der einheitlichen Bestrahlung des Arbeitselektrodenbereiches. a) relativer Einbauhöhenunterschied $dh = 0$ cm und b) $dh = 2$ cm.

Tab. 2.8 Einstrahlleistungen der UV-Lampe der in Abb. 2.39 dargestellten und der gewählten relativen Einbauhöhe, Positionen A-I s. Abb. 2.38.

Abb. 2.39 a, d h ⁺ = 0				Einstrahlleistung [10 ⁻³ W cm ⁻²]				Abb. 2.39 b, d h ⁺ = 2 cm				d h ⁺ = 1 cm			
3	A	B	C		A	B	C		A	B	C		A	B	C
436	415	346	21*	331	325	288	13*	413	411	357	14*	413	411	357	14*
D	E	F		D	E	F		D	E	F		D	E	F	
397	391	355	11*	306	301	279	9*	370	363	329	11*	370	363	329	11*
G	H	I		G	H	I		G	H	I		G	H	I	
235	246	195	17*	227	205	208	8*	263	246	240	9*	263	246	240	9*
46*	41*	43*	55*	31*	36*	28*	37*	36*	40*	33*	42*	36*	40*	33*	42*

⁺: relativer Einbauhöhenunterschied UV-Lampe, Kamera, *: relativer Einstrahlleistungsverlust [%] in Spalte, Zeile und Diagonale jeder Messreihe, **fett**: Schattenwurf durch die Kamera

objektivs auf den Messbereiche H und I. Zur Eliminierung dieses Schattenwurfs auf den Arbeitselektrodenbereich wurde für die Durchführung der Hochdurchsatzmessungen eine mittlere Einbauhöhe zwischen den beiden vermessenen UV-Lampenpositionen gewählt und so der Schattenwurf des Kameraobjektivs unter in Kaufnahme einer Vergrößerung der Unterschiede in den örtlichen Einstrahlleistungen ausgeschlossen (Tab. 2.8, rechts).

2.2.6.2.3 Bestimmung der optimalen Belichtungszeit

Die Verwendung der monochromen 12-Bit-CCD-Kamera ermöglichte die Unterscheidung von 4096 Graustufen (von 0 für schwarz bis 4095 für weiß) bzw. Fluoreszenzintensitätswerten in den erzeugten Bildern. Bei vordefinierter Blende und Lichtempfindlichkeit des CCD-Sensors hängen die Belichtungseigenschaften der Bilder gänzlich von der Öffnungszeit des Kameraverschlusses, der sog. Belichtungszeit ab. Zu lange Belichtungszeiten führten zu einer Überbelichtung, eine zu kurze Belichtungszeit zu einer Unterbelichtung der erzeugten Bilder. Während in unterbelichteten Bildern der optimale Helligkeitswert deutlich unterschritten wurde, kam es bei einem zu hohen Lichteinfall zu einer Sättigung des CCD-Sensors. In beiden Fällen erfolgte ein Informations- bzw. Detailverlust in den erzeugten Bildern.

Zur Vermeidung einer Über- bzw. Unterbelichtung der während der Messung gewonnenen Bilddateien wurde die Bestimmung des Sättigungspunktes des CCD-Sensors durch Variation der Belichtungszeit unter Anwendung des *Image-Pro Plus* internen Sättigungswarnungstools (Saturation warning) durchgeführt.

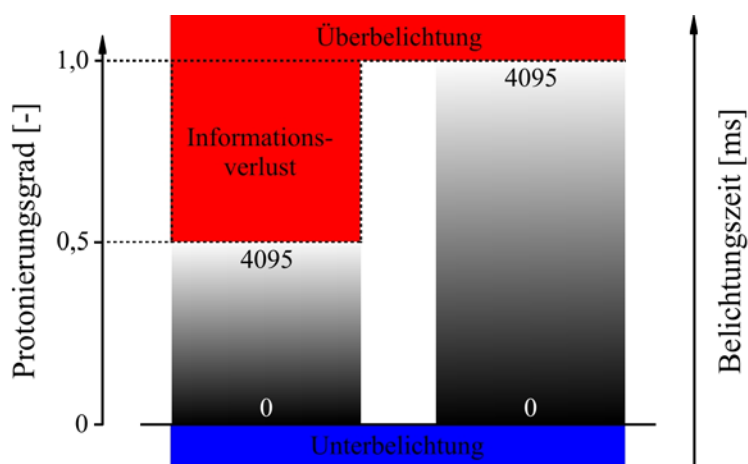


Abb. 2.40 Festlegung der Belichtungszeit in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad der beteiligten Chininspezies.

Generell waren zwei Vorgehensweisen für die Bestimmung der optimalen Belichtungszeit und damit des Sättigungsbereiches des CCD-Sensors denkbar. Einerseits war die Definition einer durch die teilweise Protonierung, z.B. eine 50 %-ige, des im Elektrolyten vorliegenden Monokations **1** erhaltenen Fluoreszenzintensität als intensivste zu erwartende Fluoreszenzemission möglich (Abb. 2.40, links). Andererseits war eine Definition der durch die vollständige Protonierung des Monokations **1** erhaltenen Fluoreszenzintensität als intensivste zu erwartende Fluoreszenzemission denkbar (Abb. 2.40, rechts).

Bei der Aufteilung der 4096 Grau- bzw. Fluoreszenzintensitätswerte auf einen Fluoreszenzintensitätsbereich zwischen der Grundfluoreszenz des Elektrolyten und dem einer Elektrolytlösung mit einem Protonierungsgrad der enthaltenen Chininspezies von 0,5 entsprechenden Fluoreszenzintensitätswert, wäre die Empfindlichkeit des CCD-Sensors bezüglich der Fluoreszenzintensitätsveränderungen während der Methanoloxydation gegenüber der Aufteilung der 4096 Grau- bzw. Fluoreszenzintensitätswerte auf einen Fluoreszenzintensitätsbereich zwischen der Grundfluoreszenz des Elektrolyten und dem einer Elektrolytlösung mit einem Protonierungsgrad der enthaltenen Chininspezies von 1 entsprechenden Fluoreszenzintensitätswert erhöht.

Betrachtet man jedoch den Verlauf der Fluoreszenzintensitätsentwicklung in den einzelnen Materialbereichen der in Abschnitt 2.2.5.3 vorgestellten Messungen (Abb. 2.41), stellt man fest, dass es während der fortschreitenden Methanoloxydation zu einer Ausbildung von lokalen Fluoreszenzintensitätsmaxima kam. Die Fluoreszenzintensität der lokalen Maxima war vergleichbar mit der Fluoreszenzintensität eines Elektrolyten mit einem Protonierungsgrad von 1. Durch die Festlegung des Sättigungsbereiches des CCD-Sensors auf

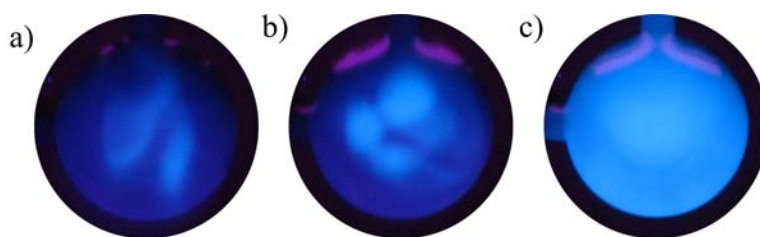


Abb. 2.41 Auftreten lokaler Intensitätsmaxima (a, b) während einer in Abschnitt 2.2.5.3 (Abb. 2.31) vorgestellten Messung, c) Intensitätsmaximum bei Messende.

einen mittleren z.B. 50 %-igen Fluoreszenzintensitätswert, würde somit eine Überbelichtung in den Bereichen mit lokalen Fluoreszenzintensitätsmaxima erfolgen. Dies führte zu einem Informationsverlust über die weitere Fluoreszenzintensitätsentwicklung durch die Überschreitung des Sättigungspunktes des CCD-Sensors innerhalb der Maximabereiche (Abb. 2.40).

Zur Vermeidung des mit dem Auftreten des Fluoreszenzmaxima verbundenen Informationsverlustes, wurde der Sättigungspunkt des CCD-Sensors mit Hilfe einer Elektrolytlösung bestimmt, in der alle enthaltenen Chininspezies mit Hilfe von H_2SO_4 vollständig protoniert wurden (Abb. 2.42). Durch das verwendete Sättigungswarnungs-Tool wurden unterbelichtete Pixel blau (Grau- bzw. Intensitätsstufenwert: 0 (schwarz)) und überbelichtete Pixel rot innerhalb des erzeugten Bildes (Grau- bzw. Intensitätsstufenwert: 4095 (weiß)) dargestellt.

Bei keiner der eingestellten Belichtungszeiten wurden unterbelichtete Bildbereiche innerhalb der einzelnen Materialbereiche festgestellt. Bei Belichtungszeiten zwischen 100 und 140 ms waren überwiegend unterbelichtete Bereiche in den Randbereichen der erzeugten Bilder zu erkennen. Mit längerer Belichtungszeit nahmen diese flächenmäßig zu den Bildrändern hin ab. Erste überbelichtete Pixelbereiche traten bei einer Belichtungszeit von 150 ms im mittleren Plattenbereich auf. Bei Belichtungszeiten zwischen 160 bis 200 ms weiteten sich die überbelichteten Pixelbereiche von der Bildmitte zu den Bildrändern aus. Als optimale Belichtungszeit wurde eine Öffnungszeit des Kameraverschlusses von 155 ms bestimmt.

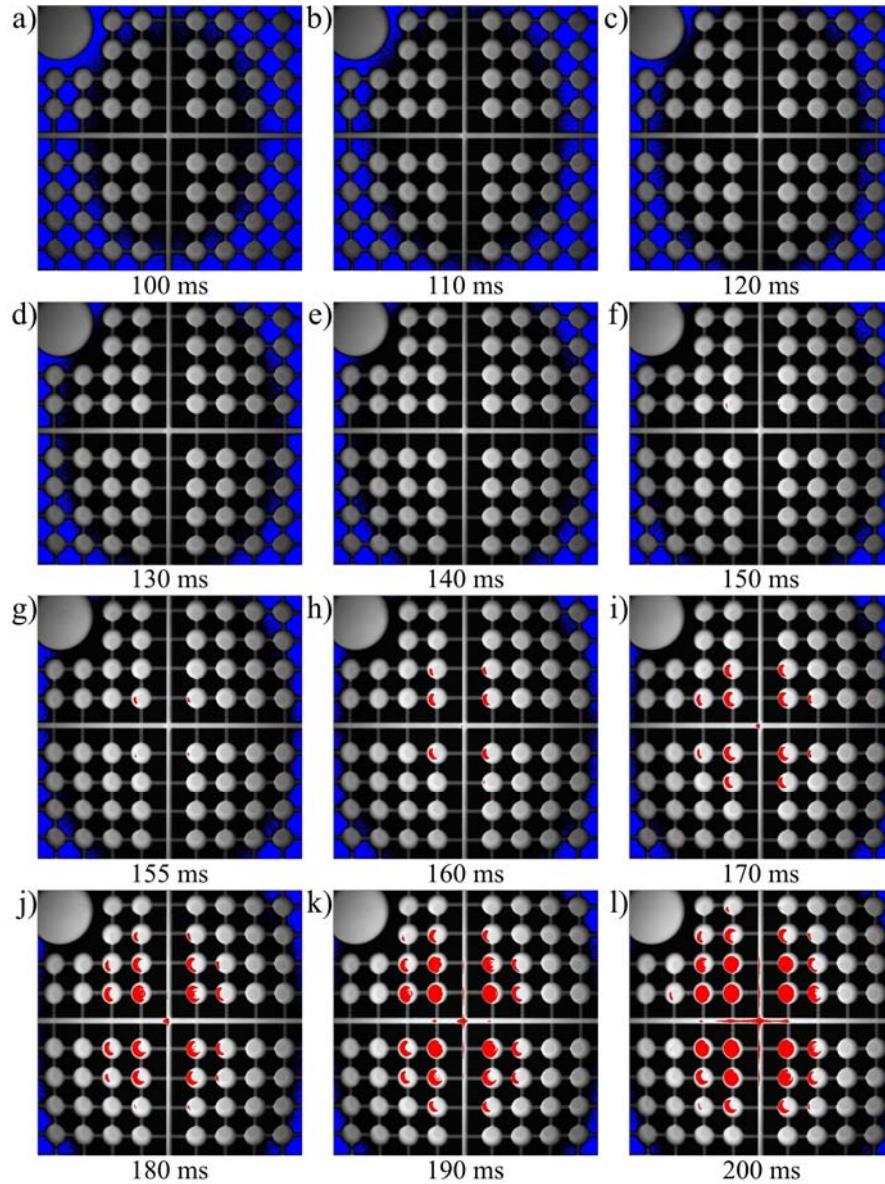


Abb. 2.42 Bestimmung der Belichtungszeit mit Hilfe des *Image-Pro Plus* internen Sättigungswarnungstools, Graphitplatte mit angesäuertem Elektrolyten befüllt. Variation der Belichtungszeiten von a) 100 ms bis l) 200 ms; blau: Grau- bzw. Intensitätsstufenwert: 0 (schwarz), rot: Grau- bzw. Intensitätsstufenwert: 4095 (weiß). Farbwahl analog Abb. 2.41.

2.2.6.3 Bildverarbeitung und Bildauswertung

Als Grundlage für die Bildverarbeitungs- und Bildauswertungsprozedur dienten die Graustufen bzw. Intensitätswerte der einzelnen bildaufbauenden Pixel der während einer Messung erzeugten Bilder.

Die Bildverarbeitung bestand aus einer Hintergrundkorrektur. Zur Entfernung der Hintergrundfluoreszenz der Elektrolytlösung und der durch die Oberflächenmodifikation (s. Abschnitt 2.2.6.6) der Graphitplatten erzeugten - von Graphitplatte zu Graphitplatte unterschiedlich lokalisierten - minimalen Inhomogenitäten der Oberflächenstruktur diente das zu Beginn einer Messreihe gewonnene Bild (Abb. 2.43).

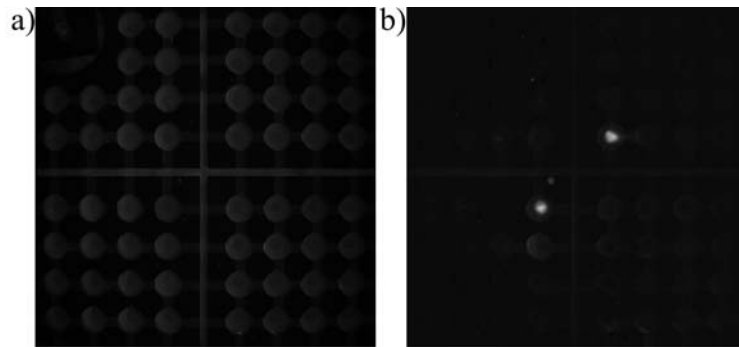


Abb. 2.43 a) Zur Hintergrundsubtraktion verwendetes Bild eines mit Elektrolyt befüllten Arbeitselektrodenarrays vor Messbeginn, b) hintergrundkorrigiertes Messbild.

Dabei ergab sich der hintergrundkorrigierte Intensitätswert $a_{x,y}$ eines lokalisierten (x, y) Pixels durch die Subtraktion des Intensitätswertes des Pixels im Hintergrundkorrekturbild $h_{x,y}$ vom Intensitätswertes des Pixels $m_{x,y}$ im während der Messung erzeugten Bild (Gl. 2.8) [251].

$$a_{x,y} = m_{x,y} - h_{x,y} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Die Hintergrundsubtraktion wurde mit Hilfe des *Image-Pro Plus* internen Hintergrundsubtraktions-Tool (Background subtraction) durchgeführt.

Zur Bildauswertung wurden über die Positionen der 60 Materialbereiche in den erzeugten Bildern kreisrunde Auswertebereiche, die sogenannten Areas of Interest (AOIs), mit einem

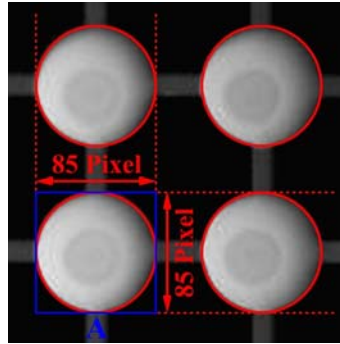


Abb. 2.44 Definition der kreisrunden Auswertebereiche (Areas of Interest, AOI, rot) mit einem Durchmesser von 85 Pixeln über den Materialbereichen, blau: softwarebedingter, quadratischer AOI (A).

Durchmesser von 85 Pixeln definiert (Abb. 2.44). Durch die Ausrichtung der Kamera unter Vermeidung perspektivischer Fehler und nichtlinearer Verzerrungen (Abschnitt 2.2.6.2.1), konnte die Größe und die Form der AOIs unabhängig von der Position der Materialbereiche auf dem Elektrodenarray beibehalten werden. Trotz definierter kreisrunder Form der AOIs wurde die Bitmap Analyse softwarebedingt in einem die kreisförmige AOI einhüllenden Quadrat (Abb. 2.44, A) mit einer Kantenlänge von ebenfalls 85 Pixeln durchgeführt.

$$I_{\text{AOI},m} = \sum_{n=1}^{n=7225} I_n \quad (\text{Gl. 2-9})$$

Der Gesamtfluoreszenzintensitätswert $I_{\text{AOI},m}$ für einen der 60 Materialbereiche m wurde durch die Summation der Fluoreszenzintensitätswerte I der 7225 den Materialbereich im Bild aufbauenden Pixeln erhalten (Gl. 2-9). Eine Beeinflussung der errechneten Fluoreszenzintensitätswerte I_{AOI} sowie die Vergleichbarkeit der einzelnen AOIs untereinander war nicht gegeben, da durch die softwarebedingte Vergrößerung Pixel in die Berechnung eingeschlossen wurden, die ausserhalb des Materialbereiches lagen und damit verteilt über den Arbeitselektrodenarray vergleichbar niedrige Intensitätswerte besaßen (Abb. 2.44). Die durch die Vergrößerung der AOIs bedingte Erhöhung des Gesamtfluoreszenzintensitätswertes war somit in allen 60 AOIs in gleicher minimaler Weise anzutreffen und war deshalb vernachlässigbar. Innerhalb einer AOI war somit ein maximaler theoretischer Fluoreszenzintensitätswert von $2,3 \times 10^7$ willkürlichen Einheiten (arbitrary units, a.u.) erreichbar.

2.2.6.4 Korrektur der radialen Intensitätsabnahme

Bedingt durch die verwendete Linse, kam es zu einer inhomogenen Belichtung des Sensors. Im Falle einer mit einem angesäuerten Elektrolyten befüllten Graphitplatte konnte eine radiale Fluoreszenzintensitätsabnahme vom Mittelpunkt zu den Randbereichen der erzeugten Bilder festgestellt werden (Abb. 2.45).

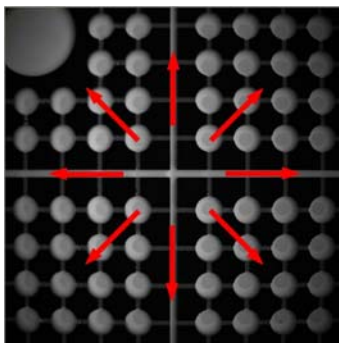


Abb. 2.45 Radiale Fluoreszenzintensitätsabnahme einer mit angesäuertem Elektrolyt befüllten Graphitplatte.

Zur gleichzeitigen Korrektur der in Abschnitt 2.2.6.2.2 beschriebenen Inhomogenität der örtlichen Einstrahlleistungen der UV-Lampe im Bereich des Elektrodenarrays und der linsenbedingten Belichtungsinhomogenität, wurden für jeden der 60 Materialbereiche positionsabhängige Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren k_m bestimmt.

Zur Ermittlung der Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren k_m wurden vier Elektrolytlösungen mit Protonierungsgraden von 0, 0,5 und 1 sowie einer 0,5-fachen Übersäuerung hergestellt. Wie bei den vorherigen Aufnahmen sind radiale Fluoreszenzintensitätsabnahmen in Richtung der Randbereiche in jedem der vier Bilder erkennbar (Abb. 2.46). Durch den Bezug der errechneten Gesamtfluoreszenzintensitätswerte $I_{AOI, m}$ der 60 Materialbereiche in den vier erzeugten Bildern auf das jeweilige bildinterne Gesamtfluoreszenzintensitätsmaximum (Abb. 2.46, roter Punkt), konnten für die jeweiligen Materialbereiche bei vier verschiedenen Fluoreszenzintensitäten vier Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren errechnet werden. Durch arithmetische Mittelung der vier für einen Materialbereich erhaltenen Korrekturfaktoren wurden die in Abb. 2.47 a dargestellten Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren k_m erhalten. Die Standardabweichungen der vier Korrekturfaktoren sind gering und weisen kein systematisches Verteilungsmuster auf, wodurch ein systematischer Fehler bei der

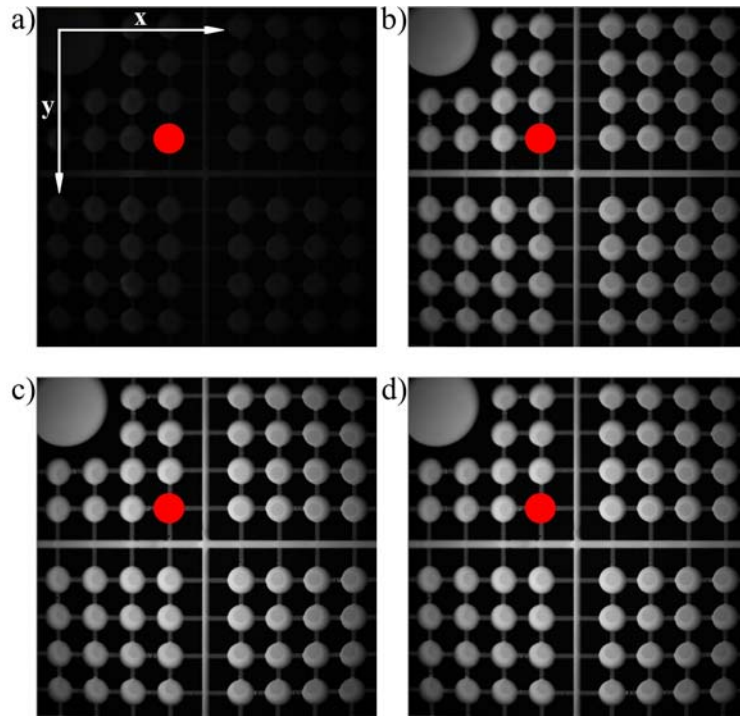


Abb. 2.46 Fluoreszenzintensitäten der mit den vier Elektrolytlösungen gefüllten Graphitplatten mit den Protonierungsgraden, roter Punkt: Lage des bildinternen Fluoreszenzintensitätsmaximums a) 0, b) 0,5, c) 1,0 sowie bei einer d) 0,5-fachen Übersäuerung, a) Lage des Koordinatenursprungs in Abb. 2.47.

Fluoreszenzintensitätskorrekturbestimmung ausgeschlossen wurde. Nach Gl. 2-10 konnten die korrigierten Gesamtfluoreszenzintensitätswerte $I_{\text{AOI},m}^k$ durch Multiplikation der Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren k_m mit dem jeweiligen Gesamtfluoreszenzintensitätswert $I_{\text{AOI},m}$ für jeden der 60 auf einem Elektrodenarray positionierten Materialbereiche m berechnet werden. Eine mit den Korrekturfaktoren durchgeführte Berechnung

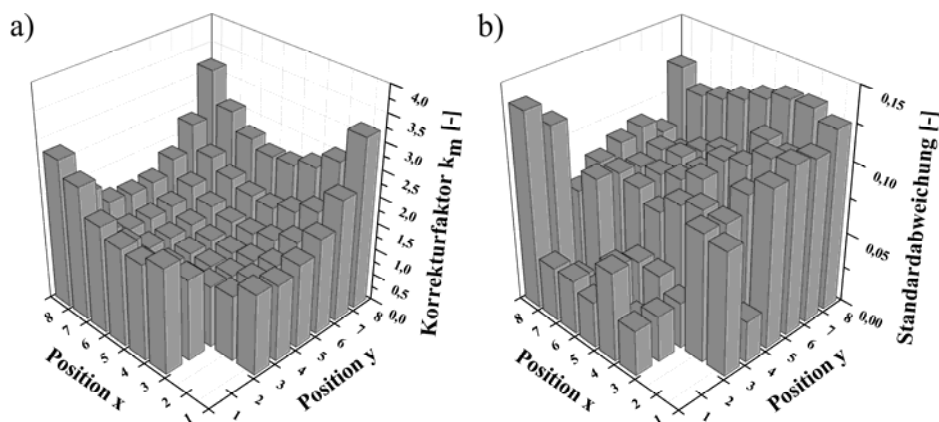


Abb. 2.47 Ermittelte a) Korrekturfaktoren k_m und deren b) Standardabweichung ($n=4$), Lage des Koordinatenursprungs s. Abb. 2.46 a.

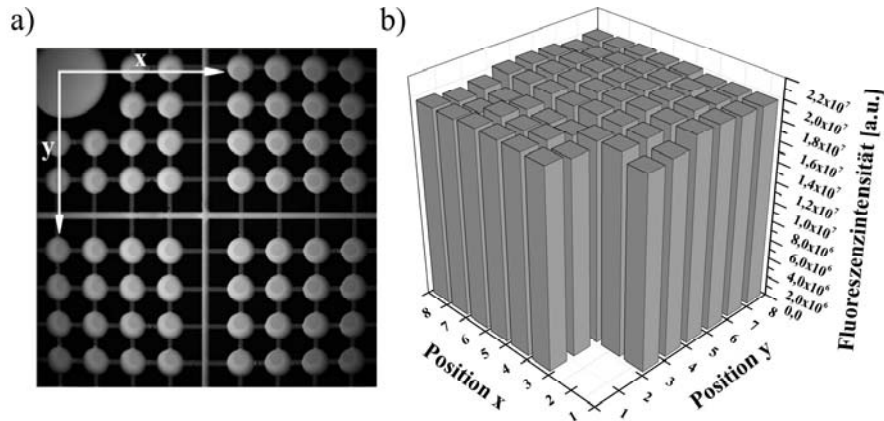


Abb. 2.48 a) Bild einer mit angesäuertem Elektrolyt befüllten Graphitplatte samt Koordinatenursprung der in b) dargestellten positionsabhängigen, korrigierten Gesamtfluoreszenzintensitätswerte.

$$I_{AOI,m}^k = k_m I_{AOI,m} \quad (\text{Gl.2-10})$$

der Fluoreszenzintensitätsverteilung eines generierten Bildes einer mit angesäuertem Elektrolyt befüllten Graphitplatte (Abb. 2.48) zeigte eine geringe prozentuale Standardabweichung der 60 erhaltenen Gesamtfluoreszenz-intensitätswerte von 4 %.

2.2.6.5 Das Verhalten der verwendeten Graphitplatten gegenüber der Elektrolytlösung

Bei einem Wechsel der Graphitplattencharge kam es beim ersten Kontakt zwischen Elektrolytlösung und Hochdurchsatzgraphitplatten zu einer erhöhten Fluoreszenzentwicklung (Abb. 2.49, Mitte). Als verursachende Komponente wurden die gegenüber dem Elektrolyten unbeständigen Plattenimprägnierungsbestandteile ausgemacht, die in den neuen großflächigen Graphitplatten produktionsbedingt verwendet worden waren. Zur Entfernung dieser fluoreszierenden Plattenbestandteile wurden zwei Strategien verfolgt.

Einerseits wurde die Löslichkeit der Bestandteile im Elektrolytmedium ausgenutzt, um die störenden Bestandteile aus dem Bereich der Graphitplattenoberfläche zu entfernen. Dazu wurden Graphitplatten mit eingefrästem Struktursystem über unterschiedliche Zeiträume mit den Bestandteilen des Elektrolyten, Methanol und Wasser, in Kontakt gebracht (Abb. 2.49).

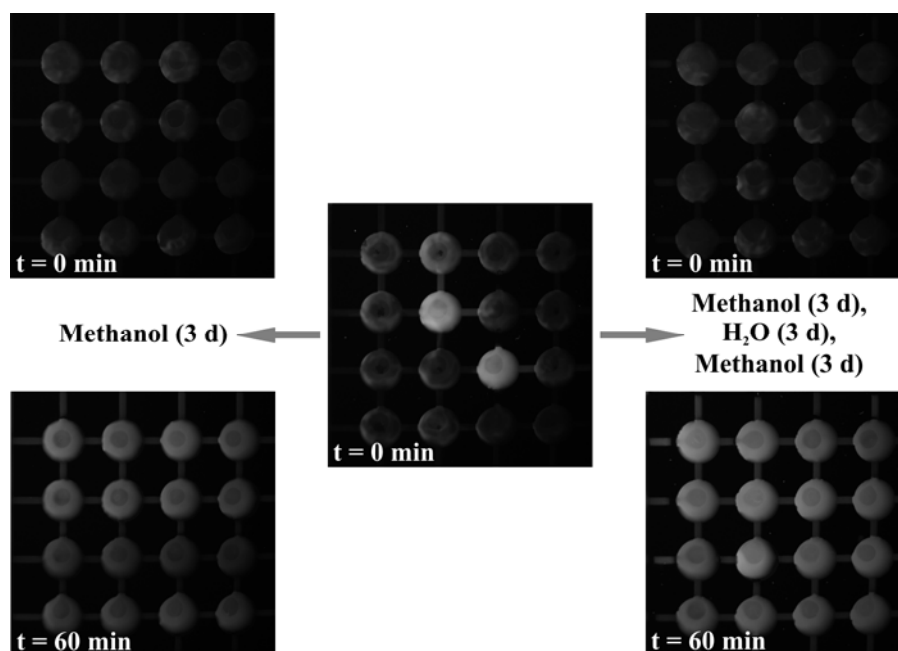


Abb. 2.49 Fluoreszenzentwicklungen bei Kontakt zwischen Graphitplatte (Ausschnitt) und Elektrolytenlösung (monochrom), Mitte: Fluoreszenzentwicklung beim Kontakt mit einer unbehandelten Platte, links, rechts: Entfernung der Graphitplattenbestandteile durch Herauslösen (Leaching) störender Verbindungen sowie Reinheitsüberprüfung nach 60-minütigem Kontakt.

Auf eine Verwendung weiterer Lösungsmittel wurde aufgrund möglicher Messbeeinträchtigungen verzichtet.

Mit keiner der angewandten Leaching-Methoden konnten die fluoreszierenden Imprägnierungsbestandteile gänzlich entfernt werden. Sowohl beim Leaching mit Methanol (3 d) als auch beim Leaching mit Methanol und Wasser im Wechsel (je 3 Tage) wurde die Fluoreszenzintensität beim direkten Kontakt mit dem Elektrolyten gesenkt (Abb. 2.49, $t = 0$ min). Nach Einrotieren der methanolischen Leaching-Lösung wurde ein gelbes, unter UV-Anregung fluoreszierendes Öl erhalten. Im weiteren Verlauf der Reinheitsprüfung kam es bis zu einer Kontaktzeit von 60 min zu einem stetigen Anstieg der Fluoreszenzintensität des Elektrolyten (Abb. 2.49, $t = 60$ min). Ein Wechsel des Leaching-Mediums führt hierbei nicht zu einer stärkeren Entfernung der fluoreszierenden Imprägnierungsbestandteile. Die nach einer einstündigen Kontaktzeit erhaltene Fluoreszenzintensität des Elektrolyten war höher, als bei einer Leaching-Zeit von 3 Tagen in Methanol.

Andererseits wurden die Graphitplatten zur Entfernung der fluoreszierenden Komponenten thermisch behandelt (Abb. 2.50).

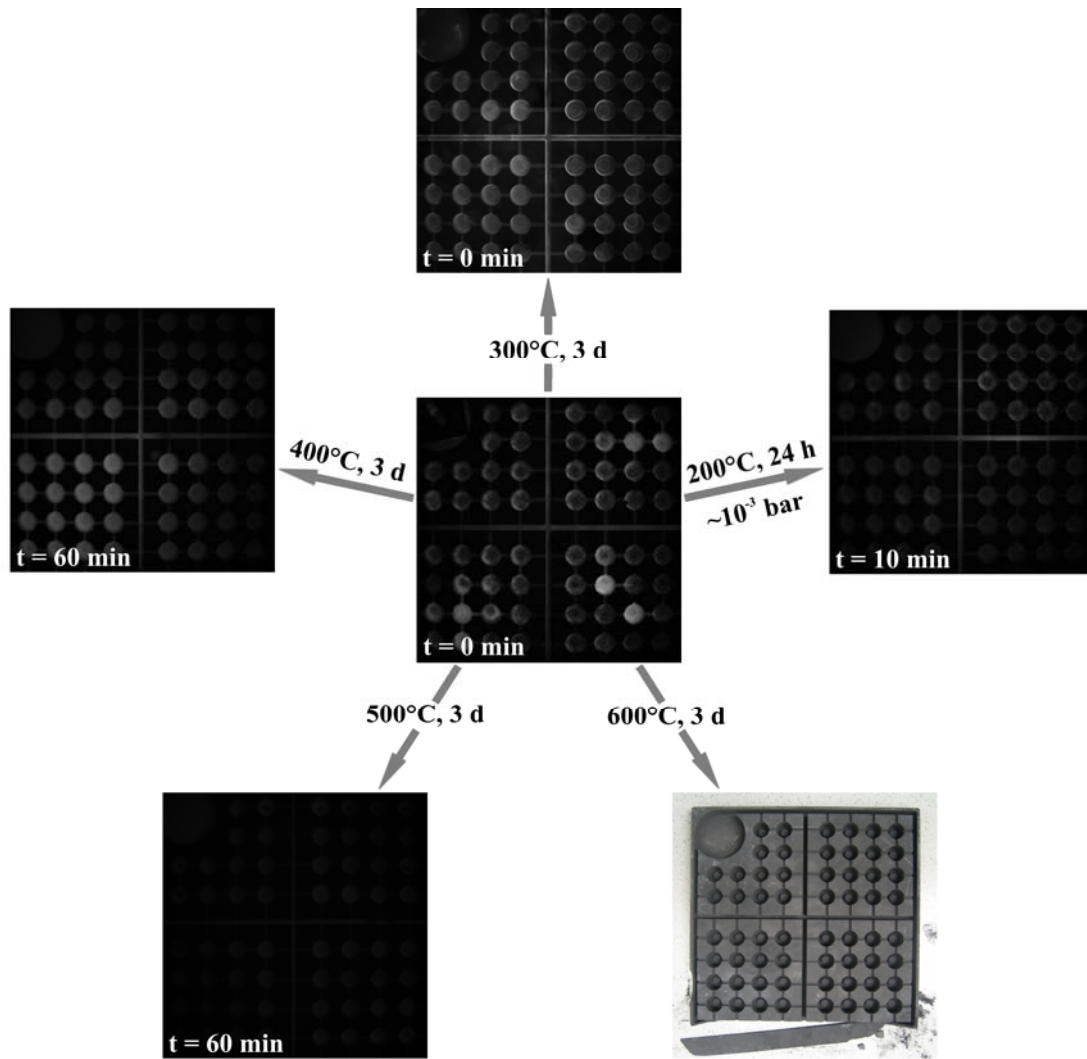


Abb. 2.50 Fluoreszenzentwicklungen bei Kontakt zwischen Graphitplatten vor bzw. nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen sowie deren Reinheitsprüfung.

Nach Auskunft des Herstellers waren alle Bestandteile der Graphitplatten bis zu einer Temperatur von 200 °C thermisch stabil. Anfangen bei 300 °C und einer Haltezeit von 3 Tagen wurden die Behandlungstemperaturen verschiedener Graphitplatten in einem Ofen in 100 °C-Schritten bis auf 600°C erhöht. Alternativ wurde eine Behandlung bei 200 °C mit einer Haltezeit von 24 h unter reduziertem Druck durchgeführt. Bei einer Behandlungstemperatur von 600 °C wurde eine instabile, spröde Graphitplatte erhalten.

Außer bei der Behandlung bei 300 °C, konnten die bei anfänglichem Kontakt zwischen einer unbehandelten Platte und dem Elektrolyten aus den Graphitplatten austretenden, fluoreszierenden Komponenten (Abb. 2.50, Mitte) soweit entfernt werden, dass keine Erhöhung der Fluoreszenzintensität bei kurzen Kontaktzeiten zwischen Graphitplatten und Elektrolyt festzustellen war. Bei einer einstündigen Kontaktzeit konnte nur im Falle der bei 500 °C erhitzten Graphitplatte keine Zunahme der Fluoreszenzintensität festgestellt werden.

Durch die Entfernung der Imprägnierungsbestandteile bei 500 °C wurde eine Graphitplatte erhalten, die, bezüglich ihrer Porosität und damit der Fähigkeit der Elektrolytaufnahme in das Graphitplattenvolumen, vergleichbare Eigenschaften zu einer nicht imprägnierten Graphitplatte aufwies. Wie bei der nicht imprägnierten Graphitplatte kam es nach thermischer Entfernung der Imprägnierung zu einer Aufnahme des Elektrolyten durch das zurückgebliebene, poröse Graphitmaterial. Dadurch kam es zum Leerlaufen der Verbindungskanäle und damit zur Unterbrechung des Kontaktes zwischen den einzelnen Materialbereichen und dem restlichen Messsystem und somit zu einer Undurchführbarkeit der angestrebten Messungen.

Die Porosität der thermisch behandelten und der nicht imprägnierten Graphitplatten erforderte die Aufbringung einer Versiegelung ohne Fluoreszenzerscheinung bei einer Anregung von 365 nm und mit Stabilität gegenüber dem Reaktionsmedium auf die zuvor strukturierten Graphitplatten. Trotz gelungener Imprägnierungsentfernung wurde für die weitere Anpassung der Graphitplatteneigenschaften an die Bedürfnisse der Hochdurchsatzmessungen wegen der größeren zu erwartenden Reproduzierbarkeit der Graphitplatteneigenschaften auf die käuflich zu erwerbenden, nicht imprägnierten und deshalb porösen Graphitplatten zurückgegriffen.

2.2.6.6 Versiegelung der Graphitplattenoberfläche mit Teflon

Die Versiegelung der Graphitplattenoberfläche im Kontaktbereich zwischen Elektrolytlösung und der Oberfläche des eingefrästen Struktursystems, einschließlich der Materialbereichs-zwischenräume, war von fundamentaler Bedeutung für den Erhalt eines geschlossenen Elektrolytvolumens sowie der Abdichtung des gesamten Struktursystems zur Leckagevermeidung. Da eine Kontaktierung der Graphitplattenunterseite gewährleistet sein musste, konnte nur eine Versiegelungsmethode angewendet werden, die eine einseitige Abdichtung der Graphitplatte ermöglichte.

Eine Versiegelung der Graphitplattenoberfläche konnte wegen der ungleichmäßigen Verteilung des Dichtungsmaterials innerhalb der Materialbereiche und Verbindungskanäle nicht durch Aufsprühen des Dichtungsmittels, dem sog. Sprühbeschichtungs- bzw. Spray-Coating-Verfahren erfolgen. Die Beschichtung von komplexen Werkstücken erfolgte häufig nach dem Tauchbeschichtungs- bzw. Dip-Coating-Prozess [252,253], bei dem das Werkstück in die Beschichtungslösung eingetaucht wird. Dabei hängt die erhaltene Schichtdicke zum einen von

der Konzentration des Beschichtungsmaterials in der Lösung und zum andern von der Kontaktzeit zwischen Werkstück und Beschichtungslösung ab.

Aufgrund der chemischen Inertheit, der hohen Hydrophobizität und mechanischen Stabilität wurde Polytetrafluorethylen (Teflon) als Beschichtungsmaterial verwendet [254,255]. Als Ausgangsmaterial für die Beschichtungslösung diente eine wässrige Teflon-Dispersion (Sigma-Aldrich) mit einem Teflongehalt von 60 Gew.-%. Keiner der Dispersionsbestandteile zeigte unter Anregung mit UV-Licht des verwendeten Wellenlängenbereiches eine Fluoreszenzentwicklung. Eine Störung der fluoreszenzintensitätsabhängigen Messungen konnte somit ausgeschlossen werden.

Da die Unterseite der Graphitplatte wegen der elektrischen Kontaktierung während des Beschichtungsprozesses nicht mit der Teflondispersion in Kontakt treten durfte, wurde eine inverse Dip-Coating Methodik angewandt, bei der die Beschichtungslösung direkt in das eingefräste Struktursystem eingefüllt wurde. Nach Ablauf der Kontaktzeit wurde die Beschichtungslösung mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe mit vorgelagertem Auffanggefäß abgesaugt. Die Reste der Beschichtungslösung wurden im N₂-Strom aus der kopfüber angeordneten Graphitplatte ausgeblasen.

Die Entfernung des restlichen Wassers bzw. des in der Dispersion enthaltenen Tensids aus der erhalten Teflonschicht erfolgte bei 107 °C bzw. 250 °C. Anschließend wurden die übriggebliebenen Teflonpartikel auf 265 °C erhitzt, um die Versiegelung der Graphitplatten zu vervollständigen [256].

Zur Ermittlung des optimalen Teflongehaltes wurden Beschichtungen über wässrige Teflondispersionen mit 30, 40 und 50 Gew.-% Teflon hergestellt. Die Kontaktzeit betrug 1 min. Während über die Beschichtungslösungen mit 40 und 50 Gew.-% zu dicke Teflonschichten

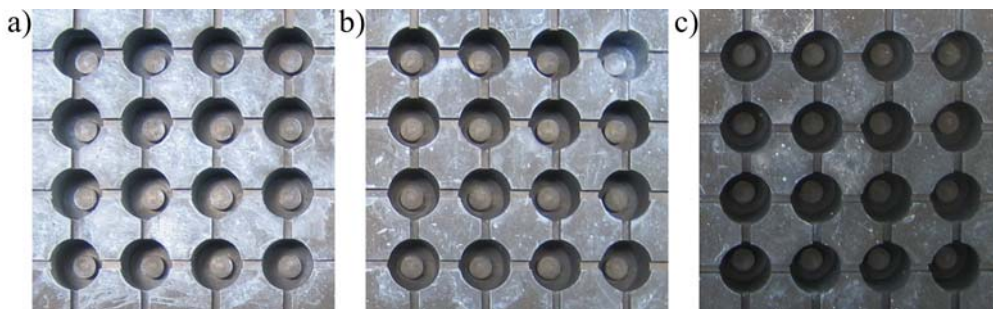


Abb. 2.51 Aus Teflondispersionen mit unterschiedlichen Teflongehalten (a) 50 Gew.-%, b) 40 Gew.-% und c) 30 Gew.-%) auf Graphitplatten (Ausschnitt) hergestellte Beschichtungen.

erhalten wurden (Abb. 2.51 a, b), konnte durch die Verwendung der Beschichtungslösung mit einem Teflonanteil von 30 Gew-% eine dünnere Teflonschicht mit ausreichendem Abdichtungsverhalten hergestellt werden. Augenscheinlich homogenere Teflonschichten wurden durch eine Verkürzung der Kontaktzeit auf 30 s erreicht. Für die weitere Vereinheitlichung der Teflonschicht wurde die Oberfläche mit einer rotierenden Borstenbürste (Dremel, 7000 U min⁻¹) poliert und überschüssige Teflonpartikel entfernt. Zur Überprüfung der Dichtigkeit der Graphitplattenversiegelung wurden die Materialbereiche mit Elektrolyt befüllt. Nach einer Kontaktzeit von einer 1 h konnte keine Reduktion des Flüssigkeitspegels oder eine Massenzunahme der Graphitplatte nach Entfernung des Elektrolyten festgestellt werden.

Die Befüllung der Verbindungskanäle konnte aufgrund der hohen Hydrophobizität der erzeugten Teflonbeschichtung und der geringen Breite von 2 mm nur unter erheblichen Schwierigkeiten und einem hohen Zeitaufwand durchgeführt werden. In den meisten Fällen kam es während der Befüllung zum Lufteinschluss innerhalb der Verbindungskanäle und somit zu einer Abtrennung des Materialbereiches vom gesamten Elektrolytvolumen (Abb. 2.52).

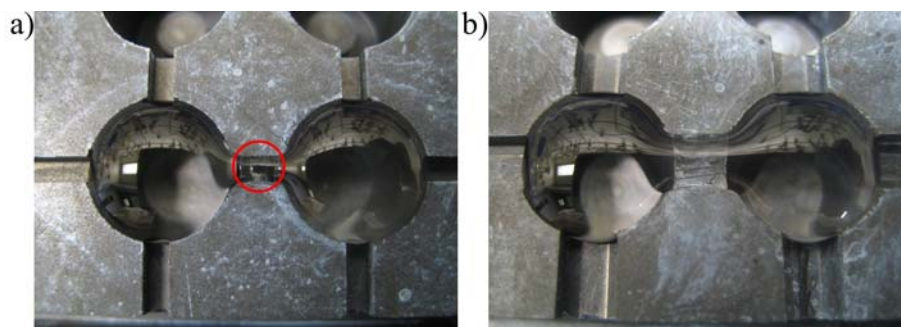


Abb. 2.52 Mit Elektrolyt befüllte, teflonbeschichtete Materialbereiche und gefüllte Verbindungskanäle (Graphitplatten unpoliert) a) 2 x 2 x 4 mm Verbindungskanäle mit Luftpneinschluss (roter Kreis), b) 2 x 4 x 4 mm Verbindungskanäle.

Durch die erforderliche Erweiterung der Verbindungskanäle auf 4 mm konnte eine deutlich leichtere Befüllung der Verbindungskanäle unter Eliminierung des Luftpneinschlusses erreicht werden. Im Hinblick auf die in Abschnitt 2.2.5.3 beschriebenen Übergangsflächen erfolgte durch diesen Schritt eine Vergrößerung der Übergangsfläche zwischen Materialbereich und jedem Verbindungskanal um 50 % auf 8 mm². Verglichen mit einer Übergangsfläche von 172 mm² für einen direkt in den Elektrolyten eingebrachten Elektrodenarray (s. Abschnitt 2.2.5.3), stellte dies immer noch eine Übergangsflächenreduktion um 95 % dar.

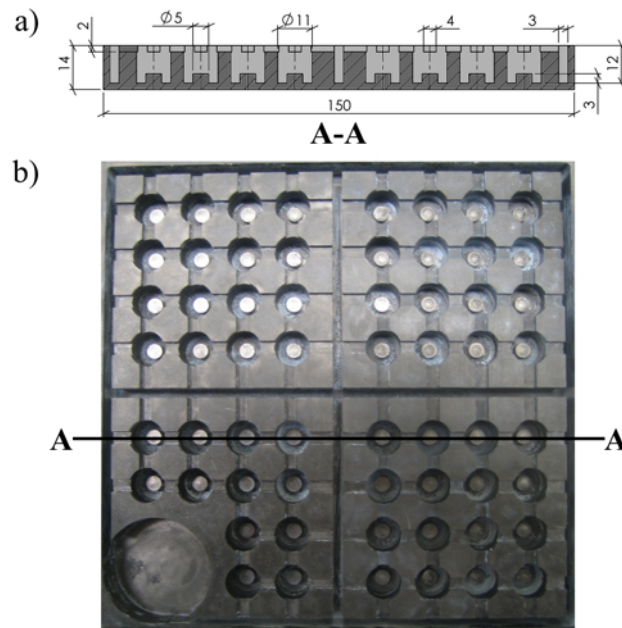


Abb. 2.53 Hochdurchsatzgraphitplattendesign unter Einbezug der auf 4 mm Breite erweiterten Verbindungskanäle: a) Schnitt A-A, b) mit Teflon beschichtete, polierte Graphitplatte.

Die getroffenen Maßnahmen führten zwar zu einer Vergrößerung der Übergangsfläche, waren jedoch aufgrund der hohen Hydrophobizität der notwendigen Teflonbeschichtung unabdingbar. Für die Hochdurchsatzmessungen wurden die Graphitplatten mit erweiterten Kanälen eingesetzt (Abb. 2.53). Eine weitere Einschränkung der Diffusion der fluoreszierenden Chininspezies konnte mit in die Kanäle eingesetzten Glasfritten (Abschnitt 2.2.6.7) erreicht werden und ermöglichte die halb konventionelle Vermessung von Einzelmaterialeinheiten. Die Wiederherstellung der Leitfähigkeit im Bereich der Materialsports wurde durch Entfernung der Teflonbeschichtung mit Hilfe des bereits zur Reinigung verwendeten Fräsbohrers durchgeführt.

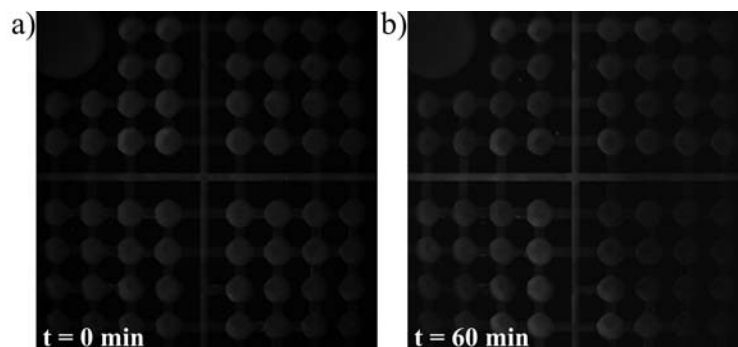


Abb. 2.54 Überprüfung einer teflonbeschichteten Graphitplatte auf die Anwesenheit fluoreszierender Spezies a) kurz nach dem Kontakt mit der Elektrolytlösung und b) 60 min nach Befüllung der eingefrästen Graphitplattenstrukturen.

Wie bei der Imprägnierungsentfernung wurden die teflonbeschichteten Graphiplatten unter UV-Licht auf das Vorhandensein fluoreszierender Verunreinigungen überprüft (Abb. 2.54). Zusätzlich zur Entfernung von flüchtigen Beschichtungsbestandteilen während des im Beschichtungsprozess verwendeten Ausheizprogrammes, wurde die Platte mit deionisiertem Wasser gespült und 16 h unter reduziertem Druck, gemäß dem während der Beschichtungs-routine der Materialspots angewendeten Druckverlaufs, vor der ersten Verwendung nachbehandelt. Sowohl direkt nach dem Befüllen der Graphitplattenstrukturen mit der Elektrolyt-lösung als auch nach einer 60-minütigen Kontaktzeit konnte keine Zunahme der Grund-fluoreszenz aufgrund fluoreszierender Beschichtungsbestandteile festgestellt werden.

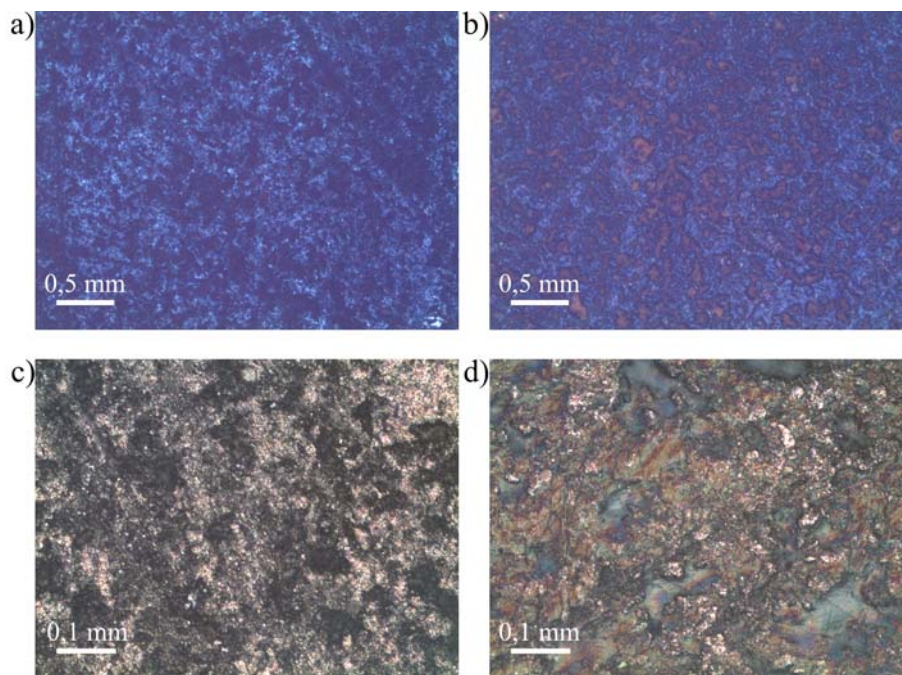


Abb. 2.55 Lichtmikroskopaufnahmen der Graphitplattenoberfläche, a) 50-fache Vergrößerung der unbeschichteten und b) teflonbeschichteten Oberfläche unter Verwendung eines Polarisationsfilters, c) 200-fache Vergrößerung der unbeschichteten und d) teflonbeschichteten Oberfläche

Die in Abb. 2.55 dargestellten Lichtmikroskopaufnahmen zeigen, dass durch die Beschichtung mit Teflon eine Versiegelung der gesamten Graphitplattenoberfläche erreicht wurde.

Deutlich zu erkennen ist der Verschluss der Graphitporen durch voluminöse Teflonbereiche, die durch die Verwendung eines Polarisationsfilters sichtbar gemacht werden konnten, (Abb. 2.55 b, rosafarbene Bereiche) sowie die gleichmäßige Verteilung der durch die dünne Teflonschicht hervorgerufenen und im Falle der unbeschichteten Graphitoberfläche nicht auftretenden Opaleszenz (Abb. 2.55 d).

2.2.6.7 Minimierung der Übergangsfläche zwischen Materialbereich und Verbindungskanal unter Einsatz von Glasfritten

Eine wichtige Grundlage für eine Quantifizierung der Fluoreszenzentwicklung während der Methanoxidation ist das in die Graphitplatten eingefräste Struktursystem, bestehend aus den Materialbereichen und den sie verbindenden Kanälen. Die Rückhaltewirkung des Struktursystems bezüglich der gebildeten, fluoreszierenden Chininspezies beruht auf der geringen Übergangsfläche zwischen den Materialbereichen und den Verbindungskanälen. Wegen einer produktionsbedingten Änderung der Graphitplattenzusammensetzung und die damit verbundene Verwendung einer fluoreszenzaktiven Imprägnierung musste auf nicht imprägnierte Graphitplatten zurückgegriffen werden. Wegen ihrer Porosität war eine Versiegelung der Graphitplattenoberfläche notwendig. Der mit der Teflonbeschichtung der Graphitplatten eingeführte hydrophobe Charakter des Struktursystems erforderte eine Erweiterung der Verbindungskanäle von 2 mm auf 4 mm, die so zu einer Erhöhung der Übergangsfläche führte. Für die Durchführung der Hochdurchsatzmessungen stellte diese Flächenvergrößerung keine Beeinträchtigung dar.

Für eine genauere Verfolgung der Fluoreszenzentwicklung über den in Hochdurchsatzmessungen als aktiv getesteten Materialien in Form von Einzelmessungen, war eine erneute Minimierung der Übergangsfläche unter gleichzeitigem Erhalt der Ionenleitfähigkeit des Systems notwendig. Eine Erhöhung der Signalqualität unter Ausschluss von diffusionsbedingten Fluoreszenzintensitätsverlusten konnte durch die Verwendung von Glasfritten (Porosität: 0) erreicht werden (Abb. 2.56 a), die in die Verbindungskanäle eingesetzt wurden (Abb. 2.56 b).

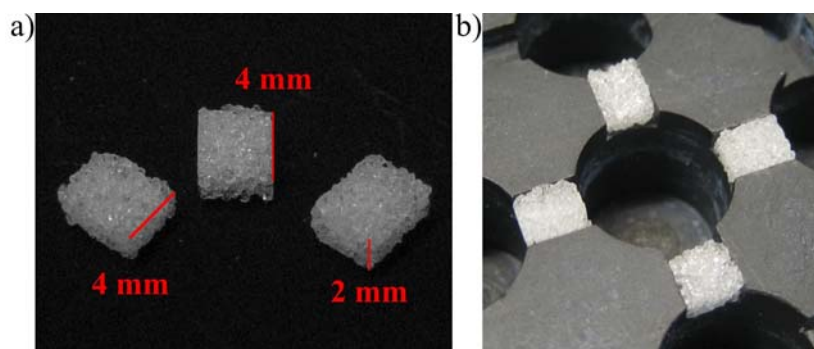


Abb. 2.56 Auf die Verbindungskanalmaße zugeschnittene Glasfritten (a) und in die Verbindungskanäle einer teflonbeschichteten Graphitplatte eingesetzte Glasfritten (b).

Die Rückhaltewirkung der Glasfritten ließ sich durch deren einseitigen Kontakt mit einer angesäuerten Elektrolytlösung bestimmen. Ein mit entsprechender Elektrolytlösung befüllter Materialbereich wurde dazu durch vier Glasfritten von seinen benachbarten, mit nicht angesäuerter Elektrolytlösung befüllten Materialbereichen abgetrennt (Abb. 2.57).

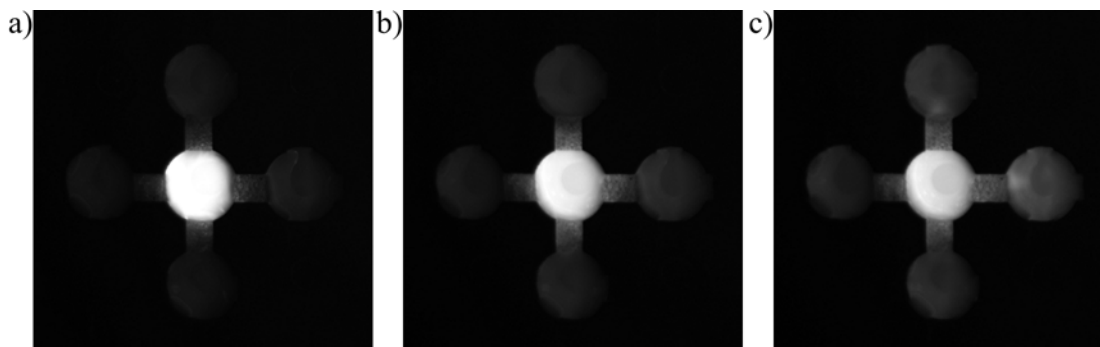


Abb. 2.57 Bestimmung der Rückhaltewirkung von vier um einen mit angesäuerter Elektrolytlösung (Protonierungsgrad = 1) befüllten Materialbereich angeordneten Glasfritten; die angrenzenden Materialbereiche wurden mit nichtangesäuerter Elektrolytlösung befüllt; Kontaktzeiten: a) $t = 0$ min, b) $t = 30$ min und c) $t = 60$ min (Bilder nicht hintergrundkorrigiert).

Sowohl die in Abb. 2.57 dargestellten Aufnahmen als auch der zeitliche Verlauf der über die vier mit nicht angesäuerter Elektrolytlösung befüllten Materialbereiche gemittelten Fluoreszenzintensitäten (Abb. 2.58) zeigen eine Rückhaltezeit der fluoreszierenden Elektrolytkomponenten von 30 bis 35 min. Nach einer geringen und mit bloßem Auge (Abb. 2.57) nicht zu erkennenden Fluoreszenzintensitätszunahme bei einer Kontaktzeit zwischen Glasfritten und angesäuerter Elektrolytlösung von ca. 10 min (Abb. 2.58, blaue Linie), blieb der Fluoreszenzintensitätswert bis ca. 30 min nach Messbeginn konstant. Bei längerer Kontaktzeit nahm die gemittelte Fluoreszenzintensität geringfügig zu. Es kam zur Diffusion des fluoreszierenden Farbstoffs durch die Glasfritte in das Elektrolytvolumen der unangesäuerten Materialbereiche. Die Zunahme der Fehlerbalken ab diesem Zeitpunkt deutete auf ein ungleichmäßiges Diffusionsverhalten der fluoreszierenden Spezies in die vier Materialbereiche hin (s. auch Abb. 2.57 c). Während einer Kontaktzeit von 60 min kam es lediglich zu einem Anstieg der gemittelten Fluoreszenzintensität auf 8 % des nach Gl. 2-9 berechneten maximalen Fluoreszenzwertes.

Die hohe Rückhaltewirkung der Glasfritten begründete sich im Zusammenspiel mehrerer geometrischer Faktoren. Der passgenaue Zuschnitt des Glasfrittenmaterials auf die Ab-

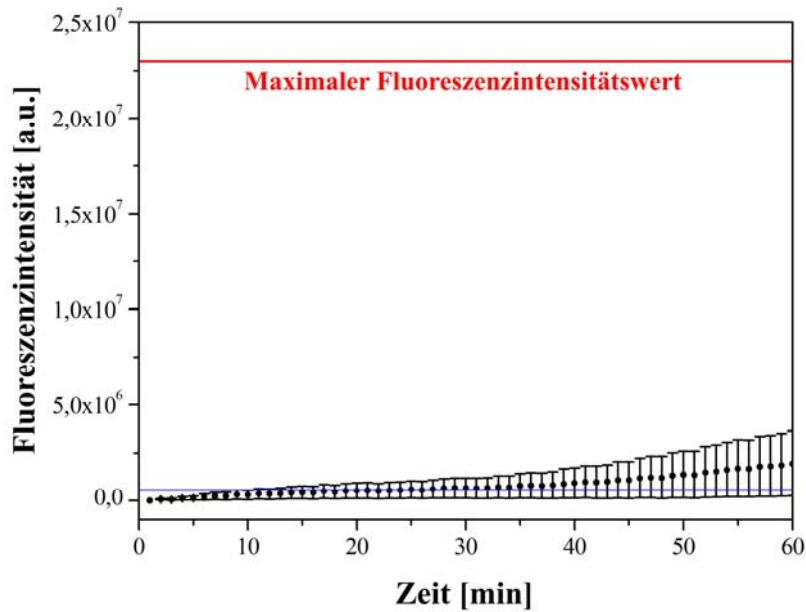


Abb. 2.58 Zeitliche Zunahme des gemittelten Fluoreszenzintensitätswertes über den vier mit nicht angesäuerter Elektrolytlösung gefüllten benachbarten Materialbereichen samt Fehlerbalken (schwarz), rot: maximaler, berechneter Fluoreszenzintensitätswert (Gl. 2-9), blau: Fluoreszenz-intensitätswert zum Zeitpunkt $t = 10$ min.

messungen der Verbindungskanäle begrenzte die Durchtrittsmöglichkeit des fluoreszierenden Farbstoffes zwischen Materialbereich und Verbindungskanal auf die sich auf den Glasfrittenstirnseiten befindlichen Poren. Die Übergangsfläche reduzierte sich somit auf die Summe der einzelnen Porenflächen. Zusätzlich ließ sich die Rückhaltewirkung des fluoreszierenden Farbstoffs durch die längliche Form der Glasfritten und der damit verbundenen Verlängerung des Diffusionsweges innerhalb der dreidimensionalen, porösen Struktur der Glasfritten erhöhen.

2.2.6.8 Erhöhung der Beschichtungsstabilität durch Nafion

Im Gegensatz zu den in den Vorversuchen durchgeführten Messungen kam es beim Wechsel vom Referenzmaterial PtRu zu den zu untersuchenden Mischoxiden und den aus ihnen durch Reduktion erhaltenen Materialien zum Auftreten von Instabilitäten der hergestellten Materialschichten. Das Herauslösen von Materialpartikeln aus dem Schichtverband erniedrigte die Fluoreszenzintensitätswerte durch Ansammlung der Materialpartikel an der Elektrolytoberfläche im Zentrum der AOI (Abb. 2.59).

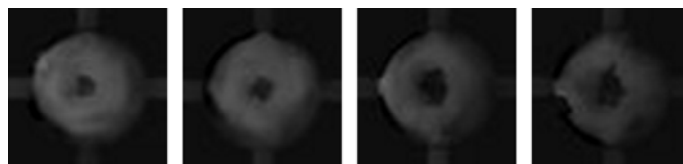


Abb. 2.59 Verfälschung der Fluoreszenzintensitäten durch Ansammlungen von Materialpartikeln im Zentrum der AOI, Bilder hintergrundkorrigiert.

Durch die Zugabe von protonenleitendem Nafion konnte eine Erhöhung der Adhäsion der Materialpartikel auf dem Elektrodenmaterial erreicht werden.

In literaturbekannten Elektrodenpräparationen wurde das Nafion in Form einer alkoholischen Nafiondispersion entweder vor der Auftragung auf das Elektrodenmaterial direkt dem Dispersionsgemisch beigelegt oder nach dem Trocknen eines nafionfreien Dispersionsgemischs nachträglich auf die erzeugte Materialschicht aufpipettiert. Die Trocknung erfolgte in beiden Fällen im Ar- bzw. N₂-Strom [85,246,248]. In dieser Arbeit wurde zur Vermeidung möglicher die Beschichtungsqualität mindernder Effekte, wie Blasen- oder Rissbildung während der Trocknung der ethylenglykolhaltigen Materialdispersionen unter reduziertem Druck, eine isopropanolische Nafiondispersion im Anschluss an den Trocknungsprozess auf die Materialschicht aufgetragen. Die zwanzigminütige Trocknung der aufgetragenen Nafiondispersion erfolgte im Ar-Strom.

Die Anwendung von Nafion als Adhäsionsvermittler hing entscheidend von zwei Faktoren ab: dem Verhalten der erzeugten Nafionschicht gegenüber dem Elektrolyten hinsichtlich der Änderung der Fluoreszenzeigenschaften der verwendeten Elektrolytlösung und der Stabilität der teflonbeschichteten Materialschichten während des Messablaufes.

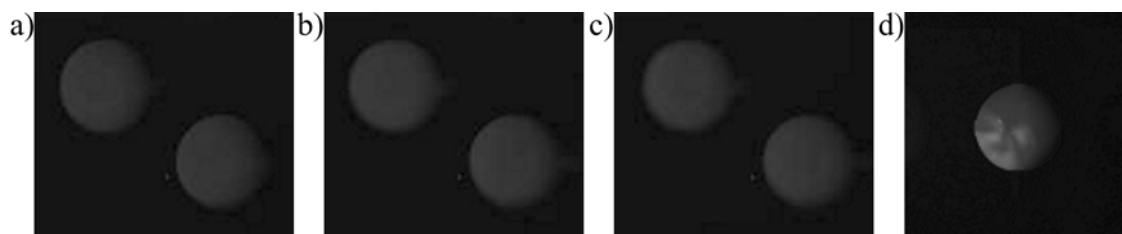


Abb. 2.60 Bestimmung des Einflusses der auf einen Materialspot aufgetragenen Nafionschichten auf die Fluoreszenzintensität der Elektrolytlösung, Fluoreszenzintensität einer über eine 0,05 %-igen Nafiondispersion hergestellten Nafionschicht nach einer Kontaktzeit von a) 0 min, b) 20 min und c) 40 min mit der Elektrolytlösung sowie direkt nach Elektrolytkontakt mit einer über eine 5 %-igen Nafiondispersion hergestellten Nafionschicht, Bilder einheitlich kontrastkorrigiert.

Zur Bestimmung des Einflusses der stark aziden Nafionschicht [257,258] auf das Fluoreszenzverhalten des Elektrolyten durch die Prototonierung der mit der Nafionschicht in direktem Kontakt stehenden Chininspezies [259] wurden Materialspots, ausgehend von 10 μl einer 5 %- und 0,05 %-igen Nafiondispersion, mit Nafion beschichtet. Im Gegensatz zu der mit einer 5 %-igen Nafionstammdispersion hergestellten Nafionschicht (Abb. 2.60 d), zeigte sich bei den mit einer 0,05 %-igen Nafiondispersion hergestellten Nafionschichten im Zeitraum von 40 min keine Änderungen der Fluoreszenzintensität der in die Materialbereiche eingefüllten Elektrolytlösung (Abb. 2.60 a bis c). Dies deutete darauf hin, dass die Oberflächenkonzentration der zur Protonierung der Chininspezies zur Verfügung stehenden Protonen im Falle der mit einer 0,05 %-igen Nafiondispersion hergestellten Nafionschicht zu gering war, um eine Fluoreszenzintensitätszunahme hervorzurufen.

Die Verwendung von Nafion als Adhäsionsvermittler zwischen den Materialpartikeln und der Elektrodenoberfläche machte nach Trocknung der auf die Materialschichten aufpipettierten Nafiondispersion einen Wässerungsschritt erforderlich. Die Leitfähigkeit der Nafionschicht hängt linear vom Wassergehalt und damit von der während des Quellens der Membran aufgenommen Wassermenge ab. Je größer die aufgenommene Wassermenge, desto größer ist bei konstanter Schichtdicke die Leitfähigkeit der Nafionschicht [2,260,261].

Zur Betrachtung der Adhäsionswirkung von gewässerten und ungewässerten Teflonschichten bei gleichzeitiger Beobachtung der Auswirkung der Vorbehandlung der Teflonschichten auf die Fluoreszenzentwicklung während des Messablaufes wurden vier Materialspots des in Abb. 2.27 dargestellten Teilsystems **1** mit PtRu und anschließend mit Nafion beschichtet. Zwei der Teflonschichten wurden durch Befüllen der entsprechenden Materialbereiche

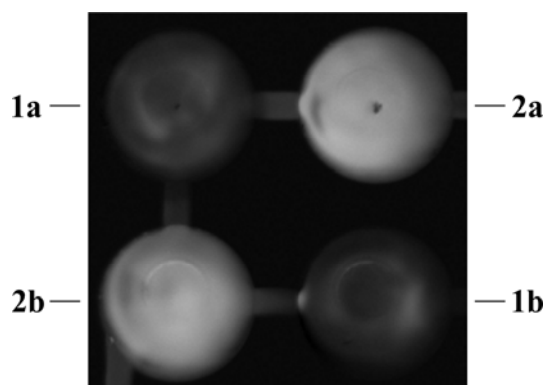


Abb. 2.61 Fluoreszenzintensitäten und Stabilitäten von vier teflonbeschichteten PtRu-Schichten bei 1,2 V vs. SHE nach einer Messdauer von 48 min, 1) teflonbeschichtete PtRu-Schicht ungewässert, 2) teflonbeschichtete PtRu-Schicht 1 h gewässert; a, b: Positionsbezeichnungen.

mit 550 μl deionisiertem Wasser 1 h lang quellen gelassen (Abb. 2.61, 2). Nach dem Entfernen des Wassers aus den zwei Materialbereichen und dem Befüllen des Struktursystems mit Elektrolytlösung wurden die Materialien in einem in Abb. 2.26 dargestellten Aufbau durch Variation des Potentials des Arbeitselektrodenarrays von 0,45 V bis 0,85 V vs. SHE in 0,01 V-Schritten und von 0,85 V bis 1,2 V vs. SHE in 0,05 V-Schritten bei einer jeweiligen Haltezeit des Potentials von 1 min vermessen. Die aus den Bildern errechneten Fluoreszenzintensitätswerte zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Vorbehandlung mit Wasser (Abb. 2.62).

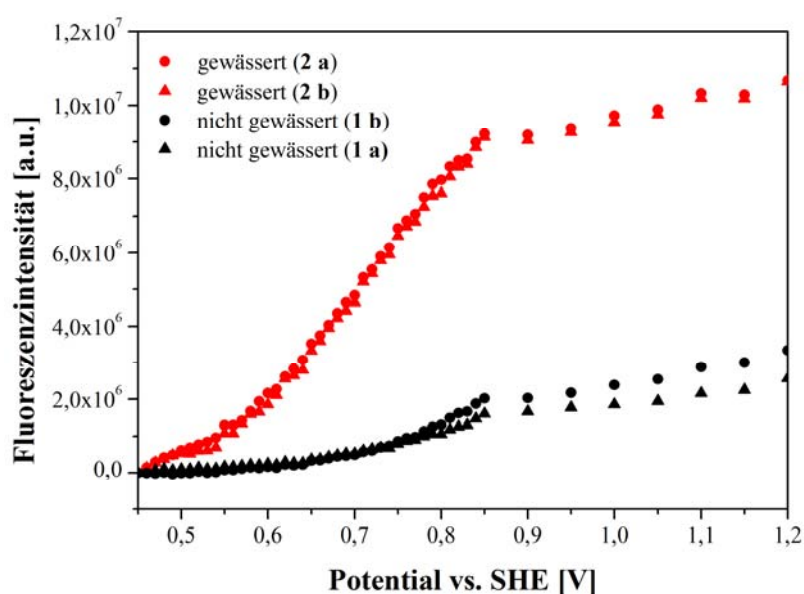


Abb. 2.62 Zunahme der Fluoreszenzintensitätswerte gegen das Potential des Arbeitselektrodenarrays in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der aufgetragenen Teflonschicht.

Bedingt durch den höheren Widerstand der nicht mit Wasser vorbehandelten Elektroden, begann, verglichen mit den mit Wasser vorbehandelten Elektroden, die Fluoreszenzintensitätserhöhung aufgrund der Methanoxidation an der Katalysatorschicht bei höheren Potentialwerten. Weiterhin war ein geringerer zeitlicher Methanolumsatz an den Elektroden ohne Vorbehandlung der Nafionschicht mit Wasser an der unterschiedlichen zeitlichen Zunahme der Fluoreszenzintensitätswerte zu erkennen. Im Falle der vorbehandelten Elektroden wurden somit höhere Fluoreszenzintensitätsmaximalwerte erreicht.

Die zusätzliche Beschichtung der Materialsichten mit Nafion ermöglichte eine Minimierung des Herauslösens von Materialpartikeln aus dem Schichtverband (Abb. 2.61).

Im durchgeführten Versuch konnten, trotz der zusätzlich erforderlichen Wässerung zur Herstellung der Leitfähigkeit der Nafionschicht, nur geringste Fluoreszenzminderungen nach einer fast einstündigen Messung aufgrund aufgetriebener Materialpartikel festgestellt werden (vgl. Abb. 2.61, Position 2 a). Die mechanische Stabilität der hergestellten Elektroden blieb auch nach einer Erhöhung der Quellzeit auf 5 h erhalten und ermöglichte somit eine weitere Minimierung des vom Wassergehalt abhängigen Widerstandes der Nafionschicht.

2.2.6.9 Festlegung der Messparameter für fluoreszenzintensitätsbasierte Aktivitätsbestimmungen, Einführung von Aktivitätsvergleichsgrößen und Modifikation des Aufbaus für Einzelmessungen

Die in den Vorversuchen gewählten Potentialbereiche waren nur auf die Bestimmung der Eigenschaften der verwendeten Aufbau- bzw. Beschichtungsbestandteile ausgelegt. So wurde z.B. zur Bestimmung der Rückhaltewirkung der in die Graphitplatten eingefrästen Strukturen (Abschnitt 2.2.5.3) oder der Eigenschaften der auf die Materialien aufgetragenen Nafionschicht (Abschnitt 2.2.6.8), die Untergrenze des betrachteten Potentialbereiches so gewählt, dass bei Messbeginn eine Methanoxidation an den auf den Materialsports aufgetragenen PtRu-Schichten stattfinden konnte. Die gewählten Startpotentiale lagen dazu im literaturbekannten Aktivitätsonsetbereich des als Referenz verwendeten binären PtRu-Systems zwischen 0,350 V bis 0,500 V vs. SHE [23,24,26,29,31,32]. Für die Hochdurchsatz- und fluoreszenzbasierten Einzelmessungen war, hinsichtlich einer möglichst genauen Bestimmung der Aktivität der untersuchten Materialien bzgl. der Elektrooxidation von Methanol und deren Aktivitätseinstufung, eine Anpassung der Messparameter sowie die Definition von Vergleichsgrößen zur Aktivitätseinteilung der unterschiedlichen Materialien notwendig. Weiterhin wurde die Möglichkeit des Einsatzes von Glasfritten zur Verbesserung des Rückhalts der fluoreszierenden Chininspezies im Falle von Einzelmessungen überprüft.

2.2.6.9.1 Bestimmung des Potentialmessbereichs und der Materialsportbelegung anhand des Referenzmaterials PtRu

Die genaue Bestimmung des Anfangspotentials der Fluoreszenzentwicklung und damit des Methanolumsatzes am Referenzmaterial PtRu zur Festlegung des Potentialmessbereichs fluoreszenzbasierter Aktivitätsmessungen erforderte, im Vergleich zu den vorherigen Versuchen, eine Erniedrigung des Startpotentials des Messprogramms. Zusammen mit dieser Erweiterung des Messbereiches wurde eine Reduzierung der Belegungsmenge der Materialsports durchgeführt, durch die die Fluoreszenzerhöhung, die in einigen Vorversuchen beim direkten Kontakt zwischen PtRu und der Elektrolytlösung aufgetreten war, eliminiert werden konnte.

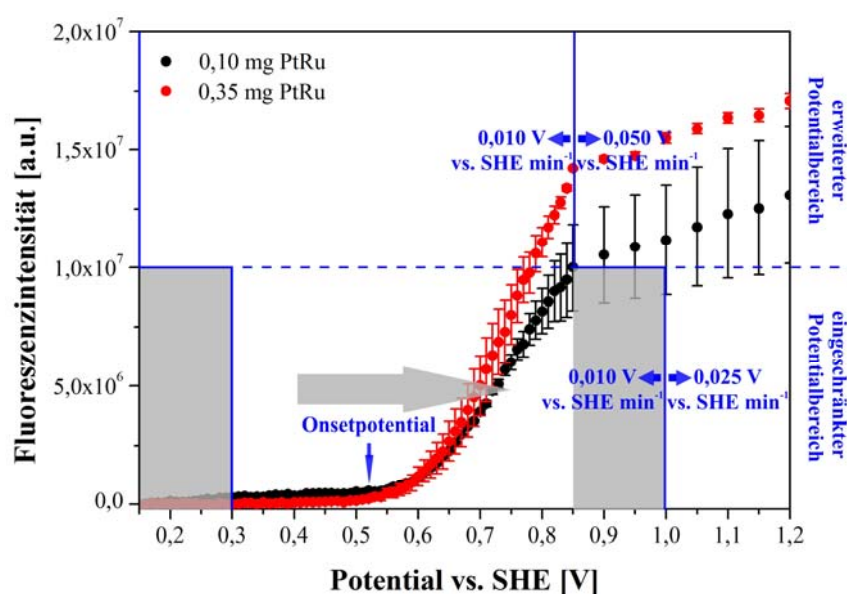


Abb. 2.63 Verlauf der gemittelten Fluoreszenzintensitäten über den Referenzelektroden mit verschiedenen Referenzmaterialbelegungen mit Fehlerbalken, obere Hälfte: erweiterter Potentialbereich, untere Hälfte: für Hochdurchsatz- und fluoreszenzabhängige Einzelmessungen eingeschränkter Potentialbereich (jeweils mit Angabe der grundlegenden Potentialschritte).

Zur Festlegung des Messpotentialbereichs sowie der Bestimmung der Auswirkungen von unterschiedlichen Materialbelegungen auf die Fluoreszenzintensitätsentwicklungen wurden jeweils zwei Elektroden mit einer PtRu-Belegung von 0,35 mg und 0,10 mg vermessen. Eine 30 %-ige Senkung der Materialbelegung von 0,5 mg auf 0,35 mg führte, im Gegensatz zu einer 80 %-igen Senkung der Materialbelegung auf 0,10 mg, zu keiner augenscheinlichen Veränderung der Schichtqualität. Dieses Ergebnis bestätigten die in Abschnitt 2.2.4.1 dargestellten Zusammenhänge zwischen der Massenkonzentration des zu beschichtenden Materials im Dispersionsgemisch von 12 mg ml^{-1} und der erhaltenen Schichtqualität. Die Massenkonzentration des PtRu liegt im Falle einer Belegungsmenge von 0,35 mg und einem Auftragsvolumen von $30 \text{ }\mu\text{l}$ in einem Bereich, in dem bereits zuvor mit der Testsubstanz W weitestgehend homogene Materialschichten erhalten wurden.

Unter Beibehaltung der Haltezeit aus den Vorversuchen von 1 min pro Potentialschritt wurde das Potential des Arbeitselektrodenarrays zwischen 0,15 und 0,85 V vs. SHE in 0,01 V-Schritten und zwischen 0,85 und 1,2 V vs. SHE in 0,05 V-Schritten variiert.

Abb. 2.63 zeigt die gemittelten Fluoreszenzintensitäten, die durch die Auswertung der jeweils nach der einminütigen Potentialhaltezeit erzeugten 78 Bilder erhalten wurden. Ausgehend von einem gemeinsamen, materialspezifischen Fluoreszenzonsetpotential zeigten die beiden Fluoreszenzintensitätsverläufe massenbedingte Unterschiede im Anstieg der Fluoreszenzintensitäten und somit massenbedingte Unterschiede im Methanolumsatz mit steigendem Potential. Demzufolge erreichte die Fluoreszenzintensität über den Materialspots mit höherer Referenzmaterialbelegung einen höheren Maximalwert. Nach Erlangen des Fluoreszenzonsetpotentials traten Abweichungen der Fluoreszenzintensitäten der Einzelmessungen von den gemittelten Fluoreszenzintensitäten auf (Abb. 2.63, Fehlerbalken).

Die Größen der Fehlerintervalle der gemittelten Fluoreszenzintensitäten über den beiden Elektroden mit einer PtRu-Belegung von 0,35 mg nahmen bis zu einem Potentialwert von 0,760 V vs. SHE zu und bis zum Erreichen des Fluoreszenzintensitätsmaximums ab. Dieser Verlauf lässt sich durch die Erweiterung der Verbindungskanäle und der damit verbundenen geringfügig verminderten Rückhaltewirkung der eingefrästen Graphitplattenstrukturen (vgl. Abschnitt 2.2.6.6) begründen. Im Gegensatz dazu nahmen die Größen der Fehlerbalken der gemittelten Fluoreszenzintensitäten der Elektroden mit einer PtRu-Belegung von 0,10 mg ab dem Erreichen des Onsetpotentials kontinuierlich zu. Dies wies auf eine unterschiedliche, in sich inhomogene Belegung der Materialspots hin und damit auf eine nicht reproduzierbare Beschichtung aufgrund einer vorhandenen Inhomogenität im Dispersionsgemisch, das mit einer Massenkonzentration von ca. 3 mg ml^{-1} PtRu zur Herstellung der Materialschicht angesetzt worden war. Aufgrund der auch in weiteren Versuchen (Abb. 2.64) reproduzierbaren Zusammenhänge zwischen Materialbelegungsmenge und auftretenden Abweichungen der ermittelten Fluoreszenzwerte von ihrem Mittelwert wurden die Beschichtungen der Materialspots in den Hochdurchsatz- sowie in den fluoreszenzabhängigen Einzelmessungen mit einer Belegung der Materialspots vom 0,35 mg durchgeführt.

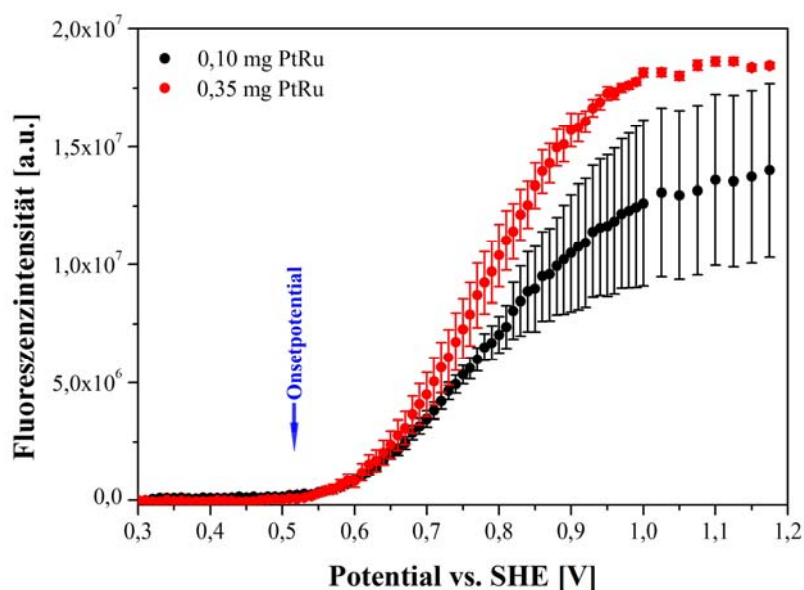


Abb. 2.64 Verlauf der gemittelten Fluoreszenzintensitäten im Potentialbereich für Hochdurchsatz- und fluoreszenzabhängige Einzelmessungen über den Referenzelektroden mit verschiedenen Referenzmaterialbelegungen samt Fehlerbalken.

Durch die Festlegung des Messbeginns auf ein Potential von 0,30 V vs. SHE und die gleichzeitige Erweiterung des Messbereichs mit einer Potentialschrittweite von 0,01 V um 0,150 V (Abb. 2.63, graue Bereiche), konnte bei einer erneuten Vermessung der PtRu-Elektroden die Auflösung der Fluoreszenzerhöhung im Bereich von 0,85 V bis 1,00 V vs. SHE erhöht werden (Abb. 2.64). Zur Beibehaltung der auswertungsbedingten Messbildanzahl von 78 Bildern (vgl. Abschnitt 2.2.7) wurden die Potentialschritte im Bereich zwischen 1,00 V und 1,175 V vs. SHE auf 0,025 V erniedrigt. Für die Vermessung neuer Materialien ergibt sich somit ein Messfenster von 0,30 V bis 1,175 V vs. SHE.

2.2.6.9.2 Definition von Vergleichsgrößen zur Aktivitätseinteilung der untersuchten Materialien

Aufgrund des gewählten Potentialprogramms konnten die Fluoreszenzonsetpotentiale und damit die Aktivität der Verbindungen bzgl. der Methanoloxidation durch alleinige Betrachtung der Fluoreszenzintensitätsverläufe nur mit einer Genauigkeit von maximal 0,020 V vs. SHE ermittelt werden. Der Wert des Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials ergab sich aus dem Vergleich von zwei der 78 aufgenommenen Datenpunkten, den Messdaten vor

und nach einem Fluoreszenzintensitätsanstieg, und war als erste Abweichung der Fluoreszenzintensitätskurve von der Fluoreszenzintensitätsbasislinie nur mit einer großen Ungenauigkeit zu bestimmen (Abb. 2.63, Abb. 2.64). Diese Methode war weiterhin störanfällig gegenüber möglichen auftretenden fluoreszenzintensitätsbeeinflussenden Effekten im Aktivitätsbereich der zu vermessenden Materialien und somit hinsichtlich einer automatisierten Datenvisualisierung nicht anwendbar.

In Anlehnung an die im Bereich thermischer Analyseverfahren angewandte Methodik zur Bestimmung von extrapolierten Anfangs- bzw. Onsettemperaturen T_{Onset} aus dem Schnittpunkt des extrapolierten, linearen Teils des Signalpeaks und der Basislinie [262-264], wurde das extrapolierte Fluoreszenzintensitätsonsetpotential, im Folgenden als Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} bezeichnet, als x-Koordinatenanteil des Schnittpunktes S_{Onset} zweier Regressionsgeraden zum Aktivitätsvergleich verschiedener Materialien eingeführt. Die beiden Regressionsgeraden wurden aus einer Regressionsanalyse über dem Basisliniendatenbereich A und aus einer Regressionsanalyse über dem Datenbereich B, einem Teilbereich des linearen Anstiegs der Fluoreszenzintensitätskurve, erhalten (Abb. 2.65).

Das extrapolierte Onsetpotential E_{Onset} ergab sich nach Gl. 2-11 aus den Steigungen a_A und a_B sowie den y-Achsenabschnitten b_A und b_B der beiden Regressionsgeraden (Abb. 2.65, blaue Geraden).

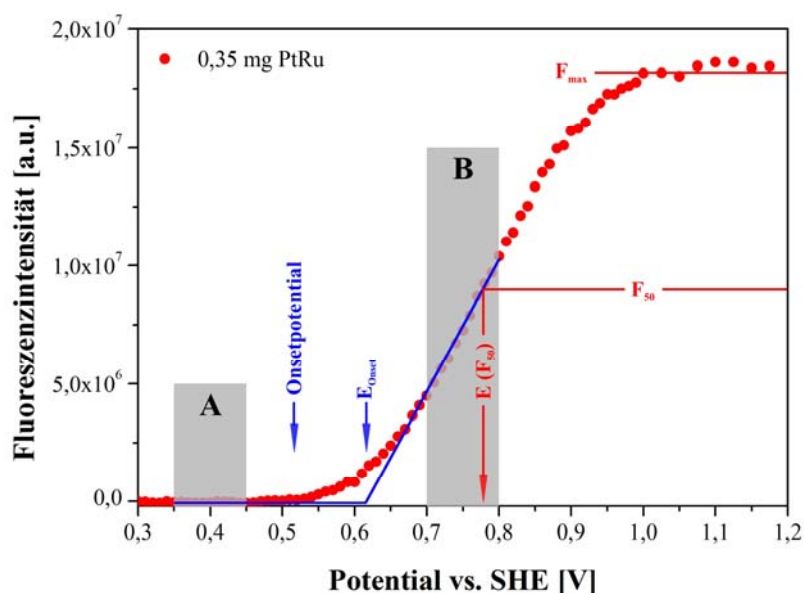


Abb. 2.65 Vergleichsgrößen zur Aktivitätseinteilung der untersuchten Materialien, E_{Onset} : extrapoliertes Fluoreszenzonsetpotential, F_{max} : gemittelter, maximaler Fluoreszenzintensitätswert; F_{50} : halber maximaler Fluoreszenzintensitätswert, $E(F_{50})$: Potential bei halbem maximalen Fluoreszenzintensitätswert.

$$E_{\text{Onset}} = \frac{(b_A - b_B)}{(a_B - a_A)} \quad (\text{Gl. 2-11})$$

In Kombination mit der Betrachtung des Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials E_{Onset} , ermöglichte die weitere Berücksichtigung des Fluoreszenzintensitätswertes F_{50} , der halben maximalen während der Messung erreichten Fluoreszenzintensität F_{max} sowie der bei der Fluoreszenzintensität F_{50} aus der linearen Regression über dem Messdatenbereich B (Abb. 2.65) des nach Gl. 2-12 errechneten Potentialwerts $E(F_{50})$ das Mapping unterschiedlicher, im Hochdurchsatzscreening zu erwartender Materialaktivitäten durch die Auftragung des Potentialwertes $E(F_{50})$ gegen das Fluoreszenzonsetpotentials E_{Onset} unter Berücksichtigung des halben maximalen Fluoreszenzintensitätswertes F_{50} .

$$E(F_{50}) = \frac{(F_{50} - b_B)}{a_B} \quad (\text{Gl. 2-12})$$

Dabei besaßen Verbindungen mit einer höheren Aktivität bzgl. der Elektrooxidation ein niedrigeres Fluoreszenzonsetpotential E_{Onset} und einen höheren Fluoreszenzintensitätswert F_{50} . Ferner erreichten sie durch einen erhöhten zeitlichen Methanolumsatz den Fluoreszenzintensitätswert F_{50} bei niedrigen Potentialwerten $E(F_{50})$.

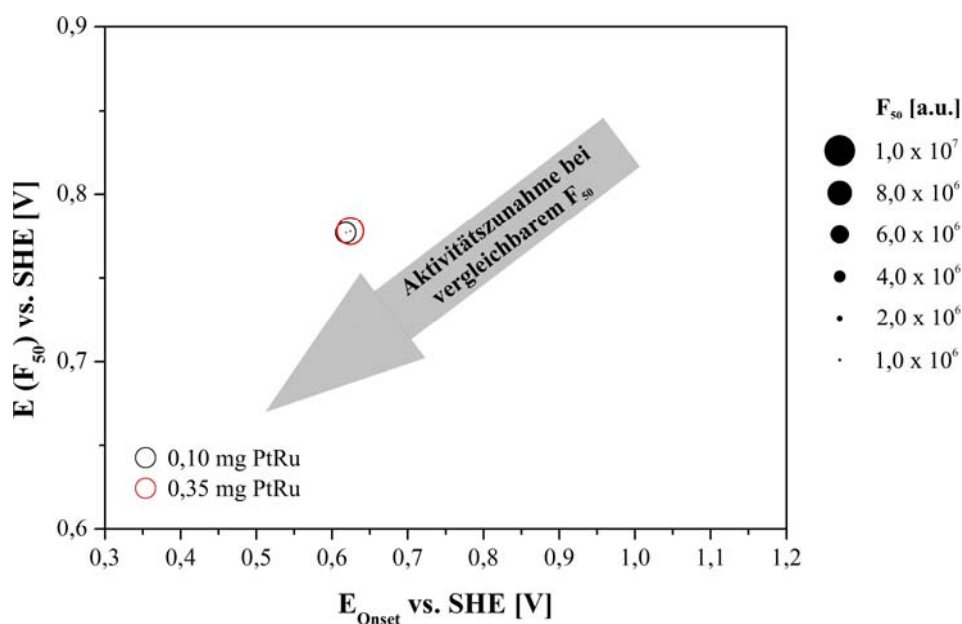


Abb. 2.66 Mapping der Materialaktivität am Beispiel der aus den in Abb. 2.64 dargestellten Fluoreszenzintensitätsverläufen bestimmten Werte für E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ der Elektroden mit einer Belegung von 0,10 und 0,35 mg PtRu; Pfeil: Richtung der Aktivitätszunahme in Abhängigkeit von der Messwertposition in $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Eben bei vergleichbaren F_{50} -Werten.

Im Falle des in Abb. 2.64 dargestellten, massenabhängigen Fluoreszenzintensitätsverlaufs über PtRu-Elektroden mit einer Belegung von 0,1 bzw. 0,35 mg, ergibt sich ein gemittelttes Onsetpotential E_{Onset} von $0,616 \pm 0,11$ V vs. SHE ($n=2$) und ein gemittelttes Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ von $0,778 \pm 0,001$ V vs. SHE ($n=2$). Die geringen prozentualen Standardabweichungen des Fluoreszenzonsetpotentials E_{Onset} und des Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ von $\pm 1,8$ % bzw. 0,1 % zeigten, dass beide Größen nur vernachlässigbar von den aus dem Datenbereich B, einem Teilbereich des linearen, massenabhängigen Anstiegs der Fluoreszenzintensitätskurve, erhaltenen Regressionsparametern abhängen. Ferner werden beide Größen nicht von den unterschiedlichen erreichten maximalen Fluoreszenzintensitäten F_{max} beeinflusst und konnten deshalb als Vergleichsgrößen für die Aktivität der zu vermessenden Materialien herangezogen werden.

Abb. 2.66 zeigt die oben beschriebene Auftragung der aus den in Abb. 2.64 dargestellten Fluoreszenzintensitätsverläufen berechneten Werte für E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ der beiden Elektroden mit einer Belegung von 0,1 bzw. 0,35 mg PtRu zum Aktivitätsmapping. Deutlich zu erkennen ist die geringe Abweichung der Lage der beiden Datenpunkte in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene sowie die massenbedingte Abweichung der beiden Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} . Die Aktivität der eingetragenen Materialien gegenüber der anodischen Methanoloxidation nimmt dabei in Richtung des eingetragenen Pfeils aufgrund eines sinkenden Fluoreszenzonsetpotentials E_{Onset} und Halbfluoreszenzintensitätspotentials $E(F_{50})$ bei vergleichbaren Fluoreszenzintensitätswerten F_{50} zu (Abb. 2.66, Pfeil).

2.2.6.9.3 Der Einsatz von Glasfritten zur Verbesserung der Rückhaltungswirkung des eingefrästen Struktursystems

Durch das Einsetzen von Glasfritten in den Kanal zwischen einem mit angesäuertem Elektrolyt und einem mit nicht angesäuertem Elektrolyten befüllten Materialbereich, konnte, aufgrund der Minimierung der Übergangsfläche, die Diffusion der fluoreszierenden Chininspezies in den mit neutralem Elektrolyt befüllten Materialbereich herabgesetzt werden und somit ein Eindiffundieren der fluoreszierenden Chininspezies über einen Zeitraum von ca. 30 min verhindert werden (vgl. Abschnitt 2.2.6.7.).

Um einen vergleichbaren Rückhalt der während einer Hochdurchsatzmessung entstandenen Chininspezies in allen 60 Materialbereichen des Elektrodenarrays zu gewährleisten, hätten in

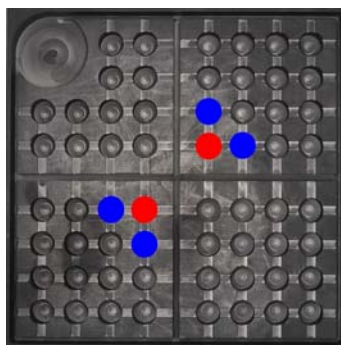


Abb. 2.67 Belegung des Arbeitselektrodenarrays für Hochdurchsatzmessungen mit gleichzeitiger Referenzvermessung, rot: Materialspots mit PtRu-Beschichtung, blau: ausgesparte Materialbereiche zur Kompensierung der Fluoreszenzfarbstoffdiffusion.

alle 148 Verbindungskanäle des Arbeitselektrodenarrays Glasfritten eingesetzt werden müssen (Abb. 2.67). Dies wäre mit einem enormen zusätzlichen Arbeitsaufwand nicht nur für deren Positionierung in den Verbindungskanälen, sondern auch für die Reinigung der Glasfritten nach Messende verbunden gewesen. Der Einsatz von Glasfritten wäre somit, ungeachtet der möglichen Widerstandserhöhung des Gesamtsystems, im Hochdurchsatzmessablauf nicht praktikabel gewesen.

In den Hochdurchsatzexperimenten, bei denen eine gleichzeitige Vermessung des Referenzmaterials und neuartiger Materialien oder von Materialien mit einer zu erwartenden hohen Aktivität durchgeführt wurde, wurde alternativ auf die Vermessung weiterer Materialien in den direkt angrenzenden Materialbereichen verzichtet. Damit wurde zugunsten eines von der Querdiffusion unbeeinträchtigten Fluoreszenzintensitätsverlaufs und der dadurch erreichten Erhöhung der Datenqualität eine Verminderung der in einer Messung parallel vermessbaren Materialanzahl in Kauf genommen (Abb. 2.67).

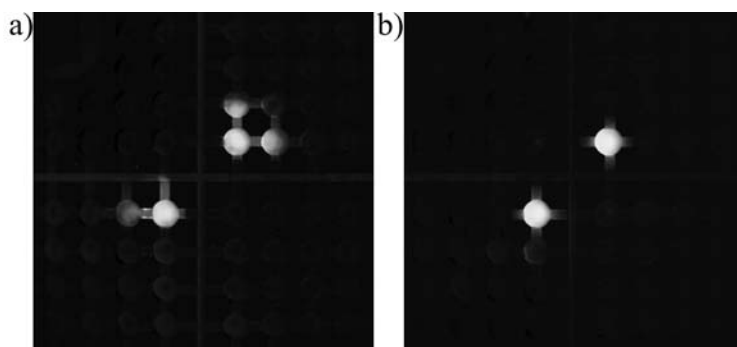


Abb. 2.68 Rückhaltewirkung der a) im Falle von Hochdurchsatzmessungen benachbarten, unbeschichteten Materialbereiche sowie b) in die Verbindungskanäle eingesetzte Glasfritten am Potentialendpunkt der Messung (1,175 V vs. SHE).

Im Falle fluoreszenzbasierter Einzelmessungen wurden maximal vier Materialelektroden vermessen. Ein Einsatz von maximal 16 Glasfritten war hier mit geringem Arbeitsaufwand möglich.

Abb. 2.68 zeigt die Rückhaltewirkung der Diffusion des fluoreszierenden Farbstoffs während der Vermessung zweier Referenzelektroden bei Verwendung der angrenzenden Materialbereiche (Abb. 2.68, a) und der Verwendung von Glasfritten (Abb. 2.68, b) als Diffusionsbarrieren.

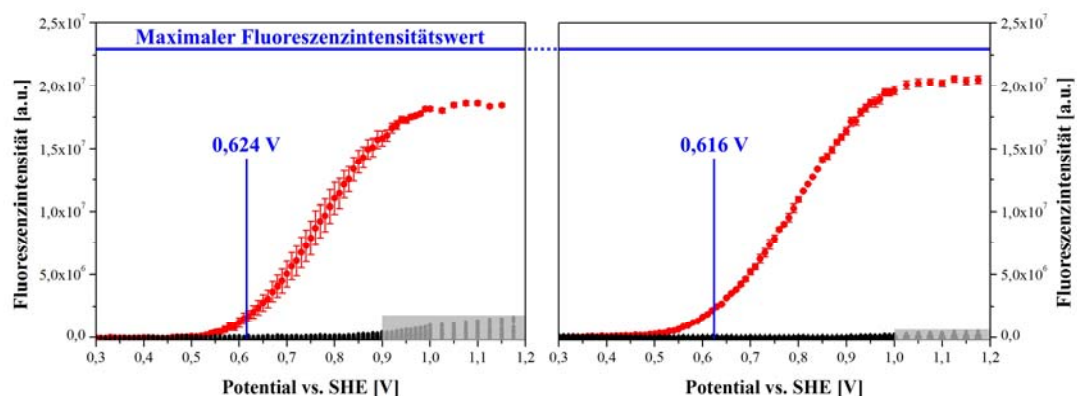


Abb. 2.69 Verlauf der gemittelten ($n = 2$) Fluoreszenzintensitäten über PtRu-Elektroden ohne (links) und mit (rechts) in die sie umgebenden Verbindungskanäle eingesetzten Glasfritten, grau: Potentialbereich mit Beeinflussung der Fluoreszenzintensität der einzelnen Materialbereiche durch die Querdiffusion des fluoreszierenden Farbstoffs.

Lediglich bei Betrachtung des jeweiligen Fluoreszenzintensitätsverlaufs (Abb. 2.69) konnten im Falle der Vermessung zweier PtRu-Referenzelektroden ohne Glasfritten erst bei Potentialen größer 0,90 V vs. SHE eine geringfügige Fluoreszenzintensitätszunahme innerhalb der auf dem Arbeitselektrodenarray angeordneten Materialbereiche festgestellt werden (Abb. 2.69, links, grauer Bereich). Die am Ende der Messung erreichte Erhöhung der Fluoreszenzintensitätsbasislinie betrug in einigen Materialbereichen lediglich 10 % der über den PtRu-Elektroden erhaltenen maximalen Fluoreszenzintensitäten und war somit im Hochdurchsatzscreening vernachlässigbar. Bei Verwendung von Glasfritten bei der Vermessung der beiden Elektroden konnte in keinem Materialbereich eine Fluoreszenzintensitätssteigerung über die Basislinie festgestellt werden (Abb. 2.69, rechts, grauer Bereich).

Der Vergleich des Fluoreszenzintensitätsverlaufs der Messung von zwei PtRu Elektroden mit und ohne Fritten (Abb. 2.69) zeigte weiterhin, dass durch den Einsatz von Glasfritten eine höhere Datenqualität aufgrund der geringeren Abweichungen der einzelnen Fluoreszenzintensitätswerte von den gemittelten Fluoreszenzintensitätswerten erhalten wurde.

Tab. 2.9 Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} , Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ und Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} bei der Vermessung von PtRu-Referenzelektroden mit und ohne Verwendung von Glasfritten.

Glasfritte	E_{Onset} vs. SHE [V]	$E(F_{50})$ vs. SHE [V]	F_{50} [a.u.]
ohne	0,624	0,778	$9,07 \times 10^6$
mit	0,616	0,782	$9,82 \times 10^6$
Standardabweichung des Mittelwertes [%]	0,9	0,4	-

Zusätzlich wurde durch die Erhöhung der Rückhaltewirkung bei Verwendung von Glasfritten, bezogen auf die Messung ohne Glasfritten, ein um 11 % höheres Fluoreszenzintensitätsmaximum F_{max} und damit ein höherer Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} erreicht (Tab. 2.9).

Die geringen Standardabweichungen der aus beiden Messungen bestimmten Mittelwerte der Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} und des Halbfluoreszenzintensitätspotentials $E(F_{50})$ zeigten, dass durch die Verwendung der Glasfritten im Falle von Einzelmessungen von keiner ausschlaggebenden Beeinträchtigung des Messaufbaus sowie der beiden Vergleichswerte durch die höheren erreichten Fluoreszenzintensitätsmaxima F_{max} auszugehen war (Tab. 2.9). Abb. 2.70 verdeutlicht die geringen Auswirkungen bei der Verwendung von

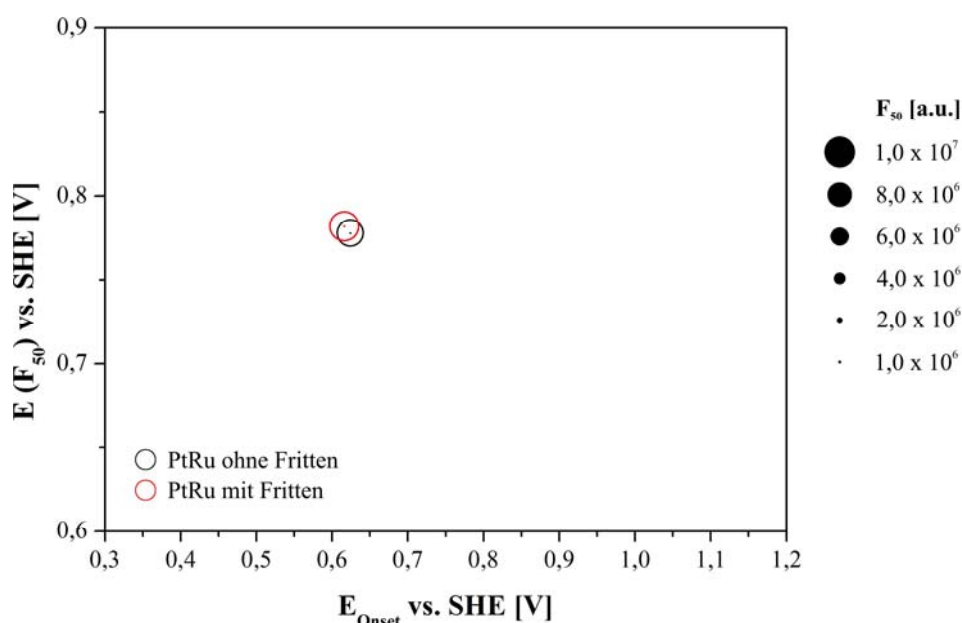


Abb. 2.70 Verdeutlichung der geringen Abweichungen der aus den Fluoreszenzintensitätsdaten der Vermessungen der mit und ohne Glasfritten vermessenen PtRu-Referenzelektroden errechneten Vergleichsgrößen E_{Onset} und $E(F_{50})$ sowie der geringen Unterschiede der beiden F_{50} -Werte.

Glasfritten, anhand der annähernd identischer Lage der Messpunkte in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und damit die hohe Vergleichbarkeit von fluoreszenzbasierten Hochdurchsatzmessungen und fluoreszenzbasierten Einzelmessungen unter Verwendung von Glasfritten.

2.2.7 Automatisierung der Bildverarbeitung und Bildauswertung

2.2.7.1 Motivation zur Automatisierung und verwendete Softwarekomponenten

Wie bereits einleitend beschrieben (Abschnitt 1.3), ist ein optimaler, kombinatorischer Materialentwicklungsprozess durch ein Höchstmaß an Automatisierung gekennzeichnet. Die Anwendung von Automatisierungstechniken begrenzte sich dabei nicht nur auf die Teilschritte der Synthese und der Vermessung kombinatorisch hergestellter Materialien, sondern auch auf die Auswertung und Visualisierung der großen Menge erhaltener Messdaten. Die Auswertung großer Datenmengen sollte in keinem Fall der limitierende Faktor für die Geschwindigkeit des Erkenntnisgewinns sein.

Bei einem Messwertaufkommen von ca. $3,25 \times 10^7$ Pixelgraustufenwerten pro Messung (7225 Pixel pro AOI, 60 AOI pro Bild und 78 erzeugten Bildern pro Messung), stellte die Automatisierung von Bildverarbeitung, Bildauswertung und Datenvisualisierung ein wichtiges Teilergebnis der vorliegenden Hochdurchsatzmethodenentwicklung dar.

Zur Auswertung der erhaltenen Bilddateien wurden die beiden Softwareapplikationen *Image-Pro Plus* von MediaCybernetics und *Microsoft Excel* verwendet (Abb. 2.71). Die mit *Image-Pro Plus* aus der Bildverarbeitung und –auswertung erzeugten Daten wurden mit *Excel*

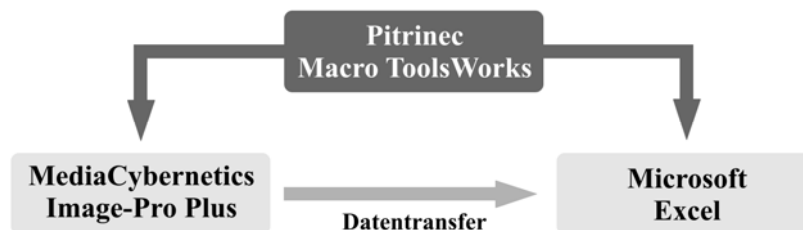


Abb. 2.71 Übersicht des Zusammenspiels der zur Auswertungsautomatisierung verwendeten Softwarekomponenten.

gespeichert, zusammengefasst und visualisiert. Ein Zusammenwirken der beiden Programme war nur durch Übertragung der aus der AOI Bitmap Analyse gewonnenen Daten von *Image-Pro Plus* in *Excel* möglich. Eine Rückmeldung von *Excel* an *Image-Pro Plus* erfolgte nicht. Es handelte sich also um einen einseitigen Informationsaustausch, der die weitere Auswertungsautomatisierung einschränkte.

Nach Abschluss der Datenübertragung war somit immer ein manuelles Eingreifen des Anwenders nötig, das die Datenspeicherung in *Excel* abschloss und die erneute Durchführung einer AOI-Bitmap Analyse startete. Durch die Anwendung der Softwareapplikation *Macro ToolsWorks* der Firma Pitrinec, die prinzipiell als Kommunikationsvermittler zwischen *Image-Pro Plus* und *Excel* agierte, konnte eine vollständige Automatisierung des Auswertungsprozesses erreicht werden.

Das Zusammenspiel der zur Auswertungsautomatisierung verwendeten Softwarekomponenten verdeutlicht Abb. 2.71. Der in *Macro ToolsWorks* programmierte Quellcode des Steuermakros kann im Abschnitt 5.11 eingesehen werden.

2.2.7.2 Aufgabeneinteilung der verwendeten Softwarekomponenten und Auswirkungen der softwareinternen Makroprogrammierung auf den Auswertungsprozess

Die Auswertung der Bilddateien einer Hochdurchsatzmessung, die mit dem in dieser Arbeit entwickelten Messsystem durchgeführt wurde, gliederte sich in vier aufeinanderfolgende Teilbereiche auf: Bildverarbeitung, Bildauswertung, Datenspeicherung und Datenvisualisierung (Abb. 2.72).

Die Bildverarbeitung sowie die Bildauswertung wurden mit Hilfe der Software *Image-Pro Plus* durchgeführt. Für die Datenspeicherung und die Datenvisualisierung wurde das Programm *Excel* von Microsoft verwendet. Beide Programme ermöglichten die Erstellung von softwareinternen Makros zur Vereinfachung sich wiederholender Arbeitsschritte.

In *Image-Pro Plus* wurden zwei Makros erzeugt. Zum einen konnte mit der Automatisierung der Hintergrundkorrektur die Anzahl der Arbeitsschritte von 78 auf einen einzigen Arbeitsschritt reduziert werden; zum anderen wurde ein Makro zur Bildauswertung erstellt,

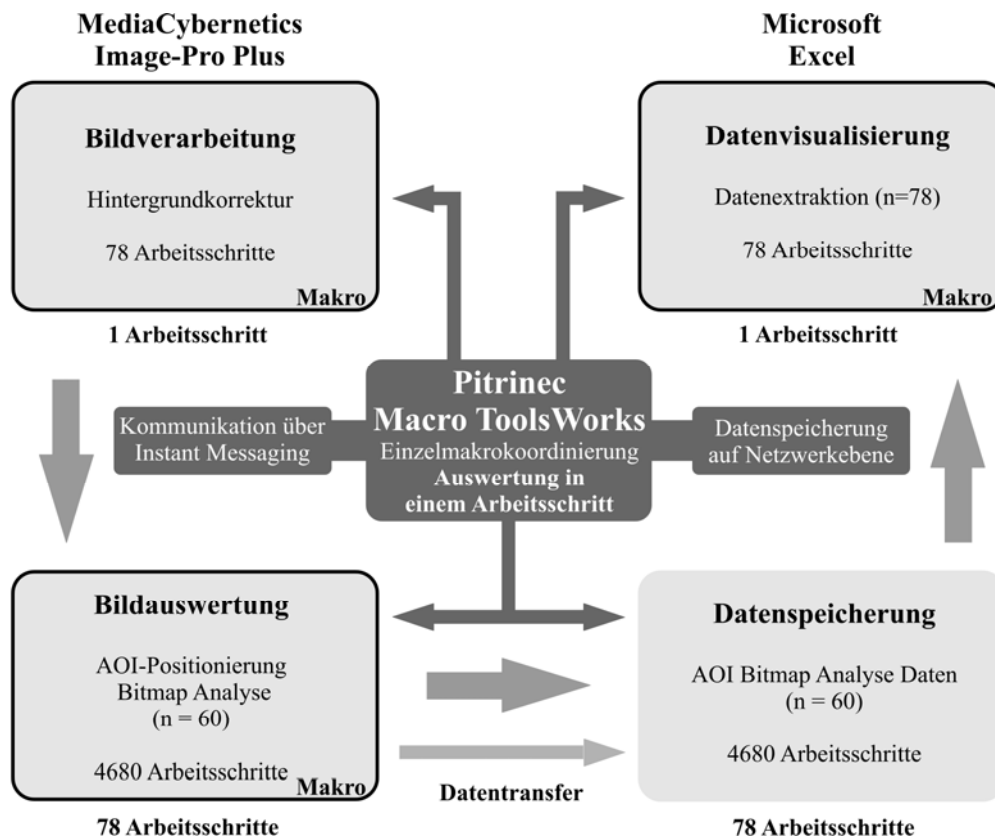


Abb. 2.72 Ablauf der Auswertungsautomatisierung mit detaillierter Angabe des Zusammenspiels der verwendeten Softwarekomponenten; die Zahlenangaben beziehen sich auf die für eine Hochdurchsatzmessung typische Anzahl von 78 erzeugten Bildern mit 60 belegten Katalysatorbereichen.

das die Bitmap Analyse eines jeden AOI durchführte und die gewonnenen Daten an *Excel* übergab. Die Anzahl der Arbeitsschritte wurde dadurch von 4680 auf 78 reduziert.

Das in *Excel* erzeugte Makro zur Datenextraktion der Messdaten aus den 78 erzeugten Messdateien ermöglichte die schnelle Datenverarbeitung und -visualisierung der Ergebnisse der gesamten Messung, unter gleichzeitiger Reduzierung der bisher erforderlichen 78 Arbeitsschritte zur Datenextraktion auf einen einzigen Arbeitsschritt.

Der Einsatz softwareinterner Makros führte, bezogen auf die Arbeitsschritte, zu einer Reduzierung des Arbeitsaufwandes von ungefähr 98 % sowie zu einer Minimierung der während der manuellen Auswertung auftretenden Fehlerquellen. Allerdings betrug der zeitliche Aufwand für die Auswertung einer Messung, selbst unter Einbeziehung der Makros, drei Stunden, in denen diese vom Anwender nacheinander gestartet und so die Einzelauswertung der 78 Bilder abgearbeitet werden musste. Eine weitere Optimierung des Auswertungsprozesses unter alleiniger Verwendung von *Image-Pro Plus* und *Excel* war wegen des bereits beschriebenen Kommunikationsproblems zwischen den beiden Applikationen nicht möglich.

2.2.7.3 Einzellmakrokoordination mittels Macro ToolsWorks und Beschreibung der softwareinternen Einzellmakros

Durch die Anwendung der Softwareapplikation *Macro ToolsWorks*, die durch die Programmierung eines Makros das Eingreifen des Anwenders übernahm, konnte der Auswertungsprozess vollständig automatisiert und bezogen auf die Arbeitszeit zur Datenauswertung um 97 % auf 5 Minuten reduziert werden. Das Programm, das auf einer hierarchisch höheren Ebene als *Image-Pro Plus* und *Excel* Befehle ausführte, die Funktionen beider Programme koordinierte und damit praktisch den Computernutzer imitierte, war für den reibungslosen zeitlichen Ablauf der drei in *Image-Pro Plus* und *Excel* erzeugten Einzellmakros und die Datenspeicherung und -visualisierung in *Excel* verantwortlich (Abb. 2.72).

Makro ToolsWorks übernahm, nach Ablegen der 78 Bilddateien durch den Anwender in einem zuvor definierten Ordner, zuerst den Aufruf des Hintergrundkorrekturmakros in *Image-Pro Plus* (Abb. 2.73). Das erste *Image-Pro Plus* Makro korrigierte in den 78 Bilddateien die Hintergrundfluoreszenz des verwendeten Elektrolyten und speicherte die neu berechneten Bilddateien in einem vordefinierten Datenordner. Nach Beendigung der Hintergrundkorrektur startete *Macro ToolsWorks* das zweite *Image-Pro Plus*-interne Makro (Abb. 2.74). Dieses positionierte die 60 AOIs innerhalb der Bilddatei und führte in diesen Bereichen eine Bitmap-Analyse durch. Die Bitmap-Analysedaten wurden von *Image-Pro Plus* in eine vom Anwender vorgefertigte *Excel*datei eingefügt, die von *Macro ToolsWorks* vor der Durchführung des Auswertemakros in *Image-Pro Plus* geöffnet und nach dem Datentransfer in einen definierten Ordner abgespeichert wurden. Dieser Ablauf wurde von *Macro ToolsWorks* nacheinander bei allen 78 auszuwertenden Bilddateien wiederholt.

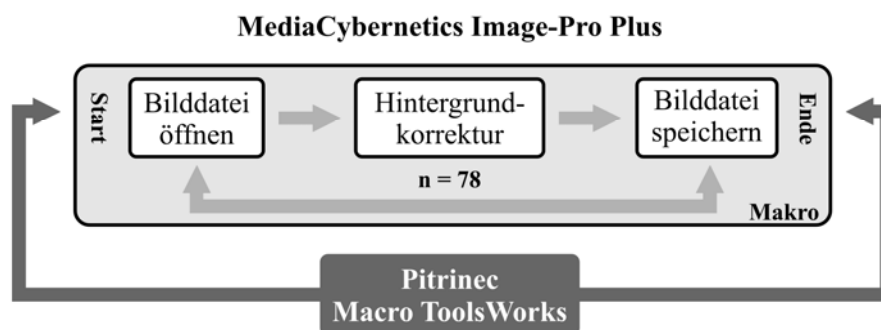


Abb. 2.73 Ablauf / Komponenten des Hintergrundkorrekturmakros unter Einflussnahme von *Macro ToolsWorks*.

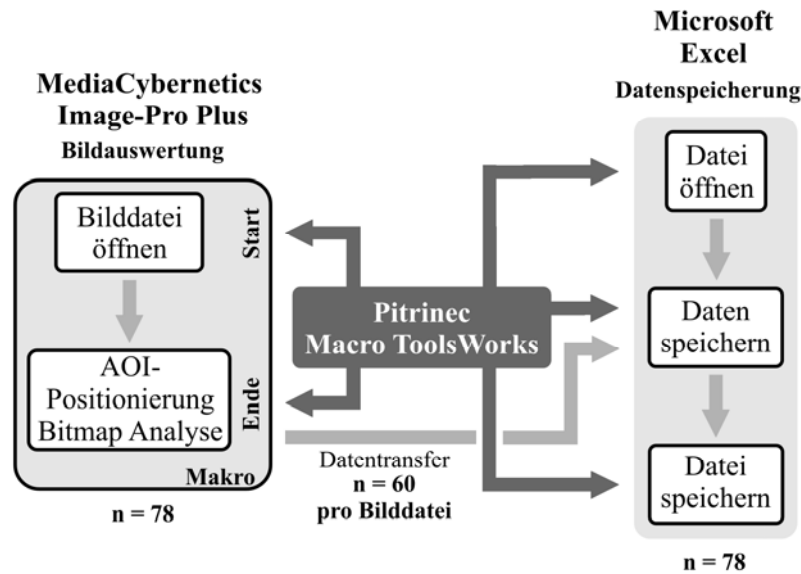


Abb. 2.74 Ablauf/ Komponenten von Bildauswertung und Datenspeicherung unter Einflussnahme von *Macro ToolsWorks*.

Macro ToolsWorks übernahm in diesem Teil des Auswertungsprozesses somit die Koordination des *Image-Pro Plus*-internen Bildauswertungsmakros sowie die Datenspeicherungsschritte innerhalb der *Excel*-Arbeitsoberfläche.

Im nächsten Arbeitsschritt wurden die Daten aus den 78 zuvor erstellten Wertedateien durch ein von *Macro ToolsWorks* gestartetes *Excel*-internes Makro extrahiert und zu einer Visualisierungsdatei zusammengefasst (Abb. 2.75). Diese Datei beinhaltete die nötigen Datenverarbeitungsschritte sowie die entsprechenden vordefinierten Graphen zur Visualisierung der Messdaten. Mit dem Einsatz von *Macro ToolsWorks* konnte eine vollständige Automatisierung bei gleichzeitiger Verkürzung des Auswertungsprozesses auf eine Stunde erreicht werden. Beim Start der Anwendung mussten lediglich die Bilddaten in

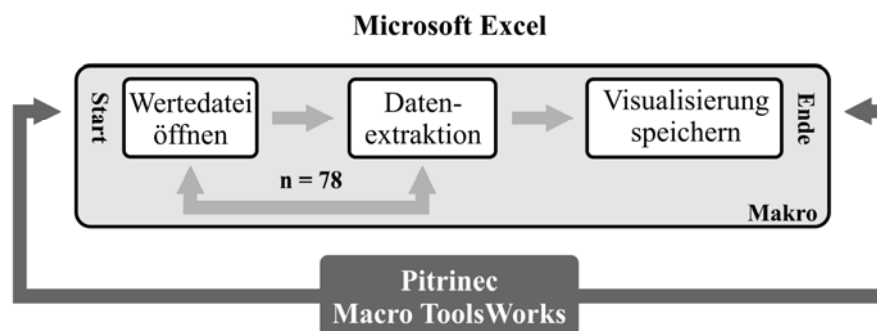


Abb. 2.75 Ablauf/ Komponenten der Datenverarbeitung und -visualisierung unter Einflussnahme von *Macro ToolsWorks*.

einem definierten Ordner positioniert werden. Da die Auswertung auf einem lokalen Laborrechner durchgeführt wurde, ermöglichte das in *Makro ToolsWorks* programmierte Makro außerdem die Konvertierung der Bilddateien in ein allgemein lesbares Format, die Speicherung der ausgewerteten Daten auf einem Datenspeicher auf Netzwerkebene zum weiteren Abruf sowie die Benachrichtigung des Anwenders über ein Instant-Messaging-Programm nach erfolgreicher Beendigung des Auswertungsprozesses. Dies ermöglichte eine weitere Optimierung des Arbeitsablaufes.

2.2.7.4 Validierung der Hochdurchsatzmethode zur fluoreszenzbasierten Bestimmung der Elektrooxidationsaktivität neuer Materialien gegenüber Methanol

Zur Validierung der Messmethodik und damit dem Zusammenwirken aller in dieser Arbeit entwickelten Teilkomponenten und Teilprozesse, wie die Beschichtungsrouinen zur Elektrodenherstellung und Graphitplattenversiegelung, dem Einzelkomponentendesign und ihrem Zusammenspiel im System, der Bildbearbeitung und –auswertung samt der Korrektur optischer Effekte und der Auswertungsautomatisierung, wurden die Streuungen der Vergleichsgrößen E_{Onset} , $E(F_{50})$ und F_{50} innerhalb einer Hochdurchsatzmessung und zwischen verschiedenen Hochdurchsatzmessungen bestimmt. Als Maß für die Qualität der Hochdurchsatzmethode diene die relative Standardabweichung der Mittelwerte der Vergleichsgrößen E_{Onset} , $E(F_{50})$ und F_{50} [265].

2.2.7.4.1 Untersuchung der Streuung der Vergleichsgrößen E_{Onset} , $E(F_{50})$ und F_{50} innerhalb einer Hochdurchsatzmessung

Zur Bestimmung der Streuung der Vergleichsgrößen E_{Onset} , $E(F_{50})$ und F_{50} innerhalb einer Hochdurchsatzmessung wurden alle 60 Materialsots des Arbeitelektrodenarrays mit dem Referenzmaterial PtRu belegt, mit den erarbeiteten Messparametern vermessen und automatisch ausgewertet. Die aus den Fluoreszenzintensitätskurven berechneten Werte der Vergleichsgrößen E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ sind in Abb. 2.76 dargestellt.

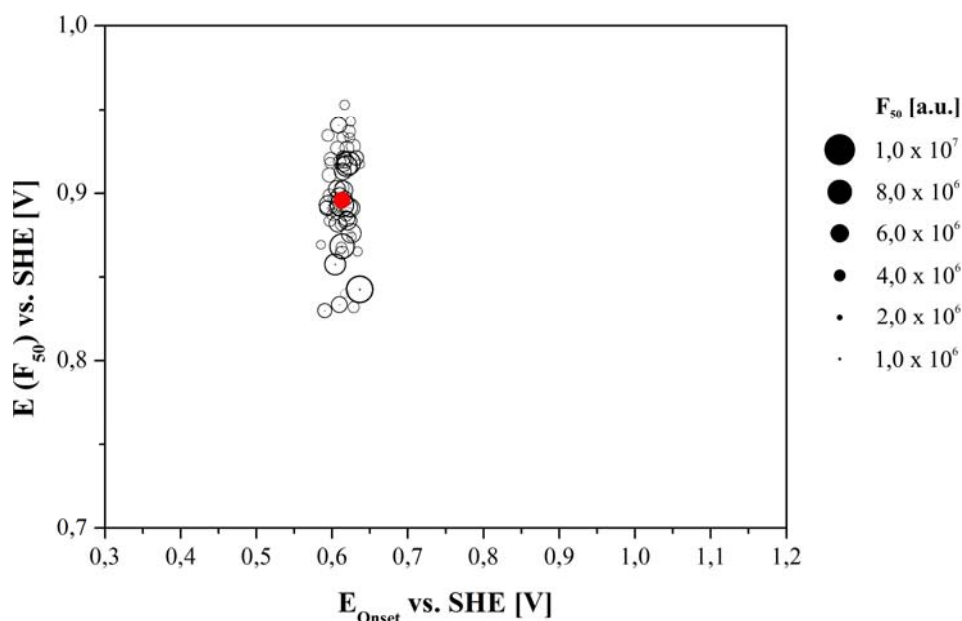


Abb. 2.76 Untersuchung der Streuung der Vergleichsgrößen E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ innerhalb einer Messung; roter Punkt: errechnete Mittelwerte der Vergleichsgrößen ($n=60$).

Die erhaltenen Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} zeigten eine geringe relative Standardabweichung von 2,0 % (0,012 V vs. SHE, $n = 60$) um den errechneten Mittelwert von 0,613 V vs. SHE (Abb. 2.76, x-Koordinate roter Punkt). Dieser ist mit den zuvor in Einzelmessungen bestimmten Onsetpotentialen von PtRu vergleichbar (Abschnitte 2.2.6.9.2, 2.2.6.9.3).

Im Gegensatz dazu zeigte der berechnete Mittelwert der Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ einen gegenüber den vorherigen Messungen aus den Abschnitten 2.2.6.9.2, 2.2.6.9.3 um ca. 0,1 V verschobenen Mittelwert von 0,896 V vs. SHE (Abb. 2.76, y-Koordinate roter Punkt). Ein Grund für die Verschiebung des Wertes zu höheren Potentialen und einem zu vorherigen Messungen vergleichbaren Mittelwert der Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} könnte die 30-fach höhere Anzahl an aktiven Elektroden und der damit verbundene Mehrbedarf an Methanol bei einem konstanten Methanolgehalt des Elektrolyten sein. Dadurch käme es zu einer Unterversorgung der Elektroden mit Edukt und somit zu einer geringeren Fluoreszenzentwicklung. Da die für alle Elektroden berechneten Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ lediglich eine relative Standardabweichung von 3,2 % (0,029 V vs. SHE, $n=60$) aufwiesen und in den späteren Hochdurchsatzmessungen mit PtRu-Referenzelektroden keine Potentialverschiebung beobachtet wurde (Abschnitt 2.2.7.4.2), wurde dieser Effekt im Rahmen der Arbeit nicht durch Vermessung eines Elektrolyten mit höherem Methanolgehalt untersucht.

Die Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} zeigten mit einer relativen Standardabweichung von 20 % ($1,49 \times 10^6$ a.u., $n = 60$) die größte Abweichung der Vergleichsgrößen von ihrem Mittelwert mit einem Wert von $4,88 \times 10^6$ a.u.. Wie die Verschiebung des Mittelwerts der Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$, lässt sich die Erniedrigung des Mittelwerts der Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} um 46 % auf $4,88 \times 10^6$ a.u. (s. Tab. 2.9, Messung ohne Glasfritten) durch den möglichen, in Anbetracht des großen Verhältnisses aktiver Elektroden zum konstanten Methanolgehalt, zu geringen Eduktgehalt des Elektrolyten begründen.

Die Untersuchung der Streuung der mit dem erarbeiteten Messsystem innerhalb einer Messung berechneten Vergleichsgrößen zeigte, dass aufgrund der niedrigen relativen Standardabweichungen sowohl das Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} als auch das Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ für die Aktivitätseinstufung der Materialien innerhalb einer Messung geeignet waren. Weiterhin konnte grundsätzlich von einer Parität der Materialspositionen hinsichtlich beider Vergleichsgrößen ausgegangen werden. Ausgehend von den diesem Abschnitt zugrunde liegenden Daten sollten lediglich bei deutlichen Unterschieden in den Fluoreszenzintensitätswerten F_{50} diese als Vergleichsgrundlage für die Aktivitätseinstufung von Materialien gegenüber der Elektrooxidation von Methanol dienen.

2.2.7.4.2 Untersuchung der Streuung der Vergleichsgrößen E_{Onset} , $E(F_{50})$ und F_{50} zwischen mehreren Hochdurchsatzmessungen

Zur Bestimmung der Streuung der Vergleichsgrößen E_{Onset} , $E(F_{50})$ und F_{50} zwischen mehreren Hochdurchsatzmessungen wurden zusätzlich zu den in einer Messung untersuchten Materialien jeweils zwei PtRu-Referenzelektroden vermessen (Beschichtungsplan s. Abschnitt 5.4.2). Die aus den Fluoreszenzintensitätskurven der 12 betrachteten Hochdurchsatzmessungen mit Hilfe des Auswertungsmakros berechneten Werte der Vergleichsgrößen E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ sind in Abb. 2.77 und Abb. 2.76 dargestellt.

Die erhaltenen Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} zeigten eine geringe relative Standardabweichung von 1,9 % (0,012 V vs. SHE, $n=12$) um den errechneten Mittelwert von 0,617 V vs. SHE (Abb. 2.77, x-Koordinate roter Punkt). Erneut zeigte sich hier eine hohe

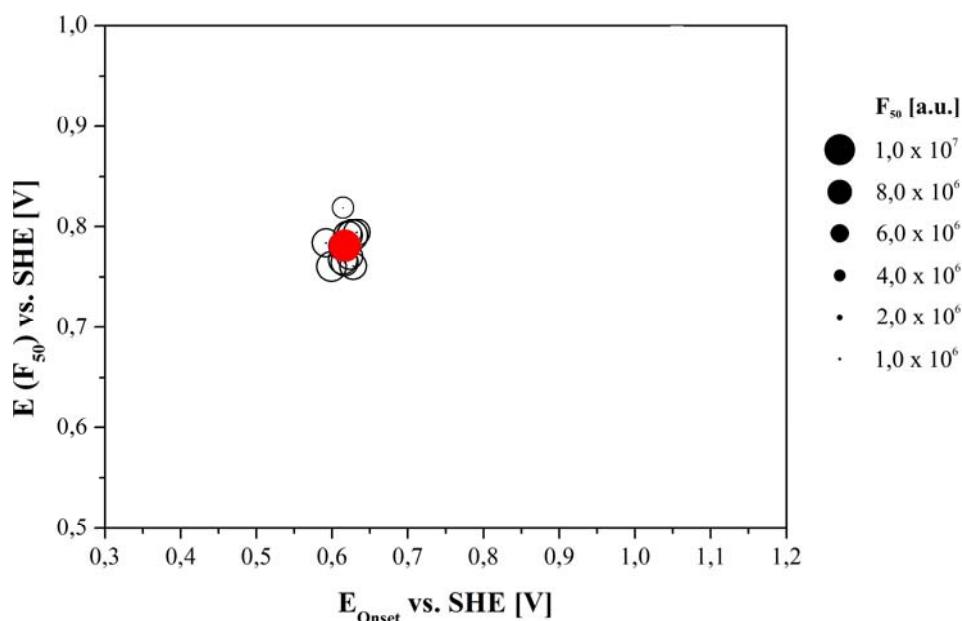


Abb. 2.77 Untersuchung der Streuung der Vergleichsgrößen E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ zwischen verschiedenen Messungen; roter Punkt: errechnete Mittelwerte der Vergleichsgrößen ($n=12$).

Vergleichbarkeit des gemittelten Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials E_{Onset} mit den in den Abschnitten 2.2.6.9.2, 2.2.6.9.3 und 2.2.7.4.1 bestimmten Werten, auch zwischen verschiedenen Hochdurchsatzmessungen.

Im Gegensatz zu dem in Abschnitt 2.2.7.4.1 bestimmten Mittelwert der Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$, erfolgte hier keine Verschiebung des Mittelwertes zu höheren Potentialen. Der bestimmte Mittelwert von 0,781 V vs. SHE war mit den in den Abschnitten 2.2.6.9.2, 2.2.6.9.3 errechneten Werten vergleichbar. Diese Tatsache bestärkte die Möglichkeit einer Abhängigkeit der Fluoreszenzentwicklung von der Referenzelektrodenanzahl und dem Methanolgehalt des Elektrolyten. Die relative Standardabweichung der errechneten Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ von ihrem Mittelwert betrug lediglich 2,3 % (0,018 V vs. SHE, $n = 12$).

Die Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} zeigten zwischen den betrachteten Messungen eine relative Standardabweichung von 9,6 % ($8,94 \times 10^5$ a.u.) von ihrem Mittelwert mit $9,24 \times 10^6$ a.u.. Ein Vergleich mit den im vorherigen Abschnitt für die Fluoreszenzintensitäten F_{50} errechneten Werten zeigte eine Halbierung der Standardabweichung bei gleichzeitiger Verdopplung des errechneten Mittelwertes. Diese Gegebenheit sowie die im vorherigen Absatz belegte Parität der einzelnen Messpositionen bzgl. des Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials E_{Onset} und des Halbfluoreszenzintensitätspotentials $E(F_{50})$ legte nahe, dass sowohl die im vorherigen Abschnitt bestimmte Verschiebung der

Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ als auch der Wert des Mittelwerts der Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} und damit auch die jeweiligen Standardabweichungen von dem im Verhältnis zur PtRu-Referenzelektrodenanzahl zu geringen Methanolgehalt hervorgerufen wurde.

Die Untersuchungen zur Streuung der Vergleichsgrößen aus den über dem Referenzmaterial PtRu bestimmten Fluoreszenzintensitätsentwicklungen innerhalb einer und zwischen 12 durchgeführten Hochdurchsatzmessungen zeigte, dass aufgrund der niedrigen relativen Standardabweichungen des Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials E_{Onset} , des Halbfluoreszenzintensitätspotentials $E(F_{50})$ und der Fluoreszenzintensität F_{50} im einstelligen Prozentbereich, alle in dieser Arbeit entwickelten Teilprozesse der Messvorbereitung sowie die Teilkomponenten des Messaufbaus optimal zusammenwirkten. Ferner ermöglichten die Vergleichsgrößen die Aktivitätseinstufung der zu untersuchenden Materialien sowie den Aktivitätsvergleich der Materialien aus verschiedenen Hochdurchsatzmessungen.

2.2.7.4.3 Vergleich des Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials mit dem Onsetpotential des Methanoxidationsstroms von PtRu

Abb. 2.78 zeigt einen Vergleich zwischen der Fluoreszenzintensitätsentwicklung und der Entwicklung des Methanoxidationsstroms von PtRu, gemessen in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung mit der in Abschnitt 2.3.3.2.1 beschriebenen Messapparatur. Bei identischer Belegung des gleich-

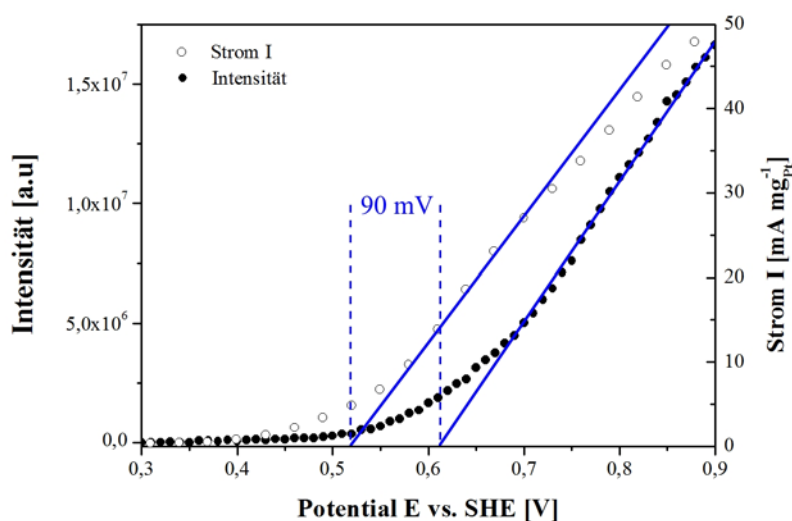


Abb. 2.78 Vergleich der Onsetregion des Methanoxidationsstroms und der Fluoreszenzintensitätszunahme von PtRu; blau: lineare Regressionen.

großen Materialspots und des in der zykelvoltammetrischen Messung verwendeten Trägers zeigte sich, dass die aus dem Anstieg der Messwerte durch lineare Regression bestimmten Onsetpotentiale des Oxidationsstroms eine Verschiebung gegenüber dem Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} von ca. 90 mV aufwiesen.

Ausgehend von einem pH-Wert von 6,3 des in den fluoreszenzbasierten Messungen verwendeten Elektrolyten musste der pH-Wert über der Elektrodenpräparation durch die bei der Oxidation von Methanol freiwerdenden Protonen auf einen Wert unterhalb von 6,0 gesenkt werden (Abb. 2.2), um eine Protonierung des vorliegenden Monokations zum Dikation (Gl. 2.2) und damit eine Änderung im Fluoreszenzverhalten zu erreichen. Im Gegensatz zur Bestimmung des Methanoloxidationsstroms in der CV-Messung war die Bestimmung des Methanolumsatzes durch die Zunahme der Fluoreszenzintensität weiterhin von der Kinetik der Protonierungsreaktion und der Bildung einer detektionsfähigen Menge des Fluoreszenzindikators abhängig. Diese Gegebenheit führte zu einer Erhöhung des Fluoreszenzonsetpotentials E_{Onset} gegenüber dem Onsetpotential der gemessenen Stromwerte.

Beide Onsetpotentiale lagen mit einer relativen Verschiebung von 90 mV im gleichen Größenordnungsbereich. Das Fluoreszenzonsetpotential E_{Onset} erlaubte somit eine Abschätzung des Onsetpotentials des Methanoloxidationsstroms. Die entwickelte Hochdurchsatzmethode stellte somit eine angemessene Methode zur Evaluierung potentieller Elektrodenmaterialien dar.

2.3 Kombinatorisches Hochdurchsatzscreening nach neuen Elektrokatalysatoren zur Oxidation von Methanol

2.3.1 Allgemeine Vorgehensweise

Wie einleitend beschrieben, diente als Grundlage zur Entdeckung neuer Katalysatoren für die Elektrooxidation von Methanol der auf der Selektion und Modifikation von Materialgenerationen basierende kombinatorische Materialentwicklungsprozess (Abb. 1.6).

Den Prinzipien des Hochdurchsatzes folgend, wurde zur Synthese der Verbindungen der Sol-Gel-Prozess angewandt. Das auf der Mischung von flüssigen Elementvorstufenlösungen basierende Syntheseverfahren ermöglichte eine Automatisierung des Syntheseablaufs durch die Verwendung eines Pipettierroboters und der arbeitskreiseigenen Synthesplanungssoftware *Plattenbau* [266]. Die im Vergleich zu anderen anorganischen Synthesemethoden unter milden Bedingungen hergestellten Mischoxide zeichnen sich durch eine hohe Diversität der möglichen Elementkombinationen, die homogene Elementverteilung, ihren amorphen bzw. teilmamorphen Charakter sowie hohe Oberflächen aus [173]. Die Reduktion der erhaltenen Mischoxide im H_2 -Strom nach den in vorherigen Arbeiten festgelegten Reaktionsparametern [111] ermöglichte die Untersuchung der Aktivität von reduzierten bzw. teilreduzierten Verbindungen identischer Elementzusammensetzung und somit die einfache Erweiterung des zu untersuchenden Verbindungsspektrums.

Basierend auf den Ergebnissen aus dem Vorscreening nach säurestabilen Mischoxiden und

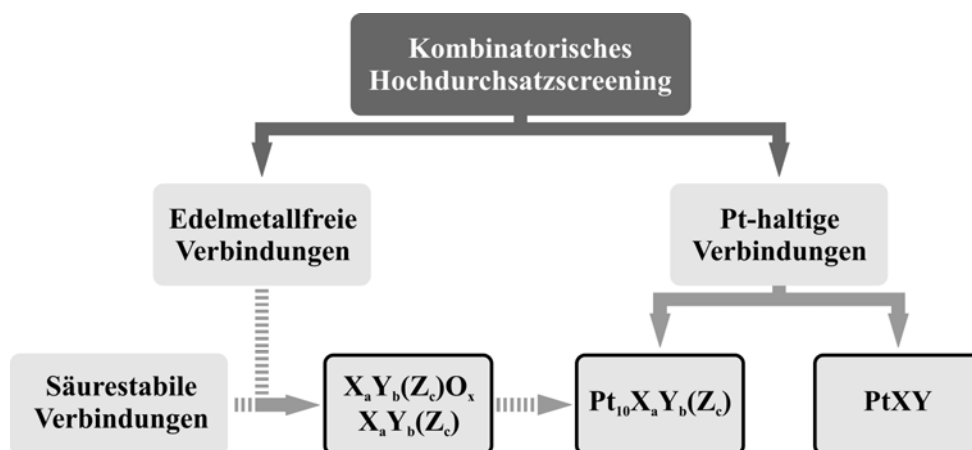


Abb. 2.79 Gliederung des durchgeführten Hochdurchsatzscreenings.

daraus durch Reduktion hergestellter Verbindungen [111] sowie einer eingehenden Literaturrecherche zur Thematik Pt-haltiger Methanol-Elektrooxidationskatalysatoren (Abschnitt 1.1.5), gliederte sich das Spektrum der in einem kombinatorischen Hochdurchsatzscreening nach neuen aktiven Materialien untersuchten Verbindungen in zwei Teilbereiche auf (Abb. 2.79).

Einerseits wurden die in einem Screening [111] aus einer Anzahl von 550 binären und ternären edelmetallfreien Mischoxiden und den aus ihnen durch Reduktion im H_2 -Strom gewonnenen 550 binären und ternären reduzierten bzw. teilreduzierten Verbindungen, als säurestabil identifizierten Materialien (Abb. 2.79, $X_aY_b(Z_c)O_x$, $X_aY_b(Z_c)$) (s. Abschnitt 5.5) bzgl. ihrer elektrokatalytischen Methanoloxidationsaktivität getestet; andererseits wurden im H_2 -Strom behandelte Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $PtXY$ mit einem molaren Pt-Gehalt von 33,3 Mol-% und permutierenden äquimolaren Elementzusammensetzungen XY untersucht. Zusätzlich wurden Verbindungen mit einem molaren Pt-Gehalt von 30 Mol-% und ausgesuchten, bzgl. des molaren Elementgehalts variable Elementzusammensetzungen XY betrachtet. Ferner wurden die auf den teilreduzierten Verbindungen mit den auf den allgemeinen molaren Elementzusammensetzung $X_aY_b(Z_c)$ basierenden ternären und quaternären Verbindungen mit einem Pt-Gehalt von 10 Mol-% (Abb. 2.79, $Pt_{10}X_aY_b(Z_c)$) hinsichtlich ihres elektrokatalytischen Methanolumsatzes betrachtet.

Die Hochdurchsatztestung der Materialien auf ihre Aktivität erfolgte mit Hilfe der in Abschnitt 2.2 entwickelten parallelen, fluoreszenzbasierten Hochdurchsatzmethode. Jeweils 0,35 mg der zu untersuchenden Verbindungen wurden nach den im Anhang (Abschnitt 5.4) dargestellten symmetrischen Beschichtungsschemata auf je zwei der Materialsports eines Arbeitselektrodenarrays aufgebracht. Dies ermöglichte die gleichzeitige Durchführung einer Reproduktionsmessung der mit dem Methanolumsatz korrelierenden Fluoreszenzentwicklung. Nach dem Überzug der Materialschichten, hergestellt über die in Abschnitt 2.2.4 beschriebene Beschichtungsmethode, mit Nafion und einer 5 h Quellung der Nafionschicht in Wasser, wurde der gesamte Arbeitselektrodenarray im Potentialbereich von 0,300 V bis 0,850 V vs. SHE mit 0,010 V- und von 0,85 V bis 1,00 V vs. SHE mit 0,025 V-Schritten vermessen. Zu Messbeginn und nach jedem der einminütigen Potentialhalteschritte wurde softwaregesteuert ein Bild des Arbeitselektrodenarrays erzeugt. Dies ergab eine Anzahl von 79 Bildern pro Messung. Die Auswertung der Bilder, bestehend aus einer Hintergrundkorrektur mit Hilfe des zu Beginn der Messung aufgenommenen Bildes, der Auswertung der 60 AOIs in jedem der 78 hintergrundkorrigierten Bilder in Form einer Bitmap-Analyse, der

Datenspeicherung und –visualisierung koordinierte das erzeugte Auswertemakro (Abschnitt 2.2.7). Die Aktivitätseinstufung, der Aktivitätsvergleich und die Selektion der Materialien zur weiteren Validierung erfolgte nach einer eindeutigen Fluoreszenzentwicklung über dem beschichteten Materialspot, unter Verwendung der in den Abschnitt 2.2.6.9.2 definierten Vergleichsgrößen und Auftragungsweisen. Dabei war, wie in Abschnitt 2.2.7.4 nachgewiesen, ein Vergleich der aus dem Fluoreszenzintensitätsverlauf berechneten Fluoreszenzintensitätspotentiale E_{Onset} , der Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ und der Fluoreszenzintensität F_{50} innerhalb einer und zwischen verschiedenen Hochdurchsatzmessungen möglich.

Die Auswahl von Materialien für weitere Untersuchungen erfolgte nach dem niedrigsten Fluoreszenzintensitätspotential E_{Onset} , bei möglichst hoher Fluoreszenzintensität F_{50} und gleichzeitig niedrigsten Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$.

Die konventionelle Untersuchung der Materialien erfolgte im Fall der edelmetallfreien Verbindungen durch fluoreszenzbasierte Einzelmessungen unter Einsatz von Glasfritten und Anwendung der beschriebenen Hochdurchsatzmessparameter. Im Fall der edelmetallhaltigen Verbindungen wurden die konventionellen Messungen zur Validierung des Hochdurchsatzscreenings mit dem in Abschnitt 2.3.3.2.1 beschriebenen, eigens hergestellten Zyklovoltammetrie-Messstand durchgeführt.

2.3.2 Untersuchungen an edelmetallfreien Verbindungen

2.3.2.1 Herkunft und Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen (0. Generation)

In einer vorherigen Arbeit zum Thema Brennstoffzellenkatalysatoren [111] wurden auf Basis des Sol-Gel-Prozesses aus Vorstufenlösungen der in Abb. 2.80 dargestellten Elemente in allen 66 möglichen binären Elementkombinationen Mischoxide mit den binären Zusammensetzungen $A_aB_b\text{O}_x$ mit $a = 2, 10, 25, 75, 90, 98 \text{ Mol-\%}$ und $b = (100-a)$ sowie alle 220 möglichen ternären Mischoxidzusammensetzungen $A_aB_bC_c\text{O}_x$ mit $a = 33,3 \text{ \%}$ hergestellt.

												13	14	15	16
												B			
												Al [267]	Si		
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
Sc	Ti [268]	V	Cr	Mn	Fe [269]	Co [270]	Ni [271]	Cu [272]	Zn	Ga	Ge		Se		
Y	Zr [273]	Nb	Mo [269]		Ru	Rh	Pd	Ag		In	Sn	Sb	Te		
La	Hf	Ta	W	Re		Ir	Pt	Au					Bi		

nicht verwendet

 säurestabiles Oxid

 Gasphasenmethanoloxidation

 nicht verwendbar

Abb. 2.80 Verwendete Syntheseelemente und deren Lage im PSE (Ausschnitt).

Dabei wurde auf die Verwendung hochtoxischer Elemente verzichtet. Im Gegensatz zu den auf Chloriden und Nitraten basierenden Routen [235,236,274,275], ermöglichte die verwendete modifizierte Sol-Gel-Route [111,276-280], aufgrund der Vielfalt der zugänglichen Elemente sowie der Verwendung von Metall-Alkoxyd-, Metall-Acetat und Metall-Acetylacetonatvorstufen, eine Reduktion der 550 Mischoxide im H₂-Strom nach den in derselben Arbeit bestimmten Reaktionsparametern, unter Vermeidung der Korrosion von Bestandteilen des verwendeten Reduktionsofens. Ein optisches Pre-Screening der 1100 mit der Sol-Gel-Reduktionsroute erhaltenen Materialien auf ihre Säurestabilität [111,281] führte zur Identifizierung von 260 säurestabilen Ausgangsmaterialien (s. Anhang, Abschnit 5.5) für die Suche nach edelmetallfreien Elektrooxidationskatalysatoren für die Umsetzung von Methanol. Die in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Elemente sind sowohl Bestandteile literaturbekannter Gasphasen-Methanoloxidationskatalysatoren als auch säurestabiler Stähle [282] und bilden teilweise säurestabile Oxide (Abb. 2.80).

2.3.2.2 Kombinatorische Untersuchungen an edelmetallfreien, säurestabilen Verbindungen (1. Generation)

Die kombinatorische fluoreszenzbasierte Untersuchung der als säurestabil identifizierten Materialien erfolgte unter Anwendung der in vorherigen Abschnitten beschriebenen Messparametern. In den durchgeführten 10 Hochdurchsatzmessungen zeigten 10 der 260 Ver-

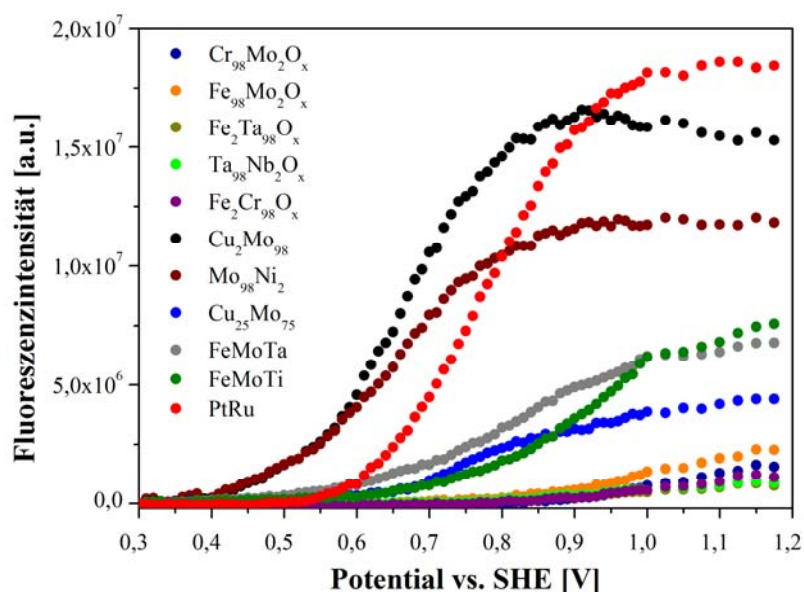


Abb. 2.81 Gemittelter Fluoreszenzintensitätsverlauf ($n=2$) der im Hochdurchsatz-screening identifizierten Materialien im vermessenen Potentialbereich.

bindungen eine Zunahme der Fluoreszenzintensität im vermessenen Potentialbereich zwischen 0,300 und 1,175 V vs. SHE. Abb. 2.81 stellt den über zwei Materialbereiche gemittelten Verlauf der Fluoreszenzintensitätszunahme über den Materialien während dem Durchlaufen des Potentialprogramms im Vergleich zum Referenzmaterial PtRu dar.

Ein deutlicher Unterschied in den erreichten Aktivitätsvergleichswerten des Fluoreszenzintensitäts-onsetpotentials E_{Onset} , der Fluoreszenzintensitäten F_{50} und des Halbfluoreszenz-

Tab. 2.10 Aktivitätsvergleichsgrößen E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ der im Hochdurchsatz-screening identifizierten Materialien.

Verbindung*	Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [a.u.]	Halbfluoreszenzintensitäts-potential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
Mo ₉₈ Ni ₂	0,537	$5,87 \times 10^6$	0,650
Cu ₂ Mo ₉₈	0,543	$7,81 \times 10^6$	0,654
PtRu	0,624⁺	$9,07 \times 10^6$⁺	0,778⁺
FeMoTa	0,642	$3,15 \times 10^6$	0,799
Cu ₂₅ Mo ₇₅	0,653	$2,00 \times 10^6$	0,771
FeMoTi	0,660	$3,30 \times 10^6$	0,960
Fe ₂ Cr ₉₈ O _x	0,768	$4,08 \times 10^5$	0,938
Ta ₉₈ Nb ₂₅ O _x	0,771	$3,48 \times 10^5$	0,895
Fe ₂ Ta ₉₈ O _x	0,774	$3,09 \times 10^5$	0,889
Fe ₉₈ Mo ₂ O _x	0,800	$8,69 \times 10^5$	0,938
Cr ₉₈ Mo ₂ O _x	0,819	$5,61 \times 10^5$	0,972

* geordnet nach ansteigendem E_{Onset} ; ⁺ bestimmt in Abschnitt 2.2.6.9.3 (Messung ohne Glasfritten)

potentials $E(F_{50})$ ließ sich in Abhängigkeit von dem oxidischen und reduzierten bzw. teil-reduzierten Charakter der untersuchten Materialien erkennen (Tab. 2.10). Die durch Kalzinierung der aus dem Sol-Gel-Prozess erhaltenen Gele hergestellten Mischoxide wiesen alle ein Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} größer 0,750 V vs. SHE auf. Die Fluoreszenzintensitätsverläufe der durch Reduktion der entsprechenden Mischoxide im H_2 -Strom erhaltenen Verbindungen zeigten Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} mit Werten kleiner 0,700 V vs. SHE. Im Falle von $\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$ und $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ lagen die errechneten Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} unterhalb des für das Referenzmaterial bestimmten Wertes von 0,624 V vs. SHE. Den niedrigeren Fluoreszenzintensitäts-onsetpotentialen E_{Onset} der im H_2 -Strom reduzierten Materialien entsprechend, ergaben sich bei diesen Materialien höhere maximale Fluoreszenzintensitäten F_{max} bzw. Fluoreszenzintensitäten F_{50} und niedrigere Halbfluoreszenz-intensitätspotentiale $E(F_{50})$, als im Falle der vermessenen Mischoxide.

Abb. 2.82 verdeutlicht die Aktivität der im Hochdurchsatzscreening identifizierten Materialien anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und der jeweiligen Fluoreszenzintensität F_{50} . Deutlich zu erkennen sind, z.B. die mit einem Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} und Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ korrelierende Lage der Verbindungen $\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$ und $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ im unteren linken Datenbereich, die geringen

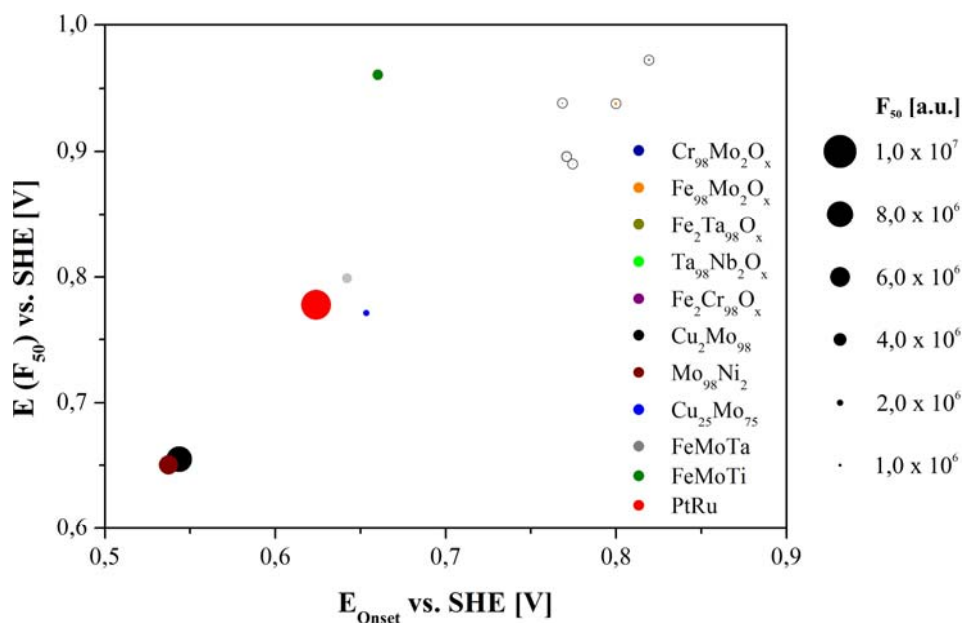


Abb. 2.82 Vergleich der jeweiligen Materialaktivitäten bzgl. der elektrokatalytischen Oxidation von Methanol anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und der jeweiligen Fluoreszenzintensität F_{50} ; ringförmige Markierung: Materialien mit einem F_{50} -Wert kleiner $1,0 \times 10^6$ a.u..

Unterschiede der Werte der Fluoreszenzintensitäten F_{50} der Materialien PtRu und $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ sowie die geringen Fluoreszenzintensitäten F_{50} und hohen Fluoreszenzonssetpotentiale der vermessenen Mischoxide.

Eine Gemeinsamkeit der fünf im H_2 -Strom behandelten Materialien ist der Mo-Gehalt von mindestens 33,3 Mol-%. Tendenziell ließ sich eine Zunahme der Höhe der Fluoreszenzintensitäten F_{50} mit steigendem Mo-Gehalt der Verbindungen feststellen. Mo ist sowohl in oxidischer als auch in metallischer, legierter Form Bestandteil von literaturbekannten, edelmetallhaltigen DMFC-Katalysatorsystemen (Abb. 1.3, Abb. 1.4). Ein edelmetallfreier Mo-haltiger DMFC-Katalysator ist nicht bekannt.

Aufgrund der gegenüber den oxidischen Materialien erhöhten Fluoreszenzintensitätszunahme wurden alle durch Reduktion der entsprechend zusammengesetzten Oxide erhaltenen Materialien für weitere Untersuchungen ausgewählt, um ihre Eignung als Leitsubstanz für eine weitere evolutionäre Materialentwicklung zu überprüfen.

2.3.2.3 Fluoreszenzbasierte Validierung der Hochdurchsatzergebnisse

Zur Validierung der im Hochdurchsatzscreening identifizierten Materialien $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, $\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$, $\text{Cu}_{25}\text{Mo}_{75}$, FeMoTa und FeMoTi als mögliche Leitstrukturen für die weitere

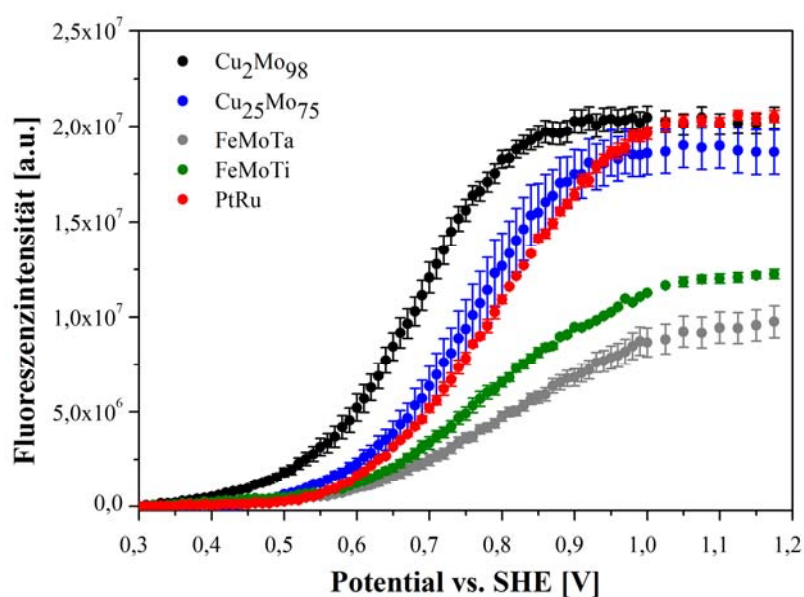


Abb. 2.83 Validierung des gemittelten Fluoreszenzintensitätsverlaufs ($n=4$, PtRu $n=2$) über den potentiellen Leitstrukturen $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, $\text{Cu}_{25}\text{Mo}_{75}$, FeMoTa und FeMoTi.

Tab. 2.11 Validierung der Aktivitätsvergleichsgrößen E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ der im Hochdurchsatzscreening identifizierten Materialien.

Verbindung*	Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [a.u.]	Halbfluoreszenzintensitäts-potential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
$\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$	0,533	$1,07 \times 10^7$	0,669
$\text{Cu}_{25}\text{Mo}_{75}$	0,598	$9,45 \times 10^6$	0,739
PtRu	0,616⁺	$9,82 \times 10^{6+}$	0,782⁺
FeMoTa	0,618	$4,59 \times 10^6$	0,795
FeMoTi	0,624	$5,99 \times 10^6$	0,781
$\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$	-	-	-

* geordnet nach ansteigendem E_{Onset} ; ⁺ bestimmt in Abschnitt 2.2.6.9.3 (Messung mit Glasfritten)

Materialentwicklung wurden fluoreszenzintensitätsbasierte Aktivitätsmessungen an jeweils vier mit den entsprechenden Materialien belegten Materialsots (Abschnitt 5.4.5) unter Verwendung von Glasfritten und Anwendung der Hochdurchsatzmessparameter in der Hochdurchsatzapparatur durchgeführt.

Die aus den gemessenen Fluoreszenzintensitätsverläufen (Abb. 2.83) bestimmten Aktivitätsvergleichsgrößen (Tab. 2.11) bestätigten $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ als Material mit dem niedrigsten Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} , mit einer gegenüber PtRu leicht erhöhten Fluoreszenzintensität F_{50} und dem niedrigsten Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$. Die

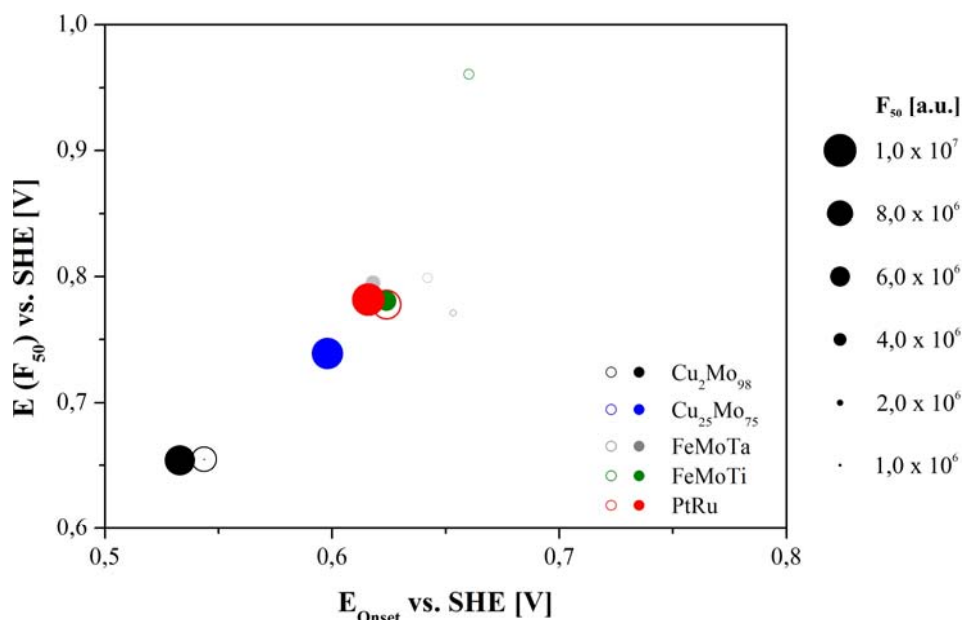


Abb. 2.84 Vergleich der jeweiligen Materialaktivitäten bzgl. der elektrokatalytischen Oxidation von Methanol anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und der jeweiligen Fluoreszenzintensität F_{50} ; Kreise: Lage basierend auf den im Hochdurchsatzscreening bestimmten Vergleichsgrößen, ausgefüllte Kreise: Lage basierend auf der in der fluoreszenzbasierten Validierung bestimmten Vergleichsgrößen.

Vergleichsgrößen von $\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$, das im Hochdurchsatzscreening als zweitaktivste Verbindung identifiziert wurde, konnten aufgrund einer reproduzierbaren Fluoreszenzzunahme direkt bei Messbeginn nicht bestimmt werden (s. Anhang, Abschnitt 5.6). $\text{Cu}_{25}\text{Mo}_{75}$ zeigte im Gegensatz zur Hochdurchsatzmessung das zweitniedrigste Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} bei einer mit PtRu vergleichbaren Fluoreszenzintensität F_{50} , während die beiden ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi aufgrund der errechneten Aktivitätsvergleichsgrößen wie im Hochdurchsatzscreening erneut als dritt- bzw. viertaktivste Verbindung eingestuft werden konnten.

Abb. 2.84 vergleicht die im Hochdurchsatzscreening und während der Validierung ermittelten Aktivitätsvergleichsgrößen anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und der jeweiligen Fluoreszenzintensität F_{50} . Der Einsatz von Glasfritten zur Vermeidung der Querdiffusion des während der anodischen Methanoxidation in einer Folgereaktion durch Protonierung der vorliegenden Chininspezies gebildeten fluoreszierenden Farbstoffes führte bei allen betrachteten Materialien zu einer Erhöhung der erhaltenen Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} . Durch die Diffusionseinschränkung, die die Verfolgungsmöglichkeit der Fluoreszenzintensitätsentwicklung ohne Diffusionsverluste verbesserte, wurde eine bessere Datengrundlage für die Berechnung der Aktivitätsvergleichsgrößen geschaffen. Dadurch erfolgte eine geringe Verschiebung zu niedrigeren Fluoreszenzintensitäts-onsetpotentialwerten E_{Onset} und Halbfluoreszenzintensitäts-potentialwerten $E(F_{50})$ im Vergleich zu den aus den Hochdurchsatzmessungen bestimmten Aktivitätsvergleichswerten. Die relative Aktivitätseinstufung der neuen Materialien blieb jedoch weitestgehend erhalten und bestätigte damit die Verwendung des Messaufbaus sowohl zum Screening nach neuen Materialien als auch zur Validierung der im Screening identifizierten Substanzen.

Wegen den im Vergleich zur Referenzverbindung PtRu auch in den Validierungsmessungen bestätigten bei niedrigeren Fluoreszenzintensitäts-onsetpotentialen E_{Onset} auftretenden Fluoreszenzentwicklungen sowie den mit PtRu vergleichbaren Fluoreszenzintensitätswerten F_{50} , wurde das binäre Cu/Mo-System als Leitverbindung für die weitere kombinatorische Materialentwicklung ausgewählt.

2.3.2.4 Untersuchungen im binären Cu/ Mo-System (2. Generation) sowie an den ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi

2.3.2.4.1 Fluoreszenzbasierte Untersuchungen mit und ohne Methanolzusatz zum Elektrolyten

Zur Verifizierung der hohen Aktivität der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ sowie der Aktivität der Verbindungen FeMoTa und FeMoTi wurden die Materialien mit und ohne Methanolzusatz im Elektrolyten vermessen. Die Klärung der Auswirkung des Cu- bzw. Mo-Gehaltes auf die Aktivität des in vorherigen Arbeiten als säurestabil bestimmten Zusammensetzungsbereichs bis 50 Mol-% Mo (s. Anhang, Abschnitt 5.5.3) und des binären Cu/ Mo-Systems erfolgte

Tab. 2.12 Aktivitätsvergleichsgrößen E_{Onset} , F_{50} und $E(F_{50})$ der Materialien bei Vermessung mit und ohne Methanol (MeOH).

Verbindung*		Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [a.u.]	Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
mit MeOH	$\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$	0,511	$1,02 \times 10^7$	0,663
	$\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$	0,505	$8,86 \times 10^6$	0,619
	$\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$	0,561	$7,01 \times 10^6$	0,726
	$\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$	0,563	$1,74 \times 10^6$	0,787
	FeMoTa	0,605	$4,59 \times 10^6$	0,795
	FeMoTi	0,607	$5,26 \times 10^6$	0,810
ohne MeOH	$\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$	0,522	$9,24 \times 10^6$	0,727
	$\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$	0,538	$9,31 \times 10^6$	0,680
	$\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$	0,577	$4,62 \times 10^6$	0,793
	$\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$	0,572	$9,65 \times 10^5$	0,728
	FeMoTa	0,603	$4,34 \times 10^6$	0,822
	FeMoTi	0,607	$5,18 \times 10^6$	0,855

* geordnet nach sinkendem Mo-Gehalt

durch eine zusätzliche Vermessung der neu synthetisierten Verbindungen $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$ und $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ nach identischer, im vorherigen Abschnitt beschriebener Vorgehensweise. Tab. 2.12 fasst die aus dem in Abb. 2.85 dargestellten Fluoreszenzintensitätsverlauf berechneten Aktivitätsvergleichsgrößen zusammen.

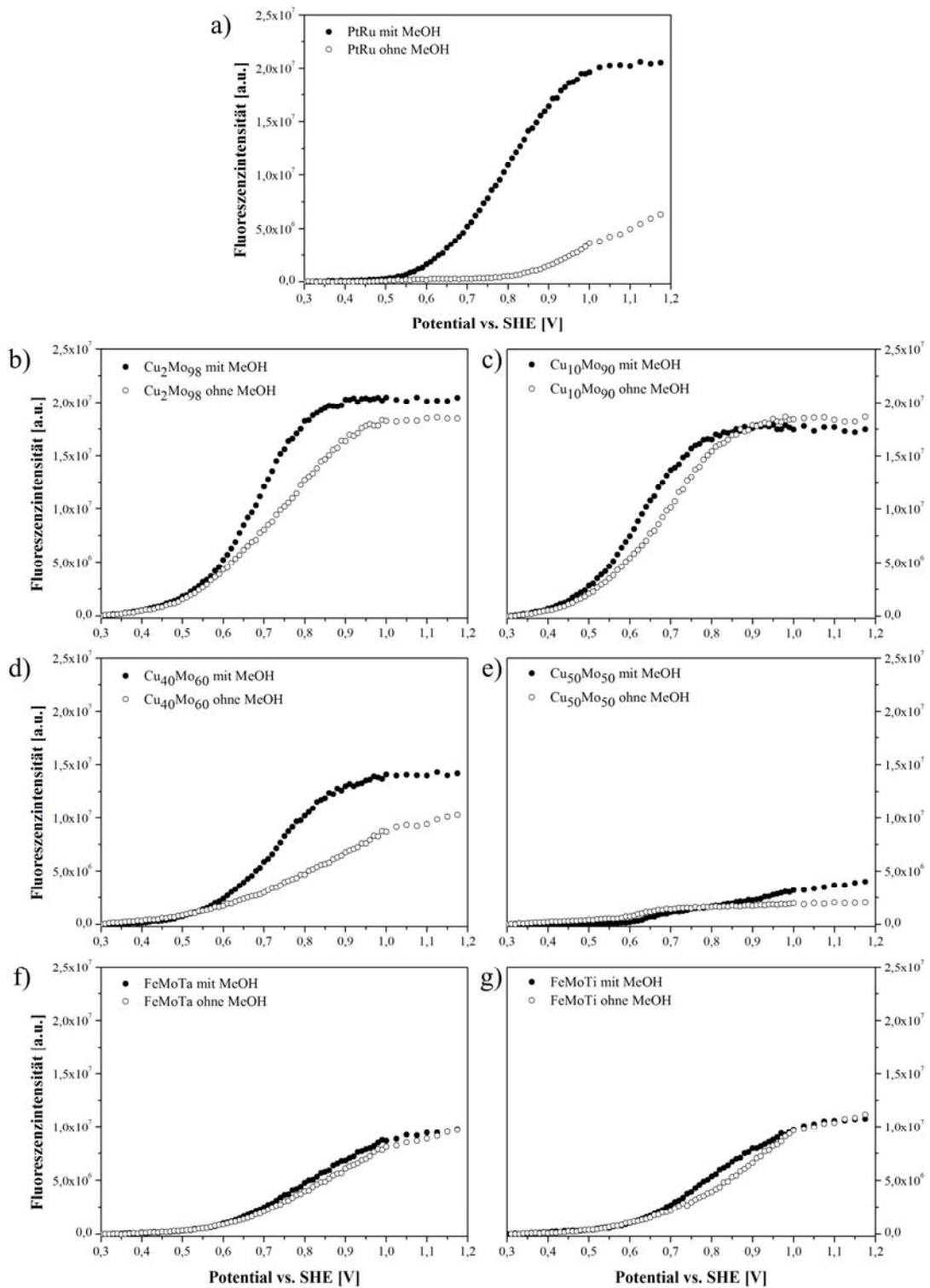


Abb. 2.85 Fluoreszenzbasierte Vermessung der Materialien mit und ohne Methanol (MeOH) a) PtRu, b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, c) $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$, d) $\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$, e) $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$, f) FeMoTa und g) FeMoTi; MeOH: Methanol; jeweils $n=2$; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

Im Gegensatz zur Referenzverbindung PtRu, bei deren Vermessung ohne Methanol lediglich eine Fluoreszenzzunahme aufgrund der Umsetzung des gelösten Sauerstoffs bei potentialen über 0,80 V vs. SHE erkennbar war (Abb. 2.85 a), zeigten alle Verbindungen eine Zunahme der Fluoreszenzintensität bei vergleichbaren Fluoreszenzintensitätsonsetpotentialwerten E_{Onset} bei Anwesenheit und Abwesenheit des Eduktes Methanol (Abb. 2.85 b-g). Bei den binären Cu/Mo-Verbindungen zeigte sich eine Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} und des Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} mit steigendem Cu-Gehalt und damit sinkendem Mo-Gehalt der Verbindungen (Tab. 2.12). Mit steigendem Cu-Gehalt wurden geringere Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} erreicht. Zusätzlich verschob sich das Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} zu höheren Potentialwerten. Tendenziell gleiches Verhalten zeigten die Werte der Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$. Deutliche Unterschiede in den Fluoreszenzintensitätswerten F_{50} zwischen den Messungen mit und ohne Methanol ließen sich bei den Verbindungen $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$ und $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ feststellen (Abb. 2.85 b-d). Auffallend war der Unterschied zwischen den maximal erreichten Fluoreszenzintensitäten in den Messungen von $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ und $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$ im methanolhaltigen Elektrolyten, bei gleichzeitigem fast identischen Fluoreszenzintensitätsverlauf bei Vermessung der Materialien in Abwesenheit von Methanol (Abb. 2.85 b,c).

Die ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi zeigten mit einem Mo-Gehalt von 33 Mol-% bei der Messung mit und ohne Methanol vergleichbare Werte sowohl für die Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} als auch für die erreichten Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} . Hier konnten deutlich geringere Unterschiede im erhaltenen Fluoreszenzintensitätsverlauf im Vergleich zu den binären CuMo-Verbindungen bei Vermessung der Materialien bei Gegenwart und Abwesenheit von Methanol im Elektrolyten erhalten werden. Die Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} und Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} waren vergleichbar. Lediglich bei FeMoTi zeigte sich, abhängig von der Anwesenheit von Methanol, ein geringfügig unterschiedlicher Fluoreszenzintensitätsverlauf (Abb. 2.85 g).

Die, im Gegensatz zum Referenzmaterial PtRu, ohne die Anwesenheit von Methanol auftretende Fluoreszenzentwicklung deutete auf das Vorhandensein einer alternativen, mit dem Umsatz von Methanol konkurrierenden fluoreszenzentwickelnden Reaktionsmöglichkeit hin. Denkbare Reaktionen wären dabei z. B. die katalytische Umsetzung des Chinins an den Verbindungen oder die Komplexbildung aus herausgelösten Verbindungsbestandteilen der vorliegenden Chininspezies.

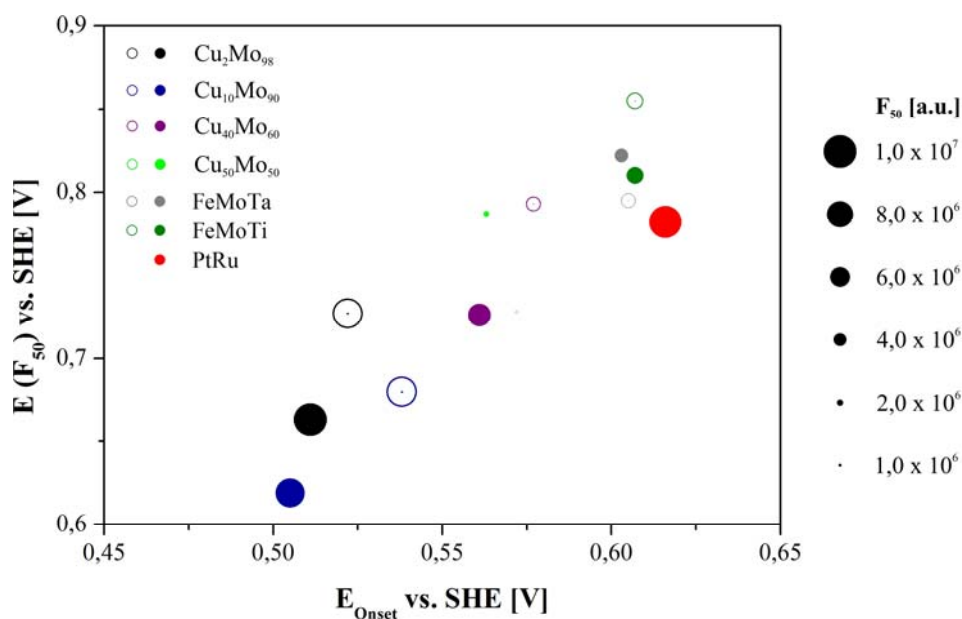


Abb. 2.86 Vergleich der Fluoreszenzentwicklung über den Verbindungen des binären Cu/Mo-Systems sowie der Verbindungen FeMoTa und FeMoTi zwischen der Vermessung mit und ohne methanolhaltigem Elektrolyten anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und den jeweiligen Fluoreszenzintensitäten F_{50} ; ausgefüllte Kreise: Vermessung mit Methanol, Kreise: Vermessung ohne Methanol.

Basierend auf den in Tab. 2.12 angegebenen Aktivitätsvergleichsgrößen für die verschiedenen untersuchten Verbindungen, zeigt Abb. 2.86 die Korrelationen der Aktivitätsvergleichsgrößenentwicklung mit dem steigenden Mo-Gehalt bei Vermessung der Materialien mit und ohne Methanol. Man kann erkennen, dass $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ im Falle der Vermessung im methanolhaltigen Elektrolyten das zweitniedrigste Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} und den höchsten Fluoreszenzintensitätswert F_{50} aufwies. Ein vergleichbares Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} zeigte bei geringerem Fluoreszenzintensitätswert F_{50} lediglich $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$. Beim Wechsel zum methanolfreien Elektrolyten zeigte $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, im Vergleich zu $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$, eine größere Abnahme des Fluoreszenz-intensitätswertes F_{50} und eine größere Verschiebung des Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$. Hinsichtlich der unabhängig von der Anwesenheit von Methanol auftretenden Fluoreszenzentwicklung weist dieser Vergleich, in Kombination mit dem bereits zuvor beschriebenen fast identischen Fluoreszenzintensitätsverlauf bei Vermessung der Materialien in Abwesenheit von Methanol (Abb. 2.85 b,c) auf einen höheren Methanolumsatz durch $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, als durch $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$ im betrachteten Potentialbereich hin. Aufgrund der Ergebnisse stellt $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ die Leitverbindung für weitere kombinatorische Entwicklungsschritte dar.

2.3.2.4.2 Röntgenographische Untersuchungen der Verbindungen

Abb. 2.87 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der in den vorangegangenen fluoreszenz-basierten Untersuchungen betrachteten Materialien.

In allen Verbindungen des binären Cu/Mo-Systems konnten, entsprechend dem Cu/Mo-Phasendiagramm [283], durch die durchgeführte Reduktion in H_2 bei $450^\circ C$ keine metallischen Cu/Mo-Phasen erzeugt werden. Dementsprechend zeigte das Diffraktogramm der Verbindung Cu_2Mo_{98} (Abb. 2.87 a, b) lediglich Reflexe, die der Phase MoO_2 (Tugarinovit, ASTM # 86-0135) zuzuordnen waren. Die geringe Halbwertsbreite der Reflexe ließ auf eine hohe Kristallinität der Verbindung schließen. Neben dem möglichen Vorliegen eines amorphen Cu-Anteils wiesen die aus einer Rietveld-Verfeinerung bestimmten Gitterparameter des monoklinen Kristallsystems, angesichts deren Abweichungen vom Referenzsystem MoO_2 , auf eine Substitution der Mo-Atome im Kristallgitter durch Cu-Atome hin (Tab. 2.13).

Tab. 2.13 Vergleich der Gitterparameter von MoO_2 (Tugarinovit, ASTM # 86-0135) und Cu_2Mo_{98} .

		Gitterparameter			
		a	b	c	β
absolut	MoO_2 (Tugarinovit)	5,667	4,859	5,537	119,370
	Cu_2Mo_{98}	5,606(3)*	4,843(2)*	5,6169(3)*	120,921(1)*
relativ	MoO_2 (Tugarinovit) / Cu_2Mo_{98}	1,011	1,003	0,986	0,987

* (X): Standardabweichung der letzten angegebenen Stelle

Bei den Verbindungen mit höherem Cu-Gehalt konnte, neben einer Cu-substituierten MoO_2 -Phase, eine elementare Cu-Phase (ASTM # 85-13562) identifiziert werden. Die Substitutionsgrenze der Cu-Atome im MoO_2 -Kristallgitter liegt dabei zwischen 2 Mol-% und 10 Mol-% (Abb. 2.87 b,c). Mit steigendem Cu-Gesamtgehalt nimmt der Anteil des elementaren Cu aufgrund des verringerten Mo-Gehaltes und damit der verminderten Kapazität der MoO_2 -Phase für die Aufnahme von Cu-Atomen in das MoO_2 -Kristallgitter zu. (Abb. 2.87 c-f). Eine Aus

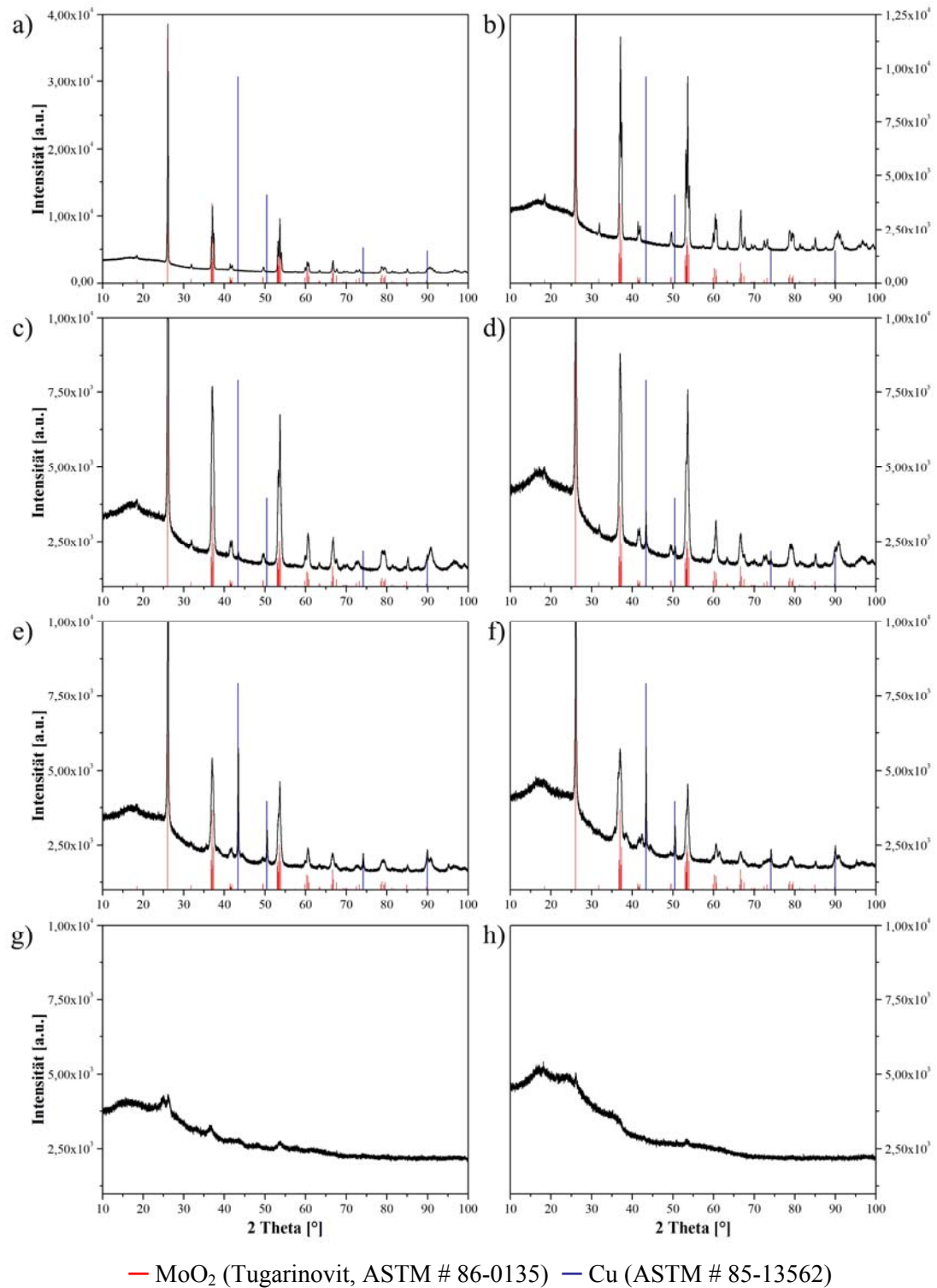


Abb. 2.87 Röntgenpulverdiffraktogramme von a) $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ (Übersicht), b) $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ (Ausschnitt), c) $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$, d) $\text{Cu}_{25}\text{Mo}_{75}$, e) $\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$, f) $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$, g) FeMoTa und h) FeMoTi ; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

sage über die Struktur der ternären Mo-haltigen Verbindungen ist aufgrund des amorphen Charakters nicht möglich (Abb. 2.87 g, h).

Die Fluoreszenzentwicklung zeigte demnach eine starke Abhängigkeit von dem in den Verbindungen vorliegenden Verhältnis der beiden identifizierten Phasen Cu und MoO₂ mit den im Kristallgitter gelösten Cu-Atom. Ein steigender Gehalt an elementarem Cu und damit eine anteilige Verminderung der Cu-haltigen MoO₂-Phase führte demnach zu einer Verminderung des Fluoreszenzintensitätswertes F_{50} und einer Verschiebung des Fluoreszenzintensitäts-onsetpotentials E_{Onset} sowie des Halbfluoreszenzintensitätspotentials $E(F_{50})$ zu höheren Potentialwerten. Ein Vergleich des Fluoreszenzverlaufs (Abb. 2.87 b, c) und des Röntgendiffraktogrammes (Abb. 2.87 a-c) der Verbindungen Cu₂Mo₉₈ und Cu₁₀Mo₉₀, zeigte, dass sich die Existenz einer elementaren Cu-Phase nur im Falle der Anwesenheit von Methanol zu einer Verminderung des Fluoreszenzintensitätswertes F_{50} führte, was auf eine Verminderung dieses Wertes aufgrund eines verminderten Methanolumsatzes hinweist.

Das Fehlen von Reflexen in den Diffraktogrammen der ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi (Abb. 2.87 g, h) deutet auf den amorphen Charakter der Verbindungen hin. Diese Analogie spiegelte sich in dem erhaltenen, nahezu identischen Fluoreszenzintensitätsverlauf (Abb. 2.85 f, g) bei der Vermessung der Materialien mit und ohne Methanol wieder. Die großen Gemeinsamkeiten und die geringfügigen Unterschiede im Fluoreszenzverlauf hinsichtlich der Vergleichsgrößen beruhen somit nur auf den jeweiligen Elementkombinationen und nicht auf strukturellen Gegebenheiten.

2.3.2.4.3 Massenspektrometrische Untersuchung des verwendeten Elektrolyten hinsichtlich der Stabilität der Materialien

Die Stabilität der binären Cu/ Mo-Verbindungen sowie der ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi konnte unter den gewählten Messparametern durch eine massenspektrometrische Analyse des nach den durchgeführten Einzelmessungen aus den Materialbereichen entnommenen Elektrolyten mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) hinsichtlich der in den Materialien enthaltenen Elemente bestimmt werden. Die mögliche Diffusion einzelner Metallionen durch die verwendeten Glasfritten aus den betrachteten Materialbereichen hinaus ermöglichte lediglich eine relative Betrachtung der erhaltenen Gehaltswerte und deren Ver-

Tab. 2.14 Mittels ICP-MS ermittelter Gehalt der verwendeten Elemente im Elektrolyten des betrachteten Materialbereiches.

	Verbindung	Ti [ppm]	Cu [ppm]	Mo [ppm]	Ta [ppm]	Co/Mo theo. [-]	Co/Mo gem. [-]
mit Methanol	Cu₅₀Mo₅₀	-	16,3	18,8	-	1,00	0,87
	Cu₄₀Mo₆₀	-	15,0	27,1	-	0,66	0,55
	Cu₂₅Mo₇₅*	-	17,2	36,5	-	0,33	0,46
	Cu₁₀Mo₉₀	-	3,7	24,1	-	0,11	0,15
	Cu₂Mo₉₈	-	1,2	25,4	-	0,02	0,05
	FeMoTa	-	-	2,5	0,0	-	-
	FeMoTi	4,3	-	20,1	-	-	-
ohne Methanol	Cu₅₀Mo₅₀	-	25,6	28,5	-	1,00	0,90
	Cu₄₀Mo₆₀	-	21,4	31,8	-	0,66	0,67
	Cu₁₀Mo₉₀	-	4,3	21,4	-	0,11	0,19
	Cu₂Mo₉₈	-	1,0	20,3	-	0,02	0,05
	FeMoTa	-	-	2,8	0,0	-	-
	FeMoTi	0,6	-	6,8	-	-	-

* lediglich mit Methanolzusatz bestimmt

gleich mit dem theoretischen molaren Elementverhältnis in den jeweiligen Verbindungen (Tab. 2.14). Ein Nachweis von Fe war wegen der auftretenden Fluoreszenz nicht möglich.

Die geringen Abweichungen des Cu/ Mo-Verhältnisses der im Elektrolyten gemessenen Cu- und Mo-Gehalte von den theoretisch berechneten Werten wiesen auf eine stöchiometrische Auflösung der binären Cu/ Mo-Materialien hin, unabhängig von den vorliegenden Cu- bzw. Mo-haltigen Phasen sowie der An- oder Abwesenheit von Methanol. Bei der ternären Verbindung FeMoTi konnte ein gegenüber dem molaren Elementverhältnis in der Verbindung erhöhter Mo-Gehalt gegenüber dem Ti-Gehalt im Elektrolyten festgestellt werden, während im Elektrolyten über der Verbindung FeMoTa lediglich die Anwesenheit von Mo-Spezies festzustellen war.

Der Nachweis der in den jeweiligen Verbindungen enthaltenen Elemente Cu, Mo und Ti im Elektrolyten deutete auf die Instabilität der untersuchten Materialien unter den verwendeten Messparametern hin. Neben der bereits in Abschnitt 2.3.2.4.1 erwähnten Möglichkeit einer katalytischen Umsetzung der vorhandenen Chininspezies als Konkurrenzreaktion zur Umsetzung des Methanols an den Materialien, bestätigten die Ergebnisse die Möglichkeit einer stöchiometrischen Folgereaktion der herausgelösten Elementspezies unter Einbezug der Vorstufen des fluoreszierenden Farbstoffes. Die Instabilität der untersuchten Verbindungen war damit eine mögliche Erklärung für die in vorherigen Untersuchungen bei Anwesenheit von Methanol beobachtete geringfügig erhöhte und vermutlich auf dessen Oxidation an den untersuchten Materialien zurückzuführende Fluoreszenzentwicklung.

2.3.2.4.4 Betrachtung der während der Einzelmessung der Verbindungen erhaltenen Ströme

Im Falle einer Hochdurchsatzmessung und damit der Belegung der einzelnen Materialbereiche mit verschiedenen Verbindungen setzte sich das erhaltene Gesamtstromsignal aus der Summe der mit den an den einzelnen Arbeitselektroden ablaufenden Prozessen korrelierenden Teilströmen zusammen. Die Belegung von Materialbereichen des Arbeitselektrodenarrays mit einer einzigen Verbindung, wie im Falle der fluoreszenzbasierten Einzelmessungen, ermöglichte die Zuordnung des gemessenen Stromsignals zu den an der betrachteten Verbindung ablaufenden Vorgängen.

Abb. 2.88 zeigt das Verhalten des Referenzmaterials PtRu, der ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi sowie der binären Verbindungen Cu₂Mo₉₈, Cu₁₀Mo₉₀, Cu₄₀Mo₆₀ und

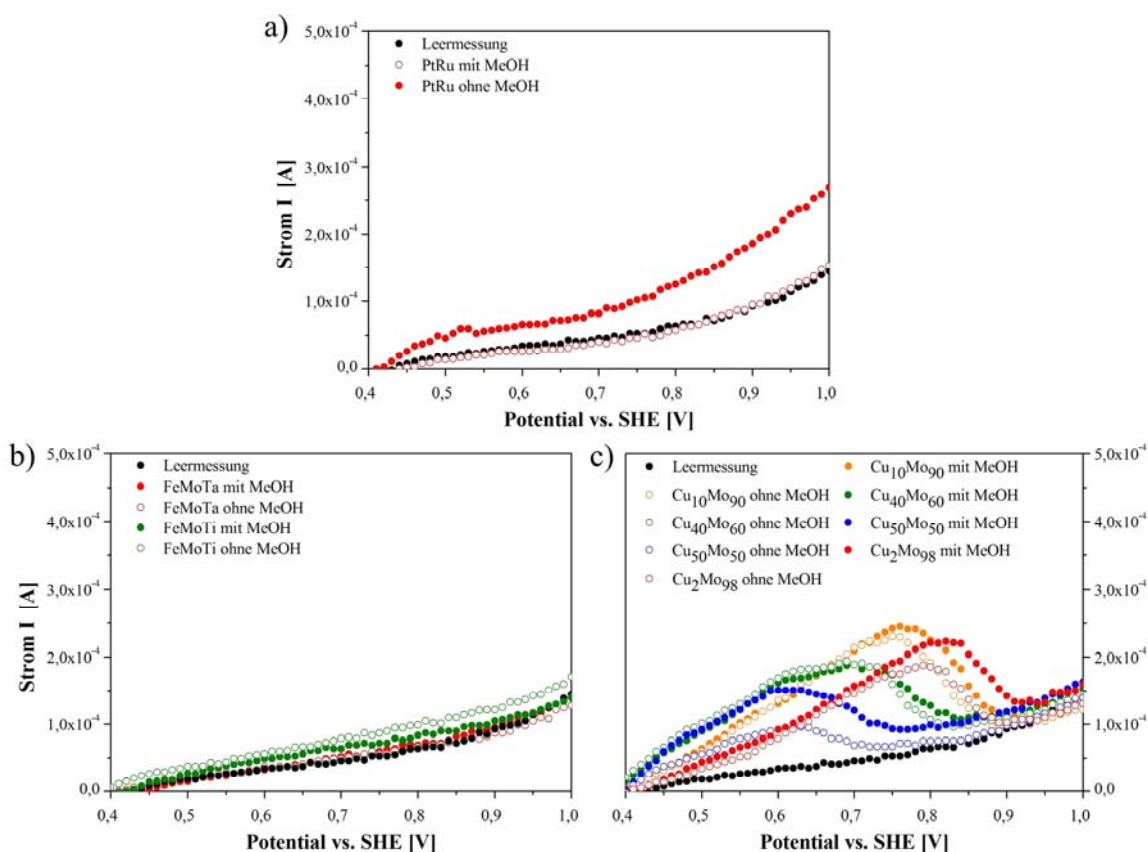


Abb. 2.88 Stromverlauf von jeweils 4 mit a) PtRu, b) der ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi sowie c) Cu₂Mo₉₈, Cu₁₀Mo₉₀, Cu₄₀Mo₆₀ und Cu₅₀Mo₅₀ beschichteten Materialbereiche während der Vermessung unter Verwendung methanolhaltiger und methanolfreier Elektrolyten; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

$\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ erhaltenen Ströme in An- und Abwesenheit von Methanol im verwendeten Elektrolyten (s. Abschnitt 2.3.2.4.1.)

Bei der Vermessung von PtRu konnte in Abwesenheit von Methanol keine Abweichung des erhaltenen Stromsignals von dem Stromverlauf eines unbeschichteten Arbeitselektrodenarrays festgestellt werden. Die katalytische Oxidation von Methanol an PtRu führte erwartungsgemäß zu einem mit steigendem Potential kontinuierlich zunehmenden Stromsignal (Abb. 2.88 a). Die erhaltenen Ströme korrelieren demnach mit dem in Abb. 2.85 a dargestellten Fluoreszenzintensitätsverlauf.

Im Falle der ternären Verbindungen FeMoTa und FeMoTi konnte sowohl bei ihrer Vermessung mit als auch ohne Methanolzusatz im Elektrolyten lediglich eine geringe Zunahme der Ströme gegenüber dem Stromverlauf eines unbeschichteten Arbeitselektrodenarrays und damit keine Korrelation zwischen den erhaltenen Fluoreszenzintensitäts- und Stromverläufen festgestellt werden (Abb. 2.88 b).

Im Gegensatz dazu zeigte der Stromverlauf der binären Cu/Mo-Verbindungen (Abb. 2.88 c) eine deutliche Zunahme im betrachteten Potentialbereich, mit Stromwerten oberhalb der im Falle von PtRu gemessenen Werte und einer deutlichen Abhängigkeit von der Materialzusammensetzung sowie der Anwesenheit von Methanol im Elektrolyten. Gegenüber den anderen betrachteten Verbindungen des binären CuMo-Systems weist $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ bei der Vermessung mit Methanol niedrige, mit der Messung einer unbelegten Graphitplatte vergleichbare Ströme im Potentialbereich bis 0,500 V vs. SHE und einem Strommaximum bei 0,825 V vs. SHE auf. Mit steigendem Cu-Gehalt der binären Verbindungen stieg die Höhe der Ströme bei niedrigen Potentialen und es erfolgte eine tendenzielle Verschiebung der maximalen Ströme zu niedrigeren Potentialen. Die den Vermessungen der Verbindungen ohne Methanolzusatz entsprechenden Stromverläufe zeigten eine vergleichbare Entwicklung mit steigendem Potential. Aufgrund der Absenkung der Höhe der maximalen Ströme und deren Verschiebung zu niedrigeren Potentialen ergab sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Messungen mit und ohne Methanol. Die deutlichsten Unterschiede bei maximalen Stromwerten konnten im Fall der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ zwischen der Messung mit und ohne Methanol festgestellt werden.

Der Nachweis der stöchiometrischen Cu- und Mo-Gehalte in den verwendeten Elektrolyten nach Vermessung der binären Cu/Mo-Verbindungen (Abschnitt 2.3.2.4.3) legte nahe, dass sich der, gegenüber der Vermessung von PtRu, sowohl in An- und Abwesenheit von Methanol auftretende hohe Strom sowie dessen Verlauf hauptsächlich durch die Auflösung

der Materialien begründen ließ. Die Tendenz zur Absenkung des maximalen Stroms sowie die Verschiebung ihrer Lage zu niedrigeren Potentialen schien mit dem zunehmenden kristallinen Cu-Anteil und dem damit sinkenden Anteil an Cu-haltigem MoO_2 an der Phasenzusammensetzung der binären Verbindungen übereinzustimmen (Abschnitt 2.3.2.4.2). Aufgrund des unterschiedlichen Stromverlaufs der Vermessung der Materialien mit und ohne Methanol konnte eine Oxidation des Methanols an den betrachteten Materialien nicht ausgeschlossen werden. Die größten Unterschiede zwischen den beiden Stromverläufen bei hohen Stromwerten und damit einer hohen Wahrscheinlichkeit einer Elektrooxidationsaktivität gegenüber Methanol zeigte sich bei $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ (Abb. 2.88 c).

Die Verwendung von $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ als Leitstruktur für weitere kombinatorische Materialentwicklungsschritte war somit von der Stabilisierung der vorliegenden Cu-haltigen MoO_2 -Phase gegenüber den elektrochemischen Einflüssen unter gleichzeitigem Erhalt der Werte der Aktivitätsvergleichsgrößen sowie der Korrelation der Fluoreszenz-intensitätsentwicklung mit dem Methanolumsatz abhängig.

2.3.2.5 Versuch der strukturellen Stabilisierung der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ (3. Generation)

Trotz des Nachweises einer der theoretischen molaren Zusammensetzung der binären Cu/Mo-Verbindungen entsprechenden Cu- und Mo-Gehaltes nach Durchführung der Messung im methanolhaltigen bzw. methanolfreien Elektrolyten und damit der Instabilität der Materialien im betrachteten Potentialbereich konnte, aufgrund des unterschiedlichen Fluoreszenzintensitätsverlaufs sowie des unterschiedlich gemessenen Stroms in An- oder Abwesenheit von Methanol (Abschnitt 2.3.2.4) eine Aktivität der Verbindungen bzgl. der Elektrooxidation von Methanol nicht ausgeschlossen werden. Im Vergleich zu den anderen betrachteten Verbindungen des binären Cu/ Mo-Systems, erreichte $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ die größten Unterschiede zwischen den Strom- (Abb. 2.88) und Fluoreszenzintensitätsverläufen (Abb. 2.87) bei geringem Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} , geringem Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ und hohem Fluoreszenzintensitätswert F_{50} sowie hohem gemessenem Stromwert (Abb. 2.88 c).

													13	14	15	16
													B			
													Al	Si		
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge					Se
Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag		In	Sn	Sb				Te
La	Hf	Ta	W	Re		Ir	Pt	Au			Pb	Bi				

nicht verwendet

 nicht verwendbar

säurestabiles Oxid

 verwendet

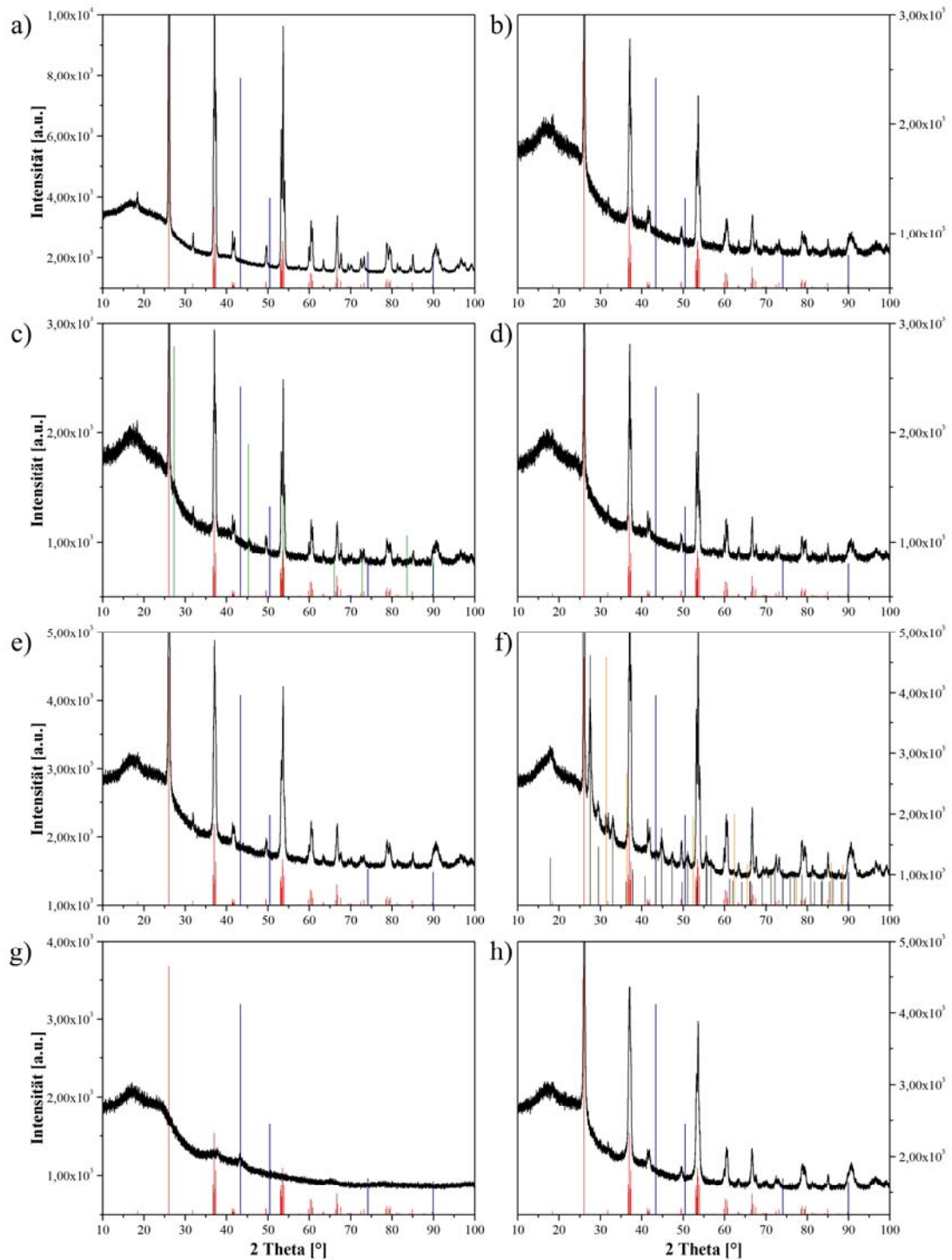
neues Syntheseelement

 Matrixelement

Abb. 2.89 Verwendete Elemente zur Stabilisierung der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ und deren Lage im PSE (Ausschnitt).

Die in vorherigen Arbeiten auf ihre Langzeitstabilität gegenüber 1 M H_2SO_4 getestete Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ [111] entstand, ungeachtet möglicher amorpher Verbindungsanteile, durch die Substitution von Mo-Atomen durch Cu-Atome im Kristallgitter des als salz- und schwefelsäurestabil [284] beschriebenen und somit für einen Einsatz als Matrixverbindung im sauren Milieu der MEA grundsätzlich geeigneten Tugarinovits (MoO_2). MoO_2 kristallisiert, wie die Oxide der vierwertigen Ionen der Elemente Cr, Ge, Ir, Mn, Nb, Os, Pb, Ru, Sn, Ta, Te, Ti und W, in der tetragonalen Kasserit- (SnO_2) -Struktur [285]. Die strukturelle Ähnlichkeit des im $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ gegenwärtigen Kristallgitters mit der in den Oxiden der vierwertigen Ionen oben genannter Elemente vorliegenden Struktur sowie die Existenz gemischter Oxide der Zusammensetzung $\text{Cr}_{0,19}\text{Mo}_{0,81}\text{O}_2$ und $\text{Cr}_{0,33}\text{Mo}_{0,67}\text{O}_2$ mit ebenfalls tetragonaler Kasserit- (SnO_2) -Struktur [285] deutete auf die Möglichkeit einer Substitution der Mo-Atome durch weitere Fremdatome in der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ unter evtl. Stabilisierung der Gesamtstruktur gegenüber elektrochemischen Einflüsse hin.

Ausgehend von der molaren Zusammensetzung der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, wurden zur Überprüfung der Möglichkeit der Substitution von Mo-Atomen 10, 20, 30, 40 und 50 Mol% des Mo-Anteils durch die Elemente (X) Cr, Ge, Mn, Nb, Pb, Ru, Sn, Ta, Te und Ti (Abb. 2.89) unter Ausbildung der Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{(98-a)}\text{X}_a$ (mit $a = 10, 20, 30, 40$ und 50 Mol% des Mo-Gehaltes in $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$) ersetzt. Dazu war eine erneute Erweiterung des für die Syntheseroute zur Verfügung stehenden



— MoO₂ (Tugarinovit, ASTM # 86-0135) — Cu (ASTM # 85-13562)

— Ge (ASTM # 4-545) — Pb (ASTM # 87-663) — PbMoO₄ (Wulfenit, ASTM # 74-1075)

Abb. 2.90 Röntgenpulverdiffraktogramme von a) Cu₂Mo₉₈, b) Cu₂Mo_{88,2}Cr_{9,8}, c) Cu₂Mo_{88,2}Ge_{9,8}, d) Cu₂Mo_{88,2}Mn_{9,8}, e) Cu₂Mo_{88,2}Nb_{9,8}, f) Cu₂Mo_{88,2}Pb_{9,8}, g) Cu₂Mo_{88,2}Ru_{9,8} und h) Cu₂Mo_{88,2}Sn_{9,8}; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

Elementspektrums notwendig (Abb. 2.89). Die Phasenanalyse (Abb. 2.90) samt Rietveld-Verfeinerung ausgewählter Verbindungen mit dem kleinsten Mo-Substitutionsanteil von 10 Mol-% der Elemente (X) Cr, Ge, Mn, Nb, Pb, Ru und Sn zeigte, dass aufgrund der auftretenden Veränderungen der Gitterparameter (Abb. 2.91, Abschnitt 5.7) des im $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ vorliegenden monoklinen Kristallsystems von einer Substitution der Mo-Atome durch die eingebrachten Fremdatome in jeder der untersuchten Verbindung ausgegangen werden konnte. Dabei kam es lediglich im Falle der Substitution des Mo mit Sn und Pb zu einer deutlichen Erhöhung der Partikelgröße (Abschnitt 5.7). Die Gitterparameter zeigten nicht die erwartete Zunahme mit steigendem Ionenradius und damit ihrer Lage im Periodensystem. Eine genaue Interpretation der Änderungen der Gitterparameter durch die Substitution der Mo-Atome mit den gewählten Elementen erforderte, zusätzlich zur Betrachtung der Ionenradien der Substitutionselemente, die Berücksichtigung des Vorhandenseins in a-Richtung kantenverknüpfter Oktaeder und damit der möglichen Oktaederverzerrung durch die Ausbildung kovalenter Wechselwirkungen zwischen den in den Oktaederlücken situierten Metallatomen. Zusätzlich erforderte diese Betrachtung die Berücksichtigung des durch die Ausbildung

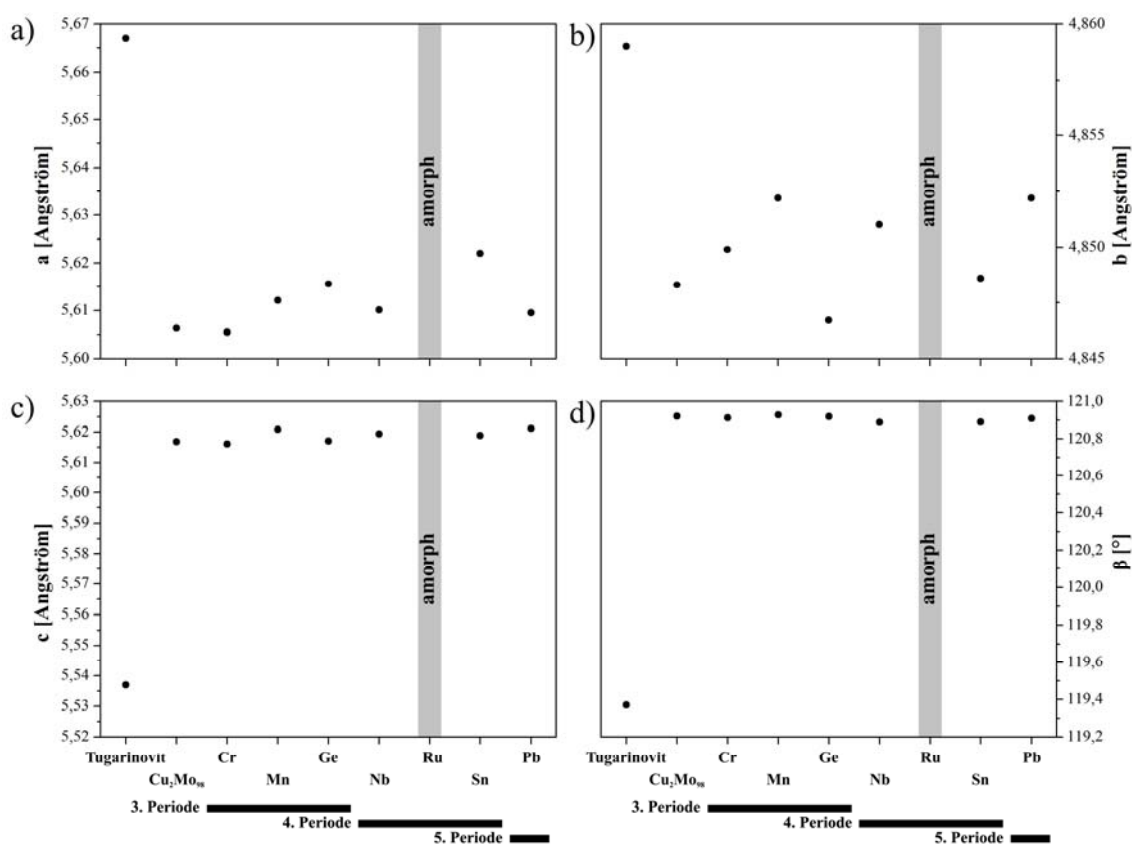


Abb. 2.91 Änderung der Gitterparameter a (a), b (b), c (c) und β (d) in Abhängigkeit des zur Mo-Substitution verwendeten Elementes in den Verbindungen $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{X}_{9,8}$ mit X = Cr, Ge, Mn, Nb, Pb, Ru und Sn; Achsenbeschriftung spalten bzw. zeilenweise.

von zusätzlichen Phasen und dem Vorhandensein von amorphen, mittels Röntgenbeugung nicht identifizierbaren Verbindungsanteilen beeinflussten Substitutionsgrades der Mo-Atome und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die Existenz von weiteren Phasen (Abb. 2.90 c, d) im Falle der Zugabe von Ge (Ge-Anteil im $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{Ge}_{9,8}$: 1,4 %) und Pb (Pb- / PbMoO_4 -(Wulfenit)-Anteil in $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{Pb}_{9,8}$: 1,4 / 15,5 %) neben der aufgrund der Änderungen der Gitterparameter nachweislich Mo-substituierten Cu-haltigen MoO_2 -Ausgangsphase deutete auf das Erreichen der Grenzlöslichkeit der beiden Elemente in der Matrixverbindung hin. Im Falle der Elemente Cr, Mn, Nb, Ru und Sn wurde bei einem angestrebten Substitutionsgrad von 10 Mol-% Mo die Grenzlöslichkeit nicht erreicht. Es kam nicht zu einer Ausbildung weiterer nachweisbarer Phasen (Abb. 2.90 a, b, c, f, g). Für die höheren Mo-Substitutionsgrade von bis zu 50 Mol-% konnte neben der weiteren Mo-Substitution innerhalb der Cu/Mo-Matrix und dem Auftreten amorpher Verbindungsanteile nach Erreichen der Grenzlöslichkeit des Substitutionselementes im Matrixsystem von der Ausbildung elementarer, oxidischer oder zusätzlicher Mo-haltiger Phasen ausgegangen werden.

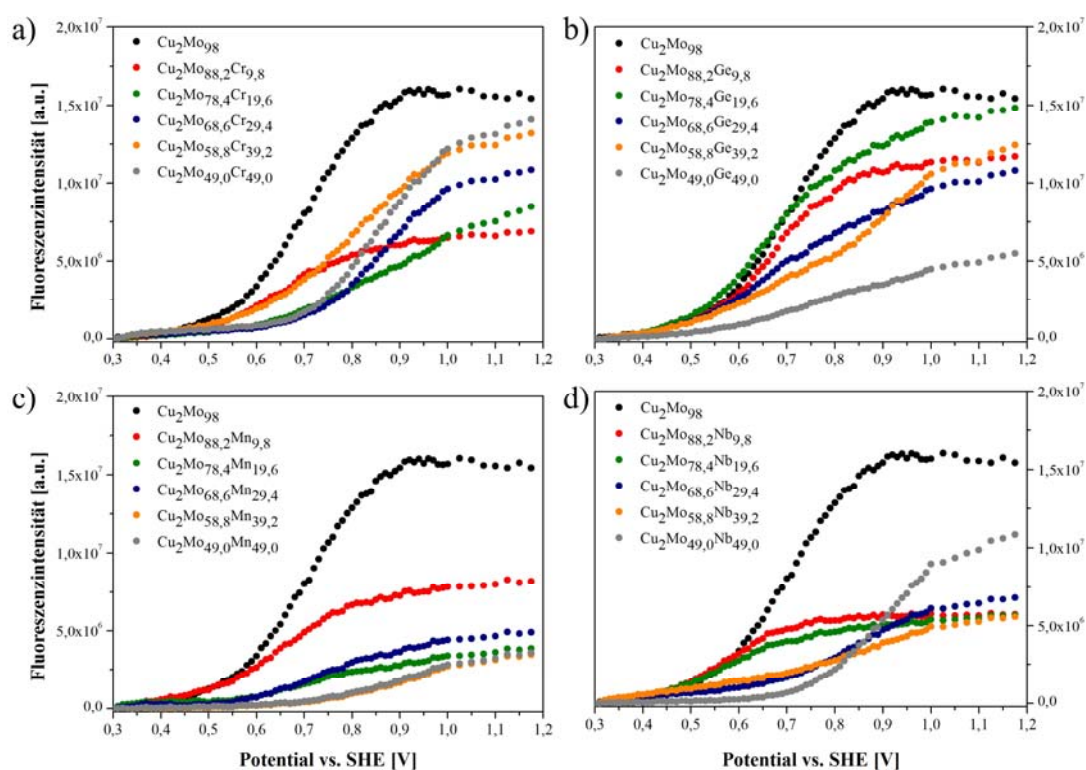


Abb. 2.92 Gemittelter Fluoreszenzintensitätsverlauf ($n=2$) der Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{(98-x)}\text{X}_x$ (mit $x = 10, 20, 30, 40$ und 50 Mol% des Mo-Gehaltes in $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ und $\text{X} =$ a) Cr, b) Ge, c) Mn und d) Nb im vermessenen Potentialbereich, Referenz: $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

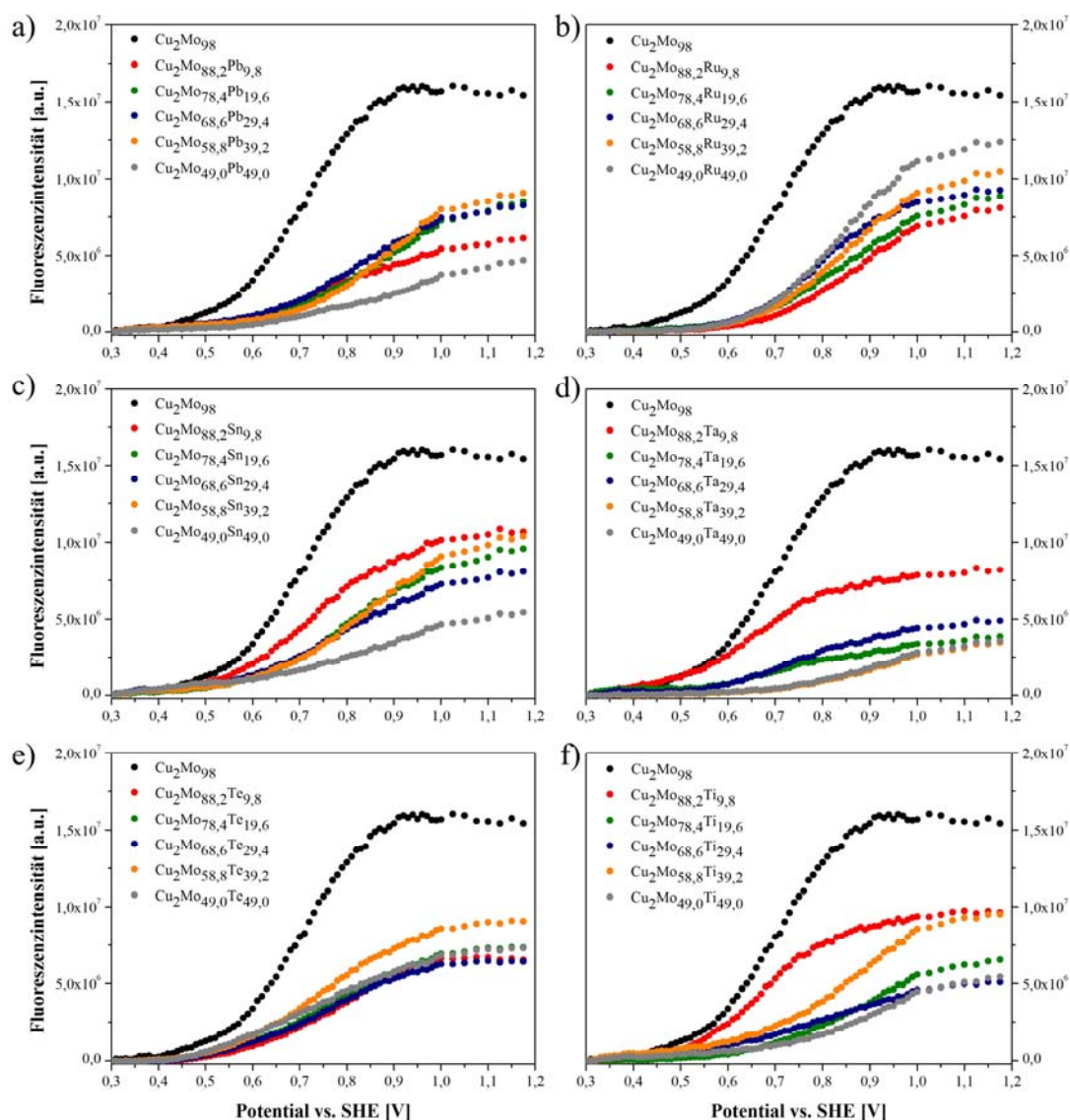


Abb. 2.93 Gemittelter Fluoreszenzintensitätsverlauf ($n=2$) der Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{(98-x)}\text{X}_x$ (mit $x = 10, 20, 30, 40$ und 50 Mol% des Mo-Gehaltes in $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ und $\text{X} =$ a) Pb, b) Ru, c) Sn d) Ta e) Te und f) Ti im vermessenen Potentialbereich, Referenz: $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

Wie die in Gegenwart von Methanol erhaltenen Fluoreszenzintensitätsverläufe der Mo-Substitutionsverbindungen im vermessenen Potentialbereich zeigten (Abb. 2.92, Abb. 2.93), konnte bei keiner der hergestellten Mo-Substitutionsverbindungen eine mit $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ vergleichbare Fluoreszenzintensitätsentwicklung hinsichtlich des Fluoreszenzintensitäts-onsetpotentials E_{Onset} und der maximal erreichten Fluoreszenzintensität F_{max} festgestellt werden.

Abb. 2.94 und Abb. 2.95 vergleichen die Fluoreszenzentwicklungen über den Mo-Substitutionsverbindungen anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und den

jeweiligen erreichten Fluoreszenzintensitäten F_{50} . Als Referenz diente die Ausgangsverbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$. Tendenziell ließ sich mit steigendem molaren Anteil der Substitutions-

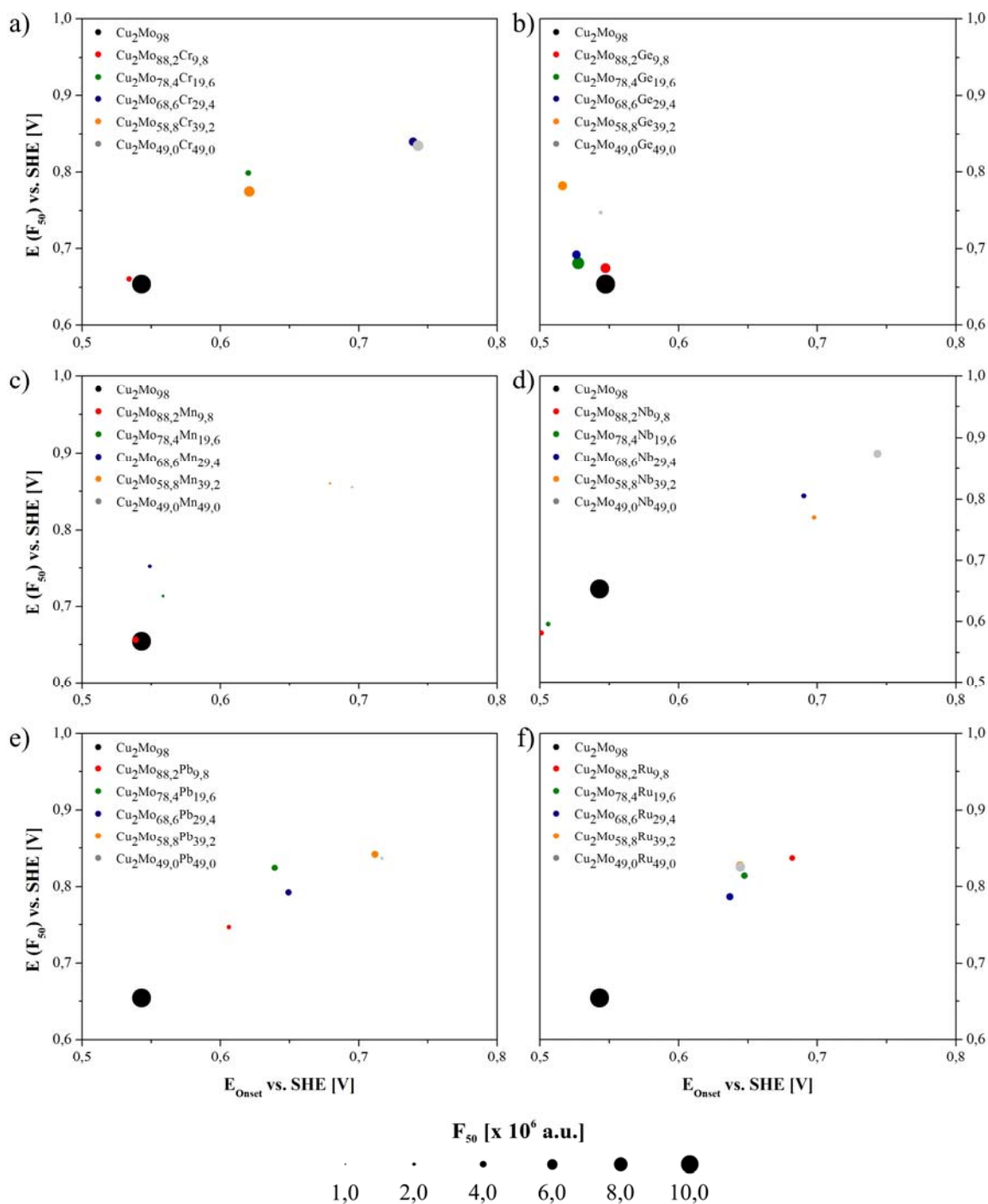


Abb. 2.94 Vergleich der Fluoreszenzentwicklung über den Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{(98-x)}\text{X}_x$ (mit $x = 10, 20, 30, 40$ und 50 Mol% des Mo-Gehaltes in $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ und $\text{X} = \text{a) Cr, b) Ge, c) Mn, d) Nb, e) Pb}$ und f) Ru) anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und der jeweiligen Fluoreszenzintensität F_{50} , Referenz: $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

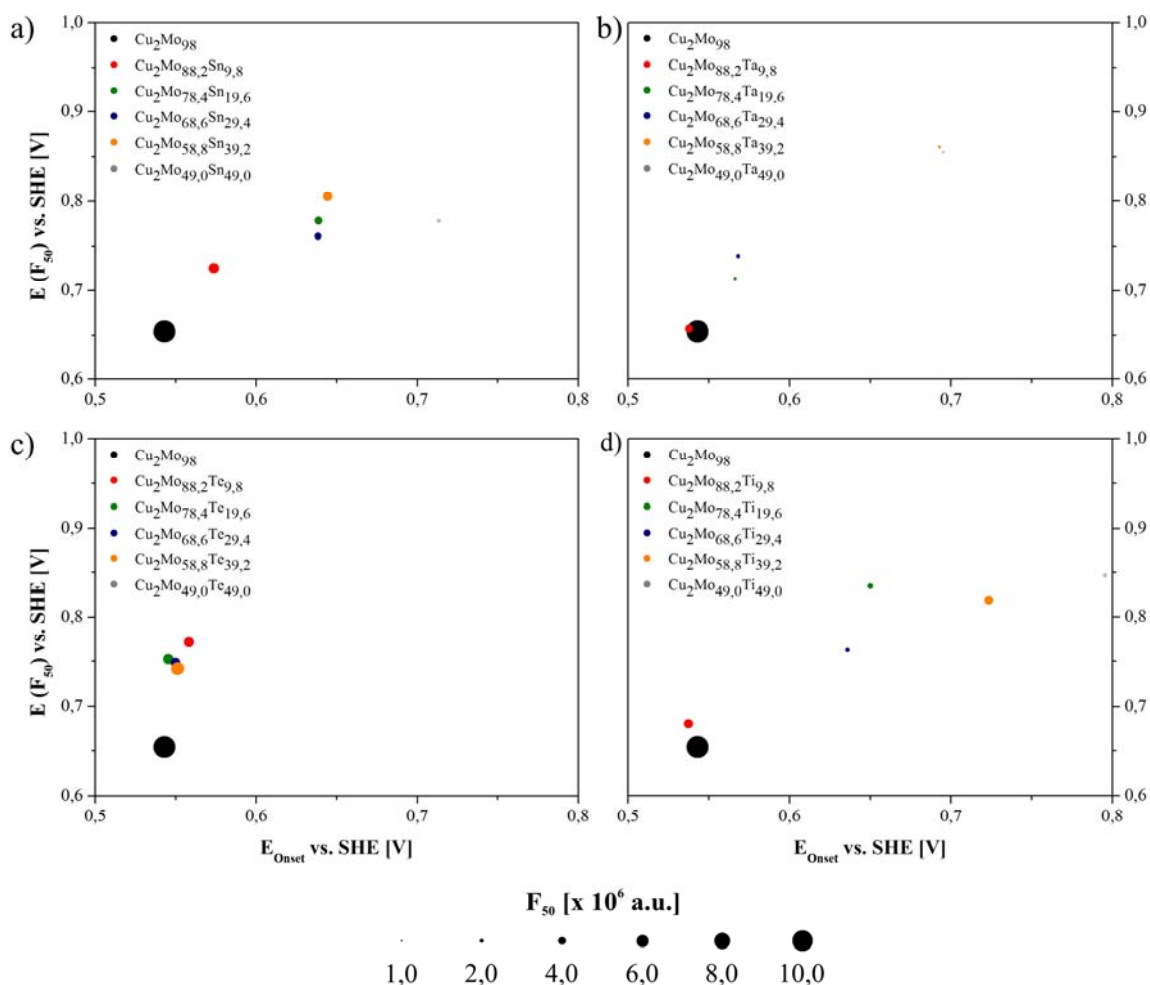


Abb. 2.95 Vergleich der Fluoreszenzentwicklung über den Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{(98-x)}\text{X}_x$ (mit $x = 10, 20, 30, 40$ und 50 Mol% des Mo-Gehaltes in $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ und $X = \text{a) Sn, b) Ta, c) Te}$ und d) Ti anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und den jeweiligen Fluoreszenzintensitäten F_{50} , Referenz: $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

elemente eine Verschiebung des Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials E_{Onset} sowie des Halbfluoreszenzintensitätspotentials $E(F_{50})$ zu höheren Potentialen erkennen, begleitet von einer deutlichen Abnahme der Fluoreszenzintensitäten F_{50} . Eine ähnliche Entwicklung der Vergleichsgrößen zeigten die Verbindungen des Cu/Mo-Systems mit den Zusammensetzungen $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}$ und $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$ bei der Vermessung eines methanolhaltigen Elektrolyten mit sinkendem molaren Mo-Anteil unter Nachweis einer stöchiometrischen Auflösung der Verbindungen (Abschnitt 2.3.2.4.1).

Ausnahmen zeigten sich bei der Substitution von Mo mit Ge, Te und Ru. Bei dem Mo-Substitutionsversuch mit Ge (Abb. 2.94 b) erfolgte, im Vergleich zur Referenz $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, eine Absenkung der Fluoreszenzintensitäten F_{50} mit einer geringfügigen Verschiebung des Fluoreszenzintensitätsonsetpotentials E_{Onset} zu niedrigeren Werten sowie einer Verschiebung

des Halbfluoreszenzintensitätspotentials $E(F_{50})$ zu höheren Werten mit steigendem molaren Ge-Anteil. Der röntgenographische Nachweis einer elementaren Ge-Phase in der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{Ge}_{9,8}$ (Abb. 2.90 c) ließ darauf schließen, dass nach Erreichen der Grenzlöslichkeit der Cu/Mo-Matrix für Ge-Atome eine anteilige Zunahme der Ge-Phase mit steigendem molaren Ge-Gehalt an der Gesamtzusammensetzung zu erwarten war. Demnach war die grobe Tendenz zur Abnahme der Fluoreszenzintensitäten F_{50} bei nahezu identischem Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} lediglich auf eine Verringerung des Anteils Mo-haltiger Phasen in den zunehmend Ge-haltigen Verbindungen zurückzuführen.

Ein ähnliches Verhalten bzgl. der nahezu identischen Lage der Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} der Substitutionsverbindungen mit dem der Referenzverbindung konnte bei der Mo-Substitution mit Pb (Abb. 2.94 e), bei der ebenfalls bereits bei niedrigen molaren Pb-Gehalten zusätzliche Phasen (Pb, PbMoO_4) nachgewiesen wurden, nicht festgestellt werden. Dies könnte auf eine Beeinflussung der Fluoreszenzentwicklung der Cu-haltigen MoO_2 -Phase durch die aufgenommenen Pb-Atome oder die zusätzlichen Pb-Phasen schließen lassen.

Eine ähnliche Gruppierung der Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} und Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ in einem engen Potentialbereich der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene wie im Falle der Ge-Zugabe wurde bei der Substitution von Mo mit Te (Abb. 2.95 c) und Ru (Abb. 2.94 f) erhalten. Während die Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} im Falle von Te nur geringfügig von dem Referenzwert abwichen, konnte lediglich ein geringer Einfluss des molaren Te-Anteils auf die Halbfluoreszenzintensitätspotentiale $E(F_{50})$ und die Fluoreszenzintensitäten F_{50} festgestellt werden. Hingegen zeigten die Ru-Substitutionsverbindungen eine deutlich größere Verschiebung der Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} zu höheren Werten, was auf einen, im Falle der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{Ru}_{9,8}$ (Abb. 2.90 e), röntgenographisch nachgewiesenen, hohen amorphen Charakter der Verbindungen zurückzuführen war.

Selbst bei Annahme einer vollständigen Stabilisierung der Cu-haltigen MoO_2 -Phase durch die nachgewiesene Möglichkeit zur Substitution von Mo-Atomen in der Cu/ Mo-Matrix mittels des eingebrachten Substitutionselements oder dem Auftreten möglicher zusätzlicher amorpher Anteile bzw. kristalliner Phasen des Substitutionselements sowie Mo- und substitutions-elementhaltiger Phasen und der damit verbundenen Folgerung der vollständigen Korrelation der Fluoreszenzentwicklung mit der Elektrooxidation des Methanols, wurden durch den Ersatz des Mo lediglich Verbindungen mit einer, verglichen mit der Referenzverbindung

$\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, Verschlechterung der fluoreszenzintensitätsbasierten Aktivitätsvergleichsgrößen erhalten. Die hergestellten Materialien erfüllten somit nicht die in Abschnitt 2.3.2.4.4 gestellten Anforderungen an eine stabilisierte in der Verbindung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ vorliegende Cu-haltige MoO_2 -Phase als Leitsubstanz für weitere kombinatorischer Untersuchungen. Es wurden deshalb keine weiteren Untersuchungen an edelmetallfreien Verbindungen durchgeführt.

2.3.3 Untersuchungen an Pt-haltigen Verbindungen

Ebenso wie bei den edelmetallfreien Verbindungen (Abschnitt 2.3.2) wurde zur Synthese der Pt-haltigen Verbindungen auf die in vorherigen Arbeiten modifizierte Sol-Gel-Route [111] zur Synthese der jeweiligen Mischoxide zurückgegriffen. Zur Erhöhung der Anzahl möglicher Elementkombinationen wurde das mit der verwendeten Route zugängliche Elementspektrum (Abb. 2.97) hinsichtlich weiterer in literaturbekannten Elektrooxidationskatalysatoren (Abb. 1.3, Abb. 1.4) enthaltenen Elementen erweitert. Aufgrund der geringen Fluoreszenzintensitätsentwicklung und damit der im Falle der Untersuchung edelmetallfreier oxidischer Verbindungen geringen Aktivitäten dieser Materialien gegenüber der Elektrooxidation von Methanol (Abschnitt 2.3.2.2), wurden hier lediglich die aus den nach dem Kalzinieren der Gele erhaltenen oxidischen Vorstufen im H_2 -Strom reduzierten bzw. teil-reduzierten Verbindungen betrachtet. Das Design of Experiment Pt-haltiger Verbindungen umfasste zwei Screening-Strategien (Abb. 2.96).

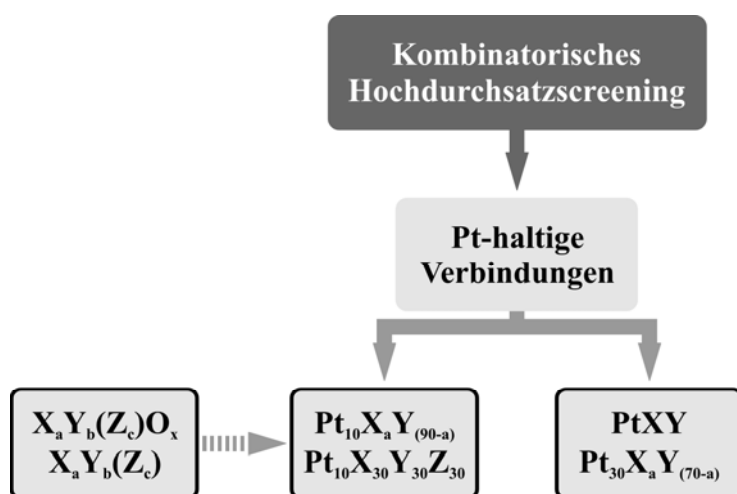


Abb. 2.96 Gliederung des an Pt-haltigen Materialien durchgeführten Hochdurchsatzscreenings (Ausschnitt aus Abb. 2.79).

Abb. 2.97 Verwendete Elemente zur Synthese der ternären Pt-haltigen Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung PtXY und deren Lage im PSE (Ausschnitt).

Andererseits wurden hinsichtlich der geringen Anzahl literaturbekannter ternärer Pt-haltiger Katalysatorsysteme (Abb. 1.4 b) und deren Eignung als Leitsubstanz für weitere kombinatorische Materialentwicklungsschritte in Richtung multinärer Katalysatorzusammensetzungen mit der allgemeinen Zusammensetzung PtXY hergestellt. Dabei bildete das Element X in einer der möglichen Oxidationsstufen ein säurestabiles Oxid (Cr, Fe, Mn, Nb, Sn, Ta, Ti, Zr) [118], während die Position des Elements Y permutierend eines der

Elemente Bi, Co, Ce, Cu, Ga, Ge, In, La, Mo, Nd, Ni, Pr, Sb, Te, V, Y, und Zn besetzte. Die zusätzliche Untersuchung der Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Pt}_{30}\text{X}_a\text{Y}_{(70-a)}$ mit $a = 10, 20, 30, 40, 50, 60$ Mol-% und den Elementkombinationen (XY) Mn Ni, Fe Mn, Fe Ni, Co Fe, Co Ni erweiterte das betrachtete Verbindungsspektrum.

Insgesamt standen somit 90 Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Pt}_{10}\text{X}_a\text{Y}_{(90-a)}$ bzw. $\text{Pt}_{10}\text{X}_{30}\text{Y}_{30}\text{Z}_{30}$, 198 Verbindungen mit der Zusammensetzung PtXY sowie 30 Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Pt}_{30}\text{X}_a\text{Y}_{(70-a)}$ für das Hochdurchsatzscreening zur Verfügung. Eine Auflistung der Elementzusammensetzung der untersuchten Verbindungen ist im Anhang in Abschnitt 5.8 aufgeführt.

2.3.3.1 Hochdurchsatzuntersuchungen an Pt-haltigen Verbindungen

Die fluoreszenzbasierte Hochdurchsatzuntersuchung der Pt-haltigen Verbindungen erfolgte unter Anwendung der in vorherigen Abschnitten beschriebenen Messparameter. In den durchgeführten Hochdurchsatzmessungen zeigten 142 der 318 hergestellten Verbindungen

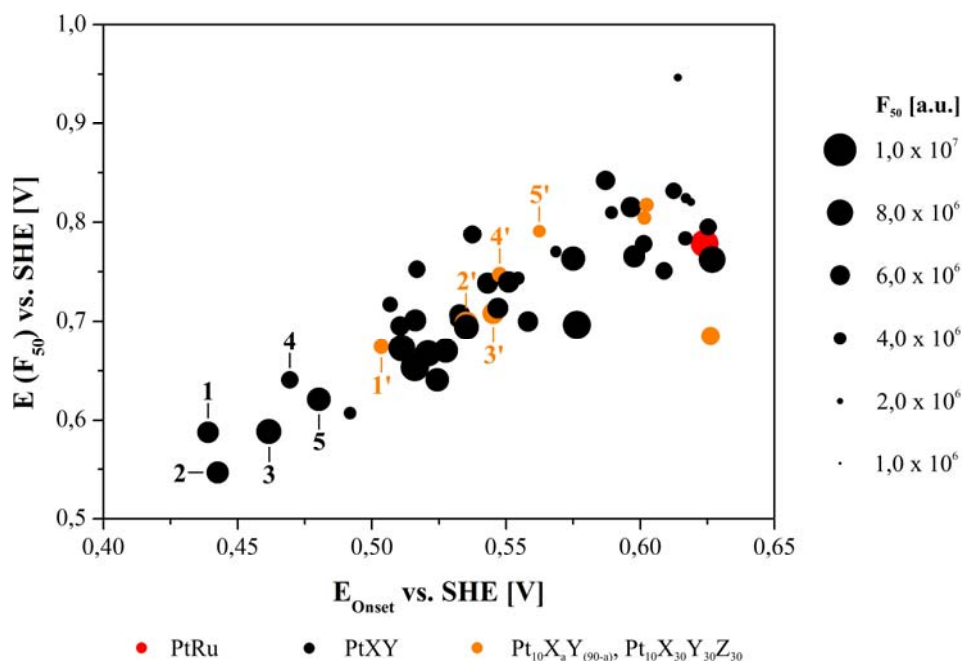


Abb. 2.98 Vergleich der jeweiligen Aktivitäten der Pt-haltigen Verbindungen bzgl. der elektrokatalytischen Oxidation von Methanol anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und der jeweiligen Fluoreszenzintensität F_{50} bis zu einem Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} kleiner 0,630 V vs. SHE; Nummerierung s. Text.

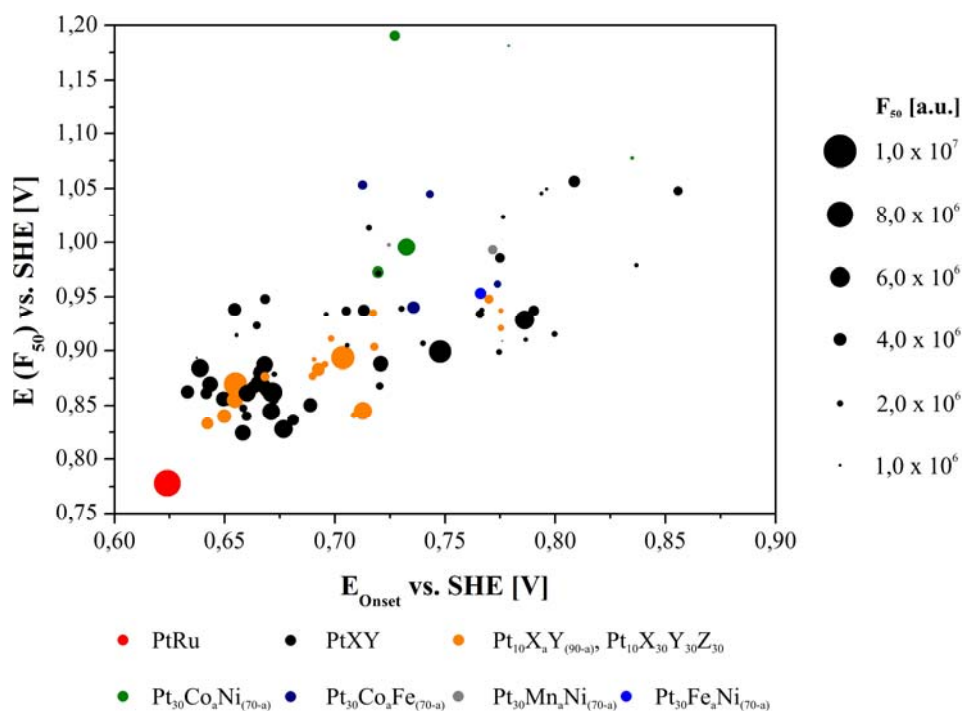


Abb. 2.99 Vergleich der jeweiligen Aktivitäten der Pt-haltigen Verbindungen bzgl. der elektrokatalytischen Oxidation von Methanol anhand ihrer relativen Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und der jeweiligen Fluoreszenzintensität F_{50} mit einem Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} größer 0,630 V vs. SHE.

eine Zunahme der Fluoreszenzintensität im vermessenen Potentialbereich (Auflistung s. Abschnitt 5.9).

Abb. 2.98 und Abb. 2.99 vergleichen die Fluoreszenzintensitätsentwicklungen über den Pt-haltigen Verbindungen anhand ihrer Lage in der $E(F_{50})/E_{\text{Onset}}$ -Ebene und den jeweiligen erreichten Fluoreszenzintensitäten F_{50} relativ zur Referenzverbindung PtRu.

Von den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung PtXY zeigten 44 Materialien und von den Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzungen $\text{Pt}_{10}\text{X}_a\text{Y}_{(90-a)}$ bzw. $\text{Pt}_{10}\text{X}_{30}\text{Y}_{30}\text{Z}_{30}$ zeigten 8 Materialien ein im Vergleich zu PtRu niedrigeres Fluoreszenzintensitätsonsetpotential E_{Onset} . Bei angenommener vollständiger Korrelation der Fluoreszenzintensitäten mit dem Methanolumsatz, entspricht dies einer höheren Aktivität bezüglich der Elektrooxidation von Methanol (Abb. 2.98). Die niedrigsten Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} mit zur Referenzverbindung PtRu vergleichbaren Fluoreszenzintensitätswerten F_{50} und geringen Halbfluoreszenzintensitätspotentialen $E(F_{50})$ wurden bei den ternären Verbindungen mit den literaturunbekannten Elementkombinationen (Abb. 1.3 b) PtCrMo (1), PtFeMo (2), PtCrGe (3), PtVZr (4) und PtMnTa (5) ermittelt. Hingegen zeigten die Verbindungen $\text{Pt}_{10}\text{Al}_{30}\text{Mo}_{30}\text{Nb}_{30}$ (1'), $\text{Pt}_{10}\text{Mo}_{30}\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{30}$ (2'), $\text{Pt}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{30}\text{Ti}_{30}$ (3'), $\text{Pt}_{10}\text{Fe}_{45}\text{Ti}_{45}$ (4') und $\text{Pt}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{30}$ (5') trotz der im Vergleich zu

PtRu geringeren Fluoreszenzintensitätsonsetpotentialen E_{Onset} und damit niedrigeren Halbfluoreszenzintensitätspotentialen $E(F_{50})$ geringere Fluoreszenzintensitätswerte F_{50} , was auf einen geringeren Methanolumsatz im Vergleich zu den oben genannten Verbindungen des Verbindungstyps PtXY und darüberhinaus zu PtRu hindeutete.

Von den Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Pt}_{30}\text{X}_a\text{Y}_{(70-a)}$ zeigten lediglich die Verbindungen mit den Elementkombinationen (XY) Mn Ni, Fe Ni, Co Fe und Co Ni eine Veränderung in den Fluoreszenzintensitätswerten während des Messablaufs (Abb. 2.99). Die Fluoreszenzintensitätsonsetpotentiale E_{Onset} der jeweiligen Verbindungen lagen in einem Intervall zwischen 0,70 V und 0,80 V vs. SHE und deuteten in Kombination mit den niedrigen Fluoreszenzintensitätswerten F_{50} und den hohen Halbfluoreszenzintensitätspotentialen $E(F_{50})$ auf eine verglichen mit der Referenzverbindung PtRu, geringere Aktivität der Verbindungen bzgl. der Elektrooxidation von Methanol hin.

2.3.3.2 Konventionelle Untersuchungen an Pt-haltigen Verbindungen

2.3.3.2.1 Aufbau zur Validierung der Pt-haltigen Verbindungen mittels Zyklischer Voltammetrie und dessen Erweiterung zur Verwendung von GC-Trägern für röntgenographische Untersuchungen

Zur Aufnahme von zyklischen Voltammogrammen wurde eine elektrochemische Zelle hergestellt, bestehend aus einem Elektrolytgefäß mit einem Aufnahmevolumen von 50 ml und einem Teflondeckel mit Ausparungen für eine reproduzierbare, räumliche Anordnung von Arbeits-, Referenz- (Hg/HgSO_4) und Gegenelektrode (Pt-Draht). Zusätzlich ermöglichte der Teflondeckel die Positionierung einer Glasfritte und damit die Spülung des Elektrolyten mit Ar zur Entfernung des im Elektrolyten gelösten O_2 (Abb. 2.100 a).

Als Träger für die verschiedenen Arbeitselektrodenmaterialien fungierten im Falle der Validierungsmessungen GC-Stäbe mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 50 bzw. 70 mm. Zur röntgenographischen Untersuchung von Elektrodenpräparationen aus-

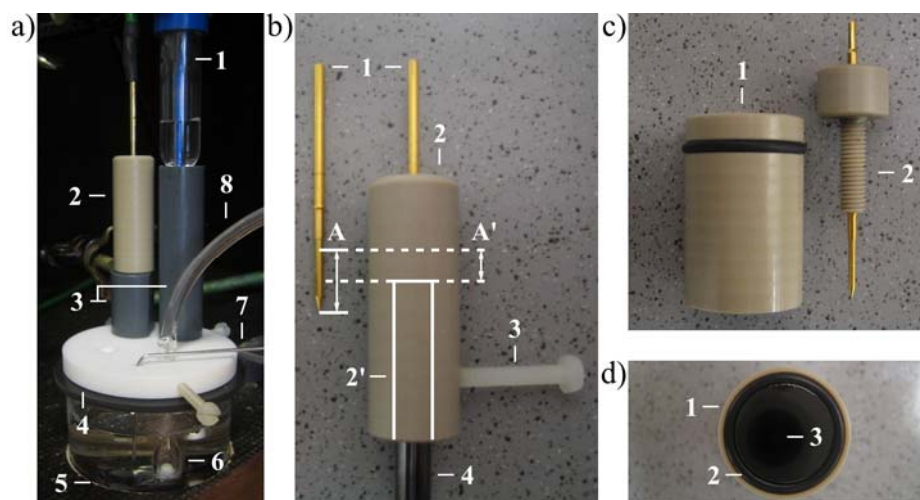


Abb. 2.100 Aufbau zur Durchführung zykl voltammetrischer Messungen, a) Übersicht: über den Messaufbau, 1) Referenzelektrode, 2) Halter (s. auch Detailansicht b) für beschichteten GC-Stab (GC, Arbeitselektrode), 3) Abstandshülse zur reproduzierbaren Positionierung der Elektroden, 4) Teflondeckel mit halterspezifischen Durchlässen für die Aufbaukomponenten, die Glasfritte und der Eduktzugabe sowie Feststellschrauben zur Fixierung der Aufbaukomponenten, 5) Elektrolytgefäß, 6) Glasfritte, 7) Gegenelektrode, 8) Ar-Zufuhr. b) Detailansicht Halter zur Kontaktierung eines GC-Stabes: 1) Messstift mit federgelagerter Kontaktspitze mit max. Federweg A, 2) PEEK-Halter mit Aufnahmeausparung für GC-Stab (2'), 3) Feststellschraube, A') durch Halterdesign vordefinierter Federweg, c) PEEK-Halter mit Aufnahmeausparung für die Aufnahme der GC-Träger (Arbeitselektrode, Unterseite) und eingelassenem Gewinde zur Aufnahme der Messspitzenfixierung (2), d) Unterseite des PEEK-Halters (1) aus c) mit durch O-Ring (2) eingepresstem GC-Träger (3).

gewählter Materialien vor und nach einer Vermessung mittels zyklischer Voltammetrie wurden, wegen deren Kompatibilität mit den XRD-Geräteabmessungen, GC-Träger mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet. Die Fassung der GC-Stäbe sowie der GC-Träger erfolgte jeweils durch ein eigens angefertigtes Haltersystem (Abb. 2.100 b, c-d). In beiden Haltertypen garantierte ein Au-beschichteter Messstift mit federgelagerter Messspitze in Kombination mit einem durch das GC-Halterdesign vorgegebenen Federweg (Bsp. s. Abb. 2.100 b) eine reproduzierbare Kontaktierung beider Trägertypen. Der Längenausgleich der GC-Stäbe während der Messdurchführung sowie die Reproduktion der Eintauchtiefe der Arbeits- bzw. Referenzelektroden, und damit der Anordnung der beiden Elektroden zur fest in den Teflondeckel eingelassenen Gegenelektrode, erfolgte unter Zuhilfenahme von Abstandshülsen (Abb. 2.100 a). Eine schematische Darstellung des Messaufbaus sowie ausgesuchter Messaufbaukomponenten kann in Abschnitt 5.10.2 eingesehen werden.

2.3.3.2.2 Validierung Pt-haltiger Verbindungen mittels Zyklischer Voltammetrie

Aufgrund der, bezogen auf die Ausmaße der Materialspots auf dem Arbeitselektrodenarray, identischen Abmessungen der als Träger für die Materialschichten fungierenden GC-Stabstirnseiten konnten die in den Abschnitten 2.2.4.3 und 2.2.6.9.1 erarbeiteten Beschichtungsparameter des Hochdurchsatzscreenings zur Materialaufbringung übernommen werden.

Nach Wässerung der auf die erzeugten Materialschichten aufgetragenen Nafionschicht erfolgte die Vermessung der Elektroden zur Entfernung von Verunreinigungen der Oberfläche [2] in einer 0,5 M H_2SO_4 -Lösung, aus der der gelöste Sauerstoff zuvor durch das Begasen mit Ar entfernt wurde. Der Potentialbereich von 0,00 V vs. SHE bis 1,05 V vs. SHE wurde dazu 10 mal zyklisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} durchschritten.

Durch die Zugabe von Methanol in die zuvor verwendete Elektrolytlösung erfolgte die Validierung der Aktivität der hergestellten Elektroden hinsichtlich der Elektrooxidation des Eduktes in einer 0,5 M H_2SO_4 -Lösung mit einem 1 M Methanolanteil. Der oben genannte Potentialbereich wurde dazu 20 mal zyklisch mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} durchschritten.

Wegen der schwachen Ausprägung des H_2 -Desorptionsbereiches in den in methanolfreier H_2SO_4 -Lösung erhaltenen Zyklovoltammogrammen wurde auf einen Vergleich der Materialien auf Basis der elektrochemisch aktiven Oberfläche (s. Abschnitt 1.5) verzichtet.

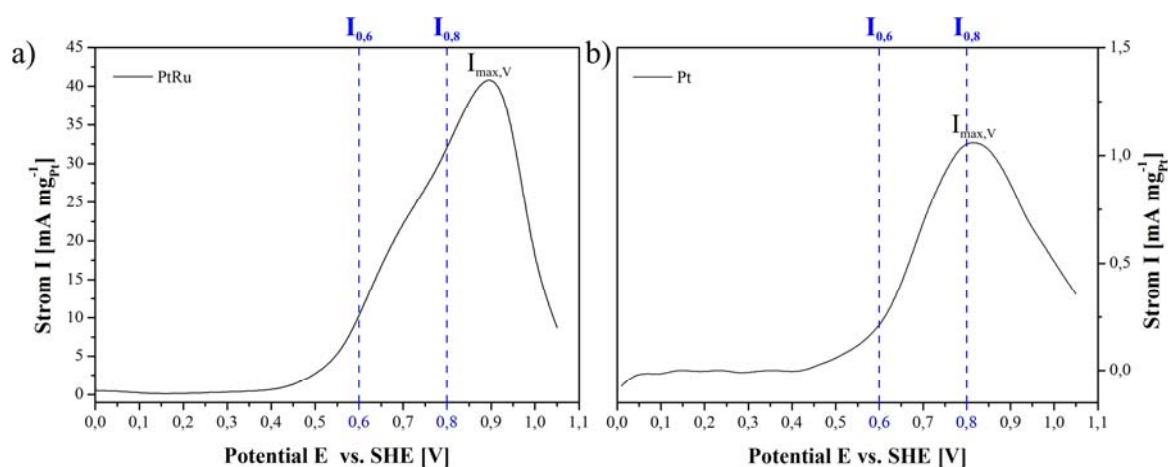


Abb. 2.101 20. Vorwärtsscan aus dem zyklischen Voltammogramm von PtRu (a) bzw. Pt (b) in einer 0,5 M H_2SO_4 -Lösung mit einem 1 M Methanolanteil; blaue Markierungen: Bestimmung der Stromvergleichswerte $I_{0,6}$ und $I_{0,8}$.

Tab. 2.15 Stromvergleichswert $I_{0,6}$ und $I_{0,8}$ bestimmt aus den in Abb. 2.101 dargestellten Stromverläufen der Vermessung der Verbindungen Pt und PtRu in 0,5 M H_2SO_4 -Lösung mit einem 1 M Methanolanteil.

Verbindung	$I_{0,6}$ [mA mg _{Pt} ⁻¹]	$I_{0,8}$ [mA mg _{Pt} ⁻¹]
Pt	0,21	1,05
PtRu	10,37	32,11

Zum Vergleich der Elektrooxidationsaktivität der Materialien dienten die aus dem 20. Vorwärtsscan des jeweiligen Zyklovoltamogramms bestimmten und auf den Pt-Gehalt normierten Stromwerte bei 0,60 V vs. SHE ($I_{0,6}$) bzw. 0,80 V vs. SHE ($I_{0,8}$). Abb. 2.101 zeigt den 20. Vorwärtsscan aus den zyklischen Voltamogrammen der beiden Referenzmaterialien PtRu und Pt in methanolhaltiger Elektrolytlösung. Im Vergleich zur Verbindung Pt, zeigte sich die erhöhte Aktivität der Verbindung PtRu durch einen ca. 50-fach bzw. 30-fach höheren Stromvergleichswert $I_{0,6}$ und $I_{0,8}$ (Tab. 2.15). Begründen lässt sich die erhöhte Aktivität von PtRu u.a. durch die Rolle des Ru als Lieferant sauerstoffhaltiger Spezies im bifunktionalen Mechanismus der Elektrooxidation von Methanol (s. Abschnitt 1.1.4).

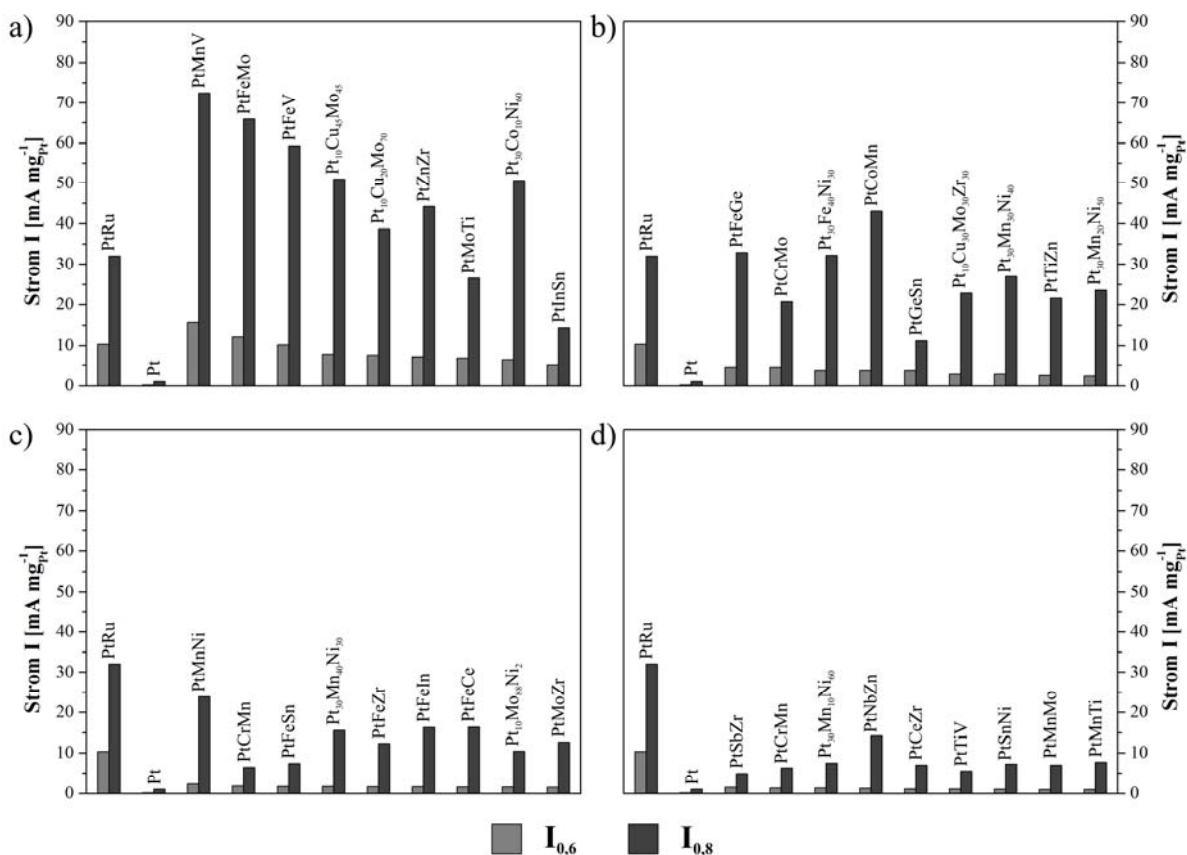


Abb. 2.102 Aktivitätsvergleichswerte $I_{0,6}$ und $I_{0,8}$ der in den CV-Messungen validierten Materialien aus dem Hochdurchsatzscreening mit einem Strommaximum $I_{\max,V}$ größer 1 mA mg_{Pt}⁻¹ geordnet nach absteigenden $I_{0,6}$ -Wert (Teil 1), a-d) Einteilung der Verbindungen nach sinkendem $I_{0,6}$ -Wert (von links nach rechts).

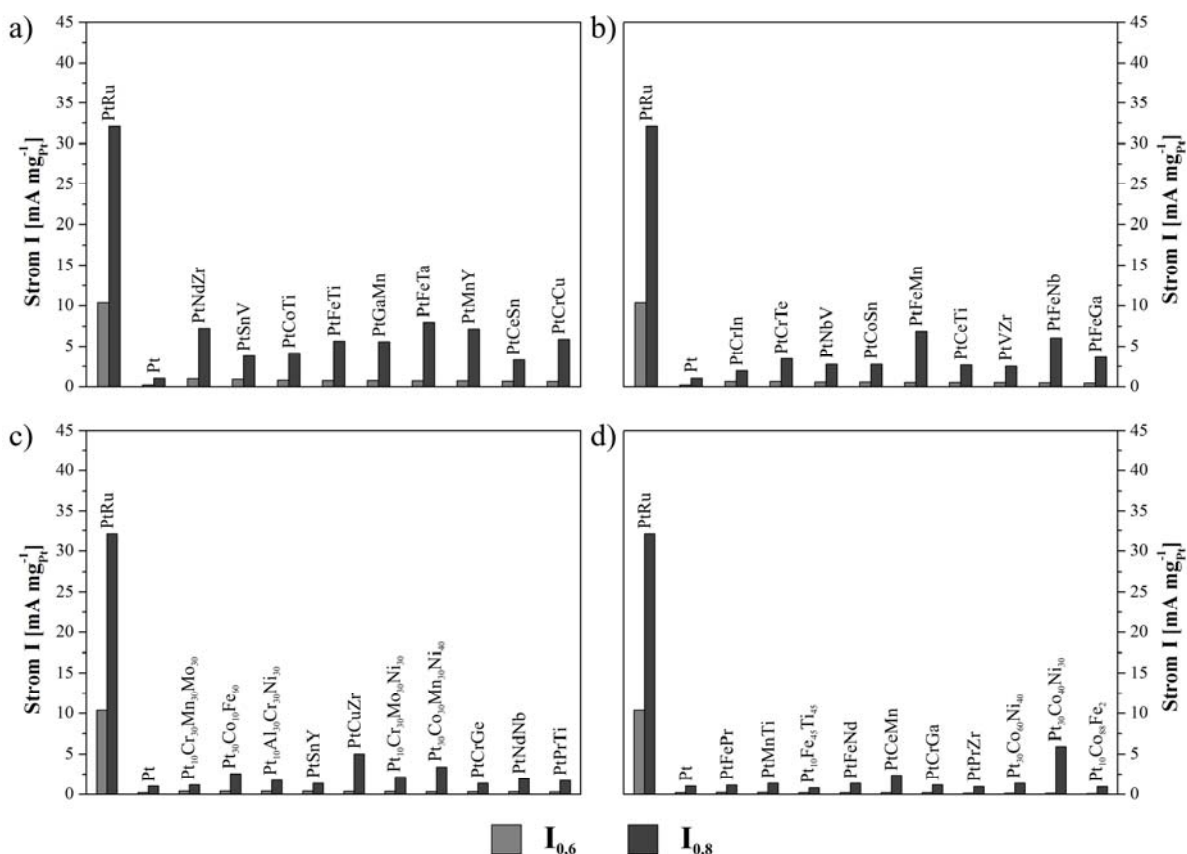


Abb. 2.103 Aktivitätsvergleichswerte $I_{0,6}$ und $I_{0,8}$ der in den CV-Messungen validierten Materialien aus dem Hochdurchsatzscreening mit einem Strommaximum I_V größer $1 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ geordnet nach absteigenden $I_{0,6}$ -Wert (Teil 2), a-d) Einteilung der Verbindungen nach sinkendem $I_{0,6}$ -Wert (von links nach rechts).

Bei der Vermessung der 142 in den Hochdurchsatzmessungen anhand der Fluoreszenzintensitätszunahme als aktiv identifizierten Materialien konnte bei 74 Verbindungen eine Zunahme des Peakstromes $I_{\text{max},V}$ über $1 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ festgestellt werden (Abb. 2.102 und Abb. 2.103). 18 Verbindungen erreichten das selbstdefinierte Stromminimum nicht. 50 Verbindungen zeigten keine Zunahme des Stromes bei Vermessung im methanolhaltigen Elektrolyten im betrachteten Potentialbereich.

Unter den in den Abb. 2.102 und Abb. 2.103 aufgeführten Verbindungen konnten von den Verbindungen PtMnV, PtFeMo und PtFeV höhere $I_{0,6}$ -Werte als bei PtRu bestimmt werden. Bei vollständiger Korrelation der erhaltenen, auf den Pt-Gehalt normierten Ströme mit der Elektrooxidation von Methanol ließe dies auf eine höhere Aktivität der Materialien als die des PtRu schließen. Die drei Materialien verzeichneten weiterhin einen mindestens doppelt so hohen $I_{0,8}$ -Werte wie PtRu. Die Weiteren in Abb. 2.102 a dargestellten Materialien, darunter die mit einem Pt-Gehalt von 10 Mol-% gering edelmetallhaltigen Verbindungen Pt₁₀Cu₄₅Mo₄₅ und Pt₁₀Cu₂₀Mo₇₀, erreichten $I_{0,6}$ -Werte, die bis zu 75 % des $I_{0,6}$ -Wertes von PtRu ent-

sprachen. Der $I_{0,8}$ -Wert dieser Verbindungen erreichte einen bis zu 1,5-fachen höheren Wert als bei der Vermessung von PtRu. Von den Verbindungen PtFeGe, PtCrMo und Pt₃₀Fe₄₀Ni₃₀ aus Abb. 2.102 b wurden halb so große $I_{0,6}$ -Werte und mindesten 60 % des $I_{0,8}$ -Wertes von PtRu erreicht. Weiterhin wurden außer von den in Abb. 2.103 d aufgeführten Materialien höhere $I_{0,6}$ - und $I_{0,8}$ -Werte bestimmt, als im Fall der Vermessung von reinem Pt.

Tab. 2.16 Auswahl möglicher Leitverbindungen für die weitere kombinatorische Materialentwicklung anhand ihres $I_{0,6}$ und $I_{0,8}$ -Werts; Referenzverbindungen*: PtRu, Pt.

Verbindung	$I_{0,6}$ [mA mg Pt ⁻¹]	$I_{0,8}$ [mA mg Pt ⁻¹]
PtMnV	15,83	72,46
PtFeMo	12,22	65,96
PtFeV	10,22	59,34
Pt ₁₀ Cu ₄₅ Mo ₄₅	7,73	50,95
Pt ₃₀ Co ₁₀ Ni ₆₀	6,35	50,65
PtZnZr	7,10	44,23
Pt ₁₀ Cu ₂₀ Mo ₇₀	7,45	38,78
PtFeGe	4,53	32,93
Pt ₃₀ Fe ₄₀ Ni ₃₀	3,80	32,22
Pt ₃₀ Mn ₃₀ Ni ₄₀	2,88	26,98
Pt ₃₀ Mn ₂₀ Ni ₅₀	2,41	23,61
Pt ₁₀ Cu ₃₀ Mo ₃₀ Zr ₃₀	2,93	22,92
PtTiZn	2,60	21,66
PtCrMo	4,52	20,78
PtRu*	10,37	32,11
Pt*	0,21	1,05

Für die Untersuchung einer Eignung möglicher Leitverbindung für den weiteren kombinatorischen Katalysatorentwicklungsprozess hinsichtlich ihrer Stabilität wurden die in Tab. 2.16 aufgeführten Verbindungen aufgrund ihres hohen $I_{0,6}$ - und $I_{0,8}$ -Wertes ausgewählt.

2.3.3.2.3 Untersuchung der Stabilität der möglichen Leitverbindungen für die weitere kombinatorische Materialentwicklung

Zur Bestimmung der Stabilität der in Tab. 2.16 aufgeführten Materialien gegenüber den in den CV-Validierungsmessungen gewählten Messparametern (Abschnitt 2.3.3.2.2) wurden mit Hilfe der in den Abschnitten 2.2.4.3 und 2.2.6.9.1 erarbeiteten Beschichtungsroutine auf kreisrunde GC-Träger mit einem Durchmesser von 15 mm und einer Höhe von 2 mm Material-

schichten mit einer Belegung von 3,0 mg aufgebracht und mit einer Nafionschicht überzogen. Die Vermessung erfolgte analog der Vorgehensweise in den Validierungs-messungen. Weiterhin wurde vor und nach der zykelvoltammetrischen Vermessung der Elektrodenpräparationen in methanolfreier und -haltiger H_2SO_4 -Lösung eine Vermessung der Elektrodenpräparationen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt.

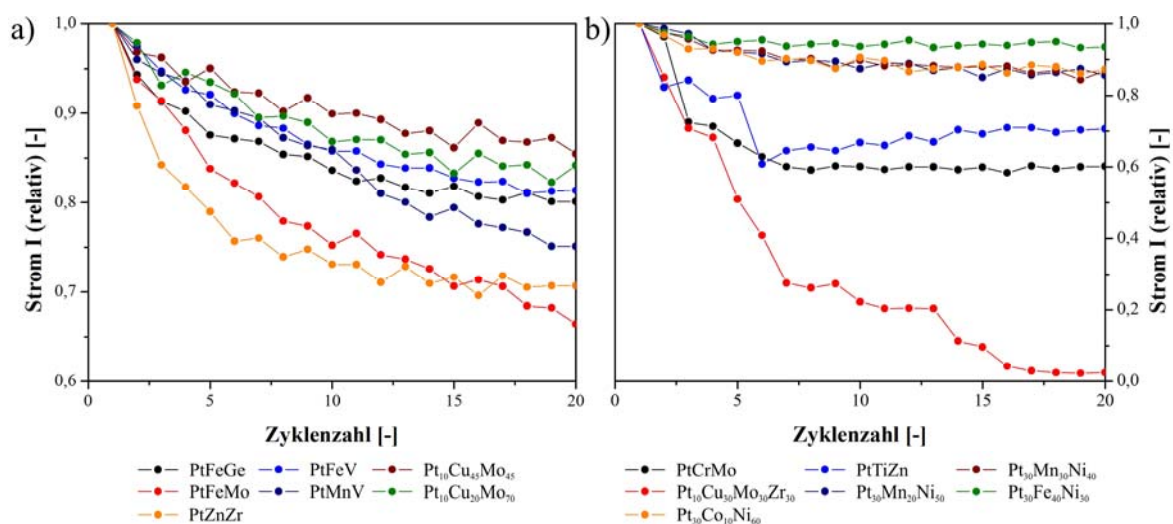
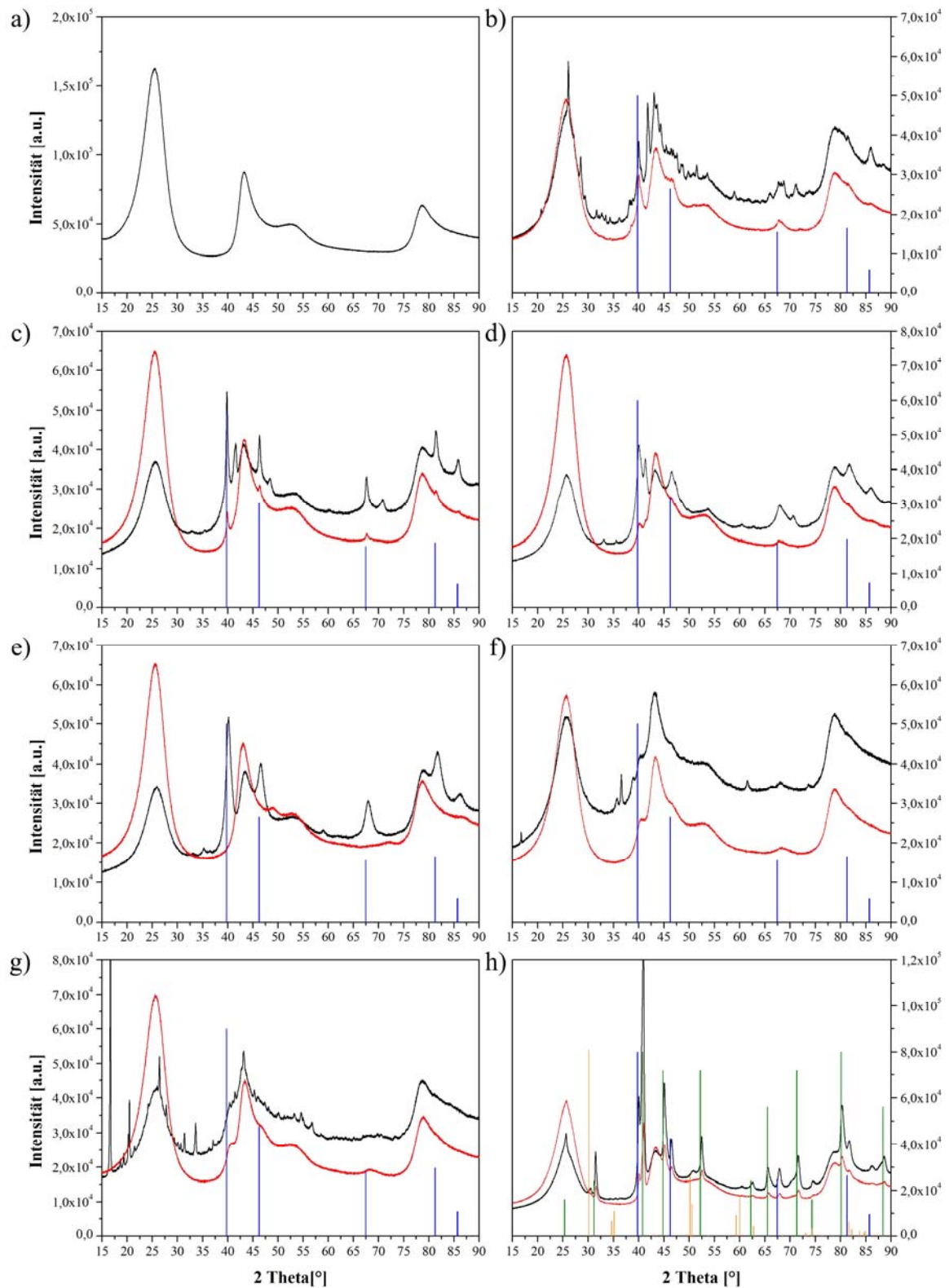


Abb. 2.104 Abhängigkeit der während der zykelvoltammetrischen Vermessung beim Potentialumkehrpunkt bei 1,050 V vs. SHE auftretenden Ströme, bezogen auf den nach dem ersten Vorwärtsscan erhaltenen Stromwert von der Zyklanzahl (a, b).

Abb. 2.104 zeigt die am Umkehrpunkt des gewählten Messbereichs bei 1,050 V vs. SHE bei der Vermessung der Materialien in methanolhaltiger H_2SO_4 -Lösung erhaltenen Ströme, bezogen auf den im ersten Vorwärtsscan bei selbem Potentialwert erhaltenen Stromwert als Funktion der durchlaufenen Zyklanzahl.

Bei dem in Abb. 2.104 a dargestellten relativen Stromverlauf von PtFeGe, PtFeV, $\text{Pt}_{10}\text{Cu}_{45}\text{Mo}_{45}$ und $\text{Pt}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Mo}_{70}$ ließ sich, nach kontinuierlicher Abnahme der nach jedem durchlaufenen Zyklus erhaltenen Ströme, eine Tendenz zur Stabilisierung der Stromsignale zwischen dem 15. und 17. durchlaufenen Zyklus feststellen. Hingegen traten beim Stromverlauf von PtMnV und PtFeMo konstante Abnahmen der Stromwerte während der 20 betrachteten Zyklen auf. Bei PtZnZr zeigte sich, im Gegensatz zu den anderen in Abb. 2.104 a dargestellten Verbindungen, eine Tendenz zur Stabilisierung des Stromsignals nach einer eingangs deutlichen Verminderung des Stromes ab dem zehnten Zyklus.

Bei dem in Abb. 2.104 b dargestellten relativen Stromverlauf von $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{40}$, $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{40}$ und $\text{Pt}_{30}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{60}$, erfolgte, nach einer Abnahme der Ströme innerhalb der ersten



— Pt (ASTM # 04-0802) — PtZn (ASTM # 06-0604) — ZrO₂ (tetragonal, ASTM # 78-1601)

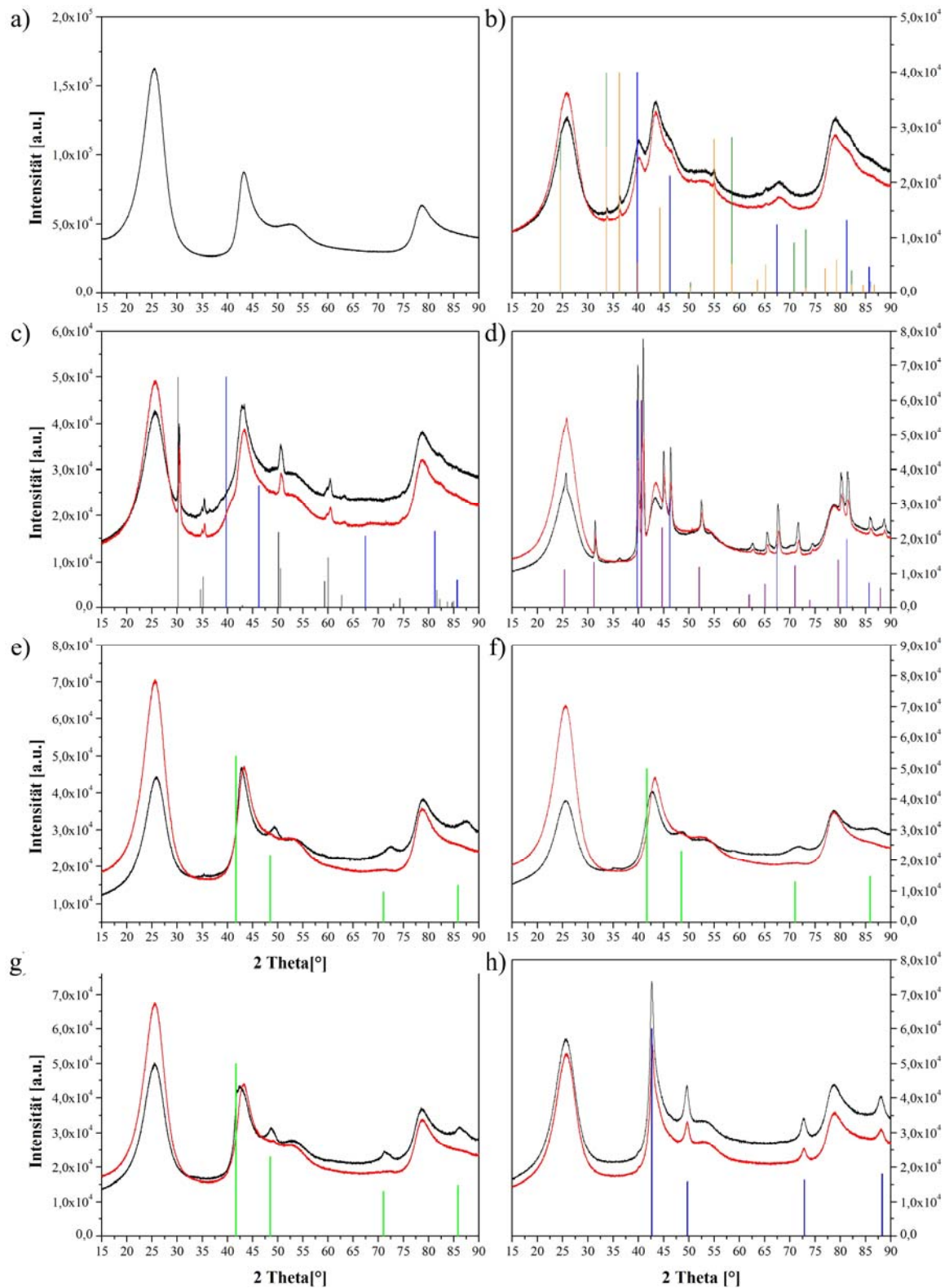
Abb. 2.105 Röntgendiffraktogramme bzw. Röntgenpulverdiffraktogramme von a) einem unbeschichteten GC-Träger, b) PtFeGe, c) PtFeMo, d) PtFeV, e) PtMnV, f) Pt₁₀Cu₄₅Mo₄₅, g) Pt₁₀Cu₂₀Mo₇₀ und h) PtZnZr vor (schwarz) und nach (rot) zykl voltammetrischer Vermessung; Referenzangabe erfolgt nur für die nach der Vermessung identifizierbaren Phasen; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

drei Zyklen auf ungefähr 90 % des Ausgangswertes, eine Stabilisierung des jeweiligen Stromverlaufs. Hingegen zeigte der Stromverlauf bei Vermessung von $\text{Pt}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Mo}_{30}\text{Zr}_{30}$ eine Abnahme unter 5 % des Ausgangswerts und eine Stabilisierung des Stromwertes ab dem 17. Zyklus.

Die erhaltenen Stromverläufe der Verbindungen deuteten auf eine Auflösung und, im Falle der Stagnation des Abfalls der Stromwerte, auf das Zurückbleiben einer stabilen, aktiven Verbindungskomponente hin.

Unter dem Gesichtspunkt der Stabilität kristalliner Phasen vor und nach der Vermessung der Elektrodenpräparationen in methanolfreier und -haltiger H_2SO_4 -Lösung mittels zyklischer Voltammetrie wurden die hergestellten Elektrodenpräparationen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Röntgendiffraktogramme der in Abb. 2.104 a betrachteten Materialien (Abb. 2.105) legten nahe, dass die zu Beginn der Vermessung aufgenommenen Stromwerte anteilig durch die Auflösung einer bei den Vermessungen der Elektrodenpräparationen in methanolfreier H_2SO_4 -Lösung nicht gänzlich entfernten kristallinen Phasen bestimmt wurden. Im Falle von PtFeGe , PtFeV , $\text{Pt}_{10}\text{Cu}_{45}\text{Mo}_{45}$ und $\text{Pt}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Mo}_{70}$ (Abb. 2.105 b, d, f, g) war der Übergang zu einem konstanten Stromwert durch vollständige Auflösung der kristallinen Bestandteile und durch die Stabilität einer Pt-haltigen Phase mit Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Methanol zu begründen. Die frühe Konstanz der Stromwerte bei der Vermessung von PtZnZr (Abb. 2.105 h) schien in dem Vorliegen der stabilen Phasen Pt, PtZn und ZrO_2 begründet zu sein. Die Röntgendiffraktogramme der in Abb. 2.104 b betrachteten Materialien (Abb. 2.106) zeigten, dass sich wie bei PtZnZr , auch im Falle von PtCrMo , PtTiZn , $\text{Pt}_{30}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{60}$ die Konstanz des Stromsignals aus der Anwesenheit der stabilen kristallinen Phasen mit Aktivität gegenüber der Methanoxidation ergab (Abb. 2.106 b, d, h). Die Pulverdiffraktogramme von $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{40}$ und $\text{Pt}_{30}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{30}$ verdeutlichten, dass trotz Auflösung der vorliegenden PtNi-Phase die Konstanz des Stromsignals erhalten blieb und somit der amorphe Anteil an den über den Sol-Gel-Reduktionsprozess erhaltenen Verbindungen einen Beitrag an der Aktivität dieser Materialien gegenüber der Methanoxidation leistete.

Für die weitere Reduktion des Edelmetallanteils sowie einer evolutionären Entwicklung und damit der Untersuchung von weiteren Elementzusätzen auf die Aktivität und Stabilität der vorliegenden Materialbestandteile eignen sich die reduzierten Mischoxide PtTiZn , $\text{Pt}_{30}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{60}$, $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{40}$ und $\text{Pt}_{30}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{30}$.



— Pt (ASTM # 04-0802) — CrO₃ (ASTM # 85-077) — Cr₂O₃ (ASTM # 85-0730) — PtCo (PDF# 01-0071-7411) — ZrO₂ (tetragonal, ASTM # 78-1601) — PtNi (PDF# 98-007-5138) — PtZn (PDF# 98-007-5642)

Abb. 2.106 Röntgendiffraktogramme bzw. Röntgenpulverdiffraktogramme von a) einem unbeschichteten GC-Träger, b) PtCrMo, c) Pt₁₀Cu₃₀Mo₃₀Zr₃₀, d) PtTiZn, e) Pt₃₀Mn₂₀Ni₅₀, f) Pt₃₀Mn₃₀Ni₄₀, g) Pt₃₀Fe₄₀Ni₃₀ und h) Pt₃₀Co₁₀Ni₆₀ vor (schwarz) und nach (rot) zykelvoltammetrischer Vermessung; Referenzangabe erfolgt nur für die nach der Vermessung identifizierbaren Phasen; Achsenbeschriftung spalten- bzw. zeilenweise.

3 Experimenteller Teil

3.1 Hochdurchsatzsynthesen

3.1.1 Kombinatorische Synthese der Mischoxide

Die Synthese der in dieser Arbeit kombinatorisch hergestellten Verbindungen basiert auf den Arbeiten von Shimooka [276-278] und deren Weiterentwicklung [111,279,280].

3.1.1.1 Herstellung der Eduktlösungen

Die für die Synthese der Materialien benötigte Menge der Eduktlösung mit einer Konzentration von 0,25 mol/l wurde aus der jeweiligen Syntheseplanung mit dem Programm *Plattenbau* erhalten und mit einem Überschuss von 10 % des errechneten Gesamtbedarfs vor jeder Synthese frisch angesetzt.

In einen 250 ml Erlenmeyerkolben wurde die erforderliche Menge der Elementvorstufe eingewogen und das berechnete Volumen einer Mischung aus Isopropanol und Propionsäure (50:50 Vol-%) wurde hinzugegeben. Bei flüssigen Elementvorstufen wurde das Eigenvolumen der abgewogenen Menge berücksichtigt und von dem benötigten Gesamtvolumen der Lösung abgezogen. Die so erhaltenen Mischungen wurden gewogen und das Gewicht notiert. Nach 20 Minuten Temperieren der Mischungen kurz unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittelgemisches wurden die erhaltenen Lösungen von der Heizplatte entfernt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Mischungen erneut gewogen und der durch das Sieden der Lösungen entstandene geringfügige Gewichtsverlust durch Zugabe der entsprechenden Menge an Isopropanol-Propionsäure-Mischung ausgeglichen. Die so erhaltenen Eduktlösungen wurden weitere 20 Minuten gerührt bevor sie als Pipettierlösung verwendet wurden.

3.1.1.2 Syntheseplanung und Durchführung

Der kombinatorischen Hochdurchsatzsynthese ging eine genaue Planung der Verbindungszusammensetzungen voraus. Die Syntheseplanung wurde mit der Software *Plattenbau*, einer von J. Scheidtmann entwickelten und auf die Bedürfnisse der Materialsynthese in unserer Arbeitsgruppe zugeschnittenen Anwendung durchgeführt [266]. Die Software erlaubte neben der einfachen Planung der Synthese eine weitere Optimierung des Planungsprozesses durch das Einlesen von Tabellen mit zu synthetisierenden Katalysatorzusammensetzungen aus handelsüblichen Tabellenkalkulationsprogrammen. Durch die Eingabe der Eduktlösungskonzentration sowie der gewünschten molaren Materialmenge wurden mit Hilfe eines parametrisierten Rezeptes, eine Synthesevorschrift in der Programmiersprache *Python*, die vom Benutzer selbst programmiert werden musste, die aliquoten Anteile der verschiedenen Eduktlösungen berechnet. Diese wurden in Pipettierlisten zusammengefasst und können so mit Hilfe der Robotersoftware eingelesen werden. Die Herstellung der verschiedenen Mischoxide erfolgte mit einem Pipettierroboter des Typs *Lissy* der Firma Zinsser Analytic. Durch die Festlegung eines sog. Layouts wurden die Positionen der Eduktlösungen und der Synthesergefäße definiert.

Vor Synthesebeginn war das sogenannte *Teaching* durchzuführen, eine Feineinstellung, bei der die Lage des Reagenzien- und Syntheseracks manuell an die bereits im Vorfeld definierte Position angepasst wurde.

Für die durchgeführten Synthesen wurde das Reagenzienrack mit 20 ml Rollrandgläsern auf den vorher in *Plattenbau* definierten Positionen belegt und mit den entsprechenden Vorstufenlösungen aufgefüllt. Aus diesen Gefäßen wurde vom Roboter die programmierte Menge an Vorstufenlösung entnommen und in die als Synthesergefäße dienenden und zuvor auf dem Syntheserack positionierten GC-Flaschen mit 1,5 ml Fassungsvermögen pipettiert. Aufgrund dieses Volumens war es möglich, mit einer maximalen Ansatzgröße von 350 μmol bei einer Vorstufenkonzentration von 0,25 mol/l und einem Füllvolumen von 1,4 ml pro GC-Fläschchen zu arbeiten.

Eines dieser Syntheseracks fasste 50 Probengläschen. Der Syntheseroboter wurde so programmiert, dass jeweils alle benötigten Komponenten der ersten 10 Verbindungen pipettiert wurden, bevor die Synthese der restlichen 10 Verbindungen erfolgte. Nach Synthese der ersten 50 Verbindungen wurden die hergestellten Mischoxidsole auf einem Orbital-

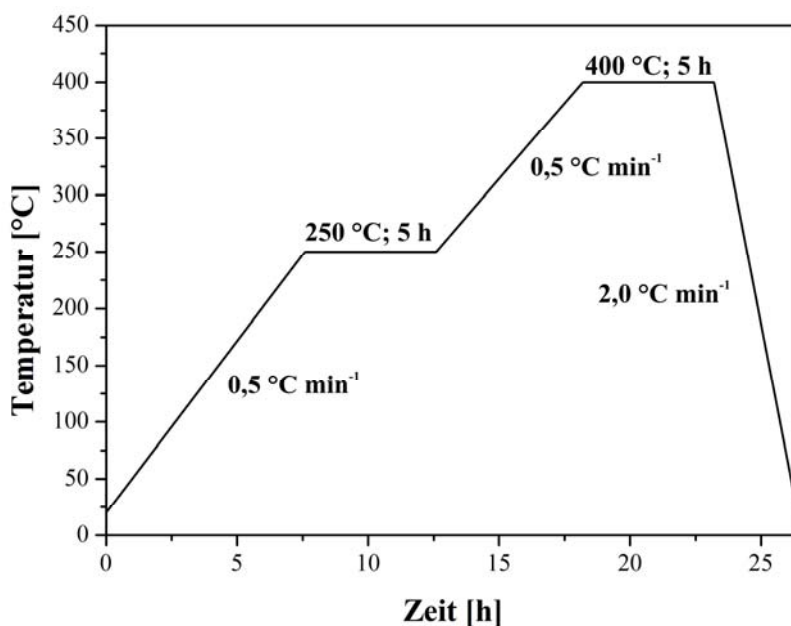


Abb. 3.1 Ofenprogramm des Kalzinierungsschritts.

schüttler für eine Stunde durchmischt. Parallel dazu wurde eine weitere Pipettierliste eingelesen und ein neues Syntheserack positioniert. Die Proben wurden zwei Tage bei Raumtemperatur im Abzug aufbewahrt, 10 Tage im Trockenschrank bei einer Temperatur von 45 °C getrocknet und anschließend im Ofen kalziniert. Die Kalzinierung erfolgte in Sauerstoffatmosphäre nach dem in Abb. 3.1 dargestellten Ofenprogramm. Nach dem Kalzinieren wurden die erhaltenen Mischoxide mit einem Glasstab unter leichtem Druck zermahlen. Die Übertragung der Verbindungen auf die Graphitplatte erfolgte nach der in Abschnitt 3.3.2.3 beschriebenen Beschichtungsroutine über die Auftragung einer Materialdispersion auf die Katalysatorsports und anschließender Entfernung des Dispersionsmittels unter reduziertem Druck.

3.1.1.3 Hochdurchsatzsynthese der Pt-freien Mischoxide

Die Synthese der Pt-freien Mischoxide mit den Zusammensetzungen $\text{Cu}_{10}\text{Mo}_{90}\text{O}_x$, $\text{Cu}_{40}\text{Mo}_{60}\text{O}_x$ und $\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}\text{O}_x$ (Vorstufe 2. Generation) sowie der Mischoxide mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Mo}_{(98-a)}\text{X}_a\text{O}_x$ (mit $X = \text{Cr, Ge, Mn, Nb, Pb, Ru, Sn, Ta, Te, Ti}$ und $a = 10, 20, 30, 40, 50$ Mol-% des Mo Gehaltes in $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$, Vorstufe 3. Generation) erfolgte nach der unter den Abschnitten 3.1.1.1 und 3.1.1.2 beschriebenen Vorgehensweise

mit einer Ansatzgröße von 350 μmol . Der Synthese lag folgende, am Beispiel eines ternären Mischoxids verdeutlichte Rezeptur zugrunde:

$$a \text{ A} : b \text{ B} : c \text{ C} : 26,12 (a + b + c) \text{ IP} : 25,20 (a + b + c) \text{ PS}$$

mit:	A,B,C	verwendete Elemente
	a, b, c	molarer Anteil des Elements mit $a + b + c = 100$
	IP	Isopropanol
	PS	Propionsäure

3.1.1.4 Hochdurchsatzsynthese platinhaltiger Mischoxide

Die Synthese der platinhaltigen Mischoxide mit den allgemeinen Zusammensetzungen $\text{Pt}_{10}\text{X}_a\text{Y}_{(90-a)}$ bzw. $\text{Pt}_{10}\text{X}_{30}\text{Y}_{30}\text{Z}_{30}$ (mit X Y bzw. X Y Z = Elementzusammensetzung mit Säurestabilität nach [111]), PtXY (mit X = Cr, Fe, Mn, Nb, Sn, Ta, Ti, Zr und Y = Bi, Co, Ce, Cu, Ga, Ge, In, La, Mo, Nd, Ni, Pr, Sb, Te, V, Y, Zn) und $\text{Pt}_{30}\text{X}_a\text{Y}_{(70-a)}$ (mit a = 10, 20, 30, 40, 50, 60 Mol-% und X Y = Mn Ni, Fe Mn, Fe Ni, Co Fe, Co Ni) erfolgte nach der unter den Abschnitten 3.1.1.1 und 3.1.1.2 beschriebenen Vorgehensweise mit einer Ansatzgröße von 350 μmol . Der Synthese lag folgende, am Beispiel eines ternären Mischoxids verdeutlichte Rezeptur zugrunde:

$$x \text{ Pt} : a \text{ A} : b \text{ B} : 3 (x + a + b) \text{ KB} : 26,12 (x + a + b) \text{ IP} : 25,20 (x + a + b) \text{ PS}$$

mit:	A,B,C	verwendete Elemente
	x, a, b	molarer Anteil des Elements mit $x + b + c = 100$
	KB	Komplexbildner, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone
	IP	Isopropanol
	PS	Propionsäure

3.1.2 Reduktion der Mischoxide

Die Reduktion der Mischoxide unter Erhalt der untersuchten Pt-freien und Pt-haltigen reduzierten bzw. teilreduzierten Verbindungen erfolgte mit reinem Wasserstoff in einem Ofen

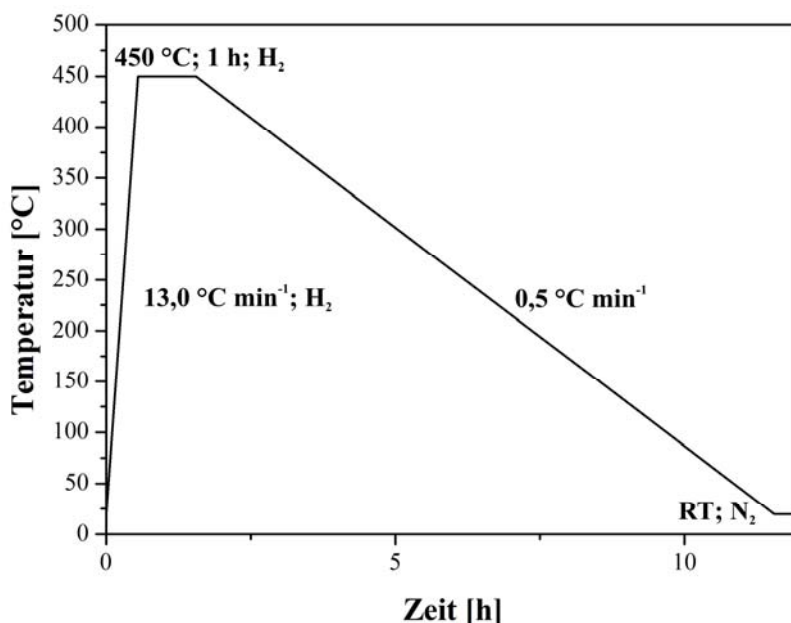


Abb. 3.2 Ofenprogramm des Reduktionsschrittes.

der Firma Linn Hightherm GmbH des Typs VMK-80-Vac. Die Muffel, bestehend aus Inconel 601, ermöglichte eine gleichzeitige Reduktion von maximal 150 Verbindungen in den verwendeten GC-Vials, positioniert auf einem speziell angefertigten Rack. Der Ofen konnte sowohl mit Stickstoff (Spülgas) als auch mit Wasserstoff (Schutzgas) gespült werden. Der nicht umgesetzte Wasserstoff sowie entstehende brennbare, giftige und explosive Reaktionsgase konnten mit Hilfe eines Abfackelbrenners abgefackelt werden. Als Brenngas wurde Propan verwendet. Zusätzlich zu dieser Sicherheitseinrichtung wurde die Spülzeit, der Spülgas- und Schutzgasfluss sowie der Restsauerstoffgehalt in der Muffel überwacht. Zur Reduktion wurden die über den Sol-Gel-Prozess erhaltenen Verbindungen mit dem in Abb. 3.2 dargestellten Temperaturprogramm reduziert. Dabei wurde das Aufheizen sowie das einstündige Halten der Temperatur bei 450 °C in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Von Beginn der Abkühlphase bis zum Öffnen des Ofens wurde eine Stickstoff-Atmosphäre gewährleistet. Die zur Synthese verwendeten GC-Vials wurden vor der Entnahme aus der Ofenmuffel im Stickstoffstrom verschlossen. Die Übertragung der Verbindungen auf die

Graphitplatte erfolgte nach der in Abschnitt 3.3.2.3 beschriebenen Beschichtungsroutine über die Auftragung einer Materialdispersion auf die Katalysatorsots und anschließender Entfernung des Dispersionsmittels unter reduziertem Druck.

3.2 Konventionelle Synthesen

Die Synthese der in dieser Arbeit konventionell hergestellten Verbindungen basiert auf den Arbeiten von Shimooka [276-278] und deren Weiterentwicklung [111,279,280].

3.2.1 Synthese von PtO_x , PtRuO_x , Pt und PtRu

Zur Synthese der Verbindung PtRuO_x wurden 72 μl 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (Sigma-Aldrich) in ein GC-Vial vorgelegt und 380 μl einer 0,25 M Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OAc})_2$ (16,2 Gew-% Pt in H_2O , Umicore) sowie 950 μl einer 0,1 M Lösung von Ruthenium-(III)-Acetylacetonat hinzugegeben und 1 h auf einem Orbitalschüttler vermischt.

Zur Synthese der Verbindung PtO_x wurden 72 μl 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (Sigma-Aldrich) in ein GC-Vial vorgelegt und 1328 μl einer 0,25 M Lösung von $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OAc})_2$ (16,2 Gew-% Pt in H_2O , Umicore) hinzugegeben und 1 h auf einem Orbitalschüttler vermischt.

Die beiden Mischoxide wurden nach der in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Vorgehensweise zur Gelbildung und Kalzinierung erhalten. Durch die in Abschnitt 3.1.1.2 beschriebenen Vorgehensweise zur Reduktion der Materialien wurden die Verbindungen Pt und PtRu hergestellt.

3.3 Angewendete Messmethoden

3.3.1 Allgemein verwendete Geräte

Alle elektrochemischen Messungen wurden mit Hilfe eines Potentiostaten der Firma Zahner Elektronik durchgeführt (PP 200). Als Referenzelektrode diente eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode (Ref 621, Radiometer Analytical). Wenn nicht weiter spezifiziert, diente ein Pt-Netz als

Gegenelektrode. Alle Potentiale wurden gegen (vs.) die Standardwasserstoffelektrode (SHE) angegeben. Die Fluoreszenzemission der protonierten Chininspezies wurde mit Hilfe einer UV Lampe (VL-115 L, 15 W, UV Consulting Peschl) bei 365 nm angeregt. Alle Experimente wurden mit deionisiertem Wasser (Elga Purelab UVF, Elga Labwater) durchgeführt.

3.3.2 Fluoreszenzintensitätsbasierte Messungen

3.3.2.1 Elektrolytansatz für fluoreszenzintensitätsbasierte Messungen

In einem 1 l Rundkolben wurden 14,22 g Na_2SO_4 (0,1 M, p. a., Sigma-Aldrich) in ca. 700 ml deionisiertem Wasser gelöst. Nach vollständiger Auflösung wurden 32,04 g Methanol (1 M, Chromasolv, Sigma-Aldrich) hinzugegeben. Die erhaltene Mischung wurde bis zur vollständigen Auflösung des Na_2SO_4 gerührt. Danach wurden 32,44 mg Chinin (100 μmol , anhydrous, Fluka) hinzugegeben und 12 h unter Lichtausschluss gerührt. Die erhaltene Lösung wurde bis zum Eichstrich des Kolbens mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Der Kolben wurde unter Lichtausschluss aufbewahrt.

3.3.2.2 Graphitplattenbearbeitung, -modifikation und -reinigung

3.3.2.2.1 Herstellung der strukturierten Graphitelektroden

Die strukturierten Graphitplatten wurden mit *SolidWorks* (Dassault Systèmes) von R. Richter entworfen. Die Strukturen wurden von der Werkstatt des Lehrstuhls für Physikalische Chemie mit Hilfe einer CNC-Maschine in Graphitplatten (Graphite Cova) der Größen 150 mm x 150 mm 15 mm, 102 mm x 102 mm 15 mm und 75 mm x 75 mm x 15 mm gefräst.

3.3.2.2.2 Hydrophobisierung der Graphitelektroden mittels Teflon

75 ml einer 60 %-igen Teflondispersion (Sigma-Aldrich) wurden mit 75 ml deionisiertem Wasser gemischt und 10 min gerührt. Die zu modifizierende Graphitplatte wurde waagerecht

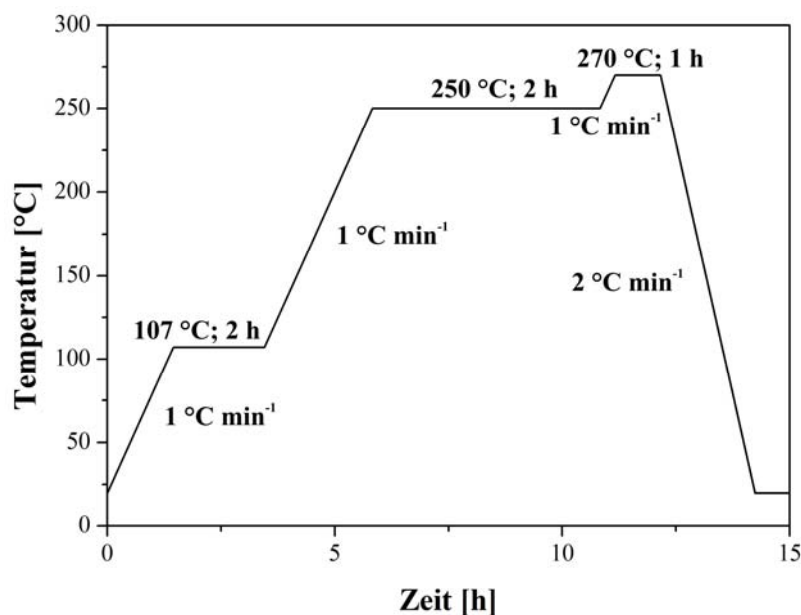


Abb. 3.3 Ofenprogramm des Ausheizschrittes der Hydrophobisierung.

ausgerichtet. Die eingefrästen Vertiefungen und Kanäle wurden mit der frisch hergestellten 30 %-igen Teflondispersion aufgefüllt, sodass die Oberflächen der dazwischen befindlichen Stege ebenfalls mit der Teflondispersion bedeckt waren. Nach einer Einwirkzeit von 30 s wurde die überstehende Teflondispersion mit Hilfe einer Pipette entfernt und konnte für weitere Beschichtungen wiederverwendet werden. Die letzten Dispersionsreste wurden im Stickstoffstrom verblasen. Dafür wurde die Graphitplatte kopfüber gedreht und der gasförmige Stickstoff durch einen Schlauch mit aufgesteckter Pasteurpipette von unten mit einem Druck von ungefähr 5 bar gegen die Graphitplatte geleitet. Während der ganzen Beschichtungsphase war darauf zu achten, dass kein Kontakt zwischen der Unterseite der Teflonplatte und der Teflondispersion hergestellt wurde. Die oberflächenmodifizierten Graphitplatten wurden im Ofen nach dem in Abb. 3.3 dargestellten Ofenprogramm ausgeheizt. Die teflonbeschichteten Graphitplatten wurden mit einer Borstenbürste (Dremel) bei 7000 U min^{-1} poliert. Die hydrophobisierten Platten wurden mit Wasser gereinigt und 16 h im Vakuumschrank bei 10^{-3} bar aufbewahrt. Vor der ersten Messung wurde die Teflonschicht auf den Katalysatorsports mit Hilfe eines Fräasers mit über Mitte schneidendem Zahn (8 mm) und einer selbstangefertigten Positionierungshilfe entfernt (Abb. 2.15). Die Entfernung der Teflonschicht wurde durch eine Widerstandmessung überprüft.

3.3.2.2.3 Reinigung der verwendeten Graphitplatten zur Wiederverwendung

Bereits vermessenen Katalysatorschichten wurden mit Hilfe eines mit Wasser befeuchteten Tuchs mechanisch entfernt und die ganze Platte mit deionisiertem Wasser abgespült. Auf der Oberfläche verbleibende Wassertropfen wurden im N₂-Strom entfernt. Nach der Trocknung wurden die Katalysatorspots mit einem Fräser mit über Mitte schneidendem Zahn (8 mm) und einer selbstangefertigten Positionierungshilfe um die Länge von 0,1 mm abgefräst. Der zurückbleibende Graphitstaub wurde im N₂-Strom entfernt, die gesamte Platte mit deionisiertem Wasser abgespült und im N₂-Strom getrocknet.

3.3.2.3 Beschichtung der Katalysatorspots einer Graphitplatte zur Herstellung der Arbeitselektroden

Von den zu beschichtenden Materialien wurden $5,00 \text{ mg} \pm 0,15 \text{ mg}$ in GC-Vials eingewogen. Die Materialien wurden mit einer Mischung aus Ethylenglycol und Wasser (70:30 Vol-%) versetzt, sodass eine Massenkonzentration von $0,35 \text{ mg}/30 \text{ }\mu\text{l}$ erreicht wurde. Die Mischungen wurden auf einem Orbitalschüttler kurz aufgeschüttelt und 10 min in einem Ultraschallbad (MK 100, Bandelin) dispergiert. $30 \text{ }\mu\text{l}$ der Katalysatordispersionen wurden direkt aus dem Ultraschallbad auf den jeweiligen bei Erstbeschichtung zuvor von Teflon befreiten Katalysatorspot (Durchmesser: 5 mm) pipettiert. Die Trocknung der Ethylenglycol/ Wasser-Mischung wurde in einem Vakuumschrank bei Raumtemperatur und einem Druck von 0,2 bar für 1 h, gefolgt von 16 h bei einem Druck von ca. 10^{-3} bar durchgeführt.

Nach dem Trocknen der Katalysatorbeschichtungen wurden jeweils $10 \text{ }\mu\text{l}$ einer 0,05 %-igen Nafionlösung (Standard: 5 % Nafion 117-Lösung, Sigma-Aldrich) auf jede Katalysatorschicht aufgebracht und in Ar-Strom für 20 min getrocknet. Die erhaltenen Elektrodenschichten wurden mit 0,5 ml deionisiertem Wasser für 5 h gewässert, das in die umgebenden Vials gefüllt wurde. Direkt vor der Messung wurde das Wasser mit einer Wasserstrahlpumpe entfernt.

3.3.2.4 Vortest zur Erprobung des Hochdurchsatzaufbaus und Proof of Principle

Die Vortests wurden in einer Dunkelkammer mit Hilfe einer digitalen, polychromen Kamera durchgeführt (Ixus 40, Canon), die senkrecht zu der Arbeitselektrode positioniert wurde. Der Sichtbereich der Kamera wurde mit schwarzem Karton ausgelegt. Die UV-Lampe wurde so nah wie möglich an das Kameraobjektiv positioniert, um eine einheitliche Belichtung des Arbeitselektrodenbereichs zu gewährleisten.

Für die ersten durchgeführten Experimente zur Klärung der Geometrie des Messaufbaus und deren Auswirkungen auf den Messablauf wurde die Arbeitselektrode in einer Plastikwanne (125 x 105 x 25 mm) in den Elektrolyt eingelegt. Kontaktiert wurde die Arbeitselektrode mit Hilfe einer Platinfole, die mit Klebstreifen auf die Rückseite der Arbeitselektrode geklebt wurde. Ein an die Folie angelöteter Platindraht diente zur Kontaktierung des Arbeitselektrodenaufbaus mit dem Potentiostaten. Als Gegenelektrode diente sowohl ein Pt-Netz als auch ein Pt-Draht (Durchmesser: 0,5 mm). Die Gegen- und die Referenzelektroden wurden in den Elektrolyt eingetaucht.

Im Falle des Machbarkeitsbeweises (Proof of Principle) der Hochdurchsatzmessdurchführung und des Messaufbaus mit strukturierten Graphitplatten als Arbeitselektroden, wurde die in die Graphitelektrode eingefräste Struktur mit dem Elektrolyt befüllt. Der Kontakt der Arbeitselektrode mit dem Potentiostaten wurde mit einer auf die Rückseite der Graphitplatte aufgeklebten Platinfole mit angelötetem Platindraht hergestellt. Der aus einem separaten Gefäß bestehende Gegenelektrodenbereich wurde durch drei Salzbrücken mit dem in die Arbeitselektrode eingefrästen Referenzelektrodenbereich verbunden.

In beiden Fällen wurde das Potential der Arbeitselektroden im Bereich von 450 mV und 850 mV vs. SHE in Schritten von 10 mV variiert. Die Haltezeit pro Potentialschritt betrug 1 min. Nach jedem Potentialschritt wurde ein Bild durch manuelles Auslösen der Kamera erstellt.

3.3.2.5 Durchführung von fluoreszenzintensitätsbasierten Hochdurchsatzmessungen

Alle fluoreszenzintensitätsbasierten Hochdurchsatzmessungen wurden in einem selbst-angefertigten hölzernen, lichtdichten Kasten durchgeführt. Eine digitale, hochauflösende, monochrome 12-Bit Kamera (Retiga 4000 R, Q-Imaging), ausgestattet mit einem Objektiv (TAM 25-HB/12, Tamron) und einem Bandeliminierungsfiler (E 420 LP, Chroma Technology), wurde senkrecht bzgl. des Arbeitselektrodenbereiches positioniert. Die UV-Lampe wurde so nah wie möglich neben dem Kameraobjektiv positioniert, um eine möglichst gleichmäßige Belichtung des Arbeitselektrodenbereiches zu gewährleisten. Eine unter der Arbeitselektrode angebrachte Cu-Folie diente zur Kontaktierung mit dem Potentiostaten. Ein reproduzierbarer Kontakt sowie eine reproduzierbare Positionierung der Arbeitselektrode in Bezug zur Kamera wurde durch zwei Halteschrauben in Kombination mit zwei Positionierungshilfen erreicht.

Nach Positionierung der nach den in Abschnitt 5.4 beschriebenen Schemata mit den zu vermessenden Verbindungen beschichteten Arbeitselektrode, wurden die äußeren und die mittig kreuzenden Kanäle sowie der Referenzelektrodenbereich der eingefrästen Struktur und das seitlich zur Arbeitselektrode positionierte Gegenelektrodengefäß mit der Elektrolytlösung gefüllt. Der Gegen- und Referenzelektrodenbereich wurde dann mit der mit Hilfe eines angelegten Unterdrucks mit Elektrolyt befüllten Salzbrückeneinheit verbunden. Die Referenzelektrode wurde so durch das vorgesehene Loch in der Salzbrückeneinheit (Abb. 2.33 bzw. Abb. 5.7) in den Referenzelektrodenbereich eingesetzt, dass diese von fünf Enden der Salzbrücken umgeben war.

Mit einer Multipipette (Gilson) wurden in jedes der 60 Katalysatorvials 1,2 ml der Elektrolytlösung pipettiert. Die zwischen den Katalysatorvials befindlichen Kanäle wurden durch Verziehen des überstehenden Flüssigkeitsspiegels, der beim Einfüllen aufgrund der hydrophoben Oberflächeneigenschaften der Graphitplatte entstanden war, mit einem eigens angefertigten Teflonstift gefüllt.

Arbeits- und Gegenelektrode wurden nach Auffüllen der Arbeitselektrodenstruktur mit dem Potentiostaten kontaktiert. Nach Verschluss der lichtdichten Kammer wurde das Potential der Arbeitselektrode zwischen 0,300 V und 1,000 V vs. SHE in Schritten von 10 mV und zwischen 1,000 V und 1,175 V vs. SHE in Schritten von 25 mV mit einer jeweiligen Haltezeit von 1 min variiert. Zur automatischen Steuerung des Potentiostaten wurde eine *LabView*-

Applikation (National Instruments) verwendet. Mit Hilfe der Software *Image-Pro Plus* (Media Cybernetics) wurde automatisiert unmittelbar vor Messbeginn und nach jeder einminütigen Haltezeit des Potentials ein Bild des Arbeitselektrodenbereichs gefertigt.

3.3.2.6 Durchführung von fluoreszenzintensitätsbasierten Einzelmessungen

Die Durchführung von fluoreszenzintensitätsbasierten Einzelmessungen entsprach der in Punkt 3.3.2.5 beschriebene Vorgehensweise. Im Gegensatz zur Hochdurchsatzmessung wurde jedoch nur ein Material auf vier mittig angeordnete Katalysatorsports (Abschnitt 5.4) aufgetragen. Zusätzlich wurden in die die jeweiligen Katalysatorvials umgebenden Kanäle handgefertigte Glasfritten (4 mm x 4mm 2 mm, Porosität: 1, Rohlinge bezogen von Robu Glasfiltergeräte) eingesetzt.

3.3.2.7 Bildverarbeitung, Datenanalyse und deren Automatisierung

Die Bildverarbeitung wurde mit der Software *Image-Pro Plus* durchgeführt. Zur Hintergrundkorrektur der Eigenfluoreszenz des verwendeten Elektrolyten wurde von jedem in einem Messbild erhaltenen Pixel $m_{x,y}$ das entsprechende Pixel $h_{x,y}$ im Hintergrundbild einer Messung mathematisch subtrahiert (Gl. 3.1).

$$a_{x,y} = m_{x,y} - h_{x,y} \quad (\text{Gl. 3.1 (} \equiv \text{ Gl. 2.8)})$$

Durch die Definition von 60 gleichgroßen, kreisförmigen Auswertungsbereichen, sog. Area of Interest (AOI), über den 60 Katalysatorbereichen der Arbeitselektrode, konnten die Graustufenwerte eines jeden Pixels innerhalb einer AOI bestimmt werden. Durch die Verwendung einer 12-Bit-Kamera konnten pro Pixel 4096 Graustufenwerte, 0 für schwarz bis 4095 für weiß, unterschieden werden. Durch Summation der Graustufenwerte I_n aller Pixel 7225 in einer AOI konnte ein Fluoreszenzintensitätswert des Gesamtgebietes (I_{AOI}) in einer willkürlichen Einheit (a.u) errechnet werden (Gl. 3.2).

$$I_{\text{AOI},m} = \sum_{n=1}^{n=7225} I_n \quad (\text{Gl. 3.2 (} \equiv \text{Gl. 2.9)})$$

Zur Korrektur der radialen Intensitätsunterschiede der 60 Materialbereiche auf dem Arbeitselektrodenarray erfolgte eine Korrektur der Intensitätswerte $I_{\text{AOI},m}$ mit einem örtlichen Korrekturfaktor k_m . (Gl. 3-3).

$$I^k_{\text{AOI},m} = k_m I_{\text{AOI},m} \quad (\text{Gl. 3.3 (} \equiv \text{Gl. 2.10)})$$

Zur Datenanalyse wurden nach einer Nullpunktkorrektur die Intensitätswerte jedes Katalysatorbereiches gegen das jeweilige Potential vs. SHE aufgetragen. Eine Regressionsanalyse der Fluoreszenzintensitätswerte vor (Abb. 2.65, A) und während (Abb. 2.65, B) des Intensitätsanstiegs ermöglichte durch Berechnung des Schnittpunktes der beiden Geradenfunktionen nach Gl. 3.4 die Bestimmung eines mathematischen Onsets der Fluoreszenzintensitätszunahme E_{Onset} .

$$E_{\text{Onset}} = \frac{(b_A - b_B)}{(a_B - a_A)} \quad (\text{Gl. 3.4 (} \equiv \text{Gl. 2.11)})$$

mit	$a_{A,B}$	Achsenabschnitte der Regressionsgeraden der Messwertbereiche A, B (Abb. 2.65)
	$m_{A,B}$	Steigungen der Regressionsgeraden der Messwertbereiche A, B (Abb. 2.65)

Zusätzlich wurde aus der Regressionsanalyse des Messbereiches B das Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ nach Gl. 3.5 bestimmt und diente neben dem Halbfluoreszenzintensitätswert F_{50} als weitere Aktivitätsvergleichsgröße.

$$E(F_{50}) = \frac{(F_{50} - b_B)}{a_B} \quad (\text{Gl. 3.5 (} \equiv \text{Gl. 2.12)})$$

mit	a_B	Achsenabschnitt der Regressionsgeraden des Messwertbereiches B (Abb. 2.65)
	$m_{A,B}$	Steigung der Regressionsgeraden des Messwertbereiches B (Abb. 2.65)

Eine vollständige Automatisierung des Auswertungsprozesses, d. h. der Bildverarbeitung, der Datenextraktion, der Datenspeicherung und der Datenzusammenstellung samt Datenvisualisierung, wurde durch die Verwendung einer Makrosoftware (*Macro ToolsWorks*, Petriner Software) erreicht, die das Zusammenspiel von Tabellenkalkulations-, Bildakquisitions- und Bildauswertungssoftware steuerte. Der Quellcode des Makros ist in Abschnitt 5.11 einzusehen.

3.3.3 Zyklische Voltammetrie (CV)

3.3.3.1 Aufbau der CV-Messeinheit

Die CV-Experimente wurden bei Raumtemperatur in einer Dreielektrodenschaltung durchgeführt (Abb. 2.100). Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Draht (Durchmesser: 0,5 mm) verwendet. Als Arbeitselektrodenmaterial dienten Glaskohlenstoffstäbe (Sigradur G, HTW, Durchmesser: 5 mm, Länge: 50 mm/ 70 mm) bzw. Glaskohlenstoffplättchen (Sigradur G, HTW, Durchmesser: 15 mm, Höhe: 2mm). Zur Kontaktierung der GC-Stäbe diente ein mit Gold überzogener Prüfstift (Bürklin). Durch die Verwendung von maßgefertigten Aufnahmevorrichtungen für die beiden Glaskohlenstoffträgertypen konnte ihre reproduzierbare Kontaktierung gewährleistet werden (Abb. 2.100, Abb. 5.8). Als Elektrolytgefäß diente eine Kristallisierschale mit einem Durchmesser von 50 mm. Ein passgenauer Teflondeckel mit Aussparungen für den Einsatz von Referenz-, Arbeits- und Gegenelektrode, in Kombination mit Positionierungshilfen für die einzelnen Elektroden, garantierte eine reproduzierbare Positionierung der drei Elektroden zueinander. Weitere Aussparungen im Teflondeckel der Messzelle ermöglichten den Einbau von Glasfritten, durch die der Elektrolyt mit Argon gespült werden konnte und die Zugabe von Methanol. Der Potentiostat wurde während der CV-Messungen von der Software *PP Inspector* (Zahner Elektronik) angesteuert.

3.3.3.2 Reinigung der GC-Stäbe bzw. GC-Plättchen

Auf einem angefeuchteten Poliertuch (8'' Microcloth PSA, Buehler) wurde die Stirnseite der Glaskohlenstoffstäbe bzw. GC-Plättchen mit einer Poliersuspension (Master Prep 0,05 Micron), Buehler) 3 Minuten poliert. Die Rückstände der Suspension wurden von dem Glaskohlenstoffstab bzw. GC-Plättchen im Wasserstrahl einer Spritzflasche grob entfernt. Anschließend erfolgte eine Reinigung im Ultraschallbad (MK 100, Bandelin) in deionisiertem Wasser und Isopropanol. Nach Entnahme aus dem Ultraschallbad erfolgte die Trocknung der Glaskohlenstoffstäbe bzw. GC-Plättchen mit einem rückstandsfreien Tuch (VWR).

Wurden die Glaskohlenstoffstäbe bzw. GC-Plättchen im Anschluss nicht beschichtet, so wurden sie in einem Exsikkator unter Ar-Atmosphäre aufbewahrt. Eine bereits bestehende Beschichtung konnte vor einer erneuten Politur durch ein wassergetränktes, rückstandsfreies Zellstofftuch, gefolgt von einer Reinigung von 5 min im Ultraschallbad entfernt werden.

3.3.3.3 Beschichtung der GC-Stäbe

Die Beschichtungsroutine der Glaskohlenstoffstäbe entsprach der unter Punkt 3.3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise zur Herstellung von Elektroden für Hochdurchsatzmessungen.

Zur Beschichtung wurden die Glaskohlenstoffstäbe mit der polierten Stirnseite nach oben, waagrecht in die eigens angefertigte Halterung eingesetzt. Zur Wässerung der Elektroden wurde auf die Elektrode ein Wassertropfen mit einem Volumen von 90 µl deionisiertem Wasser aufpipettiert. Die Wässerungszeit betrug analog zum Hochdurchsatzexperiment 5 h. Vor der Messung wurde der Wassertropfen durch Kontakt mit einem rückstandsfreien Zellstofftuch von der Elektrodenoberfläche entfernt.

3.3.3.4 Beschichtung der GC-Plättchen

Die Beschichtungsroutine der Glaskohlenstoffplättchen entsprach der unter Punkt 3.3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise zur Herstellung von Elektroden für Hochdurchsatzmessungen. Vor der Beschichtung der polierten Seite des GC-Plättchens wurde ein O-Ring (Viton, 14 mm x 2 mm) um den Rand des Plättchens herumgelegt. Zur Beschichtung der Plättchen wurden 200 µl einer Verbindungsdispersion mit einer Massenkonzentration von

3,00 mg/ 200 μ l aufpipettiert. Zur Wässerung der Elektroden wurde auf die Elektrode ein Wassertropfen mit einem Volumen von 400 μ l deionisiertem Wasser aufpipettiert. Die Wässerungszeit betrug analog zum Hochdurchsatzexperiment 5 h. Vor der Messung wurde der Wassertropfen durch Kontakt mit einem rückstandsfreien Zellstofftuch von der Elektrodenoberfläche entfernt und das GC-Plättchen mit einer eigens angefertigten Einsetzhilfe in den Halter gepresst.

3.3.3.5 Durchführung von CV-Messungen

3.3.3.5.1 CV-Messungen ohne Methanolzusatz

In das Elektrolytgefäß des CV-Aufbaus wurden 30 ml einer 0,5 M H_2SO_4 -Lösung (Fixanal-Standard, Sigma-Aldrich) pipettiert. Die Lösung wurde 40 min mit Ar gespült, um den gelösten Sauerstoff aus der Lösung zu verdrängen. Nach Beendigung der Vorspülzeit wurden Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode unter Zuhilfenahme der Positionierungshilfen durch den Teflondeckel in den Elektrolyten eingesetzt und mit dem Potentiostaten kontaktiert. Beginnend bei einem Potential von 100 mV vs. SHE, wurde das Potential der Arbeitselektrode mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} zwischen 0,000 V und 1,050 V vs SHE verändert. Dabei wurden 10 Zyklen (20 Scans) durchschritten.

3.3.3.5.2 CV-Messungen mit Methanolzusatz

Nach der Durchführung des unter Punkt 3.3.3.5.1 beschriebenen Messablaufs wurden in den Elektrolyten 1,21 ml Methanol (XX, Sigma-Aldrich) pipettiert, um eine 1 M Methanollösung zu erhalten. Die erhaltene Lösung wurde 5 min gerührt. Nach Beendigung des Mischvorgangs wurde das Potential der Arbeitselektrode, beginnend bei einem Potential von 0,100 V vs. SHE, mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} zwischen 0,000 V und 1,050 V vs SHE verändert. Dabei wurden 20 Zyklen (40 Scans) durchschritten.

3.4 Weitere angewandte Messmethoden

3.4.1.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die ICP-MS Messungen wurden von C. Möser mit einem *VG Elemental Plasma Quad 3* Massenspektrometer durchgeführt. Zur Abtrennung fester Katalysatorbestandteile wurde der Elektrolyt unter Verwendung eines Spritzenfilters aus dem Materialbereich entnommen. Danach wurden die Proben mit konzentrierter HNO_3 1:100 verdünnt und schließlich massenspektrometrisch auf ^{65}Cu , ^{95}Mo , ^{181}Ta und ^{47}Ti untersucht. Als Standard diente ^{165}Ho .

3.4.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrien (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Pt-freien Verbindungen wurden mit Hilfe einer Guinier-Kamera *G 670* der Firma Huber von A. Kolb vermessen. Die Verbindungen wurden für diese Untersuchungen auf einem Stück Tesafilm aufgebracht. Die Anregung der Proben erfolgte mit Hilfe von $\text{Cu}_{K,\alpha 1}$ -Strahlung der Wellenlänge 0,154056 nm.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Pt-haltigen Verbindungen wurden von S. Roos an einem *X'Pert PRO*-Gerät der Firma PANalytical mit einer Standard Θ - Θ -Geometrie durchgeführt. Die Anregung der Probe erfolgte mit $\text{Cu}_{K,\alpha 1}$ - und $\text{Cu}_{K,\alpha 2}$ -Strahlung der Wellenlängen 0,154060 nm und 0,154443 nm. Im Falle der Stabilitätsmessungen der präparierten Elektroden dienten die zur CV-Vermessung verwendeten GC-Träger als Probenträger. Die Vermessung der unpräparierten Elektrodenmaterialien erfolgte durch Auftragen der Verbindungen auf Polymethylacrylat-Trägern in einer kreisrunden Vertiefung mit einer Tiefe von 0,1 mm und 5 mm Durchmesser.

Die Phasenanalyse erfolgte mit Hilfe der Software *X'Pert HighScore Plus*. Die Rietveld-Verfeinerungen zur Bestimmung von Gitterparametern, Kristallitgrößen und Phasenverteilungen wurden von K. Stöwe unter Verwendung der Software *TOPAS* durchgeführt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf den Arbeiten von Reddington [18] über den qualitativen Aktivitätsnachweis Pt-haltiger Verbindungen gegenüber der Elektrooxidation von Methanol mittels Änderung des Fluoreszenzverhaltens eines chininhaltigen Elektrolyten, wurde eine bildbasierte Hochdurchsatzscreeningmethode zur quantitativen Erfassung der elektrokatalytischen Aktivität über einen Fluoreszenznachweis als Aktivitätsindikator entwickelt, die eine parallele Vermessung von 60 Materialien ermöglichte.

Elementar für die auf einer Dreielektrodenschaltung basierenden fluoreszenzabhängigen Quantifizierung der Aktivität der untersuchten Verbindungen war die Oberflächenmodifizierung der als Arbeitselektrodenrohlinge verwendeten Graphitplatten durch eine erarbeitete Teflonbeschichtung und das entwickelte Arbeitselektroden-design, das eine Eliminierung der von der Gegenelektrode ausgehenden Störeffekte durch deren Ausgliederung aus dem gemeinsamen Elektrolytvolumen ermöglichte, der Querdiffusion der fluoreszierenden Chininspezies entgegenwirkte und die Aufnahme der zu untersuchenden Materialien gestattete.

Zur Herstellung der Elektrodenpräparationen aus den über einen automatisierten Sol-Gel-Prozess erhaltenen pulverförmigen Mischoxiden bzw. den aus ihnen durch Reduktion im H_2 -Strom erhaltenen reduzierten bzw. teilreduzierten pulverförmigen Verbindungen wurde eine Beschichtungsroutine entwickelt, die eine gleichmäßige Verteilung der Materialpartikel auf dem Trägermaterial ermöglichte.

Durch die vollständige Automatisierung der Bildakquisition, -bearbeitung und -auswertung sowie Datenvisualisierung mit Hilfe eines selbsterstellten, softwarekoordinierenden Makros, gliederte sich die entwickelte Hochdurchsatzscreeningmethode, den Prinzipien der kombinatorischen Materialentwicklung folgend, in den auf den evolutionären Grundsätzen der Variation der Katalysatorzusammensetzung und der Selektion der Leitzusammensetzungen basierenden Arbeitsfluss ein.

Die Definition von fluoreszenzbasierten Aktivitätsvergleichsgrößen ermöglichte die Validierung der entwickelten Hochdurchsatzscreeningmethode hinsichtlich der Vergleichbarkeit einzelner Messungen. Sowohl innerhalb der 60 mit dem Referenzmaterial PtRu beschichteten Materialspots eines Arbeitselektrodenarrays als auch bei Vermessung verschiedener mit jeweils zwei PtRu-Elektroden belegten Arbeitselektrodenarrays lagen die

relativen Standardabweichungen der Aktivitätsvergleichsgrößen unter 5 %. Die neu definierten Vergleichsgrößen dienten auch zum Aktivitätsmapping der im Hochdurchsatzscreening identifizierten Materialien.

Geringfügige Modifikationen des Arbeitselektrodenarrays ermöglichten dabei die fluoreszenzbasierte Validierung in Form von Einzelmessungen.

Das mit der entwickelten Hochdurchsatzmethode durchgeführte Hochdurchsatzscreening nach neuen Anodenmaterialien für die Elektrooxidation von Methanol umfasste edelmetallfreie und in ihrem Pt-Gehalt gegenüber dem gebräuchlichsten Anodenmaterial PtRu reduzierte Verbindungen.

Das Hochdurchsatzscreening edelmetallfreier Verbindungen umfasste 260 Mischoxide und reduzierte bzw. teilreduzierte Verbindungen, die in vorherigen Arbeiten aus einer Gesamtmenge von 1100 Verbindungen als säurestabil identifiziert wurden. Von den 5 identifizierten Verbindungen zeigte $\text{Cu}_2\text{Mo}_{98}$ auch in einem angefertigten Composition Spread des binären Cu/Mo-Systems die höchste Fluoreszenzentwicklung. Mittels ICP-MS-Analyse des in den Einzelmessungen verwendeten Elektrolyten konnte eine stöchiometrische Auflösung der Verbindungen nachgewiesen werden. Eine Stabilisierung der in der Verbindung vorliegenden Cu-haltigen MoO_2 -Phase auf atomarer Ebene führte nicht zur gewünschten Stabilisierung unter Erhalt der auftretenden Fluoreszenzintensitätsentwicklung.

Das Hochdurchsatzscreening der im Pt-Gehalt reduzierten Verbindungen umfasste 318 Verbindungen. Bei 142 Verbindungen konnte eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität ermittelt werden. Mit der eigens angefertigten Messzelle zur Durchführung zykelvoltammetrischer Einzelmessungen konnten die Ergebnisse des Hochdurchsatzscreenings bei 92 Verbindungen (64 %) validiert werden. Von den 74 Verbindungen mit den höchsten Aktivitätswerten wurden 14 Verbindungen nach zykelvoltammetrischer Messung hinsichtlich ihrer Stabilität und Phasenzusammensetzung charakterisiert. Unter den untersuchten Materialien eignen sich die reduzierten Mischoxide PtTiZn , $\text{Pt}_{30}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{60}$, $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{50}$, $\text{Pt}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Ni}_{40}$ und $\text{Pt}_{30}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{30}$ als Leitzusammensetzung für weitere auf den evolutionären Grundsätzen der Variation der Katalysatorzusammensetzung und -selektion basierenden kombinatorischen Materialentwicklungsschritte.

Literaturverzeichnis

- [1] K. V. Kordesch, G. R. Simader, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 191-207.
- [2] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 235-264.
- [4] B. C. Steele, A. Heinzel, *Nature* **2001**, 414, 345-352.
- [5] H. Lemme, *Elektronik* **2004**, 66.
- [6] M. P. Hogarth, T. R. Ralph, *Platinum Met. Rev.* **2002**, 46, 146-164.
- [7] T. R. Ralph, M. P. Hogarth, *Platinum Met. Rev.* **2002**, 46, 3-14.
- [8] K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535-4585.
- [9] M. Lefevre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8705-8713.
- [10] W. C. Choi, M. K. Jeon, Y. J. Kim, S. I. Woo, W. H. Hong, *Catal. Today* **2004**, 93-95, 517-522.
- [11] K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scott, M. Ginkel, E. D. Gilles, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 333-341.
- [12] A. Heinzel, V. M. Barragan, *J. Power Sources* **1999**, 84, 70-74.
- [13] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, 60, 259-266.
- [14] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, 60, 267-273.
- [15] J. Kua, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10928-10941.
- [16] T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. Vanveen, *Surf. Sci.* **1995**, 335, 353-360.
- [17] H. Liu, J. Zhang, *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [18] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Saragapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, 280, 1735-1737.
- [19] B. Gurau, R. Viswanathan, R. X. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B. C. Chan, T. E. Mallouk, S. Sarangapani, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9997-10003.
- [20] C. K. Witham, W. Chun, T. I. Valdez, S. R. Narayanan, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, 3, 497-500.

-
- [21] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1795-1803.
- [22] J. H. Choi, K. W. Park, H. K. Lee, Y. M. Kim, J. S. Lee, Y. E. Sung, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2781-2789.
- [23] W. D. King, J. D. Corn, O. J. Murphy, D. L. Boxall, E. A. Kenik, K. C. Kwiatkowski, S. R. Stock, C. M. Lukehart, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5467-5474.
- [24] Y. H. Lee, G. Lee, J. H. Shim, S. Hwang, J. Kwak, K. Lee, H. Song, J. T. Park, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4209-4211.
- [25] J. T. Moore, J. D. Corn, D. Chu, R. Z. Jiang, D. L. Boxall, E. A. Kenik, C. M. Lukehart, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3320-3325.
- [26] J. C. Huang, Z. L. Liu, C. B. He, L. M. Gan, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16644-16649.
- [27] B. H. Wu, D. Hu, Y. J. Kuang, B. Liu, X. H. Zhang, J. H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4751-4754.
- [28] J. Y. Kim, Z. G. Yang, C. C. Chang, T. I. Valdez, S. R. Narayanan, P. N. Kumta, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1421-A1431.
- [29] Z. B. Wang, G. P. Yin, P. F. Shi, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2406-A2412.
- [30] Z. G. Shao, F. Y. Zhu, W. F. Lin, P. A. Christensen, H. M. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *161* 813-819.
- [31] M. S. Löffler, H. Natter, R. Hempelmann, K. Wippermann, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3047-3051.
- [32] Z. G. Shao, F. Zhu, W. F. Lin, P. A. Christensen, H. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2720-2726.
- [33] J. S. Cooper, M. K. Jeon, P. J. McGinn, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1545-1547.
- [34] P. Strasser, *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 216-224.
- [35] W. C. Choi, J. D. Kim, S. I. Woo, *Catal. Today* **2002**, *74*, 235-240.
- [36] R. Manohara, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 875-887.
- [37] Z. Tang, G. Lu, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1067-1072.
- [38] J. S. Choi, W. S. Chung, H. Y. Ha, T. H. Lim, I. H. Oh, S. A. Hong, H. I. Lee, *J. Power Sources* **2006**, *156*, 466-471.
- [39] C. T. Hsieh, J. Y. Lin, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 347-352.
- [40] S. Lj. Gojkovic, *J. Serb. Chem. Soc.* **2003**, *68*, 859-870.
- [41] L. Colmenares, E. Guerrini, Z. Jusys, K. S. Nagabhushana, E. Dinjus, S. Behrens, W. Habicht, H. Bonnemann, R. J. Behm, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 1413-1427.
-

-
- [42] G. Chen, D. G. Xia, Z. R. Nie, Z. Y. Wang, L. Wang, L. Zhang, J. J. Zhang, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1840-1844.
- [43] E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez, *Appl. Catal., B* **2006**, *63*, 137-149.
- [44] S. A. Lee, K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1299-A1304.
- [45] Z. B. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Y. C. Sun, P. F. Shi, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5691-5697.
- [46] T. C. Deivaraj, J. Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1832-A1835.
- [47] F. Liu, J. Y. Lee, W. J. Zhou, *Small* **2006**, *2*, 121-128.
- [48] P. K. Shen, C. W. Xu, R. Zeng, Y. L. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A39-A42.
- [49] J. M. Gregoire, M. Kostylev, M. E. Tague, P. F. Mutolo, R. B. van Dover, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B160-B166.
- [50] A. O. Neto, J. Perez, W. T. Napporn, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, *11* 39-43.
- [51] M. Barroso de Oliveira, L. P. R. Profeti, P. Olivi, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 703-709.
- [52] C. Song, M. Khanfar, P. G. Pickup, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 339-345.
- [53] Y. J. Gu, W. T. Wong, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1714-A1718.
- [54] H. M. Villullas, F. I. Mattos-Costa, L. O. S. Bulhoes, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12898-12903.
- [55] J. H. Choi, K. W. Park, I. S. Park, W. H. Nam, Y. E. Sung, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 787-790.
- [56] G. Chang, M. Oyama, K. Hirao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1860-1865.
- [57] K. J. Cathro, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 1608.
- [58] K. Ke, K. Waki, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A207-A212.
- [59] Z. D. Wei, L. L. Li, Y. H. Luo, C. Yan, C. X. Sun, G. Z. Yin, P. K. Shen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26055-26061.
- [60] I. Honma, T. Toda, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1689-A1692.
- [61] M. A. A. Rahim, M. W. Khalil, H. B. Hassan, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 1151-1155.
- [62] K. Wang, H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2587-2593.
-

-
- [63] L. J. Zhang, D. G. Xia, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2191-2195.
- [64] G. Gokagac, B. J. Kennedy, *Z.Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2002**, 57, 193-201.
- [65] C. M. Johnston, S. Strbac, A. Lewera, E. Sibert, A. Wieckowski, *Langmuir* **2006**, 22, 8229-8240.
- [66] H. Tsapraillis, V. I. Birss, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A348-A352.
- [67] J. H. Choi, K. W. Park, I. S. Park, K. Kim, J. S. Lee, Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A1812-A1817.
- [68] J. H. Choi, K. J. Jeong, Y. Dong, J. Han, T. H. Lim, J. S. Lee, Y. E. Sung, *J. Power Sources* **2006**, 163, 71-75.
- [69] Y. B. Lou, M. M. Maye, L. Han, J. Luo, C. J. Zhong, *Chem. Commun.* **2001**, 473-474.
- [70] X. B. Ge, R. Y. Wang, P. P. Liu, Y. Ding, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5827-5829.
- [71] S. Kumar, S. Z. Zou, *Langmuir* **2007**, 23, 7365-7371.
- [72] M. Prochaska, J. Jin, D. Rochefort, L. Zhuang, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, R. B. van Dover, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, 77.
- [73] S. Papadimitriou, A. Tegou, E. Pavlidou, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6254-6260.
- [74] Z. L. Liu, B. Guo, S. W. Tay, L. Hong, X. H. Zhang, *J. Power Sources* **2008**, 184, 16-22.
- [75] C. Roychowdhury, F. Matsumoto, V. B. Zeldovich, S. C. Warren, P. F. Mutolo, M. Ballesteros, U. Wiesner, H. D. Abruna, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3365-3372.
- [76] J. S. Wang, J. Y. Xi, Y. X. Bai, Y. Shen, J. Sun, L. Q. Chen, W. T. Zhu, X. P. Qiu, *J. Power Sources* **2007**, 164, 555-560.
- [77] J. M. Gregoire, R. B. van Dover, J. Jin, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78.
- [78] M. K. Jeon, J. S. Cooper, P. J. McGinn, *J. Power Sources* **2009**, 192, 391-395.
- [79] Z. t. Zhou, W. J. Liu, *Dianyuan Jishu* **2006**, 30, 203-205.
- [80] M. Chen, Z. B. Wang, Y. Ding, G. P. Yin, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 443-446.
- [81] K. W. Park, J. H. Choi, Y. E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5851-5856.
- [82] K. Miyazaki, K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A1870-A1873.
- [83] X. H. Jian, D. S. Tsai, W. H. Chung, Y. S. Huang, F. J. Liu, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1601-1607.
-

-
- [84] J. Jin, M. Prochaska, D. Rochefort, D. K. Kim, L. Zhuang, F. J. DiSalvo, R. B. van Dover, H. D. Abruna, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254, 653-661.
- [85] J. A. Tian, G. Q. Sun, L. H. Jiang, S. Y. Yan, Q. Mao, Q. Xin, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 563-568.
- [86] A. Lima, C. Coutanceau, J. M. Leger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 379-386.
- [87] P. Strasser, Q. Fan, M. Devenney, W. H. Weinberg, P. Liu, J. K. Norskov, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11013-11021.
- [88] J. S. Cooper, P. J. McGinn, *J. Power Sources* **2006**, 163, 330-338.
- [89] J. H. Choi, K. W. Park, B. K. Kwon, Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A973-A978.
- [90] Z. B. Wang, G. P. Yin, P. F. Shi, Y. C. Sun, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A13-A15.
- [91] F. Liu, J. Y. Lee, W. J. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A2133-A2138.
- [92] T. Huang, D. Zhang, L. Xue, W. B. Cai, A. Yu, *J. Power Sources* **2009**, 192, 285-290.
- [93] N. Tsiouvaras, M. V. Martinez-Huerta, R. Moliner, M. J. Lazaro, J. L. Rodriguez, E. Pastor, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *J. Power Sources* **2009**, 186, 299-304.
- [94] X. Zhang, F. Zhang, K. Y. Chan, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 5845-5848.
- [95] T. Kawaguchi, Y. Rachi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 1117-1125.
- [96] S. Jayaraman, A. C. Hillier, *Meas. Sci. Technol.* **2005**, 16, 5-13.
- [97] O. Yopez, P. G. Pickup, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, E35-E39.
- [98] P. J. Barczuk, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, D. Szymanska, O. Makowski, K. Miecznikowski, P. J. Kulesza, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, E13-E16.
- [99] K. L. Ley, R. X. Liu, C. Pu, Q. B. Fan, N. Leyarowska, C. Segre, E. S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1543-1548.
- [100] S. J. Liao, K. A. Holmes, H. Tsapralis, V. I. Birss, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3504-3505.
- [101] P. Sivakumar, V. Tricoli, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A167-A170.
- [102] Z. X. Liang, T. S. Zhao, J. B. Xu, *J. Power Sources* **2008**, 185, 166-170.
- [103] S. Y. Huang, C. M. Chang, C. T. Yeh, *J. Catal.* **2006**, 241, 400-406.
- [104] Y. H. Chu, S. W. Ahn, D. Y. Kim, H. J. Kim, Y. G. Shul, H. S. Han, *Catal. Today* **2006**, 111, 176-181.
-

- [105] H. J. Kim, D. Y. Kim, H. Han, Y. G. Shul, *J. Power Sources* **2006**, 159, 484-490.
- [106] K. W. Park, J. H. Choi, S. A. Lee, C. Pak, H. Chang, Y. E. Sung, *J. Catal.* **2004**, 224, 236-242.
- [107] J. F. Whitacre, T. Valdez, S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A1780-A1789.
- [108] A. S. Arico, Z. Poltarzewski, H. Kim, A. Morana, N. Giordano, V. Antonucci, *J. Power Sources* **1995**, 55, 159-166.
- [109] A. S. Arico, P. Creti, N. Giordano, V. Antonucci, P. L. Antonucci, A. Chuvilin, *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 959-967.
- [110] V. Neburchilov, H. J. Wang, J. J. Zhang, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1788-1792.
- [111] F. G. Welsch, *Kombinatorische Entwicklung neuer Katalysatoren für Brennstoffzellen*, Diplomarbeit, Universität d. Saarlandes, **2007**.
- [112] G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 1207-1219.
- [113] R. A. van Santen, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Mouljin, B. A. Averill, *History of Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [114] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [115] M. Bowker, *The Basis Application of Heterogenous Catalysis*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [116] W. Ostwald, *Z. Physikal.Chem.* **1894**, 15, 705.
- [117] zu finden unter www.nobelprize.org, **2010**.
- [118] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [119] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [120] F. Schuth, *Chem. unserer Zeit* **2006**, 40, 92-103.
- [121] S. Senkan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 312-329.
- [122] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524-3535.
- [123] ProcessNet-Arbeitsausschuß Hochdurchsatzforschung für Materialien Katalysatoren und Formulierungen, *Positionspapier Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung*, Dechema e.V., Frankfurt am Main, **2009**.
- [124] J. J. Hanak, *J. Mater. Sci.* **1970**, 5, 964.
- [125] H. M. Geysen, R. H. Meloen, S. J. Barteling, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1984**, 81, 3998-4002.

-
- [126] G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 309-317.
- [127] F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Huennefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 2288-2337.
- [128] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K. A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S. W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738-1740.
- [129] D. F. Acevedo, M. C. Miras, U. A. Barbero, *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 513-516.
- [130] Y. Zhang, S. K. Mallapragada, B. Narasimhan, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 385-390.
- [131] J. M. Kranenburg, C. A. Tweedie, K. J. van Vliet, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3551-3561.
- [132] L. I. Majoros, B. Dekeyser, R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, N. Haucourt, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 3729-3739.
- [133] D. A. Kukuruznyak, P. Ahmet, T. Chikyow, A. Yamamoto, F. S. Ohuchi, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 043710-1-043710/4.
- [134] D. A. Kukuruznyak, P. Ahmet, A. Yamamoto, F. Ohuchi, T. Chikyow, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **2005**, 44, 6164-6166.
- [135] M. Damm, C. O. Kappe, *Mol. Diversity* **2009**, 13, 529-543.
- [136] J. M. Kremsner, A. Stadler, C. O. Kappe, *J. Comb. Chem.* **2007**, 9, 285-291.
- [137] L. Pisani, H. Prokopcova, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Comb. Chem.* **2007**, 9, 415-421.
- [138] J. R. Hatrick-Simpers, C. Jun, M. Murakami, A. Orozco, L. Knauss, R. J. Booth, E. W. Greve, S. E. Lofland, M. Wuttig, I. Takeuchi, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254, 734-737.
- [139] W. Wang, J. Wang, *J. Alloys Compd.* **2008**, 463, 112-118.
- [140] Y. Guan, X. Wang, Y. Liu, M. D. Potter, K. D. Sorge, P. D. Rack, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 6063-6070.
- [141] B. J. Chisholm, D. C. Webster, *J. Coat. Technol. Res.* **2007**, 4, 1-12.
- [142] S. Schmatloch, H. Bach, R. A. T. M. van Benthem, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 95-107.
- [143] R. Jiang, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, 78, 072209-1-072209/7.
- [144] A. Frantzen, J. Scheidtmann, G. Frenzer, W. F. Maier, J. Jockel, T. Brinz, D. Sanders, U. Simon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 752-754.
- [145] J. Scheidtmann, A. Frantzen, G. Frenzer, W. F. Maier, *Meas. Sci. Technol.* **2005**, 16, 119-127.
- [146] K. D. Shimizu, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1885-1889.
-

- [147] M. T. Reetz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1335-1338.
- [148] J. M. Blacquiere, T. Jurca, J. Weiss, D. E. Fogg, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2849-2855.
- [149] A. Holzwarth, P. W. Schmidt, W. E. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644-2647.
- [150] K. S. Oh, Y. K. Park, S. I. Woo, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 062219-1-062219/7.
- [151] A. Corma, J. M. Serra, P. Serna, M. Moliner, *J. Catal.* **2005**, *232*, 335-341.
- [152] H. Wang, Z. Liu, J. Shen, H. Liu, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 55-58.
- [153] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 484-488.
- [154] W. F. Maier, K. Stoewe, S. Sieg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6016-6067.
- [155] J. Urschey, A. Kuehnle, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **2003**, *252*, 91-106.
- [156] R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2467-2470.
- [157] J. Scheidtmann, P. A. Weiss, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 79-89.
- [158] W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1216-1218.
- [159] M. Schneider, *Teflon, Post-It und Viagra*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [160] G. Schury, *Wer nicht sucht der findet. Zufallsentdeckungen in der Wissenschaft*, Campus, Frankfurt am Main, **2006**.
- [161] M. Kramer, M. Duisberg, K. Stowe, W. F. Maier, *J. Catal.* **2007**, *251*, 410-422.
- [162] A. Hagemeyer, P. Strasser, A. F. Volpe, *High Throughput Screening in Chemical Catalysis*, W. Wiley-VCH, **2004**.
- [163] L. Davis, *Handbook of Genetic Algorithms*, Van Nostrand, New York, **1991**.
- [164] J. N. Cawse, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 213-221.
- [165] E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Science* **1998**, *279*, 837-839.
- [166] I. Takeuchi, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *189*, 353-357.
- [167] R. Loebel, S. Thienhaus, A. Savan, A. Ludwig, *Mater. Sci. Eng., A* **2008**, *A481-A482*, 151-155.
- [168] J. Klein, C. W. Lehmann, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *37*, 3369-3372.

-
- [169] X. Weng, J. K. Cockcroft, G. Hyett, M. Vickers, P. Boldrin, C. C. Tang, S. P. Thompson, J. E. Parker, J. C. Knowles, I. Rehman, I. Parkin, J. R. G. Evans, J. A. Darr, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 829-834.
- [170] M. Woodhouse, G. S. Herman, B. A. Parkinson, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4318-4324.
- [171] J. E. Katz, T. R. Gingrich, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 103-112.
- [172] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem., Int Ed* **2004**, *43*, 749-752.
- [173] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 281-331.
- [174] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schuth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2800-2803.
- [175] C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schuth, *J. Catal.* **2008**, *258*, 334-344.
- [176] J. M. Newsam, F. Schuth, *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *61*, 203-216.
- [177] W. S. Lee, T. Y. Kim, S. I. Woo, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 123-128.
- [178] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns, *Chem. Eng. J.* **2001**, *82*, 3-11.
- [179] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 477-510.
- [180] M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal., A* **2003**, *254*, 35-43.
- [181] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzelmann, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal., B* **2010**, *95*, 48-56.
- [182] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2494-2532.
- [183] A. Corma, J. M. Serra, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 3-11.
- [184] A. L. Hook, D. G. Anderson, R. Langer, P. Williams, M. C. Davies, M. R. Alexander, *Biomaterials* **2009**, *31*, 187-198.
- [185] P. F. Holmes, M. Bohrer, J. Kohn, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 787-796.
- [186] D. C. Webster, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 237-246.
- [187] W. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 1207-1210.
- [188] B. Weidenhof, M. Reiser, K. Stowe, W. F. Maier, M. Kim, J. Azurdia, E. Gulari, E. Seker, A. Barks, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9207-9219.
- [189] J. S. Paul, P. A. Jacobs, P. A. Weiss, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **2004**, *265*, 185-193.
- [190] N. E. Olong, K. Stowe, W. F. Maier, *Catal. Today* **2008**, *137*, 110-118.
- [191] D. K. Kim, K. Stowe, F. Mueller, W. F. Maier, *J. Catal.* **2007**, *247*, 101-111.
-

-
- [192] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *C. R. Chim.* **2004**, 7, 483-494.
- [193] M. T. Reetz, M. H. Becker, K. M. Kuhling, A. Holzwarth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 2647-2650.
- [194] S. J. Taylor, J. P. Morken, *Science* **1998**, 280, 267-270.
- [195] M. Watanabe, T. Kita, T. Fukumura, A. Ohtomo, K. Ueno, M. Kawasaki, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 175-178.
- [196] M. Otani, E. L. Thomas, W. Wong-Ng, P. K. Schenck, K. S. Chang, N. D. Lowhorn, M. L. Green, H. Ohguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, 48, 05EB02-1-05EB02/4.
- [197] S. Guerin, B. E. Hayden, D. C. A. Smith, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 37-43.
- [198] Y. Yamada, A. Ueda, H. Shioyama, T. Kobayashi, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 223, 220-223.
- [199] J. P. Yi, L. Huang, Z. W. Jiang, W. S. Li, X. P. Zhou, *J. Comb. Chem.* **2006**, 8, 881-889.
- [200] J. P. Yi, Z. G. Fan, Z. W. Jiang, W. S. Li, X. P. Zhou, *J. Comb. Chem.* **2007**, 9, 1053-1059.
- [201] Q. X. Dai, H. Y. Xiao, W. S. Li, Y. Q. Na, X. P. Zhou, *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 539-545.
- [202] J. H. Liu, M. K. Jeon, S. I. Woo, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2580-2587.
- [203] S. Garbacia, R. Touzani, O. Lavastre, *J. Comb. Chem.* **2004**, 6, 297-300.
- [204] L. Chen, Y. Fu, G. Zhang, J. Bao, C. Gao, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 401-404.
- [205] C. Kulshreshtha, A. K. Sharma, K. S. Sohn, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 421-425.
- [206] T. S. Chan, Y. M. Liu, R. S. Liu, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 847-850.
- [207] E. Ribeiro, S. J. Stafslie, F. Casse, J. A. Callow, M. E. Callow, R. J. Pieper, J. W. Daniels, J. A. Bahr, D. C. Webster, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 586-594.
- [208] J. F. Thaburet, H. Mizomoto, M. Bradley, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 366-370.
- [209] R. R. Diaz-Morales, R. X. Liu, E. Fachini, G. Y. Chen, C. U. Segre, A. Martinez, C. Cabrera, E. S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1314-A1318.
- [210] E. S. Smotkin, J. H. Jiang, A. Nayar, R. X. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2573-2579.
- [211] R. Z. Jiang, C. Rong, D. Chu, *J. Comb. Chem.* **2005**, 7, 272-278.
- [212] R. X. Liu, E. S. Smotkin, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 535, 49-55.
- [213] S. Guerin, B. E. Hayden, D. Pletcher, M. E. Rendall, J. P. Suchsland, *J. Comb. Chem.* **2006**, 8, 679-686.
-

-
- [214] E. S. Smotkin, R. R. Diaz-Morales, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 557-579.
- [215] S. Jayaraman, A. C. Hillier, *J. Comb. Chem.* **2004**, 6, 27-31.
- [216] B. C. Shah, A. C. Hillier, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 3043-3048.
- [217] R. Jiang, D. Chu, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 527, 137-142.
- [218] K. M. Brace, B. E. Hayden, A. E. Russell, J. R. Owen, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3253-3257.
- [219] B. C. Chan, R. X. Liu, K. Jambunathan, H. Zhang, G. Y. Chen, T. E. Mallouk, E. S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A594-A600.
- [220] B. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [221] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33-72.
- [222] Y. Deng, C. Lettmann, W. F. Maier, *Appl. Catal., A* **2001**, 214, 31-46.
- [223] Y. Deng, W. F. Maier, *J. Catal.* **2001**, 199, 115-122.
- [224] J. F. Lambert, M. Che, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 5-18.
- [225] K. Haas-Santo, M. Fichtner, K. Schubert, *Appl. Catal., A* **2001**, 220, 79-92.
- [226] J. Klein, C. Lettmann, W. F. Maier, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 282, 203-220.
- [227] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1421-1436.
- [228] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catal. Today* **1997**, 35, 293-317.
- [229] N. Huesing, U. Schubert, K. Misof, P. Fratzl, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3024-3032.
- [230] W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruysse, P. A. Jacobs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 180-182.
- [231] H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 765-788.
- [232] I. C. Tilgner, P. Fischer, F. M. Bohnen, H. Rehage, W. F. Maier, *Microporous Mater.* **1995**, 5, 77-90.
- [233] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, **1990**.
- [234] J. Mrowiec-Bialon, *Pol. J. Chem.* **2000**, 74, 539-548.
- [235] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3555-3560.
- [236] T. Wolter, Dissertation, Universität d. Saarlandes, **2003**.
- [237] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3113-3123.
-

- [238] D. K. Gosser, *Cyclic Voltametry – Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
- [239] D. R. Lowde, J. O. Williams, B. D. McNicol, *Appl. Surf. Sci.* **1978**, 1, 215-240.
- [240] C. C. Hu, K. Y. Liu, *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2727-2738.
- [241] G. Sontag, G. Kainz, *Mikrochim. Acta* **1977**, 2, 425-436.
- [242] S. G. Schulman, R. M. Threatch, A. C. Capomacc, W. L. Paul, *J. Pharm. Sci.* **1974**, 63, 876-880.
- [243] D. Pant, H. B. Tripathi, D. D. Pant, *J. Lumin.* **1992**, 51, 223-230.
- [244] UV Peschl Consulting, *Lamp Instructions*, Mainz, **2007**.
- [245] R. F. Chen, *Anal. Biochem.* **1967**, 19, 374-386.
- [246] T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. Britz, H. Bonnemann, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 3697.
- [247] E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 580, 145-154.
- [248] W. Sugimoto, T. Saida, Y. Takasu, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 411-415.
- [249] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **1997**.
- [250] National Instruments, *NI Vision, NI Vision Concepts Manual*, **2005**.
- [251] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung*, 6. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2005**.
- [252] F.-W. Bach, K. Möhnwald, A. Laarmann, T. Wenz, *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [253] M. A. Aegerter, M. Mennig, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, **2004**.
- [254] Y. Rotenberg, S. Srinivasan, E. I. Varghabutler, A. W. Neumann, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 213, 43-51.
- [255] S. T. Li, E. Arenholz, J. Heitz, D. Bauerle, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, 125, 17-22.
- [256] DuPont, *Produkt Information Teflon FEP 121 A*, **1999**.
- [257] L. L. Ferry, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1990**, A27, 1095-1107.
- [258] S. J. Sondheim, N. J. Bunce, C. A. Fyfe, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1986**, C26, 351-411.
- [259] S. J. Sondheim, N. J. Bunce, M. E. Lemke, C. A. Fyfe, *Macromolecules* **1986**, 19, 339-343.

-
- [260] T. A. Zawodzinski, Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1041-1047.
- [261] T. A. Zawodzinski, Jr., T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1981-1985.
- [262] G. W. Ehrenstein, *Polymer Werkstoffe*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, **1999**.
- [263] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München, **2003**.
- [264] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, **2002**.
- [265] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [266] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Science and Technology in Catalysis* **2003**, *145*, 13-20.
- [267] S. Murcia-Mascaros, R. M. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **2001**, *198* 338-347.
- [268] T. C. Ou, F. W. Chang, L. S. Roselin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *293*, 8-16.
- [269] M. P. House, A. F. Carley, R. Echeverria-Valda, M. Bowker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4333-4341.
- [270] F. W. Chang, H. Y. Yu, L. S. Roselin, H. C. Yang, T. C. Ou, *Appl. Catal., A* **2006**, *302*, 157-167.
- [271] S. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva, D. Mehandzhiev, *Appl. Catal., A* **1998**, *173*, d95-d99.
- [272] R. M. Navarro, M. A. Pena, C. Merino, J. L. G. Fierro, *Top. Catal.* **2004**, *30-31*, 481-486.
- [273] I. A. Fisher, A. T. Bell, *J. Catal.* **1999**, *184*, 357-376.
- [274] C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3160-3164.
- [275] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2028-2031.
- [276] H. Shimooka, M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 2849-2852.
- [277] H. Shimooka, M. Kuwabara, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 2983-2985.
- [278] H. Shimooka, S. Kohiki, T. Kobayashi, M. Kuwabara, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1511-1512.
- [279] B. Wessler, V. Jehanno, W. Rossner, W. F. Maier, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *223*, 30-34.
-

- [280] R. A. Portyrailo, W. F. Maier, *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2007**.
- [281] F. G. Welsch, K. Stöwe, W. F. Maier, *Catal. Today* **2011**, 159, 108-119.
- [282] C. W. Wegst, *Stahlschlüssel*, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, **2001**.
- [283] P. R. Subramanian, D. E. Laughlin, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **1990**, 11, 169-172.
- [284] M. Fleischer, A. Pabst, *Am. Mineral.* **1981**, 66, 436-439.
- [285] R. W. G. Wyckhoff, *Crystal Structures*, 2. Edition, Wiley & Sons, New York, **1963**.

5 Anhang

5.1 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	Acetat
acac	Acetylacetonat
AOI	Auswertebereich (engl. Area of Interest)
a.u.	willkürliche Einheit (engl. arbitrary unit)
°C	Grad Celsius
CV	Zyklische Voltammetrie
CCD	Charge-coupled Device
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
Gew.-%	Gewichtsprozent
GC	Glaskohlenstoff (engl. glassy carbon)
H ₂ -PEMFC	wasserstoffbetriebene Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle
h	Stunde
g	Gramm
mg	Milligramm
M	Molare Masse oder Molar
MOR	Methanолоxidationsreaktion
min	Minute
Mol-%	Molprozent
μl	Mikroliter
μm	Mikrometer

ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
PEMFC	Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

5.2 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien und Arbeitsmittel

Tabelle 5.1: Verwendete Metallvorstufen.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Bi(ac) ₃	99,90 %	Sigma-Aldrich
Co(ac) ₂ · 4 H ₂ O	99,90 %	Lancaster
Ce(acac) ₃	99,90 %	ABCR
[Cr (ac) ₂ ·H ₂ O] ₂	99,00 %	Sigma-Aldrich
Cu(ac) ₂	98,00 %	Johnson Mathey
Fe(ac) ₂	99,00 %	Sigma-Aldrich
Ga(acac) ₃	99,99 %	ABCR
Ge[OCH(CH ₃) ₂] ₃	97,00 %	Sigma-Aldrich
In(acac) ₃	98,00 %	ABCR
La(acac) ₂	98,00 %	Sigma-Aldrich
Mn(acac) ₂	98,00 %	Sigma-Aldrich
Mo ₂ (ac) ₄	98,00 %	Sigma-Aldrich
Nb(OCH ₂ CH ₃) ₅	99,95 %	ABCR
Nd(ac) ₃	99,99 %	Sigma-Aldrich
Ni(ac) ₂ · 4 H ₂ O	98,00 %	Alfa Aesar
Pr(ac) ₃ · 3 H ₂ O	95,00 %	Sigma-Aldrich
[(NH ₃) ₄ Pt](ac) ₂	16 Gew.-% Pt in H ₂ O	Projektpartner
Ru(acac) ₃	97,00 %	Sigma-Aldrich
Sb[OCH(CH ₃) ₂] ₃	99,90 %	Alfa Aesar
Sn[ac] ₄	99,90 %	Sigma-Aldrich
Ta(OC ₂ H ₅) ₅	99,99 %	ABCR
Te[OCH(CH ₃) ₂] ₄	99,99 %	ABCR
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	95,00 %	Alfa Aesar
VO[OCH(CH ₃) ₂] ₃	98,00 %	Sigma-Aldrich
Y[OCH(CH ₃) ₂] ₃	99,98 %	Lancaster
Zn(ac) ₂	99,98 %	Alfa Aesar
Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	70,00 Gew.% in n-Propanol	Sigma-Aldrich

Tabelle 5.2 Sonstige Chemikalien und Arbeitsmittel.

Arbeitsmittel	Reinheit	Hersteller
Isopropanol	99,90 %	Sigma-Aldrich
Propionsäure	99,90 %	Acros Organics
4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon	99,90 %	Acros Organics
H ₂	5.0	Praxair
Ethylenglykol	99,90 %	Sigma-Aldrich
Nafion 117 Lösung, 5 %	-	Sigma Aldrich
Methanol	99,80 %	Sigma-Aldrich
Graphitplatten	-	Graphite Cova
150 mm x 150 mm x 15 mm,		
100 mm x 100 mm x 15 mm,		
75 mm x 75 mm x 15 mm		
60 %-ige Teflondispersion	-	Sigma-Aldrich
Glaskohlenstoffstäbe, Sigradur G, 5 mm x 50 mm	-	HTW
Glaskohlenstoffstäbe, Sigradur G, 15 mm x 2 mm		HTW
Polierpads, 8'' Microcloth PSA	-	Buehler
Politursuspension, Master Prep 0,05 Micron	-	Buehler
Multipipette, Distriman	-	Gilson
Na ₂ SO ₄	p.a.	Sigma-Aldrich
Chinin, anhydrous	98,00 %	Fluka
Langhub-Prüfstift mit Tastkopf, F786.18	-	Bürklin
Hülse für Lötanschluss, H72LA	-	Bürklin
Ar	5.0	Praxair
H ₂ SO ₄ Standard (Fixanal, 0,5 mol)	p.a.	Sigma-Aldrich

5.3 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software

Tabelle 5.3 **Geräte-/ Softwareverzeichnis.**

Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
Software	Plattenbau 1.1.3	J. Scheidtmann
Software	Excel 2003	Microsoft
Software	Image-Pro Plus 6.2	Media Cybernetics
Software	Macro ToolsWorks 7.0.1	Pitrinec Software
Software	Image J 1.42q	Wayne Rasband
Software	uEye Demo 3.4	uEye
Software	Topas 2.0	Bruker AXS
Software	X'Pert HighScore Plus 2.2c	PANalytical B. V.
Pipettierroboter	Lissy	Zinsser Analytic
Software	Zinsser Redi 5.3.0	Zinsser Analytic
Reinstwasseranlage	Elga Classic UVF	Elga Labwater
Orbitalschüttler	Titramax	Heidolph Instruments
Orbitalschüttler	VF 2	Janke & Kunkel
Ofen	CWF 1100	Carbolite
Ofen	Programm Controller S27	Nabertherm
Ofen	Linn High Therm Vac-80	Linn
Ultraschallbad	MK 100	Bandelin
Potentiostat	PP 200	Zahner Elektrik
Software	PP Inspector	Zahner Elektrik
Polychrome Kamera	Ixus 40	Canon
Monochrome Kamera	Retiga 4000 R	QImaging
Objektiv	TAM 25-HB	Tamron
Optischer Filter	E 420 P	Chroma Technology
Vakuumschrank	VT 6025	Haereus
Ölpumpe	RZ 8	Vacuubrand
Mikroskop	Optiphot 2	Nikon
Mikroskopaufsatzkamera	Coolpix E 900	Nikon
Mikroskopaufsatzkamera	UI-146xLE-C	uEye
UV-Lampe	VL-115L	UV Consult Peschl

5.4 Beschichtungsschemata des Arbeitselektrodenarrays

5.4.1 Allgemeine Benennung der Materialbereiche

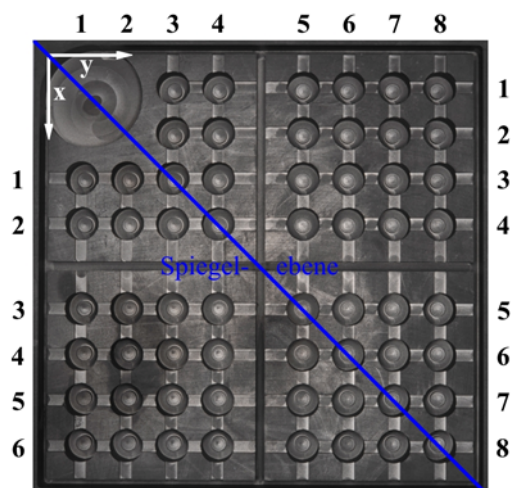


Abb. 5.1 Schema zur Bestimmung der Koordinaten der Materialbereiche, im Falle der Spalten 1 und 2 erfolgt eine Zählung von 1 bis 6, im Falle der restlichen Spalten von 1 bis 8, blaue Linie: Spiegelebene.

5.4.2 Hochdurchsatzbelegung mit edelmetallfreien Verbindungen

		3_1	4_1	5_1	6_1	7_1	8_1
		1	2	3	4	5	6
		3_2	4_2	5_2	6_2	7_2	8_2
		7	8	9	10	11	12
1_1	2_1	3_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3
1	7	25	13		14	15	16
1_2	2_2	3_4	4_4	5_4	6_4	7_4	8_4
2	8	13	25	PtRu		17	18
1_3	2_3	3_5	4_5	5_5	6_5	7_5	8_5
3	9		PtRu	26	19	20	21
1_4	2_4	3_6	4_6	5_6	6_6	7_6	8_6
4	10	14		19	26	22	23
1_5	2_5	3_7	4_7	5_7	6_7	7_7	8_7
5	11	15	18	20	22	27	24
1_6	2_6	3_8	4_8	5_8	6_8	7_8	8_8
6	12	16	19	21	23	24	27

Abb. 5.2 Symmetrische Anordnung von 27 edelmetallfreien Verbindungen, PtRu (je 2 Materialbereiche).

5.4.3 Hochdurchsatzbelegung mit Pt-haltigen Verbindungen (Schema 1)

		3_1	4_1	5_1	6_1	7_1	8_1
			1		2		3
		3_2	4_2	5_2	6_2	7_2	8_2
		4		5		6	
1_1	2_1	3_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3
	4		7		8		9
1_2	2_2	3_4	4_4	5_4	6_4	7_4	8_4
1		7		10		11	
1_3	2_3	3_5	4_5	5_5	6_5	7_5	8_5
	5		10		12		13
1_4	2_4	3_6	4_6	5_6	6_6	7_6	8_6
2		8		12		14	
1_5	2_5	3_7	4_7	5_7	6_7	7_7	8_7
	6		11		14		15
1_6	2_5	3_8	4_8	5_8	6_8	7_8	8_8
3		9		13		15	

Abb. 5.3 Symmetrische Anordnung von 15 Pt-haltigen Verbindungen (je 2 Materialbereiche, Schema 1).

5.4.4 Hochdurchsatzbelegung mit Pt-haltigen Verbindungen (Schema 2)

		3_1	4_1	5_1	6_1	7_1	8_1
		1		2		3	
		3_2	4_2	5_2	6_2	7_2	8_2
			4		5		6
1_1	2_1	3_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3
1		13		7		8	
1_2	2_2	3_4	4_4	5_4	6_4	7_4	8_4
	4		13		9		10
1_3	2_3	3_5	4_5	5_5	6_5	7_5	8_5
2		7		14		11	
1_4	2_4	3_6	4_6	5_6	6_6	7_6	8_6
	5		9		14		12
1_5	2_5	3_7	4_7	5_7	6_7	7_7	8_7
3		8		11		15	
1_6	2_5	3_8	4_8	5_8	6_8	7_8	8_8
	6		10		12		15

Abb. 5.4 Symmetrische Anordnung von 15 Pt-haltigen Verbindungen, (je 2 Materialbereiche, Schema 2).

5.4.5 Belegung in fluoreszenzintensitätsbasierten Einzelmessungen

		3_1	4_1	5_1	6_1	7_1	8_1
		3_2	4_2	5_2	6_2	7_2	8_2
1_1	2_1	3_3	4_3	5_3	6_3	7_3	8_3
				1			
1_2	2_2	3_4	4_4	5_4	6_4	7_4	8_4
					1		
1_3	2_3	3_5	4_5	5_5	6_5	7_5	8_5
		1					
1_4	2_4	3_6	4_6	5_6	6_6	7_6	8_6
			1				
1_5	2_5	3_7	4_7	5_7	6_7	7_7	8_7
1_6	2_5	3_8	4_8	5_8	6_8	7_8	8_8

Abb. 5.5 Symmetrische Anordnung von 4 Verbindungen zur Einzelmessung.

5.5 Edelmetallfreie, säurestabile Verbindungen nach [111]

5.5.1 Säurestabile binäre Mischoxide

Tab. 5.1 Auflistung säurestabiler binärer Mischoxide (Teil 1).

Elementsystem	Verbindungen
AlCo	$\text{Al}_{50}\text{Co}_{50}\text{O}_x$; $\text{Al}_2\text{Co}_{98}\text{O}_x$
AlCr	$\text{Al}_2\text{Cr}_{98}\text{O}_x$
AlFe	$\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}\text{O}_x$; $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}\text{O}_x$; $\text{Al}_2\text{Fe}_{98}\text{O}_x$
AlMn	$\text{Al}_{50}\text{Mn}_{50}\text{O}_x$; $\text{Al}_{25}\text{Mn}_{75}\text{O}_x$
AlNb	$\text{Al}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_x$
AlTa	$\text{Al}_{25}\text{Ta}_{75}\text{O}_x$; $\text{Al}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$
CoCr	$\text{Co}_2\text{Cr}_{98}\text{O}_x$
CoCu	$\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}\text{O}_x$
CoFe	$\text{Co}_2\text{Fe}_{98}\text{O}_x$
CoTi	$\text{Co}_2\text{Ti}_{98}\text{O}_x$
CoMn	$\text{Co}_{98}\text{Mn}_2\text{O}_x$; $\text{Co}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$; $\text{Co}_{50}\text{Mn}_{50}\text{O}_x$
CoNb	$\text{Co}_{75}\text{Nb}_{25}\text{O}_x$; $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}\text{O}_x$; $\text{Co}_2\text{Nb}_{98}\text{O}_x$
CoTa	$\text{Co}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$; $\text{Co}_{75}\text{Ta}_{25}\text{O}_x$; $\text{Co}_{50}\text{Ta}_{50}\text{O}_x$; $\text{Co}_{25}\text{Ta}_{75}\text{O}_x$
CuNi	$\text{Cu}_{98}\text{Ni}_2\text{O}_x$; $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}\text{O}_x$; $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}\text{O}_x$; $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$
CuTa	$\text{Cu}_{98}\text{Ta}_2\text{O}_x$; $\text{Cu}_{75}\text{Ta}_{25}\text{O}_x$
CuZr	$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$; $\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}\text{O}_x$
CrFe	$\text{Cr}_{75}\text{Fe}_{25}\text{O}_x$; $\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{75}\text{O}_x$; $\text{Cr}_2\text{Fe}_{98}\text{O}_x$
CrMn	$\text{Cr}_{98}\text{Mn}_2\text{O}_x$; $\text{Cr}_2\text{Mn}_{98}\text{O}_x$
CrMo	$\text{Cr}_{98}\text{Mo}_2\text{O}_x$
CrNb	$\text{Cr}_{75}\text{Nb}_{25}\text{O}_x$; $\text{Cr}_{25}\text{Nb}_{75}\text{O}_x$
CrNi	$\text{Cr}_{98}\text{Ni}_2\text{O}_x$; $\text{Cr}_{75}\text{Ni}_{25}\text{O}_x$
CrTa	$\text{Cr}_{98}\text{Ta}_2\text{O}_x$; $\text{Cr}_{25}\text{Ta}_{75}\text{O}_x$; $\text{Cr}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$
CrTi	$\text{Cr}_{98}\text{Ti}_2\text{O}_x$; $\text{Cr}_{75}\text{Ti}_{25}\text{O}_x$
CrZr	$\text{Cr}_2\text{Zr}_{98}\text{O}_x$; $\text{Cr}_{98}\text{Zr}_2\text{O}_x$
FeCr	$\text{Fe}_2\text{Cr}_{98}\text{O}_x$
FeMn	$\text{Fe}_{98}\text{Mn}_2\text{O}_x$; $\text{Fe}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{75}\text{O}_x$; $\text{Fe}_2\text{Mn}_{98}\text{O}_x$
FeMo	$\text{Fe}_{98}\text{Mo}_2\text{O}_x$
FeNb	$\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{O}_x$; $\text{Fe}_{75}\text{Nb}_{25}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{50}\text{Nb}_{50}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{25}\text{Nb}_{75}\text{O}_x$
FeNi	$\text{Fe}_{98}\text{Ni}_2\text{O}_x$; $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25}\text{O}_x$
FeTa	$\text{Fe}_{75}\text{Ta}_{25}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{98}\text{Ta}_2\text{O}_x$; $\text{Fe}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{50}\text{Ta}_{50}\text{O}_x$
FeTi	$\text{Fe}_{98}\text{Ti}_2\text{O}_x$; $\text{Fe}_{75}\text{Ti}_{25}\text{O}_x$
FeZr	$\text{Fe}_{98}\text{Zr}_2\text{O}_x$; $\text{Fe}_{75}\text{Zr}_{25}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$; $\text{Fe}_{25}\text{Zr}_{75}\text{O}_x$
MnMo	$\text{Mn}_{98}\text{Mo}_2\text{O}_x$; $\text{Mn}_{75}\text{Mo}_{25}\text{O}_x$
MnNb	$\text{Mn}_{98}\text{Nb}_2\text{O}_x$; $\text{Mn}_{50}\text{Nb}_{50}\text{O}_x$
MnNi	$\text{Mn}_{98}\text{Ni}_2\text{O}_x$; $\text{Mn}_{75}\text{Ni}_{25}\text{O}_x$; $\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$
MnTa	$\text{Mn}_{98}\text{Ta}_2\text{O}_x$; $\text{Mn}_{75}\text{Ta}_{25}\text{O}_x$; $\text{Mn}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$
MnTi	$\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{75}\text{O}_x$; $\text{Mn}_2\text{Ti}_{98}\text{O}_x$
MnZr	$\text{Mn}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$; $\text{Mn}_{25}\text{Zr}_{75}\text{O}_x$
MoTa	$\text{Mo}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$
MoTi	$\text{Mo}_2\text{Ti}_{98}\text{O}_x$; $\text{Mo}_{25}\text{Ti}_{75}\text{O}_x$

Tab. 5.2 Auflistung säurestabiler binärer Mischoxide (Teil 2).

Elementsystem	Verbindungen
NbNi	$\text{Nb}_{98}\text{Ni}_2\text{O}_x$; $\text{Nb}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$
NbTa	$\text{Nb}_{75}\text{Ta}_{25}\text{O}_x$; $\text{Nb}_{50}\text{Ta}_{50}\text{O}_x$; $\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{75}\text{O}_x$; $\text{Nb}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$
NbTi	$\text{Nb}_{75}\text{Ti}_{25}\text{O}_x$; $\text{Nb}_{50}\text{Ti}_{50}\text{O}_x$
NbZr	$\text{Nb}_{75}\text{Zr}_{25}\text{O}_x$
NiTa	$\text{Ni}_{50}\text{Ta}_{50}\text{O}_x$; $\text{Ni}_{25}\text{Ta}_{75}\text{O}_x$; $\text{Ni}_2\text{Ta}_{98}\text{O}_x$
TaZr	$\text{Ta}_{98}\text{Zr}_2\text{O}_x$; $\text{Ta}_{75}\text{Zr}_{25}\text{O}_x$
TaTi	$\text{Ta}_{25}\text{Ti}_{75}\text{O}_x$; $\text{Ta}_{50}\text{Ti}_{50}\text{O}_x$; $\text{Ta}_{75}\text{Ti}_{25}\text{O}_x$; $\text{Ta}_{98}\text{Ti}_2\text{O}_x$
TiZr	$\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$

5.5.2 Säurestabile ternäre Mischoxide

Tab. 5.3 Auflistung säurestabiler ternärer Mischoxide (Teil 1).

Verbindung	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	Zr
AlCoMnO_x												
AlCoNbO_x												
AlCoTaO_x												
AlCoZrO_x												
AlFeNiO_x												
AlFeZrO_x												
AlMnNbO_x												
AlMnZrO_x												
AlMoZrO_x												
AlNiTaO_x												
AlNiZrO_x												
AlTaZrO_x												
CoCuCrO_x												
CoCuMnO_x												
CoCuMoO_x												
CoCuTaO_x												
CoCuZrO_x												
CoCrFeO_x												
CoCrNbO_x												
CoCrTaO_x												
CoCrTiO_x												
CoCrZrO_x												
CoFeNbO_x												
CoMnTaO_x												
CoMnZrO_x												
CoMoZrO_x												
CoNbNiO_x												
CoNbTaO_x												
CoNbTiO_x												

Tab. 5.4 Auflistung säurestabiler ternärer Mischoxide (Teil 2).

Verbindung	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	Zr
CoNbZrO _x												
CoNiTaO _x												
CoTiZrO _x												
CuFeNbO _x												
CuMnNiO _x												
CuMnTaO _x												
CuNbTaO _x												
CuNbTiO _x												
CuNbZrO _x												
CuTaTiO _x												
CuTaZrO _x												
CuTiZrO _x												
CrFeMoO _x												
CrMoNbO _x												
CrMoTaO _x												
CrMoTiO _x												
FeMnNbO _x												
FeMnNiO _x												
FeMnTaO _x												
FeMnTiO _x												
FeMnZrO _x												
FeTaZrO _x												
MnMoTaO _x												
MnMoTiO _x												
MnTaTiO _x												
MnTaZrO _x												
MoNbTiO _x												
MoTaTiO _x												
NbTaTiO _x												
TaTiZrO _x												

5.5.3 Säurestabile binäre Verbindungen

Tab. 5.5 Auflistung säurestabiler binärer Verbindungen (Teil 1).

System	Verbindungen
AlCr	Al ₇₅ Cr ₂₅ ; Al ₂₅ Cr ₇₅
AlTa	Al ₂ Ta ₉₈
CoCr	Co ₂ Cr ₉₈ ; Co ₂₅ Cr ₇₅
CoFe	Co ₉₈ Fe ₂
CoTa	Co ₂ Ta ₉₈
CoTi	Co ₂ Ti ₉₈
CuCr	Cu ₅₀ Cr ₅₀ ; Cu ₂₅ Cr ₇₅ ; Cu ₂ Cr ₉₈
CuMn	Cu ₂ Mn ₉₈

Tab. 5.6 Auflistung säurestabiler binärer Verbindungen (Teil 2).

System	Verbindung
CuMo	Cu ₅₀ Mo ₅₀ ; Cu ₂₅ Mo ₇₅ ; Cu ₂ Mo ₉₈
CuTa	Cu ₂ Ta ₉₈
CuTi	Cu ₂ Ti ₉₈
CuZr	Cu ₂ Zr ₉₈
CuTa	Cr ₅₀ Ta ₅₀
CrTi	Cr ₅₀ Ti ₅₀ ; Cr ₂₅ Ti ₇₅
CrZr	Cr ₉₈ Zr ₂
FeCr	Fe ₂ Cr ₉₈
FeNb	Fe ₂₅ Nb ₇₅
FeTa	Fe ₂₅ Ta ₇₅ ; Fe ₂ Ta ₉₈ ; Fe ₅₀ Ta ₅₀
FeTi	Fe ₅₀ Ti ₅₀ ; Fe ₂₅ Ti ₇₅ ; Fe ₂ Ti ₉₈
MnNb	Mn ₂ Nb ₉₈
MnTa	Mn ₂ Ta ₉₈
MnZr	Mn ₂ Zr ₉₈ ; Mn ₂₅ Zr ₇₅
MoNi	Mo ₉₈ Ni ₂
MoTi	Mo ₂₅ Ti ₇₅
NbNi	Nb ₂₅ Ni ₇₅
NbTa	Nb ₇₅ Ta ₂₅ ; Nb ₅₀ Ta ₅₀ ; Nb ₂₅ Ta ₇₅ ; Nb ₂ Ta ₉₈
TaTi	Ta ₅₀ Ti ₅₀
TiZr	Ti ₂ Zr ₉₈

5.5.4 Säurestabile ternäre Verbindungen

Tab. 5.7 Auflistung säurestabiler ternärer Verbindungen (Teil 1).

Verbindung	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	Zr
AlCrMo												
AlCrNb												
AlCrTa												
AlMnNb												
AlMnZr												
AlMoNb												
AlMoTa												
AlNbTa												
CoCuCr												
CoCuNb												
CoCrNb												
CuCrFe												
CuCrMn												
CuCrMo												
CuCrZr												
CuMoTa												
CuMoTi												
CuMoZr												

Tab. 5.8 Auflistung säurestabiler ternärer Verbindungen (Teil 2).

Verbindung	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	Zr
CuNbNi												
CuNbTa												
CuTiZr												
CrFeNb												
CrFeTi												
CrMnMo												
CrMnTa												
CrMoNb												
CrMoNi												
CrMoTa												
CrMoTi												
CrNbTi												
CrNbZr												
CrNiZr												
CrTaTi												
CrTaZr												
FeMoTa												
FeMoTi												
FeNbTa												
FeNbTi												
FeNbZr												
FeTaTi												
MnNbTa												
MnTaTi												
MnNbTi												
MoNbZr												
MoTaTi												
MoTaZr												
MoTiZr												
NbTiZr												

5.6 Fluoreszenzbasierte Validierung der Aktivität von $\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$

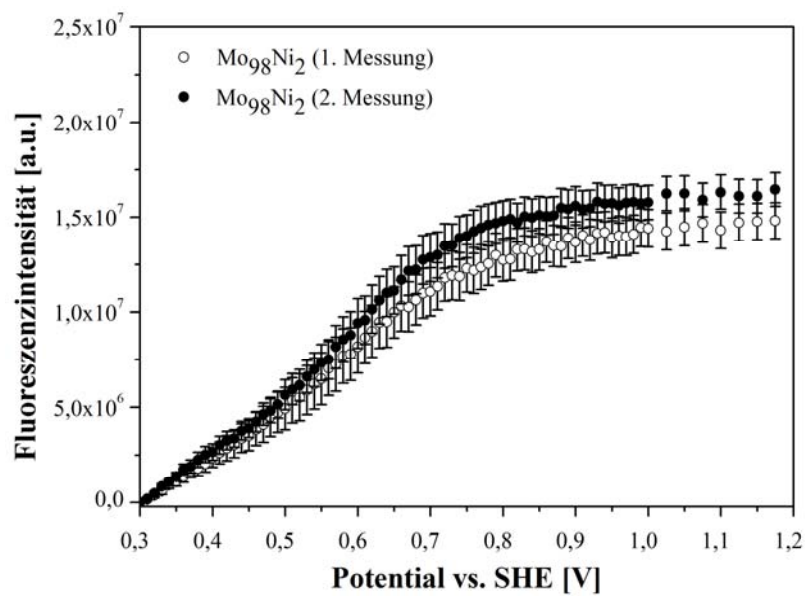


Abb. 5.6 Fluoreszenzbasierte Validierung von $\text{Mo}_{98}\text{Ni}_2$.

5.7 Gitterparameter und Partikelgrößen der Verbindungen des Typs $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{X}_{9,8}$ mit $\text{X} = \text{Cr, Mn, Ge, Nb, Ru, Sn, Pb}$

Tab. 5.9 Gitterparameter und Partikelgrößen der Verbindungen des Typs $\text{Cu}_2\text{Mo}_{88,2}\text{X}_{9,8}$ mit $\text{X} = \text{Cr, Mn, Ge, Nb, Ru, Sn, Pb}$.

	Gitterparameter				Partikel- größe [nm]	zusätzl. Phase [-]
	a	b	c	β		
MoO₂ (Tugarinovit)	5,667	4,859	5,537	119,370	-	-
Cu₂Mo₉₈	5,606(3)*	4,843(2)	5,6169(3)	120,921(1)	116	-
Cu₂Mo_{88,2}Cr_{9,8}	5,6055(7)	4,8499(5)	5,6161(7)	120,912(2)	130	-
Cu₂Mo_{88,2}Mn_{9,8}	5,6121(5)	4,8522(4)	5,6209(4)	120,928(1)	111	-
Cu₂Mo_{88,2}Ge_{9,8}	5,6156(5)	4,8467(4)	5,6170(4)	120,919(1)	99	Ge (1,4 %)
Cu₂Mo_{88,2}Nb_{9,8}	5,6101(6)	4,8510(5)	5,6193(5)	120,887(2)	118	-
Cu₂Mo_{88,2}Ru_{9,8}			amorph			-
Cu₂Mo_{88,2}Sn_{9,8}	5,6220(6)	4,8486(5)	5,6188(6)	120,891(2)	172	-
Cu₂Mo_{88,2}Pb_{9,8}	5,6095(3)	4,8522(2)	5,6212(3)	120,909(1)	> 10 μm	Pb (0,42 %), PbMoO ₄ (Wulfenite, 15,47 %)

5.8 Elementzusammensetzungen Pt-haltiger Verbindungen

5.8.1 Verbindungen des Typs $\text{Pt}_{10}\text{X}_a\text{Y}_{(90-a)}$ und $\text{Pt}_{10}\text{X}_{30}\text{Y}_{30}\text{Z}_{30}$

Tab. 5.10 Molare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs $\text{Pt}_{10}\text{X}_a\text{Y}_{(90-a)}$.

Molarer Elementanteil an Gesamtverbindung [%]												
Pt	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	Zr
10	70			20								
10	20			70								
10		20		70								
10		88			2							
10			45	45								
10			20	70								
10			2	88								
10			2			88						
10			45				45					
10			20				70					
10			2				88					
10			2							88		
10			2								88	
10			2									88
10				45						45		
10				45							45	
10				20							70	
10					20					70		
10					45						45	
10					20						70	
10					2						88	
10						2		88				
10						2						88
10							88		2			
10											2	88
10	2									88		
10		2		88								
10		2								88		
10		2									88	
10		2		88								
10				88								2
10	30			30			30					
10	30			30				30				
10	30			30						30		
10	30				30			30				
10	30					30					30	
10	30						30	30				
10	30						30			30		
10	30							30		30		
10		30	30	30								
10		30	30					30				
10		30		30				30				

207

5.8.2 Verbindungen des Typs PtXY und $\text{Pt}_{30}\text{X}_a\text{Z}_{(70-a)}$ mit $a = 10, 20, 30, 40, 50, 60$ Mol-% und $\text{XY} = \text{Mn Ni}, \text{Fe Mn}, \text{Fe Ni}, \text{Co Fe}$ und Co Ni

Tab. 5.12 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 1).

	Verbindungen																											
Pt																												
Bi																												
Co																												
Ce																												
Cr																												
Cu																												
Fe																												
Ga																												
Ge																												
In																												
La																												
Mn																												
Mo																												
Nb																												
Nd																												
Ni																												
Pr																												
Sb																												
Sn																												
Ta																												
Te																												
Ti																												
V																												
Y																												
Zn																												
Zr																												

Tab. 5.13 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 2).

	Verbindungen																											
Pt																												
Bi																												
Co																												
Ce																												
Cr																												
Cu																												
Fe																												
Ga																												
Ge																												
In																												
La																												
Mn																												
Mo																												
Nb																												
Nd																												
Ni																												
Pr																												
Sb																												
Sn																												
Ta																												
Te																												
Ti																												
V																												
Y																												
Zn																												
Zr																												

Tab. 5.14 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 3).

	Verbindungen																											
Pt																												
Bi																												
Co																												
Ce																												
Cr																												
Cu																												
Fe																												
Ga																												
Ge																												
In																												
La																												
Mn																												
Mo																												
Nb																												
Nd																												
Ni																												
Pr																												
Sb																												
Sn																												
Ta																												
Te																												
Ti																												
V																												
Y																												
Zn																												
Zr																												

Tab. 5.15 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 4).

	Verbindungen																											
Pt																												
Bi																												
Co																												
Ce																												
Cr																												
Cu																												
Fe																												
Ga																												
Ge																												
In																												
La																												
Mn																												
Mo																												
Nb																												
Nd																												
Ni																												
Pr																												
Sb																												
Sn																												
Ta																												
Te																												
Ti																												
V																												
Y																												
Zn																												
Zr																												

Tab. 5.16 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 5).

	Verbindungen																							
Pt																								
Bi																								
Co																								
Ce																								
Cr																								
Cu																								
Fe																								
Ga																								
Ge																								
In																								
La																								
Mn																								
Mo																								
Nb																								
Nd																								
Ni																								
Pr																								
Sb																								
Sn																								
Ta																								
Te																								
Ti																								
V																								
Y																								
Zn																								
Zr																								

Tab. 5.17 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 6).

	Verbindungen																											
Pt																												
Bi																												
Co																												
Ce																												
Cr																												
Cu																												
Fe																												
Ga																												
Ge																												
In																												
La																												
Mn																												
Mo																												
Nb																												
Nd																												
Ni																												
Pr																												
Sb																												
Sn																												
Ta																												
Te																												
Ti																												
V																												
Y																												
Zn																												
Zr																												

Tab. 5.18 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 7).

	Verbindungen																											
Pt																												
Bi																												
Co																												
Ce																												
Cr																												
Cu																												
Fe																												
Ga																												
Ge																												
In																												
La																												
Mn																												
Mo																												
Nb																												
Nd																												
Ni																												
Pr																												
Sb																												
Sn																												
Ta																												
Te																												
Ti																												
V																												
Y																												
Zn																												
Zr																												

Tab. 5.19 Äquimolare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs PtXY (Teil 8).

	Verbindungen									
Pt										
Bi										
Co										
Ce										
Cr										
Cu										
Fe										
Ga										
Ge										
In										
La										
Mn										
Mo										
Nb										
Nd										
Ni										
Pr										
Sb										
Sn										
Ta										
Te										
Ti										
V										
Y										
Zn										
Zr										

Tab. 5.20 Molare Zusammensetzungen der Verbindungen des Typs $\text{Pt}_{30}\text{X}_a\text{Z}_{(70-a)}$ mit $a = 10, 20, 30, 40, 50, 60$ Mol-% und $\text{XY} = \text{Mn Ni}, \text{Fe Mn}, \text{Fe Ni}, \text{Co Fe}$ und Co Ni .

Molarer Elementanteil an Gesamtverbindung [Mol-%]				
Pt	Co	Fe	Mn	Ni
30			10	60
30			20	50
30			30	40
30			40	30
30			50	20
30			60	10
30		10	60	
30		20	50	
30		30	40	
30		40	30	
30		50	20	
30		60	10	
30		10		60
30		20		50
30		30		40
30		40		30
30		50		20
30		60		10
30	10	60		
30	20	50		
30	30	40		
30	40	30		
30	50	20		
30	60	10		
30	10			60
30	20			50
30	30			40
30	40			30
30	50			20
30	60			10

5.9 Aktivitätsvergleichsgrößen (E_{Onset} , $E(F_{50})$, F_{50}) der im Hochdurchsatzscreening als aktiv identifizierten Pt-haltigen Verbindungen

Tab. 5.21 Aktivitätsvergleichsgrößen (E_{Onset} , $E(F_{50})$, F_{50}) untersuchter Pt-haltiger Verbindungen mit im Vergleich zur Referenz PtRu niedrigeren bzw. vergleichbaren E_{Onset} -Werten (Teil 1).

Verbindung*	Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [$\times 10^6$ a.u.]	Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
PtCrMo	0,439	7,19	0,588
PtFeMo	0,443	7,41	0,547
PtCrGe	0,462	8,28	0,589
PtVZr	0,469	5,75	0,641
PtMnTa	0,480	7,83	0,621
PtFeTa	0,492	4,28	0,607
Pt ₁₀ Al ₃₀ Mo ₃₀ Nb ₃₀	0,504	5,08	0,675
PtMnNb	0,507	5,22	0,717
PtCeSn	0,511	6,47	0,695
PtGeZr	0,511	8,79	0,673
PtGeTa	0,516	9,25	0,654
PtMnV	0,516	7,31	0,701
PtGeNb	0,517	5,82	0,752
PtNbV	0,521	8,75	0,668
PtFeNd	0,524	7,79	0,641
PtCoSn	0,528	8,16	0,670
PtCrTi	0,531	4,34	0,701
PtCrMn	0,533	6,98	0,707
Pt ₁₀ Mo ₃₀ Cr ₃₀ Ni ₃₀	0,535	7,65	0,698
PtCoTa	0,535	8,20	0,694
PtSnPr	0,537	6,19	0,787
PtFeGa	0,543	6,91	0,739
Pt ₁₀ Fe ₃₀ Mo ₃₀ Ti ₃₀	0,545	7,07	0,708
PtFeV	0,547	6,94	0,713
Pt ₁₀ Fe ₄₅ Ti ₄₅	0,548	5,09	0,747
PtNiTa	0,551	6,97	0,739
PtGaTi	0,555	4,42	0,743
PtTiV	0,558	6,74	0,700
Pt ₁₀ Cu ₃₀ Ti ₃₀ Zr ₃₀	0,562	4,37	0,791
PtNiTi	0,569	3,85	0,770
PtCoTi	0,575	8,01	0,763
PtMnTi	0,576	9,32	0,696
PtGeSn	0,587	6,42	0,842
PtTiZr	0,589	4,33	0,810
PtNdZr	0,597	6,84	0,815
PtNdSn	0,597	3,18	0,818
PtFeGe	0,598	7,24	0,765
PtCrNb	0,601	5,90	0,778
Pt ₁₀ Cr ₃₀ Mn ₃₀ Mo ₃₀	0,602	4,62	0,804
Pt ₁₀ Cu ₂₀ Mo ₇₀	0,602	4,78	0,817

* geordnet nach steigendem E_{Onset}

Tab. 5.22 Aktivitätsvergleichsgrößen (E_{Onset} , $E(F_{50})$, F_{50}) untersuchter Pt-haltiger Verbindungen mit im Vergleich zur Referenz PtRu niedrigeren bzw. vergleichbaren E_{Onset} -Werten (Teil 2).

Verbindung*	Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [x 10^6 a.u.]	Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
PtCrGa	0,609	5,80	0,751
PtCrTa	0,612	5,53	0,832
PtFeSn	0,614	2,72	0,947
PtFeMn	0,617	4,83	0,783
PtSnTi	0,617	3,59	0,824
PtCoCr	0,619	2,80	0,820
PtSnY	0,621	7,49	1,181
PtRu	0,624⁺	9,07⁺	0,778⁺
PtMnTi	0,625	5,88	0,795
Pt ₁₀ Al ₃₀ Cr ₃₀ Mo ₃₀	0,626	6,13	0,685
PtTaV	0,627	8,82	0,762
Pt ₁₀ Mo ₈₈ Ni ₂ [#]	-	-	-
PtMoZr [#]	-	-	-

* geordnet nach steigendem E_{Onset} ; ⁺ bestimmt in Abschnitt 2.2.6.9.3 (Messung ohne Glasfritten);

[#] Aktivitätsvergleichsgrößen aus Fluoreszenzintensitätsverlauf nicht bestimmbar

Tab. 5.23 Aktivitätsvergleichsgrößen (E_{Onset} , $E(F_{50})$, F_{50}) untersuchter Pt-haltiger Verbindungen mit im Vergleich zur Referenz PtRu höheren E_{Onset} -Werten (Teil 1).

Verbindung*	Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [x 10^6 a.u.]	Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
PtCrSb	0,633	4,50	0,862
PtInSn	0,637	0,77	0,893
PtMoTi	0,639	5,91	0,884
PtMoNb	0,642	3,94	0,861
Pt ₁₀ Cu ₂ Mo ₈₈	0,642	4,16	0,833
PtSbZr	0,643	5,29	0,870
PtCeZr	0,649	5,04	0,856
Pt ₁₀ Fe ₂₀ Ti ₇₀	0,650	4,78	0,840
PtPrZr	0,651	4,71	0,856
PtCrZr	0,655	4,56	0,938
Pt ₁₀ Ti ₂ Zr ₈₈	0,655	5,48	0,855
Pt ₁₀ Cu ₄₅ Mo ₄₅	0,655	7,85	0,870
PtNbTi	0,655	1,53	0,914
PtFeTi	0,658	5,35	0,824
PtNiZr	0,658	2,77	0,848
PtZnZr	0,660	3,39	0,840
PtPrTi	0,660	5,69	0,861
PtNdTa	0,663	4,43	0,867
PtCrMn	0,664	2,53	1,325
Pt ₁₀ Cu ₃₀ Cr ₃₀ Mn ₃₀	0,664	3,85	0,871
PtCeTa	0,665	2,78	0,923
PtFeCe	0,665	5,30	0,871

* geordnet nach steigendem E_{Onset}

Tab. 5.24 Aktivitätsvergleichsgrößen (E_{Onset} , $E(F_{50})$, F_{50}) untersuchter Pt-haltiger Verbindungen mit im Vergleich zur Referenz PtRu höheren E_{Onset} -Werten (Teil 2).

Verbindung*	Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [x 10^6 a.u.]	Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
PtPrTa	0,666	4,80	0,880
PtCoMn	0,667	5,26	0,869
PtNbNd	0,668	5,57	0,887
Pt ₁₀ Fe ₃₀ Nb ₃₀ Zr ₃₀	0,668	3,17	0,877
PtCeTi	0,668	3,46	0,948
PtCoZr	0,669	4,46	0,864
PtCrTi	0,671	5,97	0,844
PtTiZn	0,672	6,74	0,862
PtFeNb	0,672	3,38	0,856
PtSnNi	0,672	2,03	0,879
PtNbZn	0,677	6,21	0,828
PtFeNb	0,681	4,06	0,837
PtMnTa	0,689	4,84	0,850
Pt ₁₀ Cr ₃₀ Nb ₃₀ Zr ₃₀	0,690	2,77	0,877
Pt ₁₀ Fe ₃₀ Nb ₃₀ Ti ₃₀	0,691	1,73	0,892
Pt ₁₀ Co ₃₀ Cr ₃₀ Nb ₃₀	0,693	4,37	0,883
PtCrCu	0,695	3,57	1,219
Pt ₁₀ Mn ₃₀ Nb ₃₀ Ti ₃₀	0,695	2,38	0,887
PtLaNb	0,696	1,76	0,933
Pt ₁₀ Mo ₃₀ Nb ₃₀ Zr ₃₀	0,698	2,34	0,911
Pt ₁₀ Cr ₃₀ Mo ₃₀ Nb ₃₀	0,704	7,75	0,894
PtLaTa	0,705	3,30	0,937
PtFePr	0,706	1,73	0,905
Pt ₁₀ Cu ₃₀ Mo ₃₀ Zr ₃₀	0,709	2,30	0,841
Pt ₃₀ Co ₅₀ Fe ₂₀	0,713	3,22	1,053
Pt ₁₀ Cu ₃₀ Mo ₃₀ Ti ₃₀	0,713	6,04	0,845
PtCuZr	0,713	4,17	0,937
PtMnY	0,716	2,07	1,013
Pt ₁₀ Co ₈₈ Fe ₂	0,717	2,72	0,935
Pt ₁₀ Cr ₃₀ Mo ₃₀ Ti ₃₀	0,718	2,81	0,903
Pt ₃₀ Co ₆₀ Ni ₁₀	0,720	3,93	0,973
PtSnV	0,720	2,15	0,972
PtCrIn	0,720	2,61	0,868
PtMnZr	0,721	5,11	0,888
Pt ₃₀ Mn ₃₀ Ni ₄₀	0,725	1,53	0,997
PtGaMn	0,726	1,85	1,204
Pt ₃₀ Co ₄₀ Ni ₃₀	0,727	3,61	1,190
PtInZr	0,730	2,26	0,939
Pt ₃₀ Co ₅₀ Ni ₂₀	0,733	5,83	0,996
Pt ₃₀ Co ₁₀ Fe ₆₀	0,736	4,29	0,940
PtMnNi	0,740	2,08	0,907
Pt ₃₀ Co ₄₀ Fe ₃₀	0,743	2,79	1,045
PtCrZn	0,748	7,58	0,899
Pt ₃₀ Mn ₄₀ Ni ₃₀	0,750	2,08	1,287
Pt ₁₀ Fe ₃₀ Ta ₃₀ Ti ₃₀	0,766	2,95	0,934
Pt ₃₀ Fe ₄₀ Ni ₃₀	0,766	3,85	0,953
PtTaMo	0,767	1,91	0,938
Pt ₁₀ Cu ₃₀ Ti ₃₀ Zr ₃₀	0,770	3,09	0,948

* geordnet nach steigendem E_{Onset}

Tab. 5.25 Aktivitätsvergleichsgrößen (E_{Onset} , $E(F_{50})$, F_{50}) untersuchter Pt-haltiger Verbindungen mit im Vergleich zur Referenz PtRu höheren E_{Onset} -Werten (Teil 3).

Verbindung*	Fluoreszenzintensitäts-onsetpotential E_{Onset} [V vs. SHE]	Fluoreszenzintensität F_{50} [$\times 10^6$ a.u.]	Halbfluoreszenzintensitätspotential $E(F_{50})$ [V vs. SHE]
Pt ₃₀ Mn ₂₀ Ni ₅₀	0,772	3,23	0,993
Pt ₁₀ Cu ₃₀ Nb ₃₀ Ni ₃₀	0,773	3,76	1,274
Pt ₃₀ Co ₆₀ Fe ₁₀	0,774	2,60	0,962
PtGeTi	0,775	2,08	0,899
PtMnMo	0,775	3,39	0,986
Pt ₁₀ Cr ₃₀ Ni ₃₀ Ta ₃₀ Zr ₃₀	0,775	2,26	0,921
Pt ₁₀ Fe ₃₀ Nb ₃₀ Ta ₃₀	0,775	1,82	0,937
Pt ₃₀ Mn ₁₀ Ni ₆₀	0,776	0,77	0,909
PtTaTe	0,776	1,58	1,024
Pt ₃₀ Co ₃₀ Ni ₄₀	0,779	0,89	1,181
PtFeMn	0,786	6,47	0,928
PtCeNb	0,787	1,61	0,910
PtTeZr	0,790	3,70	0,937
PtMnZr	0,794	1,40	1,046
PtFeZr	0,796	1,17	1,050
PtCoNb	0,800	2,08	0,915
PtCeMn	0,809	3,98	1,057
Pt ₃₀ Co ₁₀ Ni ₆₀	0,835	1,30	1,078
PtNbGa	0,837	1,61	0,979
PtFeIn	0,856	3,11	1,048

* geordnet nach steigendem E_{Onset}

5.10 Schematische Darstellungen ausgewählter Aufbaukomponenten

5.10.1 Salzbrückeneinheit des Hochdurchsatzscreeningaufbaus

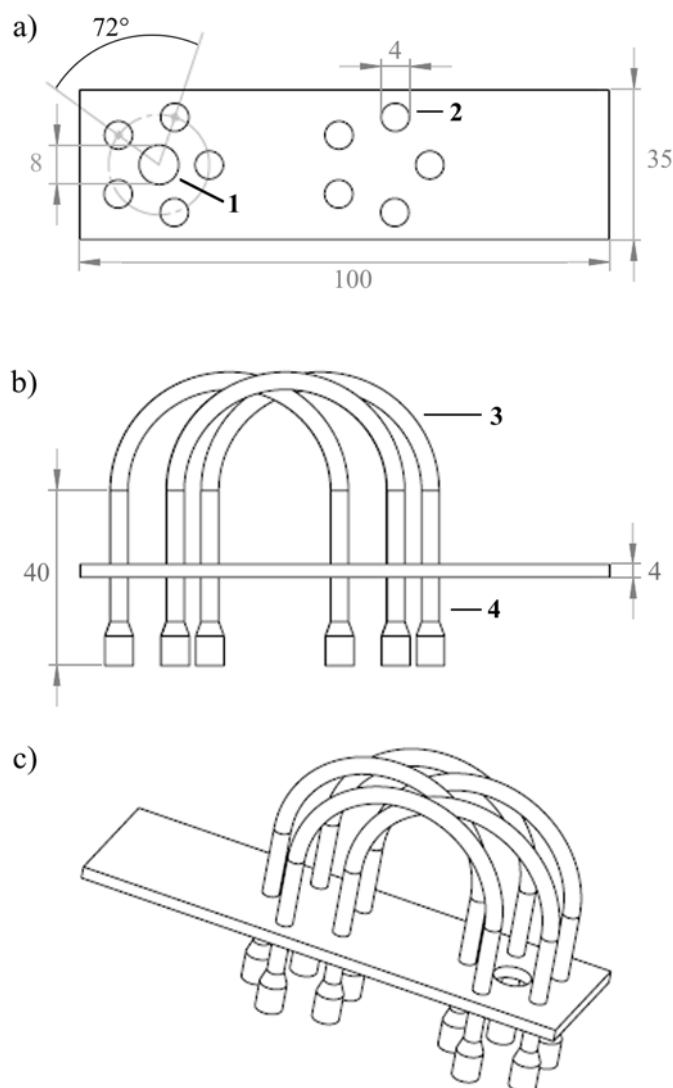


Abb. 5.7 Schematische Darstellung der Salzbrückeneinheit: a) Trägerplatte für 5 Salzbrücken (Aufsicht) mit Aussparungen für die Referenzelektrode (1) und die in Glasröhrchen eingefassten Fritten (2), b) Trägerplatte mit eingesetzten Salzbrücken bestehend aus eingepassten Glasfritten (4) und Verbindungsschläuchen (3) (Seitenansicht) c) alternative Ansicht der Salzbrückeneinheit; Abmessungen in mm (graue Farbgebung)

5.10.2 Zykovoltammetrische Messeinheit samt GC-Trägerhalterungen

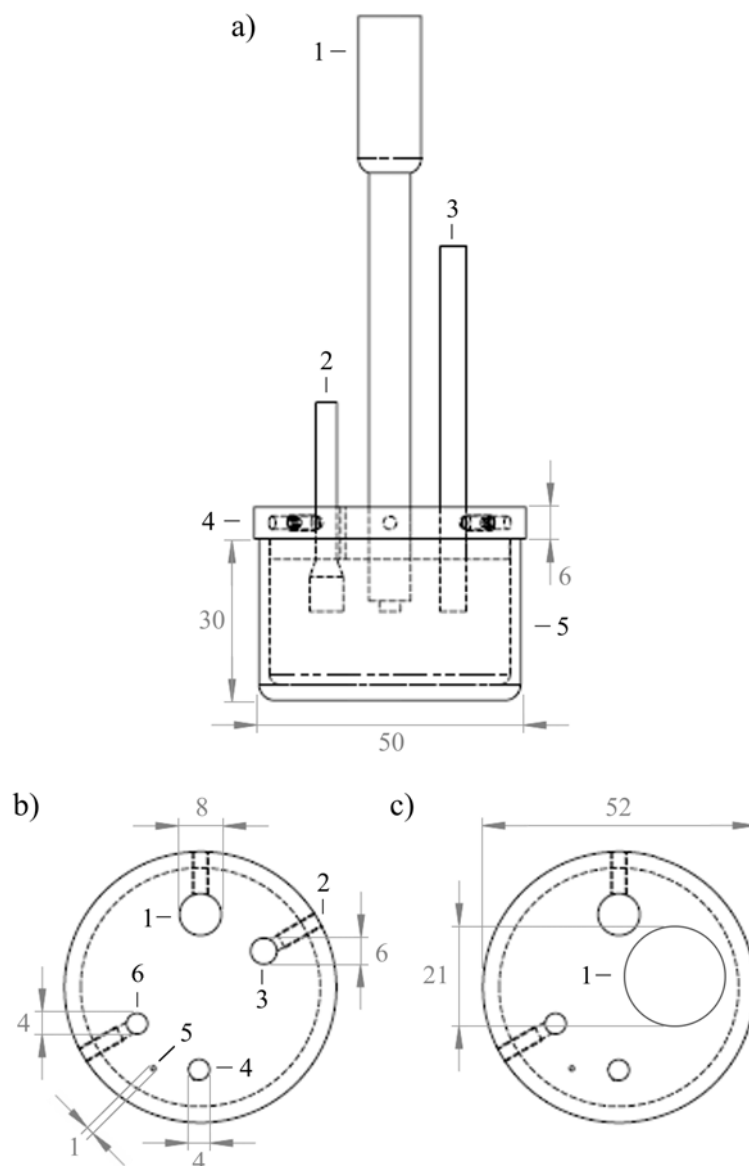


Abb. 5.8 Schematische Übersicht über den Zykovoltammetrie-Messaufbau (a) mit 1) Referenzelektrode, 2) eingefasste Glassfritte zur Ar-Spülung des Elektrolyten, 3) GC-Stab (unkontaktiert), 4) Teflondeckel mit Aussparungen zu reproduzierbaren Positionierung der Aufbaukomponenten und 5) Elektrolytgefäß; Gegenelektrode (Pt-Draht) nicht dargestellt; b) Teflondeckel zur Vermessung von GC-Stab geträgerten Arbeitselektroden mit Aussparungen für 1) Referenzelektrode, 3) Arbeitselektrode, 4) Eduktzuführung, 5) Gegenelektrode, 6) Glassfritte zur Ar-Spülung; Referenzelektrode, GC-Stab und Glasfritte sind über Fixierschraube (2) sicherbar, c) Teflondeckel mit Aussparung zur Aufnahme des Halters zur Vermessung von GC-Plättchen geträgerten Arbeitselektroden (1), Abmessungen in mm (graue Farbgebung) wenn nicht anders dargestellt zwischen beiden Teflondeckeln identisch.

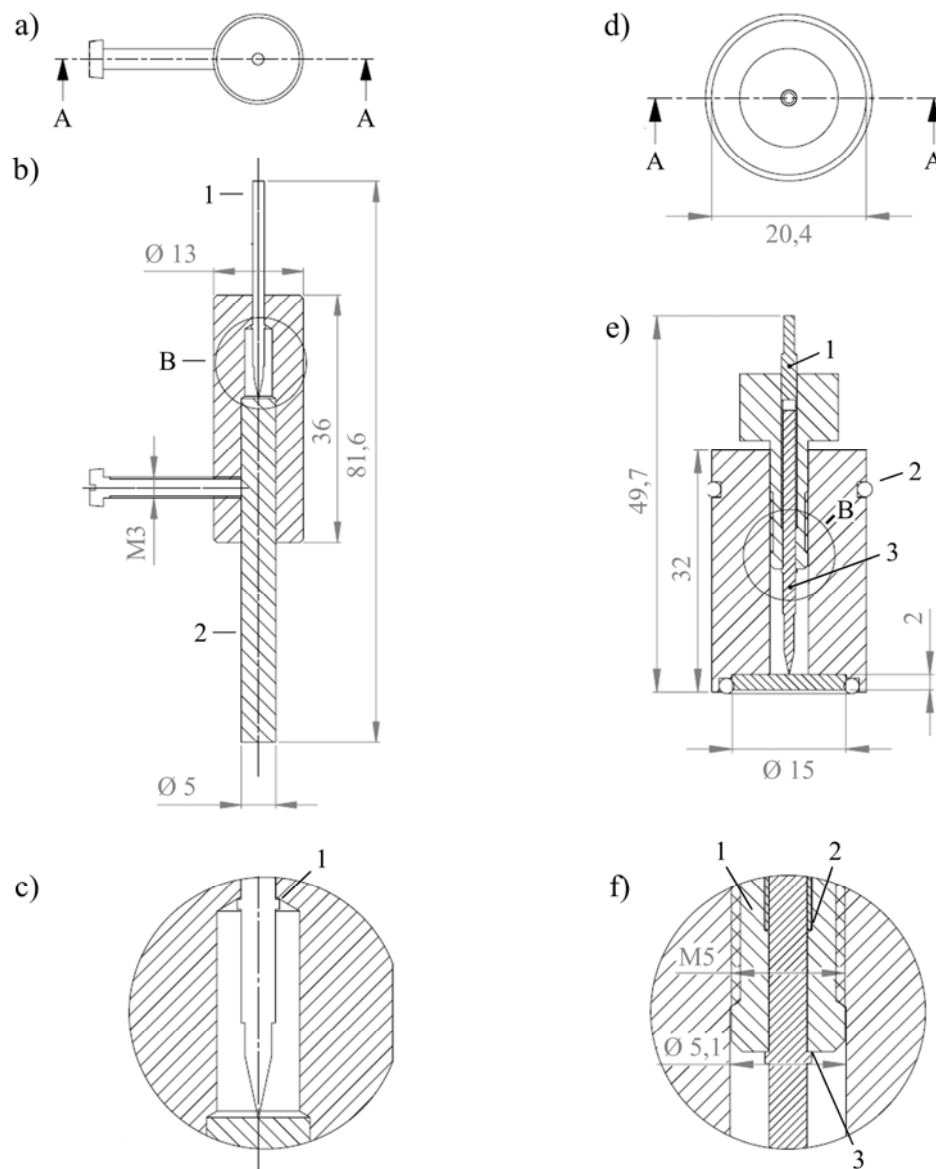


Abb. 5.9 a-c) Halter für GC-Stäbe aus PEEK: a) Aufsicht mit Schnittrichtung A-A, b) Schnitt A-A: 1) Prüfstift (12H1548, Bürklin, Federkraft: 300 cN), Kontaktierung über Hülse (12H1528, Bürklin, nicht dargestellt). 2) GC-Stab (hier: Länge 50 mm) B) Ausschnitt dargestellt in c) mit 1) Abstützfläche Prüfstift; d-f) Halter für GC-Plättchen: d) Aufsicht mit Schnittrichtung A-A, e) Schnitt A-A: 1) Kontakthülse (12H1528, Bürklin), 2) O-Ring (Viton) zur reproduzierbaren Einpassung in Teflondeckel (Abb. 5.8 c), 3) Prüfstift (12H1548, Bürklin, Federkraft: 300 cN), B) Ausschnitt dargestellt in f) mit 1) Aufnahme für Hülse und Prüfspitze, 2) Abstützfläche Kontakthülse, 3) Abstützfläche Prüfstift; Abmessungen in mm (graue Farbgebung).

5.11 Makro zur Auswertungsautomatisierung

5.11.1 Erklärung der verwendeten Befehle

Zur Programmierung des Makros wurden Makro ToolsWorks interne Befehle verwendet, die sich von herkömmlichen Programmierbefehlen unterscheiden. In den folgenden Abschnitten werden diese Befehle sowie ihre Syntax erläutert.

5.11.1.1 Mausbefehle

5.11.1.1.1 Mausbewegung: <mm>

Dieser Befehl bewegt den Cursor zur gewünschten Position, die in absoluten Bildschirmkoordinaten angegeben wird.

Syntax:

<mm>(X,Y)

mit	X	X-Koordinate der neuen Mausposition
	Y	Y-Koordinate der neuen Mausposition

5.11.1.1.2 Betätigung Maustasten

Die folgenden Befehle sind als Äquivalente zur Betätigung der grundlegenden Maustasten zu verstehen und benötigen keine weiteren Syntaxangaben:

<mlbd>	Linke Maustaste drücken
<mlbu>	Linke Maustaste lösen
<mrbd>	Rechte Maustaste drücken
<mrbu>	Rechte Maustaste lösen

5.11.1.2 Tastaturbefehle

Die folgenden Befehle sind als Äquivalente zur Betätigung der Tastatur zu verstehen und benötigen keine weiteren Syntaxangaben:

<right>	Pfeiltaste rechts
<left>	Pfeiltaste links
<down>	Pfeiltaste runter
<enter>	Eingabe / Bestätigung

5.11.1.3 Sonstige Befehle

5.11.1.3.1 Einfügen von Kommentaren: **<#>**

Der Befehl ermöglicht die Eingabe von Kommentaren in den Quellcode. Dahinterstehende Zeichen werden bei der Makroausführung ignoriert.

Syntax:

<#> X

mit X: Kommentar

5.11.1.3.2 Applikation starten: **<execappex>**

Dieser Befehl führt eine Anwendung aus. Er erlaubt z. B. die Angabe von Ausführungsparametern, den Ausführungsstatus (maximiert, minimiert usw.) sowie einer Startverzögerung.

Syntax:

<execappexe>("U", "V", "W", X, Y, Z)

mit U: Vollständiger Pfad der Applikationsdatei

V:	Parameter, mit denen die Applikation gestartet werden soll
W:	Ausführungspfad der Applikation
X:	Ausführungsstatus der Applikation
Y:	Reservierter Platzhalter
Z:	Startverzögerung in Millisekunden

5.11.1.3.3 Warten: <wx>

Zur Einführung von Wartezeiten zwischen weiteren auszuführenden Befehlen ist es nötig diesen Befehl zu verwenden.

Syntax:

<wx>(X)

mit X: Wartezeitwert in Millisekunden

5.11.1.3.4 Datei öffnen: <fileopen>

Dieser Befehl öffnet eine Datei in einer laufenden Applikation und erlaubt die Bestimmung des Ausführungsstatus (minimiert, maximiert usw.) der zu öffnenden Datei.

Syntax:

<fileopen>(„X“,Y)

mit X: Vollständiger Pfad zur Datei
Y: Ausführungsstatus der Datei

5.11.1.3.5 Pfad öffnen: <diropen>

Dieser Befehl öffnet einen Pfad und erlaubt die Bestimmung des Ausführungsstatus (minimiert, maximiert usw.) des zu öffnenden Ordners.

Syntax:

<diropen>(„X“,Y)

mit: X: Vollständiger Pfad zum öffnenden Ordner
Y: Ausführungsstatus der Datei

5.11.1.3.6 Schließen einer Applikation: <process_kill>

Dieser Befehl schließt eine laufende Anwendung, ohne Rücksicht auf laufende Applikationsprozesse.

Syntax:

<process_kill>(X)

mit X: Name der zu schließenden Ausführungsdatei

5.11.2 Quellcode

In diesem Abschnitt wird der Quellcode des „Auswertemakros“ angegeben. Er ist in Module aufgeteilt. Die einzelnen Makromodule sind durch Kommentare abgetrennt, die die mit dem Aktionscode verbundene Aktion erläutern. Ein Modul besitzt folgende Form:

<#> Aktion

Aktionscode

<#> Ende Aktion

Ein Makromodul kann Untermodule enthalten. Die Hierarchie der einzelnen Untermodule wird durch die Position der sie beschreibenden Kommentare dargestellt. Bei Untermodulen mit hoher Hierarchieeinstufung beginnt der Kommentar weiter links bezogen auf den Zeilenanfang, bei Untermodulen mit niedriger Hierarchieeinstufung weiter rechts bezogen auf den Zeilenanfang.

<#> Benötigte Programme für Auswertung starten

<#> Start ImagePro Plus

<wx>(1000)<execappex>("C:\Programme\IPWIN62\ipwin32.exe", "", "", 1,0)

<wx>(1000)<right><enter><wx>(500)<mm>(1239,18)<mlbd><mlbu>

<#> Ende Start ImagePro Plus

<#> Start Microsoft Excel

<wx>(1000)<execappex>("excel.exe", "", "", 1,0)<wx>(500)<mm>(1239,18)

<mlbd><mlbu>

<#> Ende Start Microsoft Excel

<#> Ende Benötigte Programme für Auswertung starten

<#> Aktivierung ImageProPlus

<wx>(200)<mm>(307,15)<mlbd><mlbu>

<#> Ende Aktivierung ImageProPlus

<#> Ausführung Makro Hintergrundkorrektur in ImageProPlus

<wx>(500)<mm>(401,37)<mlbd><mlbu><wx>(200)<down><wx>(200)<down>

<wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>

(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)

<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<enter>

<#> Wartezeit Ausführung Makro Hintergrundkorrektur in ImageProPlus

<wx>(90000)

<#> Ende Wartezeit Ausführung Makro Hintergrundkorrektur in ImageProPlus

<#> Ende Ausführung Makro Hintergrundkorrektur in ImageProPlus**<#> Aktivierung Microsoft Excel und Laden der Datei für Einzelbildauswertung**

```
<wx>(1000)<mm>(918,16)<mlbd><mlbu><wx>(1000)<mm>(1265,43)<mlbd>
<wx>(50)<mlbu><wx>(1000)<mm>(670,45)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(1000)
<wx>(1000)<mm>(419,246)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(1000)<mm>(198,287)
<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(50)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(1000)
<mm>(246,289)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(50)<mlbd><wx>(50)<mlbu>
<wx>(1000)<mm>(181,269)<mlbd><mlbu><mlbd><mlbu><wx>(1000)
<mm>(181,273)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(50)<mlbd><wx>(50)<mlbu>
<wx>(500)<mm>(180,321)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(50)<mlbd><wx>(50)
<mlbu><wx>(500)<mm>(216,306)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(50)<mlbd>
<wx>(50)<mlbu><wx>(50)<wx>(400)<enter>
```

<#> Ende Aktivierung Microsoft Excel und Laden der Datei für Einzelbildauswertung**<#> Aktivierung ImagePro Plus**

```
<wx>(1000)<mm>(270,15)<mlbd><mlbu>
```

<#> Ende Aktivierung ImageProPlus**<#> Einzelbildauswertung für frwe001.tif****<#> Pfad öffnen: D:\Data\frwe\Rohdaten\aktuell korrigiert**

```
<wx>(500)<mm>(409,43)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<down>
<wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down>
<wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down>
<wx>(200)<enter><wx>(500)<mm>(447,335)<mlbd><mlbu><wx>(500)
<mm>(447,335)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(447,335)<mlbd><mlbu>
<wx>(500)<mm>(182,416)<mlbd><mlbu><mlbd><mlbu><wx>(500)
<mm>(206,379)<mlbd><mlbu><mlbd><mlbu>
```

<#> Ende Pfad öffnen: D:\Data\frwe\Rohdaten\aktuell korrigiert**<#> Positionierung Cursor, Hintergrundkorrigiertes Bild auswählen**

```
<wx>(500)<mm>(187,364)<mlbd><mlbu><wx>(500)<enter>
```

<#> Ende Positionierung Cursor, Hintergrundkorrigiertes Bild auswählen

<#> Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImagePro Plus

<wx>(500)<enter>

<#> Ende Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImagePro Plus

<#> Wartezeit Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImageProPlus

<wx>(30000)

<#> Ende Wartezeit Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImageProPlus

<#> Fenster in Image ProPlus schließen

<wx>(500)<mm>(571,168)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)

<mm>(589,698)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Fenster in Image ProPlus schließen

<#> Aktivierung Microsoft Excel

<wx>(500)<mm>(972,19)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)

<mm>(653,962)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<mm>(741,962)

<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Aktivierung Microsoft Excel

<#> Datei speichern als frwe001.xls

<wx>(500)<mm>(703,43)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)

<#> Dateinamen wählen

<wx>(500)<mm>(185,322)<mlbd><wx>(50)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<wx>(50)<mlbu><enter><wx>(50)<left><wx>(50)<enter>

<#> Ende Dateinamen wählen

<#> Datei schließen

<wx>(500)<mm>(1265,40)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Datei schließen

<#> Ende Datei speichern als frwe001.xls

<#> Laden der Datei für Einzelbildauswertung

<wx>(500)<mm>(688,43)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<enter>
<wx>(200)<enter>

<#> Ende Laden der Datei für Einzelbildauswertung**<#> Aktivierung ImagePro Plus**

<wx>(500)<mm>(341,17)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Aktivierung ImagePro Plus**<#> Ende Einzelbildauswertung****<#> Einzelbildauswertung für frwe00X mit $X = 1 + Y$; $Y =$** **<#> Pfad öffnen: D:\Data\frwe\Rohdaten\aktuell korrigiert**

<wx>(500)<mm>(409,43)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<down>
<wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down>
<wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down><wx>(100)<down>
<wx>(200)<enter><wx>(500)<mm>(447,335)<mlbd><wx>(50)<mlbu>
<wx>(500)<mm>(447,335)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(447,335)
<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<mm>(182,416)<mlbd><wx>(50)<mlbu>
<wx>(50)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<mm>(206,379)<mlbd>
<wx>(50)<mlbu><wx>(50)<mlbd><wx>(50)<mlbu><#>Bild auswählen
<wx>(500)<mm>(187,364)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Pfad öffnen: D:\Data\frwe\Rohdaten\aktuell korrigiert**<#> Positionierung Cursor, Hintergrundkorrigiertes Bild auswählen**

<wx>(100) <down>

<#> Anzahl Befehl „<down>“ entspricht Y

<#>Ende Positionierung Cursor, Hintergrundkorrigiertes Bild auswählen**<#> Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImagePro Plus**

<wx>(500)<enter>

<#> Ende Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImagePro Plus

<#> Wartezeit Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImageProPlus

<wx>(30000)

<#> Ende Wartezeit Ausführung Makro Einzelbildauswertung in ImageProPlus

<#> Fenster in Image ProPlus schließen

wx>(500)<mm>(571,168)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)

<mm>(589,698)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Fenster in Image ProPlus schließen

<#> Aktivierung Microsoft Excel

<wx>(500)<mm>(972,19)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)

<mm>(653,962)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<mm>(741,962)<mlbd>

<wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Aktivierung Microsoft Excel

<#> Datei speichern als frwe00X mit $X = 1 + n$; n

<wx>(500)<mm>(703,43)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)

<#> Dateinamen wählen

<wx>(500)<mm>(185,322)<mlbd><wx>(50)<mlbd><wx>(50)

<mlbu><mlbu>

<wx>(100) <down>

<#> Anzahl Befehl „<down>“ entspricht Y

<enter><left><enter>

<#> Ende Dateinamen wählen

<#> Datei schließen

<wx>(500)<mm>(1265,40)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Datei schließen

<#> Ende Datei speichern als frwe00X mit $X = 1 + n$; n

<#> Laden der Datei für Einzelbildauswertung

<wx>(500)<mm>(688,43)<mlbd><wx>(50)<mlbu><wx>(500)<enter>
<wx>(200)<enter>

<#> Ende Laden der Datei für Einzelbildauswertung

<#> Aktivierung ImagePro Plus

<wx>(500)<mm>(341,17)<mlbd><wx>(50)<mlbu>

<#> Ende Aktivierung ImagePro Plus

<#> Ende Einzelbildauswertung frwe00X mit $X = 1 + n$; n

**<#> Die Anzahl der an dieser Stelle einzufügenden Einzelbildauswertungsmodule
entspricht der im Experiment gemachten Aufnahmen minus 1**

<#> ImagePro Plus, Microsoft Excel schließen

<wx>(500)<mm>(1263,16)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(623,16)<mlbd><mlbu>

<#> Ende ImagePro Plus, Microsoft Excel schließen

<#> Zusammenfassung Messdaten

<#> Zusammenfassung.xls öffnen

<fileopen>("D:\Data\frwe\Rohdaten\Auswertung xls\
Zusammenfassung Messung.xls",0)

<#> Daten einfügen über Makro in Excel

<wx>(500)<mm>(1242,141)<mlbd><mlbu><wx>(50000)

<#> Ende Daten einfügen über Makro in Excel

**<#> Datei speichern unter D:\Data\frwe\Rohdaten\Auswertung xls\
Zusammenfassung Messung frwe-XX-XXX.xls**

<wx>(500)<mm>(687,41)<mlbd><mlbu>u<wx>(500)<mm>(642,523)
<mlbd><mlbu><mlbd><mlbu><mlbd><mlbu><mlbd><mlbu><mlbd>
<mlbu><wx>(5000)<mm>(513,388)<mlbd><mlbu><wx>(500)
<mm>(595,550)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(591,563)<mlbd>
<mlbu><mm>(1269,11)<mlbd><mlbu>

**<#> Ende Datei speichern unter D:\Data\frwe\Rohdaten\Auswertung xls\
Zusammenfassung Messung frwe-XX-XXX.xls**

Zusammenfassung Messung frwe-XX-XXX.xls**<#>Ende Zusammenfassung Messdaten****<#> Speichern von D:\Data\frwe\Rohdaten\Auswertung.xls auf Server**

<mm>(667,854)<mlbd><mlbu>

<#>Kopieren von D:\Data\frwe\Rohdaten\Auswertung.xls nach**Srvmaier03\D:\Ak-Data\Exchange\mtw**

<diropen>("D:\Data\frwe\Rohdaten",0)<wx>(1000)<down>

<wx>(200)<ctrl>c<wx>(2000)<mm>(939,81)<mlbd><mlbu>

<#> Einloggen Srvmaier03

<fileopen>("C:\WINDOWS\system32\mstsc.exe",0)<wx>(1000)

<mm>(556,371)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(500)m

<wx>(50)t<wx>(50)o<wx>(50)o<wx>(50)l<wx>(50)w

<wx>(50)<enter>

<#>Ende Einloggen Srvmaier03**<#> Srvmaier03\D:\Ak-Data\Exchange\mtw öffnen**

<wx>(1000)<mm>(1216,98)<mlbd><mlbu><mlbd><mlbu><wx>(500)

<mm>(508,395)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(465,391)<mrbd>

<mrbu><down><down><down><down><down><down><enter>

<#> Ende Srvmaier03\D:\Ak-Data\Exchange\mtw öffnen**<#>Daten einfügen**

<wx>(60000)<wx>(500)<mm>(667,854)<mlbd><mlbu><wx>(5000)

<mm>(828,54)<mlbd><mlbu>

<#>Ende Daten einfügen**<#> Ausloggen von Server**

<wx>(500)<mm>(48,1008)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(309,981)

<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(609,531)<mlbd><mlbu><wx>(5000)

<#> Ende Ausloggen von Server

**<#>Ende Kopieren von D:\Data\frwe\Rohdaten\Auswertung xls nach
Srvmaier03\D:\Ak-Data\Exchange\mtw**

<#>Ende Speichern von D:\Data\frwe\Rohdaten\Auswertung xls auf Server

<#> Start ImagePro Plus

**<execappex>("C:\Programme\IPWIN62\ipwin32.exe", "", "", 1, 0)<wx>(2000)<right>
<enter><wx>(500)<mm>(1239,18)<mlbd><mlbu>**

<#>Ende Start ImagePro Plus

<#> Export Messbilder (*.tif nach *.bmp)

<#> Aktivierung ImageProPlus

<wx>(200)<mm>(307,15)<mlbd><mlbu>

<#> Ende Aktivierung ImageProPlus

<#> Ausführung Makro Bildexport in ImagePro Plus

**<wx>(500)<mm>(401,37)<mlbd><mlbu><wx>(200)<down><wx>(200)
<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)
<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)
<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)
<down><wx>(200)<wx>(200)<down><enter>
<wx>(20000)**

<#>Ende Ausführung Makro Bildexport in ImagePro Plus

<#> Shutdown ImagePro Plus

<process_kill>(ipwin32.exe)

<#> Ende Shutdown ImagePro Plus

<#> Ende Export Messbilder (*.tif nach *.bmp)

<#> Speichern von D:\Data\frwe\Rohdaten\ZZ_Screen Captures auf Server

<mm>(667,854)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu>

<#> Kopieren von D:\Data\frwe\Rohdaten\ZZ_Screen Captures nach Srvmaier03**D:\Ak-Data\Exchange\mtw**

```

<diropen>("D:\Data\frwe\Rohdaten",0)<wx>(1000)<mm>(442,325)
<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(3000)<wx>(100)<mrbd>
<wx>(100)<mrbu><wx>(1000)<wx>(200)<down><wx>(200)<down>
<wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(200)<down>
<wx>(200)<down><wx>(200)<down><wx>(100)<enter>

```

<#> Einloggen Srvmaier03

```

<fileopen>("C:\WINDOWS\system32\mstsc.exe",0)<wx>(1000)
<mm>(556,371)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(500)m
<wx>(50)t<wx>(50)o<wx>(50)o<wx>(50)l<wx>(50)w
<wx>(50)<enter>

```

<#> Ende Einloggen Srvmaier03**<#> Srvmaier03\D:\Ak-Data\Exchange\mtw öffnen**

```

<wx>(1000)<mm>(1216,98)<mlbd><mlbu><mlbd><mlbu><wx>(500)
<mm>(508,395)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(465,391)<mrbd>
<mrbu><down><down><down><down><down><enter>

```

<#> Ende Srvmaier03\D:\Ak-Data\Exchange\mtw öffnen**<#> Daten einfügen**

```

<wx>(60000)<wx>(500)<mm>(667,854)<mlbd><mlbu><wx>(5000)
<mm>(828,54)<mlbd><mlbu>

```

<#> Ende Daten einfügen**<#> Ausloggen von Server**

```

<wx>(500)<mm>(48,1008)<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(309,981)
<mlbd><mlbu><wx>(500)<mm>(609,531)<mlbd><mlbu><wx>(5000)

```

<#> Ende Ausloggen von Server**<#> Ende Kopieren von D:\Data\frwe\Rohdaten\ZZ_Screen Captures nach****Srvmaier03\D:\Ak-Data\Exchange\mtw****<#> Ende Speichern von D:\Data\frwe\Rohdaten\ ZZ_Screen Captures auf Server**

<#> Benachrichtigung via Instant Messaging

```
<wx>(500)<mm>(667,854)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(500)
<execappex>("C:\Programme\IM\Phone\im.exe","", "",0,0)<wx>(30000)
<mm>(1100,15)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><mm>(965,200)<wx>(100)
<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(500)<mm>(1247,233)<wx>(500)<wx>(100)<mlbd>
<wx>(100)<mlbu><mm>(900,700)<wx>(2000)<mm>(810,660)<wx>(100)<mlbd>
<wx>(100)<mlbu><wx>(500)<mm>(868,632)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu>
<mm>(810,660)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(500)<mm>(868,632)
<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><mm>(810,660)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)
<mlbu><wx>(500)<mm>(868,632)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(2000)
<mm>(1059,708)<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(500)<mm>(1245,116)
<wx>(100)<mlbd><wx>(100)<mlbu><wx>(500)<mm>(1094,227)<wx>(100)<mlbd>
<wx>(100)<mlbu>
```

<#> Shutdown Instant Messaging

```
<process_kill>(im.exe)<wx>(5000)
```

<#> Ende Shutdown Instant Messaging**<#> Ende Benachrichtigung via Instant Messaging**

