

Optisches Hochdurchsatz-Screening nach sauerstoffreduzierenden Elektroden- katalysatoren zur Anwendung in Brennstoffzellen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Cennet Dogan

Saarbrücken

2014

Tag des Kolloquiums:	01.08.2014
Dekan:	Prof. Dr. Volkhard Helms
Berichterstatter:	Prof. Dr. Wilhelm F. Maier Prof. Dr. Rolf Hempelmann
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Uli Kazmaier
Akademischer Beirat:	Dr. Bernd Morgenstern

Die vorliegende Arbeit entstand in einem Zeitraum von März 2011 bis Februar 2014 am Lehrstuhl für Technische Chemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. F. Maier an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

Mein ganz besonderer Dank gilt daher zuerst Herrn Prof. Dr. W. F. Maier für die Bereitstellung des interessanten Forschungsthemas, die guten Arbeitsbedingungen sowie für seine Unterstützung und sein großes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

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

Besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. K. Stöwe für die wertvolle fachliche Hilfe bei der Erstellung dieser Arbeit.

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 fachliche Hilfe bei der Planung von erforderlichen Arbeitsmitteln sowie für seinen Rat bei allen auftretenden technischen Fragestellungen.

Herrn J. Kriesamer für seine fachliche Hilfe bei der Planung und Erstellung der Messanlage.

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

Herrn Dipl.-Chem. J. Sander 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.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund Frank und E. Welsch für das Korrekturlesen, die aufmunternden Worte und die großartige Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meinen Eltern und meinen Geschwistern für die liebevolle Unterstützung während des Studiums und dieser Arbeit bedanken.

Zusammenfassung

Die Entwicklung einer fluoreszenzbasierten, elektrooptischen Hochdurchsatzscreeningmethode erlaubte eine quantitative und parallele Erfassung der Aktivität von bis zu 60 Materialien bzgl. der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) auf bildbasiertem Wege. Zur Auffindung neuer, sauerstoffreduzierender Materialien auf Mischoxidbasis wurde der Sol-Gel-Prozess angewandt. Die so erhaltenen Mischoxide wurden auf ihre Stabilität gegenüber Säuren mittels einer in dieser Arbeit entwickelten Prescreeningmethode getestet. Die Testung der Sauerstoffreduktionsaktivität der säurestabilen Mischoxide lieferte drei aktive Mischoxidsysteme. Zur Überprüfung der Stabilität der Mischoxide gegenüber elektrochemischen Parametern, wie z.B. dem angelegten Potential, konnte durch die Verwendung eines eduktfreien Elektrolyten die elektrochemische Stabilität der Katalysatoren mittels einer fluoreszenzbasierten Hochdurchsatzmethode bestimmt werden. Die durch die Hochdurchsatzmessungen erhaltenen elektrochemischen Instabilitäten der Verbindungen konnten mittels ICP-MS Analyse des überstehenden Elektrolyten verifiziert werden.

Abstract

A fluorescence-based, electrooptical image-based high throughput screening method was developed to detect the oxygen reduction activity of 60 materials in parallel. To discover new oxygen reducing materials based on mixed oxides the sol-gel process was used. The acid stability of the the synthesized mixed oxides was verified by a self-developed prescreening method. Activity tests of the oxygen reduction derived to three active mixed oxide systems. To verify the stability of the mixed oxides towards the applied potential, an educt free electrolyte was used in the fluorescence-based high throughput screening. The observed electrochemical instability of the catalysts was verified by ICP-MS analysis of the supernatant electrolyte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Brennstoffzellen	1
1.1.1	Das Prinzip der Brennstoffzelle	2
1.1.2	Brennstoffzellentypen	4
1.1.3	Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle	7
1.2	Die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion	9
1.2.1	Katalyse	9
1.2.2	Mechanistische Betrachtung der Sauerstoffreduktionsreaktion	10
1.2.3	Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion	12
1.3	Trägermaterialien für Sauerstoffreduktionskatalysatoren	17
1.4	Kombinatorische Hochdurchsatz-Methoden in der Katalyse	19
1.4.1	Der kombinatorische Arbeitsprozess	19
1.4.2	Hochdurchsatzmethoden zur Entdeckung von ORR-Katalysatoren	22
1.5	Der Sol-Gel-Prozess	23
1.6	Zielsetzung	26
2	Eigene Ergebnisse und Diskussion	28
2.1	Anpassung einer DMFC-Hochdurchsatz-Methode auf das Hochdurchsatz-Screening von Materialien bzgl. Ihrer Aktivität hinsichtlich der Sauerstoffreduktion	28
2.1.1	Ausgangssituation und grundlegendes Messprinzip	28
2.1.2	Fluoreszenzindikatoren zur Detektion der Sauerstoffreduktionsreaktion	31
2.1.3	Einfluss der Temperatur auf das optische Teilsystem	46
2.1.4	Anpassung und Weiterentwicklung der Hochdurchsatz-Messanlage	49
2.1.5	Anpassung des optischen Teilsystems an die verwendete Elektrolytlösung	51
2.2	Messmethodik zur Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität	54
2.2.1	Hydrophobisierung der als Arbeitselektrode verwendeten Graphitplatte	54
2.2.2	Vorgehensweise zur Testung der katalytischen Aktivität von Materialien	55
2.2.3	Entwicklung einer Beschichtungsmethode zur Vermessung der Referenzmaterialien Pt/C und PtO _x	56
2.2.4	Auswirkung des Elektrolytinnenwiderstandes auf die Entwicklung der Fluoreszenzintensität	60

2.2.5	Validierung der Hochdurchsatzmethode zur fluoreszenzbasierten Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität von Materialien	63
2.3	Kombinatorische Synthese der Mischoxid-Katalysatoren	66
2.3.1	Nomenklatur synthetisierter Mischoxide	66
2.3.2	Roboterunterstützte Hochdurchsatz-Synthese der Mischoxide	66
2.4	Bestimmung der Säurestabilität synthetisierter Katalysatormaterialien als Hochdurchsatz-Prescreening	68
2.4.1	Vorgehensweise der Säurestabilitätsbestimmung	69
2.4.2	Säurestabilität synthetisierter Materialien	71
2.4.3	Einfluss einer oxidierenden Säure auf das Stabilitätsverhalten synthetisierter Materialien	74
2.5	Kombinatorisches Hochdurchsatz-Screening nach Mischoxidkatalysatoren zur Reduktion des Sauerstoffes	76
2.5.1	Allgemeine Vorgehensweise und Definition der Aktivitätskenngröße	76
2.5.2	Katalysatorgenerationen und Fluoreszenzentwicklung der Mischoxide	78
2.5.3	Hochdurchsatz-Screening der elektrochemischen Katalysatorstabilität	85
2.5.4	Massenspektrometrische Verifizierung der elektrochemischen Stabilität	89
3	Experimenteller Teil	91
3.1	Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der Fluoreszenzindikatoren	91
3.1.1	Herstellung der Fluoreszenzindikatorlösungen	91
3.1.2	UV/Vis-Charakterisierung der Fluoreszenzindikatorlösungen	92
3.1.3	UV-Stabilitätsmessung der Fluoreszenzindikatoren	92
3.2	Kombinatorische Hochdurchsatz-Katalysatorsynthese	93
3.2.1	Herstellung der Eduktlösungen	93
3.2.2	Roboterunterstützte Synthese der Katalysatoren	94
3.3	Stabilität synthetisierter Katalysatoren	96
3.3.1	Säurestabilitätsbestimmung mittels UV/Vis-Multiplattenreader	96
3.3.2	Säurestabilitätsbestimmung mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	97
3.4	Hydrophobisierung und Reinigung der Graphitarbeitselektrodenplatten	98
3.4.1	Hydrophobisierung der Graphitelektrode mittels Teflon	98
3.4.2	Reinigung der verwendeten Graphitplatten zur Wiederverwendung	99
3.5	Screening der Katalysatoren	99
3.5.1	Elektrodenpräparation	99

3.5.2	Herstellung des für das Hochdurchsatz-Screening verwendeten Elektrolyten	101
3.5.3	Fluoreszenzbasierte Hochdurchsatzmessungen	101
3.5.4	Verarbeitung der durch das Hochdurchsatz-Screening erhaltenen Daten	103
3.6	Bestimmung der elektrochemischen Katalysatorstabilität	104
3.6.1	Hochdurchsatz-Screening der elektrochemischen Katalysatorstabilität	104
3.6.2	Verifizierung der elektrochemischen Katalysatorstabilität mittels ICP-MS	105
3.7	Berechnung der ORR-Aktivität und der elektrochemischen Stabilität der Katalysatoren	105
4	Zusammenfassung und Ausblick	107
5	Literaturverzeichnis	110
6	Anhang	121
6.1	Abbildungsverzeichnis	121
6.2	Tabellenverzeichnis	126
6.3	Abkürzungsverzeichnis	129
6.4	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien und Arbeitsmittel	131
6.5	Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software	133
6.6	UV/Vis-Spektren der Fluoreszenzindikatoren	134
6.7	UV-Stabilität der Fluoreszenzindikatoren	140
6.8	Hochdurchsatz-Synthese der Mischoxide	142
6.9	Säureinstabile Mischoxide	146
6.10	Kombinatorisches Hochdurchsatz-Screening nach Mischoxidkatalysatoren zur Reduktion des Sauerstoffes	148
6.11	Hochdurchsatz-Screening der elektrochemischen Katalysatorstabilität	151

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Brennstoffzellen

Durch die wachsende Industrialisierung und dem damit verbundenen Wohlstand steigt der weltweite Verbrauch bzw. die Nachfrage an Energie. Die mit der Verbrennung von fossilen Energieträgern ansteigende Konzentration an Treibhausgasen, wie z.B. Kohlenstoffdioxid, führt zu einer Klimaveränderung. Um diese Emissionen zu eliminieren bzw. zu reduzieren, ist die Suche nach alternativen, günstigen und erneuerbaren Energiequellen erforderlich ^[1-4].

Brennstoffzellen rücken als eine schadstoffarme und umweltfreundliche Energietechnologie zur effizienten Stromerzeugung der Zukunft immer weiter in den Vordergrund ^[5-7]. Das Konzept der Brennstoffzelle ist schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts von den Arbeiten des englischen Physikers William Grove bekannt ^[8;9]. Eine Brennstoffzelle wandelt die in einem Brennstoff enthaltene chemische Energie durch eine elektrochemische Reaktion direkt in elektrische Energie um. Im Gegensatz zu einer Batterie bzw. einem Akkumulator, bei dem die chemische Energie im Element selbst gespeichert ist, werden bei einer Brennstoffzelle die Reaktanden kontinuierlich von außen zugeführt. Durch die Verwendung von Wasserstoff als Brennstoff entsteht lediglich Wasser als umweltfreundliches Nebenprodukt ^[1;10]. Die in den Reaktanden gespeicherte chemische Energie kann mit hohen Wirkungsgraden in elektrische Energie umgewandelt werden. Theoretisch kann in einer Brennstoffzelle die gesamte freie Reaktionsenthalpie eines Brennstoffes in elektrische Energie umgewandelt werden. In der Praxis können jedoch aus reaktionskinetischen Gründen, wie z.B. durch Spannungsverluste an den Elektroden und im Elektrolyten, nur Wirkungsgrade von maximal 60 % realisiert werden ^[11;12].

Ein zentrales Problem sind die sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite zur katalytischen Umsetzung der jeweiligen Edukte eingesetzten kostenintensiven, edelmetallhaltigen Materialien sowie der als Katalysatorträger eingesetzte, unter sauren Brennstoffzellenbedingungen korrosionsanfällige Kohlenstoff ^[13].

Neben der Anwendung in mobilen Geräten ^[10;14], wie z.B. Laptops, stellt die Brennstoffzelle gekoppelt mit einem Elektromotor eine alternative Antriebsenergiequelle für den Automobilbereich dar ^[15]. Deshalb werden große Anstrengungen unternommen,

Brennstoffzellen als Energiewandler durch eine Optimierung der Katalysatormaterialien hinsichtlich des Edelmetallgehalts sowie der ungenügenden Lebensdauer des Trägers wirtschaftlich interessanter zu machen.

1.1.1 Das Prinzip der Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle besteht aus einem Elektrolytmaterial, das zwischen zwei dünnen Elektroden, der porös elektrisch leitenden Anode und Kathode, eingespannt ist. Alle Brennstoffzellen arbeiten nach dem gleichen Prinzip ^[9]. Dabei wird der Brennstoff, meist Wasserstoff, der Anode zugeführt, während die Kathode mit Sauerstoff versorgt wird. Als Sauerstoffquelle dient hauptsächlich Luft. Während die bei der anodischen Oxidation frei werdenden Elektronen über einen äußeren Stromkreis fließen, wandern die dabei gebildeten Ionen durch den Elektrolyten zur Kathode. Dort wird der zugeführte Sauerstoff durch die übertragenen Elektronen in einer mehrstufigen Reaktion reduziert ^[16], der sich anschließend an den Elektroden mit den durch den Elektrolyten wandernden Ionen zu Wasser verbindet. Je nach Art des zugeführten Brennstoffes und des verwendeten Elektrolyten finden verschiedene chemische Reaktionen in der Brennstoffzelle statt (s. Tab. 1.2) ^[9;17].

Die Quantität der durch das Fließen der Elektronen über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode gewonnenen Energie hängt in erster Linie von der Reaktivität und der Menge der in die Brennstoffzelle eingeführten Reaktanden sowie der Aktivität des Katalysators ab. Aber auch der Leistungsabfall, der durch die sich im Inneren einer Brennstoffzelle befindenden Stack-Komponente bedingt ist ^[9], beeinflusst die Effizienz des Brennstoffzellensystems.

Die mit steigender Stromentnahme sinkende Spannung der Zelle (s. Abb. 1.1) lässt sich mit einer sogenannten Spannungs-Stromdichte-Kennlinie (U/I- Kennlinie), die das charakteristische Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle illustriert, beschreiben. Die einzelnen, irreversiblen Verlustmechanismen einer Brennstoffzelle sind in einem Spannungs-Strom-Diagramm in Abb. 1.1 dargestellt. Die Spannungsverluste treten aufgrund der begrenzten Reaktionskinetik der Sauerstoffreduktion schon bei niedrigen Stromdichten auf und kennzeichnen sich durch das Abweichen der Kennlinie vom linearen Verhalten aus. In diesem kinetisch kontrollierten Bereich wird der Verlust hauptsächlich der limitierten Elektrodenkinetik der Sauerstoffreduktion zugeschrieben. Durch weitere Erhöhung der

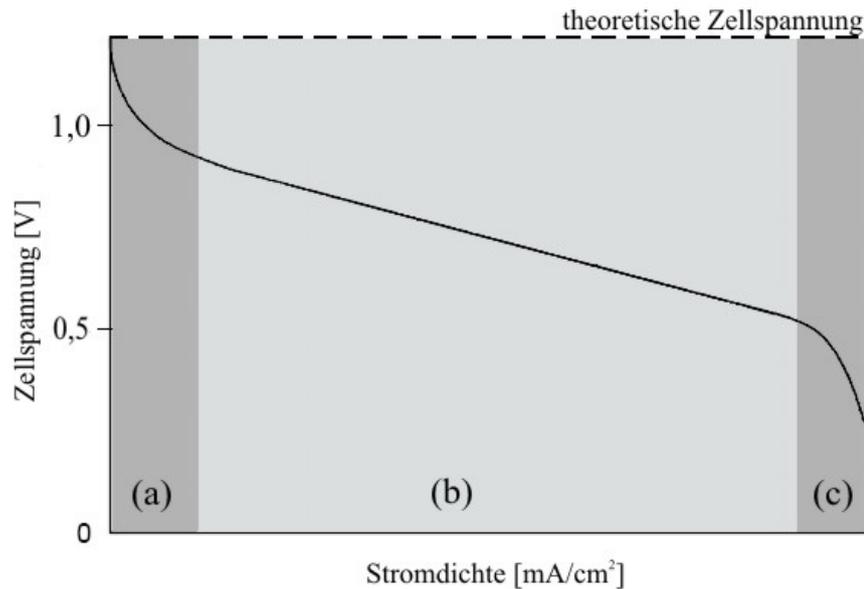


Abb. 1.1: Typischer Verlauf einer Strom-Spannung-Kennlinie mit den auftretenden (a) Elektrodenkinetikverlusten, (b) Ohmschen Membranverlusten, (c) Stofftransporthemmungsverlusten.

Stromdichte gelangt man in den widerstandskontrollierten Bereich der Kennlinie, bei dem der geringfügige Spannungsabfall durch ohmsche Verluste der Elektroden sowie der Membran bzw. des Elektrolyten verursacht wird. Ein erneuter starker Spannungsabfall tritt bei hohen Stromdichten auf, der auf die limitierte Diffusion und somit auf die Verarmung der Reaktionsgase an den Elektrodenoberflächen zurückgeführt wird. Dieser transportkontrollierte Bereich wird vor allem von der Kathode beeinflusst, da Sauerstoff im Gegensatz zum anodischen Brennstoff ein langsames Diffusionsverhalten zeigt^[12;17-19].

Kein System arbeitet mit der theoretisch maximal möglichen Leistung. Bei Brennstoffzellen verhindern die oben genannten Spannungsverluste die vollständige Umwandlung der freien Reaktionsenthalpie in elektrische Energie. Um dennoch höhere Ausgangsspannungen in einer Brennstoffzelle zu erreichen, werden für technische Zwecke mehrere Zellen zu Zellstapeln, sogenannten Brennstoffzellenstacks zusammengesetzt. Dabei werden die einzelnen Zellen durch sogenannte Bipolarplatten als Bindeglieder, die zum einen als Reaktanzufuhr und zum anderen der elektrischen Verbindung und Kühlung des Systems dienen, in Serie geschaltet^[19;20]. Der Zusammenhang zwischen der Zellspannung, dem Wirkungsgrad und der Leistungsdichte einer Brennstoffzelle ist in Abb. 1.2 dargestellt.

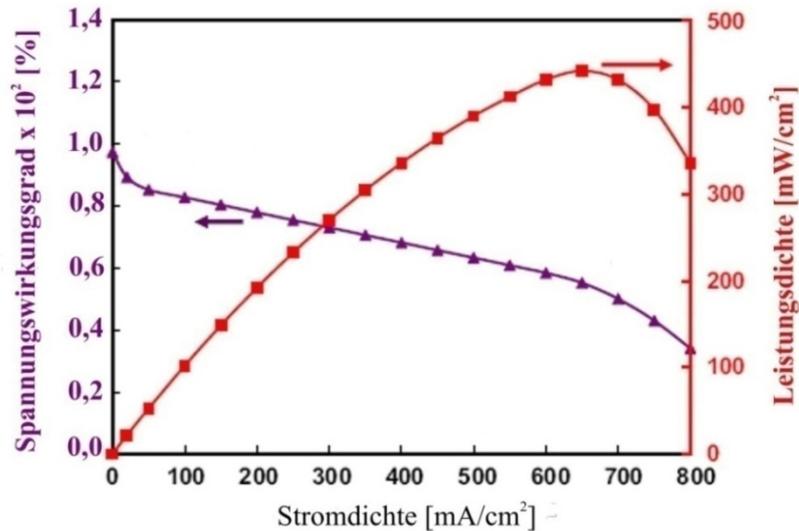


Abb. 1.2: Zusammenhang zwischen der Zellspannung, dem Wirkungsgrad und der Leistungsdichte einer Brennstoffzelle.

Der Spannungswirkungsgrad (Verhältnis von Betriebszellspannung zur reversiblen Zellspannung von 1,2 V) nimmt mit zunehmender Stromdichte ab, wo hingegen die Leistungsdichte (Produkt aus Zellspannung und Stromdichte) bei einer bestimmten Stromdichte ein Maximum erreicht. Abgesehen von den Spannungsverlusten hängt die Leistungsdichte unter anderem auch von dem Zell- bzw. Stackdesign und den Baumaterialien ab^[17].

1.1.2 Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen werden je nach Art der Betriebstemperatur, des Elektrolyten und des zugeführten Brennstoffes in verschiedene Typen klassifiziert. Da wässrige Elektrolyte aufgrund ihres hohen Dampfdruckes sowie ihrer raschen Zersetzung bei hohen Temperaturen auf Betriebstemperaturen von ca. 200 °C beschränkt sind, hängt die Einteilung der Brennstoffzellen in die verschiedenen Betriebstemperaturklassen im Wesentlichen vom verwendeten Elektrolyten ab^[19].

Zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen zählen die Festoxidbrennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) sowie die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) mit Betriebstemperaturen von 600–1000 °C. Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle

(Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC) wird den Mitteltemperatur-Brennstoffzellen zugeordnet. Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC) sowie die alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cells, AFC) werden hingegen den Niedertemperatur-Brennstoffzellen zugeordnet ^[8].

Tab. 1.1 stellt zusammenfassend die 5 Brennstoffzellentypen mit den jeweiligen Eigenschaften dar, wie z.B. der Betriebstemperatur, dem verwendeten Elektrolyten, den Katalysatoren, den Elektroden und der Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Stoffen und den erzielbaren Wirkungsgraden. Tab. 1.2 gibt einen Überblick über alle Brennstoffzellentypen mit den verwendeten Brennstoffen und den dazugehörigen Anoden- und Kathodenreaktionen ^[17].

Tab. 1.1: Verschiedene Brennstoffzellentypen mit den jeweiligen Eigenschaften.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatur [°C] [*]	65 – 220	40 – 80	205	650	600 – 1000
Elektrolyt	KOH	PEM	H ₃ PO ₄	Carbonat-Schmelze	O ²⁻ -leitende Keramik
Katalysator [*]	Platin	Platin	Platin	Elektrodenmaterial	Elektrodenmaterial
Elektrode [*]	Kohlenstoff	Übergangsmetalle	Kohlenstoff	Nickel, Nickeloxide	Perowskite, Perowskit/Metalle
Wirkungsgrad [%] ⁺	45 - 60	40 - 45	40 - 45	40 - 55	50 - 65
Empfindlich gegenüber ⁺	CO ₂ , CO, S	S, CO	S	S	S

⁺: [17], ^{*}: [19]

Die alkalische Brennstoffzelle zählt zu den ersten entwickelten Brennstoffzellensystemen und fand schon 1960 bei der Apollo-Mission in der Weltraumtechnik Anwendung ^[17]. Durch die Benutzung von konzentrierter KOH-Lösung kann diese Brennstoffzelle, im Gegensatz zur PEM-Brennstoffzelle, auch bei höheren Temperaturen bis zu 250 °C betrieben werden. Da alkalische Brennstoffzellen durch die Reaktion von KOH mit Kohlenstoffdioxid aufgrund der Bildung von K₂CO₃ extrem intolerant gegenüber CO₂ sind, wird für deren Betrieb reiner O₂

Tab. 1.2: Übersicht über die Brennstoffzellengrundtypen.

	Brennstoff/ Anodenreaktion	Elektrolyt/ Ladungsträger	Oxidant/ Kathodenreaktion
Alkalische BZ ⁺ (AFC)	H ₂ $\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	KOH OH ⁻	O ₂ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{OH}^-$
Membran BZ ⁺ (PEMFC)	H ₂ $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	PEM H ⁺	Luft $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Direkt-Methanol-BZ ⁺ (DMFC)	H ₂ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	PEM H ⁺	Luft $\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons 3 \text{H}_2\text{O}$
Phosphorsäure-BZ ⁺ (PAFC)	H ₂ $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	H ₃ PO ₄ H ⁺	Luft $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
Carbonat-Schmelzen BZ ⁺ (MCFC)	CH _x , CO, H ₂ $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	Carbonat Schmelze CO ₃ ²⁻	Luft $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$
Oxid-keramische BZ ⁺ (SOFC)	CH _x , CO, H ₂ $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	O ²⁻ -leitende Keramik O ²⁻	Luft $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$

oder CO₂-freie Luft als Oxidant und reiner Wasserstoff als Brennstoff benötigt. Die Verwendung von Nickel oder Metalloxiden als kostengünstige Elektrokatalysatoren und das einfache Design der alkalischen Brennstoffzellen werden zu deren Vorteilen gezählt.

In der Phosphorsäure-Brennstoffzelle wird eine in eine poröse Siliciumcarbid-Matrix gebundene Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet. Verglichen mit anderen Säuren, ermöglicht die höhere Stabilität der konzentrierten Phosphorsäure Arbeitstemperaturen von bis zu 210 °C, die zum einen die Protonenleitfähigkeit der Säure erhöhen und zum anderen die CO-Vergiftungsempfindlichkeit des sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite eingesetzten Platinkatalysators reduzieren. Die bis zu einem CO₂-Anteil von 30 % tolerante Zelle erlaubt die Nutzung von Luft als Sauerstoffquelle ^[9;17]. Jedoch erfordert der korrosive Charakter der Phosphorsäure die Verwendung von teuren Baumaterialien in den Stacks ^[19]. Kommerzielle Anwendung findet die Phosphorsäure-Brennstoffzelle unter anderem in Krankenhäusern, Hotels, Schulen und Wasseraufbereitungsanlagen ^[21].

Der Elektrolyt einer Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle besteht aus einer geschmolzenen Mischung aus Lithium- und Kaliumcarbonat. Anstelle von edelmetallhaltigen Katalysatoren können bei Betriebstemperaturen von ca. 650 °C kostengünstigeres Nickel oder eine

Nickellegierung die Anodenreaktion und Nickeloxid die Kathodenreaktion katalysieren. Bei diesen hohen Temperaturen kann durch eine interne Reformierung Erdgas und CO innerhalb der Stacks als Edukt umgesetzt werden ^[19]. Die Intoleranz der Anode gegenüber Schwefel und dem korrosiven Elektrolyten, die zum Auflösen des als Katalysator genutzten Nickeloxides führt und die Korrosion der verwendeten Materialien stellen die Hauptproblematiken der Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle dar ^[21]. Heizkraftwerke sind das Haupteinsatzgebiet dieser Brennstoffzellenart ^[9].

Die mit der höchsten Temperatur betriebene Zelle ist die Oxid-keramische Brennstoffzelle. Zum einen sorgen die hohen Betriebstemperaturen von 600 – 1000 °C für eine gute O₂-Ionenleitfähigkeit des keramischen Elektrolyten, der meist aus Y₂O₃-stabilisiertem ZrO₂ besteht. Zum anderen können auch Kohlenwasserstoffe aufgrund einer internen Reformierung in der Zelle eingesetzt werden. Kombiniert mit einer Kraft-Wärme-Kopplung werden höhere Leistungen erzielt. Diese hohen Temperaturen sind mit einer hohen Beanspruchung und thermischen Belastung der Materialien verknüpft. Auch die Intoleranz der Zelle gegenüber Schwefel ist nachteilig. Die oxidkeramische Brennstoffzelle wird als eine der am besten entwickelten Brennstoffzellentechnologie in Kraftwerken eingesetzt ^[9;17;21].

1.1.3 Aufbau und Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle

Die Möglichkeit in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzelle), auch Polymerelektrolytbrennstoffzelle genannt, hohe Ladungsdichten effizient zu erzeugen, macht diese Technologie für mobile und tragbare Anwendungen attraktiv. Insbesondere die Nutzung von PEM-Brennstoffzellen als Energieerzeuger in Autos sorgte für großes Aufsehen.

Der Unterschied der PEM-Brennstoffzelle gegenüber den anderen Brennstoffzellen liegt in der Verwendung einer Membran als Elektrolyt. Dadurch wird eine Mischpotentialbildung bei der Oxidation von Wasserstoff und der Reduktion von Sauerstoff verhindert. Wird hingegen Methanol als Brennstoff verwendet, erhält man die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), die als führende Technologie zur Anwendung von Brennstoffzellen in Kameras, Notebooks und anderen tragbaren, elektronischen Geräten gesehen wird ^[19;22].

Die Kernkomponente einer PEM-Brennstoffzelle ist die Membran-Elektrodeneinheit MEA (Membrane Electrode Assembly), dargestellt in Abb. 1.3, die sich aus einer Polymer-

Elektrolyt-Membran, den elektrisch leitenden Gasdiffusionsschichten und den Anoden- und Kathodenkatalysatoren zusammensetzt. Als Membranmaterialien dienen perfluorierte Polymere mit Sulfonsäuregruppen an den Seitenketten, wie z.B. Nafion (Tetrafluoroethylen) ^[12;23]. Die aufgrund der Sulfonsäuregruppen hydrophile Membran sorgt dabei für deren gute Protonenleitfähigkeit. Auf beiden Seiten der protonenleitenden Membran befinden sich die für die Oxidation und Reduktion benötigten Katalysatorschichten ^[24]. Üblicherweise kommen sowohl für die Anodenseite als auch für die Kathodenseite Edelmetalle, wie z.B. Pt, Pd, Rh, Au sowie deren Legierungen mit Übergangsmetallen als Katalysatoren zum Einsatz. Überwiegend findet auf Ruß geträgertes, fein verteiltes Platin große Anwendung als Katalysator und bildet somit das meist verwendete Träger-Aktivkomponenten-System ^[9;12].

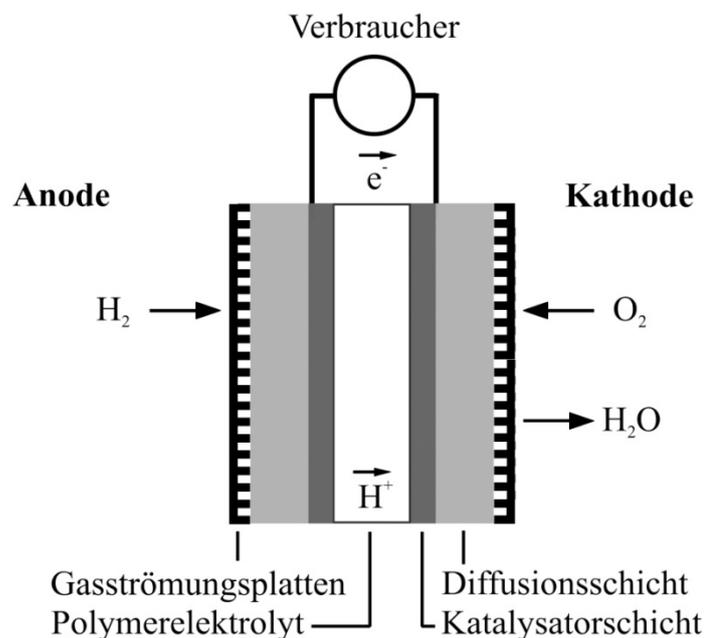
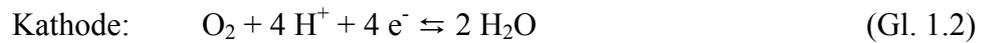


Abb. 1.3: Aufbau einer MEA mit beidseitig angeschlossenen Gasströmungsplatten ^[25].

Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt aufgrund der Temperatureinschränkung, bedingt durch die Verwendung eines Polymers als Membran, zwischen 70 °C und 90 °C . Um stets eine Hydratisierung und somit eine gute Protonenleitfähigkeit der Membran zu erreichen, müssen die Betriebsbedingungen so gewählt werden, dass das Abdampfen des Wassers nicht schneller erfolgt, als es durch die Reaktion gebildet wird ^[9].

Der Brennstoff, entweder Wasserstoff oder Methanol, wird auf der Anodenseite der Zelle zugeführt während Sauerstoff oder Luft über die Kathode eingeleitet wird. Dieser Prozess lässt sich am Beispiel des Wasserstoffes vereinfacht über die Gleichungen Gl. 1.1 bis 1.3 beschreiben.



Zu den Problematiken dieser Technologie gehören unter anderem die aufgrund des Katalysators und der verwendeten Membran hervorgerufenen hohen Kosten einer PEM-Brennstoffzelle sowie die zur Vergiftung des Katalysators führende CO-Intoleranz der Pt-Anode, die sich schon bei Brenngasen mit einem CO-Gehalt von über 20 ppm bemerkbar macht. Zur Reduzierung des CO-Gehaltes und folglich zur Verlängerung der Lebensdauer einer Brennstoffzelle sind eine externe Reformierung des Brennstoffes und eine Gasreinigung erforderlich ^[17].

1.2 Die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion

1.2.1 Katalyse ^[24]

Bereits 1823 berichtete J. W. Döbereiner erstmals im Rahmen seiner Arbeiten über die Wirkung von staubfeinem Platin bei chemischen Reaktionen. Die Knallgasreaktion sowie andere Beobachtungen des Verhaltens des Elements Platin führten Döbereiner zu der Annahme, dass die Wirkung „durch bloße Berührung“ zwischen Platin und dem Edukt schon bei Anwesenheit kleiner Mengen Platin entsteht und, dass Platin selbst dadurch „keine Veränderung“ erfährt und erneut in einer Reaktion eingesetzt werden kann. Für dieses Phänomen führte 1835 der schwedische Chemiker J. Berzelius den Begriff „Katalyse“ ein. Doch erst um 1900 gelang es W. Ostwald durch seine auf chemischer Kinetik basierenden Arbeiten eine bis heute gültige Erklärung und Definition der Katalyse zu finden, nach der ein Katalysator ein Stoff ist, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändert ohne im Endprodukt zu erscheinen ^[26].

Heute laufen ca. 90 % aller Produktionsprozesse unter Verwendung von Katalysatoren ab ^[27]. Hierbei besteht ein großes Interesse an den heterogen katalysierten Prozessen, da diese unter

Wiederverwendung des Katalysators und der geringeren Bildung von Nebenprodukten eine kostengünstigere und effizientere Alternative darstellen ^[28].

Auch in elektrochemischen Prozessen finden Katalysatoren große Anwendung, wobei der Begriff der „Elektrokatalyse“ erst 1963 im Zusammenhang mit der Brennstoffzelle populär wurde ^[29]. Dabei gelangte die elektrokatalytische Sauerstoffreduktionsreaktion (Oxygen Reduction Reaction, ORR) aufgrund ihrer Wichtigkeit als Teilreaktion der Energieumwandlung von chemischer in elektrische Energie in den Vordergrund vieler elektrochemischer Prozesse. Neben der Brennstoffzellenanwendung findet die elektrokatalytische Sauerstoffreduktionsreaktion auch in Metall-Luft-Batterien und in vielen elektrokatalytischen Industrieprozessen Anwendung, wie z.B. der Chlor-Alkali-Zelle ^[30;31].

1.2.2 Mechanistische Betrachtung der Sauerstoffreduktionsreaktion

Obwohl die Komplexität der Reduktion des Sauerstoffes auf den ersten Blick in der Reaktionsgleichung nicht zu erkennen ist (Gl. 1.2), stellt die langsame kinetische Reaktionsgeschwindigkeit der ORR, die mit einer Minderung des Wirkungsgrades einhergeht, die größte Schwierigkeit in Brennstoffzellen dar. Dabei besitzt sogar der beste, kommerziell erhältliche Platinkatalysator einen Energieverlust von ca. 30 % ^[32]. Verglichen mit der wasserstoffoxidierenden Anodenreaktion, die eine Austauschstromdichte j_0 von 10^{-3} A/cm² in saurem Medium besitzt, liefert die Reduktion des Sauerstoffes eine deutlich geringere Austauschstromdichte j_0 von 10^{-10} A/cm² ^[31]. Dadurch trägt die ORR nach der Gleichung Gl. 1.4 zum größten Teil zur Überspannung in elektrochemischen Anlagen bei ^[33].

$$\eta = RT/nF \ln(j/j_0) \quad (\text{Gl. 1.4})$$

η = Überspannung; n = Zahl übertragener Elektronen; F = Faraday-Konstante;
 R = Gaskonstante; T = Temperatur; j = Stromdichte; j_0 = Austauschstromdichte

Die hohe Stabilität des O₂-Moleküls und die damit verbundene relativ geringe Reaktivität sind für die langsame Reaktionskinetik der ORR verantwortlich. Die Hauptproblematik der ORR liegt in der vollständigen Reduktion des Sauerstoffes zu Wasser, da für diesen Vorgang vier Elektronen zeitnah übertragen werden müssen. In Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffen-

heit des Elektrodenmaterials ^[34;35] sowie der Elektrolytbedingungen, insbesondere dem pH-Wert der Lösung, kann die Sauerstoffreduktion über einen 4-Elektronen-Transfer- oder 2-Elektronen-Transfer-Mechanismus ablaufen ^[31;36-43].

Der direkte Mechanismus ist eine einstufige 4-Elektronen-Reduktion des Sauerstoffes zu H₂O im sauren Medium (Gl. 1.5) oder zu OH⁻ im basischen Medium (Gl. 1.6), bei denen keine reaktionsstörenden Intermediate oder Produkte erzeugt werden können.



Die über den 2-Elektronen-Transfer-Mechanismus ablaufende Reduktion ist mechanistisch weniger anspruchsvoll und führt in sauren Lösungen zunächst zu Wasserstoffperoxid (Gl. 1.7), das entweder von der Elektrode wegdiffundieren oder in einer Folgereaktion (Gl. 1.8) zu Wasser reduziert werden kann.



In basischen Lösungen hingegen bildet der Sauerstoff durch den Transfer von 2 Elektronen zunächst HO₂⁻ (Gl. 1.9), das anschließend in einem weiteren Reduktionsschritt zu OH⁻ reagiert (Gl. 1.10).



Des Weiteren stellt die Übertragung des ersten Elektrons unter der Bildung des Superoxides O₂⁻ (Gl. 1.11), das im stark basischen Medium eine längere Lebensdauer besitzt als in sauren Lösungen, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der ORR dar und trägt somit zur Verlangsamung der Reaktion bei. ^[32;44]



An den meisten Elektrodenmaterialien, wie z.B. Graphit, amorphem Kohlenstoff und Gold läuft die Sauerstoffreduktionsreaktion bevorzugt über Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt ab. Dies hängt mit der hohen Stabilität der O-O-Bindung in O_2 zusammen, die eine Dissoziationsenergie von 494 kJ/mol besitzt. Die Dissoziationsenergie der O-O-Bindung in H_2O_2 hingegen beträgt nur 146 kJ/mol. Um die hohen Potentialverluste und die mit der Bildung des Zwischenproduktes H_2O_2 verbundene Zerstörung des Katalysators und anderer Materialien zu minimieren, sollten Katalysatoren und Elektrodenmaterialien eingesetzt werden, die den Sauerstoff über einen 4-Elektronenprozess reduzieren. Hierzu zählt Platin und auf Platin basierende Elektrodenmaterialien ^[31;45]. Aufgrund der kürzeren interatomaren Pt-Pt-Abstände, die die dissoziative Adsorption von O_2 begünstigen und der erhöhten Metall-Sauerstoff-Wechselwirkungen, die zu einer Schwächung der O-O-Bindung führen, wird der Sauerstoff bei Anwesenheit von Platin über den direkten 4-Elektronen-Prozess reduziert ^[38].

Im Gegensatz zu der Reduktion in sauren Lösungen, die nur mit einer höheren Geschwindigkeit an Edelmetallen stattfindet, kann die ORR im basischen Medium von einer Vielzahl von Materialien, mitunter von Oxiden und Kohlenstoffmaterialien, katalysiert werden ^[30;39].

1.2.3 Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Da die Reduktion des Sauerstoffes an einer 3-Phasen-Grenzfläche (gas-flüssig-fest) stattfindet, werden hohe Anforderungen an das Kathodenmaterial gestellt. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine hohe Sauerstoffadsorptionskapazität, chemische Stabilität gegenüber dem Elektrolyten sowie der Betriebstemperaturen, hohe Ionenleitfähigkeit, Toleranz gegenüber Verunreinigungen, wie z.B. CO, Methanol und niedrige Materialkosten sind essentiell ^[31].

Sowohl edelmetallhaltige als auch edelmetallfreie Elektrokatalysatoren ^[46] sind zur Reduktion des Sauerstoffes bekannt. Bei den edelmetallfreien Katalysatoren werden in Abhängigkeit der Brennstoffzellenbetriebstemperatur verschiedene Materialklassen verwendet. Bekannte Vertreter von edelmetallfreien Katalysatoren sind bei niedrigen Temperaturen Übergangsmetallchalkogenide und macrozyklische Verbindungen, hingegen können Übergangsmetalloxide sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Zu den

bekanntesten und meist erforschtesten Katalysatoren gehört das Edelmetall Platin, das sowohl in polykristalliner als auch in einkristalliner und nanostrukturierter Form untersucht wurde. Aufgrund seiner hohen Reaktivität und Effizienz ist auf Ruß geträgertes, fein verteiltes Platin (Pt/C) der meist angewandte Elektrokatalysator im Bereich der ORR. Der Pt/C-Katalysator bringt auch Nachteile mit sich. Die langsame Reaktionskinetik der ORR, die bei +0,8 V durch die Bildung von $-OH$ -Spezies eine weitere Reduktion des Sauerstoffes verhindert, trägt maßgeblich zum Leistungsabfall einer elektrochemischen Zelle bei. Um diesen Aktivitätsverlust auszugleichen, müssten jedoch höhere Platinmengen gewählt werden, die wiederum die Kosten einer Zelle deutlich erhöhen würden. Das bei der über einen 4-Elektronen-Prozess nicht vollständig ablaufenden Reduktion des Sauerstoffes entstehende Zwischenprodukt H_2O_2 stellt durch den Angriff auf aktive Platinzentren und den Kohlenstoffträger eine weitere Problematik dar und trägt zum Leistungsabfall der Zelle bei. Eine hohe Empfindlichkeit des Platinkatalysators gegenüber Verunreinigungen, wie z.B. Halogeniden und CO, führt zu einer Vergiftung des Katalysators, die seine Lebensdauer herabsetzt. Auch eine Methanolintoleranz des Platinkatalysators, die durch Methanol-Cross-Over in Direktmethanol-Brennstoffzellen verursacht wird, reduziert die Lebensdauer des Platins. Aus diesen Gründen werden in der Forschung große Anstrengungen unternommen, um Materialien zu entwickeln, die eine höhere Stabilität und Aktivität, eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen als Platin aufweisen und geringere Kosten verursachen. Eine Möglichkeit zur Reduktion der Katalysatorkosten ist z.B. die Legierung von Platin mit edelmetallfreien Metallen (PtM-Verbindungen), die teilweise eine 10-fache Aktivitätssteigerung erreichen oder die Verwendung von sogenannten Core-Shell-Nanostrukturen, die aus einem edelmetallfreien Kern und einer äußeren Platinschicht bzw. –schale bestehen ^[31;38;47].

1.2.3.1 Edelmetallhaltige ORR Elektrokatalysatoren

Zu den meist untersuchten und angewandten ORR Katalysatorsystemen gehört Platin und dessen Legierungen. Es sind sowohl binäre Legierungen von Platin mit Edelmetallen wie z.B., Ru, Ir, Pd, Rh, Ag, Au als auch mit Übergangsmetallen wie z.B., Cu, Fe, Co, Ni in der Literatur bekannt. Im Falle des Pt-Cu Katalysators wird eine Erhöhung der Aktivität um das 4-fache und beim Pt-Co Katalysator eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 2,5 im Vergleich zum reinen Pt erreicht ^[48;49]. Auch viele ternäre Verbindungen der Zusammensetzung PtTiM (M = Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni) ^[50], PtPdAu^[51], PtRuIr ^[52] zeigen eine hohe ORR-Aktivität. Die in der Literatur zur Reduktion des Sauerstoffes gefundenen Katalysatoren PtM (binär) und PtMO_x sind in Abb. 1.4 und die Katalysatoren PtXY (ternär) und PtXYZ (quartärner) sind in Abb. 1.5 dargestellt.

PtM / PtMO_x

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc <small>[47;53;54]</small>	Ti <small>[47;52;54-57]</small>	V <small>[55;58;59]</small>	Cr <small>[52;53;58-62]</small>	Mn <small>[53;58;63]</small>	Fe <small>[56;64-69]</small>	Co <small>[64-66;70-73]</small>	Ni <small>[66-68;73;74]</small>	Cu <small>[60;70;71;73]</small>	Zn	Ga	Ge	As	Se <small>[52;60]</small>	Br	Kr
Rb	Sr	Y <small>[47;53;68]</small>	Zr <small>[54;56;57]</small>	Nb	Mo <small>[55;57]</small>	Tc	Ru <small>[52;58]</small>	Rh <small>[60]</small>	Pd <small>[52;67]</small>	Ag	Cd	In <small>[58;75]</small>	Sn <small>[57;60]</small>	Sb	Te <small>[60]</small>	I	Xe
Cs	Ba	La <small>[54;68]</small>	Hf <small>[54]</small>	Ta <small>[57]</small>	W <small>[55;57]</small>	Re	Os	Ir <small>[64;70]</small>	Pt	Au <small>[58;60;76]</small>	Hg	Tl	Pb <small>[66;75]</small>	Bi <small>[75;77]</small>	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce <small>[57]</small>	Pr <small>[78]</small>	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd <small>[68]</small>	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

PtM

PtMO_x

Abb. 1.4: Übersicht über die in der Literatur bekannten kathodischen Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Pt-Basis (PtM und PtMO_x); Literaturstellen sind angeben.

PtXY / PtXYZ

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti [50;52]	V [50;64]	Cr [50;52;73]	Mn [50]	Fe [52;61;62;67]	Co [47;52;61;79]	Ni [47;52;62;67; 70;73]	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se [52]	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr [50]	Nb	Mo [50]	Tc	Ru [52;60]	Rh [80]	Pd [52;66;70]	Ag [62]	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta [50]	W [50]	Re [52]	Os [60;80]	Ir [52;60;64]	Pt	Au [52]	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

PtXY

PtXYZ

Abb. 1.5: Übersicht über die in der Literatur bekannten kathodischen Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Pt-Basis (PtXY und PtXYZ); Literaturstellen sind angeben.

Um den hohen Katalysatorkosten entgegenzuwirken, werden platinhaltige Verbindungen auch durch günstigere Edelmetalle ersetzt, bei denen Materialien auf Basis von Palladium in der ORR weit verbreitet sind. Obwohl Pd im Vergleich zu Pt eine fast 5-fach geringere Aktivität aufweist, liegt der Vorteil der Pd-Legierungen in dem um ca. ein Fünftel günstigeren Preis des Palladiums. Die von Savadogo et al. ^[81] veröffentlichten Pd-Legierungen PdM (M = Fe, Co, Ti) zeigten sogar eine bessere Aktivität und Stabilität bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion als reines Pt. Die in der Literatur auf Palladiumbasis gefundenen binären (PdM) sowie ternären (PdXY) Katalysatoren sind in Abb. 1.6 abgebildet.

Auch auf Ruthenium basierende Chalkogenide RuX (X = S, Se, Te) ^[41;82;83], RuMoX (X = Se, Sn) ^[84;85] und RuM (M = Mo, W, Sn) ^[84] zeigen Aktivität bezüglich der ORR, wobei der RuMoSe Katalysator den Sauerstoff selektiv über den gewünschten 4-Elektronenprozess zu Wasser katalysiert. Verglichen mit auf Pt basierenden Katalysatoren können vergleichbare ORR-Aktivitäten, niedrigere Kosten und höhere Toleranz gegenüber organischen Molekülen erzielt werden ^[86]. Weitere in der Literatur vorzufindende Pt-Alternativen sind z.B. Ag- ^[87], Au- ^[87] und Ir ^[88] - Verbindungen.

PdM / PdXY

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti [65;89]	V [87;89]	Cr [65;87;90]	Mn [65;87]	Fe [32;89;91]	Co [90;92;93]	Ni [32;65;89]	Cu [89;91]	Zn [32]	Ga	Ge	As	Se [89]	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo [89;93;94]	Tc	Ru [93]	Rh	Pd	Ag [89]	Cd	In	Sn [65;89]	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W [89;95]	Re	Os	Ir [89;93]	Pt [89]	Au [89;93]	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

PdM

PdXY

Abb. 1.6: Übersicht über die in der Literatur bekannten kathodischen Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Pd-Basis; Literaturstellen sind angeben.

1.2.3.2 Edelmetallfreie ORR Elektrokatalysatoren

Die Fähigkeit von Metallionen in Übergangsmetalloxiden zwischen Oxidationsstufen zu wechseln, macht diese Klasse von Katalysatoren besonders interessant für chemische und elektrochemische Reaktionen. Die Unterteilung der Oxide erfolgt in die Gruppe der Metalloxide MO_x , Perowskite ABO_3 und Spinelloxide mit der allgemeinen Formel AB_2O_4 . Betrachtet man die Metalloxide MO_x , so sind Fe_3O_4 , PbO_2 , NiO , TiO_2 , CrO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , Mn_xO_y bekannt^[3;31;37;43;96-104]. Dabei findet Nickeloxid als Kathodenmaterial in Schmelzcarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) und MnO_2 als ORR-Katalysator in Metall-Luft-Batterien große Anwendung. Da die Perowskit-Oxide ABO_3 ($A = La, Ca, Sr, Sm, Ba$; $B = Co, Fe, Cr, Mn, Ni$)^[42;105-125] in stark saurem Medium nicht stabil sind, werden diese nur in alkalischen Brennstoffzellen (AFC) oder in Oxidkeramischen-Brennstoffzellen (SOFC) bei

hohen Temperaturen eingesetzt. Zu den Oxiden der Spinelle AB_2O_4 gehören $M_xMn_{3-x}O_4$ ($M = Co, Mg, Zn$), $CaMn_2O_4$, $NiAlMn_2O_4$, $NiPr_2O_4$ und $MnCuCo_2O_4$ [30;31;113;126;127]. Diese Materialien sind aufgrund von Auflösungseffekten, auch Leaching Effekt genannt, nur auf alkalische Medien beschränkt, besitzen jedoch im Vergleich zu Perowskiten eine geringere Aktivität und Stabilität.

Getrieben von der hohen ORR-Aktivität von Ruthenium basierten Chalkogeniden wurden schon seit 1974 [128] kostengünstigere, edelmetallfreie Übergangsmetallchalkogenide entwickelt. Bekannte Vertreter sind MX und MX_2 ($M = Co, Fe, Ni, Mn, Cr, Zn, Cd, Cu$; $X = Se, S, Te$) sowie Co_3S_4 und Co_9S_8 [128-134]. Die höchste elektrokatalytische Aktivität wurde für CoS erzielt, wobei die Aktivitäten von den Übergangsmetallchalkogeniden weit von der Platinaktivität entfernt sind [86].

1.3 Trägermaterialien für Sauerstoffreduktionskatalysatoren

Neben den hohen Kosten für Pt/C-Katalysatoren verhindert die ungenügende Lebensdauer und Beständigkeit des als Trägermaterial verwendeten Kohlenstoffes die Kommerzialisierung von PEM-Brennstoffzellen. Unter den an der Kathode herrschenden Bedingungen, wie z.B. der Anwesenheit des oxidativen Sauerstoffes, der sauren Umgebung und den hohen Elektrodenpotentialen [135], kann der Kohlenstoffträger aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit dem Platin zu CO_2 oxidiert werden, was eine Abtrennung der Platinpartikel vom Träger und die anschließende Agglomeration der Platinpartikel zur Folge hat [136]. Jedoch wird durch die Anwesenheit des vom Kohlenstoffträger abgetrennten Platins die weitere Oxidation des Kohlenstoffträgers begünstigt, was zu einer verkürzten Lebensdauer des Pt/C-Katalysators und einem Leistungsabfall der Zelle führt.

In Gleichung Gl. 1.12 ist die platinkatalysierte, elektrochemische Oxidation des Rußes zu CO_2 dargestellt [13;137].



Um dieser Problematik entgegenzuwirken, ist der Ersatz des bei Anwesenheit von Platin instabilen Rußes und die Suche nach alternativen Trägermaterialien für Sauerstoffreduktions-

katalysatoren zwingend notwendig. Da das Trägermaterial sowohl bei der Aktivität als auch bei der Stabilität des Katalysators eine Rolle spielt, sollte dieses eine sehr gute Leitfähigkeit, einen hohen Korrosionswiderstand, eine hohe Oberfläche, hohe elektrochemische Stabilität im sauren bzw. basischen Medium und eine starke kohäsive Wechselwirkung zu den Katalysatorpartikeln besitzen.

Einen weiteren auf Kohlenstoff basierenden Träger stellen sogenannte Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nano Tubes, CNTs) dar. Vor allem die Stickstoffhaltigen CNTs zeigen in alkalischen Lösungen neben einer hohen ORR-Aktivität auch eine hohe Langzeitstabilität. Die zur Aufbringung des Platins auf die CNT-Oberfläche benötigte Voroxidation des CNTs führt im sauren Medium zu einem Stabilitätsabfall des Trägers^[137].

In den letzten Jahrzehnten fokussierte sich die Forschung der Brennstoffzellenentwicklung vor allem auf nicht kohlenstoffbasierte Trägermaterialien, die sich aus Metallnitriden, -oxiden^[13] und -carbiden zusammensetzen. Aber auch die Verwendung von mesoporösen Silikaten oder leitfähigen Polymeren ist bekannt. Zu den leitfähigen Materialien auf Oxidbasis gehören z.B. NbO_2 ^[135;138], MoO_2 ^[139] und WO_x ^[140]. TiB_2 ^[141] und WC ^[140] hingegen stellen die bekanntesten Vertreter der auf Basis von Boriden bzw. Carbiden aufgebauten Trägermaterialien dar.

Mit einem auf Ti_4O_7 ^[142] geträgerten Platinkatalysator können neben ähnlichen elektrochemischen Aktivitäten auch höhere Korrosions-Onset-Potentiale als beim konventionellen rußgeträgerten Platin erhalten werden. Aber auch durch eine Dotierung des TiO_2 mit Nb konnte eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und der Lebensdauer des Trägers erzielt werden^[143-146]. In der Literatur sind auch Antimon dotiertes Zinnoxid (ATO)^[147;148] und Zinn dotiertes Indiumoxide (ITO)^[149] als alternativ Trägermaterial bekannt.

1.4 Kombinatorische Hochdurchsatz-Methoden in der Katalyse

Unter kombinatorischer Chemie versteht man Experimente, die Gruppen oder Elemente aus unterschiedlichen Materialien oder Komponenten einer Rezeptur miteinander kombinieren, wobei die systematische Variation der gegebenen Zusammensetzung, Temperatur, Druck oder anderer Parameter als ein Hochdurchsatz-Experiment verstanden wird ^[150].

Die Problematik der konventionellen Entdeckung neuer Materialien, bei denen immer nur eine Probe nach der anderen synthetisiert und analysiert wird, wurde erstmals von Hanak im Jahre 1970 erkannt. Er bezeichnete die konventionelle ein Versuch nach der anderen Vorgehensweise als zu teuer und zu zeitraubend. Durch parallelisierte Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden beschleunigte er den Prozess der Materialentdeckung und umging somit die Problematik des konventionellen Forschungsansatzes ^[151]. Mitte der achtziger Jahre schenken Geysen et al. ^[152] diesem Multi-Sample-Konzept Aufmerksamkeit und setzten es in der pharmazeutischen Industrie zur Medikamentenentwicklung durch systematische Sequenzvariationen von Peptiden ein. Jedoch schaffte die kombinatorische Hochdurchsatz-Forschung ihren Durchbruch erstmals in der Materialentwicklung im Jahre 1995 durch Schulz et al ^[153], die bei der Suche nach neuen supraleitenden Oxiden einen kombinatorischen Ansatz wählten. Im Laufe der letzten Jahre haben kombinatorische Hochdurchsatzprinzipien einen zentralen Platz bei der Entwicklung von Materialien und der Optimierung von Prozessen eingenommen ^[154].

1.4.1 Der kombinatorische Arbeitsprozess ^[24]

Im Vordergrund der kombinatorischen Hochdurchsatz-Materialentwicklung zur Entdeckung neuer Materialien steht, wie schon bei Hanak, die Beschleunigung des teuren und ineffizienten konventionellen Entwicklungsprozesses, die durch eine Automatisierung jedes einzelnen Schrittes eines Arbeitsablaufs erreicht wird ^[155]. Dabei wird der kombinatorische Arbeitsablauf in die Bereiche Design of Experiment, Hochdurchsatz-Synthese, Hochdurchsatz-Screening und Data Mining, dargestellt in Abb. 1.7, eingeteilt ^[156]. Die Ergebnisse eines jeden Entwicklungszykluses fließen in das Design of Experiment und damit in die folgende Planung weiterer Hochdurchsatz-Synthesen und -Screeningschritte ein.

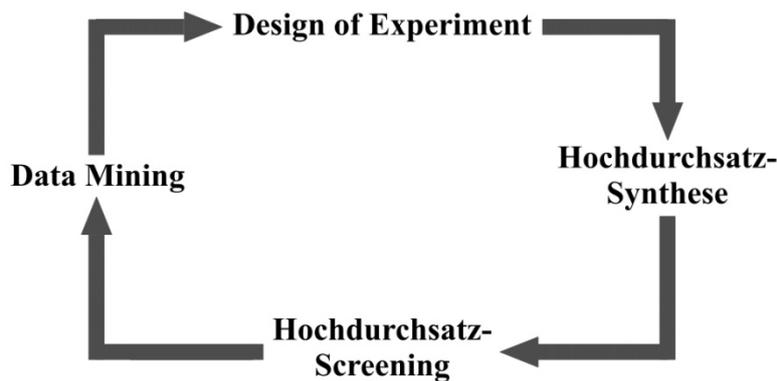


Abb. 1.7: Arbeitsablauf mit den vier Teilbereichen: Design of Experiment, Hochdurchsatz-Synthese, Hochdurchsatz-Screening, Data Mining in der Materialforschung.

Unter dem **Design of Experiment**, das den Beginn eines kombinatorischen Materialentwicklungszykluses darstellt, versteht man eine Technik, die den experimentellen Aufwand bei maximalem Informationsgewinn auf ein Minimum reduzieren soll^[150]. Dabei steht die Variation der zu berücksichtigenden Parameter, wie z.B. chemische Zusammensetzung, Synthesewege, Temperatur usw. im Vordergrund. Durch Anwendung statistischer Versuchsplanungsstrategien, wie z.B. der faktoriellen Versuchsplanung^[157;158] und genetische Algorithmen^[159;160] werden bei geringer Anzahl an Experimenten maximale Informationen erhalten.

Die **Hochdurchsatz-Synthese**, die sich an das Design of Experiment anschließt, beschreibt die Herstellung von Materialbibliotheken über automatisierte Synthesewege. Die auf flüssigen und damit einfach zu dosierenden Vorstufenlösungen basierende, roboterunterstützte Sol-Gel-Methode^[155;161] sowie die Ink-Jet-Technik^[162;163] werden zu diesen gezählt. Eine andere weit verbreitete Variante zur Herstellung von Materialbibliotheken ist die durch Aufdampfverfahren unter Ausnutzung der Maskentechnik hergestellte Gradientenbibliothek^[164-166]. Klassische Synthesemethoden, wie z.B. die Imprägnierung von Trägermaterialien^[167-169], Hydrothermalsynthesen^[170-173], Templatsynthesen^[174] sowie Fällungsmethoden^[175] konnten automatisiert und parallelisiert werden und in den kombinatorischen Prozess erfolgreich eingebunden werden.

Im **Hochdurchsatz-Screening** werden die durch Hochdurchsatzsynthesen hergestellten Materialien auf ihre gewünschten chemischen und physikalischen Eigenschaften analysiert, d.h. gescreent. Durch Verringerung der Materialmenge und Verkleinerung der Reaktorsysteme kann die Testung vieler Proben in einem Experiment parallelisiert und dadurch in einer kurzen Zeit ein großer Parameterraum untersucht werden. Allgemein wird im Hinblick auf den Probendurchsatz und Informationsgewinn eines Experimentes zwischen Primary-Screening- und Secondary-Screening-Methoden unterschieden. Beim Primary-Screening ist das Ziel, möglichst viele Proben auf ihre katalytische Aktivität bezüglich einer chemischen Reaktion zu untersuchen und somit völlig neue Materialien, sogenannte Leitsubstanzen, zu entdecken. Diese dienen dann anschließend als neue Ausgangsstoffe für weitere Optimierungen, wie z.B. der Variation der Zusammensetzung durch Zugabe von Dotierelementen^[155]. Des Weiteren sollte beim Primary-Screening stets eine konventionelle Validierung der erhaltenen Ergebnisse durchgeführt werden^[150], da diese aufgrund des hohen Probendurchsatzes immer mit einem Informationsverlust^[176] verbunden sind, die zu falsch-positiven oder falsch-negativen Treffern führen können. Das Secondary-Screening-Verfahren hingegen gleicht in der Ausrichtung der Messparameter eher den real verwendeten Prozessparametern und liefert mehr Informationen über die Eigenschaften der Materialien. Allerdings ist diese Methode mit einer Reduzierung des Probendurchsatzes verbunden. Farbindikationsmethoden, orts aufgelöste Gaschromatographie, Massenspektrometrie^[177] und Infrarot-Thermographie^[178] sind typische Methoden, die beim Primary-Screening von Materialien Anwendung finden.

Als Beispiel sei hier die emissivitätskorrigierte Infrarot-Thermographie (ecIRT) der Arbeitsgruppe Maier genannt, die mit Hilfe einer runden Bibliotheksplatte eine parallele Untersuchung von 206 Materialien ermöglicht. Diese Platte wird in einem geschlossenen, beheizten Reaktor vom Reaktionsgas überströmt und mittels einer IR-CCD-Kamera können die kleinsten Temperaturänderungen der Materialien sichtbar gemacht und die aktivsten Materialien ausgewählt werden^[179]. Ein weiteres Beispiel zum Screenen von Materialien stellt die von Reddington et al.^[180] bei der Suche nach Katalysatoren für die Methanoxidation in Brennstoffzellen entwickelte, fluoreszenzbasierte optische Methode dar.

Beim **Data Mining** werden die bei Hochdurchsatzexperimenten anfallenden, großen Datenmengen auf das Vorhandensein von verborgenen Korrelationen bzw. Trends hin untersucht. Die Nutzung von Datenbanken ist zur Sicherung und Interpretation dieser Trends unerlässlich^[181]. Dabei werden die Daten in Datenbanken eingegeben und unter Anwendung von mathematischen Werkzeugen, wie z.B. der Hauptkomponentenanalyse, Cluster-Techniken, Genetische Algorithmen und künstlichen neuronalen Netzen^[150] behandelt. Aus den Rohdaten werden so konkrete Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Parametern erkannt. Die Extraktion von Wissen aus großen Datensätzen ist keine triviale Aufgabe und kann schnell zu irreführenden Schlussfolgerungen führen, wenn die Interpretation der Daten nicht durch eine statistische Analyse gestützt wird^[150]. Das durch eine Datenbank erhaltene Wissen kann für die weitere Vorgehensweise bzw. Durchführung der Experimente von enormer Bedeutung sein.

1.4.2 Hochdurchsatzmethoden zur Entdeckung von ORR-Katalysatoren

Optische Hochdurchsatz-Screening-Techniken im Bereich der Elektrokatalysatoren wurden erstmal von Reddington et al.^[180] eingesetzt. Die Autoren setzten bei der Suche nach Katalysatoren für die Methanoxidation in Brennstoffzellen eine fluoreszenzbasierte optische Methode ein. Der während der Methanoxidation aus dem chininhaltigen Elektrolyten durch Protonierung gebildete Fluoreszenzindikator diente zum Nachweis der Aktivität der unterschiedlichen Materialien. Somit konnten mittels eines 645-fachen Elektrodenbereiches binäre, ternäre und quaternäre Katalysatorkombinationen von Pt, Ru, Os, Ir und Rh für die Methanoxidation untersucht werden. Durch die Optimierung der Messmethodik und des Messaufbaus gelang es Welsch et al.^[25;182;183] erstmals nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Aussage über die Aktivität von methanoxidierenden Materialien zu treffen. Hierzu verwendete Welsch eine aus 60 Materialspotbereichen, Verbindungskanälen und einem Referenzelektrodenbereich bestehende Graphitplatte als Arbeitselektrodenarray, die aufgrund ihrer Struktur eine Reduzierung der Querdiffusion des während der Testung gebildeten Fluoreszenzfarbstoffes Chinin auf ein Minimum erlaubte. Das Messprinzip der fluoreszenzbasierten optischen Screening Methode von Reddington wurde von Liu et al.^[60] aufgegriffen und bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion eingesetzt. Durch die Verwendung von Fluorescein als Fluoreszenzindikator konnten

die Autoren die ORR-Aktivität von 81 auf Pt-basierenden und 90 nicht auf Pt-basierenden Katalysatoren untersuchen. Die optische Screening Methode ist eine der einfachsten, schnellsten und kostengünstigsten Techniken bei der Suche nach neuen Elektrokatalysatoren.

Eine weitere Hochdurchsatzmethode im Bereich der Sauerstoffreduktionsreaktion ist die erstmals durch Fernandez et al.^[184] beschriebene elektrochemische Rastermikroskopie (Scanning Electrochemical Microscopy SECM). Durch die Anwendung eines SECM-Tip-Generations-Substrat-Kollektors Betriebsmodus (engl. Tip Generation-Substrate Collection, TG-SC), bei dem die Ultramikroelektrode (auch Tip genannt) als Generator und die Substratoberfläche als Kollektor benutzt wird, konnte die elektrokatalytische ORR-Aktivität des mit Katalysator beschichteten Substrates abgebildet werden^[52].

Eine alternative Hochdurchsatz-ORR-Aktivitätsbestimmungstechnik ist die Multielectrode half cell-Methode, die aufgrund der Vorzüge der Ansteuerung und Evaluierung jedes einzelnen Materialbereiches sowie der direkten Messung des Sauerstoffreduktionsstromes eine breite Anwendung findet^[52]. Mittels dieser Methode konnten Guerin et al.^[51] die ORR-Aktivität eines binären Pt-Pd-Systems und eines ternären Pt-Pd-Au-Systems untersuchen. Dabei wurden die binären und ternären Verbindungen auf eine 10 x 10 mm große Goldelektrode (1 mm x 1 mm für jede Verbindung) aufgebracht. Die Verwendung eines teuren Mehrkanal-Potentiostaten und die Verarmung von Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche sind die Nachteile dieser Messmethode.

1.5 Der Sol-Gel-Prozess^[24]

Der Sol-Gel-Prozess stellt eine Synthesemethode zur Herstellung anorganischer, oxidischer Feststoffe dar^[185-187]. Verglichen mit den klassischen Festkörpersynthesemethoden werden beim Sol-Gel-Prozess mildere Bedingungen gewählt, sodass die Bildung von reinen Oxiden verhindert und poröse amorphe Mischoxide mit jeder erdenklichen Zusammensetzung synthetisiert werden können. Die Bildung von Mischoxiden ist zur Katalysatorentdeckung und Katalysatorentwicklung von entscheidender Bedeutung, da die Mischungen von einphasigen Oxiden keine neuen katalytischen Eigenschaften erwarten lassen. Dem Sol-Gel-Prozess werden die einfache und schnelle Präparation der zu testenden Materialien sowie die verhältnismäßig geringen Synthesekosten zu Gute geschrieben. Ein weiterer Vorteil dieser

Methode liegt in der hohen Automatisierbarkeit der Syntheseschritte. Dabei werden alle benötigten Vorstufen als Lösungen vorgelegt und mittels kommerziell erhältlicher Pipettierroboter in beliebigen Verhältnissen miteinander vermischt. Dies ermöglicht die Synthese vieler Materialien in kürzester Zeit und macht den Sol-Gel-Prozess zur optimalen Synthesemethode in der kombinatorischen Hochdurchsatz-Katalyse. Durch die vielfältigen Variationsmöglichkeiten dieser Methode in Bezug auf die verwendeten Elementvorstufen sowie die Reaktionsbedingungen können hohe spezifische Oberflächen^[161], die Porosität und die Porenverteilung^[188] sowie die Polarität der Oberfläche^[189] kontrolliert und eingestellt werden.

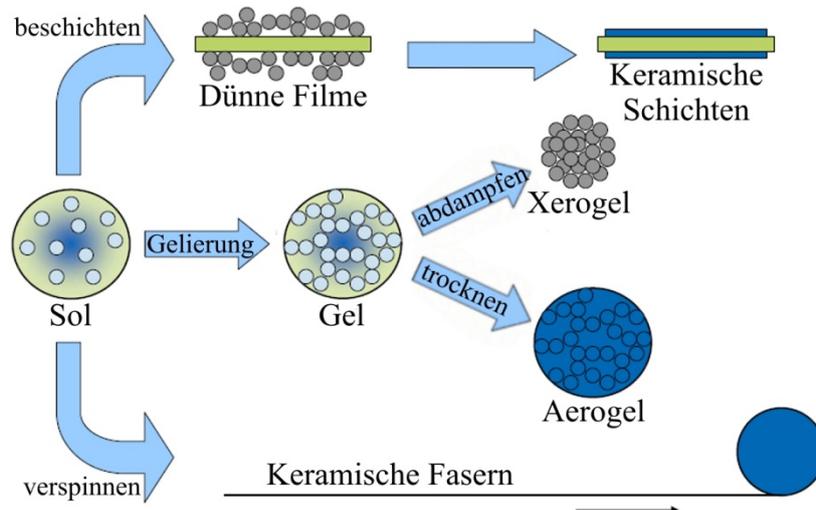


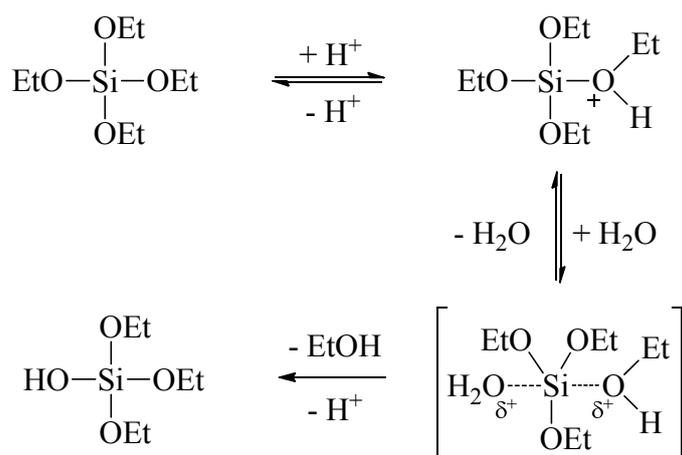
Abb. 1.8: Der Sol-Gel-Prozess, Reaktionsschritte und Produktspektrum.

Mittels der Sol-Gel-Methode ist nicht nur die Herstellung von Bulkmaterialien, sondern auch die Produktion von keramischen Fasern und dünnen Schichten (Abb. 1.8) möglich, bei der die Methode als ein in mehreren Schritten eingeteilter Prozess aufgefasst werden kann. Zunächst werden die entsprechenden Vorstufen, z.B. Metallalkoxide gelöst und miteinander vermischt. Anschließend bildet sich bei der Hydrolyse der Metallvorstufen ein Sol, eine stabile Dispersion von kolloidalen Partikeln. Im nächsten Schritt verbinden sich diese Solpartikel unter einer Polykondensation zu einem dreidimensionalen Netzwerk, dem sogenannten Gel. In diesem dreidimensionalen Netzwerk, das erst durch eine Alterung stabilisiert wird, sind die Partikel vom Lösemittel umgeben^[190]. Die Bildung eines Xerogels wird bevorzugt, wenn die Porenflüssigkeit unter Normalbedingungen verdrängt wird. Eine Trocknung unter drastischeren Bedingungen hingegen führt zur Ausbildung eines Aerogels^[185]. Um sämtliche

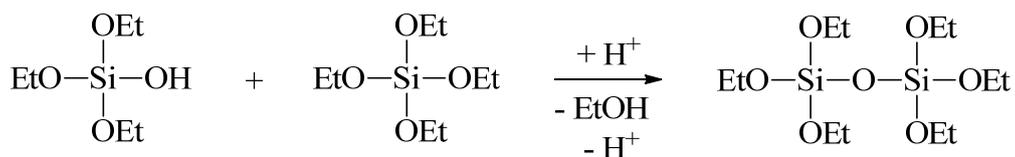
organischen Reste zu entfernen, werden diese Verbindungen anschließend bei erhöhten Temperaturen kalziniert.

Generell reicht die Zugabe von geringen Mengen Wasser aus, um einen Sol-Gel-Prozess zu initiieren. Dennoch kann durch gezielte Zugabe einer Säure oder Base, die bei der Reaktion als Katalysatoren dienen, die Struktur des Reaktionsproduktes zusätzlich beeinflusst werden.

1. Hydrolyse:



2. Kondensation:



R = Et: Alkoholkondensation

R = H: Wasserkondensation

3. Polykondensation:

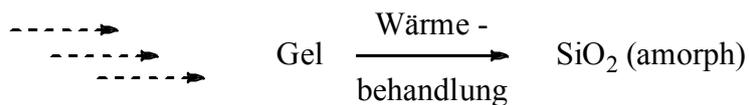


Abb. 1.9: Der Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses am Beispiel des Tetraethoxysilans ^[25].

Abb. 1.9 zeigt schematisch den säureinduzierten Sol-Gel-Prozess anhand von Tetraethoxysilan. Das katalytisch wirkende Proton greift im Hydrolyseschritt nicht am Zentralteilchen an, sondern addiert sich an das terminale Ende einer Alkoxygruppe, gefolgt von einem nukleophilen Angriff des Wassers. Die Abspaltung von Ethanol und die Deprotonierung des angreifenden H_2O -Moleküls führen zur Bildung des entsprechenden Hydroxids. Die anschließende Kondensation erfolgt ebenfalls protonenkatalysiert und schließlich findet eine Polykondensation statt. Während der säurekatalysierte Sol-Gel-Prozess zur Bildung von linearen, wenig verzweigten Mischoxiden führt, liefert der basenkatalysierte Sol-Gel-Prozess verzweigte, kugelförmige und reine Oxide^[161]. Die Bildung phasen-separierter Oxide der einzelnen Metalle ist beim basenkatalysierten Prozess auf den direkten Angriff des nukleophilen Hydroxid-Ions am elektropositivsten Metallatom und die damit verbundene Polykondensation nur einer Metallvorstufe zurückzuführen.

1.6 Zielsetzung

Der Fokus dieser Arbeit lag auf dem Ersatz der in PEM-Brennstoffzellen zur kathodischen Reduktion von Sauerstoff verwendeten und in diesem Bereich dominierenden edelmetallhaltigen Elektrokatalysatoren durch edelmetallfreie Mischoxidkatalysatoren. Der in diesem Bereich eingesetzte auf Ruß geträgerte, fein verteilte Platin-(Pt/C) Katalysator trägt nicht nur wegen den hohen Kosten für Platin, sondern auch durch eine ungenügende Lebensdauer und Beständigkeit des Kohlenstoffträgers zur geringen Verbreitung dieses Brennstoffzellentypes im Bereich der mobilen Energieerzeugung bei.

Zur Entdeckung neuer, sauerstoffreduzierender und auf Mischoxiden basierender Katalysatoren sollte wegen der unendlich hohen Anzahl an Elementkombinationen ein kombinatorischer Hochdurchsatzansatz angewandt werden. Dazu sollten die bereits in vorherigen Arbeiten^[24] zur Testung der sauerstoffreduzierenden Aktivität mittels der Hochdurchsatzscreeningmethode erhaltenen Grundkenntnisse so in die von Welsch^[25] entwickelte DMFC-Hochdurchsatzmessanlage integriert werden, dass eine parallele Bestimmung der katalytischen Aktivität der Mischoxide bzgl. der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) erfolgen konnte. Da der Aktivitätsnachweis der Hochdurchsatzscreeningmethode auf der Änderung der Fluoreszenzeigenschaften des im Elektrolyten enthaltenen Fluoreszenzindikators basierte, sollte durch die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften

von ORR-literaturbekannten und bisher ORR-literaturunbekannten Fluoreszenzindikatoren die Empfindlichkeit der Messmethode gesteigert und die optimalen Ausgangsbedingungen der Fluoreszenzindikator enthaltenden Elektrolyten bestimmt werden.

Basierend auf dem Hochdurchsatzprinzip, sollte in dieser Arbeit zur Synthese der Mischoxide der Sol-Gel-Prozess angewandt werden. Ferner sollte die hohe Anzahl der hergestellten Mischoxide wegen der in PEM-Brennstoffzellen herrschenden sauren Bedingungen auf ihre Stabilität durch eine ebenfalls zu entwickelnde Hochdurchsatz-Prescreening-Methode gegenüber Säuren getestet werden.

2 Eigene Ergebnisse und Diskussion

2.1 Anpassung einer DMFC-Hochdurchsatz-Methode auf das Hochdurchsatz-Screening von Materialien bzgl. ihrer Aktivität hinsichtlich der Sauerstoffreduktion

2.1.1 Ausgangssituation und grundlegendes Messprinzip

Die optische Detektion der Aktivität von Materialien gegenüber den an den Elektroden ablaufenden chemischen Reaktionen basiert auf dem Verbrauch bzw. der Erzeugung von Protonen. Die damit verbundene Änderung des pH-Wertes führt durch Protonierung bzw. Deprotonierung des verwendeten Fluoreszenzindikators zu einer Veränderung seines Fluoreszenzverhaltens bei Anregung mit UV-Licht. Ein auf einem Fluoreszenzindikator basierender Aktivitätsnachweis wurde erstmals 1998 von Reddington et al. ^[180] beschrieben, die zur Bestimmung der Aktivität Pt-haltiger Verbindungen gegenüber der Elektrooxidation von Methanol einen chininhaltigen Elektrolyten verwendeten. Dieser bewirkte in Abhängigkeit des Methanolumsatzes aufgrund der Abnahme des pH-Wertes eine Zunahme der Fluoreszenzintensität des Elektrolyten ^[180;191]. Diese Messmethodik wurde von Welsch ^[25;182;183] zur Testung von methanoxidierenden Materialien aufgegriffen und der Messaufbau hinsichtlich der Quantifizierung des Messsignals optimiert. In beiden Fällen bestand der Messaufbau aus einem optischen und einem elektrochemischen System.

Bei Welsch et al. ^[183] setzte sich, wie bei Reddington et al. ^[180], das optische System aus einer zur Anregung der im Elektrolyten vorhandenen Fluoreszenzspezies dienenden UV-Lampe und einer Kamera zur Aufzeichnung der optischen Fluoreszenzeffekte zusammen. Das elektrochemische System bestand aus einer typischen Drei-Elektroden-Anordnung, die eine Referenz-, eine Gegen- und eine Arbeitselektrode beinhaltet. Bei Welsch et al. diente eine 150 mm x 150 mm große Graphitplatte als Arbeitselektrodenarray (Abb. 2.1), in die 60 Materialspotbereiche, ein Referenzelektrodenbereich und Verbindungskanäle eingefräst wurden. Die Kontaktierung der Arbeitsplatte mit dem Potentiostaten erfolgte über das

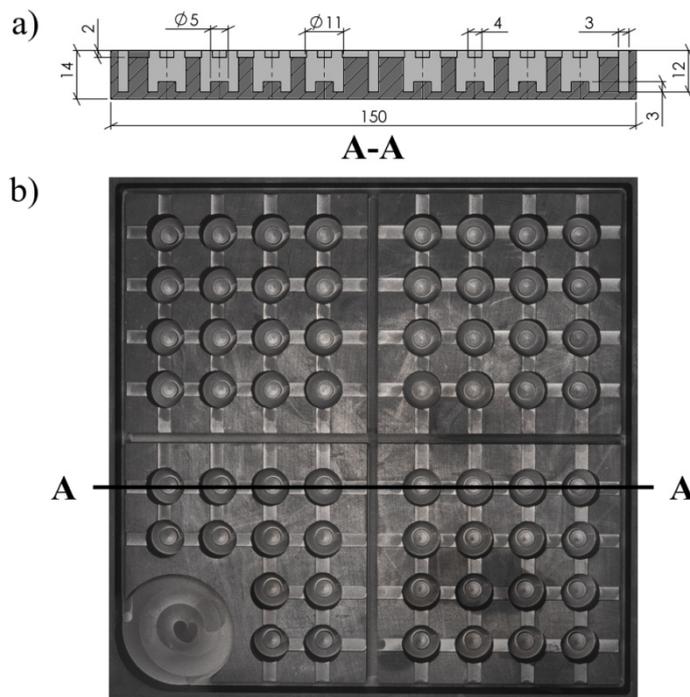


Abb. 2.1: Hochdurchsatzgraphitplattendesign mit 60 Materialbereichen, Verbindungskanälen und Referenzelektrodenbereich (links unten, b), a) Schnittlinie A-A.

Aufsetzen der Arbeitsplatte auf ein Kupferblech. Während die Referenzelektrode zur Einstellung des Potentials an der Arbeitselektrode diente, lief die Methanoloxidation an den mit den Katalysatoren beschichteten 60 Materialspots, den einzelnen Arbeitselektroden, ab. Die in die Graphitplatte eingefräste Arbeitselektrodenanordnung und -struktur erlaubte die Reduzierung der Querdiffusion des während der Testung gebildeten Fluoreszenzfarbstoffes auf ein Minimum. Mittels einer Salzbrückeneinheit konnte der Arbeits- und Referenzelektrodenbereich von der Gegenelektrode räumlich getrennt werden und ermöglichte so die Beseitigung jeglicher störender Diffusionseffekte der bei der Aktivitätsbestimmung der Katalysatoren an der Gegenelektrode ebenfalls gebildeten fluoreszierenden Spezies. Durch die Verwendung einer aus fünf einzelnen Salzbrücken bestehenden Salzbrückeneinheit (Abb. 2.1 b, c) konnte eine Minimierung des Elektrolytwiderstandes zwischen dem Gegenelektroden- und Referenzelektrodenbereich erreicht werden. Der durch die Oxidation des Methanols entstandene elektrische Strom wurde an der Gegenelektrode abgeleitet. Das Potential des Arbeitselektrodenarrays wurde während der Messung gegen die Standardwasserstoffelektrode von niedrigen zu hohen Potentialwerten geändert. Der gesamte Messaufbau, dargestellt in Abb. 2.2, befand sich in einer lichtdichten Holzbox und ermöglichte so die Messung unter vollständigem Lichtausschluss. In der lichtdichten Box

waren sowohl die optischen Komponenten, die 365 nm UV-Lampe und die monochrome 12 Bit CCD-Kamera als auch die elektrochemischen Komponenten wie die Referenz-, die Gegen- und die Arbeitselektrode. Die vertikale Anordnung der optischen Komponenten gegenüber der Arbeitsplatte ermöglichte dabei die Beobachtung der durch die katalytische Reaktion hervorgerufenen Fluoreszenz. Mit diesem Aufbau war die parallele Messung von 60 Materialien bezüglich der Methanoloxidation in Anwesenheit von Chinin als Fluoreszenzindikator möglich. Die Quantifizierung der Methanoloxidationsaktivität erfolgte dabei über eine visuelle Erfassung der auftretenden Fluoreszenz in Abhängigkeit des an der Arbeitselektrode angelegten Potentials. Welsch et al. ^[182;183] konnten so erstmals eine genaue Quantifizierung des Fluoreszenzsignals durchführen. Reddington et al. ^[180] hingegen konnten mit ihrem Aufbau lediglich eine qualitative Aussage über die Aktivität der Materialien treffen.

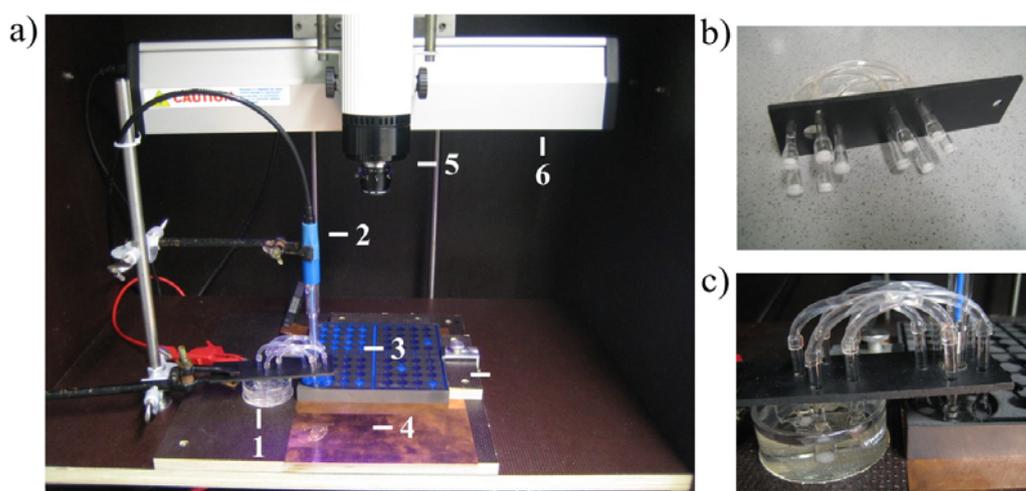


Abb. 2.2: Hochdurchsatzmessanlage zur optischen Bestimmung der Methanoloxidation, a) Innenansicht der lichtdichten Box (1) Salzbrücke, (2) Referenzelektrode, (3) Graphitplatte, (4) Kupferblech, (5) UV-Lampe, (6) CCD-Kamera, c) Salzbrückeneinheit, d) Gegenelektroden- und Referenzelektrodenbereich mit eingesetzter Salzbrückeneinheit.

Aufbauend auf einer fluoreszenzbasierten Methanoloxidationsmethode, wurden auch Screening-Systeme zur Bestimmung von Sauerstoffreduktionskatalysatoren entwickelt, bei denen entweder Phloxin B ^[80] oder Fluorescein ^[60] in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert als fluoreszierende Aktivitätsindikatoren eingesetzt wurden. Zum Beispiel setzten Liu et al. ^[60] einen mit Sauerstoff gesättigten Fluoresceinelektrolyten zur Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität von methanoltoleranten, platinhaltigen und platinfreien Katalysatoren ein, die mittels eines Synthesedruckers auf Kohlepapier als Arbeitselektrodenmaterial aufgebracht wurden. Dabei tauchte die Gegen-, die Referenz- und die Arbeits-

elektrode in einen gemeinsamen sauerstoffgesättigten, fluorescein- und methanolhaltigen Elektrolyten ein. Das Potential der Arbeitselektrode wurde während der Messung von hohen zu niedrigen Potentialwerten geändert.

Die optische Aktivitätsbestimmung der Brennstoffkatalysatoren mittels eines Fluoreszenzindikators stellt aufgrund der Nutzung einer wässrigen Indikatorlösung und einer UV-Lampe eine einfache und günstige Hochdurchsatzmethode dar. Dabei wird die Betrachtung der Fluoreszenzentstehung als Aktivitätsnachweis aufgrund einer höheren Empfindlichkeit dieser Methode im Gegensatz zur Fluoreszenzauslöschung als Detektionsmethode bevorzugt ^[192].

Der Zielsetzung (Abschnitt 1.6) entsprechend, soll in dieser Arbeit die von Welsch entwickelte DMFC-Hochdurchsatzmessanlage so weiterentwickelt und umgebaut werden, dass eine Quantifizierung der katalytischen Sauerstoffreduktionsaktivität von Materialien erfolgen kann. Die dazu benötigten Grundkenntnisse wurden teilweise schon in Vorarbeiten im Rahmen einer Diplomarbeit ^[24] geleistet, die in den entsprechenden Abschnitten kurz zusammenfassend erwähnt werden.

2.1.2 Fluoreszenzindikatoren zur Detektion der Sauerstoffreduktionsreaktion

Die exakte Erfassung der Aktivität eines Katalysators bezüglich der Sauerstoffreduktion auf optischem und bildbasiertem Weg setzt eine Änderung der optischen Eigenschaft einer Komponente des Elektrolyten voraus. Dabei hängt die Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität in erster Linie vom verwendeten Fluoreszenzindikator im Elektrolyten ab. Je nach Art des zugesetzten Fluoreszenzindikators zum Reaktionsmedium, treten in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgrund der Protonierung bzw. Deprotonierung des Indikators und der damit verbundenen Veränderung der Adsorptionseigenschaften der vorliegenden Spezies unter UV-Bestrahlung optisch nachweisbare Verbindungen auf, die eine Quantifizierung des betrachteten Systems ermöglichen. Die sauerstoffreduzierende Aktivität eines Katalysators kann optisch durch eine Protonierung bzw. Deprotonierung des Fluoreszenzindikators und der damit verbundenen Fluoreszenzentstehung oder Fluoreszenzauslöschung erfasst werden.

2.1.2.1 Grundlegende Struktur und Reaktion der Fluoreszenzindikatoren Chinin und Fluorescein sowie die Optimierung eines Fluorescein-elektrolyten als Ausgangspunkt

Die von Welsch et al. entwickelte Messanlage basierte auf der Verwendung von Chinin als Fluoreszenzindikator zur Aktivitätsbestimmung methanoloxidierender Materialien. Das Chininmolekül (Abb. 2.3) änderte erst durch eine schrittweise Protonierung mit sinkendem pH-Wert seine Fluoreszenzeigenschaften, die unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht visualisiert werden konnte. Um den Fluoreszenzindikator Chinin zur Detektion der protonenverbrauchenden ORR heranziehen zu können, müsste das stark bläulich fluoreszierende Chinin-Dikation-Molekül (3) vorgelegt und während der Reaktion in das

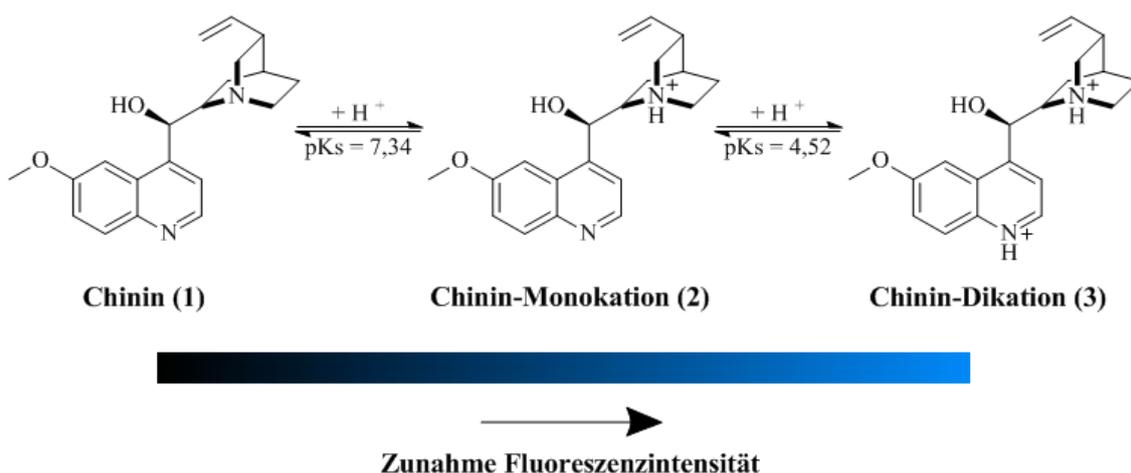


Abb. 2.3: Struktur der Chinin-Spezies: (1) Chinin, (2) Monokation und (3) Dikation des Chininmoleküls ^[25].

fluoreszenzlose Chinin-Monokation(2)- und Chinin-Molekül (1) überführt werden. Die Bestimmung der Aktivität eines Materials mittels Betrachtung der Fluoreszenzauslöschung ist wegen der Überlagerung der fluoreszenzlosen Moleküle von fluoreszierenden Molekülen eine ungenauere Aktivitätsnachweismethode, als die der Fluoreszenzentwicklung.

Liu et al. setzten beim optischen Screenen von Materialien hinsichtlich ihrer Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion dem verwendeten Elektrolyten den Fluoreszenzindikator Fluorescein zu. Im Gegensatz zu Chinin ändert Fluorescein seine Fluoreszenzeigenschaften mit steigendem pH-Wert, was auf die während der protonenverbrauchenden Sauerstoff-

reduktionsreaktion entstehenden Mono- und Dianionen des Fluoresceinmoleküls zurückzuführen ist. Abb. 2.4 stellt die grundlegende Struktur und die für die Fluoreszenzänderung von Fluorescein verantwortlichen Derivate dar.

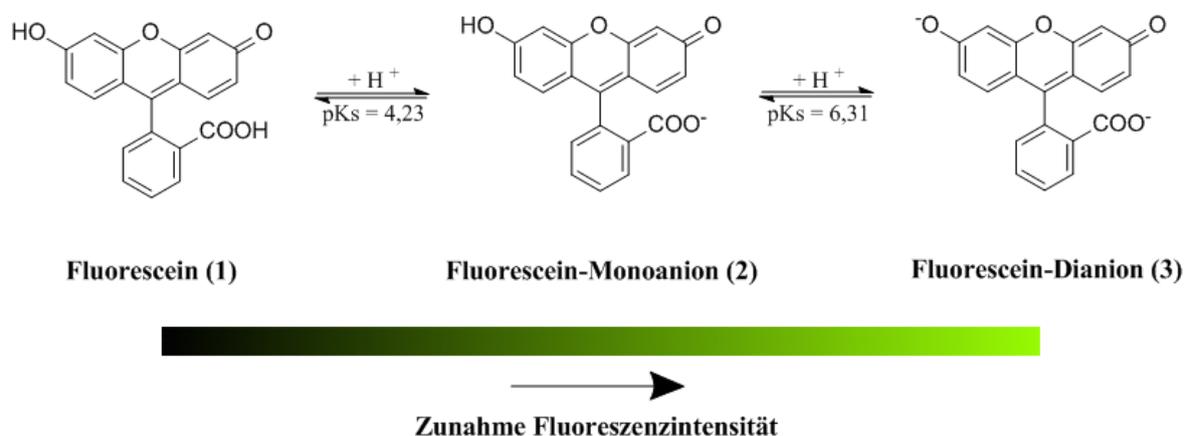


Abb. 2.4: Struktur und schematische Farbdarstellung unter UV-Anregung von Fluorescein und die für die Fluoreszenzänderung verantwortlichen Derivate ^[193-197].

Basierend auf den Arbeiten von Liu et al., wurde bereits in Vorarbeiten ^[24] eine wässrige Elektrolytlösung, bestehend aus einem Leitsalz, dem umzusetzenden Sauerstoff und dem Fluoreszenzindikator Fluorescein hergestellt und auf den Einfluss der Messparameter, wie z.B. dem Gehalt an Fluoreszenzindikator, dem Sauerstoffgehalt, dem pH-Wert der Elektrolytlösung sowie auf die Wellenlänge der Anregungsquelle des verwendeten Elektrolyten hin untersucht.

Die Messergebnisse der Vorarbeiten ergaben, dass die Verwendung einer 254 nm UV-Lampe (Vilber Lourmat, VL-215 C, 2 x 15 W) aufgrund einer niedrigeren Grundfluoreszenz einer 100 μ M Fluoresceinlösung zu einer besseren optischen Visualisierung der Fluoreszenzeigenschaften des mit Fluorescein versetzten Elektrolyten führte, als die Detektion der Fluoreszenz mit einer UV-Lampe der Wellenlänge 365 nm.

Des Weiteren wurde zur Optimierung des Elektrolyten das Fluoreszenzverhalten von Fluorescein in Abhängigkeit von der Fluoresceinkonzentration untersucht. Die Verwendung der Elektrolytlösungen mit einem Fluoresceingehalt von 100, 75 und 50 μ M bei verschiedenen pH-Werten zeigten, dass die zur Anregung der Fluoreszenz verwendete UV-Strahlung nur eine Fluoreszenzanregung im oberen Teil des Elektrolytvolumens lieferte. Eine für das Hochdurchsatz-Screening erforderliche gleichmäßige Durchdringung des Elektrolytvolumens durch die UV-Strahlung und damit die Anregung der während der

Messung entstandenen Fluoresceinspezies war somit nicht möglich. Die Detektion der mit der Umsetzung des Sauerstoffs am Materialspot korrelierenden Fluoreszenzintensitätsänderung konnte nur mit einem 25 μM Fluoresceingehalt erreicht werden. Außerdem konnte mit der Verwendung des 25 μM enthaltenden Fluoresceinelektrolyten eine höhere Empfindlichkeit des Messsystems aufgrund größerer Fluoreszenzunterschiede bei verschiedenen pH-Werten gewährleistet werden. Durch die Einstellung des pH-Wertes von 4,5 wurde durch die Geringhaltung der Fluorescein Mono- und Dianion-Molekülanteile die Grundfluoreszenz des Fluoreszenzelektrolyten erniedrigt und gleichzeitig das Arbeiten nahe dem Fluoreszenzumschlagsbereich ermöglicht.

Zur Steigerung des Sauerstoffumsatzes und der damit verbundenen Verbesserung der Empfindlichkeit des Messsystems, konnte die Sauerstoffkonzentration des anfänglich nur 4,16 mg l^{-1} Sauerstoff enthaltenden fluoresceinhaltigen Elektrolyten durch eine 20 minütige Spülung des Elektrolyten in einer Gaswaschflasche mit 250 ml min^{-1} Sauerstoff (O_2 4.5) um 95 % auf einen Sauerstoffgehalt von 32,5 mg l^{-1} gesteigert werden, der sich nach weiteren 100 min nur geringfügig auf 34,3 mg l^{-1} änderte.

Des Weiteren ergaben die Untersuchungen zur Bestimmung der Auswirkung des direkten Kontakts eines sauerstoffgesättigten Elektrolyten mit der Luftatmosphäre auf den zeitlichen Verlauf des Sauerstoffgehalts in der Elektrolytlösung, dass die zuvor mit 32,5 mg l^{-1} Sauerstoff gesättigte Elektrolytlösung über einen Zeitraum von 2,5 h auf einen Sauerstoffgehalt von 11,5 mg l^{-1} abfiel, sodass keine konstante Eduktkonzentration zu jedem Zeitpunkt einer Messdurchführung gewährleistet werden konnte. Um eine reproduzierbare Eduktkonzentration im Elektrolyten zu garantieren, musste die Durchführung der Aktivitätsmessungen unter Sauerstoffatmosphäre und vorheriger Befüllung des Arbeits-elektrodenarrays in Gegenwart einer reinen Sauerstoffatmosphäre erfolgen und führte zu einer Erweiterung des von Welsch et al. erarbeiteten Messprinzips (Abschnitt 2.1.4).

2.1.2.2 Betrachtung weiterer ORR geeigneter Fluoreszenzindikatoren

Neben dem Fluoreszenzindikator Fluorescein ist in der Literatur das Phloxine B-Molekül ^[198] (Abb. 2.5) aufgrund der Änderung seiner Fluoreszenzeigenschaften mit zunehmender Deprotonierung zur Testung der Aktivität von sauerstoffreduzierenden Katalysatoren bekannt.

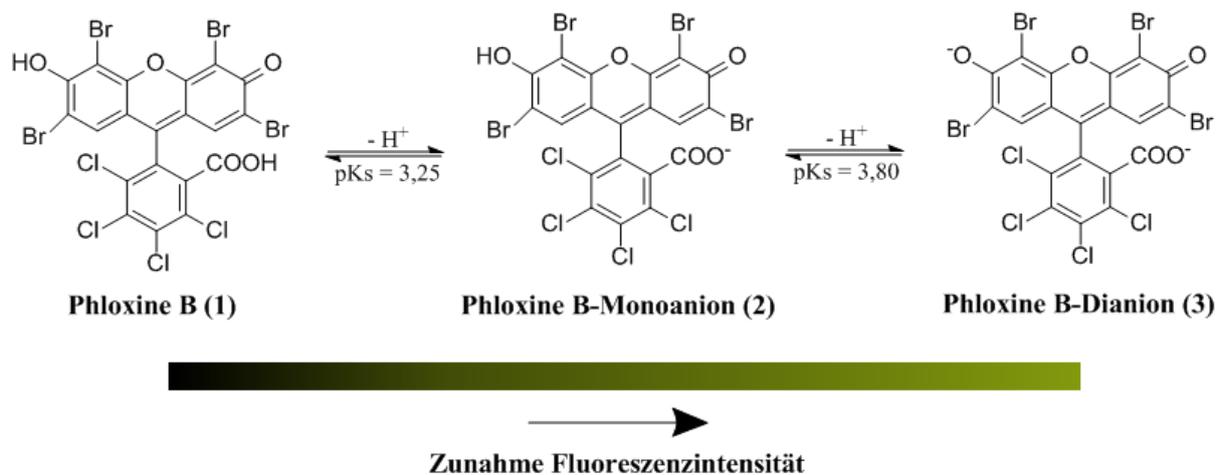


Abb. 2.5: Struktur und schematische Farbdarstellung unter UV-Anregung von Phloxine B und die für die Fluoreszenzänderung verantwortlichen Derivate ^[198-200].

Im Gegensatz zu Fluorescein, dessen Derivate nur unter UV-Bestrahlung merklich zu unterscheiden sind, fluoreszieren die Monoanion(2)- und Dianion-Moleküle (3) des Phloxine B bereits ohne UV-Bestrahlung mit einer rötlichen Fluoreszenzfarbe. Das Fluoreszenzverhalten des Phloxine B wird durch die Nutzung einer UV-Quelle unter Änderung der Fluoreszenzfarbe ins grün-gelbliche verschoben und bewirkt zusätzlich eine Verstärkung der Fluoreszenzintensität ^[192].

Ein weiterer, eigentlich zur Bestimmung enzymatischer Aktivitäten genutzter Fluoreszenzindikator ist Umbelliferon, bekannt unter dem Namen 7-Hydroxycumarin. Umbelliferon fand schon in den 50-iger Jahren zur Detektion der Aktivität des Enzyms β -Glucuronidase im biochemischen Bereich Anwendung ^[201]. Da Umbelliferon auch wie Fluorescein und Phloxine B seine Fluoreszenzeigenschaft durch eine Deprotonierung ändert, erfüllt Umbelliferon die Anforderungen, die zum optischen Nachweis der sauerstoffreduzierenden Aktivität eines Materials benötigt werden. Abb. 2.6 stellt die grundlegende Struktur und das für die Fluoreszenzänderung verantwortliche Derivat dar. Die unter UV-Licht stark bläulich

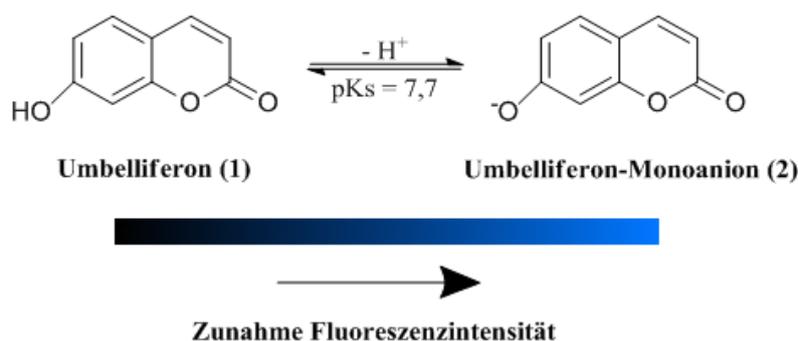


Abb. 2.6: Umbelliferon (7-Hydroxycumarin) und das für die Fluoreszenzänderung verantwortliche Derivat ^[202-205].

aufretende Fluoreszenz des Umbelliferons ist auf die Bildung des Umbelliferon-Monoanions (2) durch eine Deprotonierung des Umbelliferonmoleküls (1) zurückzuführen.

2.1.2.3 Detaillierte Untersuchungen der Fluoreszenzeigenschaften von Chinin, Fluorescein, Phloxine B und Umbelliferon

Um einen besseren Überblick über die Fluoreszenzeigenschaften von Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon (7-Hydroxy-Cumarin) sowie des zur Methanoloxidation verwendeten Chinins ^[180] zu erhalten, wurden die Lösungen dieser Fluoreszenzindikatoren im Hinblick auf ihre Eignung als Nachweissubstanzen zur Bestimmung der Aktivität von sauerstoffreduzierenden Materialien mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Da die Bestimmung der Aktivität der Materialien mit einer bildbasierten Methode erfolgte, musste in Abhängigkeit des pH-Wertes eine optisch deutlich erkennbare Änderung der Fluoreszenzeigenschaften der Indikatorlösung sichergestellt werden. Außerdem sollte der Fluoreszenzindikator diese Änderung des Fluoreszenzverhaltens in einem pH-Bereich von kleiner als 7 besitzen, da bei der Sauerstoffreduktionsreaktion (Gl. 1.2) durch die Bildung von Wasser als Reaktionsprodukt ein pH-Wert größer als 7 nicht erreicht werden konnte.

Zur Charakterisierung der Fluoreszenzeigenschaften der Fluoreszenzindikatoren wurde zunächst vom jeweiligen Indikator eine 25 µM Lösung als Stammlösung hergestellt. Die Festlegung der Konzentration auf 25 µM basierte auf den Ergebnissen der Vorarbeiten ^[24], die in Abschnitt 2.1.2.1 näher erläutert sind. Um die pH-abhängige Fluoreszenzempfindlichkeit

der Nachweissubstanzen zu untersuchen, wurden von jeder Stammlösung mit Hilfe eines Titrierautomaten unter Verwendung von Schwefelsäure bzw. Natronlauge, 20 verschiedene Fluoreszenzindikatorlösungen mit verschiedenen pH-Werten von 1–12 angesetzt. Zur Verhinderung der Beeinflussung der Fluoreszenzindikatorlösungen durch Lichteinwirkung wurden diese bis zur Charakterisierung an einem dunklen Ort aufbewahrt. Die Charakterisierung der Absorptionseigenschaften der Fluoreszenzindikatoren erfolgte mittels UV/Vis-Spektroskopie mit einem UV/Vis-Multititerplattenreader. Dabei wurden die verschiedenen Lösungen der 4 Fluoreszenzindikatoren in einen Reaktionsbereich der aus 96 Reaktionsgefäßen bestehenden Quarzglasmultititerplatte aufgebracht und die UV/Vis-Spektren in einem Wellenbereich von 200-700 nm aufgenommen.

Um einen Zusammenhang zwischen der Absorption und der Fluoreszenz der jeweiligen Fluoreszenzindikatorlösungen zu erhalten, ist die Lage des Absorptionsmaximums der Fluoreszenz verursachenden Spezies der Fluoreszenzindikatorlösung von großer Bedeutung. Im Falle von Fluorescein, Phloxine B und Umbelliferon ist das Mono- bzw. Dianion-Molekül und beim Chinin das Dikationmolekül für die Fluoreszenz der jeweiligen Fluoreszenzindikatoren verantwortlich. Ab welchem pH-Wert die fluoreszierende Form des Fluoreszenzindikators dominiert, kann mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ^[186] (Gl. 2.1) berechnet werden.

$$\text{pH} = \text{pKs} + \log [c(\text{FI}^{2-}) / c(\text{FI}^-)] \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Beispielhaft für Fluorescein steht FI⁻ für das Monoanion und FI²⁻ für das Dianion des Fluoresceinmoleküls. Ab einem pH-Wert der größer als der erste pKs₁-Wert ist, überwiegt in der Lösung des Fluoreszenzindikators der Monoanion-Molekülanteil gegenüber dem Anteil des neutralen Fluoreszenzindikatormoleküls. Bei einem pH-Wert der größer als der zweite pKs₂-Wert des Indikators ist, dominiert das Dianion- bzw. Dikation-Molekül des Fluoreszenzindikators ^[197;206]. In Tab. 2.1 sind die pks-Werte der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin aufgelistet. Als Folge der Protonierung bzw. Deprotonierung der Fluoreszenzindikatormoleküle verschieben sich die Absorptionsmaxima zu kleineren bzw. größeren Wellenlängen.

Tab. 2.1: pks₁- und pks₂-Werte der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin.

Fluoreszenzindikator	pks ₁	pks ₂
Fluorescein ^[197]	4,23	6,31
Phloxine B ^[200;206]	3,25	3,80
Umbelliferon ^[204]	7,7	-
Chinin ^[25]	4,52	7,34

In Abb. 2.7 sind die pH-abhängigen Absorptionsspektren der 25 µM a) Fluoresceinlösungen, c) Phloxine B-Lösung, e) Umbelliferon und g) Chinin in einem Wellenlängenbereich von 200–700 nm abgebildet. Die Absorptionsspektren in b), d), f) und h) stellen einen um das Absorptionsmaximum vergrößerten Bereich des jeweiligen Farbstoffes dar. Zur besseren Übersicht wurden nur die Spektren einiger ausgewählter pH-Lösungen der jeweiligen Fluoreszenzindikatoren aufgetragen. Die Absorptionsspektren aller Fluoreszenzindikatorlösungen mit den pH-Werten von 1-12 sind im Anhang in Abb. 6.1 bis Abb. 6.4 dargestellt und die dazugehörigen Absorptionsmaximawellenlängen λ_{\max} der Fluoreszenzindikatorlösungen sind im Anhang in Tab. 6.4 bis Tab. 6.7 aufgelistet.

Beim Fluorescein (Abb. 2.7 a, b) befinden sich die Absorptionsmaxima der sich im pH-Wert unterscheidenden Fluoresceinlösungen im sichtbaren Wellenlängenbereich λ_{\max} von 437-490 nm, die schon ab einem pH-Wert von 6,5 die Maximalwellenlänge von 490 nm des Absorptionsmaximums erreichen. Durch weitere Erhöhung des pH-Wertes der Fluoresceinlösung nimmt bei einer Wellenlänge von 490 nm die Absorption des Maximums von 93 % (pH-Wert = 6,5) auf 95 % bei pH gleich 12 zu (s. Tab. 6.4, Anhang), die auf das überschüssige oder alleinige Vorhandensein des Fluoreszenz verursachenden Dianionmoleküls des Fluoresceins ab einem pH-Wert von 6,5 schließen lässt.

Die Absorptionsmaxima der Phloxine B-Lösungen (Abb. 2.7 c, d) liegen auch im sichtbaren Bereich bei Wellenlängenwerten von 530–540 nm. Phloxine B-Lösungen mit einem pH-Wert kleiner als 3 sind farblos und ihre Absorptionsspektren zeigen kein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich ^[206]. Erst bei einem pH-Wert von 3 wird ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge λ_{\max} von 538 nm mit einer Absorptionsintensität von 12 % sichtbar, das durch

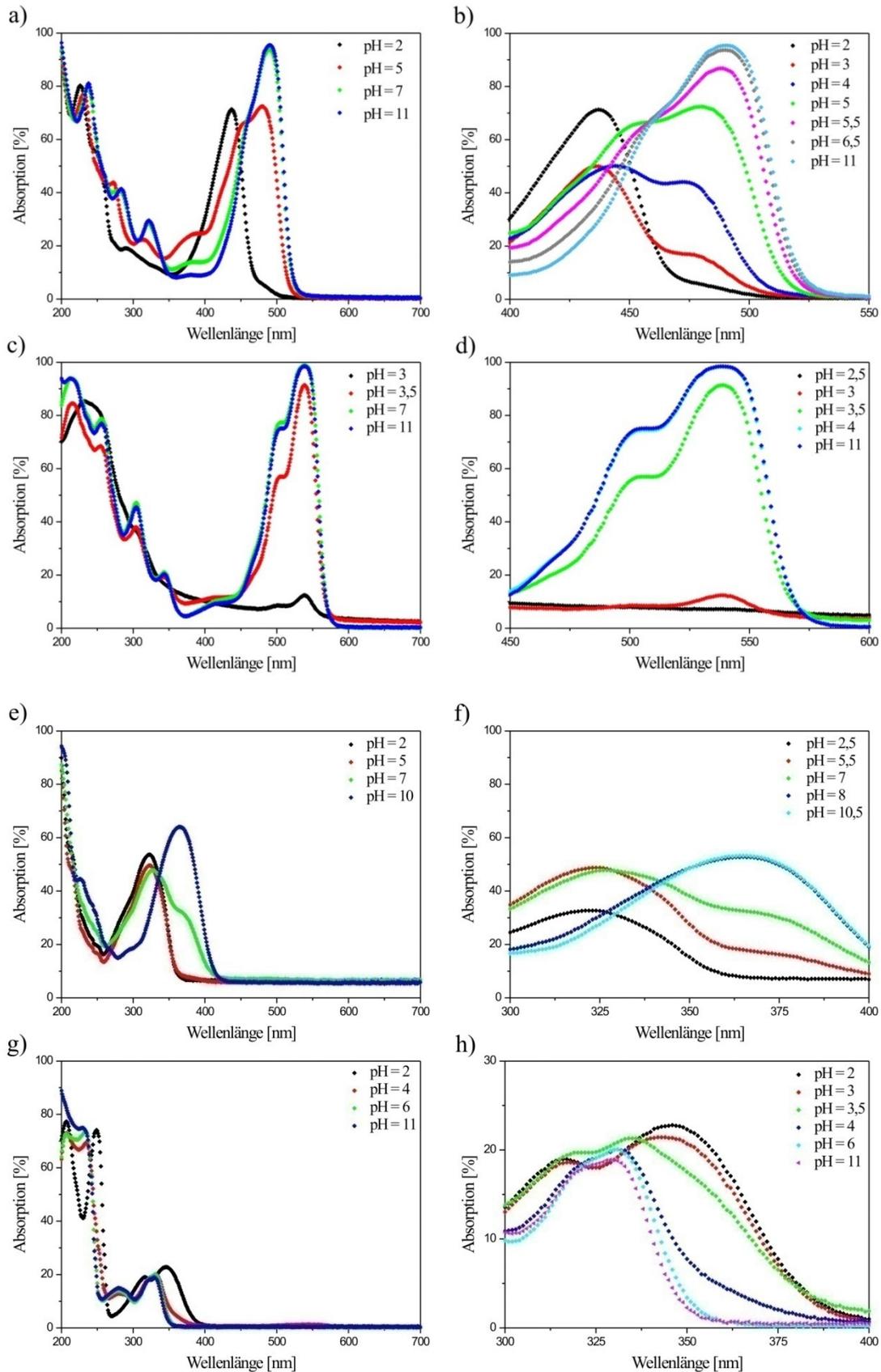


Abb. 2.7: pH-abhängige Absorptionsspektren einer 25 μM a-b) Fluoresceinlösung; c-d) Phloxine B-Lösung; e-f) Umbelliferonlösung und g-h) Chininlösung; Spektren a, c, e, f: Wellenlängenbereich von 200–700 nm und b, d, f, g: vergrößerte Ansicht der entsprechenden Fluoreszenzindikatorlösungspektren.

die Steigerung des pH-Wertes auf 3,5 schlagartig zu einer Zunahme der Absorptionsmaximumswerte von 91 % führte. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führte zu keiner signifikanten Steigung des Absorptionsmaximums, sodass schon bei einem pH-Wert von 3,5 das Dianion-Molekül des Phloxine B den dominierenden Anteil in der Lösung darstellte.

Im Gegensatz zu Fluorescein und Phloxine B befinden sich die Absorptionsmaxima der Umbelliferonlösungen (Abb. 2.7 e, f) sowie die der Chininlösungen (Abb. 2.7 g, h) unterhalb des sichtbaren Bereiches von 380 nm, was der Grund für die farblose Erscheinung der beiden Fluoreszenzindikatorlösungen ist. Erst durch die Anregung mit UV-Licht fluoreszieren Umbelliferon^[201;204;207] und Chinin^[208;209] mit einer bläulichen Farbe. Eine deutliche Änderung der Absorptionsmaxima der Umbelliferonlösung ist erst im neutralen Bereich zwischen einem pH von 7 und 8 zu erkennen, die mit einer Verschiebung der Absorptionsmaximum-Wellenlänge λ_{\max} von 327 nm zu größeren Wellenlängen von 365 nm einhergeht. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes der Umbelliferonlösung führt weder zu einer Änderung der Lage des Absorptionsmaximums noch zu einem Anstieg der Absorptionswerte, sodass ab einem pH-Wert von 8 das fluoreszierende Umbelliferon-Monoanion-Molekül in der Lösung überwiegt. Beim Chinin hingegen verschieben sich die Absorptionsmaxima mit zunehmendem pH-Wert der Chininlösungen zu kleineren Wellenlängen. Für pH-Werte kleiner als 4 können im Absorptionsspektrum des Chinins zwei Absorptionsmaxima beobachtet werden, die charakteristisch für das Chininmolekül sind^[209].

Tab. 2.2: Literatur- und gemessene Werte der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{\max} der fluoreszenzverantwortlichen Spezies mit dem dazugehörigen pH-Wert der Fluoreszenzindikatorlösung.

Fluoreszenz- indikator	Fluoreszierende Spezies	λ_{\max} (Literatur) [nm]	λ_{\max} (gemessen) [nm]	pH [-]
Fluorescein	Dianion	490 *	490	$\geq 6,5$
Phloxine B	Dianion	538 ⁺	540	≥ 4
Umbelliferon	Monoanion	365-370 [§]	365	≥ 8
Chinin	Dikation	331 [#]	344	$\leq 3,5$

*: [194;195;197]; ⁺: [199;210]; [§]: [205;207]; [#]: [209]

In Tab. 2.2 sind die in der Literatur gefundenen und die in dieser Arbeit ermittelten Wellenlängen des Absorptionsmaximums λ_{\max} der fluoreszenzverantwortlichen Spezies mit

dem dazugehörigen pH-Wert der Fluoreszenzindikatorlösung aufgelistet. Der pH-Wert der Fluoreszenz-indikatorlösung bei der die Fluoreszenz verursachende Spezies in der Lösung überwiegt, stimmt mit den über die Handerson-Hasselbalch-Gleichung (Gl. 2.1) mit $\text{pH}=\text{pK}_s$ errechneten Werten überein. Die pK_s -Werte der einzelnen Fluoreszenzindikatoren sind in Tab. 2.1 aufgelistet.

Um eine Aussage über das Fluoreszenzverhalten eines Fluoreszenzindikators in Abhängigkeit des pH-Wertes treffen zu können, müssen die Absorptionen der einzelnen pH-Lösungen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{max} der für die Fluoreszenz des Indikators verantwortlichen Spezies betrachtet werden. Durch die Auftragung der Absorptionen in Abhängigkeit des pH-Wertes bei konstanter Wellenlänge (λ_{max}) kann eine Aussage über die Eignung des Indikators als Nachweissubstanz der Sauerstoffreduktionsdetektion getroffen werden. Dabei kann eine Betrachtung der Steigung im Absorptionsumschlagsbereich durch eine lineare Anpassungsfunktion als Maß für die Empfindlichkeit des Fluoreszenzindikatorsystems dienen. Da die Sauerstoffreduktionsreaktion mit einem Protonenverbrauch einhergeht, sollte das Fluoreszenzindikatorsystem hohe Steigungswerte über einen großen pH-Bereich, vorzugsweise im sauren bis zum neutralen Bereich, aufweisen.

Im Falle von Fluorescein, dargestellt in Abb. 2.8 a, erfolgte eine hohe Änderung der Absorption in einem pH-Bereich von 3 bis 6, die ab einem pH-Wert von 6,5 konstante Absorptionen aufwies. Eine lineare Regression des Absorptionsanstiegsbereiches lieferte Steigungswerte von ca. 30 % /pH, was für eine hohe Empfindlichkeit des Indikatorsystems sprach. Bei Verwendung von Fluorescein als Fluoreszenzindikator zur Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität von Materialien sollte sich der pH-Wert der Ausgangslösung nahe dem pH-Wertbereich mit deutlicher Absorptionzunahme von 3,5 befinden. Die hohe Empfindlichkeit und die hohe Änderung der Absorptionen des Fluoresceins über einen für die Sauerstoffreduktionsreaktion geeigneten pH-Bereich kleiner als 7, erlauben durch Einsatz von Fluorescein als Fluoreszenzindikatorsystem sowohl eine qualitative als auch eine quantitative Bestimmung der ORR-Materialaktivität.

Beim Phloxine B (Abb. 2.8 b) hingegen erfolgte eine Änderung der Absorptionen schon in einem pH-Bereich von 3 bis 4. Die maximale Absorption bzw. Fluoreszenz wurde schon mit einem pH-Wert von 4 erreicht, der sich mit zunehmendem pH-Wert nicht änderte. Ausgehend vom hohen Steigungswert der linearen Regression von 72 % /pH, ließ sich auf eine sehr hohe Empfindlichkeit des Systems schließen. Bei einer Benutzung des Indikators zur optischen Detektion der ORR sollte sich die Ausgangslösung bei einem pH-Wert von 2,5

befinden. Da die hohe Änderung der Absorption jedoch nur im pH-Bereich von 3 bis 4 erfolgte, konnte aufgrund eines direkten Fluoreszenzumschlages der Phloxine B-Lösung bei minimaler Änderung der Protonenkonzentration kein quantitativer Aktivitätsunterschied verschiedener Materialien wahrgenommen werden. Sowohl bei Materialien mit geringer als auch bei Materialien mit hoher Aktivität würde ein sofortiger Umschlag der Fluoreszenzeigenschaften erfolgen. Mit Phloxine B als Fluoreszenzindikator könnte somit lediglich eine qualitative „aktiv“ oder „inaktiv“ Beurteilung der Katalysatoren bezüglich der ORR getroffen werden.

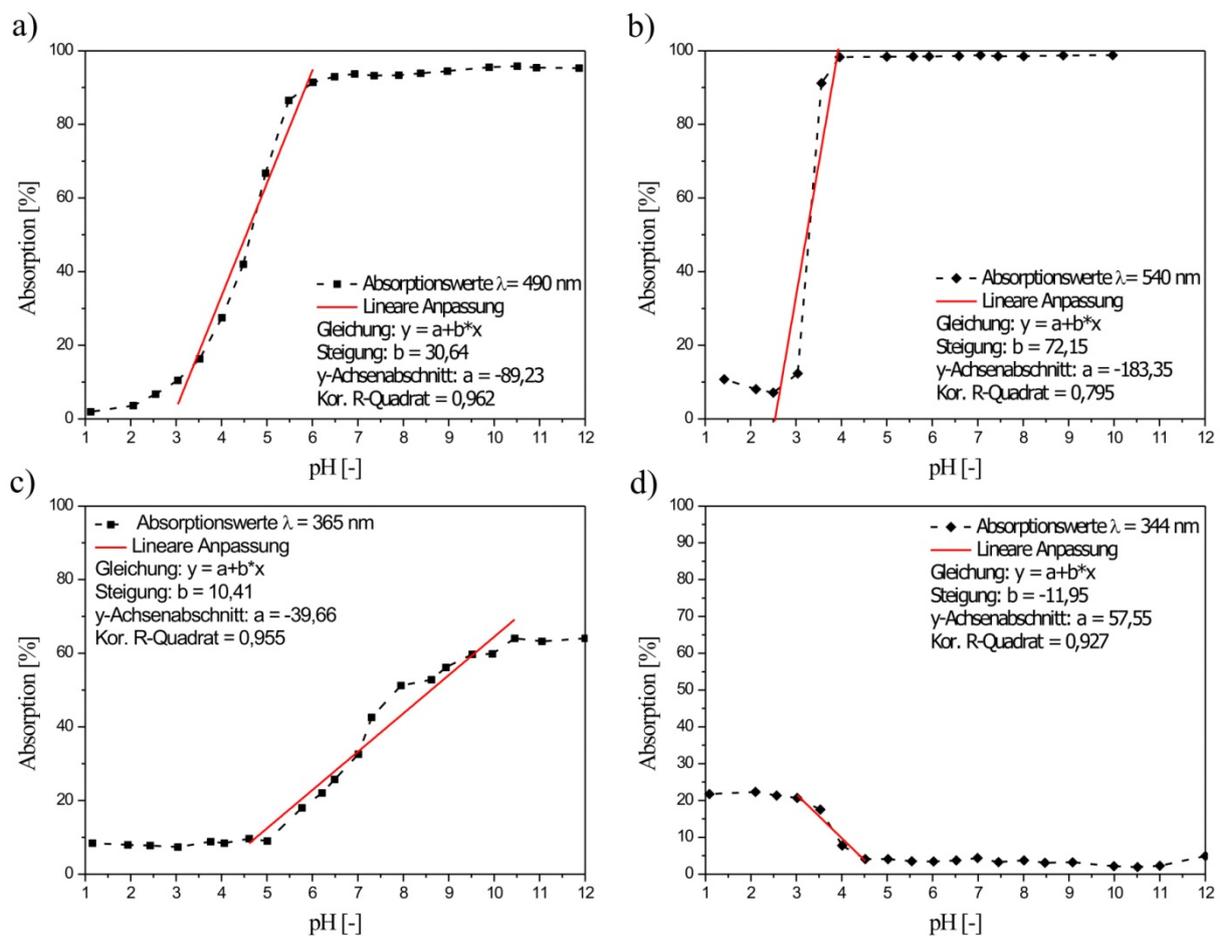


Abb. 2.8: pH-abhängige Absorption einer 25 μ M a) Fluorescein-, b) Phloxine B-, c) Umbelliferon- und d) Chinin-Lösung bei den entsprechenden λ_{\max} -Werten von a) 490 nm, b) 540 nm, c) 365 nm und d) 344 nm.

Das pH-abhängige Absorptionsverhalten einer 25 μ M Umbelliferonlösung, dargestellt in Abb. 2.8 c, zeigte bis zu einem pH-Wert von 5 konstante Absorptionswerte, die mit zunehmendem pH-Wert auf 10 einen Anstieg der Absorption um 55 % zeigte. Eine weitere Erhöhung des

pH-Wertes führte zu keiner signifikanten Änderung der Absorptionswerte. Des Weiteren sollte die Ausgangslösung des Umbelliferons zur Bestimmung der ORR-Aktivität von Materialien zwischen einem pH-Wert von 5 und 5,5 liegen. Die Steigung der linearen Regression ist mit einem Wert von 10 %/pH geringer, als die einer Phloxine B- und Fluorescein-Lösung, die auf eine niedrigere Empfindlichkeit des Systems schließen ließ. Da sich die Änderung der Absorption über einen größeren pH-Bereich von 5 bis 10 erstreckte, ermöglicht Umbelliferon im Gegensatz zu Phloxine B nicht nur eine qualitative sondern auch eine quantitative Unterscheidung der Materialaktivität. Jedoch eignet sich Umbelliferon, aufgrund der Einschränkung der Sauerstoffreduktionsreaktion auf einen maximalen pH-Wert von 7 und die damit verbundene geringere Änderung der Absorption um nur 20 %, nur bedingt zur quantitativen Betrachtung der sauerstoffreduzierenden Aktivität von Materialien.

Im Gegensatz zu den anderen Fluoreszenzindikatoren, änderte Chinin (Abb. 2.8 d) sein Absorptionsverhalten mit zunehmender Protonierung. Die höchsten Absorptionswerte von 22 % wurden bei pH-Werten kleiner 2 erhalten, die durch eine weitere Erhöhung des pH-Wertes auf 4,5 zu einem Abfall der Absorptionswerte von 4 % führten. Ab einem pH-Wert von 5 besitzt die Chininlösung eine konstante Fluoreszenz. Der Steigungswert der linearen Regression mit -7,51 %/pH des Chinins besitzt im Vergleich zu Fluorescein eine geringere Empfindlichkeit. Das negative Vorzeichen der Regressionsgeraden ergab sich aus der Abnahme der Absorption mit steigender Deprotonierung des Chininmoleküls. Um die Aktivität eines sauerstoffreduzierenden Materials mit Chinin erfassen zu können, müsste eine Auslöschung der Fluoreszenz, die eine ungenauere Messmethode als die der Fluoreszenzentwicklung darstellt, betrachtet werden.

Verglichen mit den Fluoreszenzindikatoren Umbelliferon und Chinin, erfüllten Fluorescein und Phloxine B die Anforderungen, die zur optischen, bildbasierten Detektion der sauerstoffreduzierenden Aktivität eines Materials benötigt wurden. Zu diesen Anforderungen gehörten zum einen die Betrachtung der Fluoreszenzentwicklung anstelle der Fluoreszenzauslöschung, wie im Falle von Chinin und zum anderen eine hohe Fluoreszenzempfindlichkeit, die sich in einer hohen Änderung der Absorption über einen großen Absorptionsumschlagsbereich äußerte. Dieser Umschlagsbereich liegt bei Fluorescein bei pH-Werten von 3 bis 6, während sich der einer Phloxine B-Lösung in einem kleineren Absorptionsumschlagsbereich von pH 3 bis 4 befindet. Somit kann, im Gegensatz zur Literatur^[80], mit Phloxine B als Fluoreszenzindikator bei der sauerstoffreduzierenden Aktivitätsbestimmung von Materialien nur eine qualitative und keine quantitative Unterscheidung der Aktivität erfolgen.

2.1.2.4 UV-Stabilität der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin

Da die Fluoreszenzindikatoren über längere Zeit mit UV-Licht bestrahlt wurden, sollten diese Substanzen eine Stabilität gegenüber der Behandlung mit UV-Strahlen zeigen. Wegen der Messdauer von ca. 1 h während der Hochdurchsatzmessungen sollte eine Stabilität des Fluoreszenzindikators in diesem Zeitraum gewährleistet sein. Zur Überprüfung der UV-Stabilität der Fluoreszenzindikatoren wurde die mit den verschiedenen Fluoreszenzindikatorlösungen befüllte Quarzglasmultititerplatte einem Ultraviolettstrahler mit einer Wellenlänge von 254 nm und einer Leistung von 2x15 Watt ausgesetzt. Der Abstand zwischen der Multititerplatte und der UV-Lampe betrug 6 cm und stellte somit eine drastischere Bedingung zu dem Abstand von 26 cm im angewandten Messaufbau dar. Das durch den Strahler

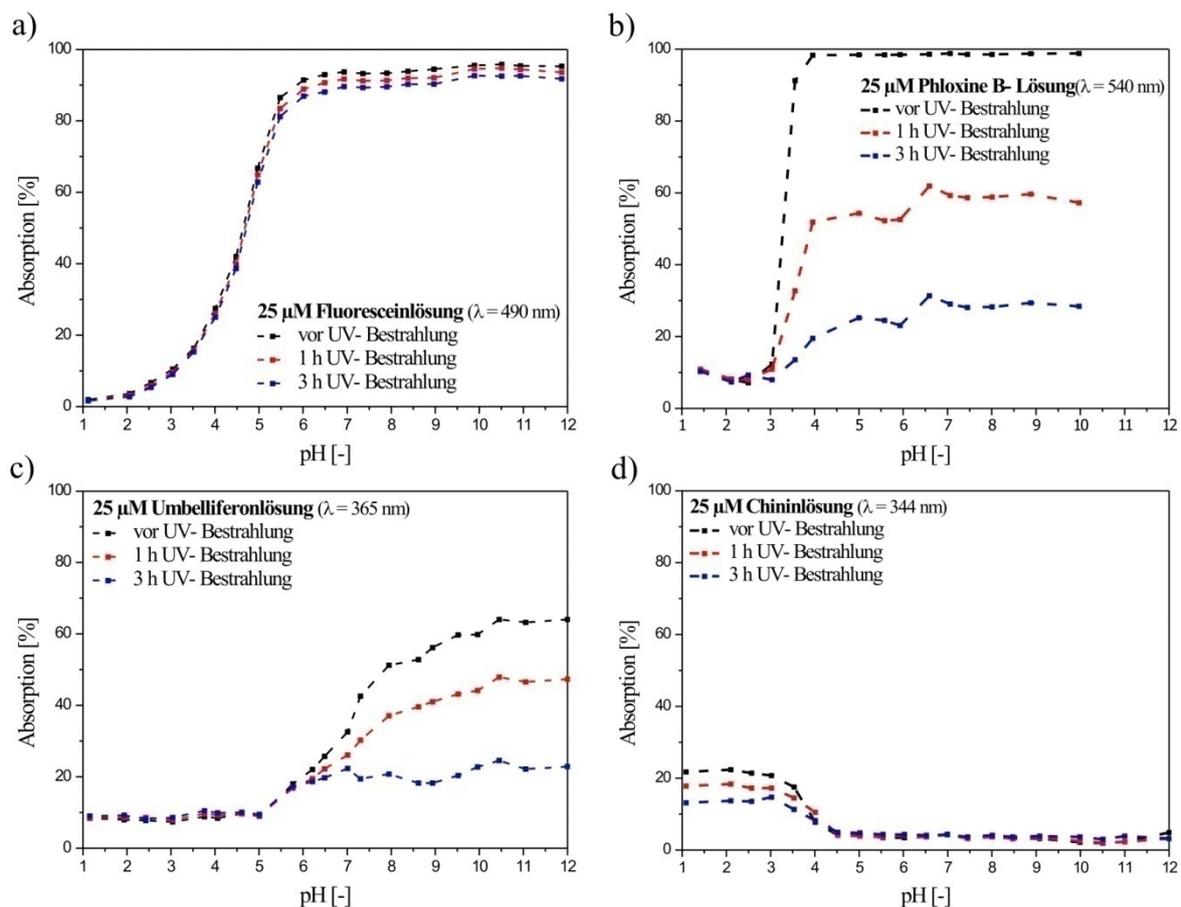


Abb. 2.9: pH-abhängiges Absorptionsverhalten einer 25 µM a) Fluorescein-, b) Phloxine B-, c) Umbelliferon-, d) Chinin-Lösung vor und nach einer Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe für 1 und 3 h; λ_{\max} -Werte: a) 490 nm, b) 540 nm, c) 365 nm und d) 344 nm.

beschleunigte Abdampfen des Lösungsmittels, das mit einer Aufkonzentrierung der Lösung verbunden ist und somit zur Verfälschung der Absorptionswerte führen würde, wurde durch die Kühlung der unteren Seite der Multititerplatte mit Eis verhindert. Nach einer Bestrahlungsdauer von 1 h und 3 h der Fluoreszenzindikatorlösungen, erfolgte die Charakterisierung der Lösungen mittels der Aufnahme von UV/Vis-Spektren bei der Wellenlänge λ_{\max} (Tab. 2.2) des entsprechenden Fluoreszenzindikators. Abb. 2.9 zeigt das Absorptionsverhalten der einzelnen 25 μM Fluoreszenzindikatorlösungen vor und nach ein- und dreistündiger Anregung mit UV-Strahlen. Zur besseren Beurteilung der UV-Stabilität der Fluoreszenzindikatoren wurde von jedem Graphen in Abb. 2.9 die Steigung als Maß für die UV-Stabilität des jeweiligen Fluoreszenzindikatorsystems über eine lineare Regression des Absorptionsanstiegsbereiches des jeweiligen Fluoreszenzindikators bestimmt. Änderte sich der Steigungswert bei Behandlung mit UV-Licht, so deutete dies auf eine Zersetzung der fluoreszierenden Spezies und damit auf eine UV-Instabilität des Fluoreszenzindikators hin. Die lineare Anpassungsgerade der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin sind in Abschnitt 6.7, die dazugehörigen Steigungswerte b , der y-Achsenabschnitt a und der Korrelationskoeffizient R -Quadrat in Tab. 6.8 im Anhang angegeben. Die Steigungswerte der Fluoreszenzindikatoren vor und nach einer Behandlung mit UV-Strahlen sind in Abb. 2.10 in Form eines Säulendiagramms graphisch veranschaulicht.

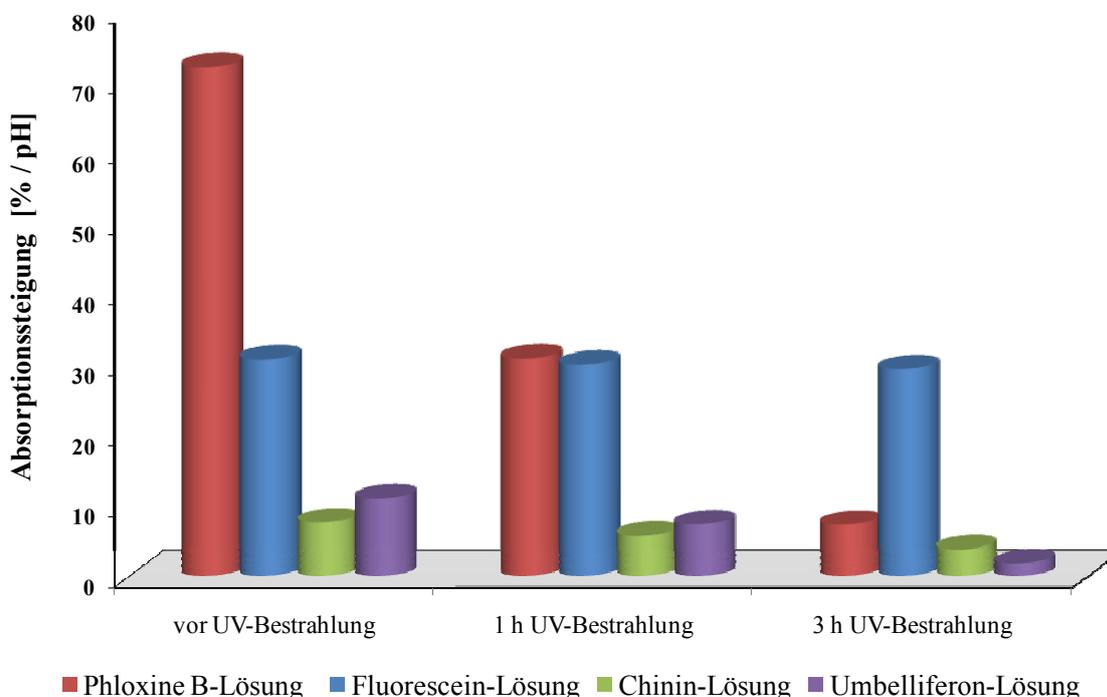


Abb. 2.10: Absorptionssteigungswerte b der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin vor und nach einer ein- und dreistündigen Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.

Sowohl Phloxine B als auch Umbelliferon zeigten (Abb. 2.9 a, c) eine hohe Instabilität gegenüber UV-Strahlen, wobei Phloxine B den UV-instabilsten Fluoreszenzindikator darstellt. Im Vergleich zur unbestrahlten Lösung des Phloxine B mit einem Absorptionssteigungswert von 72 %/pH, nahmen die Absorptionssteigungswerte der UV-behandelten Lösungen nach einer Stunde um die Hälfte und nach drei Stunden um das Zehnfache auf einen Steigungswert von 7%/pH ab (Abb. 2.10). Im Gegensatz zu Umbelliferon und Phloxine B wies der Fluoreszenzindikator Chinin (Abb. 2.9 d) eine bessere UV-Stabilität auf, die erst nach einer dreistündigen Behandlung mit der UV-Lampe zu einer erkennbaren Abnahme der Absorption führte. Der Steigungswert der unbestrahlten Lösung von 11%/pH nahm innerhalb einer einstündigen UV-Behandlung auf ca. 9%/pH und innerhalb einer dreistündigen Behandlung auf ca. 7%/pH ab (Abb. 2.10). Fluorescein (Abb. 2.9 a) hingegen zeigte als einziger Fluoreszenzindikator eine sehr gute Stabilität bezüglich der Behandlung mit UV-Strahlen, der sogar nach dreistündiger UV-Strahlenbehandlung eine vernachlässigbare Änderung des Fluoreszenzverhaltens zeigte. Der Absorptionssteigungswert der unbehandelten Fluoresceinlösung von ca. 30%/pH konnte sogar nach einer dreistündigen UV-Behandlung der Lösung beibehalten werden (Abb. 2.10).

Von den untersuchten Fluoreszenzindikatoren zeigte Fluorescein als einziger Fluoreszenzindikator eine über mehrere Stunden anhaltende, hohe Stabilität gegenüber der Behandlung mit 254 nm UV-Strahlen, die bei der bildbasierten, optischen Messmethode zur Visualisierung des Indikators erforderlich ist.

2.1.3 Einfluss der Temperatur auf das optische Teilsystem

Um das Aktivitätsverhalten von Materialien bezüglich der Sauerstoffreduktion auf optischem, bildbasierten Weg exakt erfassen zu können, war die Verwendung einer lichtdichten Box, in der sich sowohl das optische als auch das elektrochemische System befindet erforderlich. Das sich aus der CCD-Kamera und einer 2 x 15 W UV-Lampe (254 nm) zusammensetzende optische Teilsystem konnte während einer längeren Messdauer wegen der hohen Leistungszahl der UV-Lampe zu einer Temperaturerhöhung in der Box führen, die die Empfindlichkeit des CCD-Sensors in der Kamera beeinflusste und somit zu einem Qualitätsverlust der aufgenommenen Bilder führte.

Um die Auswirkung der Temperaturerhöhung auf den CCD-Sensor der Kamera und damit auf die der Bildqualität überprüfen zu können, wurde ein weißes DIN-A4-Blatt zur Kamera gelegt und durch Anschalten der UV-Lampe eine Aktivitätsmessung simuliert. Das Papier wurde in einem Abstand von 26 cm positioniert und entsprach genau der Höhe, in der die Arbeitsplatte und die Kamera in späteren Hochdurchsatzmessungen fixiert werden sollten. Dabei wurde willkürlich eine Blendenöffnung von 4 und eine Belichtungszeit von 60 ms gewählt und alle 3 min ein Bild des weißen Papiers aufgenommen. Durch die Verwendung eines Papiers anstelle einer 25 μM Fluoresceinlösung, konnte eine störende Beeinflussung der aufgenommenen Bildintensität durch eventuelle Änderung der Fluoreszenzeigenschaften des Fluoreszenzindikators ausgeschlossen werden. Somit sind die während der Simulationsmessung aufgenommenen Bilder nur von den Eigenschaften der CCD-Kamera abhängig. Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur während der Messungen, wurde mit Hilfe eines in die Messanlage integrierten Thermometers die Temperatur in der Messanlage über die gesamte Versuchszeit gemessen.

Von den während der Simulationsmessung aufgenommenen Bildern wurden mit Hilfe der Software *Image pro Plus* die Pixel $m_{x,y}$ jedes aufgenommenen Bildes bestimmt und zur Hintergrundkorrektur der Eigenintensität des weißen Papiers von den Pixel $h_{x,y}$ des ersten Bildes subtrahiert. Durch die Verwendung einer 12-Bit-Kamera konnten 4096 Graustufenwerte (0 = Schwarz; 4095 = Weiß) pro Pixel unterschieden werden, deren anschließende

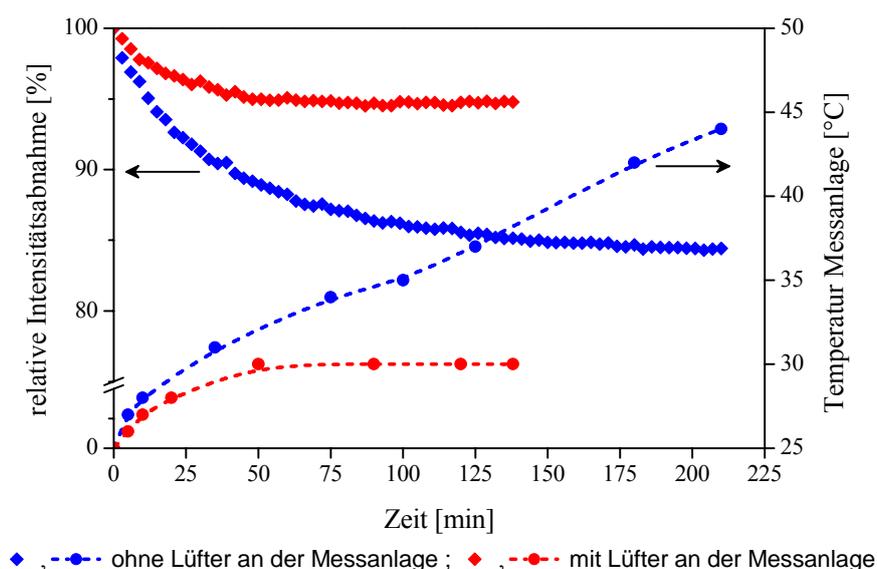


Abb. 2.11: Zeitlicher Einfluss der Temperatur auf die Intensität der aufgenommenen Bilder in einer Simulationsmessung ohne und mit Verwendung eines an die Messanlage angebrachten Lüfters.

Summation die Berechnung der Intensität eines Messbildes ermöglichte. Die genauere Vorgehensweise zur Auswertung der Daten sowie die dazugehörigen mathematischen Ausdrücke sind in Abschnitt 3.5.4 näher erläutert.

In Abb. 2.11 (blaue Datenpunkte) kann der Einfluss der Temperatur auf die während der Simulationsmessung aufgenommenen Intensitätswerte über den gesamten Messzeitraum verfolgt werden. Hierbei ist eine lineare Zunahme der Temperatur von 25 °C auf 44 °C während einer Messdauer von 3,5 h zu erkennen, die zu einer Abnahme der Bildintensität führte. Mit diesem Messaufbau wäre eine Katalysatoraktivitätsbestimmung über die Detektion der Intensität der Fluoreszenzentwicklung wegen der temperaturbedingten Abnahme der Bildintensität nicht möglich.

Durch die Anbringung eines externen Lüfters an die Messanlage (Abb. 2.12) sollte die Temperaturerhöhungsproblematik umgangen und die Temperatur in der Messanlage konstant gehalten werden. Zur Überprüfung der Annahme wurde erneut ein weißes DIN-A4-Blatt in einem Abstand von 26 cm zur Kamera gelegt und eine Aktivitätsmessung über einen Messzeitraum von 2 h simuliert. Die Intensität der einzelnen Bilder wurde, wie oben beschrieben, durch die Summation der einzelnen Graustufenwerte pro Pixel berechnet. Die errechneten Intensitätswerte sowie die gemessenen Temperaturwerte des mit einem extern an die Messanlage angebrachten Lüfters ist in Abb. 2.11 (rote Datenpunkte) dargestellt.

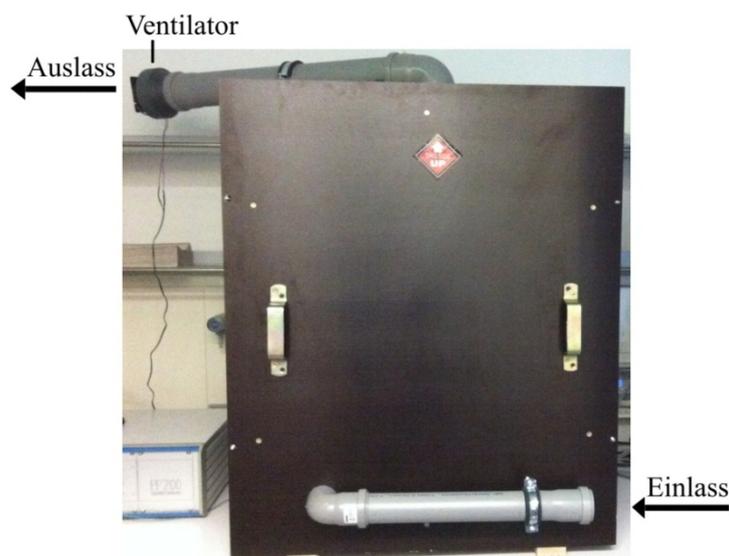


Abb. 2.12: Außenansicht der lichtdichten, um einen externen Lüfter erweiterten Hochdurchsatzmessanlage zur optischen Bestimmung der Aktivität sauerstoffreduzierender Materialien.

Durch die Anbringung eines Lüfters an die Messanlage konnte die Temperatur in der Anlage nach einer Einlaufphase von ca. 40-50 min konstant auf 30 °C gehalten werden, was zu einer konstanten Intensität der Bildaufnahmen in diesem Bereich führte und eine störungsfreie Detektion der Fluoreszenzentwicklung während der Aktivitätsmessungen erlaubte.

2.1.4 Anpassung und Weiterentwicklung der Hochdurchsatz-Messanlage

Ausgehend von den in den vorherigen Abschnitten und in der vorherigen Arbeit^[24] gewonnenen Erkenntnissen, sollte der ursprünglich zur Untersuchung von methanol-oxidationsaktiven Materialien entwickelte Messaufbau^[25] (Abb. 2.2) so weiterentwickelt werden, dass eine Testung der Aktivität von Materialien bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion möglich ist. Hierzu sollte die Messanlage zum einen die Befüllung des Arbeitselektrodenarrays mit der sauerstoffgesättigten Elektrolytlösung ermöglichen und zum anderen eine Aktivitätsmessung unter kontinuierlich ausgetauschter Sauerstoffatmosphäre und konstanter Temperatur erlauben. Da ein optimaler Sauerstoffgehalt im Elektrolyten nur durch das Befüllen der Arbeitselektrodenplatte unter Sauerstoffatmosphäre realisiert werden konnte, wurde der Arbeits-, der Referenz- und der Gegenelektrodenbereich von einem gas-

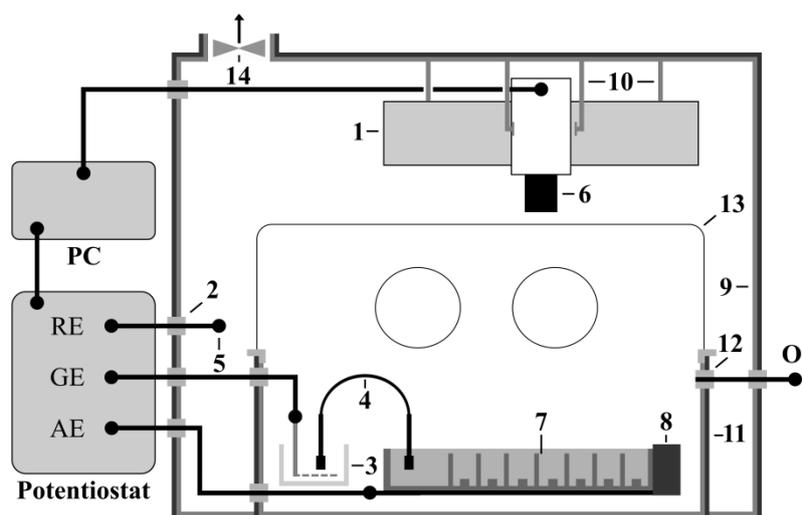


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des weiterentwickelten Messaufbaus zur Befüllung der Arbeitselektrodenplatte unter Sauerstoffatmosphäre; 1) UV-Lampe, 2) Lichtdichte Kabelschächte, 3) Elektrodengefäß mit Gegenelektrode (GE), 4) Fritten, 5) Referenzelektrode (RE), 6) CCD-Kamera, 7) Arbeitselektrode (AE, Graphitplatte), 8) Positionierungshilfe für die Graphitplatte, 9) Lichtdichte Box, 10) Halterungen für Kamera und UV-Lampe, 11) Holzrahmen, 12) Sauerstoffzufuhr, 13) Holzrahmen mit eingespannter Glovebag-Einheit, 14) Lüfter.

dichten Holzrahmen eingeschlossen. In den Holzrahmen eingelassene Öffnungen ermöglichten die Sauerstoffzu- und -abfuhr zum Messsystem sowie die gasdichte Kontaktierung der Gegenelektrode und des Arbeitselektrodenarrays mit dem Potentiostaten. Vor Messdurchführung ermöglichte ein Rahmen mit angespannter Glovebag-Einheit den Abschluss des nach oben offenen Rahmens gegenüber der Luftatmosphäre und gestattete nach Fluten des Systems mit Sauerstoff die Befüllung des Arbeitselektrodenarrays mit sauerstoffgesättigtem Elektrolyt sowie die Positionierung der Salzbrücken-Einheit unter Sauerstoffatmosphäre. Abb. 2.13 zeigt die schematische Darstellung des weiterentwickelten Messaufbaus zur Befüllung der Arbeitselektrode unter Sauerstoffatmosphäre. Die zur Befüllung der Arbeitselektrode unter Sauerstoffatmosphäre dienende Glovebag-Einheit wurde im Anschluss innerhalb weniger Sekunden unter kontinuierlichem Sauerstofffluss gegen eine

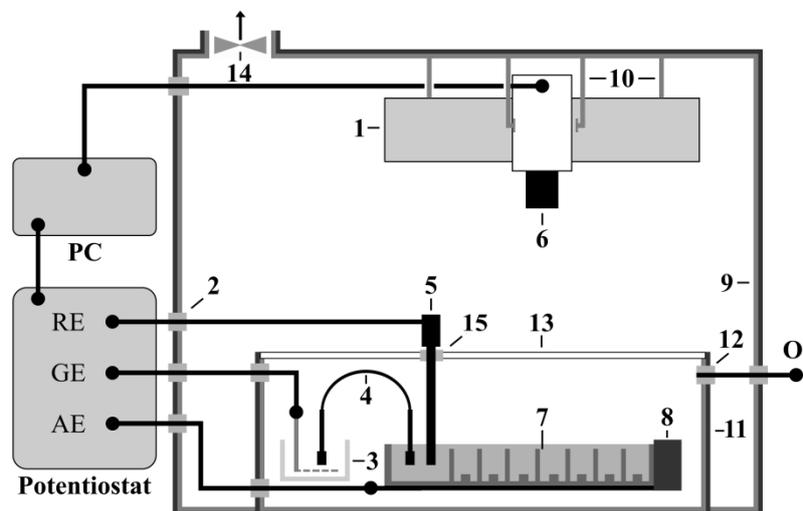


Abb. 2.14: Schematische Darstellung des weiterentwickelten Messaufbaus zur Messung der Materialaktivität unter Sauerstoffatmosphäre; 1) UV-Lampe, 2) Lichtdichte Kabelschächte, 3) Elektrodengefäß mit Gegenelektrode (GE), 4) Fritten, 5) Referenzelektrode (RE), 6) CCD-Kamera, 7) Arbeitselektrode (AE, Graphitplatte), 8) Positionierungshilfe für Graphitplatte, 9) Lichtdichte Box, 10) Halterungen für Kamera und UV-Lampe, 11) Holzrahmen, 12) Sauerstoffzufuhr, 13) Quarzglasplatte, 14) Lüfter, 15) Gasdichter Aufnahmestutzen.

Quarzglasplatte ausgetauscht. Die Quarzglasplatte konnte aufgrund einer geringen Absorption von 16%^[24] bei einer zur Anregung der Fluoreszenz des Fluoresceinelektrolyten benötigten Wellenlänge von 254 nm verwendet werden. Mit Hilfe des an die Messanlage angebrachten Lüfters konnte eine konstante Temperatur während der Messungen gewährleistet werden. Abb. 2.14 zeigt den mit einer Quarzglasplatte versehenen und mit einem gasdichten Aufsatzstutzen verschlossenen Messaufbau.

2.1.5 Anpassung des optischen Teilsystems an die verwendete Elektrolytlösung

Die Anpassung des optischen Teilsystems erfolgte analog der von Welsch beschriebenen Vorgehensweise ^[25].

2.1.5.1 Bestimmung der optimalen Belichtungszeit

Die Belichtungseigenschaften der durch eine 12-Bit monochrome CCD-Kamera erzeugten Bilder sind bei gegebener Blendeneinstellung von der Belichtungszeit des CCD-Sensors abhängig. Zur Vermeidung einer Über- bzw. Unterbelichtung der Aufnahmen und damit eines Informationsverlustes ^[25] wurde die Belichtungszeit so angepasst, dass die durch eine 12-Bit Kamera erzeugten 4096 (2^{12}) Graustufenwerte über den ganzen zu erwartenden Fluoreszenzintensitätsbereich verteilt wurden. Ein Elektrolyt mit einer 25 μM Fluoresceinkonzentration und einem pH-Wert von 7 wurde als maximal zu erwartende Fluoreszenzintensität definiert.

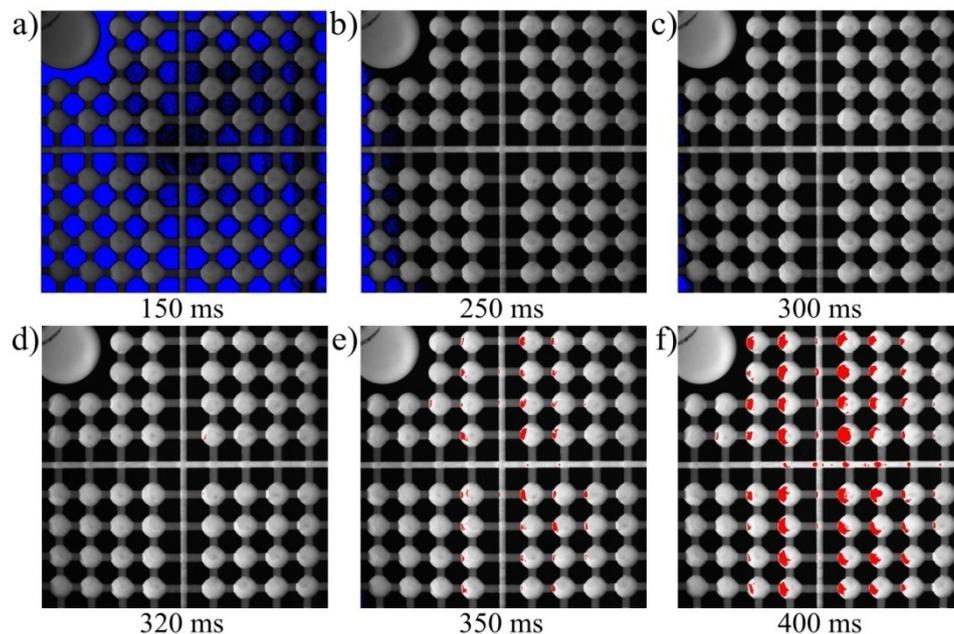


Abb. 2.15: Bestimmung der Belichtungszeit mit 25 μM fluoresceinhaltigem Elektrolyt (pH-Wert 7) befüllte Graphitplatte; Darstellung der unter- und überbelichteten Bereiche durch die Variation der Belichtungszeit von a) 150 ms bis f) 400 ms.

Eine höhere Fluoreszenzintensität konnte aufgrund der Sauerstoffreduktionsgleichung (Gl. 1.2) und laut Abb. 2.8 a nicht erreicht werden. Der Elektrolyt wurde in die Materialbereiche und Verbindungskanäle der Arbeitselektrodenplatte gefüllt und durch die Variation der Belichtungszeit zwischen 150-400 ms mit Hilfe der in *ImagePro Plus* enthaltenen Sättigungswarnungs-Applikation die über- und unterbelichteten Bereiche in den jeweils erhaltenen Bildern bestimmt (Abb. 2.15).

Bei einer Belichtungszeit von 150 ms war eine Unterbelichtung der ganzen Arbeitselektrodenplatte zu beobachten, die mit zunehmender Belichtungszeit nur noch in den linken Randbereichen zu erkennen war (Abb. 2.15 a–c, blauer Bereich). Hingegen traten bei hohen Belichtungszeiten von 350 und 400 ms überbelichtete Bereiche in der Bildmitte auf, die bei der Aktivitätsbestimmung von Materialien zu einem Informationsverlust führen konnten. Da erste leicht überbelichtete Bereiche (Abb. 2.15 d–f, roter Bereich) bei einer Belichtungszeit von 320 ms im Zentrum der Platte auftraten, wurde diese als die optimale Belichtungszeit für einen 25 µM Fluoresceinelektrolyten zur Bestimmung von Materialaktivitäten festgelegt.

2.1.5.2 Korrektur der radialen Intensitätsabnahme

Das auf die CCD-Kamera aufgesetzte Objektiv führte zu einer Belichtungsinhomogenität des CCD-Sensors, wodurch eine radiale Fluoreszenzintensitätsabnahme vom Zentrum zu den Randbereichen bei der Aufnahme, auch Vignettierung genannt, von der mit einer Elektrolytlösung mit einem pH-Wert von 7 befüllten Arbeitselektrodenplatte sichtbar wurde. Zur Korrektur der radialen Intensitätsabnahme wurden für jeden der 60 Materialbereiche des Arbeitselektrodenarrays positionsabhängige Korrekturfaktoren k_m bestimmt. Zur Bestimmung dieser Korrekturfaktoren wurden vier Bilder mit unterschiedlicher Fluoreszenzintensität aufgenommen. Die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten wurden durch das Einfüllen der 25 µM Fluorescein enthaltenden Elektrolytlösungen mit einem pH-Werten von 3, 4,5, 6,5 und 7 in die Arbeitselektrodenplatten realisiert. Für jeden Materialbereich (85 x 85 Pixel ^[25]) wurde ein Fluoreszenzintensitätswert durch Summation der Graustufenwerte der einen Materialbereich im Bild darstellenden 7225 Pixel berechnet (Gl. 2.2).

$$I_{AOI} = \sum_{n=1}^{n=7225} I_n \quad (\text{Gl. 2.2})$$

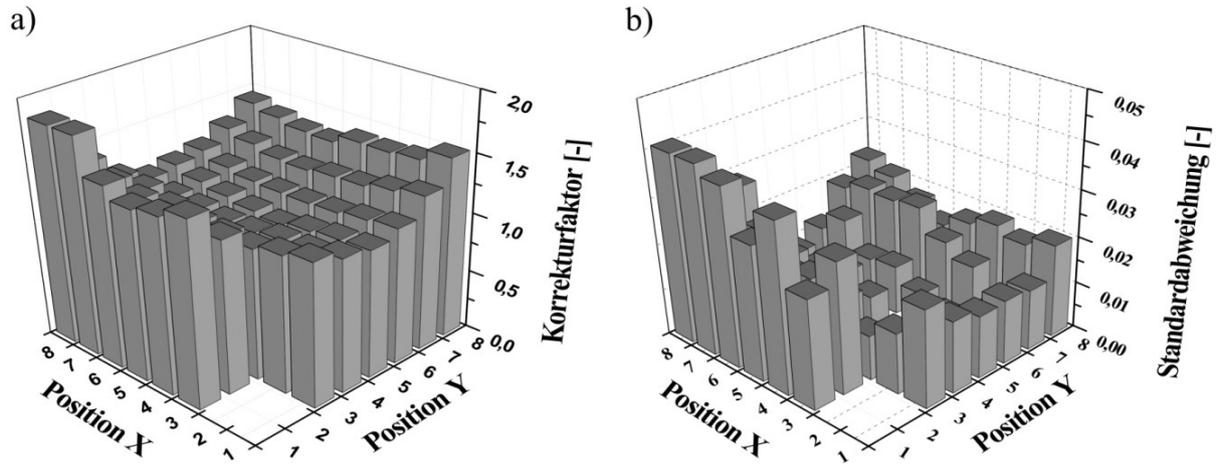


Abb. 2.16: Positionsabhängig ermittelte a) Korrekturfaktoren k_m auf der Arbeitselektrodenplatte; b) Standardabweichung.

Durch den Bezug der errechneten Fluoreszenzintensitätswerte der 60 Materialbereiche auf das Fluoreszenzmaximum in jedem der vier Bilder, konnten für jedes aufgenommene Bild 60 positionsabhängige Korrekturfaktoren berechnet werden. Die Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren k_m wurden durch arithmetische Mittelung aus den vier für einen Materialbereich erhaltenen Korrekturfaktoren errechnet. Diese zeigten geringe Standardabweichungen auf (Abb. 2.16). Da die Standardabweichungen der ermittelten Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren keine systematischen Verteilungsmuster aufwiesen, konnte ein systematischer Fehler bei der Bestimmung der Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren ausgeschlossen werden.

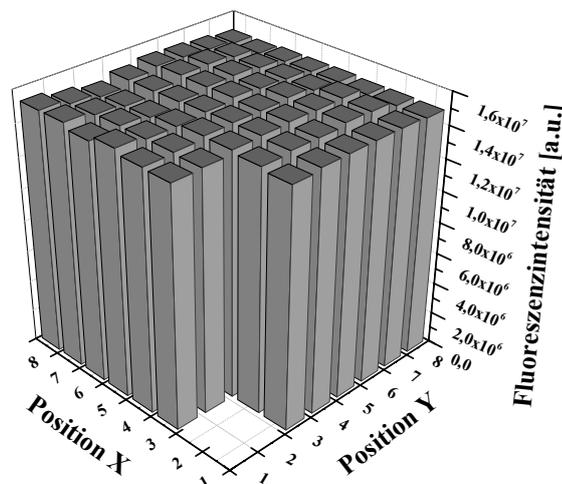


Abb. 2.17: Positionsabhängige, mit den k_m -Werten korrigierte Gesamtfluoreszenzintensität einer mit Elektrolyt befüllten Arbeitselektrodenplatte.

Durch die Anwendung der Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren k_m auf die errechneten 60 Fluoreszenzintensitätswerte eines Bildes von einer Arbeitselektrodenplatte, die mit einem Elektrolyten mit einem pH-Wert 7 befüllt war, konnte nach Gl. 2.3 für jeden Materialbereich ein ortskorrigierter Fluoreszenzintensitätswert erhalten werden.

$$I_{AOI}^k = k_m \cdot I_{AOI} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die erhaltenen 60 ortskorrigierten Fluoreszenzintensitätswerte zeigten eine geringe prozentuale Standardabweichung von 1,1 % (Abb. 2.17). Mit Hilfe der Korrekturfaktoren k_m konnte der Einfluss des optischen Teilsystems auf die Aktivitätsbestimmung eliminiert werden.

2.2 Messmethodik zur Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität

2.2.1 Hydrophobisierung der als Arbeitselektrode verwendeten Graphitplatte

Die zur parallelen Testung der Aktivität von Materialien verwendete Arbeitselektrode bestand aus einer 150 mm x 150 mm großen Graphitplatte, in die 60 Materialspotbereiche, ein Referenzelektrodenbereich und Verbindungskanäle eingefräst waren (Abb. 2.1). Zur Gewährleistung eines konstanten Elektrolytvolumens und Vermeidung einer Leckage während der Hochdurchsatzmessungen, musste die aus Graphit bestehende Arbeitselektrode durch geeignete Modifikation der Plattenoberfläche versiegelt werden. Da eine Kontaktierung der Arbeitselektrodenplatte über die Unterseite der Platte erfolgen musste, wurde zur Versiegelung der Graphitplatte ein inverser Dip-Coating-Prozess, der eine kontrollierte Beschichtung der Plattenoberseite erlaubte, angewandt. Die Versiegelung der Arbeitselektrodenplatte erfolgte wie bei Welsch^[25] mit Hilfe einer 30 Gew. % Teflonlösung (Polytetrafluorethylen), die aufgrund der chemischen Inertheit, mechanischen Stabilität, UV-Fluoreszenzinaktivität und einer hohen Hydrophobie als Beschichtungsmaterial verwendet wurde. Die genauere Vorgehensweise der Beschichtung sowie die anschließende vollständige Versiegelung unter Temperatureinwirkung sind in Abschnitt 3.4 beschrieben. Die sich nach

der Versiegelung der Graphitplatte auf den Katalysatorspots befindende Teflonschicht wurde mittels eines Fräsers entfernt.

2.2.2 Vorgehensweise zur Testung der katalytischen Aktivität von Materialien

Zur Detektion der fluoreszenzbasierten Aktivitätsbestimmung sauerstoffreduzierender Materialien wurde die in Abschnitt 2.1.4 beschriebene Messanlage verwendet, die eine parallele Aktivitätsbestimmung von bis zu 60 Materialien erlaubte. Nach der Beschichtung der zu untersuchenden Materialien auf die Arbeitselektrodenplatte, gefolgt vom Aufbringen und Wässern der Nafionschicht (Abschnitt 3.5.1), wurde der sauerstoffgesättigte Fluoresceinelektrolyt unter einer Sauerstoffatmosphäre in die Arbeitselektrodenplatte gefüllt. Anschließend wurde die Arbeitselektrodenplatte über einen Zeitraum von 39 min durch das Anlegen und Konstanthalten eines Potentials von 50 mV vs. SHE vermessen.

Die Steuerung des Potentiostaten erfolgte über eine *LabView* Applikation. Zu Messbeginn und anschließend in Abständen von 30 s wurde softwaregesteuert (*ImagePro Plus*) ein Bild der Arbeitselektrodenplatte aufgenommen. Insgesamt ergaben sich somit 79 Bilder pro Messung. Das zu Messbeginn erzeugte Bild diente zur Hintergrundkorrektur der weiteren 78 Bilder. Durch Auswertung der 60 über den Materialbereichen definierten AOIs pro hintergrundkorrigiertem Bild konnte der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzentwicklung über einem Mischoxid verfolgt werden. Das Aufnehmen und die Hintergrundkorrektur der Bilder sowie die Bildauswertung erfolgte mit *ImagePro Plus*, die Datenweiterverarbeitung sowie die Datenvisualisierung erfolgte mit *Excel*. Durch die Anwendung der Macrosoftware, *Macro ToolsWorks*, konnte eine vollständige Automatisierung der Bildverarbeitung, der Bildauswertung und der Datenvisualisierung durch das von Welsch^[25] programmierte Makro erreicht werden.

Durch die zeitliche Auftragung der Fluoreszenzentwicklung über dem beschichteten Materialspot bei konstantem Potential konnte die Aktivität eines Katalysators verfolgt und mit weiteren Materialien verglichen werden.

2.2.3 Entwicklung einer Beschichtungsmethode zur Vermessung der Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x

Die Erfassung der Materialaktivität synthetisierter Verbindungen hängt stark von der Qualität der Elektrodenherstellung ab. Um hohe Materialaktivitäten detektieren zu können, muss dabei stets eine hohe Stabilität der Beschichtung auf dem verwendeten Arbeitselektrodenmaterial gewährleistet sein. Diese wurden in der Literatur meist durch die Aufbringung der Materialien auf die Elektrode mit vorheriger Dispersion im Ultraschallbad und anschließender Abdampfung des Dispersionsmittels erreicht. Auch in dieser Arbeit wurde dieses Beschichtungsprinzip zur Elektrodenherstellung angewandt. Zum einen wurde ein kommerziell erhältlicher Katalysator (Pt auf Ruß geträgert; Pt-Gehalt 19,1 %) aufgrund seiner hohen Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktion und zum anderen Platinoxid PtO_x, das über die in dieser Arbeit verwendete Sol-Gel-Syntheseroute hergestellt wurde, als Referenzmaterial verwendet. Da ein ähnliches Dispersions- und Beschichtungsverhalten des PtO_x und der synthetisierten Mischoxide anzunehmen war, diente das Platinoxid PtO_x zusätzlich als Modellmaterial für die Beschichtungsentwicklung zur Herstellung von Mischoxidelektroden.

Eine aufgrund einer höheren Viskosität des Dispersionsmittels bedingte stabile Materialdispersion konnte, wie schon in der Literatur bekannt^[182], mit einem 70 Vol % Ethylenglykol-Wasser-Gemisch realisiert werden. Die beiden Referenzmaterialien wurden mit einer Massenkonzentration von 0,5 mg/30 µl Ethylenglykol-Wasser-Gemisch angesetzt und jeweils auf zwei Positionen der Arbeitselektrodenplatte aufgebracht. Das Ethylenglykol-Wasser-Gemisch wurde anschließend unter reduziertem Druck im Vakuumtrockenschrank verdampft und die so erhaltenen Katalysatorschichten mit einer 0,05 %-igen Nafionlösung beschichtet. Mit Hilfe der Nafionschicht konnte zum einen eine protonenleitfähige Schicht und zum anderen eine erhöhte Stabilität der Beschichtung durch den adhäsiven Effekt des viskosen Nafions erzeugt werden^[211;212]. Die Trocknung der Nafionschicht erfolgte im Ar-Strom, gefolgt von einem zur Erzeugung der Protonenleitfähigkeit des Nafions erforderlichen Wässerungsschrittes. Zur Betrachtung der Auswirkung der Beschichtungsmethode auf die Fluoreszenzentwicklung bei der Bestimmung der sauerstoffreduzierenden Aktivität der Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x, wurden die Referenzmaterialien nach der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Messmethode auf ihre Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion hin untersucht.

Abb. 2.18 stellt die einzelnen Beschichtungsschritte und den Effekt der daraus resultierenden Beschichtung auf das Fluoreszenzverhalten nach einer Messdauer von 15 min dar. Nur die beiden Materialbereiche, die mit der Referenz PtO_x beschichtet waren zeigten eine Fluoreszenz, während die mit der Referenz Pt/C beschichteten Materialbereiche keine erkennbare Fluoreszenzentwicklung lieferten. Auch nach Messzeiten von ca. 40 min war über den Pt/C beschichteten Bereichen immer noch keine Fluoreszenz zu erkennen. Durch die Betrachtung der beschichteten Arbeitsplatte nach der Aktivitätsmessung konnte ein Ablösen bzw. Abblättern der Pt/C-Schicht beobachtet werden, die auf eine eventuell unzureichende Kontaktierung bzw. Wechselwirkung zwischen der Graphitplatte und der Pt/C-Schicht schließen ließ.



Abb. 2.18: Die einzelnen Schritte der Beschichtungsmethode nach Welsch [25] (links) und die Auswirkung dieser Methode auf das Fluoreszenzverhalten der Referenzmaterialien PtO_x und Pt/C, dargestellt durch ein hintergrundkorrigiertes Bild der Arbeitselektrodenplatte nach 15 min (rechts).

Um dennoch die sauerstoffreduzierende Aktivität des Referenzmaterials Pt/C mittels der fluoreszenzbasierten Hochdurchsatzmessanlage untersuchen zu können, musste für eine bessere Haftwirkung zwischen der Pt/C-Schicht und der Graphitplatte gesorgt werden. In Anlehnung an die Arbeiten von Thungprasert et al. [213], die zur cyclovoltametrischen Untersuchung der katalytischen Aktivität eines 20 % Pt/C-Katalysators sowie einem rußgeträgerten Pt-Co-Cr-Katalysator eine sich aus Nafion und Wasser zusammensetzende Mischung (1:9) zur Beschichtung einer Glaskohlenstoffelektrode einsetzten, sollte durch die Nutzung dieser Mischung als Dispersionsmittel eine bessere Haftung zur Graphitelektrodenplatte realisiert werden. Des Weiteren wurde durch eine 10-minütige Behandlung des Katalysator-Nafion-Wasser-Gemisches unter reduziertem Druck versucht, die sich in den

Poren des Pt/C-Katalysators befindende Luft bzw. Adsorbate zu evakuieren und dadurch eine gleichmäßigere Beschichtung des Pt/C-Katalysators auf der Arbeitselektrodenplatte zu gewährleisten. Es wurden 4 Materialbereiche mit einer jeweiligen Belegungsmenge von 0,5 mg beschichtet, das Dispersionsmittel verdampft, eine 5 % Nafionlösung aufgebracht und die Nafionschicht anschließend 5 h lang gewässert. Die zur Beschichtung der Graphitarbeitselektrodenplatte mit dem Referenzmaterial Pt/C erforderlichen einzelnen Schritte sind in Abb. 2.19 (links) veranschaulicht. Die Aktivitätsmessungen wurden nach Abschnitt 2.2.2 beschriebener Vorgehensweise durchgeführt und die nach einer Messzeit von 15 min durch die Aktivität der Pt/C-Schicht hervorgerufene Fluoreszenz ist als hintergrundkorrigiertes Bild in Abb. 2.19 (rechts) dargestellt. Über allen vier mit Pt/C



Abb. 2.19: Die einzelnen Schritte der Beschichtungsmethode in Anlehnung an Thungprasert et al. ^[213](links) und die Auswirkung der so erhaltenen Katalysatorschicht auf das Fluoreszenzverhalten des Referenzmaterials Pt/C, dargestellt durch ein hintergrundkorrigiertes Bild der Arbeitselektrodenplatte nach 15 min (rechts).

beschichteten Materialbereichen konnte eine Fluoreszenzentwicklung beobachtet werden, die auf eine bessere Wechselwirkung zwischen der Pt/C-Schicht und der Graphitplatte schließen ließ. Bei der anschließenden Beobachtung der beschichteten Arbeitselektrodenplatte nach Beendigung der Aktivitätsmessung konnte im Gegensatz zu der vorherigen Beschichtungsmethode kein Ablösen bzw. Abblättern der Pt/C-Schicht festgestellt werden. Die verbesserte mechanische Stabilität des Pt/C-Katalysators kann zum einen durch die Verwendung einer höher konzentrierten Nafionlösung von 5 Gew.% und zum anderen durch die direkte Dispergierung und Aufbringung des Katalysators in der viskosen Nafionlösung erklärt werden. Die Beschichtung des Pt/C-Katalysators nach der von Thungprasert et al. beschriebenen Methode erlaubte die Detektion der sauerstoffreduzierenden Aktivität des

Materials. Jedoch führten die vier identisch beschichteten Pt/C-Schichten zu unterschiedlich starken Fluoreszenzintensitätsverläufen unter gleichen Messbedingungen (Abb. 2.19 und Abb. 2.20). Die Fluoreszenzintensitäten der vier mit Pt/C beschichteten Positionen weichen bei einer Messzeit von 15 min um ca. 30 % voneinander ab (Abb. 2.20). Eine Abhängigkeit der Fluoreszenzentwicklung von der Position des beschichteten Materialbereiches war zu beobachten. Die mit der Ziffer 1 gekennzeichnete Position (s. Abb. 2.19) führte zu den höchsten Fluoreszenzintensitätswerten und die mit der Ziffer 3 gekennzeichnete Position zu den niedrigsten Fluoreszenzintensitätswerten. Die Positionen 2 und 2' zeigten vergleichbare Fluoreszenzentwicklungen des Referenzmaterials (Abb. 2.20). Ausgehend von der Struktur der Arbeitselektrodenplatte mit den vier beschichteten Positionen, besitzt die Position 1 die kürzeste und die Position 3 die längste Entfernung zum Referenzelektrodenbereich (Abb. 2.19).

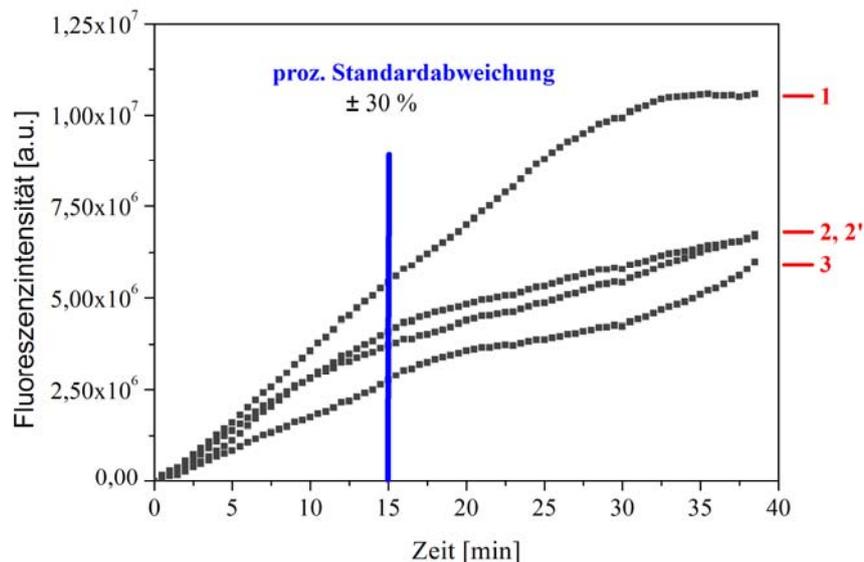


Abb. 2.20: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung der Referenz Pt/C bei einem konstanten Potential von 50 mV, Pt/C-Beschichtung (0,5 mg/Materialspot) auf vier verschiedenen Positionen der Arbeitselektrodenplatte (s. Abb. 2.19).

Die positionsabhängige zeitliche Fluoreszenzentwicklung der vier beschichteten Positionen kann mit einer unterschiedlichen Entfernung dieser Materialbereiche zur Referenzelektrode auf der Arbeitselektrodenplatte und der mit der Entfernung der beiden Elektroden einhergehenden Änderung des Innenwiderstandes des Elektrolyten erklärt werden ^[214;215].

2.2.4 Auswirkung des Elektrolytinnenwiderstandes auf die Entwicklung der Fluoreszenzintensität

Die parallele Bestimmung der Aktivität von Materialien setzt einen von der Position der Materialbereiche unabhängigen Elektrolytwiderstand voraus. Da jedoch die in die Arbeitselektrodenplatte eingefrästen 60 Materialspotbereiche unterschiedliche Entfernungen zur Referenzelektrode besitzen, wird für jeden Materialbereich ein unterschiedlicher Innenwiderstand des Elektrolyten und somit eine von der Position abhängige elektrische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung nach der Gl. 2.4 erhalten. Dabei ist die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen σ eine dem Widerstand R umgekehrt proportional definierte Größe, die direkt proportional zur Elektrodenfläche A und umgekehrt proportional zum Abstand l der beiden Referenz- und Arbeitselektroden ist ^[214;215].

$$\sigma = 1/R \sim A/l \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Da die Elektrodenfläche A für alle 60 Materialbereiche auf der Arbeitselektrode gleich groß ist, hängt der Widerstand R der Elektrolytlösung nur vom Abstand l zwischen der Referenzelektrode und dem Materialbereich ab. Mit zunehmender Entfernung l eines Materialbereiches zur Referenzelektrode werden größere Elektrolytinnenwiderstände erhalten. Die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Position der Materialbereiche auf der Arbeitselektrodenplatte, muss entweder durch eine Erhöhung der Leitsalzkonzentration im Elektrolyten ^[60] oder durch eine zusätzliche Korrektur der erhaltenen Fluoreszenzintensitätsdaten ausgeglichen werden.

Abb. 2.21 stellt die Arbeitselektrodenplatte mit der Benennung der einzelnen Materialbereiche, die durch die Positionen X und Y definiert sind dar. Spricht man von der Position 3-1 (X - Y), so ist die dritte Position in X -Richtung und die erste Position in Y -Richtung gemeint. Durch die geometrische Anordnung der 60 Positionen auf der Arbeitselektrodenplatte ergeben sich aufgrund einer Spiegelebene (Abb. 2.21, blaue Linie) zwei, in Bezug auf ihren Abstand zur Referenzelektrode hin, identische Positionen. Die Position 3-1 und 1-3 auf der Arbeitselektrodenplatte (Abb. 2.21, rot markierte Positionen) weisen den geringsten Abstand zur Referenzelektrode auf und sollten somit den kleinsten Elektrolytinnenwiderstand auf der Arbeitselektrodenplatte besitzen. Somit wird die Fluoreszenzent-

wicklung der über diesen Positionen vermessenen Materialien am geringsten vom Elektrolytinnenwiderstand beeinflusst. Die Position 3-1 diente deshalb im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Referenzposition für die restlichen 59 Positionen der Arbeitselektrodenplatte.

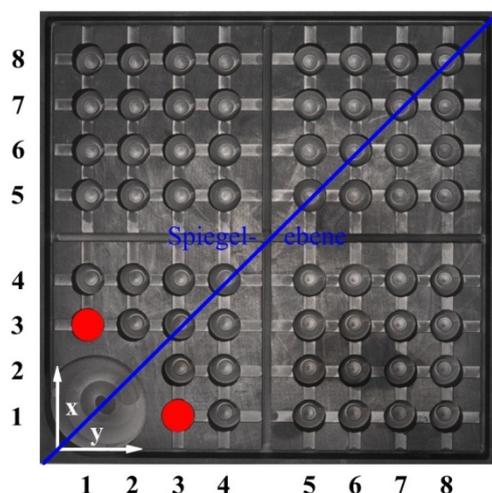


Abb. 2.21: Schema der Hochdurchsatzarbeits Elektrodenplatte zur Kennzeichnung der einzelnen 60 Materialpositionen; roter Bereich: Referenzposition; blaue Linie: Spiegel-ebene.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Elektrolytinnenwiderstandes von der Leitsalzkonzentration im fluoresceinhaltigen Elektrolyten auf die ortsabhängige Fluoreszenzintensitätszunahme während der Hochdurchsatzmessungen, musste die Arbeitselektrode zunächst mit einem Referenzmaterial beschichtet werden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Entwicklung der Fluoreszenzintensität nur von der Arbeitselektrodenposition und nicht von einer unzureichenden Aktivität des Materials abhing. Hierzu wurden die 60 Positionen der Arbeitselektrode nach der in Abschnitt 2.2.3 und Abb. 2.19 beschriebenen Methode mit einer Belegungsmenge von 0,5 mg pro Materialspot Pt/C (Pt Anteil 19,1 %) beschichtet und der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzentwicklung bei einem konstanten Potential von 50 mV beobachtet. Die Messdurchführung sowie die anschließende Auswertung der Daten erfolgte nach Abschnitt 2.2.2.

Abb. 2.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität der Referenz Pt/C auf der Referenzposition 3-1 und den Mittelwert der Fluoreszenzintensitäten der restlichen 58 Pt/C beschichteten Positionen bei Verwendung eines 0,2 M und 0,4 M Na_2SO_4 -haltigen Fluoresceinelektrolyten. Beide Elektrolyten führten zu einer großen Abweichung der 58 Materialpositionen von der Referenzposition 3-1. Durch eine Erhöhung der Leitsalz-

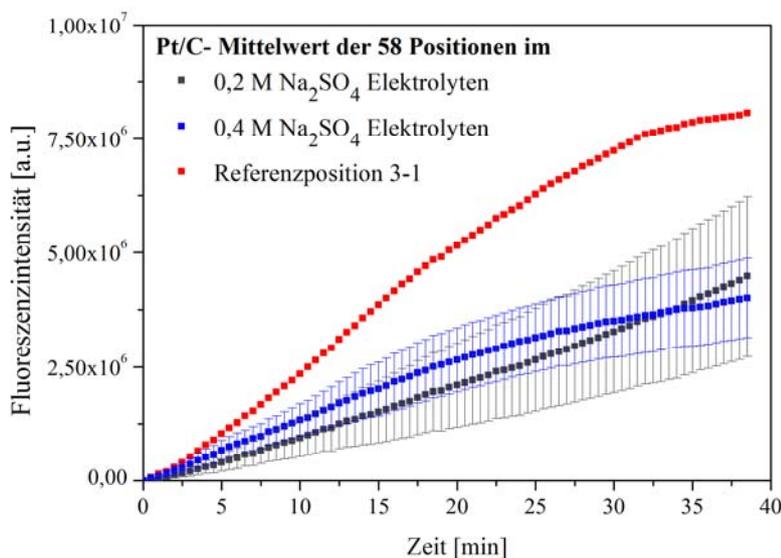


Abb. 2.22: Zeitlicher Verlauf der über die 58 Positionen der Arbeitselektrodenplatte gemittelten Fluoreszenzintensitätswerte des Referenzmaterials Pt/C bei einem konstanten Potential von 50 mV in Abhängigkeit von zwei unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen des Fluoresceinelektrolyten; rot: Fluoreszenzintensitätsverlauf der Referenzposition 3-1; grau, blau: gemittelte Fluoreszenzintensitätswerte ($n = 58$) mit Fehlerbalken bei Verwendung eines 0,2 und 0,4 M Na_2SO_4 -haltigen Fluoresceinelektrolyten.

konzentration von 0,2 auf 0,4 M Na_2SO_4 werden zum einen höhere Fluoreszenzintensitätsmittelwerte erreicht und zum anderen lässt sich über den gesamten Messbereich eine geringere gemittelte prozentuale Standardabweichung der Fluoreszenzintensitätswerte der 58 Materialbereiche von 27 % beim 0,4 M Elektrolyten beobachten. Dennoch eignen sich bei parallelen Bestimmungsmethoden Standardabweichungen von bis zu 27 % nicht zum Vergleich von Materialaktivitäten, sodass ein Ausgleich der ortsabhängigen Fluoreszenzintensitätswerte nur durch das Einstellen der Leitsalzkonzentration im Elektrolyten nicht erreicht werden konnte.

Zum Ausgleich der ortsabhängigen Fluoreszenzintensitätswerte wurden Korrekturwerte eingeführt, die im Folgenden als Elektrolytwiderstandskorrekturwerte bezeichnet werden. Zur Bestimmung der Elektrolytwiderstandskorrekturwerte wurden die aus der Aktivitätsmessung mit dem 0,2 M Na_2SO_4 Fluoresceinelektrolyten erhaltenen Fluoreszenzintensitätswerte des Referenzmaterials Pt/C herangezogen. Da die Fluoreszenzintensitätswerte der Referenzposition 3-1 die höchste Fluoreszenzintensität zeigte, wurden die Fluoreszenzintensitätswerte der restlichen 58 Positionen ins Verhältnis zur Referenzposition 3-1 gesetzt und für jede Position, in Abhängigkeit der aufgenommenen Messzeit, Korrekturwerte berechnet. Zur

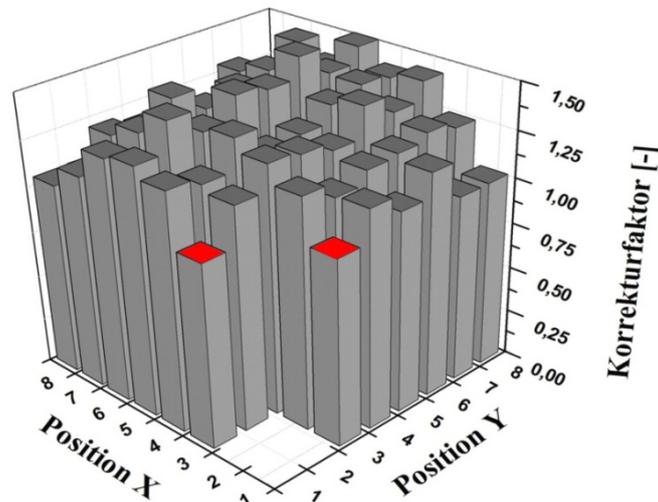


Abb. 2.23: Positionsabhängige Elektrolytwiderstandskorrekturwerte k_E der Arbeitselektrodenplatte; rot: Referenzpositionen 3-1 und 1-3.

Bestimmung der Elektrolytwiderstandskorrekturwerte wurden nur die Messwerte der ersten 15 min herangezogen. Die gemittelten ortsabhängigen Leitfähigkeitskorrekturwerte sind in Abb. 2.23 dargestellt. Die rot markierten Bereiche stellen die aufgrund des Vorhandenseins einer Spiegelebene auf der Arbeitselektrodenplatte identischen Positionen 3-1 und 1-3 dar. Diese beiden Positionen besaßen erwartungsgemäß einen Elektrolytwiderstandskorrekturwert von 1, der sich auf einen nahezu gleichmäßigen Elektrolytinnenwiderstand der beiden ortsidentischen Positionen zurückführen ließ. Verglichen mit den äußeren Positionen auf der Arbeitselektrodenplatte, konnten bei den mittleren Positionen größere Elektrolytwiderstandskorrekturwerte bis zu einem Korrekturfaktor von 1,5 beobachtet werden.

2.2.5 Validierung der Hochdurchsatzmethode zur fluoreszenzbasierten Bestimmung der Sauerstoffreduktionsaktivität von Materialien

Um das Zusammenspiel aller in dieser Arbeit entwickelten Teilkomponenten, wie z.B. die Art der Elektrodenbeschichtung, die Einführung von optischen- und elektrolytwiderstandsbedingten Korrekturwerten und der Einfluss eines externen Lüfters an der Messanlage auf das Fluoreszenzverhalten eines Materials und somit auf die Materialaktivität zu überprüfen, wurden einige Positionen der Arbeitselektrodenplatte mit 0,5 mg des Referenzmaterials Pt/C pro Materialspot nach der in Abschnitt 2.2.3, Abb. 2.19 beschriebenen Methode beschichtet

und das Fluoreszenzverhalten des Katalysators bezüglich der Sauerstoffreduktion beobachtet. Die Beschichtung der Referenz-, Mittel- und Randpositionen (siehe Abb. 2.25) auf der Arbeitselektrodenplatte ermöglichte einen Vergleich und eine Aussage über das Fluoreszenzverhalten der gesamten Platte und konnte somit zur Validierung der fluoreszenzbasierten Hochdurchsatzmessmethodik herangezogen werden. Die Messparameter sowie die Vorgehensweise der Fluoreszenzintensitätswertbestimmungen sind in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Anschließend wurden die so erhaltenen Messdaten zur Korrektur des positionsabhängigen Elektrolytwiderstandes auf der Arbeitselektrodenplatte mit den in Abb. 2.23 erhaltenen Elektrolytwiderstandskorrekturwerten und zur Korrektur der radialen Intensitätsabnahme mit den in Abb. 2.16 erhaltenen optischen Korrekturwerten k_m nach Gl. 2.5 korrigiert.

$$I_{AOI}^k = k_m \cdot k_E \cdot I_{AOI} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Abb. 2.24 stellt den Mittelwert und die Standardabweichung des Fluoreszenzverhaltens der 7 beschichteten Positionen mit und ohne Berücksichtigung der Elektrolytwiderstandskorrekturwerte dar. Ohne eine Einbeziehung der Elektrolytwiderstandskorrekturwerte ergeben sich hohe prozentuale Standardabweichungen von ca. 60 %, die unter Berücksichtigung der Korrekturwerte auf eine prozentuale Standardabweichung von ca. 5 % herabgesetzt werden.

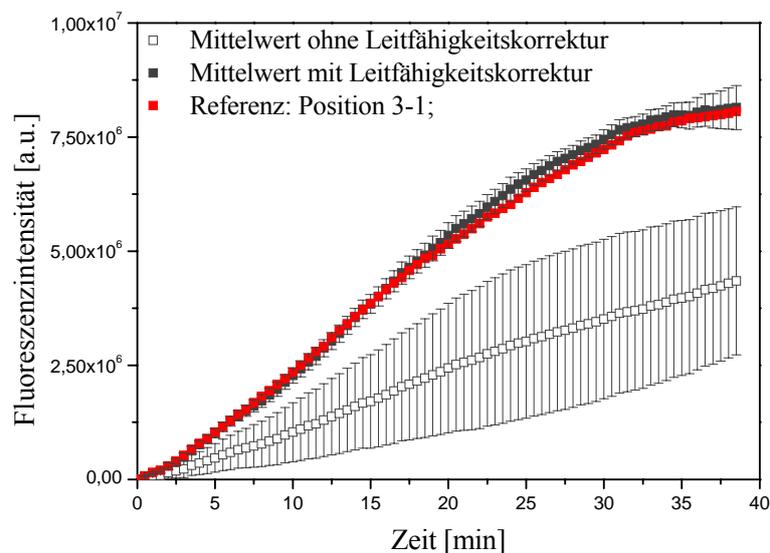


Abb. 2.24: Zeitlicher, über die verschiedenen Positionen der Arbeitselektrodenplatte gemittelter Fluoreszenzintensitätsverlauf der Referenz Pt/C (0,5 mg/Position) ohne und mit Berücksichtigung von Elektrolytwiderstandskorrekturwerten bei einem konstanten Potential von 50 mV; rote Kurve: Fluoreszenzintensitätsverlauf der Referenzpositionen 3-1 aus Abschnitt 2.2.4.

Des Weiteren entspricht der Fluoreszenzintensitätsverlauf der korrigierten Positionen dem Fluoreszenzintensitätsverlauf der Referenzposition 3-1, während der unkorrigierte Fluoreszenzintensitätsverlauf deutlich von dem der Referenzposition abweicht.

Abb. 2.25 zeigt die Fluoreszenzintensitätswerte der korrigierten Referenz-, Mittel- und Randpositionen der zur Validierung der Messmethodik mit jeweils 0,5 mg Pt/C beschichteten Arbeitselektrodenplatte. Dargestellt sind die Fluoreszenzintensitätswerte der jeweiligen Positionen bei einer Messzeit von 15 min. Ausgehend von der Referenzposition 3-1, konnten die hohen Abweichungen der Fluoreszenzintensitätswerte der restlichen Positionen durch die Anwendung einer ortsabhängigen, optischen Korrektur k_m und einer ortsabhängigen, elektrolytwiderstandsbedingten Korrektur k_E nach Gl. 2.5 ausgeglichen werden.

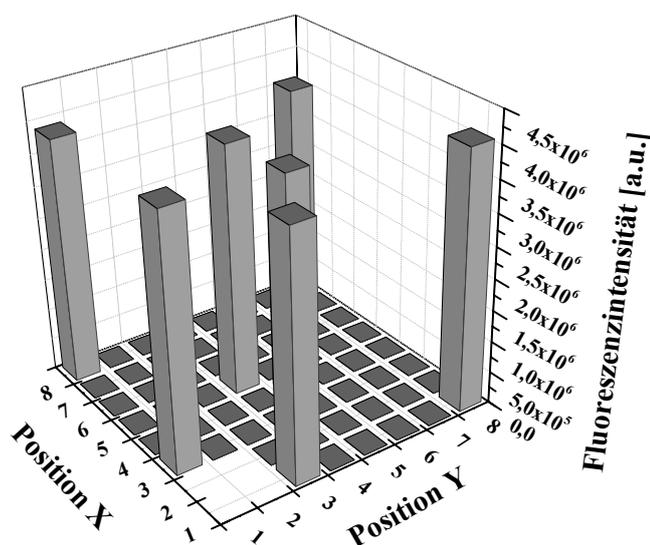


Abb. 2.25: Schematische Darstellung der 60 Positionen der Arbeitselektrodenplatte mit den Fluoreszenzintensitätswerten der korrigierten Referenz- (Position 3-1 und 1-3), Mittel- (Position 4-5 und 5-4) und Randpositionen (Position 1-8, 8-1 und 8-8) bei einer Messzeit von 15 min.

Die gleich hohe Intensität der Fluoreszenzwerte der 7 beschichteten Materialbereiche auf der Arbeitselektrodenplatte und eine niedrige prozentuale Standardabweichung der Fluoreszenzintensitätswerte von 5 % während der fluoreszenzbasierten Hochdurchsatzmessungen ermöglichte den Einsatz der entwickelten Messmethodik zur parallelen Aktivitätsbestimmung sowie Aktivitätseinstufung von verschiedenen Materialien bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion.

2.3 Kombinatorische Synthese der Mischoxid-Katalysatoren

2.3.1 Nomenklatur synthetisierter Mischoxide

Die über die Sol-Gel-Methode hergestellten Mischoxide werden im weiteren Verlauf der Arbeit zur Vereinfachung ihrer Schreibweise mit dem Kürzel $A_aB_bC_cO_x$ bezeichnet. Die Bezeichnungen A, B und C geben die im Mischoxid enthaltenen Elemente und die Indices a, b und c den Gehalt des jeweiligen Elementes in Mol-% an. Da die Anzahl der oxidisch gebundenen Sauerstoffatome nicht bekannt ist, wird der Sauerstoffgehalt im Folgenden mit einem x abgekürzt. Die verwendete Nomenklatur berücksichtigt hierbei keine strukturellen Eigenschaften der Mischoxide, sondern beschreibt lediglich deren Zusammensetzung. Sind in einem Mischoxid zwei Elemente A und B enthalten, so wird dieses als binäres Mischoxid und bei drei Elementen A, B und C als ternäres Mischoxid bezeichnet.

Somit besteht ein binäres Mischoxid der Zusammensetzung $Cu_{30}Mn_{70}O_x$ zu 30 Mol-% aus Cu und zu 70 Mol-% aus Mn und ein ternäres Mischoxid der Zusammensetzung $Cu_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_x$ aus drei gleichen Mol%-Anteilen (33,3 Mol-%) Cu, Co und Ni.

2.3.2 Roboterunterstützte Hochdurchsatz-Synthese der Mischoxide

Die Grundlage der Entdeckung aktiver Materialien basierte auf dem kombinatorischen Materialentwicklungsprozess, der in Abschnitt 1.4 beschrieben ist. Aufgrund der unendlich hohen Anzahl an möglichen Elementkombinationen ist die Verwendung von Hochdurchsatztechnologien zur Entdeckung neuer, sauerstoffreduzierender Katalysatoren unerlässlich. Obwohl die Anwendung von Hochdurchsatzmethoden eine simultane Präparation einiger hundert Katalysatoren pro Tag ermöglicht, sollten dennoch geeignete Strategien angewendet werden, die die Wahrscheinlichkeit der Katalysatorentdeckung erhöhen. Die in dieser Arbeit zur Auffindung neuer, aktiver Materialien bzgl. der Sauerstoffreduktion angewandte Strategie basierte auf der Kombination literaturbekannter, sauerstoffreduzierender Elemente (Abb. 1.5 und Abb. 1.6) und weiterer nicht literaturbekannter, sauerstoffreduzierender Elemente. Die nicht literaturbekannten Elemente wurden so ausgewählt, dass sie eine chemische

Verwandtschaft zu den literaturbekannten Elementen aufwiesen und somit die Entdeckung völlig neuer Katalysatorzusammensetzungen ermöglichen sollten.

Basierend auf dem Hochdurchsatzprinzip, wurde in dieser Arbeit zur Synthese der Mischoxide der Sol-Gel-Prozess angewandt. Dieser erlaubte durch die Verwendung von flüssigen Elementvorstufenlösungen den Einsatz eines Pipettierroboters, welcher unter Verwendung der Syntheseplanungssoftware *Plattenbau*^[216] eine vollständige Automatisierung des Syntheseverfahrens ermöglichte.

		Element A																		
		Mo	Co	Bi	Ga	V	In	Mn	Ce	Sm	Pr	Al	Fe	Cu	Nb	Ta	Cr	Ni	Zr	Ti
Element B	Mo		blau	blau	grau	grau	blau	blau	grau	grau	grau	blau								
	Co			blau	grau	grau	blau	blau	grau	grau	grau	blau								
	Bi				grau	grau		blau	grau	grau	grau			blau					blau	
	Ga					grau		blau	grau	grau	grau									
	V						blau	blau	grau	grau	grau									
	In							blau	grau	grau	grau			blau					blau	
	Mn								grau	grau	grau		blau							
	Al													blau		blau	blau	blau	blau	blau
	Fe														blau	blau	blau	blau	blau	blau
	Cu															blau	blau	blau	blau	blau
	Nb																blau	blau	blau	blau
	Ta																	blau	blau	blau
	Cr																		blau	blau
	Ni																			blau
	Zr																			blau

Element C													
Mo	Co	Bi	In	Mn	Al	Fe	Cu	Nb	Ta	Cr	Ni	Zr	Ti

Abb. 2.26: Zur Herstellung der Mischoxide verwendete Elemente und die binäre Kombination miteinander (farbig hinterlegt); grau: synthetisierte binäre Mischoxide $A_aB_bO_x$; blau: binäres Mischoxid $A_aB_bO_x$ diente lediglich als Grundoxid für weitere Kombinationen mit einem Element C zum ternären Mischoxid $A_aB_bC_cO_x$.

In Anlehnung an die Arbeiten von Shimooka^[217-219] und Chen^[220] wurde schon in Vorarbeiten^[24] der Einfluss von zwei unterschiedlich modifizierter Sol-Gel-Syntheserouten auf die katalytische Aktivität bzgl. der Sauerstoffreduktionsreaktion hin untersucht. Da in allen Fällen eine höhere Aktivität mit den über die Acetatroute nach Shimooka hergestellten Verbindungen erreicht wurde, erfolgte auch in dieser Arbeit die Herstellung der Mischoxide über diese Acetatroute. Die insgesamt 378 synthetisierten Mischoxide basierten auf den Elementkombinationen der Elemente Mo, Co, Bi, Ga, V, In, Mn, Ce, Sm, Pr, Al, Fe, Cu, Nb, Ta, Cr, Ni, Zr und Ti, die in Abb. 2.26 dargestellt sind. Einige dieser Mischoxide wurden in Vorarbeiten^[24;221] synthetisiert.

Von den synthetisierten Mischoxiden besaßen 231 eine binäre Zusammensetzung des Types $A_aB_bO_x$ mit $a = 2, 5, 10, 25, 50, 75, 98$ Mol-% und $b = 100 - a$ Mol-% und 147 eine ternäre Zusammensetzung des Types $A_aB_bC_cO_x$ mit $a = 1/6, 1/3, 2/3$ Mol-%, $b = 1/6, 1/3, 2/3$ Mol-%, $c = 1-(a+b)$ Mol-%. Beim ternären Mischoxid $Cu_aNi_bMn_cO_x$ wurden zusätzlich noch Zusammensetzungsverhältnisse von $a = 10, 20, 40, 60, 80$ Mol-%, $b = 10, 20, 40, 60, 80$ Mol-% und $c = 100-(a+b)$ Mol-% gewählt. Die Zusammensetzungen der über die Sol-Gel-Methode hergestellten Mischoxide sind im Anhang unter Tab. 6.9 bis Tab. 6.13 aufgelistet.

2.4 Bestimmung der Säurestabilität synthetisierter Katalysator-materialien als Hochdurchsatz-Prescreening

Das in einer MEA verwendete saure Milieu der Nafionmembran mit einem pH-Wert von ungefähr 1 setzt eine Stabilität der Katalysatoren gegenüber Säuren voraus^[222]. Die in dieser Arbeit zur Bestimmung der Säurestabilität von Katalysatoren verwendete Methode beruhte auf einer direkten Kontaktierung des Katalysators mit dem sauren Medium. Da zur Validierung der Aktivität von sauerstoffreduzierenden Materialien für die Brennstoffzellenanwendung meist cyclovoltammetrische (CV) Messungen herangezogen werden und diese eine 0,5 M Schwefelsäure als Elektrolyt verwenden, sollten in dieser Arbeit durch die Verwendung einer 1 M Schwefelsäure eventuelle Korrosionsvorgänge der Katalysatoren beschleunigt werden. Somit sollten die in dieser Arbeit als säurestabil eingestuft Materialien auch stabil gegenüber dem zur Validierung verwendeten Messmedium sein.

Außerdem konnte durch die Bestimmung der Säurestabilität der synthetisierten Katalysatoren neben der eigentlichen Vorauswahl der Elemente hinsichtlich ihrer Säurestabilität auch der Messaufwand des Hochdurchsatzscreenings durch ein Prescreening der Katalysatoren gesenkt werden.

2.4.1 Vorgehensweise der Säurestabilitätsbestimmung

Zur Bestimmung der Säurestabilität der synthetisierten Mischoxide wurden diese 72 h in direkten Kontakt mit einer 1 M Schwefelsäure gebracht, die einen ähnlich starken Säurecharakter wie die Sulfonsäuregruppen in Nafion aufweist und ihre Säureinstabilität grob durch die Betrachtung der zur Testung verwendeten 1 M Schwefelsäurelösung anhand folgender Effekte beurteilt:

- Auflösung der Substanzmenge
- Verfärbung der Säurelösung
- Gasentwicklung

Verbindungen, bei denen eine vollständige Auflösung der Testsubstanzmenge, eine Verfärbung der Schwefelsäurelösung oder eine durch das Mischoxid hervorgerufene Gasentwicklung erfolgte, wurden als säureinstabil eingestuft. Konnte keiner dieser Effekte bei einer Verbindung beobachtet werden, so wurden diese Verbindungen als „augenscheinlich stabil“ eingestuft und ihre überstehende Schwefelsäurelösung mittels UV/Vis-Spektroskopie näher untersucht. Durch die überwiegende Verwendung von Übergangsmetallen sowie Seltenerdmetallen, beruhte die Detektion säureinstabiler Materialien auf dem Nachweis der aus den herausgelösten Metallionen in Lösung gebildeten Spezies und deren Absorption von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich ^[186]. Die Vermessung der Testlösungen erfolgte mit einem UV/Vis-Multiplattenreader, dargestellt in Abb. 2.27, in einem Wellenlängenbereich von 400-700 nm. Die Verwendung einer sich aus 96 Reaktionsgefäßen zusammensetzenden Multititer-Quarzglasplatte (Abb. 2.27) ermöglichte die parallele Aufnahme von bis zu 96 Spektren und stellte somit eine Pre-Screening-Methode zur Bestimmung der Säurestabilität synthetisierter Katalysatormaterialien dar.



Abb. 2.27: UV/Vis-Multiplattenreader (Biotek PowerWave) zum Hochdurchsatz-Prescreening der Säurestabilität synthetisierter Katalysatormaterialien mit eingesetzter Multititer-Quarzglasplatte

Von den erhaltenen Spektren wurde mit Hilfe des Spektrums einer reinen Schwefelsäurelösung eine Hintergrundkorrektur durchgeführt und die Mischoxide nach dem Absorptionsgrad ihrer Testlösungen in säurestabile und säureinstabile Verbindungen eingeteilt. Dabei diente eine willkürlich gewählte Absorptionsgradobergrenze von 8 % als Kriterium für die Bezeichnung einer Verbindung als säurestabil. Die genaue Vorgehensweise zur Bestimmung der Säurestabilität synthetisierter Verbindungen ist in Abb. 2.28 dargestellt.

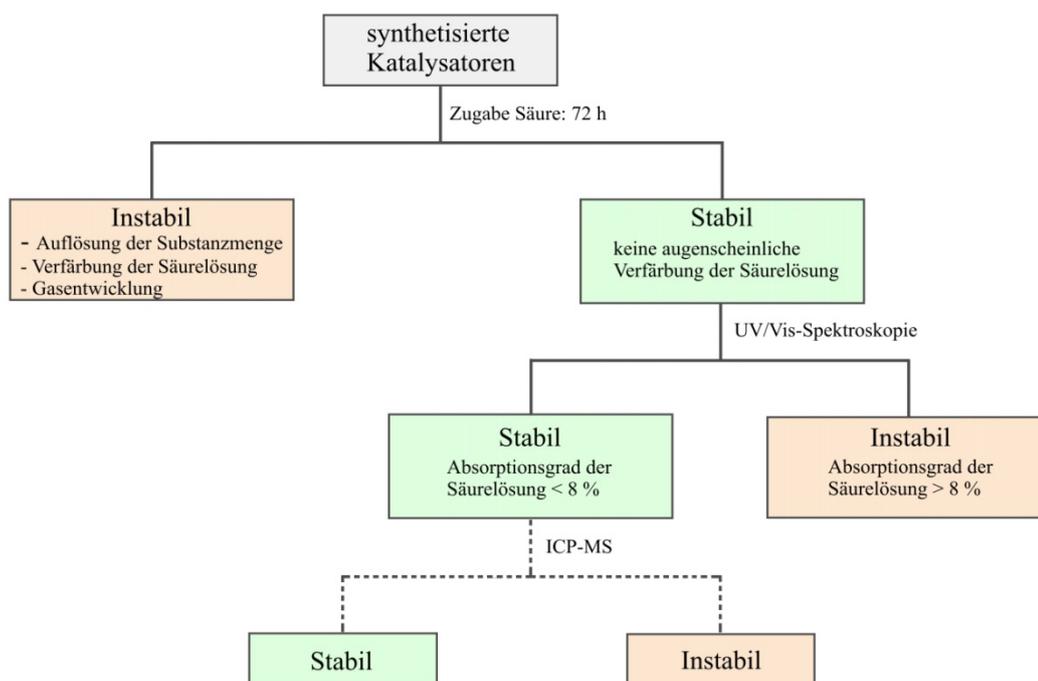


Abb. 2.28: Vorgehensweise zur Bestimmung der Säurestabilität synthetisierter Verbindungen.

Da bei den verwendeten Hauptgruppenelementen die herausgelösten Metallionen in der Lösung aufgrund von fehlenden farbverursachenden d-d Orbitalübergängen ^[186] keine Farbigkeit der Schwefelsäuretestlösung hervorgerufen werden konnte und somit auch keine Absorption von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Bereich erfolgte, wurde zur genaueren Überprüfung der Säurestabilität von Hauptgruppenelemente enthaltenden Verbindungen zusätzlich die Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) angewandt. Nur die laut der UV/Vis-Spektroskopie als säurestabil eingestuft, Hauptgruppenelemente enthaltende Verbindungen wurden zusätzlich mit dieser Analyseverfahren untersucht.

2.4.2 Säurestabilität synthetisierter Materialien

Von den insgesamt 378 über die modifizierte Sol-Gel-Methode hergestellten Mischoxide wurden 130 Mischoxide schon in einer Vorarbeit ^[221] von Welsch durch die Kontaktierung mit Schwefelsäure als säurestabil getestet. Diese Mischoxide wurden in dieser Arbeit als säurestabil behandelt und ihre Stabilität gegenüber Säuren nicht weiter untersucht (s. Tab. 2.4 und Tab. 2.5). Von den restlichen 248 verbleibenden Mischoxiden lösten sich nach einer Kontaktzeit von 72 h 136 Verbindungen unter Verfärbung der 1 M Schwefelsäurelösung oder durch eine Gasentwicklung auf (s. Tab. 6.14, Anhang). Von den Testlösungen der restlichen 112 augenscheinlich säurestabilen Verbindungen wurde ein UV/Vis-Absorptionsspektrum aufgenommen und nach Auswertung der Absorptionsspektren ihrer Testlösungen konnten 87

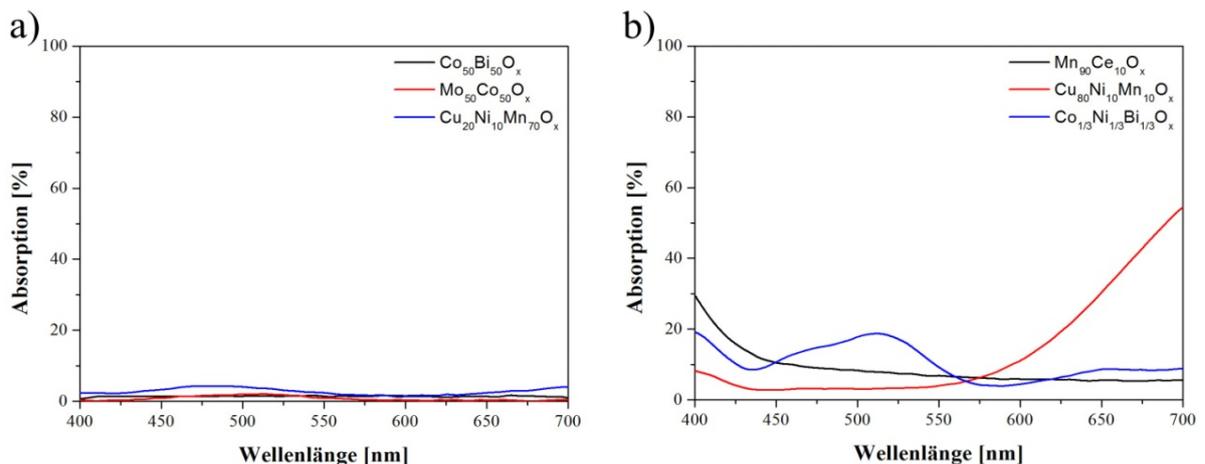


Abb. 2.29: Absorptionsspektren der nach 72-stündiger Kontaktzeit mit der 1 M Schwefelsäurelösung erhaltenen Testlösungen synthetisierter Mischoxide von a) säurestabilen und b) säureinstabilen Mischoxiden.

Verbindungen wegen eines Absorptionswertes kleiner als 8 % als säurestabil und weitere 25 Verbindungen (s. Tab. 6.15, Anhang) aufgrund eines Absorptionswertes größer als 8 % als säureinstabil eingestuft werden. Abb. 2.29 verdeutlicht am Beispiel einiger ausgewählter Spektren der Testlösungen die Einteilung der Mischoxide nach dem erhaltenen Absorptionsgrad unter 8 % als säurestabile bzw. über 8 % als säureinstabile Verbindungen. Da sich von den 87 mittels der UV/Vis-Spektroskopie als säurestabil eingestuften Verbindungen 45 Verbindungen aus mindestens einem Hauptgruppenelement zusammensetzten und deren Säurestabilität mittels der UV/Vis-Spektroskopie nicht bestimmt werden konnte, wurden von einigen Testlösungen dieser Verbindungen ICP-MS-Messungen zur allgemeinen Klärung der Säurestabilität von In, Bi und Ga durchgeführt. Ausgehend von den Messdaten der ICP-MS-Messungen, konnte eine Auflösung der Elemente In, Bi und Ga von 2-3 g/l festgestellt werden, das einer Auflösung der Verbindungen von ca. 40–100 % entspricht. Aufgrund des hohen Arbeitsaufwandes der ICP-MS und der erhaltenen Messdaten, wurden alle 45 sich aus In, Bi und Ga zusammensetzenden Verbindungen als säureinstabil eingeteilt (s. Tab. 6.16, Anhang).

Somit ergaben sich nach Testung der Säurestabilität mittels der UV/Vis-Spektroskopie und der ICP-Massenspektrometrie 42 säurestabile Verbindungen (Tab. 2.3).

Tab. 2.3: Die nach Betrachtung der UV/Vis-Absorptionsspektren als säurestabil (max. Absorptionsgrad < 8 %) eingestuften Verbindungen und ihre maximale Absorption.

Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]	Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]	Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]
Co ₉₈ Sm ₂ O _x	1,6	Mn ₉₅ Pr ₅ O _x		Cu _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O _x	5,7
Co ₉₀ Sm ₁₀ O _x	0,7	Mn ₉₈ Ce ₂ O _x	1,8	Co _{2/3} Cu _{1/6} Mn _{1/6} O _x	7,9
Co ₂ Mn ₉₈ O _x	2,0	Mn ₉₈ Pr ₂ O _x	3,6	Co _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O _x	7,9
Co ₇₅ Mn ₂₅ O _x	1,4	Mn ₉₀ Pr ₁₀ O _x	2,7	Co _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O _x	4,7
Co ₉₈ Mn ₂ O _x	1,1	V ₂ Mn ₉₈ O _x	2,5	Co _{1/6} Cu _{1/6} Mn _{2/3} O _x	7,1
Co ₉₈ Pr ₂ O _x	1,6	V ₂₅ Mn ₇₅ O _x	2,9	Co _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O _x	7,2
Co ₉₈ V ₂ O _x	1,8	V ₅₀ Mn ₅₀ O _x	2,7	Cu _{1/6} Ni _{1/6} Mn _{2/3} O _x	4,6
Co ₉₈ Ce ₂ O _x	5,6	Mo ₂₅ Co ₇₅ O _x	7,7	Cu ₁₀ Ni ₁₀ Mn ₈₀ O _x	5,1
Co ₉₅ Ce ₅ O _x	3,4	Mo ₂ Co ₉₈ O _x	2,0	Cu ₁₀ Ni ₂₀ Mn ₇₀ O _x	6,2
Co ₉₀ Ce ₁₀ O _x	2,9	Mo ₅₀ Co ₅₀ O _x	2,5	Cu ₂₀ Ni ₁₀ Mn ₇₀ O _x	4,2
Co ₂₅ Mn ₇₅ O _x	3,8	Mo ₇₅ V ₂₅ O _x	2,9	Cu ₂₀ Ni ₂₀ Mn ₆₀ O _x	7,8
Co ₅₀ Mn ₅₀ O _x	2,3	Mo ₉₈ V ₂ O _x	1,4	Cu ₂₀ Ni ₄₀ Mn ₄₀ O _x	7,9
Mn ₉₀ Sm ₁₀ O _x	1,4	Mo ₂ Mn ₉₈ O _x	1,8	Co _{1/3} Cu _{1/3} Mn _{1/3} O _x	7,1
Mn ₉₈ Sm ₂ O _x	1,4	Mo ₂₅ Mn ₇₅ O _x	2,7		
Mn ₉₅ Sm ₅ O _x	1,6	Mo ₅₀ Mn ₅₀ O _x	6,9		

Tab. 2.4: Die nach der Arbeit von Welsch ^[221] als säurestabil eingestuften Verbindungen (Teil 1).

Säurestabile Verbindungen				
Al ₅₀ Co ₅₀ O _x	Co ₂ Nb ₉₈ O _x	Cr ₂ Mn ₉₈ O _x	Fe ₂₅ Mn ₇₅ O _x	Mn ₉₈ Ni ₂ O _x
Al ₂ Co ₉₈ O _x	Co ₇₅ Ta ₂₈ O _x	Cr ₉₈ Mo ₂ O _x	Fe ₂ Mn ₉₈ O _x	Mn ₇₅ Ni ₂₅ O _x
Al ₂ Cr ₉₈ O _x	Co ₅₀ Ta ₅₀ O _x	Cr ₇₅ Nb ₂₅ O _x	Fe ₉₈ Mo ₂ O _x	Mn ₂₅ Ni ₇₅ O _x
Al ₅₀ Fe ₅₀ O _x	Co ₂₅ Ta ₇₅ O _x	Cr ₂₅ Nb ₇₅ O _x	Fe ₉₈ Nb ₂ O _x	Mn ₉₈ Ta ₂ O _x
Al ₇₅ Fe ₂₅ O _x	Cu ₉₈ Ni ₂ O _x	Cr ₉₈ Ni ₂ O _x	Fe ₇₅ Nb ₂₅ O _x	Mn ₇₅ Ta ₂₅ O _x
Al ₂ Fe ₉₈ O _x	Cu ₅₀ Ni ₅₀ O _x	Cr ₇₅ Ni ₂₅ O _x	Fe ₅₀ Nb ₅₀ O _x	Mn ₂₅ Ti ₇₅ O _x
Al ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Cu ₉₈ Ta ₂ O _x	Cr ₉₈ Ta ₂ O _x	Fe ₇₅ Ni ₂₅ O _x	Mn ₂ Ti ₉₈ O _x
Al ₂₅ Mn ₇₅ O _x	Cu ₇₅ Ta ₂₅ O _x	Cr ₂₅ Ta ₇₅ O _x	Fe ₇₅ Ta ₂₅ O _x	Mo ₂ Ta ₉₈ O _x
Al ₂ Nb ₉₈ O _x	Cu ₅₀ Zr ₅₀ O _x	Cr ₂ Ta ₉₈ O _x	Fe ₉₈ Ta ₂ O _x	Mo ₂ Ti ₉₈ O _x
Al ₂₅ Ta ₇₅ O _x	Cu ₂₅ Zr ₇₅ O _x	Cr ₉₈ Ti ₂ O _x	Fe ₉₈ Ti ₂ O _x	Nb ₉₈ Ni ₂ O _x
Co ₂₅ Cu ₇₅ O _x	Cr ₇₅ Fe ₂₅ O _x	Cr ₇₅ Ti ₂₅ O _x	Fe ₇₅ Ti ₂₅ O _x	Nb ₅₀ Ti ₅₀ O _x

Tab. 2.5: Die nach der Arbeit von Welsch ^[221] als säurestabil eingestuften Verbindungen (Teil 2).

Säurestabile Verbindungen				
Co ₂ Fe ₉₈ O _x	Ni ₂ Ta ₉₈ O _x	Al _{1/3} Mo _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Co _{1/3} Mo _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Cr _{1/3} Fe _{1/3} Mo _{1/3} O _x
Co ₇₅ Nb ₂₅ O _x	Ta ₉₈ Zr ₂ O _x	Al _{1/3} Ni _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Ni _{1/3} O _x	Cr _{1/3} Mo _{1/3} Ta _{1/3} O _x
Co ₂₅ Nb ₇₅ O _x	Ta ₇₅ Zr ₂₅ O _x	Al _{1/3} Ni _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Cr _{1/3} Mo _{1/3} Ti _{1/3} O _x
Cr ₂₅ Fe ₇₅ O _x	Ta ₂₅ Ti ₇₅ O _x	Al _{1/3} Ta _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Nb _{1/3} O _x
Cr ₂ Fe ₉₈ O _x	Ta ₇₅ Ti ₂₅ O _x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Cr _{1/3} O _x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Ni _{1/3} O _x
Cr ₉₈ Mn ₂ O _x	Ta ₉₈ Ti ₂ O _x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Mo _{1/3} O _x	Co _{1/3} Ni _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Ti _{1/3} O _x
Cr ₂ Zr ₉₈ O _x	Ti ₅₀ Zr ₅₀ O _x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Co _{1/3} Ti _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Zr _{1/3} O _x
Fe ₉₈ Mn ₂ O _x	Al _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O _x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Fe _{1/3} Nb _{1/3} O _x	Mn _{1/3} Mo _{1/3} Ta _{1/3} O _x
Fe ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Al _{1/3} Co _{1/3} Nb _{1/3} O _x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Fe _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Mn _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Mn _{1/3} Mo _{1/3} Ti _{1/3} O _x
Fe ₉₈ Zr ₂ O _x	Al _{1/3} Co _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Nb _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Nb _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Mn _{1/3} Ta _{1/3} Zr _{1/3} O _x
Mn ₉₈ Nb ₂ O _x	Al _{1/3} Co _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x	Mo _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x
Mn ₅₀ Nb ₅₀ O _x	Al _{1/3} Fe _{1/3} Ni _{1/3} O _x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Ti _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Nb _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Mo _{1/3} Ta _{1/3} Ti _{1/3} O _x
Nb ₇₅ Zr ₂₅ O _x	Al _{1/3} Fe _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Ta _{1/3} Ti _{1/3} O _x	Nb _{1/3} Ta _{1/3} Ti _{1/3} O _x
Ni ₅₀ Ta ₅₀ O _x	Al _{1/3} Mn _{1/3} Nb _{1/3} O _x	Co _{1/3} Fe _{1/3} Nb _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Ta _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Ta _{1/3} Ti _{1/3} Zr _{1/3} O _x
Ni ₂₅ Ta ₇₅ O _x	Al _{1/3} Mn _{1/3} Zr _{1/3} O _x	Co _{1/3} Mn _{1/3} Ta _{1/3} O _x	Cu _{1/3} Ti _{1/3} Zr _{1/3} O _x	

Mit den von Welsch in Vorarbeiten ^[221] schon als säurestabil getesteten 129 Verbindungen (Tab. 2.4 und Tab. 2.5) und den 43 in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, besitzen insgesamt 172 von den 378 synthetisierten Mischoxiden eine Stabilität gegenüber Säuren.

2.4.3 Einfluss einer oxidierenden Säure auf das Stabilitätsverhalten synthetisierter Materialien

Um den Einfluss einer oxidierenden Säure auf das Stabilitätsverhalten synthetisierter Verbindungen zu klären und somit eine eventuelle, während der Aktivitätsbestimmungsmessungen durch oxidierende Einflüsse hervorgerufene Auflösung zu vermeiden bzw. zu minimieren, wurden die 248 in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen mittels einer 1 M Salpetersäure untersucht. Charakteristisch für die Salpetersäure ist neben der sauren Eigenschaft eine oxidierende Wirkung, die in wässrigen Lösungen unter Normalbedingungen gegenüber allen Stoffen als Oxidationsmittel gemäß der Gleichung Gl. 2.6 wirken kann ^[186].



Die synthetisierten Verbindungen wurden analog der in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Vorgehensweise behandelt. Lediglich die 1 M Schwefelsäure wurde durch eine 1 M Salpetersäure ersetzt. Auch hier wurde nach einer Kontaktzeit von 72 h die überstehende Testlösung der augenscheinlich säurestabilen Verbindungen entnommen und die Stabilität gegenüber Säuren mittels der Aufzeichnung eines UV/Vis-Spektrums im Wellenlängenbereich von 400–700 nm charakterisiert.

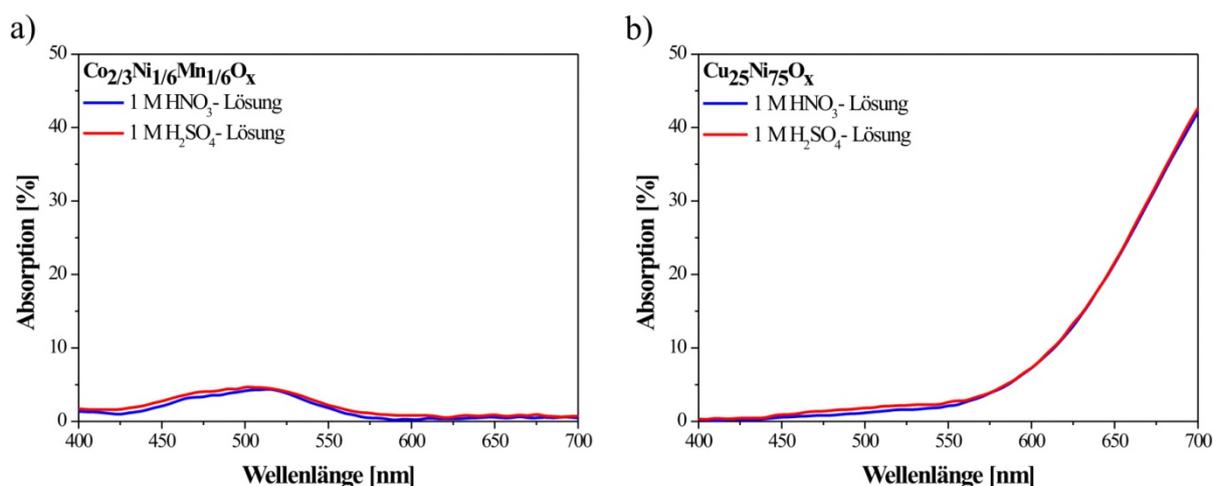


Abb. 2.30: Absorptionsspektren der nach 72-stündiger Kontaktzeit mit der 1 M Schwefelsäurelösung bzw. 1 M Salpetersäure erhaltenen Testlösungen für die Mischoxide a) $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und b) $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$.

Abb. 2.30 zeigt exemplarisch das UV/Vis-Spektrum der Mischoxide $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$ in Abhängigkeit von den verwendeten Testmedien ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$). Es ist deutlich zu erkennen, dass eine zusätzliche oxidierende Wirkung des Testmediums keine Änderung des Absorptionsverhaltens der überstehenden Testlösung hervorruft. Das Absorptionsspektrum einer mit einer 1 M HNO_3 -Lösung behandelten Verbindung gleicht dem einer mit einer 1 M H_2SO_4 -Lösung behandelten Verbindung. In Tab. 2.6 ist die maximale Absorption der überstehenden HNO_3 - und H_2SO_4 -Testlösungen der Verbindungen $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}\text{O}_x$ aufgelistet, die keine merklichen Abweichungen voneinander aufweisen. Da alle mit HNO_3 untersuchten Verbindungen annähernd dieselben Messdaten wie die der Stabilitätsmessungen mit einer 1 M Schwefelsäure lieferten, wurden die Absorptionsmaxima der 1 M Salpetersäurelösungen der weiteren Verbindungen nicht explizit aufgeführt.

Tab. 2.6: Maximale Absorption der überstehenden HNO_3 - und H_2SO_4 -Testlösungen der Verbindungen $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}\text{O}_x$.

Verbindung	Max. Absorption [%] HNO_3 -Testlösung	Max. Absorption [%] H_2SO_4 -Testlösung
$\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$	4,7	4,4
$\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$	42,6	42,1

Die synthetisierten Verbindungen zeigten durch den Kontakt mit Salpetersäure keine Veränderung auf das Säurestabilitätsverhalten. Weiterhin war davon auszugehen, dass alle als säurestabil eingestuft Verbindungen eine Stabilität gegenüber dem für die Charakterisierung der Sauerstoffreduktionsaktivität verwendeten 25 μM Fluoresceinelektrolyten mit einem Ausgangs-pH-Wert von 4,5 während der Hochdurchsatzmessungen zeigten.

2.5 Kombinatorisches Hochdurchsatz-Screening nach Mischoxidkatalysatoren zur Reduktion des Sauerstoffes

2.5.1 Allgemeine Vorgehensweise und Definition der Aktivitätskenngröße

Die Testung der katalytischen Aktivität der nach dem Sol-Gel-Prozess synthetisierten Mischoxidmaterialien erfolgte auf optischem Wege durch die Nutzung der in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Messanlage. Die Hochdurchsatzmessanlage ermöglichte die Detektion der Aktivität von bis zu 60 Materialien gegenüber der Sauerstoffreduktion, deren Messprinzip auf der Fluoreszenzentwicklung in Abhängigkeit der durch die Reduktion des Sauerstoffes verursachten Änderung des pH-Wertes der Elektrolytlösung basierte. Die Beschichtung der Arbeitselektrodenplatte mit den Mischoxidkatalysatoren (0,5 mg/Spot) erfolgte nach der in Abb. 2.18 und die der Referenz Pt/C (0,5 mg/Spot) nach der in Abb. 2.19 dargestellten Beschichtungsmethode, gefolgt vom Befüllen der Arbeitselektrodenplatte mit sauerstoffgesättigtem, 25 μ M Fluorescein enthaltenden Elektrolyten unter Sauerstoffatmosphäre. Durch das Anlegen und Konstanthalten eines Potentials von 50 mV vs. SHE wurde die beschichtete Arbeitselektrodenplatte über einen Zeitraum von 39 min vermessen. Zu Messbeginn und während der Messung wurde in Abständen von 30 s softwaregesteuert ein Bild der Arbeitselektrodenplatte aufgenommen. Insgesamt ergaben sich somit 79 Bilder pro Messung. Das zu Messbeginn erzeugte Bild diente zur Hintergrundkorrektur der weiteren 78 Bilder. Durch Auswertung der 60 über den Materialbereichen definierten AOIs pro hintergrundkorrigiertem Bild konnte der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzentwicklung über einem Mischoxid verfolgt werden. Die detaillierte Durchführung der Messung sowie die Datenverarbeitung und Datenvisualisierung sind in Abschnitt 3.5.3 und 3.5.4 näher erläutert.

Der zeitliche Verlauf einer Fluoreszenzentwicklung $I_{\text{AOI}}^k(t)$ ist exemplarisch in Abb. 2.31 dargestellt. Um eine Einstufung der Materialaktivität sowie einen Vergleich zwischen den verschiedenen Materialien ermöglichen zu können, musste eine für die Aktivität des Materials charakteristische Vergleichsgröße definiert werden. Da bei den Hochdurchsatzmessungen die Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Messzeit detektiert wurde und diese in Bezug zur Sauerstoffreduktionskraft des Katalysators steht, korreliert der Betrag der Steigung des zeitlichen Fluoreszenzverlaufes bei konstantem Potential mit der Aktivität eines Materials bzgl. der Sauerstoffreduktionreaktion. Die Bestimmung der Fluoreszenzintensitätssteigungs-

werte b erfolgte im linearen Fluoreszenzintensitätsanstiegsbereich nach der linearen Regressionsgleichung Gl. 2.9.

$$\text{O}_2\text{-Atmosphäre: } I_{\text{AOI,Ges}}^k(t) = b_{\text{Ges}} \cdot t \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Bedingt durch die in die Arbeitselektrodenplatte eingefräste, geometrische Struktur mit Verbindungskanälen zwischen den 60 Materialbereichen, war eine Diffusion des während der Sauerstoffreduktionsmessung gebildeten Fluoreszenzfarbstoffes in einen der benachbarten Materialbereiche möglich, was zu einer Verfälschung der Fluoreszenzintensitätswerte führte. In Abb. 2.31 ist die Auswirkung der Diffusion des gebildeten Fluoreszenzfarbstoffes in die Kanäle der Arbeitselektrodenplatte auf den Verlauf der Fluoreszenzintensitätswerte am Beispiel von $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ in zwei unterschiedlichen Hochdurchsatzmessungen dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung der Diffusionsproblematik wurden die beiden Fluoreszenzintensitätsverläufe der Verbindung $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ als Extrembeispiel gewählt. Da eine Diffusion des Fluoreszenzfarbstoffes in benachbarte Materialbereiche bei sehr stark Fluoreszenz verursachenden Materialien ab einer Messzeit von ca. 15 min beobachtet wurde,

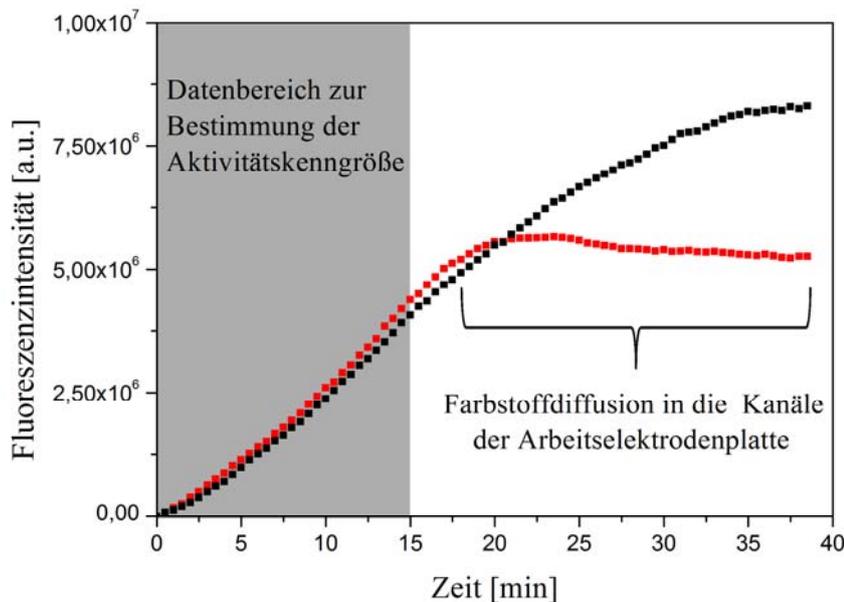


Abb. 2.31: Auswirkung der Diffusionsproblematik auf den zeitlichen Fluoreszenzintensitätsverlauf $I_{\text{AOI}}^k(t)$ über dem Mischoxid $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ in zwei unterschiedlichen Messungen als Extrembeispiel; grau: Datenbereich zur Bestimmung der Fluoreszenzintensitätssteigerung als Aktivitätskenngröße.

konnte durch die Berücksichtigung der Fluoreszenzintensitätsmesswerte bis 15 min der Einfluss der Diffusion auf die Steigungswertbestimmung vernachlässigt werden. In dem zur Bestimmung der Aktivitätskenngröße genutzten Datenbereich (graue Markierung in Abb. 2.31) zeigt das Mischoxid eine vergleichbare Entwicklung der Fluoreszenz.

Eine weitere Methode zur Umgehung der Diffusionsproblematik stellt die von Welsch et al. ^[183] angewandte Glasfrittenmethode dar, die durch den Einsatz von Glasfritten in die Verbindungskanäle der Arbeitselektrodenplatte ein verbessertes Rückhaltevermögen des gebildeten Fluoreszenzfarbstoffes erreichten. Diese eignete sich jedoch aufgrund des erhöhten Arbeitsaufwandes und der Erhöhung des Elektrolytwiderstandes nicht zur Anwendung in Hochdurchsatzmessungen.

2.5.2 Katalysatorgenerationen und Fluoreszenzentwicklung der Mischoxide

Dem Prinzip des kombinatorischen Materialentwicklungsprozesses (Abschnitt 1.4.1) folgend, basierte die Entdeckung neuer, sauerstoffreduzierender Elektrokatalysatoren auf der Selektion von Materialien mit der gewünschten Eigenschaft, sog. Treffern bzw. Hits, aus einem Material-Pool einer sog. Generation. Die Modifikation der Zusammensetzung der Treffer führte zu einer neuen Materialgeneration.

Den Ausgangspunkt der Katalysatorentwicklung (0. Generation) stellten die nach dem Sol-Gel-Prozess synthetisierten binären Mischoxide der allgemeinen Zusammensetzung $A_aB_bO_x$ dar (Abb. 2.32). Die nach dem Hochdurchsatz-Prescreening als säurestabil und während der Hochdurchsatzmessungen als fluoreszenzentwickelnd eingestuften Mischoxide wurden der 1. Katalysatorgeneration zugeordnet und dienten als Leitsubstanzen ($A_aB_bO_x$) für weitere aliquote Dotierungen mit einem Element C unter Bildung von ternären Mischoxiden der allgemeinen Zusammensetzung $A_aB_bC_cO_x$ mit $a = b = c$. Die als säurestabil getesteten und katalytisch als aktiv eingestuften ternären Mischoxide stellten die Katalysatoren der 2. Generation dar. Die letzte Entwicklungsstufe bestand aus den ternären Mischoxidsystemen $A_aB_bC_cO_x$, bei denen durch die Variation der Zusammensetzung a, b und c eine Erhöhung der Aktivität erzielt werden sollte.

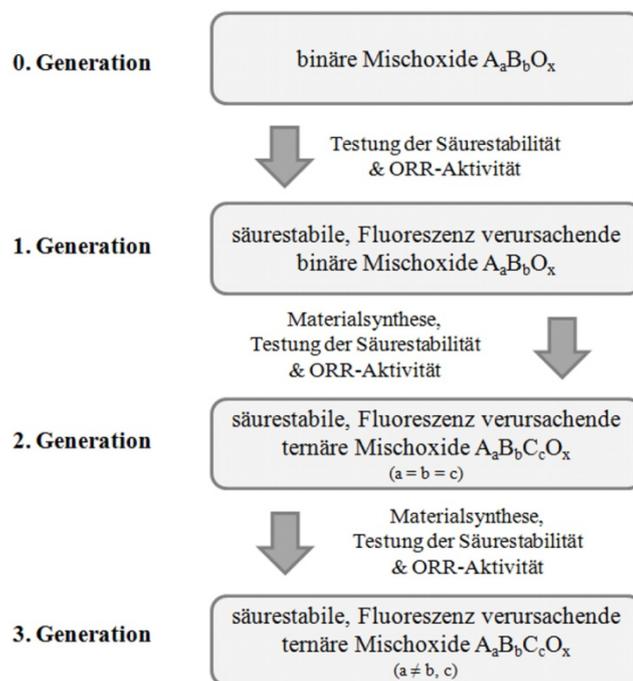


Abb. 2.32: Vorgehensweise bei der Entwicklung neuer, auf Mischoxiden basierende, sauerstoffreduzierende Katalysatoren mit den entsprechenden Katalysatorgenerationen.

Zur Auffindung einer Leitsubstanz wurden die 231 synthetisierten binären Mischoxide $A_aB_bO_x$ der 0. Generation auf ihre Stabilität gegenüber Säuren getestet (s. Abschnitt 2.4). Von den 107 als säurestabil eingestuften binären Mischoxiden (Tab. 2.3 bis Tab. 2.5) wurde die katalytische Aktivität bzgl. der Sauerstoffreduktion durch die zeitliche Auftragung der Fluoreszenzentwicklung über dem beschichteten Materialspot bei konstantem Potential bestimmt. Zum besseren Vergleich der Katalysatoren wurde die Aktivität der Mischoxide mit der Aktivität des Referenzmaterials PtO_x , das mit dergleichen Synthesemethode wie die Mischoxide hergesetzt wurde und einem kommerziell erhältlichen Referenzmaterial Pt/C (Pt-Gehalt 19,1 %) verglichen. Bei den Aktivitätstests der 107 Katalysatoren der 0. Generation zeigten 97 Verbindungen (Tab. 6.17 und Tab. 6.18, Anhang) keine, 7 Verbindungen ($Mo_{50}Co_{50}O_x$, $Fe_{98}Nb_2O_x$, $Mn_{25}Ti_{75}O_x$, $Mn_{75}Mo_{25}O_x$, $Mn_{75}Ta_{25}O_x$, $Cu_{25}Ni_{75}O_x$ und $Mo_{98}V_2O_x$) eine geringe und die Verbindungen $Co_{75}Mn_{25}O_x$, $Co_{25}Mn_{75}O_x$ und $Co_{25}Cu_{75}O_x$ eine hohe Fluoreszenzentwicklung. In Abb. 2.33 a ist der Verlauf der Fluoreszenzintensitätsentwicklung über den Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x und der als Leitsubstanz eingestuften Verbindung $Co_{75}Mn_{25}O_x$ beispielhaft dargestellt. Abb. 2.33 b zeigt die linearen Regressionsgeraden dieser Verbindungen, die zur Bestimmung der Steigung als Aktivitätskenngröße dienen.

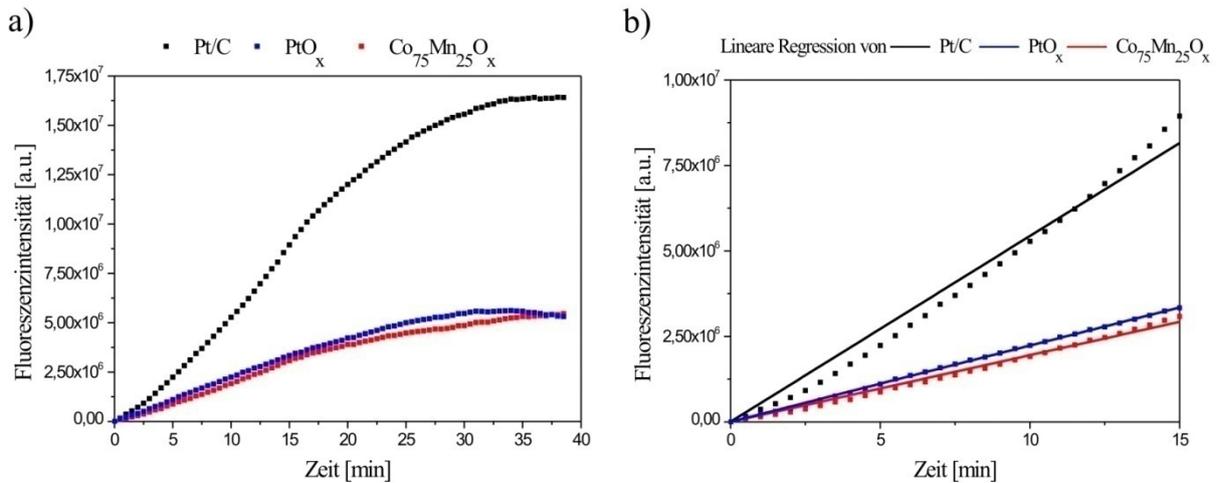


Abb. 2.33: a) Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung $I_{\text{AOI}}^k(t)$ der Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x sowie der Leitsubstanz $\text{Co}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$ bei einem konstanten Potential von 50 mV und b) lineare Regressionsgerade dieser Materialien.

In Tab. 2.7 sind die ermittelten Kenngrößen wie die Steigung und der Korrelationskoeffizient der linearen Regression für die Materialien Pt/C, PtO_x und der weiteren fluoreszenzentwickelnden Mischoxide aufgelistet. Sowohl PtO_x als auch alle Mischoxide zeigten eine geringere Fluoreszenzentwicklung, als der rußgetragerte Platinkatalysator Pt/C (Abb. 2.33 und Tab. 2.7), der mit einem Steigungswert b_{Ges} von $54,4 \cdot 10^4$ um ca. ein Drittel höher war, als die des PtO_x und dem aktivsten binären Mischoxid $\text{Co}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$. Nur die Verbindung $\text{Co}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$ mit einem Steigungswert von $19,4 \cdot 10^4$ entwickelte eine annähernd vergleichbare Fluoreszenzintensität wie die der Referenz PtO_x , gefolgt von $\text{Co}_{25}\text{Mn}_{75}\text{O}_x$ mit einer um die Hälfte geringeren Steigung von $11,8 \cdot 10^4$ und $\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}\text{O}_x$ mit einer dreifach geringeren Steigung von $7,6 \cdot 10^4$. Verglichen mit der Referenz PtO_x , wiesen die Verbindungen $\text{Mo}_{50}\text{Co}_{50}\text{O}_x$, $\text{Fe}_{98}\text{Nb}_2\text{O}_x$, $\text{Mn}_{25}\text{Ti}_{75}\text{O}_x$, $\text{Mn}_{75}\text{Mo}_{25}\text{O}_x$, $\text{Mn}_{75}\text{Ta}_{25}\text{O}_x$, $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_{98}\text{V}_2\text{O}_x$ eine deutlich geringere Steigung und somit eine deutlich geringere Fluoreszenzentwicklung über dem betrachteten Zeitraum auf.

Tab. 2.7: Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x sowie der Fluoreszenz verursachenden Mischoxide aus der 1. Katalysatorgeneration (Leitsubstanzen).

	Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R-Quadrat
Referenz	Pt/C	54,4	0,993
	PtO _x	22,3	0,999
1. Generation	Co ₇₅ Mn ₂₅ O _x	19,4	0,998
	Co ₂₅ Mn ₇₅ O _x	11,8	0,999
	Co ₂₅ Cu ₇₅ O _x	7,6	0,998
	Mo ₅₀ Co ₅₀ O _x	5,0	0,999
	Fe ₉₈ Nb ₂ O _x	4,8	0,999
	Mn ₂₅ Ti ₇₅ O _x	4,4	0,993
	Mn ₇₅ Mo ₂₅ O _x	4,4	0,993
	Mn ₇₅ Ta ₂₅ O _x	3,8	1,000
	Cu ₂₅ Ni ₇₅ O _x	3,8	1,000
	Mo ₉₈ V ₂ O _x	3,3	0,973

Die in Tab. 2.7 aufgeführten Mischoxide wurden aufgrund ihrer Fluoreszenz entwickelnden Eigenschaft während der Hochdurchsatzmessungen der 1. Katalysatorgeneration zugeordnet und als Leitsubstanzen für weitere Dotierungen mit weiteren Elementen C (Mo, Co, Cu, Ni, Bi, In, Mn, Al, Fe, Nb, Ta, Cr, Zr, Ti) unter Bildung von ternären Mischoxidsystemen A_aB_bC_cO_x verwendet.

Von den ternären Mischoxiden der allgemeinen Zusammensetzung A_aB_bC_cO_x mit gleichen Anteilen a, b und c konnten nach Testung der Säurestabilität 55 Mischoxide zur weiteren Untersuchung der sauerstoffreduzierenden Aktivität genutzt werden. Von diesen 55 ternären Mischoxiden zeigten 33 Mischoxide (Tab. 6.20, Anhang) keine, 19 Mischoxide (Tab. 6.19, Anhang) eine geringe und die Mischoxide Co_{1/3}Cu_{1/3}Mn_{1/3}O_x, Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x und Cu_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x eine hohe Fluoreszenzentwicklung bei der ORR-Aktivitätsbestimmung in den Hochdurchsatzmessungen. In Abb. 2.34 a ist der zeitliche Verlauf der aktivsten ternären Mischoxide der 2. Katalysatorgeneration Co_{1/3}Cu_{1/3}Mn_{1/3}O_x, Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x und Cu_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x und der Referenz PtO_x dargestellt. Abb. 2.34 b zeigt die lineare Regressionsgerade dieser Verbindungen, deren Steigungswerte in Tab. 2.8 aufgelistet sind.

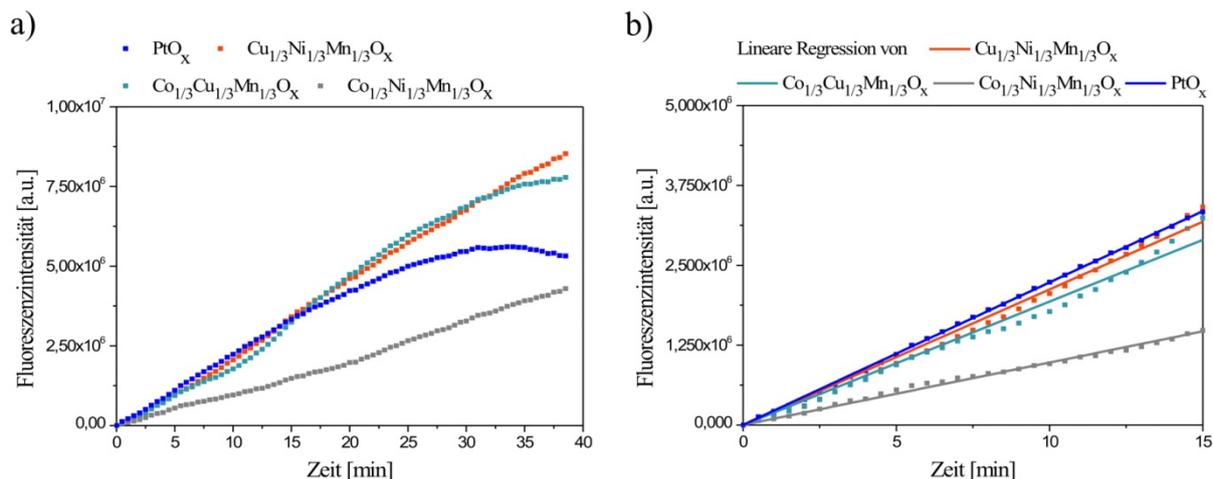


Abb. 2.34: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung $I_{\text{AOI}}^k(t)$ der aktivsten ternären Mischoxide $\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$, $\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ und $\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ und der Referenz PtO_x bei einem konstanten Potential von 50 mV und b) lineare Regressionsgerade dieser Materialien.

Der Fluoreszenzintensitätsverlauf der Verbindungen $\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ und $\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ (Abb. 2.34 a) zeigte bis zu einer Messzeit von 15 min vergleichbare Werte wie die der Referenz PtO_x . Die Verbindung $\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ zeigte über die gesamte Messzeit eine geringere Fluoreszenzentwicklung, als die der Referenz PtO_x und der beiden anderen Mischoxide. Ausgehend von der Leitsubstanz $\text{Co}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$ mit einer Steigung von $19,4 \cdot 10^4$ (Tab. 2.7), konnte durch eine Dotierung mit Cu keine Erhöhung der Fluoreszenzentwicklungssteigung erzielt werden. Hingegen führte die Dotierung des CoMnO_x -Systems mit dem Element Nickel zu einer Abnahme der Fluoreszenzentwicklung um den Faktor 2, dessen Steigungswerte bei $9,8 \cdot 10^4$ lagen. Durch eine aliquote Dotierung der Leitsubstanz $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$ mit Mn konnte hingegen die Fluoreszenzentwicklungssteigung der Verbindung $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$ von $3,6 \cdot 10^4$ (Tab. 2.7) um das Dreifache erhöht werden. Somit stellte die Verbindung $\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ mit einer Steigung von $21,2 \cdot 10^4$ das am höchsten Fluoreszenz verursachende Mischoxid der 2. Katalysatorgeneration dar.

Tab. 2.8: Durch die lineare Regression $I_{\text{AOI}}^k(t) = b_{\text{Ges}} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der Mischoxide aus der 2. Katalysatorgeneration und der Referenz PtO_x .

	Verbindung	Steigung $b_{\text{Ges}} (\cdot 10^4)$	kor. R-Quadrat
Referenz	PtO_x	22,3	0,999
2. Generation	$\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$	19,3	0,995
	$\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$	9,8	0,998
	$\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$	21,2	0,997

Um den Einfluss der Zusammensetzung a, b und c der aktivsten ternären Mischoxidsysteme $\text{Co}_a\text{Cu}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$, $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ und $\text{Cu}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ auf die Entwicklung der Fluoreszenz zu untersuchen, wurden von diesen ternären Mischoxidsystemen Verbindungen mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen a, b und c synthetisiert (Abschnitt 2.3.2) und in einem Hochdurchsatz-Prescreening auf ihre Säurestabilität getestet. Von den 10 (Tab. 2.9) als säurestabil eingestuften Verbindungen der 3. Katalysatorgeneration wurde die ORR-Aktivität über die zeitliche Fluoreszenzentwicklung ermittelt. Von jedem Mischoxidsystem $\text{Co}_a\text{Cu}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$, $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ und $\text{Cu}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ wurde der Fluoreszenzintensitätsverlauf der am stärksten Fluoreszenz verursachenden Verbindung in Abb. 2.35 a und die dazugehörigen linearen Regressionsgeraden in Abb. 2.35 b dargestellt.

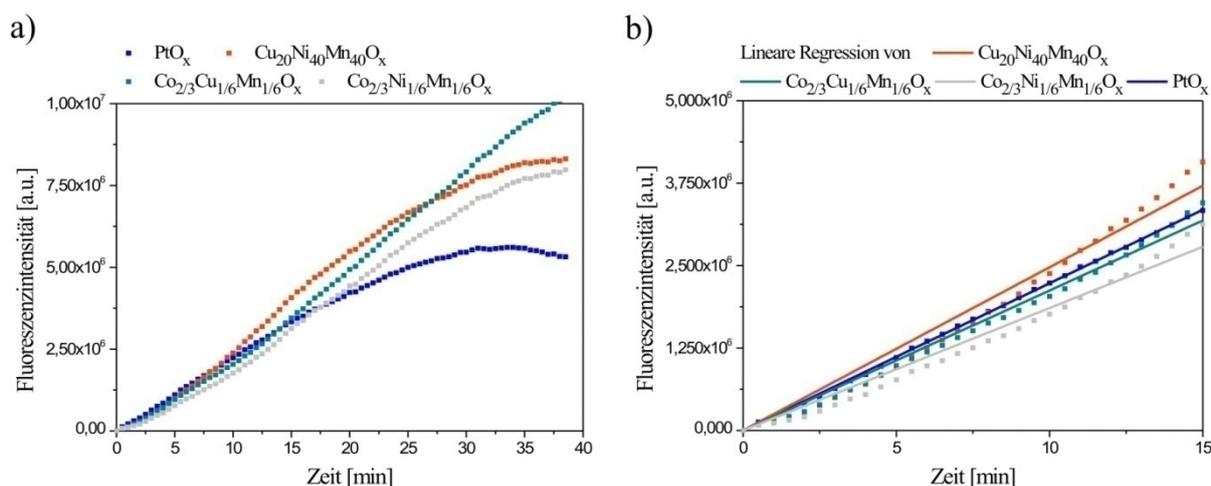


Abb. 2.35: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung $I_{\text{AOI}}^k(t)$ der aktivsten ternären Mischoxide $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ und der Referenz PtO_x bei einem konstanten Potential von 50 mV und b) lineare Regressionsgerade dieser Materialien.

Die Verbindungen $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ besaßen die höchsten Fluoreszenzintensitätswerte der untersuchten Mischoxidsysteme und wiesen zum Teil höhere Fluoreszenzintensitätsverläufe, als die der Referenz PtO_x (Abb. 2.35) auf. Die weiteren Zusammensetzungen der einzelnen Mischoxidsysteme mit den dazugehörigen Fluoreszenzentwicklungssteigungswerten sind in Tab. 2.9 aufgelistet. Beim Mischoxidsystem $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ ließ sich, ausgehend von der Verbindung $\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ der 2. Katalysatorgeneration mit einem Steigungswert von $9,8 \cdot 10^4$ (Tab. 2.8), durch eine Erhöhung des Mn-Anteils eine Zunahme der Steigung auf $15,8 \cdot 10^4$ und durch eine Erhöhung des Co-Anteils eine Zunahme auf $18,6 \cdot 10^4$ erzielen. Das Mischoxidsystem $\text{Co}_a\text{Cu}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ zeigte auch durch eine Variation der Zusammensetzung höhere Fluoreszenzentwicklungen

auf. Die Fluoreszenzintensitätssteigerung der Ausgangsverbindung $\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ der 2. Katalysatorgeneration lag bei $19,3 \cdot 10^4$ und nahm sowohl bei höheren Co-Anteilen als auch bei höheren Mn-Anteilen auf $21,2 \cdot 10^4$ bei der Verbindung $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und auf $21,3 \cdot 10^4$ bei der Verbindung $\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_x$ zu.

Tab. 2.9: Durch die lineare Regression $I_{\text{AOI}}^k(t) = b_{\text{Ges}} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigerungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der Mischoxide aus der 3. Katalysatorgeneration und der Referenz PtO_x .

	Verbindung	Steigung $b_{\text{Ges}} (\cdot 10^4)$	kor. R-Quadrat
Referenz	PtO_x	22,3	0,999
3. Generation	$\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_x$	21,1	0,999
	$\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{80}\text{O}_x$	16,1	0,995
	$\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{70}\text{O}_x$	21,5	0,998
	$\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{70}\text{O}_x$	19,4	0,998
	$\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{60}\text{O}_x$	18,2	0,999
	$\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$	24,7	0,991
	$\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$	18,6	0,992
	$\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_x$	15,8	0,996
	$\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$	21,2	0,996
	$\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_x$	21,3	0,995

Im ternären $\text{Cu}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ Mischoxidsystem stellte die Verbindung $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ das aktivste ternäre Mischoxid mit einer Fluoreszenzentwicklungssteigerung von $24,7 \cdot 10^4$ dar, dessen Fluoreszenzintensitätsverlauf zeitweilig sogar höher, als der der Referenz PtO_x (Abb. 2.35) war. Im Allgemeinen wurden durch eine Erhöhung des Mn-Anteils und/oder des Ni-Anteils höhere Steigerungswerte erzielt. Im Gegensatz zum Mn- und Ni-Anteil, scheint der Cu-Anteil keinen allzu großen Einfluss auf die Fluoreszenzentwicklung zu haben.

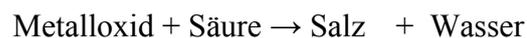
Nach Betrachtung der Fluoreszenzentwicklung während der ORR-Aktivitätsmessungen dienten von den untersuchten binären Mischoxiden der 1. Generation insgesamt 10 Verbindungen als Leitsubstanzen, bei denen die Verbindung $\text{Co}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$ die höchste Fluoreszenz verursachte. Durch die aliquote Dotierung der Leitsubstanzsysteme $\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{O}_x$ mit Cu oder Ni zu $\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ oder $\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ und $\text{Cu}_a\text{Ni}_b\text{O}_x$ mit Mn zu $\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ konnte eine Steigerung der Fluoreszenzentwicklung während der Hochdurchsatzmessungen erreicht werden. Die Änderung der Zusammensetzung a, b und c dieser aliquoten Verbindungen führte im Falle von $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ zu keiner merklichen und

im Falle der Verbindungen $\text{Co}_a\text{Cu}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ und $\text{Cu}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ zu einer erkennbaren Erhöhung der Fluoreszenzentwicklung. Während der Hochdurchsatzmessungen besaß das ternäre Mischoxid $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ die höchsten Fluoreszenzintensitätswerte im betrachteten Aktivitätskenngrößenbereich, die sogar die der Referenz PtO_x übertrafen.

2.5.3 Hochdurchsatz-Screening der elektrochemischen Katalysatorstabilität

Vor dem Screening der sauerstoffreduzierenden Aktivität der Mischoxide wurden diese in einem Hochdurchsatz-Prescreening auf ihre Stabilität gegenüber Säuren getestet. Das Prescreening-Messprinzip beruhte nur auf der Testung der chemischen Stabilität dieser Materialien gegenüber anorganischen Säuren und entsprach damit dem Millieu in einer MEA. Es berücksichtigte nicht die Stabilität der verwendeten Materialien gegenüber den elektrochemischen Parametern, wie z.B. dem angelegten Potential. Die Potentialeinwirkung während der Hochdurchsatzaktivitätsmessungen kann zum Auflösen der Mischoxide, d. h. zu einer elektrochemischen Instabilität führen und sollte im Falle der als aktiv eingestuften Mischoxide $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ überprüft werden.

Die Zersetzung des Metalloxides unter Einfluss des angelegten Potentials kann durch die Salzbildungsreaktion (Gl. 2.7) beschrieben werden. Die Säure HX stellt das zur Protonenleitfähigkeit der Katalysatorschicht benutzte saure Nafion dar. Das sich beim Auflösen der Mischoxide nach Gl. 2.7 als Reaktionsprodukt bildende Wasser verschiebt den pH-Wert des Fluoresceinelektrolyten ins basische und trägt somit zur Fluoreszenzbildung bei.



Demnach setzt sich die gemessene Gesamtfluoreszenzintensität $I_{\text{AOI,Ges}}^k$ während der Aktivitätsmessungen aus den durch die katalytische Reduktion des Sauerstoffes $I_{\text{AOI,ORR}}^k$ und den durch die Auflösung des Mischoxides unter Potentialeinwirkung $I_{\text{AOI,Auf}}^k$ verursachten Fluoreszenzintensitätsanteilen zusammen (Gl. 2.8). Der durch die elektrochemische Instabilität des Mischoxides erhaltene Beitrag der Fluoreszenzintensität kann durch die

Vermessung des Mischoxides unter Sauerstoffausschluss bestimmt werden. Demnach sollte ein ORR-aktives, elektrochemisch stabiles Mischoxid eine Fluoreszenz nur bei Anwesenheit des Eduktes und keine Fluoreszenz bei Abwesenheit des Eduktes entwickeln.

$$I_{\text{AOI,Ges}}^k = I_{\text{AOI,ORR}}^k + I_{\text{AOI,Auf}}^k \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Zur Überprüfung der elektrochemischen Stabilität der als aktiv eingestuften Mischoxide $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und der Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x wurden diese mit einem Ar-gesättigten, 25 μM Fluorescein enthaltenden Elektrolyten unter Argonatmosphäre bei einem konstanten Potential von 50 mV vs. SHE über einen Zeitraum von 39 min vermessen. Die erhaltenen Daten wurden nach Abschnitt 3.5.4 verarbeitet, visualisiert und die Steigung b_{Auf} der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung $I_{\text{AOI,Auf}}^k(t)$ nach Gl. 2.10 bestimmt.

$$\text{Ar-Atmosphäre:} \quad I_{\text{AOI,Auf}}^k(t) = b_{\text{Auf}} \cdot t \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Der über die Messung der elektrochemischen Stabilität der Materialien erhaltene Steigungswert der Fluoreszenzentwicklung stellt aufgrund der Abwesenheit des Eduktes Sauerstoff eine Größe zur Beurteilung der Mischoxidstabilität unter Potentialeinwirkung dar. In diesem Fall ist ein großer Steigungswert charakteristisch für eine hohe Instabilität des Mischoxides.

In Abb. 2.36 sind die zeitlichen Fluoreszenzentwicklungsverläufe I_{AOI}^k der Verbindungen Pt/C, PtO_x und $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ unter Verwendung eines sauerstoffgesättigten und eines Ar-gesättigten Fluoresceinelektrolyten in einer O_2 - bzw. Ar-Atmosphäre und die dazugehörigen linearen Regressionsgeraden zur Bestimmung der Fluoreszenzentwicklungssteigung dargestellt. Das Referenzmaterial Pt/C zeigt unter Ar-Bedingungen keine Fluoreszenzentwicklung und besitzt unter den eingestellten Messbedingungen eine hohe elektrochemische Stabilität. Demzufolge setzt die sich während der Aktivitätsmessungen entwickelnde Fluoreszenz nur aus dem katalytischen Anteil der Sauerstoffreduktion zusammen (Abb. 2.36 a und b). Sowohl beim PtO_x als auch beim $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ ist eine elektrochemische Instabilität der Verbindungen, die sich durch eine Fluoreszenzentwicklung in einer Ar-Atmosphäre äußert zu beobachten. Dabei liegt der Fluoreszenzintensitätswert der Referenz PtO_x im Vergleich zum Mischoxid $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ geringfügig höher.

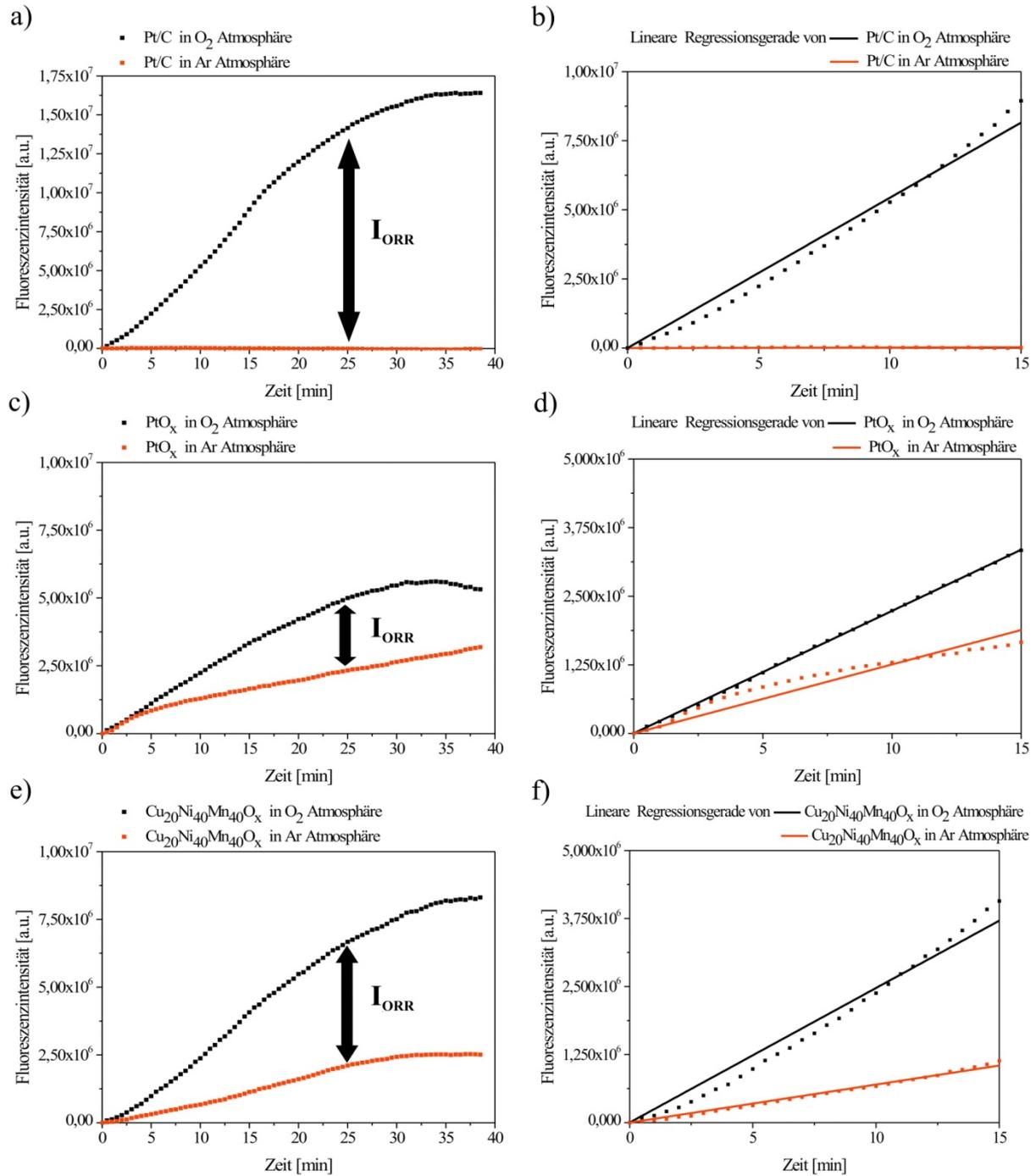


Abb. 2.36: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung I mit den dazugehörigen linearen Regressionsgeraden über den Verbindungen a,b) Pt/C, c, d) PtO_x und e, f) Cu₂₀Ni₄₀Mn₄₀O_x unter Verwendung eines sauerstoffgesättigten und eines Argesättigten Fluoresceinelektrolyten in einer O₂- bzw. Ar-Atmosphäre; schwarze Punkte: $I_{\text{AOI,Ges}}^k$; rote Punkte: $I_{\text{AOI,Auf}}^k$.

Um eine Aussage über die Größe der ORR-Aktivität der untersuchten Materialien treffen zu können, wurden aus dem Fluoreszenzentwicklungsverlauf der Verbindungen Pt/C, PtO_x, Cu₂₀Ni₄₀Mn₄₀O_x, Co_{2/3}Cu_{1/6}Mn_{1/6}O_x und Co_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O_x über eine lineare Regressionsgleichung $I_{AOI,x}^k(t) = b_x \cdot t$ (mit $x = \text{Ges}$ bzw. Auf) die Fluoreszenzsteigungswerte b_{Ges} (Gl. 2.9) und b_{Auf} (Gl. 2.10) bestimmt und die Steigung der ORR-Aktivität berechnet.

Der ORR-Aktivitätssteigungswert b_{ORR} ergab sich nach Gleichung Gl. 2.11 durch die Subtraktion des Steigungswertes b_{Auf} , der durch die elektrochemische Instabilität des Materials verursachten Fluorezenzentwicklung, vom Steigungswert b_{Ges} , der gemessenen Gesamtfluoreszenz.

$$b_{\text{ORR}} = b_{\text{Ges}} - b_{\text{Auf}} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

In Tab. 2.10 sind die Fluoreszenzsteigungswerte b_{Ges} , b_{Auf} und b_{ORR} aufgelistet. Im Gegensatz zur Referenz Pt/C, setzte sich die während der Hochdurchsatzmessungen detektierte Fluoreszenzentwicklung der Mischoxide nicht nur aus der ORR-Aktivität der Materialien zusammen. Das Mischoxid Co_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O_x wies mit einem b_{Auf} -Wert von $13,2 \cdot 10^4$ die größte und das Mischoxid Cu₂₀Ni₄₀Mn₄₀O_x die geringste elektrochemische Instabilität auf.

Tab. 2.10: Über eine lineare Regressionsgleichung $I_{AOI}^k(t) = b \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungs-Steigungswerte b_{Ges} in einer O₂- und b_{Auf} in einer Ar-Atmosphäre sowie die daraus berechneten Steigungswerte der ORR-Aktivität b_{ORR} .

Verbindung	Steigung ($\cdot 10^4$)		
	b_{Ges}	b_{Auf}	b_{ORR}
Pt/C	54,4	0	54,4
PtO _x	22,3	12,6	9,7
Cu ₂₀ Ni ₄₀ Mn ₄₀ O _x	24,7	7,0	17,7
Co _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O _x	18,6	13,2	5,4
Co _{2/3} Cu _{1/6} Mn _{1/6} O _x	21,2	11,8	9,4

Die Verbindung Cu₂₀Ni₄₀Mn₄₀O_x besaß mit einem Steigungswert b_{ORR} von $17,7 \cdot 10^4$ den höchsten ORR-Aktivitätsanteil, der im Vergleich zur Referenz Pt/C um den Faktor 3 kleiner war. Verglichen mit der über die gleiche Synthesemethode hergestellten Referenz PtO_x mit b_{ORR} -Werten von $9,7 \cdot 10^4$, konnten mit der Verbindung Cu₂₀Ni₄₀Mn₄₀O_x höhere und mit der Verbindung Co_{2/3}Cu_{1/6}Mn_{1/6}O_x vergleichbare ORR-Aktivitäten erzielt werden.

Bei allen untersuchten Mischoxiden $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und der Referenz PtO_x konnte unter Einwirkung eines Potentials eine Auflösung der Materialien beobachtet werden.

2.5.4 Massenspektrometrische Verifizierung der elektrochemischen Stabilität

Die Bestätigung der über die fluoreszenzbasierte Hochdurchsatzmessung erhaltenen elektrochemischen Instabilität der Mischoxide $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ konnte durch eine massenspektrometrische Analyse der nach der Fluoreszenzmessung aus dem Materialbereich entnommenen Elektrolyten erfolgen. Die Analyse basierte auf der Untersuchung des Elektrolyten mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) im Hinblick auf die in den Mischoxiden enthaltenen Elemente Cu, Ni, Mn und Co. Dazu wurde nur ein Materialbereich auf der Arbeitselektrodenplatte mit der zu untersuchenden Verbindung beschichtet und zur Unterdrückung der Querdiffusion ^[25] in die benachbarten Materialbereiche die Verbindungskanäle mit Glasfritten versehen. Dennoch war eine mögliche Diffusion der Metallionen nicht ganz auszuschließen, sodass die erhaltenen Werte nur relativ zueinander betrachtet werden konnten. Da die ICP-MS-Messungen lediglich zu einer qualitativen und nicht zu einer quantitativen Aussage herangezogen werden sollten, wurde die Analyse ohne Kalibrierung durchgeführt. Somit lieferten die erhaltenen Messwerte keine Aussage über die Konzentration der Elemente im Elektrolyten, sondern nur eine Aussage über den erhöhten Gehalt der Elemente gegenüber der als Vergleichslösung dienenden Ar-gesättigten 25 μM Fluoresceinlösung.

In allen Messungen konnten gegenüber der Ausgangslösung erhöhte Elementgehalte beobachtet werden, die auf eine Auflösung der Katalysatoren unter den gewählten Messparametern schließen ließen. Die höchsten Elementgehalte konnten in dem über der Verbindung $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ und die geringsten in dem über der Verbindung $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ entnommenen Elektrolyten erhalten werden.

Tab. 2.11: Mittels der ICP-MS erhaltene Gehalte der Elemente Cu, Ni, Mn und Co in den über den Verbindungen $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ entnommenen Elektrolyten.

Verbindung	Cu [cps]	Ni [cps]	Mn [cps]	Co [cps]
Ausgangslösung	1150	515	300	660
$\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$	12167	39662	35000	-
$\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$	9919	-	2750	4170
$\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$	-	2725	1700	2000

Die über die Hochdurchsatzmessungen erhaltene Aussage über die elektrochemische Instabilität der Verbindungen $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ konnte mittels der ICP-MS-Analyse des überstehenden Elektrolyten bestätigt werden. Somit ermöglicht die zur Bestimmung der ORR-Aktivität von Materialien angewandte fluoreszenz-basierte Hochdurchsatzmessanlage durch die Verwendung eines eduktfreien Elektrolyten die Bestimmung der elektrochemischen Stabilität von Materialien auf Mischoxidbasis.

3 Experimenteller Teil

3.1 Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der Fluoreszenzindikatoren

3.1.1 Herstellung der Fluoreszenzindikatorlösungen

Die Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon (7-Hydroxy-Cumarin) und Chinin wurden mit einer Konzentration von 25 μM jeweils in einem 1 l Rundkolben angesetzt. Hierzu wurden zunächst die entsprechenden Mengen an Fluoreszenzindikatoren abgewogen und mit ca. 800 ml deionisiertem Wasser versetzt, gerührt und auf 1 l mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Von jeder Fluoreszenzindikatorlösung wurden 600 ml in ein 800 ml Becherglas gefüllt und auf die Rührereinheit des Titrierautomaten (Methron) gestellt. Mit Hilfe des pH-Meters des Titrierautomaten und einem zusätzlichen pH-Meter (WTW), das zur Absicherung der gemessenen Werte diente, wurde der pH-Wert der Ausgangslösungen mit 1 M NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 10 eingestellt. Anschließend wurde der Vorratsbehälter des Titrierautomaten mit einer 1 M Schwefelsäure befüllt und der Titrierautomat so eingestellt, dass die Fluoreszenzindikatorlösung immer in 0,5 pH-Schritten von einem pH von 10 auf einen pH von 3 titriert wurde. Nachdem sich der gewünschte pH-Wert der Lösung eingestellt hatte, wurden von der Lösung im Becherglas immer 15 ml entnommen und in ein 20 ml Schnappdeckelglas umgefüllt. Anschließend wurde die nächste um einen pH-Wert von 0,5 reduzierte Lösung hergestellt, erneut 15 ml entnommen und der Vorgang solange wiederholt bis alle 20 Lösungen hergestellt waren. Die Lösungen mit den pH-Werten kleiner als 3 und größer als 10 wurden manuell mit konz. Schwefelsäure bzw. konz. Natronlauge angesetzt. Um eine starke Lichteinwirkung zu verhindern, wurden die so hergestellten 20 Fluoreszenzindikatorlösungen mit Alufolie umhüllt und an einem dunklen Ort bis zur Vermessung aufbewahrt.

3.1.2 UV/Vis-Charakterisierung der Fluoreszenzindikatorlösungen

Von den in Abschnitt 3.1.1 hergestellten Fluoreszenzindikatorlösungen wurden UV/Vis-Spektren mittels des UV/Vis-Multititerplattenreaders (*Biotek PowerWave*) aufgenommen. Als Multititerplatte diente eine sich aus 96 Reaktionsgefäßen zusammensetzende Quarzglasplatte. Die 20 Lösungen der vier Fluoreszenzindikatoren wurden auf die Multititerplatte aufgebracht, in dem 300 µl der entsprechenden Fluoreszenzindikatorlösung in eins der 96 Reaktionsgefäße pipettiert wurde. Anschließend wurden die UV/Vis-Spektren in einem Wellenbereich von 200–700 nm aufgenommen.

3.1.3 UV-Stabilitätsmessung der Fluoreszenzindikatoren

Zur Bestimmung der UV-Stabilität der Fluoreszenzindikatorlösungen wurde eine 254 nm UV-Lampe mit 2 x 8 Watt (*Benda*) verwendet. Diese wurde mit einem Abstand von 12,5 cm zum Boden und 6 cm über der Multititerplatte mit den Fluoreszenzindikatorlösungen (Abschnitt 3.1.2) positioniert. Um das Abdampfen der jeweils 300 µl Fluoreszenzindikatorlösungen zu verhindern, wurde die untere Seite der Multititerplatte in ein mit Eis gekühltes Styroporbehältnis gegeben. Anschließend wurden die Lösungen 1 h und 3 h lang den UV-Strahlen ausgesetzt. Nach den jeweiligen Kontaktzeiten wurde die Multititerplatte aus dem Testaufbau entnommen und die UV/Vis-Spektren der Fluoreszenzindikatorlösungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 200–700 nm im UV/Vis-Multititerplattenreader aufgenommen.

3.2 Kombinatorische Hochdurchsatz-Katalysatorsynthese

Die für diese Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden über eine modifizierte Sol-Gel-Methode synthetisiert, die auf den Arbeiten von Shimooka ^[217-219] basiert. Es wurden sowohl binäre als auch ternäre Mischoxide hergestellt. Dabei betrug das molare Verhältnis ^[220]:

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

mit: A, B, C verwendete Elemente

a, b, c molarer Anteil des Elements

3.2.1 Herstellung der Eduktlösungen

Die Eduktlösungen wurden mit einer Konzentration von $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ vor jeder Synthese neu angesetzt. Nach der Einwaage der entsprechenden Menge einer Vorstufe in einen Erlenmeyerkolben, wurde ein Gemisch aus einem Volumenanteil Isopropanol und einem Volumenanteil Propionsäure zugegeben und das Gewicht der Mischung notiert. Anschließend wurde die Mischung solange unter dem Siedepunkt gehalten bis eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlung der Mischung auf Raumtemperatur, wurde diese erneut auf das Ausgangsgewicht aufgefüllt und 20 min lang gerührt.

In Tab. 3.1 sind die für die Synthese der Katalysatoren verwendeten Elementvorstufen aufgelistet.

Tab. 3.1: Verwendete Elementvorstufen für die Synthese der Katalysatoren.

Element	Elementvorstufe	Summenformel
Mo	Molybdänacetat (dimer)	$\text{Mo}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8$
Co	Cobaltacetat tetrahydrat	$\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Bi	Bismutacetat	$\text{BiC}_6\text{H}_9\text{O}_6$
Ga	Galiumacetylacetonat	$\text{GaC}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$
V	Vanadiumtriisopropoxy oxid	$\text{VC}_9\text{H}_{21}\text{O}_4$
In	Indiumacetylacetonat	$\text{InC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$
Mn	Manganacetat dihydrat	$\text{MnC}_6\text{H}_9\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Ce	Ceracetat	$\text{CeC}_6\text{H}_9\text{O}_6$
Sm	Samariumacetat	$\text{SmC}_6\text{H}_9\text{O}_6$
Pr	Praseodymacetat trihydrat	$\text{PrC}_6\text{H}_9\text{O}_6$
Cu	Kupferacetat	$\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_4$
Ni	Nickelacetat tetrahydrat	$\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Al	Aluminiumacetat	$\text{AlC}_6\text{H}_9\text{O}_6$
Fe	Eisenacetat	$\text{FeC}_4\text{H}_6\text{O}_4$
Nb	Niobethoxid	$\text{NbC}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_5$
Ta	Tantaethoxid	$\text{TaC}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_5$
Cr	Cromacetat (Dimer) Monohydrat	$\text{Cr}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Zr	Zirconium-n-propoxid	$\text{ZrC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$
Ti	Titanisopropoxid	$\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$

3.2.2 Roboterunterstützte Synthese der Katalysatoren

Durch die Verwendung der Software *Plattenbau* ^[216] konnten die für die verschiedenen Zusammensetzungen benötigten Volumina und Pipettierschritte geplant und automatisch berechnet werden. Hierzu war lediglich die Angabe der gewünschten molaren Zusammensetzungen sowie die gewünschte molare Menge an Katalysatoren und die Konzentration der Vorstufen erforderlich. Um die räumliche Lage der Vorstufenlösungen und der zu synthetisierenden Verbindungen festzulegen, mussten außerdem sogenannte Reagenzien- und Syntheseracks definiert werden. Die in *Plattenbau* erstellten Pipettierlisten wurden nach dem Export in die Steuerungssoftware des Pipettierroboters (*MultiProbe IIex, Packard*) eingelesen.

Die in 20 ml Schnappdeckelgläser gefüllten Vorstufenlösungen wurden auf dem Reagenzienrack positioniert und in Abhängigkeit der für die Synthese benötigten Mengen manuell aufgefüllt. Die entsprechenden Volumina der Eduktlösungen wurden dann von dort mit einer von vier möglichen Pipettiernadeln des Pipettierroboters entnommen und in die auf dem Syntheserack befindlichen 1,5 ml GC-Gläschen wieder abgegeben. Dabei wurden zunächst die für die ersten 10 Katalysatoren notwendigen Komponenten pipettiert und anschließend erfolgte die Synthese der nächsten 10 Katalysatoren. Nachdem die Pipettierung des ersten Syntheseracks mit insgesamt 50 Katalysatormischungen abgeschlossen war, wurde diese 1 h lang auf dem Orbitalschüttler durchmischt. In der Zwischenzeit wurde die für die nächste Synthese erforderliche Pipettierliste in die Steuerungssoftware eingelesen und der Vorgang wurde solange wiederholt bis alle gewünschten Katalysatoren hergestellt waren. Anschließend wurden die Mischungen für 2 d im Abzug aufbewahrt, 10 d im Trockenschrank bei 45 °C zur Gelierung gebracht und nach dem in Abb. 3.1 angegebenen Temperaturprogramm unter Luft kalziniert. Die Pulverisierung der so erhaltenen Feststoffe erfolgte mit Hilfe eines Glasstabes.

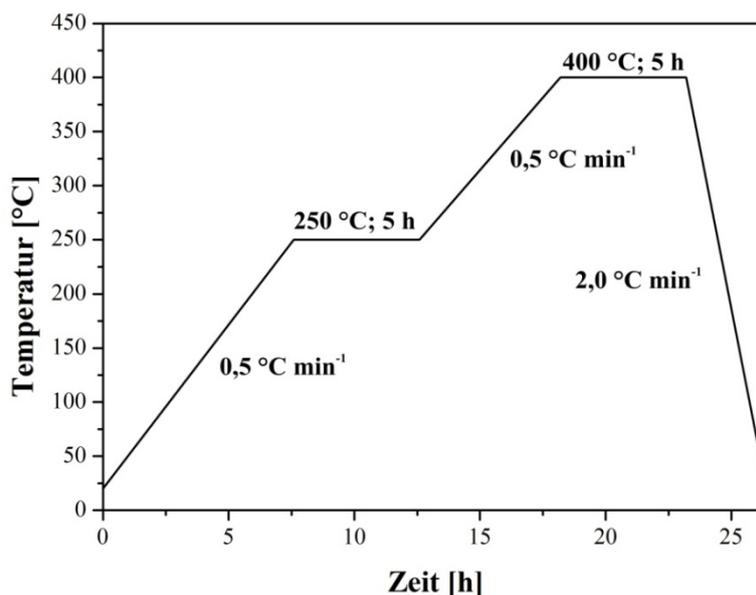


Abb. 3.1: Temperaturprogramm zur Kalzinierung der hergestellten Katalysatoren.

Insgesamt wurden 231 binäre Mischoxide der allgemeinen Zusammensetzung $A_aB_bO_x$ und 147 ternäre Mischoxide der allgemeinen Zusammensetzung $A_aB_bC_cO_x$ synthetisiert. Die synthetisierte Gesamtmenge eines Mischoxids betrug immer 350 μmol . In Tab. 6.9 bis Tab. 6.13 im Anhang sind die hergestellten Katalysatoren sowie deren chemische Zusammensetzungen aufgelistet.

3.3 Stabilität synthetisierter Katalysatoren

3.3.1 Säurestabilitätsbestimmung mittels UV/Vis-Multiplattenreader

Zur Testung der Säurestabilität wurden sogenannte Mikropipettierplatten (Greiner Bio-one), die sich aus 96 Reaktionsgefäßen zusammensetzen, verwendet. Pro Mikropipettierplatte wurden immer 50 Verbindungen untersucht. Von jeder Verbindung wurde eine Spatelspitze (3-5 mg) entnommen und in die Reaktionsgefäße der Mikropipettierplatte eingefüllt. Die genaue Verbindungsmenge wurde nicht jedes Mal bestimmt. Anschließend wurden die Katalysatoren mit 300 µl einer 1 M Schwefelsäurelösung bzw. 1 M Salpetersäurelösung versetzt und für 15 min auf einem Orbitalschüttler durchmischt. Nach Verschluss der Mikropipettierplatten mit Parafilm, wurden die Katalysatoren 72 h in der 1 M Schwefelsäure bzw. 1 M Salpetersäure belassen.

Nach 72 h erfolgte die Einteilung der Verbindungen in

- instabile Verbindungen, die eine Verfärbung der Schwefelsäure- bzw. Salpetersäurelösung durch das Auflösen der Verbindungen
- instabile Verbindungen die ein Auflösen der Verbindung unter Gasentwicklung
- augenscheinlich säurestabile Verbindungen, die keine Verfärbung und keine Gasentwicklung der Schwefelsäure- bzw. Salpetersäurelösung

zeigten. Nur die Verbindungen, die zu keiner Verfärbung der Säurelösung und keiner Gasentwicklung (3) führten wurden als augenscheinlich säurestabil eingestuft und für die weitere Testung der Säurestabilität berücksichtigt.

Diese Verbindungen wurden zur weiteren Charakterisierung mit einem UV/Vis-Multititerplattenreader (Biotek PowerWave) untersucht. Hierzu wurden 200 µl der überstehenden, mit den hergestellten Katalysatoren versetzten Säurelösung entnommen und in einen der 96 Bereiche einer Multititerplatte pipettiert. Zusätzlich wurde die Multititerplatte mit 200 µl der reinen Säure, die als Vergleichsmessung zur Hintergrundkorrektur diente, versetzt. Anschließend wurden die Multititerplatten in einem Wellenlängenbereich von 400-700 nm vermessen. Jede Multititerplatte wurde aus statistischen Gründen zweimal vermessen und jedes Mal wurde der Mittelwert der beiden Messungen betrachtet.

Nach einer Hintergrundkorrektur der erhaltenen Spektren mit Hilfe des Spektrums der reinen Säurelösung, wurden die Katalysatoren nach dem Absorptionsgrad ihrer Testlösungen in säurestabile und säureinstabile Verbindungen eingeteilt. Die Obergrenze für die Bezeichnung als säurestabile Verbindung lag bei einem willkürlich gewählten Absorptionsgrad von 8 %.

3.3.2 Säurestabilitätsbestimmung mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Da die auf Hauptgruppenelemente basierenden Verbindungen nicht zu einer Verfärbung der Testlösung führten, wurde die Säurestabilität dieser Verbindungen mit Hilfe der ICP-MS-Methode bestimmt. Damit wurden nur die Verbindungen untersucht, die einen Absorptionsgrad kleiner als 8 % zeigten.

Zur Charakterisierung der Säurestabilität dieser Verbindungen wurden diese in 1,5 ml Eppendorf Safe-Lock-Tubes gefüllt und die genaue Einwaage notiert. Dabei lagen die Verbindungsmengen immer zwischen 4–8 mg. Nach Zugabe von 300 µl einer 1 M Schwefelsäure wurden diese 30 min lang auf einem Orbitalschüttler durchmischt und 72 h lang in der Schwefelsäuretestlösung belassen. Anschließend wurde die überstehende Lösung abpipettiert und in GC-Vials gefüllt und massenspektrometrisch auf In und Bi untersucht.

Die ICP-MS-Messungen wurden von J. Sander mit einem *7500cx Agilent* Massenspektrometer durchgeführt. Nach einer 1:100 Verdünnung der Testlösung mit HNO₃ saurem Reinstwasser wurden diese massenspektrometrisch auf ¹¹⁵In und ²⁰⁹Bi untersucht.

3.4 Hydrophobisierung und Reinigung der Graphitarbeitselektrodenplatten

3.4.1 Hydrophobisierung der Graphitelektrode mittels Teflon

Zur Oberflächenmodifizierung der strukturierten Graphitplatten wurde eine 30%-ige Teflondispersion angesetzt, indem 100 ml einer 60%-igen Teflondispersion (Sigma-Aldrich) mit 100 ml deionisiertem Wasser verdünnt wurden. Die so hergestellte Teflondispersion wurde anschließend in die Kanäle und Vertiefungen der waagrecht ausgerichteten Graphitplatte bis zur deren vollständiger Bedeckung gegeben. Dabei musste darauf geachtet werden, dass die Unterseite der Graphitplatte keinen Kontakt zur Teflondispersion hatte. Nach einer Kontaktzeit von 30 sec wurde die Teflondispersion mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe entfernt. Anschließend wurde die Graphitplatte Kopf über gedreht und die letzten Reste der Dispersion wurden im Stickstoffstrom bei einem Druck von 3 bar entfernt. Zur vollständigen Versiegelung der mit Teflon beschichteten Graphitplatten wurden diese im Ofen nach dem in Abb. 3.2 gezeigten Temperaturprogramm ausgeheizt. Die nach der Versiegelung ungleichmäßig beschichteten Bereiche auf der Graphitplatte wurden anschließend mit einer

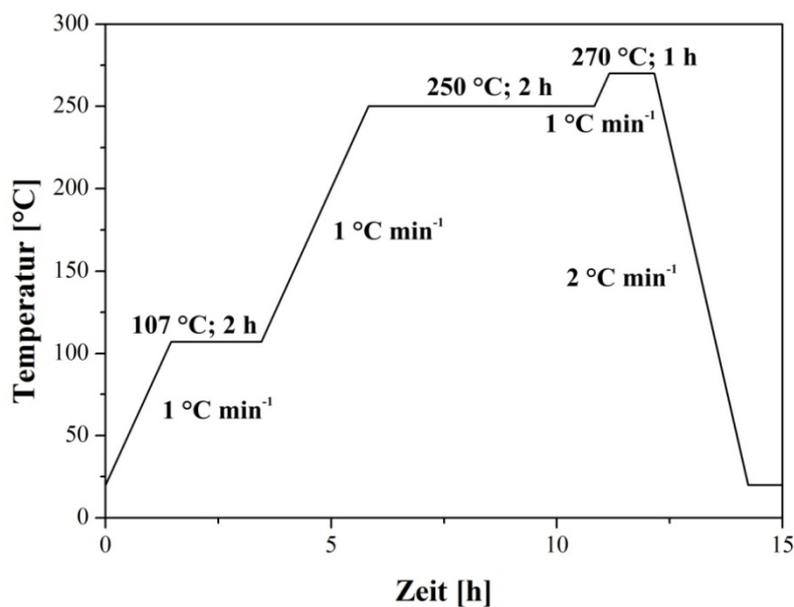


Abb. 3.2: Ofenprogramm zur Versiegelung der Graphitplatten mit Teflon.

Borstenbürste (*Dremel*) bei 7000 U min^{-1} poliert. Nach Reinigung der Platten mit Wasser wurde die sich auf den Katalysatorsots befindende Teflonschicht manuell mittels eines Fräasers und einer Positionierungshilfe entfernt.

3.4.2 Reinigung der verwendeten Graphitplatten zur Wiederverwendung

Die mit Teflon versiegelten Graphitplatten wurden vor jedem Screening sorgfältig gereinigt. Dazu wurden alle sich auf der Platte befindenden groben Verunreinigungen mit einem mit Wasser angefeuchteten Tuch entfernt. Anschließend wurde die ganze Platte mit deionisiertem Wasser abgespült und im N_2 -Strom getrocknet. Mit Hilfe eines Fräasers und einer Positionierungshilfe wurden die 60 sich auf der Arbeitsplatte befindenden Spots um 0,1 mm abgefräst. Nach erneutem Abspülen mit deionisiertem Wasser wurde die Platte im N_2 -Strom getrocknet und bis zum Beschichten der Graphitplatte im Exsikkator unter Ar aufbewahrt.

3.5 Screening der Katalysatoren

3.5.1 Elektrodenpräparation

Die aus Graphit bestehende Arbeitselektrodenplatte wurde vor jedem Screening sorgfältig, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, gereinigt. Je nach verwendetem Material wurde die Elektrode nach verschiedenen Methoden beschichtet.

3.5.1.1 Elektrodenpräparation der Referenz Pt/C

Die Beschichtung der Graphitplatte mit der Referenz Pt/C beruht auf der von Thungprasert^[213] beschriebenen Methode. Hierzu wurden 10 mg der Referenz Pt/C in 1,5 ml GC-Gläser eingewogen und mit 500 μl dest. Wasser und 60 μl einer 5%-igen Nafionlösung

(5% Nafion 117-Lösung) versetzt. Anschließend wurde die Mischung mit einem Kontaktschüttler durchmischt und zur Evakuierung der sich in den Katalysatorporen befindenden Luft bzw. Adsorbate unter HV-Bedingungen behandelt. Dazu wurde der Deckel der GC-Gläser mit einer an eine HV-Pumpe angeschlossenen Kanüleneinheit versehen und die Katalysator-Nafion/Wasser-Mischung durch das Anlegen eines Hochvakuums von ca. 10^{-3} bar 10 min lang behandelt. Danach wurde die Mischung 5 min lang im Ultraschallbad dispergiert. Von dieser Mischung wurden 30 μ l auf einen Materialbereich der Arbeitsplatte aufgebracht. Dies entsprach einer Belegungsmenge von 0,5 mg pro Spot. Anschließend wurde die Graphitplatte 30 min lang im Trockenschrank (Heraeus Vacutherm VT 6025) bei einer Temperatur von 70 °C getrocknet. Danach erfolgte eine Pipettierung der Spots mit jeweils 10 μ l der 5%-igen Nafionlösung mit anschließender 10-minütiger Behandlung im Trockenschrank bei 70 °C. Daraufhin wurden die so beschichteten Materialbereiche mit 500 μ l deionisiertem Wasser versetzt und die Nafionschicht wurde 5 h lang im Wasser aufbewahrt. Erst kurz vor Beginn der Hochdurchsatzmessung wurde das Wasser mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe entfernt.

3.5.1.2 Elektrodenpräparation der Referenz PtO_x und der Mischoxide

Die zum Beschichten der Mischoxide auf der Graphitplatte angewandte Methode basierte auf den Arbeiten von Welsch^[25]. Dazu wurden 2 bis 3 mg Katalysator in 1,5 ml GC-Gläser eingewogen und mit einem Gemisch aus 7 Volumenanteilen Ethylenglykol und 3 Volumenanteilen Wasser versetzt, sodass eine Massenkonzentration von 0,5 mg/30 μ l erreicht wurde. Anschließend wurden die Mischungen mit einem Kontaktschüttler durchmischt. Das Katalysator/Ethylenglykol/Wasser-Gemisch wurde 5 min lang im Ultraschallbad zur Dispergierung der Katalysatoren behandelt. Von diesem Gemisch wurden 30 μ l auf die entsprechenden Spots der Platte pipettiert und die Ethylenglykol/Wasser-Mischung über Nacht im Hochvakuum-Trockenschrank (Heraeus Vacutherm VT 6025) bei einem Druck von ca. 10^{-3} bar getrocknet.

Daraufhin wurden die Spots mit einer 0,05%-igen Nafionlösung beschichtet. Hierzu wurde zunächst eine Stammlösung aus 1 Volumenanteil Nafion (Standrad: 5% Nafion 117-Lösung) und 9 Volumenanteilen Wasser hergestellt. Danach wurde 1 Volumenanteil dieser Stammlösung mit 9 Volumenanteilen Isopropanol vermischt. Jeweils 10 μ l dieser

Nafionlösung wurden auf die Spots pipettiert. Anschließend wurde die Arbeitsplatte für ca. 20 min im Exsikkator unter Argon-Strom getrocknet. Zum Wässern der aufgebracht Nafionschichten wurden diese für 5 h unter 500 µl deionisiertem Wasser aufbewahrt, das erst direkt vor der Messung mit einer Wasserstrahlpumpe entfernt wurde.

3.5.2 Herstellung des für das Hochdurchsatz-Screening verwendeten Elektrolyten

In einem 5 l Meßkolben wurden 142,04 g Na_2SO_4 eingewogen, mit 3 l deionisiertem Wasser versetzt und gerührt. Nach vollständiger Auflösung wurden der Mischung 47,034 mg Fluorescein hinzugegeben und auf 5 l mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wurde mit konz. Schwefelsäure ein pH-Wert von 3,5 eingestellt. Das für jede Hochdurchsatz-Messung benötigte Volumen von 250 ml wurde in eine Gaswaschflasche umgefüllt und die Lösung wurde je nach Art der Messung mit Sauerstoff oder mit Argon durchspült. Dabei wurde der Elektrolyt zur Bestimmung der ORR-Aktivität 20 min lang mit Sauerstoff (O_2 4.5) und zur Bestimmung der elektrochemischen Stabilität 30 min lang mit Ar durchspült.

3.5.3 Fluoreszenzbasierte Hochdurchsatzmessungen

Alle Hochdurchsatzmessungen wurden in einem lichtdichten Kasten (s. Abb. 2.12) durchgeführt, in dem sich eine digitale, monochrome 12-Bit Kamera (Retiga 4000 R, *Q-Imaging*) befand, die mit einem Objektiv (TAM 25-HB/12, *Tamron*) und einem Bandeliminierungsfilter (E 420 LP, *Chroma Technology*) ausgestattet war sowie eine 254 nm UV-Lampe (VL-215 C, 2 x 15 W, *Vilber Lourmat*). Sowohl die Kamera als auch die UV-Lampe waren senkrecht zum Arbeitselektrodenbereich ausgerichtet und wurden so positioniert, dass eine möglichst gleichmäßige Belichtung der Arbeitselektrode gewährleistet war. Außerdem war der lichtdichte Kasten mit einer äußeren Lüftungseinheit versehen, so dass eine konstante Temperatur im Kasten gewährleistet war. Die schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abb. 2.14 dargestellt.

Die mit den zu vermessenden Katalysatoren beschichtete Arbeitselektrode wurde auf einer Cu-Folie positioniert und mit der sich in einem Rahmen befindenden Glovebag-Einheit verschlossen. Durch die untere Öffnung des Glovebags wurde eine Flasche mit dem sauerstoffgesättigten Elektrolyt, die mit Elektrolyt gefüllte Salzbrücke und eine Multipipette hineingelegt. Anschließend wurde der Glovebag mittels einer Verschlussleiste verschlossen und mit Sauerstoff geflutet. Unter Sauerstoffatmosphäre wurden mit einer Multipipette die äußeren Kanäle, der Referenzelektrodenbereich und die 60 Materialbereiche mit der Elektrolytlösung befüllt. Durch das Verziehen der Elektrolytlösungen wurden die sich zwischen den Materialbereichen befindenden inneren Kanäle gefüllt. Nach vollständigem Befüllen der Arbeitselektrodenplatte mit der Elektrolytlösung wurde der Referenzelektroden- und der Gegenelektrodenbereich mit der Salzbrückeneinheit verbunden. Die Salzbrücke wurde zuvor mit dem sauerstoffgesättigten Elektrolyten durch Anlegen eines Unterdrucks befüllt. Als Gegenelektrode diente ein Platinnetz, das in eine mit Elektrolyt gefüllte Schale eingesetzt wurde. Die Glovebag-Einheit wurde unter Sauerstoffstrom weggenommen und innerhalb weniger Sekunden gegen eine Quarzplatte ausgetauscht. Durch den in die Quarzplatte eingelassenen, gasdichten Aufnahmestutzen wurde die Referenzelektrode eingesetzt. Danach wurde die sich unter der Arbeitselektrode befindende Cu-Folie sowie die Gegenelektrode mit dem Potentiostaten kontaktiert und der Kasten lichtdicht verschlossen. In Abb. 3.3 ist die Innenansicht der Hochdurchsatzmessaanlage dargestellt.

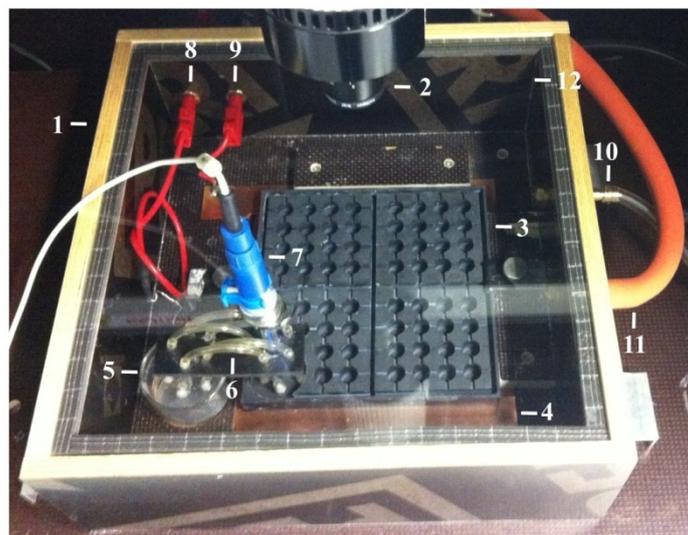


Abb. 3.3: Innenansicht der Hochdurchsatzmessaanlage (1) Holzrahmen, (2) CCD-Kamera, (3) Graphitplatte (Arbeitselektrodenplatte), (4) Kupferblech, (5) Elektrodengefäß mit Gegenelektrode, (6) Salzbrückeneinheit, (7) Referenzelektrode, (8) Kontaktierung Gegenelektrode, (9) Kontaktierung Arbeitselektrode, (10) Gaszufuhr, (11) Gasabfuhr, (12) auf den Holzrahmen aufgesetzte Quarzglasplatte.

Um den Temperatureinfluss im Kasten gering zu halten, wurde die Messung erst nach einer 40-minütigen Einlaufphase durchgeführt. Hierzu wurde nach der Einstellung des Potentials von 50 mV innerhalb der 39-minütigen Messzeit alle 30 Sekunden eine Aufnahme des Arbeitselektrodenbereichs mit Hilfe der Software *Image-Pro Plus* (Media Cybernetics) gemacht.

3.5.4 Verarbeitung der durch das Hochdurchsatz-Screening erhaltenen Daten

Alle im Hochdurchsatz-Screening erhaltenen Bilder wurden mit einer digitalen, monochromen 12-Bit Kamera (Retiga 4000 R, Q-Imaging) aufgenommen und mit der Software *Image-Pro Plus* (MediaCybernetics) sowie mit *Excel* (Microsoft) ausgewertet. Um den Hintergrund des fluoreszierenden Elektrolyten zu korrigieren, wurde vor Messbeginn ein Hintergrundbild des Arbeitselektrodenarrays aufgenommen und von den Messbildern subtrahiert. Mathematisch kann die Hintergrundkorrektur und damit der Erhalt jedes hintergrundkorrigierten Pixels n mit Gl. 3.1 beschrieben werden, wobei m die durch das Messbild erhaltenen und h die durch das Hintergrundbild erhaltenen Graustufenwerte des Pixels beschreibt.

$$n = m - h \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Außerdem war es notwendig, für die 60 Katalysatorbereiche der Arbeitselektrodenplatte kreisförmige Auswertungsbereiche, sogenannte Area of Interest (AOI), zu definieren. Somit konnten durch die Verwendung einer 12-Bit Kamera innerhalb eines AOI's jedem Pixel 4095 Graustufenwerte (12^{12}) zugeordnet werden. Durch die Summierung dieser Graustufenwerte I_n aller Pixel n innerhalb eines AOI's (85×85 Pixel^[25]) konnte ein Fluoreszenzintensitätswert des Gesamtbereiches (I_{AOI}) berechnet werden.

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

Die Fluoreszenzintensitätswerte I_{AOI} wurden aufgrund der radialen Intensitätsunterschiede (s. Abschnitt 2.1.5.2) der 60 Katalysatorbereiche auf der Arbeitselektrodenplatte mit einem örtlichen Korrekturfaktor k_m und einem durch die unterschiedliche Entfernung der 60 Materialbereiche zur Referenzelektrode bedingten Elektrolytwiderstandsfaktor k_E (s. Abschnitt 2.2.4) korrigiert. Die korrigierten Fluoreszenzintensitätswerte I_{AOI}^k wurden nach Gl. 3.3 erhalten.

$$I_{\text{AOI}}^k = k_m \cdot k_L \cdot I_{\text{AOI}} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Nach einer Nullpunktkorrektur wurden die Intensitätswerte I_{AOI}^k jedes Katalysatorbereichs gegen die Messzeit aufgetragen. Im Falle einer dreifachen Belegung einer Verbindung auf der Graphitplatte wurde der Mittelwert der Intensitätswerte gebildet und dann die Nullpunktkorrektur durchgeführt. Um einen schnellen Auswertungsprozess zwischen der Tabellenkalkulations-, der Bildakquisitions- und der Bildauswertungssoftware zu erreichen, wurden die in Gl. 3.1 bis 3.3 beschriebenen Vorgänge unter Verwendung einer Makrosoftware (Macro ToolsWorks, Petriner Software) vollständig automatisiert^[25].

3.6 Bestimmung der elektrochemischen Katalysatorstabilität

3.6.1 Hochdurchsatz-Screening der elektrochemischen Katalysatorstabilität

Die Untersuchung der fluoreszenzbasierten, elektrochemischen Stabilität der Katalysatoren wurde analog der in Abschnitt 3.5.3 beschriebenen Messmethodik bestimmt. Der Unterschied bestand lediglich in der Verwendung eines mit Ar durchspülten Elektrolyten sowie der Befüllung der Arbeitselektrodenplatte und der Durchführung der Messung in einer Argon-Atmosphäre. Die Verarbeitung der erhaltenen Messdaten erfolgte nach Abschnitt 3.5.4.

3.6.2 Verifizierung der elektrochemischen Katalysatorstabilität mittels ICP-MS

Zur Überprüfung der elektrochemischen Stabilität der Katalysatoren wurden diese nach der in Abschnitt 3.5.1.2 beschriebenen Beschichtungsmethode mit einer Belegungsmenge von 0,5 mg pro Spot aufgebracht. Durch die Beschichtung nur einer Verbindung pro Arbeitselektrodenplatte und die zusätzliche Verwendung von Glasfritten in den umliegenden Verbindungskanälen des beschichteten Spots konnte eine Elektrolytdiffusion benachbarter Materialbereiche in den beschichteten Spot bzw. eine mögliche Elektrolytdiffusion des beschichteten Spot in die Innenkanäle der Arbeitsplatte vermieden werden^[25]. Die Messungen wurden analog, wie in Abschnitt 3.5.3 beschrieben, mit einem Ar durchspülten Fluoresceinelektrolyten unter Ar-Atmosphäre bei einem konstanten Potential von 50 mV durchgeführt. Anschließend wurde die sich über dem beschichteten Materialbereich befindliche Lösung abpipettiert und in ein 5 ml Schnappdeckelglas umgefüllt. Als Vergleichsmessung diente der reine 25 μ M Fluoresceinelektrolyt. Die entnommenen Proben wurden von J. Sander mit einem 7500cx Agilent Massenspektrometer bei einer 1:100 Verdünnung der Testlösung mit HNO₃ saurem Reinstwasser massenspektrometrisch auf ⁶³Cu, ⁶⁰Ni, ⁵⁵Mn und ⁵⁹Co untersucht.

3.7 Berechnung der ORR-Aktivität und der elektrochemischen Stabilität der Katalysatoren

Die Analyse der in Abhängigkeit der Messzeit t aufgetragenen korrigierten Fluoreszenzintensitätswerte I_{AOI}^k (s. Abschnitt 3.5.4) mittels einer linearen Regressionsgeraden durch den Nullpunkt (Gl. 3.4) ermöglichte die Bestimmung der Fluoreszenzentwicklungssteigung b eines Katalysators während der fluoreszenzbasierten Hochdurchsatzmessungen.

$$I_{AOI}^k(t) = b \cdot t \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Je nach Art der gewählten Messdurchführung, kann über die Fluoreszenzentwicklungssteigung b eine Aussage über die Sauerstoffreduktionsaktivität oder die elektrochemische

Instabilität des Katalysators getroffen werden. Die Messung der Fluoreszenzentwicklung mit einem O₂- durchspülten Elektrolyten in einer O₂-Atmosphäre setzt sich aus den Fluoreszenzintensitäten der durch die Reduktion des Sauerstoffes I_{ORR} und durch die elektrochemische Auflösung des Katalysators I_{Auf} verursachten Fluoreszenz I_{Ges} (Gl. 3.5) zusammen. Folglich kann der sauerstoffreduzierende Anteil der Fluoreszenzentwicklung I_{ORR}, der der ORR-Aktivität eines Materials gleichzusetzen ist, aus der Gl. 3.5 durch Umformung berechnet werden (Gl. 3.6).

$$I_{AOI,Ges}^k = I_{AOI,ORR}^k + I_{AOI,Auf}^k \quad (\text{Gl. 3.5})$$

$$I_{AOI,ORR}^k = I_{AOI,Ges}^k - I_{AOI,Auf}^k \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$$\text{Ar-Atmosphäre: } I_{AOI,Auf}^k(t) = b_{Auf} \cdot t \quad (\text{Gl. 3.7})$$

$$\text{O}_2\text{-Atmosphäre: } I_{AOI,Ges}^k(t) = b_{Ges} \cdot t \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Bei Vermessung des Katalysators mit einem Ar durchspülten Elektrolyten in einer Ar-Atmosphäre konnte die Fluoreszenzentwicklung der durch die elektrochemische Auflösung des Katalysators I_{Auf} verursachten Fluoreszenz bestimmt und nach einer linearen Regression durch den Nullpunkt die Fluoreszenzentwicklungssteigung b_{Auf} (Gl. 3.7) berechnet werden. Die Fluoreszenzentwicklungssteigung b_{Auf} ist ein Maß, die der elektrochemischen Instabilität des Katalysators durch Auflösung unter Potentialeinwirkung gleichgesetzt werden kann (Gl. 3.6).

$$b_{ORR} = b_{Ges} - b_{Auf} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Der durch die Subtraktion der Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} von b_{Auf} erhaltene Steigungswert b_{ORR} (Gl. 3.9) ist ein Maß für die Aktivität eines Materials gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Modifikation einer zum Screening von methanoloxidierenden Katalysatoren geeigneten Hochdurchsatzmessanlage wurde eine optische Hochdurchsatzscreeningmethode und -messanlage entwickelt, die eine quantitative und parallele Erfassung der sauerstoffreduzierenden Aktivität von bis zu 60 Materialien auf bildbasiertem Wege erlaubt.

Die Detektion der Aktivität von Materialien bzgl. der Sauerstoffreduktion konnte durch die Änderung des Fluoreszenzverhaltens eines in der Elektrolytlösung enthaltenen Fluoreszenzindikators unter Anregung mit UV-Strahlen visualisiert werden. Hierzu wurden die Fluoreszenzeigenschaften der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin untersucht. Eine hohe Fluoreszenzempfindlichkeit, die sich in einer hohen Änderung der Absorption über einen großen Absorptionsumschlagsbereich äußerte und eine hohe Stabilität der Indikatoren gegenüber der Behandlung mit UV-Strahlen, gehörten zu den Anforderungen, die an den Fluoreszenzindikator gestellt wurden. Diese wurden nur von Fluorescein erfüllt, dessen Verwendung die qualitative und quantitative Bestimmung der ORR-Materialaktivität ermöglichte.

Mittels Anbringung eines externen Lüfters an die Messanlage, konnte die durch die UV-Lampe hervorgerufene erhöhte Temperatur in der Anlage umgangen werden und somit eine hohe Qualität der während der Hochdurchsatzmessungen aufgenommenen Bilder gewährleistet werden. Das optische Teilsystem der Messanlage wurde auf die neuen apparativen Gegebenheiten sowie die neue Elektrolytzusammensetzung angepasst. Die durch das Objektiv der CCD-Kamera hervorgerufene Vignettierung und die dadurch bedingte Fluoreszenzintensitätsinhomogenität in den erzeugten Bildern konnte durch die Bestimmung von 60 positionsabhängigen Fluoreszenzintensitätskorrekturfaktoren k_m ausgeglichen werden. Nach Anwendung der positionsabhängigen Korrekturfaktoren k_m auf einem Bild der Arbeitselektrodenplatte, zeigten die ortskorrigierten Fluoreszenzintensitätswerte der 60 den Materialbereichen entsprechenden AOIs eine geringe prozentuale Standardabweichung von 1,1 %.

Die während der Aktivitätsbestimmung der Referenz Pt/C beobachtete unzureichende mechanische Stabilität der Pt/C-Beschichtung auf dem verwendeten Arbeitselektrodenmaterial konnte durch die Anwendung einer an die Arbeiten von Thungprasert et al.^[213] anlehenden Beschichtungsmethode verbessert werden. Dennoch führten die identisch

beschichteten Pt/C-Schichten zu unterschiedlich starken Fluoreszenzintensitätsverläufen unter gleichen Messbedingungen, die auf einen von der Position der Materialbereiche abhängigen Elektrolytinnenwiderstand zurückzuführen waren. Die so erhaltenen ortsabhängigen Fluoreszenzintensitätswerte konnten durch die Einführung von sog. Elektrolytwiderstandskorrekturwerten k_E ausgeglichen werden. Die erhaltene hohe prozentuale Standardabweichung der 60 bestimmten Fluoreszenzintensitäten der Materialbereiche von ihrem Mittelwert von ca. 60 %, konnte durch die Einbeziehung der Korrekturwerte k_E auf ca. 5 % herabgesetzt werden.

Durch die Einführung der Korrekturfaktoren k_m und k_E konnte eine verlässliche Screeningmethode bzgl. der Sauerstoffreduktionsreaktion gewährleistet werden.

Basierend auf dem Hochdurchsatzprinzip, wurde in dieser Arbeit zur Auffindung neuer, sauerstoffreduzierender Materialien auf Mischoxidbasis der Sol-Gel-Prozess angewandt. Insgesamt wurden 378 Mischoxide synthetisiert, von denen 231 Mischoxide eine binäre Zusammensetzung des Types $A_aB_bO_x$ und 147 Mischoxide eine ternäre Zusammensetzung des Types $A_aB_bC_cO_x$ besaßen.

Die Mischoxide wurden in einem auf der UV/Vis-Analyse des Testmediums nach Kontakt mit dem Mischoxid beruhenden und in dieser Arbeit entwickelten Prescreening auf ihre Stabilität gegenüber einer 1 M Schwefelsäure getestet. Zur Untersuchung eines zusätzlichen oxidierenden Einflusses der Säure auf die Stabilität der Mischoxide wurden die synthetisierten Materialien mit einer 1 M Salpetersäure behandelt. Es konnte gezeigt werden, dass die gegenüber der Schwefelsäure als stabil eingestuft Mischoxide ebenfalls gegenüber der oxidierenden Wirkung der Salpetersäure stabil waren. Mit den bereits in Vorarbeiten ^[25] als säurestabil getesteten Verbindungen ergaben sich somit 172 säurestabile Verbindungen, die zur Testung hinsichtlich ihrer Aktivität gegenüber der Sauerstoffreduktionsreaktion herangezogen wurden. Somit konnte der Messaufwand des Hochdurchsatzaktivitäts-Screenings durch die entwickelte Prescreeningmethode reduziert werden.

Die katalytische Aktivität der als säurestabil eingestuft Mischoxide und die der Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x wurden im Hochdurchsatzscreening getestet und der Verlauf der Fluoreszenzentwicklung bei einem konstanten Potential beobachtet. Beim Screening der binären Mischoxide zur Auffindung einer Leitsubstanzstruktur zeigten 10 Verbindungen eine Fluoreszenzentwicklung, wobei die Verbindung $Co_{75}Mn_{25}O_x$ die höchste Fluoreszenz verursachte. Durch die aliquote Dotierung der Leitsubstanzsysteme $Co_aMn_bO_x$ mit Cu oder Ni zu $Co_{1/3}Cu_{1/3}Mn_{1/3}O_x$ oder $Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x$ und $Cu_aNi_bO_x$ mit Mn zu

$\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x$ konnte eine Steigerung der Fluoreszenzentwicklung während der Hochdurchsatzmessungen erreicht werden. Die Änderung der Zusammensetzung a, b und c dieser aliquoten Verbindungen führte im Falle von $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ zu keiner merklichen Erhöhung und im Falle der Verbindungen $\text{Co}_a\text{Cu}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ und $\text{Cu}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_x$ zu einer erkennbaren Erhöhung der Fluoreszenzentwicklung. Während der Hochdurchsatzmessungen besaß das ternäre Mischoxid $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$ die höchsten Fluoreszenzintensitätswerte im betrachteten Aktivitätskenngrößenbereich, die sogar die der Referenz PtO_x übertrafen.

Durch die Verwendung eines eduktfreien Elektrolyten, hergestellt durch die Spülung mit Ar, erfolgte die fluoreszenzbasierte Überprüfung der Stabilität der Mischoxide gegenüber elektrochemischen Parametern, wie z.B. dem angelegten Potential. Bei den als aktiv eingestuften Mischoxiden $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{40}\text{O}_x$, $\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ und $\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{O}_x$ konnte unter Einwirkung eines Potentials eine Auflösung der Materialien in Form einer Fluoreszenzentwicklung beobachtet werden. Die elektrochemische Instabilität dieser Verbindungen konnte mittels der ICP-MS-Analyse des überstehenden Elektrolyten verifiziert werden.

Die fluoreszenzbasierte Erfassung der elektrochemischen Stabilität von Oxidmaterialien mittels der hier entwickelten Hochdurchsatzmethode stellt aufgrund der parallelen Bestimmung von bis zu 60 Materialien eine schnelle, kostengünstige elektrochemische Stabilitätsbestimmungsmethode dar. Diese Hochdurchsatz-Stabilitätsbestimmungsmethode könnte zukünftig unter anderem bei der Suche nach alternativen Trägermaterialien zum Ersatz des instabilen, bisher als Trägermaterial genutzten Rußes in der Brennstoffzellenentwicklung dienen.

5 Literaturverzeichnis

Reference List

- [1] C. P. Jijil, S. M. Unni, K. Sreekumar, R. N. Devi, *Chem.Mater.* **2012**, *24*, 2823-2828.
- [2] L. Zhang, G. Henkelman, *J.Phys.Chem.C* **2012**, *116*, 20860-20865.
- [3] R. B. Valim, M. C. Santos, M. R. V. Lanza, S. A. S. Machado, F. H. B. Lima, M. L. Calegaro, *Electrochim.Acta* **2012**, *85*, 423-431.
- [4] C. J. Campbell, *Scientific American* **1998**, *278*, 8A.
- [5] M. Kaukonen, A. V. Krashennnikov, E. Kauppinen, R. M. Nieminen, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 159-165.
- [6] H. L. Maclean, L. B. Lave, *Progress in Energy and Combustion Science* **2003**, *29*, 1-69.
- [7] P. Tseng, J. Lee, P. Friley, *Energy* **2005**, *30*, 2703-2720.
- [8] Haman C.H., Vielstich W., *Elektrochemie*, 3. Auflage; Wiley- VCH Verlag Weinheim, **2003**.
- [9] C. Song, *Catal.Today* **2002**, *77*, 17-49.
- [10] B. Li, S. H. Chan, *Int.J.Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 3338-3345.
- [11] A. Casanova, *Journal of Power Sources* **1998**, *71*, 65-70.
- [12] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Annu.Rev.Mater.Res.* **2003**, *33*, 183-213.
- [13] Y. Wang, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Chem Rev* **2011**, *111*, 7625-7651.
- [14] R. F. Savinell, *Nat.Chem.* **2011**, *3*, 501-502.
- [15] Hirschenhofer J.H., Stauffer D.B., Engleman R.R., *Fuel Cell Handbook*, 3. Auflage; U.S. Department of Energy; Morgantown, **1994**.
- [16] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 3, Wiley VCH, Weinheim, **1997**.
- [17] S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings, *Prog.Energy Combust.Sci.* **2012**, *38*, 360-399.
- [18] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, *J.Electrochem.Soc.* **1992**, *139*, 2477-2491.
- [19] *Fuel Cell Handbook*, 7 th ed. U.S. Department of Energy, Morgantown, **2004**.

-
- [20] S. Dunn, *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, 27, 235-264.
- [21] J. M. Andujar, F. Segura, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, 13, 2309-2322.
- [22] D. h. Ye, Z. g. Zhan, *J.Power Sources* **2013**, 231, 285-292.
- [23] Schmidt V.M., *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, Wiley- VCH; Weinheim, **2003**.
- [24] C. Dogan, *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes, **2011**.
- [25] F. G. Welsch, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, **2011**.
- [26] G. Ertl, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 3524-3535.
- [27] F. Schuth, *Chemie in Unserer Zeit* **2006**, 40, 92-103.
- [28] S. Senkan, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, 312-329.
- [29] W. T. Grubb, *Nature* **1963**, 198, 883-&.
- [30] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *J.Am.Chem.Soc.* **2012**, 134, 3517-3523.
- [31] B. Viswanathan, C. Rao, U. V. Varadaraju, *Photo/Electrochem.Photobiol.Environ., Energy Fuel* **2006**, 43-101.
- [32] X. Liu, C. Meng, Y. Han, *J.Phys.Chem.C* **2013**, 117, 1350-1357.
- [33] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy Environ.Sci.* **2012**, 5, 6744-6762.
- [34] A. B. Anderson, T. V. Albu, *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147, 4229-4238.
- [35] W. Jin, M. S. Moats, S. Zheng, H. Du, Y. Zhang, J. D. Miller, *J.Phys.Chem.B* **2012**, 116, 7531-7537.
- [36] R. R. Adzic, J. X. Wang, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 8988-8993.
- [37] M. Lu, S. Kharkwal, H. Y. Ng, F. Y. Li Sam, *Biosens Bioelectron* **2011**, 26, 4728-4732.
- [38] A. Morozan, B. Jusselme, S. Palacin, *Energy Environ.Sci.* **2011**, 4, 1238-1254.
- [39] T. Poux, F. S. Napolskiy, T. Dintzer, G. Kerangueven, S. Ya. Istomin, G. A. Tsirlina, E. V. Antipov, E. R. Savinova, *Catal.Today* **2012**, 189, 83-92.
- [40] J. Xu, P. Gao, T. S. Zhao, *Energy Environ.Sci.* **2012**, 5, 5333-5339.
- [41] C. Zhang, K. Yanagisawa, H. Tao, A. Onda, T. Shou, S. Kamiya, *Catal.Lett.* **2012**, 142, 1128-1133.
- [42] J. Sunarso, A. A. J. Torriero, W. Zhou, P. C. Howlett, M. Forsyth, *J.Phys.Chem.C* **2012**, 116, 5827-5834.
-

- [43] E. M. Benbow, S. P. Kelly, L. Zhao, J. W. Reutenauer, S. L. Suib, *J.Phys.Chem.C* **2011**, *115*, 22009-22017.
- [44] P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, W. Schmickler, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2012**, *51*, 12997-13000.
- [45] K. Juttner, *Electrochimica Acta* **1984**, *29*, 1597-1604.
- [46] J. Feng, Y. Liang, H. Wang, Y. Li, B. Zhang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nano Res.* **2012**, *5*, 718-725.
- [47] L. Liu, E. Pippel, *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 2729-2733.
- [48] G. Gupta, D. A. Slanac, P. Kumar, J. D. Wiggins-Camacho, X. Wang, S. Swinnea, K. L. More, S. Dai, K. J. Stevenson, K. P. Johnston, *Chem.Mater.* **2009**, *21*, 4515-4526.
- [49] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J.Phys.Chem.C* **2008**, *112*, 2770-2778.
- [50] T. He, E. Kreidler, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2008**, *10*, 3731-3738.
- [51] S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, A. E. Russell, *J.Phys.Chem.B* **2006**, *110*, 14355-14362.
- [52] M. K. Jeon, C. H. Lee, G. I. Park, K. H. Kang, *J.Power Sources* **2012**, *216*, 400-408.
- [53] Van Thi Thanh Ho, Chun-Jern Pan, John Rick, Wei-Nien Su, Bing-Joe Hwang, *J.Am.Chem.Soc.* **2011**, *133*, 11716-11724.
- [54] S. J. Hwang, S. Kim, J. Lee, S. Lee, J. H. Jang, P. Kim, T. Lim, Y. Sung, S. J. Yoo, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 19508-19511.
- [55] Z. Awaludin, M. Suzuki, J. Masud, T. Okajima, T. Ohsaka, *J.Phys.Chem.C* **2011**, *115*, 25557-25567.
- [56] S. J. Yoo, S. J. Hwang, J. G. Lee, S. C. Lee, T. H. Lim, Y. E. Sung, A. Wieckowski, S. K. Kim, *Energy Environ.Sci.* **2012**, *5*, 7521-7525.
- [57] C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2012**, *14*, 6842-6848.
- [58] J. Luo, L. Yang, B. Chen, C. Zhong, *Dianhuaxue* **2013**, *18*, 496-507.
- [59] K. Jayasayee, J. A. R. Van Veen, T. G. Manivasagam, S. Celebi, E. J. M. Hensen, F. A. de Bruijn, *Appl.Catal., B* **2012**, *111-112*, 515-526.
- [60] J. H. Liu, M. K. Jeon, S. I. Woo, *Appl.Surf.Sci.* **2006**, *252*, 2580-2587.
- [61] S. J. Hwang, S. J. Yoo, S. Jang, T. H. Lim, S. A. Hong, S. K. Kim, *J.Phys.Chem.C* **2011**, *115*, 2483-2488.
- [62] C. Guelduer, S. Guenes, *Catal.Commun.* **2011**, *12*, 707-711.
- [63] Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, J. Zhang, *Chem.Soc.Rev.* **2010**, *39*, 2184-2202.

- [64] R. Loukrakpam, B. N. Wanjala, J. Yin, B. Fang, J. Luo, M. Shao, L. Protsailo, T. Kawamura, Y. Chen, V. Petkov, C. J. Zhong, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 562-572.
- [65] F. I. Pires, H. M. Villullas, *Int.J.Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 17052-17059.
- [66] Y. Liu, C. M. Hangarter, U. Bertocci, T. P. Moffat, *J.Phys.Chem.C* **2012**, *116*, 7848-7862.
- [67] S. W. Chou, J. J. Shyue, C. H. Chien, C. C. Chen, Y. Y. Chen, P. T. Chou, *Chem.Mater.* **2012**, *24*, 2527-2533.
- [68] M. Escudero-Escribano, A. Verdaguer-Casadevall, P. Malacrida, U. Groenbjerg, B. P. Knudsen, A. K. Jepsen, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *J.Am.Chem.Soc.* **2012**, *134*, 16476-16479.
- [69] K. Scott, W. Yuan, H. Cheng, *J.Appl.Electrochem.* **2007**, *37*, 21-26.
- [70] R. Callejas-Tovar, P. B. Balbuena, *J.Phys.Chem.C* **2012**, *116*, 14414-14422.
- [71] M. Oezaslan, F. Hasche, P. Strasser, *J.Electrochem.Soc.* **2012**, *159*, B444-B454.
- [72] A. Mani, V. I. Birss, *J.Electroanal.Chem.* **2012**, *687*, 102-110.
- [73] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J.Power Sources* **2011**, *196*, 666-673.
- [74] Y. Sha, T. H. Yu, B. V. Merinov, P. Shirvanian, W. A. Goddard, III, *J.Phys.Chem.C* **2012**, *116*, 21334-21342.
- [75] S. a. Jin, K. Kwon, C. Pak, H. Chang, *Catal.Today* **2011**, *164*, 176-180.
- [76] C. Liu, Y. Wei, K. Wang, *J Colloid Interface Sci* **2009**, *336*, 654-657.
- [77] A. M. Remona, K. L. N. Phani, *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)* **2011**, *11*, 385-393.
- [78] Q. He, S. Mukerjee, S. Parres-Esclapez, A. Bueno-Lopez, *J.Appl.Electrochem.* **2011**, *41*, 891-899.
- [79] B. N. Wanjala, B. Fang, R. Loukrakpam, Y. Chen, M. Engelhard, J. Luo, J. Yin, L. Yang, S. Shan, C. J. Zhong, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 795-806.
- [80] G. Y. Chen, D. A. Delafuente, S. Sarangapani, T. E. Mallouk, *Catalysis Today* **2001**, *67*, 341-355.
- [81] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. I. Ota, *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 105-109.
- [82] Y. Ohgi, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. i. Ota, M. Matsumoto, H. Imai, *Electrochim.Acta* **2012**, *68*, 192-197.
- [83] H. Y. Park, S. J. Yoo, S. J. Kim, S. Y. Lee, H. C. Ham, Y. E. Sung, S. K. Kim, S. J. Hwang, H. J. Kim, E. A. Cho, D. Henkensmeier, S. W. Nam, T. H. Lim, J. H. Jang, *Electrochem.Commun.* **2013**, *27*, 46-49.

-
- [84] A. Ezeta-Mejia, J. M. Mora-Hernandez, J. M. Hallen-Lopez, E. M. rce-Estrada, *Int.J.Electrochem.Sci.* **2013**, *8*, 2044-2055.
- [85] D. Zhao, S. Zhang, G. Yin, C. Du, Z. Wang, J. Wei, *Electrochim.Acta* **2013**, *91*, 179-184.
- [86] Y. Feng, A. Gago, L. Timperman, N. onso-Vante, *Electrochim.Acta* **2010**, *56*, 1009-1022.
- [87] D. A. Walsh, J. L. Fernandez, A. J. Bard, *J.Electrochem.Soc.* **2006**, *153*, E99-E103.
- [88] T. Xu, H. Zhang, Y. Zhang, H. Zhong, H. Jin, Y. Tang, *J.Power Sources* **2011**, *196*, 5849-5852.
- [89] R. Rego, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, M. C. Oliveira, *Electrochim.Acta* **2013**, *87*, 73-81.
- [90] H. Gharibi, F. Golmohammadi, M. Kheirmand, *Electrochim.Acta* **2013**, *89*, 212-221.
- [91] M. Ramanathan, V. Ramani, J. Prakash, *Electrochim.Acta* **2012**, *75*, 254-261.
- [92] D. N. Son, K. Takahashi, *J.Phys.Chem.C* **2012**, *116*, 6200-6207.
- [93] K. R. Lee, Y. S. Jung, S. I. Woo, *ACS Comb.Sci.* **2012**, *14*, 10-16.
- [94] A. Sarkar, A. V. Murugan, A. Manthiram, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 12037-12043.
- [95] T. H. Yu, Y. Sha, B. V. Merinov, W. A. Goddard, III, *J.Phys.Chem.C* **2010**, *114*, 11527-11533.
- [96] R. Manoharan, J. G. Goodenough, *Electrochim.Acta* **1995**, *40*, 303-307.
- [97] S. V. Mentus, *Electrochim.Acta* **2004**, *50*, 27-32.
- [98] F. Cheng, T. Zhang, Y. Zhang, J. Du, X. Han, J. Chen, *Angew.Chem., Int.Ed.* **2013**, *52*, 2474-2477.
- [99] E. L. Gyenge, J. F. Drillet, *J.Electrochem.Soc.* **2012**, *159*, F23-F34.
- [100] G. G. W. Lee, S. D. Minter, *ACS Sustainable Chem.Eng.* **2013**, *1*, 359-363.
- [101] L. Li, Z. Wei, S. Chen, X. Qi, W. Ding, M. Xia, R. Li, K. Xiong, Z. Deng, Y. Gao, *Chem.Phys.Lett.* **2012**, *539-540*, 89-93.
- [102] Y. Gorlin, C. J. Chung, D. Nordlund, B. M. Clemens, T. F. Jaramillo, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2687-2694.
- [103] C. Locatelli, A. Minguzzi, A. Vertova, S. Rondinini, *J.Appl.Electrochem.* **2013**, *43*, 171-179.
- [104] J. Seo, D. Cha, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, *Chem.Commun.(Cambridge, U.K.)* **2012**, *48*, 9074-9076.
-

-
- [105] E. N. Armstrong, K. L. Duncan, E. D. Wachsman, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2013**, *15*, 2298-2308.
- [106] Z. Cai, Y. Kuru, J. W. Han, Y. Chen, B. Yildiz, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 17696-17704.
- [107] H. T. Chen, P. Raghunath, M. C. Lin, *Langmuir* **2011**, *27*, 6787-6793.
- [108] Y. Chen, W. Jung, Z. Cai, J. J. Kim, H. L. Tuller, B. Yildiz, *Energy Environ.Sci.* **2012**, *5*, 7979-7988.
- [109] M. Cheriti, A. Kahoul, *Mater.Res.Bull.* **2012**, *47*, 135-141.
- [110] F. Dong, D. Chen, Y. Chen, Q. Zhao, Z. Shao, *J.Mater.Chem.* **2012**, *22*, 15071-15079.
- [111] F. Dong, D. Chen, R. Ran, H. Park, C. Kwak, Z. Shao, *Int.J.Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 4377-4387.
- [112] Z. Gao, X. Liu, B. Bergman, Z. Zhao, *J.Power Sources* **2011**, *196*, 9195-9203.
- [113] A. Grimaud, F. Mauvy, J. M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J. C. Grenier, *J.Electrochem.Soc.* **2012**, *159*, B683-B694.
- [114] Y. Guo, D. Chen, H. Shi, R. Ran, Z. Shao, *Electrochim.Acta* **2011**, *56*, 2870-2876.
- [115] Y. Guo, Y. Liu, R. Cai, D. Chen, R. Ran, Z. Shao, *Int.J.Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 14492-14500.
- [116] J. W. Han, B. Yildiz, *Energy Environ.Sci.* **2012**, *5*, 8598-8607.
- [117] J. Januschewsky, M. Stoeger-Pollach, F. Kubel, G. Friedbacher, J. Fleig, *Z.Phys.Chem.(Muenchen, Ger.)* **2012**, *226*, 889-899.
- [118] M. Kubicek, A. Limbeck, T. Fromling, H. Hutter, J. Fleig, *J.Electrochem.Soc.* **2011**, *158*, B727-B734.
- [119] X. X. Li, W. Qu, J. J. Zhang, H. J. Wang, *J.Electrochem.Soc.* **2011**, *158*, A597-A604.
- [120] Y. Niu, J. Sunarso, F. Liang, W. Zhou, Z. Zhu, Z. Shao, *J.Electrochem.Soc.* **2011**, *158*, B132-B138.
- [121] J. Suntivich, E. E. Perry, H. A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *Electrocatalysis* **2013**, *4*, 49-55.
- [122] F. Wang, D. Chen, Z. Shao, *J.Power Sources* **2012**, *216*, 208-215.
- [123] Y. Wang, H. P. Cheng, *J.Phys.Chem.C* **2013**, *117*, 2106-2112.
- [124] M. Yuasa, N. Yamazoe, K. Shimano, *J.Electrochem.Soc.* **2011**, *158*, A411-A416.
- [125] K. S. Lee, S. J. Yoo, Y. C. Nah, H. S. Kim, K. S. Park, J. W. Yun, *Electrochem.Solid-State Lett.* **2012**, *15*, B61-B64.
-

- [126] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat.Chem.* **2010**, *3*, 79-84.
- [127] J. Du, Y. Pan, T. Zhang, X. Han, F. Cheng, J. Chen, *J.Mater.Chem.* **2012**, *22*, 15812-15818.
- [128] H. Behret, H. Binder, G. Sandstede, *Electrochim.Acta* **1975**, *20*, 111-117.
- [129] D. Susac, A. Sode, L. Zhu, P. C. Wong, M. Teo, D. Bizzotto, K. A. R. Mitchell, R. R. Parsons, S. A. Campbell, *J.Phys.Chem.B* **2006**, *110*, 10762-10770.
- [130] D. Susac, L. Zhu, M. Teo, A. Sode, K. C. Wong, P. C. Wong, R. R. Parsons, D. Bizzotto, K. A. R. Mitchell, S. A. Campbell, *J.Phys.Chem.C* **2007**, *111*, 18715-18723.
- [131] S. J. Hibble, D. A. Rice, M. J. Almond, K. A. H. Mohammad, S. P. Pearse, J. R. Sagar, *J.Mater.Chem.* **1992**, *2*, 1237-1240.
- [132] H. Cui, R. D. Pike, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *J.Solid State Chem.* **1992**, *101*, 115-118.
- [133] P. Nekooi, R. Ahmadi, M. K. Amini, *J.Iran.Chem.Soc.* **2012**, *9*, 715-722.
- [134] M. R. Gao, J. Jiang, S. H. Yu, *Small* **2012**, *8*, 13-27.
- [135] K. Senevirathne, R. Hui, S. Campbell, S. Ye, J. Zhang, *Electrochim.Acta* **2012**, *59*, 538-547.
- [136] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, *J.Power Sources* **2008**, *184*, 104-119.
- [137] J. Wu, F. Xia, M. Pan, X. D. Zhou, *J.Electrochem.Soc.* **2012**, *159*, B654-B660.
- [138] A. Bonakdarpour, R. T. Tucker, M. D. Fleischauer, N. A. Beckers, M. J. Brett, D. P. Wilkinson, *Electrochim.Acta* **2012**, *85*, 492-500.
- [139] Z. Yan, J. Xie, J. Jing, M. Zhang, W. Wei, S. Yin, *Int.J.Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 15948-15955.
- [140] Y. Liu, S. Shrestha, W. E. Mustain, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 456-463.
- [141] S. Sharma, B. G. Pollet, *J.Power Sources* **2012**, *208*, 96-119.
- [142] C. Yao, F. Li, X. Li, D. Xia, *J.Mater.Chem.* **2012**, *22*, 16560-16565.
- [143] Y. J. Wang, D. P. Wilkinson, A. Guest, V. Neburchilov, R. Baker, F. Nan, G. A. Botton, J. Zhang, *J.Power Sources* **2013**, *221*, 232-241.
- [144] Y. J. Wang, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1187-1194.
- [145] A. Ignaszak, C. Song, W. Zhu, Y. J. Wang, J. Zhang, A. Bauer, R. Baker, V. Neburchilov, S. Ye, S. Campbell, *Electrochim.Acta* **2012**, *75*, 220-228.
- [146] L. Chevallier, A. Bauer, S. Cavaliere, R. Hui, J. Roziere, D. J. Jones, *ACS Appl.Mater.Interfaces* **2012**, *4*, 1752-1759.

- [147] S. Malkhandi, Y. Yan, V. Rao, A. Bund, U. Stimming, *Electrocatalysis* **2011**, *2*, 20-23.
- [148] F. Ettingshausen, A. Weidner, S. Zils, A. Wolz, J. Suffner, M. Michel, C. Roth, *ECS Trans.* **2009**, *25*, 1883-1892.
- [149] Y. Liu, W. E. Mustain, *J.Am.Chem.Soc.* **2013**, *135*, 530-533.
- [150] W. F. Maier, K. Stowe, S. Sieg, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 6016-6067.
- [151] J. J. Hanak, *Journal of Materials Science* **1970**, *5*, 964-&.
- [152] H. M. Geysen, R. H. Meloen, S. J. Barteling, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences* **1984**, *81*, 3998-4002.
- [153] G. Briceno, H. Y. Chang, X. D. Sun, P. G. Schultz, X. D. Xiang, *Science* **1995**, *270*, 273-275.
- [154] S. Voelkening, A. Ohrenberg, D. G. Duff, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, *76*, 718-722.
- [155] Scheidtmann J., Weiß P.A., Maier W.F., *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 79-89.
- [156] A. Hagemeyer, Strasser, A. F. Volpe, *High-Throuput Screening in Chemical Catalysis*, Wiley VCH, Weinheim, **2004**.
- [157] R. Ramos, M. Menendez, J. Santamaria, *Catalysis Today* **2000**, *56*, 239-245.
- [158] A. Corma, M. J. az-Cabanas, M. Moliner, C. Martinez, *Journal of Catalysis* **2006**, *241*, 312-318.
- [159] D. Wolf, O. V. Buyevskaya, M. Baerns, *Applied Catalysis A-General* **2000**, *200*, 63-77.
- [160] C. Breuer, M. Lucas, F. W. Schutze, P. Claus, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, *10*, 59-70.
- [161] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annual Review of Materials Research* **2006**, *36*, 281-331.
- [162] D. G. Duff, A. Ohrenberg, S. Voelkening, M. Boll, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 169-177.
- [163] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735-1737.
- [164] P. J. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. H. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 484-488.
- [165] P. Strasser, Q. Fan, M. Devenney, W. H. Weinberg, P. Liu, J. K. Norskov, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 11013-11021.

-
- [166] 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.
- [167] G. Grubert, S. Kolf, M. Baerns, I. Vauthey, D. Farrusseng, A. C. van Veen, C. Mirodatos, E. R. Stobbe, P. D. Cobden, *Applied Catalysis A-General* **2006**, *306*, 17-21.
- [168] M. L. Bricker, J. W. A. Sachtler, R. D. Gillespie, C. P. McGonegal, H. Vega, D. S. Bem, J. S. Holmgren, *Applied Surface Science* **2004**, *223*, 109-117.
- [169] L. Q. Chen, E. G. Derouane, J. C. Vedrine, *Applied Catalysis A-General* **2004**, *270*, 157-163.
- [170] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 609-611.
- [171] D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, D. S. Bem, R. W. Broach, G. J. Lewis, M. Miller, J. Moscoso, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *48*, 367-373.
- [172] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 2891-2894.
- [173] J. Klein, C. W. Lehmann, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 3369-3372.
- [174] N. Yao, G. X. Xiong, M. Y. He, S. S. Sheng, W. S. Yang, X. H. Bao, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 122-129.
- [175] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schuth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2800-2803.
- [176] S. Voelkening, A. Ohrenberg, D. G. Duff, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, *76*, 718-722.
- [177] M. Orschel, J. Klein, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, *38*, 2791-2794.
- [178] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, *389*, 944-948.
- [179] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 2028-2031.
- [180] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735-1737.
- [181] W. Maier, *Nachrichten aus Chemie Technik und Laboratorium* **1999**, *47*, 1207-1210.
- [182] F. G. Welsch, K. Stowe, W. F. Maier, *ACS Comb.Sci.* **2011**, *13*, 518-529.
- [183] F. G. Welsch, K. Stöwe, W. F. Maier, *Catalysis Today* **2011**, *159*, 108-119.
-

-
- [184] J. L. Fernandez, D. A. Walsh, A. J. Bard, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 357-365.
- [185] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 1420-1436.
- [186] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [187] B. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [188] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catalysis Today* **1997**, *35*, 293-317.
- [189] S. Klein, W. F. Maier, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1996**, *35*, 2230-2233.
- [190] H. K. Schmidt, *Chemie in Unserer Zeit* **2001**, *35*, 176-184.
- [191] B. C. Chan, R. X. Liu, K. Jambunathan, H. Zhang, G. Y. Chen, T. E. Mallouk, E. S. Smotkin, *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, *152*, A594-A600.
- [192] T. E. Mallouk, E. S. Smotkin, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, (Eds.: Vielstich W., A. Lamm, H. A. Gasteiger) John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2003**, pp. 334-347.
- [193] D. H. Lee, H. J. Sung, D. W. Han, M. S. Lee, G. H. Ryu, M. Aihara, K. Takatori, J. C. Park, *Yonsei Medical Journal* **2005**, *46*, 268-274.
- [194] N. Klonis, W. H. Sawyer, *Photochem.Photobiol.* **2000**, *72*, 179-185.
- [195] J. M. varez-Pez, L. Ballesteros, E. Talavera, J. Yguerabide, *J.Phys.Chem.A* **2001**, *105*, 6320-6332.
- [196] L. Wang, A. Roitberg, C. Meuse, A. K. Gaigalas, *Spectrochim.Acta, Part A* **2001**, *57A*, 1781-1791.
- [197] N. Klonis, W. H. Sawyer, *J.Fluoresc.* **1996**, *6*, 147-157.
- [198] A. Rasooly, A. Weisz, *Antimicrob.Agents Chemother.* **2002**, *46*, 3650-3653.
- [199] D. C. Neckers, *J.Photochem.Photobiol., A* **1989**, *47*, 1-29.
- [200] X. Gan, S. Liu, Z. Liu, X. Hu, Z. Cui, Y. Wang, *Spectrochim.Acta, Part A* **2012**, *97*, 161-166.
- [201] J. A. R. Mead, J. N. Smith, R. T. Williams, *Biochem.J.* **1955**, *61*, 569-574.
- [202] S. Mizukami, S. Okada, S. Kimura, K. Kikuchi, *Inorg.Chem.* **2009**, *48*, 7630-7638.
- [203] T. Masuda, Y. Muroya, N. Nakatani, *Biosci., Biotechnol., Biochem.* **1992**, *56*, 1257-1260.
- [204] J. Seixas de Melo, P. F. Fernandes, *J.Mol.Struct.* **2001**, *565-566*, 69-78.
-

-
- [205] M. Caselli, V. Daniele, A. Mangone, P. Paolillo, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *221*, 173-180.
- [206] P. Levillain, D. Fompeydie, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 2561-2563.
- [207] D. W. Fink, W. R. Koehler, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 990-993.
- [208] G. Sontag, G. Kainz, *Mikrochim. Acta* **1977**, *2*, 425-436.
- [209] S. G. Schulman, R. M. Threatte, CAPOMACC.AC, W. L. Paul, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1974**, *63*, 876-880.
- [210] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 770-775.
- [211] 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.
- [212] T. A. Zawodzinski, Jr., T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1981-1985.
- [213] S. Thungprasert, T. Sarakonsri, W. Klysubun, T. Vilaithong, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 6812-6815.
- [214] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage ed. WILEY-VCH, **2006**.
- [215] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley VCH, Weinheim, **2003**.
- [216] J. Scheidtmann, J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Science and Technology in Catalysis 2002* **2003**, *145*, 13-20.
- [217] H. Shimooka, M. Kuwabara, *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78*, 2849-2852.
- [218] H. Shimooka, M. Kuwabara, *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 2983-2985.
- [219] H. Shimooka, S. Kohiki, T. Kobayashi, M. Kuwabara, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1511-1512.
- [220] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3555-3560.
- [221] F. G. Welsch, *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [222] M. Lefevre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 8705-8713.

6 Anhang

6.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Typischer Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie mit den auftretenden (a) Elektrodenkinetikverlusten, (b) Ohmschen Membranverlusten, (c) Stofftransporthemmungsverlusten.	3
Abb. 1.2:	Zusammenhang zwischen der Zellspannung, dem Wirkungsgrad und der Leistungsdichte einer Brennstoffzelle.	4
Abb. 1.3:	Aufbau einer MEA mit beidseitig angeschlossenen Gasströmungsplatten.	8
Abb. 1.4:	Übersicht über die in der Literatur bekannten kathodischen Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Pt-Basis (PtM und PtMO _x); Literaturstellen sind angeben.	14
Abb. 1.5:	Übersicht über die in der Literatur bekannten kathodischen Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Pt Basis (PtXY und PtXYZ); Literaturstellen sind angeben.	15
Abb. 1.6:	Übersicht über die in der Literatur bekannten kathodischen Sauerstoffreduktionskatalysatoren auf Pd-Basis; Literaturstellen sind angeben.	16
Abb. 1.7:	Arbeitsablauf mit den vier Teilbereichen: Design of Experiment, Hochdurchsatz-Synthese, Hochdurchsatz-Screening , Data Mining in der Materialforschung.	20
Abb. 1.8:	Der Sol-Gel-Prozess, Reaktionsschritte und Produktspektrum.	24
Abb. 1.9:	Der Mechanismus des sauer katalysierten Sol-Gel-Prozesses am Beispiel des Tetraethoxysilans ^[25] .	25
Abb. 2.1:	Hochdurchsatzgraphitplattendesign mit 60 Materialbereichen, Verbindungs-kanälen und Referenzelektrodenbereich (links unten, b), a) Schnittlinie A-A.	29
Abb. 2.2:	Hochdurchsatzmessanlage zur optischen Bestimmung der Methanoloxidation, a) Innenansicht der lichtdichten Box (1) Salzbrücke, (2) Referenzelektrode, (3) Graphitplatte, (4) Kupferblech, (5) UV-Lampe, (6) CCD-Kamera, c) Salzbrückeneinheit, d) Gegenelektroden- und Referenzelektrodenbereich mit eingesetzter Salzbrückeneinheit.	30
Abb. 2.3:	Struktur der Chinin-Spezies: (1) Chinin, (2) Monokation und (3) Dikation des Chininmoleküls.	32
Abb. 2.4:	Struktur und schematische Farbdarstellung unter UV-Anregung von Fluorescein und die für die Fluoreszenzänderung verantwortlichen Derivate.	33

- Abb. 2.5: Struktur und schematische Farbdarstellung unter UV-Anregung von Phloxine B und die für die Fluoreszenzänderung verantwortlichen Derivate. 35
- Abb. 2.6: Umbelliferon (7-Hydroxycumarin) und das für die Fluoreszenzänderung verantwortliche Derivat. 36
- Abb. 2.7: pH-abhängige Absorptionsspektren einer 25 μM a-b) Fluoresceinlösung; c-d) Phloxine B-Lösung; e-f) Umbelliferonlösung und g-h) Chininlösung; Spektren a, c, e, f: Wellenlängenbereich von 200–700 nm und b, d, f, g: vergrößerte Ansicht der entsprechenden Fluoreszenzindikatorlösungsspektren. 39
- Abb. 2.8: pH-abhängige Absorption einer 25 μM a) Fluorescein-, b) Phloxine B-, c) Umbelliferon- und d) Chinin-Lösung bei den entsprechenden λ_{max} -Werten von a) 490 nm, b) 540 nm, c) 365 nm und d) 344 nm. 42
- Abb. 2.9: pH-abhängiges Absorptionsverhalten einer 25 μM a) Fluorescein-, b) Phloxine B-, c) Umbelliferon-, d) Chinin-Lösung vor und nach einer Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe für 1 und 3 h; λ_{max} -Werte: a) 490 nm, b) 540 nm, c) 365 nm und d) 344 nm. 44
- Abb. 2.10: Absorptionssteigungswerte b der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin vor und nach einer ein- und dreistündigen Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe. 45
- Abb. 2.11: Zeitlicher Einfluss der Temperatur auf die Intensität der aufgenommenen Bilder in einer Simulationsmessung ohne und mit Verwendung eines an die Messanlage angebrachten Lüfters. 47
- Abb. 2.12: Außenansicht der lichtdichten, um einen externen Lüfter erweiterten Hochdurchsatzmessanlage zur optischen Bestimmung der Aktivität sauerstoffreduzierender Materialien. 48
- Abb. 2.13: Schematische Darstellung des weiterentwickelten Messaufbaus zur Befüllung der Arbeitselektrodenplatte unter Sauerstoffatmosphäre; 1) UV-Lampe, 2) Lichtdichte Kabelschächte, 3) Elektrodengefäß mit Gegenelektrode (GE), 4) Fritten, 5) Referenzelektrode (RE), 6) CCD-Kamera, 7) Arbeitselektrode (AE, Graphitplatte), 8) Positionierungshilfe für die Graphitplatte, 9) Lichtdichte Box, 10) Halterungen für Kamera und UV-Lampe, 11) Holzrahmen, 12) Sauerstoffzufuhr, 13) Holzrahmen mit eingespannter Glovebag-Einheit, 14) Lüfter. 49
- Abb. 2.14: Schematische Darstellung des weiterentwickelten Messaufbaus zur Messung der Materialaktivität unter Sauerstoffatmosphäre; 1) UV-Lampe, 2) Lichtdichte Kabelschächte, 3) Elektrodengefäß mit Gegenelektrode (GE), 4) Fritten, 5) Referenzelektrode (RE), 6) CCD-Kamera, 7) Arbeitselektrode (AE, Graphitplatte), 8) Positionierungshilfe für Graphitplatte, 9) Lichtdichte Box, 10) Halterungen für Kamera und UV-Lampe, 11) Holzrahmen, 12) Sauerstoffzufuhr, 13) Quarzglasplatte, 14) Lüfter, 15) Gasdichter Aufnahmestutzen. 50

-
- Abb. 2.15: Bestimmung der Belichtungszeit mit 25 μM fluoresceinhaltigem Elektrolyt (pH-Wert 7) befüllte Graphitplatte; Darstellung der unter- und überbelichteten Bereiche durch die Variation der Belichtungszeit von a) 150 ms bis f) 400 ms. 51
- Abb. 2.16: Positionsabhängig ermittelte a) Korrekturfaktoren k_m auf der Arbeitselektrodenplatte; b) Standardabweichung. 53
- Abb. 2.17: Positionsabhängige, mit den k_m -Werten korrigierte Gesamtfluoreszenzintensität einer mit Elektrolyt befüllten Arbeitselektrodenplatte. 53
- Abb. 2.18: Die einzelnen Schritte der Beschichtungsmethode nach Welsch (links) und die Auswirkung dieser Methode auf das Fluoreszenzverhalten der Referenzmaterialien PtO_x und Pt/C, dargestellt durch ein hintergrundkorrigiertes Bild der Arbeitselektrodenplatte nach 15 min (rechts). 57
- Abb. 2.19: Die einzelnen Schritte der Beschichtungsmethode in Anlehnung an Thungprasert et al. (links) und die Auswirkung der so erhaltenen Katalysatorschicht auf das Fluoreszenzverhalten des Referenzmaterials Pt/C, dargestellt durch ein hintergrundkorrigiertes Bild der Arbeitselektrodenplatte nach 15 min (rechts). 58
- Abb. 2.20: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung der Referenz Pt/C bei einem konstanten Potential von 50 mV, Pt/C-Beschichtung (0,5 mg/Materialspot) auf vier verschiedenen Positionen der Arbeitselektrodenplatte (s. Abb. 2.19). 59
- Abb. 2.21: Schema der Hochdurchsatzarbeitselektrodenplatte zur Kennzeichnung der einzelnen 60 Materialpositionen; roter Bereich: Referenzposition; blaue Linie: Spiegelebene. 61
- Abb. 2.22: Zeitlicher Verlauf der über die 58 Positionen der Arbeitselektrodenplatte gemittelten Fluoreszenzintensitätswerte des Referenzmaterials Pt/C bei einem konstanten Potential von 50 mV in Abhängigkeit von zwei unterschiedlichen Leitsalzkonzentrationen des Fluoresceinelektrolyten; rot: Fluoreszenzintensitätsverlauf der Referenzposition 3-1; grau, blau: gemittelte Fluoreszenzintensitätswerte ($n = 58$) mit Fehlerbalken bei Verwendung eines 0,2 und 0,4 M Na_2SO_4 -haltigen Fluoresceinelektrolyten. 62
- Abb. 2.23: Positionsabhängige Elektrolytwiderstandskorrekturwerte k_E der Arbeitselektrodenplatte; rot: Referenzpositionen 3-1 und 1-3. 63
- Abb. 2.24: Zeitlicher, über die verschiedenen Positionen der Arbeitselektrodenplatte gemittelter Fluoreszenzintensitätsverlauf der Referenz Pt/C (0,5 mg/Position) ohne und mit Berücksichtigung von Elektrolytwiderstandskorrekturwerten bei einem konstanten Potential von 50 mV; rote Kurve: Fluoreszenzintensitätsverlauf der Referenzpositionen 3-1 aus Abschnitt 2.2.4. 64
-

- Abb. 2.25: Schematische Darstellung der 60 Positionen der Arbeitselektrodenplatte mit den Fluoreszenzintensitätswerten der korrigierten Referenz- (Position 3-1 und 1-3), Mittel- (Position 4-5 und 5-4) und Randpositionen (Position 1-8, 8-1 und 8-8) bei einer Messzeit von 15 min. 65
- Abb. 2.26: Zur Herstellung der Mischoxide verwendete Elemente und die binäre Kombination miteinander (farbig hinterlegt); grau: synthetisierte binäre Mischoxide $A_aB_bO_x$; blau: binäres Mischoxid $A_aB_bO_x$ diente lediglich als Grundoxid für weitere Kombinationen mit einem Element C zum ternären Mischoxid $A_aB_bC_cO_x$. 67
- Abb. 2.27: UV/Vis-Multiplattenreader (Biotek PowerWave) zum Hochdurchsatz-Prescreening der Säurestabilität synthetisierter Katalysatormaterialien mit eingesetzter Multititer-Quarzglasplatte 70
- Abb. 2.28: Vorgehensweise zur Bestimmung der Säurestabilität synthetisierter Verbindungen. 70
- Abb. 2.29: Absorptionsspektren der nach 72-stündiger Kontaktzeit mit der 1 M Schwefelsäurelösung erhaltenen Testlösungen synthetisierter Mischoxide von a) säurestabilen und b) säureinstabilen Mischoxiden. 71
- Abb. 2.30: Absorptionsspektren der nach 72-stündiger Kontaktzeit mit der 1 M Schwefelsäurelösung bzw. 1 M Salpetersäure erhaltenen Testlösungen für die Mischoxide a) $Co_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O_x$ und b) $Cu_{25}Ni_{75}O_x$. 74
- Abb. 2.31: Auswirkung der Diffusionsproblematik auf den zeitlichen Fluoreszenzintensitätsverlauf $I_{AOI}^k(t)$ über dem Mischoxid $Cu_{20}Ni_{40}Mn_{40}O_x$ in zwei unterschiedlichen Messungen als extrem Beispiel ; grau: Datenbereich zur Bestimmung der Fluoreszenzintensitätssteigung als Aktivitätskenngröße. 77
- Abb. 2.32: Vorgehensweise bei der Entwicklung neuer, auf Mischoxiden basierende, sauerstoffreduzierende Katalysatoren mit den entsprechenden Katalysatorgenerationen. 79
- Abb. 2.33: a) Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung $I_{AOI}^k(t)$ der Referenzmaterialien Pt/C und PtO_x sowie der Leitsubstanz $Co_{75}Mn_{25}O_x$ bei einem konstanten Potential von 50 mV und b) lineare Regressionsgerade dieser Materialien. 80
- Abb. 2.34: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung $I_{AOI}^k(t)$ der aktivsten ternären Mischoxide $Co_{1/3}Cu_{1/3}Mn_{1/3}O_x$, $Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x$ und $Cu_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x$ und der Referenz PtO_x bei einem konstanten Potential von 50 mV und b) lineare Regressionsgerade dieser Materialien. 82
- Abb. 2.35: Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung $I_{AOI}^k(t)$ der aktivsten ternären Mischoxide $Co_{2/3}Cu_{1/6}Mn_{1/6}O_x$, $Co_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O_x$ und $Cu_{20}Ni_{40}Mn_{40}O_x$ und der Referenz PtO_x bei einem konstanten Potential von 50 mV und b) lineare Regressionsgerade dieser Materialien. 83

Abb. 2.36:	Zeitlicher Verlauf der Fluoreszenzentwicklung I mit den dazugehörigen linearen Regressionsgeraden über den Verbindungen a,b) Pt/C, c, d) PtO _x und e, f) Cu ₂₀ Ni ₄₀ Mn ₄₀ O _x unter Verwendung eines sauerstoffgesättigten und eines Ar-gesättigten Fluoresceinelektrolyten in einer O ₂ - bzw. Ar-Atmosphäre; schwarze Punkte: I ^k _{AOI,Ges} ; rote Punkte: I ^k _{AOI,Auf} .	87
Abb. 3.1:	Temperaturprogramm zur Kalzinierung der hergestellten Katalysatoren.	95
Abb. 3.2:	Ofenprogramm zur Versiegelung der Graphitplatten mit Teflon.	98
Abb. 3.3:	Innenansicht der Hochdurchsatzmessanlage (1) Holzrahmen, (2) CCD-Kamera, (3) Graphitplatte (Arbeits Elektrodenplatte), (4) Kupferblech, (5) Elektrodengefäß mit Gegenelektrode, (6) Salzbrückeneinheit, (7) Referenzelektrode, (8) Kontaktierung Gegenelektrode, (9) Kontaktierung Arbeits Elektrode, (10) Schlauch Gaszufuhr, (11) Schlauch Gasabfuhr, (12) auf den Holzrahmen aufgesetzte Quarzglasplatte	102
Abb. 6.1:	UV/Vis-Spektrum einer 25 μM Fluoresceinlösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).	134
Abb. 6.2:	UV/Vis-Spektrum einer 25 μM Phloxine B-Lösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).	134
Abb. 6.3:	UV/Vis-Spektrum einer 25 μM Umbelliferon- (7- Hydroxycumarin) Lösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).	135
Abb. 6.4:	UV/Vis-Spektrum einer 25 μM Chininlösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).	135
Abb. 6.5:	Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 μM Fluoresceinlösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.	140
Abb. 6.6:	Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 μM Phloxine B-Lösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.	140
Abb. 6.7:	Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 μM Umbelliferonlösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.	141
Abb. 6.8:	Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 μM Chininlösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.	141

6.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Verschiedene Brennstoffzellentypen mit den jeweiligen Eigenschaften.	5
Tab. 1.2:	Übersicht über die Brennstoffzellengrundtypen.	6
Tab. 2.1:	pk _{s1} - und pk _{s2} -Werte der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin.	38
Tab. 2.2:	Literatur- und gemessene Werte der Wellenlänge des Absorptionsmaximums λ_{\max} der fluoreszenzverantwortlichen Spezies mit dem dazugehörigen pH-Wert der Fluoreszenzindikatorlösung.	40
Tab. 2.3:	Die nach Betrachtung der UV/Vis-Absorptionsspektren als säurestabil (max. Absorptionsgrad < 8 %) eingestuften Verbindungen und ihre maximale Absorption.	72
Tab. 2.4:	Die nach der Arbeit von Welsch ^[221] als säurestabil eingestuften Verbindungen (Teil 1).	73
Tab. 2.5:	Die nach der Arbeit von Welsch ^[221] als säurestabil eingestuften Verbindungen (Teil 2).	73
Tab. 2.6:	Maximale Absorption der überstehenden HNO ₃ - und H ₂ SO ₄ -Testlösungen der Verbindungen Co _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O _x und Co ₂₅ Cu ₇₅ O _x .	75
Tab. 2.7:	Durch die lineare Regression $I_{\text{AOI}}^k(t) = b_{\text{Ges}} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der Referenzmaterialien Pt/C und PtO _x sowie der Fluoreszenz verursachenden Mischoxide aus der 1. Katalysatorgeneration (Leitsubstanzen).	81
Tab. 2.8:	Durch die lineare Regression $I_{\text{AOI}}^k(t) = b_{\text{Ges}} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der Mischoxide aus der 2. Katalysatorgeneration und der Referenz PtO _x .	82
Tab. 2.9:	Durch die lineare Regression $I_{\text{AOI}}^k(t) = b_{\text{Ges}} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der Mischoxide aus der 3. Katalysatorgeneration und der Referenz PtO _x .	84
Tab. 2.10:	Über eine lineare Regressionsgleichung $I_{\text{AOI}}^k(t) = b \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} in einer O ₂ - und b_{Auf} in einer Ar-Atmosphäre sowie die daraus berechneten Steigungswerte der ORR-Aktivität b_{ORR} .	88
Tab. 2.11:	Mittels der ICP-MS erhaltene Gehalte der Elemente Cu, Ni, Mn und Co in den über den Verbindungen Cu ₂₀ Ni ₄₀ Mn ₄₀ O _x , Co _{2/3} Cu _{1/6} Mn _{1/6} O _x und Co _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O _x entnommenen Elektrolyten.	90

Tab. 3.1:	Verwendete Elementvorstufen für die Synthese der Katalysatoren.	94
Tab. 6.1:	Verwendete Metallvorstufen.	131
Tab. 6.2:	Sonstige Chemikalien und Arbeitsmittel.	132
Tab. 6.3:	Geräte-/Softwareverzeichnis.	133
Tab. 6.4:	Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Fluoresceinlösung.	136
Tab. 6.5:	Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Phloxine B-Lösung.	137
Tab. 6.6:	Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Umbelliferon-(7- Hydroxycumarin) Lösung.	138
Tab. 6.7:	Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Chininlösung.	139
Tab. 6.8:	Steigungswerte b, y-Achsenabschnitt a und der Korrelationskoeffizient der linearen Regressionsgeraden $y = b \cdot x + a$ des linearen Fluoreszenzbereiches der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin.	142
Tab. 6.9:	Zusammensetzung der synthetisierten binären Mischoxide $A_aB_bO_x$ (Teil 1).	142
Tab. 6.10:	Zusammensetzung der synthetisierten binären Mischoxide $A_aB_bO_x$ (Teil 2).	143
Tab. 6.11:	Zusammensetzung der synthetisierten binären Mischoxide $A_aB_bO_x$ (Teil 3).	144
Tab. 6.12:	Zusammensetzung der synthetisierten ternären Mischoxide $A_aB_bC_cO_x$ (Teil 1).	144
Tab. 6.13:	Zusammensetzung der synthetisierten ternären Mischoxide $A_aB_bC_cO_x$ (Teil 2).	145
Tab. 6.14:	Zusammensetzung der säureinstabilen Verbindungen; Säureinstabilität ist entweder durch eine vollständige Auflösung der Testsubstanzmenge, einer Verfärbung der Schwefelsäurelösung oder durch eine Gasentwicklung bedingt.	146
Tab. 6.15:	Die nach Betrachtung der UV/Vis-Absorptionsspektren als säureinstabil (max. Absorptionsgrad > 8 %) eingestuftten Verbindungen und ihre maximale Absorption.	147
Tab. 6.16:	Die nach Betrachtung der UV/Vis-Absorptionsspektren als säurestabil (max. Absorptionsgrad < 8 %), aber durch zusätzliche Betrachtung der ICP-MS Daten als säureinstabil eingestuftten Verbindungen und ihre maximale Absorption.	147

Tab. 6.17:	Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als inaktiv eingestuftes Mischoxide aus der 1. Katalysatorgeneration (Teil 1).	148
Tab. 6.18:	Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als inaktiv eingestuftes Mischoxide aus der 1. Katalysatorgeneration (Teil 2).	149
Tab. 6.19:	Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als wenig aktiv eingestuftes Mischoxide aus der 2. Katalysatorgeneration.	149
Tab. 6.20:	Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als inaktiv eingestuftes Mischoxide aus der 2. Katalysatorgeneration.	150
Tab. 6.21:	Über eine lineare Regressionsgleichung $I_{AOI}^k(t) = b \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} in einer O_2 - und b_{Auf} in einer Ar-Atmosphäre und die dazugehörigen Korrelationskoeffizienten.	151

6.3 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AOI	Auswertebereich (engl. Area of Interest)
a.u.	willkürliche Einheit (engl. arbitrary unit)
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CCD	Charge-coupled Device
cm	Zentimeter
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle
et al.	und andere
Gew.-%	Gewichtsprozent
GC	Gaschromatographie
g	Gramm
h	Stunde
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
mg	Milligramm
mm	Millimeter
M	Molare Masse oder Molar
min	Minute
ms	Millisekunden
Mol-%	Molprozent
MEA	Membran-Elektrodeneinheit
MFC	Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle
μl	Mikroliter

nm	Nanometer
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
Pt/C	auf Ruß geträgertes Platin
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
SOFC	Oxidkeramische-Brennstoffzelle
Tab.	Tabelle
t	Zeit
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar
Vol.-%	Volumenprozent
z.B.	zum Beispiel

6.4 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien und Arbeitsmittel

Tab. 6.1: Verwendete Metallvorstufen.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
$\text{Mo}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$	98 %	Sigma-Aldrich
$\text{CoC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	99 %	Lancaster
$\text{BiC}_6\text{H}_9\text{O}_6$	99,99 %	Sigma-Aldrich
$\text{GaC}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$	99,99 %	Sigma-Aldrich
$\text{VC}_9\text{H}_{21}\text{O}_4$	98 %	ABCR
$\text{InC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$	99,99 %	Sigma-Aldrich
$\text{MnC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6$	-	Sigma-Aldrich
$\text{CeC}_6\text{H}_9\text{O}_6$	99,9 %	Chempur Feinchemikalien
$\text{SmC}_6\text{H}_9\text{O}_6$	99,9 %	ABCR
$\text{PrC}_6\text{H}_9\text{O}_6$	-	ABCR
$\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_4$	98,0	ABCR
$\text{NiC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	98,0 %	Alfa Aesar
$\text{FeC}_4\text{H}_6\text{O}_4$	99,0 %	Sigma-Aldrich
$\text{NbC}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_5$	99,9 %	ABCR
$\text{TaC}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_5$	99,9 %	ABCR
$\text{Cr}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	99,0 %	Sigma-Aldrich
$\text{ZrC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$	70,00 Gew.% in n-Propanol	Sigma-Aldrich
$\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$	95,0 %	Alfa Aesar

Tab. 6.2: Sonstige Chemikalien und Arbeitsmittel.

Arbeitsmittel	Reinheit	Hersteller
Isopropanol	99,9 %	Sigma-Aldrich
Propionsäure	99,9 %	Acros Organics
Fluorescein	-	Sigma-Aldrich
Phloxine B	90 %	ABCR
Umbelliferon	99 %	Sigma-Aldrich
Chinin, anhydrous	98 %	Fluka
O ₂	4.5	Praxair
Ethylenglykol	99,9 %	Sigma-Aldrich
Nafion 117 Lösung, 5 %	-	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	99 %	Merck
Graphitplatte, 150 mm x 150 mm x 15 mm,	-	Graphite Cova
60 %-ige Teflondispersion	-	Sigma-Aldrich
Multipipette, Distriman	-	Gilson
Na ₂ SO ₄	p.a.	Sigma-Aldrich
Ar	5.0	Praxair
H ₂ SO ₄ Standard (Fixanal, 0,5 mol)	p.a.	Sigma-Aldrich
HNO ₃	69 %	VWR, ProLaBo
Ar	5.0	Praxair

6.5 Verzeichnis der verwendeten Geräte und Software

Tab. 6.3: Geräte-/Softwareverzeichnis.

Beschreibung	Typenbezeichnung	Hersteller
Software	Plattenbau 1.1.3	J. Scheidtmann
Software	Excel 2010	Microsoft
Software	Image-Pro Plus 6.2	Media Cybernetics
Software	Macro ToolsWorks 7.0.1	Pittrinec Software
Software	Image J 1.42q	Wayne Rasband
Pipettierroboter	MultiProbe Ilex	Packard
Software	WinREP 1.22	Perkin Elmer
Reinstwasseranlage	Elga Classic UVF	Elga Labwater
Orbitalschüttler	Titramax	Heidolph Instruments
Orbitalschüttler	VF 2	Janke & Kunkel
Ofen	CWF 1100	Carbolite
Ofen	Programm Controler 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
UV-Lampe	VL-215 C	Vilber Lourmat
Sauerstoffelektrode	CellOx 325	WTW
pH-Meter	Multi340i	WTW
UV/VIS	PowerWave XS	Biotek
Multiplattenreader		

6.6 UV/Vis-Spektren der Fluoreszenzindikatoren

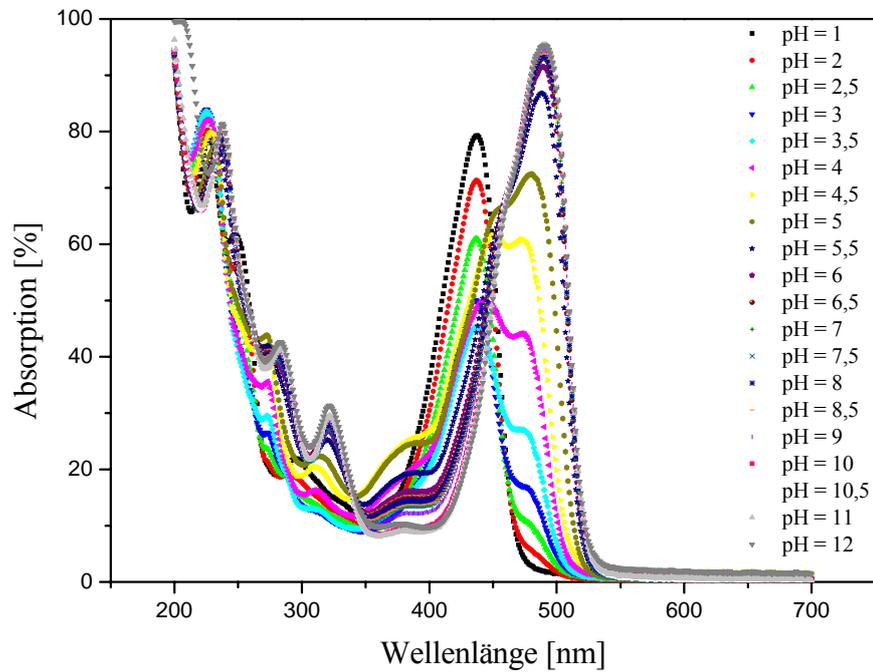


Abb. 6.1: UV/Vis-Spektrum einer 25 μM Fluoresceinlösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).

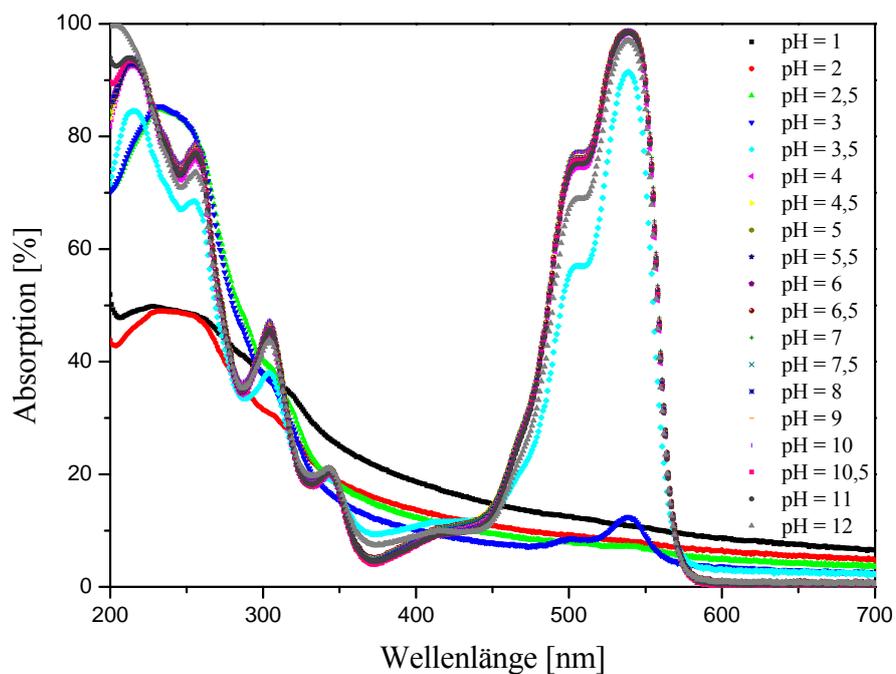


Abb. 6.2: UV/Vis-Spektrum einer 25 μM Phloxine B-Lösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).

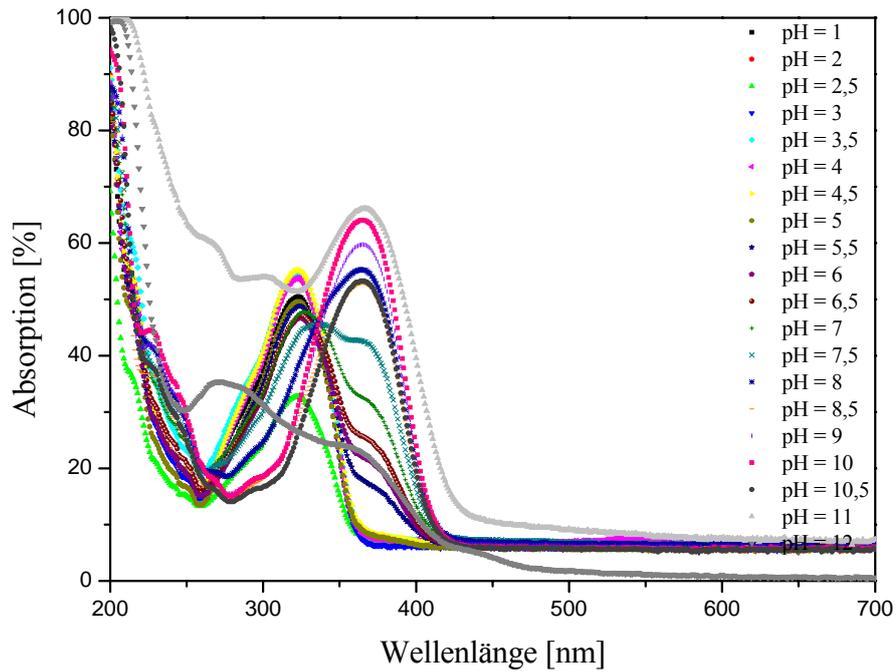


Abb. 6.3: UV/Vis-Spektrum einer 25 µM Umbelliferon- (7- Hydroxycumarin) Lösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).

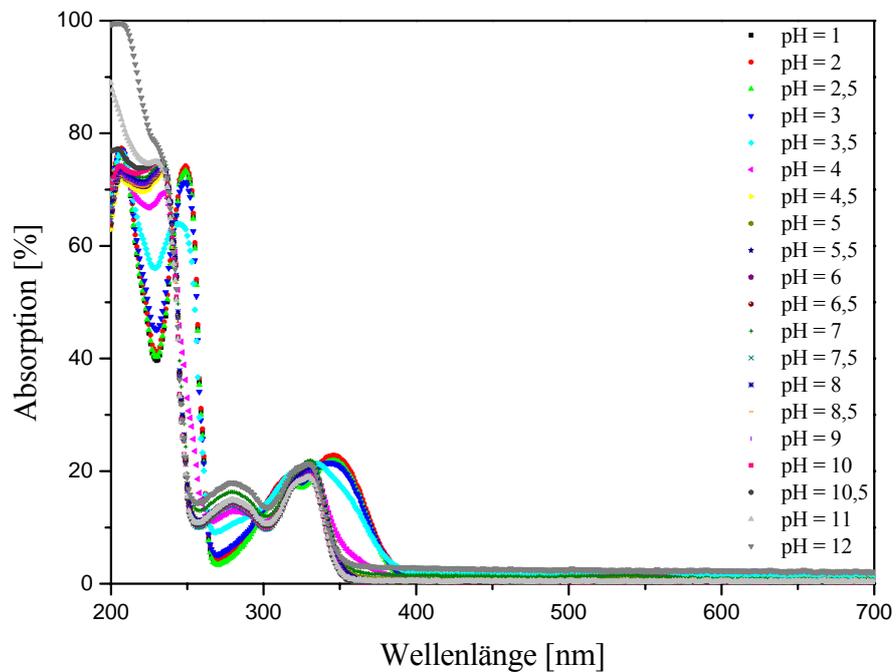


Abb. 6.4: UV/Vis-Spektrum einer 25 µM Chininlösung bei verschiedenen pH-Werten (pH = 1–12).

Tab. 6.4: Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Fluoresceinlösung.

pH (Soll) [-]	pH (Ist) [-]	Absorptionsmax. [%]	Wellenlänge [nm]
1	1,12	79,3	437
2	2,06	71,3	437
2,5	2,55	60,9	437
3	3,04	50,0	437
3,5	3,52	45,3	437
4	4,01	50,1	444
4,5	4,48	61,5	450
5	4,97	72,4	480
5,5	5,48	86,8	488
6	6,01	91,5	489
6,5	6,49	93,0	490
7	6,93	93,7	490
7,5	7,36	93,2	490
8	7,90	93,4	490
8,5	8,38	93,9	490
9	8,97	94,5	490
10	9,89	95,5	490
10,5	10,51	95,8	490
11	10,93	95,4	490
12	11,87	95,3	490

Tab. 6.5: Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Phloxine B-Lösung.

pH (Soll)	pH (Ist)	Absorptionsmax.	Wellenlänge
[-]	[-]	[%]	[nm]
1	1,42	-	-
2	2,12	-	-
2,5	2,50	-	-
3	3,04	12,37	538
3,5	3,56	91,42	539
4	3,96	98,33	540
4,5	4,23	98,64	540
5	5	98,47	540
5,5	5,58	98,48	540
6	5,93	98,50	540
6,5	6,59	98,62	540
7	7,06	98,82	540
7,5	7,45	98,55	540
8	8,01	98,55	540
9	8,88	98,80	540
10	9,97	98,82	540
10,5	10,48	98,57	540
11	10,91	98,46	540
12	11,77	97,03	540

Tab. 6.6: Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Umbelliferon-(7- Hydroxycumarin) Lösung.

pH (Soll) [-]	pH (Ist) [-]	Absorption [%]	Wellenlänge [nm]
1	1,16	50,5	323
2	1,94	53,7	323
2,5	2,43	32,7	323
3	3,04	54,4	324
3,5	3,76	54,5	324
4	4,06	53,8	324
4,5	4,61	55,1	324
5	5,01	49,5	324
5,5	5,77	48,7	325
6	6,21	46,7	325
6,5	6,49	47,2	326
7	7,01	47,8	327
7,5	7,3	45,5	340
8	7,95	55,2	365
8,5	8,62	52,8	365
9,5	9,52	59,7	365
10	9,96	59,8	365
10,5	10,45	64,0	365
11	11,05	53,2	366
12	12,1	66,1	366

Tab. 6.7: Wellenlängen der Absorptionsmaxima der verschiedenen pH-Lösungen einer 25 μ M Chininlösung.

pH (Soll) [-]	pH (Ist) [-]	Absorptionmax. [%]	Wellenlänge [nm]
1	1,09	22,08	348
2	2,1	22,79	346
2,5	2,57	21,84	346
3	3,02	21,42	344
3,5	3,53	21,30	344
4	4,01	20,08	331
4,5	4,52	20,20	331
5	5,02	20,63	331
5,5	5,54	20,26	331
6	6,02	20,08	331
6,5	6,52	20,26	331
7	6,99	21,90	331
7,5	7,45	20,02	331
8	8,01	20,26	331
8,5	8,47	19,52	331
9	9,08	19,89	331
10	9,99	19,03	330
10,5	10,51	18,78	330
11	11	18,90	330
12	12	21,30	329

6.7 UV-Stabilität der Fluoreszenzindikatoren

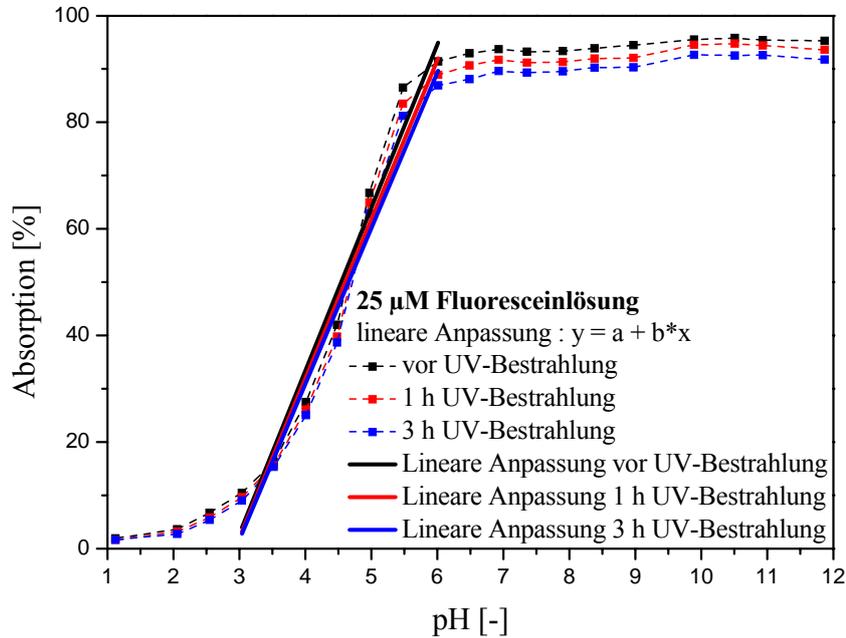


Abb. 6.5: Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 µM Fluoresceinlösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.

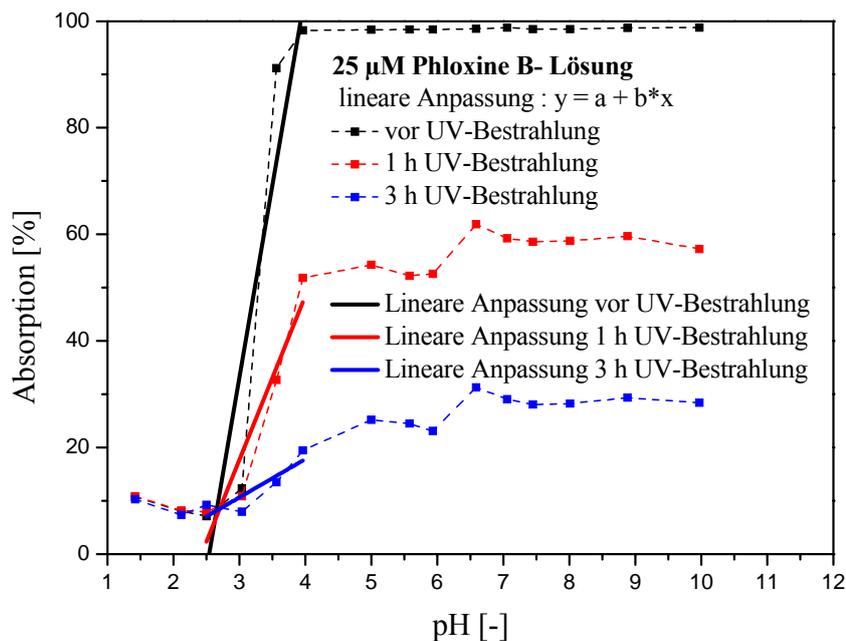


Abb. 6.6: Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 µM Phloxine B-Lösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.

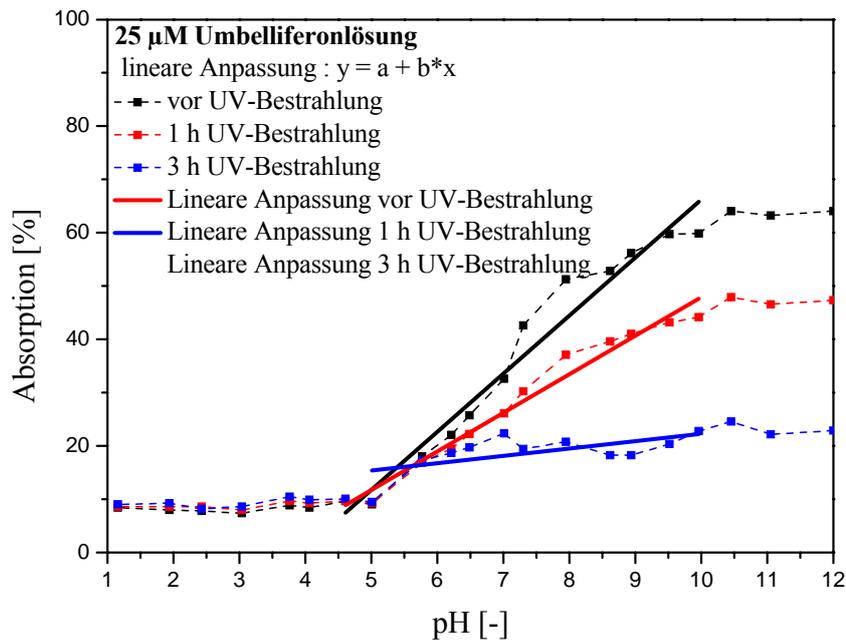


Abb. 6.7: Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 µM Umbelliferonlösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.

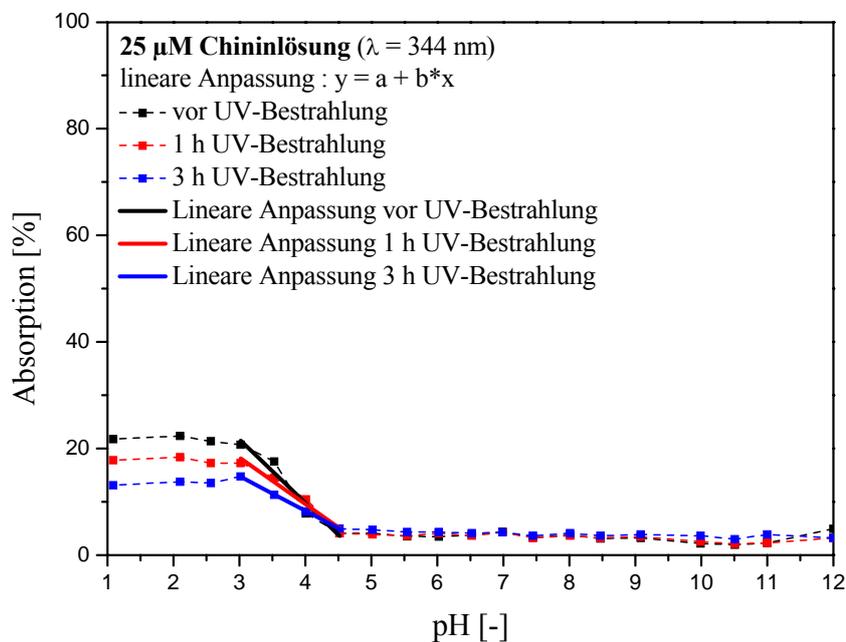


Abb. 6.8: Lineare Regressionsgeraden ($y = b \cdot x + a$) einer 25 µM Chininlösung vor und nach einer UV-Anregung mit einer 254 nm UV-Lampe.

Tab. 6.8: Steigungswerte b , y-Achsenabschnitt a und der Korrelationskoeffizient der linearen Regressionsgeraden $y = b \cdot x + a$ des linearen Fluoreszenzbereiches der Fluoreszenzindikatoren Fluorescein, Phloxine B, Umbelliferon und Chinin.

	UV- Bestrahlung	Steigung	y-Achsenabschnitt	kor. R-Quadrat
Phloxine B-Lösung	-	72,15	-183,36	0,795
	1 h	30,78	-74,67	0,855
	3 h	7,19	-10,93	0,655
Fluorescein-Lösung	-	30,64	-89,23	0,962
	1 h	29,90	-87,68	0,961
	3 h	29,25	-86,13	0,962
Umbelliferon-Lösung	-	10,90	-42,77	0,957
	1 h	7,24	-24,53	0,973
	3 h	1,76	5,27	0,413
Chinin-Lösung	-	-11,95	57,55	0,927
	1 h	-8,73	44,46	0,948
	3 h	-6,50	34,27	0,999

6.8 Hochdurchsatz- Synthese der Mischoxide

Tab. 6.9: Zusammensetzung der synthetisierten binären Mischoxide $A_aB_bO_x$ (Teil 1).

System	Zusammensetzung				
MoCoO_x	Mo ₂ Co ₉₈ O _x	Mo ₂₅ Co ₇₅ O _x	Mo ₅₀ Co ₅₀ O _x	Mo ₇₅ Co ₂₅ O _x	Mo ₉₈ Co ₂ O _x
MoBiO_x	Mo ₂ Bi ₉₈ O _x	Mo ₂₅ Bi ₇₅ O _x	Mo ₅₀ Bi ₅₀ O _x	Mo ₇₅ Bi ₂₅ O _x	Mo ₉₈ Bi ₂ O _x
MoGaO_x	Mo ₂ Ga ₉₈ O _x	Mo ₂₅ Ga ₇₅ O _x	Mo ₅₀ Ga ₅₀ O _x	Mo ₇₅ Ga ₂₅ O _x	Mo ₉₈ Ga ₂ O _x
MoVO_x	Mo ₂ V ₉₈ O _x	Mo ₂₅ V ₇₅ O _x	Mo ₅₀ V ₅₀ O _x	Mo ₇₅ V ₂₅ O _x	Mo ₉₈ V ₂ O _x
MoInO_x	Mo ₂ In ₉₈ O _x	Mo ₂₅ In ₇₅ O _x	Mo ₅₀ In ₅₀ O _x	Mo ₇₅ In ₂₅ O _x	Mo ₉₈ In ₂ O _x
MoMnO_x	Mo ₂ Mn ₉₈ O _x	Mo ₂₅ Mn ₇₅ O _x	Mo ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Mo ₇₅ Mn ₂₅ O _x	Mo ₉₈ Mn ₂ O _x
CoBiO_x	Co ₂ Bi ₉₈ O _x	Co ₂₅ Bi ₇₅ O _x	Co ₅₀ Bi ₅₀ O _x	Co ₇₅ Bi ₂₅ O _x	Co ₉₈ Bi ₂ O _x
CoGaO_x	Co ₂ Ga ₉₈ O _x	Co ₂₅ Ga ₇₅ O _x	Co ₅₀ Ga ₅₀ O _x	Co ₇₅ Ga ₂₅ O _x	Co ₉₈ Ga ₂ O _x
CoVO_x	Co ₂ V ₉₈ O _x	Co ₂₅ V ₇₅ O _x	Co ₅₀ V ₅₀ O _x	Co ₇₅ V ₂₅ O _x	Co ₉₈ V ₂ O _x
CoInO_x	Co ₂ In ₉₈ O _x	Co ₂₅ In ₇₅ O _x	Co ₅₀ In ₅₀ O _x	Co ₇₅ In ₂₅ O _x	Co ₉₈ In ₂ O _x
CoMnO_x	Co ₂ Mn ₉₈ O _x	Co ₂₅ Mn ₇₅ O _x	Co ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Co ₇₅ Mn ₂₅ O _x	Co ₉₈ Mn ₂ O _x
BiVO_x	Bi ₂ V ₉₈ O _x	Bi ₂₅ V ₇₅ O _x	Bi ₅₀ V ₅₀ O _x	Bi ₇₅ V ₂₅ O _x	Bi ₉₈ V ₂ O _x
BiMnO_x	Bi ₂ Mn ₉₈ O _x	Bi ₂₅ Mn ₇₅ O _x	Bi ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Bi ₇₅ Mn ₂₅ O _x	Bi ₉₈ Mn ₂ O _x
GaVO_x	Ga ₂ V ₉₈ O _x	Ga ₂₅ V ₇₅ O _x	Ga ₅₀ V ₅₀ O _x	Ga ₇₅ V ₂₅ O _x	Ga ₉₈ V ₂ O _x
GaMnO_x	Ga ₂ Mn ₉₈ O _x	Ga ₂₅ Mn ₇₅ O _x	Ga ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Ga ₇₅ Mn ₂₅ O _x	Ga ₉₈ Mn ₂ O _x
VInO_x	V ₂ In ₉₈ O _x	V ₂₅ In ₇₅ O _x	V ₅₀ In ₅₀ O _x	V ₇₅ In ₂₅ O _x	V ₉₈ In ₂ O _x
VMnO_x	V ₂ Mn ₉₈ O _x	V ₂₅ Mn ₇₅ O _x	V ₅₀ Mn ₅₀ O _x	V ₇₅ Mn ₂₅ O _x	V ₉₈ Mn ₂ O _x
InMnO_x	In ₂ Mn ₉₈ O _x	In ₂₅ Mn ₇₅ O _x	In ₅₀ Mn ₅₀ O _x	In ₇₅ Mn ₂₅ O _x	In ₉₈ Mn ₂ O _x
MoCeO_x	Mo ₉₈ Ce ₂ O _x	Mo ₉₅ Ce ₅ O _x	Mo ₉₀ Ce ₁₀ O _x		
MoSmO_x	Mo ₉₈ Sm ₂ O _x	Mo ₉₅ Sm ₅ O _x	Mo ₉₀ Sm ₁₀ O _x		

Tab. 6.10: Zusammensetzung der synthetisierten binären Mischoxide $A_aB_bO_x$ (Teil 2).

System	Zusammensetzung			
MoPrO _x	Mo ₉₈ Pr ₂ O _x	Mo ₉₅ Pr ₅ O _x	Mo ₉₀ Pr ₁₀ O _x	
CoCeO _x	Co ₉₈ Ce ₂ O _x	Co ₉₅ Ce ₅ O _x	Co ₉₀ Ce ₁₀ O _x	
CoSmO _x	Co ₉₈ Sm ₂ O _x	Co ₉₅ Sm ₅ O _x	Co ₉₀ Sm ₁₀ O _x	
CoPrO _x	Co ₉₈ Pr ₂ O _x	Co ₉₅ Pr ₅ O _x	Co ₉₀ Pr ₁₀ O _x	
BiCeO _x	Bi ₉₈ Ce ₂ O _x	Bi ₉₅ Ce ₅ O _x	Bi ₉₀ Ce ₁₀ O _x	
BiSmO _x	Bi ₉₈ Sm ₂ O _x	Bi ₉₅ Sm ₅ O _x	Bi ₉₀ Sm ₁₀ O _x	
BiPrO _x	Bi ₉₈ Pr ₂ O _x	Bi ₉₅ Pr ₅ O _x	Bi ₉₀ Pr ₁₀ O _x	
GaCeO _x	Ga ₉₈ Ce ₂ O _x	Ga ₉₅ Ce ₅ O _x	Ga ₉₀ Ce ₁₀ O _x	
GaSmO _x	Ga ₉₈ Sm ₂ O _x	Ga ₉₅ Sm ₅ O _x	Ga ₉₀ Sm ₁₀ O _x	
GaPrO _x	Ga ₉₈ Pr ₂ O _x	Ga ₉₅ Pr ₅ O _x	Ga ₉₀ Pr ₁₀ O _x	
VCeO _x	V ₉₈ Ce ₂ O _x	V ₉₅ Ce ₅ O _x	V ₉₀ Ce ₁₀ O _x	
VSmO _x	V ₉₈ Sm ₂ O _x	V ₉₅ Sm ₅ O _x	V ₉₀ Sm ₁₀ O _x	
VPrO _x	V ₉₈ Pr ₂ O _x	V ₉₅ Pr ₅ O _x	V ₉₀ Pr ₁₀ O _x	
InCeO _x	In ₉₈ Ce ₂ O _x	In ₉₅ Ce ₅ O _x	In ₉₀ Ce ₁₀ O _x	
InSmO _x	In ₉₈ Sm ₂ O _x	In ₉₅ Sm ₅ O _x	In ₉₀ Sm ₁₀ O _x	
InPrO _x	In ₉₈ Pr ₂ O _x	In ₉₅ Pr ₅ O _x	In ₉₀ Pr ₁₀ O _x	
MnCeO _x	Mn ₉₈ Ce ₂ O _x	Mn ₉₅ Ce ₅ O _x	Mn ₉₀ Ce ₁₀ O _x	
MnSmO _x	Mn ₉₈ Sm ₂ O _x	Mn ₉₅ Sm ₅ O _x	Mn ₉₀ Sm ₁₀ O _x	
MnPrO _x	Mn ₉₈ Pr ₂ O _x	Mn ₉₅ Pr ₅ O _x	Mn ₉₀ Pr ₁₀ O _x	
AlCoO _x	Al ₅₀ Co ₅₀ O _x	Al ₂ Co ₉₈ O _x		
AlCrO _x	Al ₂ Cr ₉₈ O _x			
AlFeO _x	Al ₅₀ Fe ₅₀ O _x	Al ₇₅ Fe ₂₅ O _x	Al ₂ Fe ₉₈ O _x	
AlMnO _x	Al ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Al ₂₅ Mn ₇₅ O _x		
AlNbO _x	Al ₂ Nb ₉₈ O _x			
AlTaO _x	Al ₂₅ Ta ₇₅ O _x			
CoCuO _x	Co ₂₅ Cu ₇₅ O _x			
CoFeO _x	Co ₂ Fe ₉₈ O _x			
CoNbO _x	Co ₇₅ Nb ₂₅ O _x	Co ₂₅ Nb ₇₅ O _x	Co ₂ Nb ₉₈ O _x	
CoTaO _x	Co ₇₅ Ta ₂₈ O _x	Co ₅₀ Ta ₅₀ O _x	Co ₂₅ Ta ₇₅ O _x	
CuNiO _x	Cu ₉₈ Ni ₂ O _x	Cu ₅₀ Ni ₅₀ O _x	Cu ₂₅ Ni ₇₅ O _x	
CuTaO _x	Cu ₉₈ Ta ₂ O _x	Cu ₇₅ Ta ₂₅ O _x		
CuZrO _x	Cu ₅₀ Zr ₅₀ O _x	Cu ₂₅ Zr ₇₅ O _x		
CrFeO _x	Cr ₇₅ Fe ₂₅ O _x	Cr ₂₅ Fe ₇₅ O _x	Cr ₂ Fe ₉₈ O _x	
CrMnO _x	Cr ₉₈ Mn ₂ O _x	Cr ₂ Mn ₉₈ O _x		
CrMoO _x	Cr ₉₈ Mo ₂ O _x			
CrNbO _x	Cr ₇₅ Nb ₂₅ O _x	Cr ₂₅ Nb ₇₅ O _x		
CrNiO _x	Cr ₉₈ Ni ₂ O _x	Cr ₇₅ Ni ₂₅ O _x		
CrTaO _x	Cr ₉₈ Ta ₂ O _x	Cr ₂₅ Ta ₇₅ O _x	Cr ₂ Ta ₉₈ O _x	
CrTiO _x	Cr ₉₈ Ti ₂ O _x	Cr ₇₅ Ti ₂₅ O _x		
CrZrO _x	Cr ₂ Zr ₉₈ O _x			
FeMnO _x	Fe ₉₈ Mn ₂ O _x	Fe ₅₀ Mn ₅₀ O _x	Fe ₂₅ Mn ₇₅ O _x	Fe ₂ Mn ₉₈ O _x
FeMoO _x	Fe ₉₈ Mo ₂ O _x			
FeNbO _x	Fe ₉₈ Nb ₂ O _x	Fe ₇₅ Nb ₂₅ O _x	Fe ₅₀ Nb ₅₀ O _x	
FeNiO _x	Fe ₇₅ Ni ₂₅ O _x			

Tab. 6.11: Zusammensetzung der synthetisierten binären Mischoxide $A_nB_mO_x$ (Teil 3).

System	Zusammensetzung		
FeTaO_x	Fe ₇₅ Ta ₂₅ O _x	Fe ₉₈ Ta ₂ O _x	
FeTiO_x	Fe ₉₈ Ti ₂ O _x	Fe ₇₅ Ti ₂₅ O _x	
FeZrO_x	Fe ₉₈ Zr ₂ O _x		
MnNbO_x	Mn ₉₈ Nb ₂ O _x	Mn ₅₀ Nb ₅₀ O _x	
MnNiO_x	Mn ₉₈ Ni ₂ O _x	Mn ₇₅ Ni ₂₅ O _x	Mn ₂₅ Ni ₇₅ O _x
MnTaO_x	Mn ₉₈ Ta ₂ O _x	Mn ₇₅ Ta ₂₅ O _x	
MnTiO_x	Mn ₂₅ Ti ₇₅ O _x	Mn ₂ Ti ₉₈ O _x	
MoTaO_x	Mo ₂ Ta ₉₈ O _x		
MoTiO_x	Mo ₂ Ti ₉₈ O _x		
NbNiO_x	Nb ₉₈ Ni ₂ O _x		
NbTiO_x	Nb ₅₀ Ti ₅₀ O _x		
NbZrO_x	Nb ₇₅ Zr ₂₅ O _x		
NiTaO_x	Ni ₅₀ Ta ₅₀ O _x	Ni ₂₅ Ta ₇₅ O _x	Ni ₂ Ta ₉₈ O _x
TaZrO_x	Ta ₉₈ Zr ₂ O _x	Ta ₇₅ Zr ₂₅ O _x	
TaTiO_x	Ta ₂₅ Ti ₇₅ O _x	Ta ₇₅ Ti ₂₅ O _x	Ta ₉₈ Ti ₂ O _x
TiZrO_x	Ti ₅₀ Zr ₅₀ O _x		

Tab. 6.12: Zusammensetzung der synthetisierten ternären Mischoxide $A_nB_mC_mO_x$ (Teil 1).

System	Zusammensetzung	System	Zusammensetzung
AlCoMnO_x	Al _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O _x	CoMnTaO_x	Co _{1/3} Mn _{1/3} Ta _{1/3} O _x
AlCoNbO_x	Al _{1/3} Co _{1/3} Nb _{1/3} O _x	CoMoZrO_x	Co _{1/3} Mo _{1/3} Zr _{1/3} O _x
AlCoTaO_x	Al _{1/3} Co _{1/3} Ta _{1/3} O _x	CoNbNiO_x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Ni _{1/3} O _x
AlCoZrO_x	Al _{1/3} Co _{1/3} Zr _{1/3} O _x	CoNbTaO_x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Ta _{1/3} O _x
AlFeNiO_x	Al _{1/3} Fe _{1/3} Ni _{1/3} O _x	CoNbTiO_x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x
AlFeZrO_x	Al _{1/3} Fe _{1/3} Zr _{1/3} O _x	CoNbZrO_x	Co _{1/3} Nb _{1/3} Zr _{1/3} O _x
AlMnNbO_x	Al _{1/3} Mn _{1/3} Nb _{1/3} O _x	CoNiTaO_x	Co _{1/3} Ni _{1/3} Ta _{1/3} O _x
AlMnZrO_x	Al _{1/3} Mn _{1/3} Zr _{1/3} O _x	CoTiZrO_x	Co _{1/3} Ti _{1/3} Zr _{1/3} O _x
AlMoZrO_x	Al _{1/3} Mo _{1/3} Zr _{1/3} O _x	CuFeNbO_x	Cu _{1/3} Fe _{1/3} Nb _{1/3} O _x
AlNiTaO_x	Al _{1/3} Ni _{1/3} Ta _{1/3} O _x	CuMnTaO_x	Cu _{1/3} Mn _{1/3} Ta _{1/3} O _x
AlNiZrO_x	Al _{1/3} Ni _{1/3} Zr _{1/3} O _x	CuNbTaO_x	Cu _{1/3} Nb _{1/3} Ta _{1/3} O _x
AlTaZrO_x	Al _{1/3} Ta _{1/3} Zr _{1/3} O _x	CuNbTiO_x	Cu _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x
CoCuCrO_x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Cr _{1/3} O _x	CuNbZrO_x	Cu _{1/3} Nb _{1/3} Zr _{1/3} O _x
CoCuMoO_x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Mo _{1/3} O _x	CuTaTiO_x	Cu _{1/3} Ta _{1/3} Ti _{1/3} O _x
CoCuTaO_x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Ta _{1/3} O _x	CuTaZrO_x	Cu _{1/3} Ta _{1/3} Zr _{1/3} O _x
CoCuZrO_x	Co _{1/3} Cu _{1/3} Zr _{1/3} O _x	CuTiZrO_x	Cu _{1/3} Ti _{1/3} Zr _{1/3} O _x
CoCrFeO_x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Fe _{1/3} O _x	CrFeMoO_x	Cr _{1/3} Fe _{1/3} Mo _{1/3} O _x
CoCrNbO_x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Nb _{1/3} O _x	CrMoTaO_x	Cr _{1/3} Mo _{1/3} Ta _{1/3} O _x
CoCrTaO_x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Ta _{1/3} O _x	CrMoTiO_x	Cr _{1/3} Mo _{1/3} Ti _{1/3} O _x
CoCrTiO_x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Ti _{1/3} O _x	FeMnNbO_x	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Nb _{1/3} O _x
CoCrZrO_x	Co _{1/3} Cr _{1/3} Zr _{1/3} O _x	FeMnNiO_x	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Ni _{1/3} O _x
CoFeNbO_x	Co _{1/3} Fe _{1/3} Nb _{1/3} O _x	FeMnTiO_x	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Ti _{1/3} O _x

Tab. 6.13: Zusammensetzung der synthetisierten ternären Mischoxide $A_aB_bC_cO_x$ (Teil 2).

System	Zusammensetzung			
FeMnZrO_x	$Fe_{1/3}Mn_{1/3}Zr_{1/3}O_x$			
MnMoTaO_x	$Mn_{1/3}Mo_{1/3}Ta_{1/3}O_x$			
MnMoTiO_x	$Mn_{1/3}Mo_{1/3}Ti_{1/3}O_x$			
MnTaZrO_x	$Mn_{1/3}Ta_{1/3}Zr_{1/3}O_x$			
MoNbTiO_x	$Mo_{1/3}Nb_{1/3}Ti_{1/3}O_x$			
MoTaTiO_x	$Mo_{1/3}Ta_{1/3}Ti_{1/3}O_x$			
NbTaTiO_x	$Nb_{1/3}Ta_{1/3}Ti_{1/3}O_x$			
TaTiZrO_x	$Ta_{1/3}Ti_{1/3}Zr_{1/3}O_x$			
CoCuNiO_x	$Co_{1/3}Cu_{1/3}Ni_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Cu_{1/6}Ni_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{2/3}Ni_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{1/6}Ni_{2/3}O_x$
CoCuMnO_x	$Co_{1/3}Cu_{1/3}Mn_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Cu_{1/6}Mn_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{2/3}Mn_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{1/6}Mn_{2/3}O_x$
CoCuBiO_x	$Co_{1/3}Cu_{1/3}Bi_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Cu_{1/6}Bi_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{2/3}Bi_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{1/6}Bi_{2/3}O_x$
CoCuInO_x	$Co_{1/3}Cu_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Cu_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Cu_{1/6}In_{2/3}O_x$
CoNiMnO_x	$Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Ni_{2/3}Mn_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Ni_{1/6}Mn_{2/3}O_x$
CoNiBiO_x	$Co_{1/3}Ni_{1/3}Bi_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Ni_{1/6}Bi_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Ni_{2/3}Bi_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Ni_{1/6}Bi_{2/3}O_x$
CoNiInO_x	$Co_{1/3}Ni_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Ni_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Ni_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Ni_{1/6}In_{2/3}O_x$
CoMnBiO_x	$Co_{1/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Mn_{1/6}Bi_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Mn_{2/3}Bi_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Mn_{1/6}Bi_{2/3}O_x$
CoMnInO_x	$Co_{1/3}Mn_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Mn_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Mn_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Mn_{1/6}In_{2/3}O_x$
CoBiInO_x	$Co_{1/3}Bi_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Co_{2/3}Bi_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Bi_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Co_{1/6}Bi_{1/6}In_{2/3}O_x$
CuNiMnO_x	$Cu_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_x$	$Cu_{2/3}Ni_{1/6}Mn_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Ni_{2/3}Mn_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Ni_{1/6}Mn_{2/3}O_x$
	$Cu_{10}Ni_{10}Mn_{80}O_x$	$Cu_{10}Ni_{20}Mn_{70}O_x$	$Cu_{10}Ni_{40}Mn_{50}O_x$	$Cu_{10}Ni_{60}Mn_{30}O_x$
	$Cu_{10}Ni_{80}Mn_{10}O_x$	$Cu_{20}Ni_{10}Mn_{70}O_x$	$Cu_{20}Ni_{20}Mn_{60}O_x$	$Cu_{20}Ni_{40}Mn_{40}O_x$
	$Cu_{20}Ni_{60}Mn_{20}O_x$	$Cu_{40}Ni_{10}Mn_{50}O_x$	$Cu_{40}Ni_{20}Mn_{40}O_x$	$Cu_{40}Ni_{40}Mn_{20}O_x$
	$Cu_{60}Ni_{10}Mn_{30}O_x$	$Cu_{60}Ni_{20}Mn_{20}O_x$	$Cu_{80}Ni_{10}Mn_{10}O_x$	
CuNiBiO_x	$Cu_{1/3}Ni_{1/3}Bi_{1/3}O_x$	$Cu_{2/3}Ni_{1/6}Bi_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Ni_{2/3}Bi_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Ni_{1/6}Bi_{2/3}O_x$
CuNiInO_x	$Cu_{1/3}Ni_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Cu_{2/3}Ni_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Ni_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Ni_{1/6}In_{2/3}O_x$
CuMnBiO_x	$Cu_{1/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}O_x$	$Cu_{2/3}Mn_{1/6}Bi_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Mn_{2/3}Bi_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Mn_{1/6}Bi_{2/3}O_x$
CuMnInO_x	$Cu_{1/3}Mn_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Cu_{2/3}Mn_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Mn_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Mn_{1/6}In_{2/3}O_x$
CuBiInO_x	$Cu_{1/3}Bi_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Cu_{2/3}Bi_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Bi_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Cu_{1/6}Bi_{1/6}In_{2/3}O_x$
NiMnBiO_x	$Ni_{1/3}Mn_{1/3}Bi_{1/3}O_x$	$Ni_{2/3}Mn_{1/6}Bi_{1/6}O_x$	$Ni_{1/6}Mn_{2/3}Bi_{1/6}O_x$	$Ni_{1/6}Mn_{1/6}Bi_{2/3}O_x$
NiMnInO_x	$Ni_{1/3}Mn_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Ni_{2/3}Mn_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Ni_{1/6}Mn_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Ni_{1/6}Mn_{1/6}In_{2/3}O_x$
NiBiInO_x	$Ni_{1/3}Bi_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Ni_{2/3}Bi_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Ni_{1/6}Bi_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Ni_{1/6}Bi_{1/6}In_{2/3}O_x$
MnBiInO_x	$Mn_{1/3}Bi_{1/3}In_{1/3}O_x$	$Mn_{2/3}Bi_{1/6}In_{1/6}O_x$	$Mn_{1/6}Bi_{2/3}In_{1/6}O_x$	$Mn_{1/6}Bi_{1/6}In_{2/3}O_x$

6.9 Säureinstabile Mischoxide

Tab. 6.14: Zusammensetzung der säureinstabilen Verbindungen; Säureinstabilität ist entweder durch eine vollständige Auflösung der Testsubstanzmenge, einer Verfärbung der Schwefelsäurelösung oder durch eine Gasentwicklung bedingt.

Säureinstabile Verbindungen					
$\text{Mo}_{75}\text{Co}_{25}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{98}\text{Sm}_2\text{O}_x$	$\text{Bi}_{95}\text{Ce}_5\text{O}_x$	$\text{V}_{25}\text{In}_{75}\text{O}_x$	$\text{In}_{90}\text{Pr}_{10}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{98}\text{Co}_2\text{O}_x$	$\text{Mo}_{95}\text{Sm}_5\text{O}_x$	$\text{Bi}_{90}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$	$\text{V}_{50}\text{In}_{50}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{2/3}\text{Bi}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_2\text{Bi}_{98}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{90}\text{Sm}_{10}\text{O}_x$	$\text{Bi}_{98}\text{Sm}_2\text{O}_x$	$\text{V}_{75}\text{In}_{25}\text{O}_x$	$\text{Co}_{25}\text{Cu}_{75}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{2/3}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{25}\text{Bi}_{75}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{98}\text{Pr}_2\text{O}_x$	$\text{Bi}_{95}\text{Sm}_5\text{O}_x$	$\text{V}_{98}\text{In}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{2/3}\text{Bi}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{50}\text{Bi}_{50}\text{O}_x$	$\text{Mo}_{95}\text{Pr}_5\text{O}_x$	$\text{Bi}_{90}\text{Sm}_{10}\text{O}_x$	$\text{V}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{2/3}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{98}\text{Bi}_2\text{O}_x$	$\text{Mo}_{90}\text{Pr}_{10}\text{O}_x$	$\text{Bi}_{98}\text{Pr}_2\text{O}_x$	$\text{V}_{98}\text{Mn}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Bi}_{2/3}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_2\text{Ga}_{98}\text{O}_x$	$\text{Co}_2\text{Bi}_{98}\text{O}_x$	$\text{Bi}_{95}\text{Pr}_5\text{O}_x$	$\text{V}_{98}\text{Ce}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{2/3}\text{Bi}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{25}\text{Ga}_{75}\text{O}_x$	$\text{Co}_{25}\text{Bi}_{75}\text{O}_x$	$\text{Bi}_{90}\text{Pr}_{10}\text{O}_x$	$\text{V}_{95}\text{Ce}_5\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{2/3}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{75}\text{Ga}_{25}\text{O}_x$	$\text{Co}_2\text{Ga}_{98}\text{O}_x$	$\text{Ga}_2\text{V}_{98}\text{O}_x$	$\text{V}_{90}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{98}\text{Ga}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_2\text{V}_{98}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{25}\text{V}_{75}\text{O}_x$	$\text{V}_{98}\text{Sm}_2\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_2\text{V}_{98}\text{O}_x$	$\text{Co}_{25}\text{V}_{75}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{50}\text{V}_{50}\text{O}_x$	$\text{V}_{95}\text{Sm}_5\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{In}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{25}\text{V}_{75}\text{O}_x$	$\text{Co}_{50}\text{V}_{50}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{75}\text{V}_{25}\text{O}_x$	$\text{V}_{90}\text{Sm}_{10}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{50}\text{V}_{50}\text{O}_x$	$\text{Co}_{75}\text{V}_{25}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{98}\text{V}_2\text{O}_x$	$\text{V}_{98}\text{Pr}_2\text{O}_x$	$\text{Ni}_{1/3}\text{Bi}_{1/3}\text{In}_{1/3}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{In}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_2\text{In}_{98}\text{O}_x$	$\text{Co}_2\text{In}_{98}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{98}\text{Ce}_2\text{O}_x$	$\text{V}_{95}\text{Pr}_5\text{O}_x$	$\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{25}\text{In}_{75}\text{O}_x$	$\text{Co}_{25}\text{In}_{75}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{95}\text{Ce}_5\text{O}_x$	$\text{V}_{90}\text{Pr}_{10}\text{O}_x$	$\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Bi}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Co}_{1/6}\text{Bi}_{1/6}\text{In}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{50}\text{In}_{50}\text{O}_x$	$\text{Co}_{50}\text{In}_{50}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{90}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$	$\text{In}_{98}\text{Mn}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{2/3}\text{Cu}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{75}\text{In}_{25}\text{O}_x$	$\text{Co}_{75}\text{In}_{25}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{98}\text{Sm}_2\text{O}_x$	$\text{In}_{98}\text{Ce}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Bi}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{In}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{98}\text{In}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{95}\text{Sm}_5\text{O}_x$	$\text{Ga}_{95}\text{Sm}_5\text{O}_x$	$\text{In}_{95}\text{Ce}_5\text{O}_x$	$\text{Co}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Bi}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{75}\text{Mn}_{25}\text{O}_x$	$\text{Co}_{95}\text{Pr}_5\text{O}_x$	$\text{Ga}_{90}\text{Sm}_{10}\text{O}_x$	$\text{In}_{98}\text{Sm}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{2/3}\text{Bi}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{1/6}\text{Bi}_{1/6}\text{In}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{98}\text{Mn}_2\text{O}_x$	$\text{Co}_{90}\text{Pr}_{10}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{98}\text{Pr}_2\text{O}_x$	$\text{In}_{95}\text{Sm}_5\text{O}_x$	$\text{Cu}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Bi}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Ni}_{1/6}\text{Bi}_{1/6}\text{In}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{98}\text{Ce}_2\text{O}_x$	$\text{Bi}_2\text{V}_{98}\text{O}_x$	$\text{Ga}_{95}\text{Pr}_5\text{O}_x$	$\text{In}_{90}\text{Sm}_{10}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{2/3}\text{Ni}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Mn}_{1/6}\text{Bi}_{1/6}\text{In}_{2/3}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{95}\text{Ce}_5\text{O}_x$	$\text{Bi}_{98}\text{V}_2\text{O}_x$	$\text{Ga}_{90}\text{Pr}_{10}\text{O}_x$	$\text{In}_{98}\text{Pr}_2\text{O}_x$	$\text{Cu}_{2/3}\text{Bi}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$	$\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Mn}_{10}\text{O}_x$
$\text{Mo}_{90}\text{Ce}_{10}\text{O}_x$	$\text{Bi}_{98}\text{Ce}_2\text{O}_x$	$\text{V}_2\text{In}_{98}\text{O}_x$	$\text{In}_{95}\text{Pr}_5\text{O}_x$	$\text{Ni}_{2/3}\text{Bi}_{1/6}\text{In}_{1/6}\text{O}_x$	

Tab. 6.15: Die nach Betrachtung der UV/Vis-Absorptionsspektren als säureinstabil (max. Absorptionsgrad > 8 %) eingestuftten Verbindungen und ihre maximale Absorption.

Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]	Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]	Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]
In ₉₀ Ce ₁₀ O _x	45,7	Ni _{2/3} Mn _{1/6} In _{1/6} O _x	21,7	Cu ₁₀ Ni ₈₀ Mn ₁₀ O _x	23,3
Mn ₉₅ Ce ₅ O _x	19,5	Mn _{2/3} Bi _{1/6} In _{1/6} O _x	9,0	Cu ₂₀ Ni ₆₀ Mn ₂₀ O _x	26,6
Mn ₉₀ Ce ₁₀ O _x	29,5	Co _{1/6} Cu _{2/3} Mn _{1/6} O _x	26,4	Cu ₄₀ Ni ₁₀ Mn ₅₀ O _x	14,4
Cu _{1/3} Mn _{1/3} In _{1/3} O _x	10,2	Cu _{1/6} Ni _{2/3} Mn _{1/6} O _x	24,4	Cu ₄₀ Ni ₂₀ Mn ₄₀ O _x	17,0
Cu _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O _x	19,5	Ni _{1/6} Bi _{2/3} In _{1/6} O _x	11,3	Cu ₄₀ Ni ₄₀ Mn ₂₀ O _x	21,9
Cu _{2/3} Mn _{1/6} Bi _{1/6} O _x	18,0	Mn _{1/6} Bi _{2/3} In _{1/6} O _x	15,4	Cu ₆₀ Ni ₁₀ Mn ₃₀ O _x	18,4
Cu _{2/3} Mn _{1/6} In _{1/6} O _x	24,7	Cu ₁₀ Ni ₄₀ Mn ₅₀ O _x	11,7	Cu ₆₀ Ni ₂₀ Mn ₂₀ O _x	29,6
Ni _{2/3} Mn _{1/6} Bi _{1/6} O _x	16,0	Cu ₁₀ Ni ₆₀ Mn ₃₀ O _x	15,4		

Tab. 6.16: Die nach Betrachtung der UV/Vis-Absorptionsspektren als säurestabil (max. Absorptionsgrad < 8 %), aber durch zusätzliche Betrachtung der ICP-MS-Daten als säureinstabil eingestuftten Verbindungen und ihre maximale Absorption.

Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]	Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]	Säureinstabile Verbindung	Absorption [%]
Bi ₂₅ V ₇₅ O _x	4,1	Co ₇₅ Bi ₂₅ O _x	1,6	Ni _{1/3} Mn _{1/3} Bi _{1/3} O _x	5,0
Bi ₇₅ V ₂₅ O _x	2,3	Co ₉₈ Bi ₂ O _x	1,4	Ni _{1/3} Mn _{1/3} In _{1/3} O _x	6,5
Bi ₂₅ Mn ₇₅ O _x	2,3	Bi ₂ Mn ₉₈ O _x	1,6	Mn _{1/3} Bi _{1/3} In _{1/3} O _x	5,0
Bi ₅₀ Mn ₅₀ O _x	2,3	Bi ₇₅ Mn ₂₅ O _x	1,4	Co _{2/3} Mn _{1/6} Bi _{1/6} O _x	3,8
Ga ₂ Mn ₉₈ O _x	1,1	Bi ₉₈ Mn ₂ O _x	1,6	Co _{2/3} Mn _{1/6} In _{1/6} O _x	5,2
Ga ₇₅ Mn ₂₅ O _x	1,1	Ga ₂₅ Mn ₇₅ O _x	1,4	Co _{1/6} Mn _{2/3} Bi _{1/6} O _x	6,8
Mo ₇₅ Bi ₂₅ O _x	1,6	Ga ₅₀ Mn ₅₀ O _x	1,4	Co _{1/6} Mn _{2/3} In _{1/6} O _x	7,5
Mo ₅₀ Ga ₅₀ O _x	2,0	Ga ₉₈ Mn ₂ O _x	1,6	Cu _{1/6} Mn _{2/3} Bi _{1/6} O _x	6,9
Co ₂₅ Ga ₇₅ O _x	1,4	In ₂ Mn ₉₈ O _x	1,4	Cu _{1/6} Mn _{2/3} In _{1/6} O _x	6,3
Co ₅₀ Ga ₅₀ O _x	1,4	In ₂₅ Mn ₇₅ O _x	1,8	Cu _{1/6} Bi _{2/3} In _{1/6} O _x	8,3
Co ₇₅ Ga ₂₅ O _x	1,6	In ₅₀ Mn ₅₀ O _x	1,1	Ni _{1/6} Mn _{2/3} Bi _{1/6} O _x	7,1
Co ₉₈ Ga ₂ O _x	1,6	In ₇₅ Mn ₂₅ O _x	1,4	Ni _{1/6} Mn _{2/3} In _{1/6} O _x	7,0
Co ₉₈ In ₂ O _x	1,6	Co _{1/3} Mn _{1/3} Bi _{1/3} O _x	4,8	Co _{1/6} Mn _{1/6} In _{2/3} O _x	5,6
Bi ₅₀ V ₅₀ O _x	1,8	Co _{1/3} Mn _{1/3} In _{1/3} O _x	6,6	Cu _{1/6} Mn _{1/6} In _{2/3} O _x	6,4
Co ₅₀ Bi ₅₀ O _x	1,8	Cu _{1/3} Mn _{1/3} Bi _{1/3} O _x	6,4	Ni _{1/6} Mn _{1/6} Bi _{2/3} O _x	4,1

6.10 Kombinatorisches Hochdurchsatz-Screening nach Mischoxidkatalysatoren zur Reduktion des Sauerstoffes

Tab. 6.17: Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigerungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als inaktiv eingestuftes Mischoxide aus der 1. Katalysatorgeneration (Teil 1).

Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat	Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat
Al ₅₀ Co ₅₀ O _x	0,5	0,789	Ti ₅₀ Zr ₅₀ O _x	0,4	0,863
Al ₂ Fe ₉₈ O _x	0,8	0,847	Fe ₇₅ Ta ₂₅ O _x	0,5	0,930
Co ₇₅ Nb ₂₅ O _x	0,5	0,787	Mn ₉₈ Nb ₂ O _x	1,9	0,997
Co ₂₅ Ta ₇₅ O _x	0,3	0,701	Mn ₉₈ Ta ₂ O _x	1,2	0,983
Cu ₉₈ Ta ₂ O _x	0,9	0,793	Mo ₂ Ta ₉₈ O _x	0,9	0,915
Cr ₂₅ Fe ₇₅ O _x	1,0	0,850	Nb ₇₅ Zr ₂₅ O _x	1,1	0,916
Cr ₇₅ Nb ₂₅ O _x	0,7	0,723	Ta ₇₅ Zr ₂₅ O _x	1,1	0,987
Cr ₂₅ Ta ₇₅ O _x	0,2	0,221	Fe ₇₅ Nb ₂₅ O _x	1,9	0,987
Fe ₉₈ Mn ₂ O _x	0,8	0,855	Fe ₉₈ Ta ₂ O _x	2,4	0,984
Al ₂ Co ₉₈ O _x	1,0	0,801	Mn ₅₀ Nb ₅₀ O _x	1,7	0,954
Al ₅₀ Mn ₅₀ O _x	1,2	0,921	Mo ₂ Ti ₉₈ O _x	2,5	0,970
Co ₂ Fe ₉₈ O _x	1,3	0,874	Ni ₅₀ Ta ₅₀ O _x	1,7	0,962
Co ₂₅ Nb ₇₅ O _x	0,6	0,681	Ta ₂₅ Ti ₇₅ O _x	2,2	0,985
Cu ₉₈ Ni ₂ O _x	2,3	0,941	Fe ₅₀ Nb ₅₀ O _x	1,7	0,965
Cu ₇₅ Ta ₂₅ O _x	2,5	0,956	Fe ₉₈ Ti ₂ O _x	2,3	0,977
Cr ₂ Fe ₉₈ O _x	0,6	0,739	Mn ₉₈ Ni ₂ O _x	2,1	0,962
Cr ₂₅ Nb ₇₅ O _x	0,7	0,692	Ni ₂ Ta ₉₈ O _x	1,2	0,999
Cr ₂ Ta ₉₈ O _x	0,5	0,559	Ta ₉₈ Ti ₂ O _x	0,4	0,988
Al ₂ Cr ₉₈ O _x	0,7	0,783	Nb ₉₈ Ni ₂ O _x	0,7	0,968
Al ₂₅ Mn ₇₅ O _x	1,7	0,887	Ni ₂₅ Ta ₇₅ O _x	0,5	0,978
Co ₂ Nb ₉₈ O _x	1,9	0,924	Ta ₇₅ Ti ₂₅ O _x	0,9	0,971
Cu ₅₀ Zr ₅₀ O _x	1,7	0,862	Ni ₂₅ Ta ₇₅ O _x	0,5	0,978
Cr ₉₈ Mn ₂ O _x	0,9	0,755	Fe ₇₅ Ti ₂₅ O _x	0,7	0,993
Cr ₉₈ Ni ₂ O _x	0,7	0,705	Mn ₉₈ Mo ₂ O _x	1,6	0,989
Cr ₉₈ Ti ₂ O _x	1,8	0,855	Mn ₇₅ Ni ₂₅ O _x	1,1	0,946
Fe ₅₀ Mn ₅₀ O _x	1,9	0,839	Mo ₂ Co ₉₈ O _x	0,5	0,678
Al ₅₀ Fe ₅₀ O _x	0,4	0,863	Mo ₂₅ Co ₇₅ O _x	0,8	0,826
Al ₂ Nb ₉₈ O _x	1,1	0,925	Mo ₇₅ V ₂₅ O _x	0,6	0,806
Co ₇₅ Ta ₂₅ O _x	0,5	0,930	Mo ₅₀ Mn ₅₀ O _x	0,7	0,791
Cu ₅₀ Ni ₅₀ O _x	1,9	0,997	Co ₉₈ V ₂ O _x	0,5	0,706
Cu ₂₅ Zr ₇₅ O _x	1,2	0,983	Co ₂ Mn ₉₈ O _x	0,8	0,724
Cr ₂ Mn ₉₈ O _x	0,9	0,915	Co ₅₀ Mn ₅₀ O _x	1,0	0,837

Tab. 6.18: Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als inaktiv eingestuftten Mischoxide aus der 1. Katalysatorgeneration (Teil 2).

Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat	Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat
Cr ₇₅ Ni ₂₅ O _x	1,1	0,916	Co ₉₈ Mn ₂ O _x	1,2	0,834
Cr ₇₅ Ti ₂₅ O _x	1,1	0,987	Co ₉₈ Ce ₂ O _x	0,9	0,782
Fe ₂₅ Mn ₇₅ O _x	1,5	0,987	Co ₉₅ Ce ₅ O _x	0,5	0,559
Al ₇₅ Fe ₂₅ O _x	2,3	0,982	Co ₉₀ Ce ₁₀ O _x	0,7	0,665
Al ₂₅ Ta ₇₅ O _x	1,9	0,987	Co ₉₈ Sm ₂ O _x	1,8	0,933
Co ₅₀ Ta ₅₀ O _x	1,7	0,954	Co ₉₅ Sm ₅ O _x	1,8	0,950
Cr ₇₅ Fe ₂₅ O _x	2,5	0,970	Co ₉₈ Pr ₂ O _x	1,0	0,863
Cr ₉₈ Mo ₂ O _x	1,7	0,962	V ₂ Mn ₉₈ O _x	0,7	0,696
Cr ₉₈ Ta ₂ O _x	2,2	0,985	V ₂₅ Mn ₇₅ O _x	1,2	0,846
Cr ₂ Zr ₉₈ O _x	1,7	0,965	V ₅₀ Mn ₅₀ O _x	2,0	0,951
Fe ₂ Mn ₉₈ O _x	1,5	0,969	Mn ₉₈ Ce ₂ O _x	1,6	0,875
Fe ₉₈ Mo ₂ O _x	1,7	0,965	Mn ₉₈ Sm ₂ O _x	1,3	0,869
Fe ₇₅ Ni ₂₅ O _x	2,3	0,977	Mn ₉₅ Sm ₅ O _x	0,8	0,738
Fe ₉₈ Zr ₂ O _x	2,1	0,962	Mn ₉₀ Sm ₁₀ O _x	1,4	0,863
Mn ₂₅ Ni ₇₅ O _x	2,4	0,982	Mn ₉₈ Pr ₂ O _x	1,3	0,880
Nb ₅₀ Ti ₅₀ O _x	1,7	0,943	Mn ₉₅ Pr ₅ O _x	1,5	0,893
Ta ₉₈ Zr ₂ O _x	1,7	0,934	Mn ₉₀ Pr ₁₀ O _x	1,8	0,918

Tab. 6.19: Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als wenig aktiv eingestuftten Mischoxide aus der 2. Katalysatorgeneration.

Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat	Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat
Co _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x	6,3	0,984	Cr _{1/3} Fe _{1/3} Mo _{1/3} O _x	3,1	0,986
Cu _{1/3} Ta _{1/3} Ti _{1/3} O _x	6,6	0,976	Fe _{1/3} Mn _{1/3} Ni _{1/3} O _x	3,7	0,985
Cr _{1/3} Mo _{1/3} Ta _{1/3} O _x	4,8	0,974	Co _{1/3} Cu _{1/3} Cr _{1/3} O _x	3,8	0,973
Fe _{1/3} Mn _{1/3} Ti _{1/3} O _x	4,9	0,974	Co _{1/3} Cr _{1/3} Fe _{1/3} O _x	3,6	0,944
Mo _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x	4,9	0,974	Co _{1/3} Fe _{1/3} Nb _{1/3} O _x	4,7	0,982
Cu _{1/3} Fe _{1/3} Nb _{1/3} O _x	5,7	0,973	Co _{1/3} Nb _{1/3} Ta _{1/3} O _x	4,9	0,982
Cu _{1/3} Nb _{1/3} Zr _{1/3} O _x	5,4	0,961	Nb _{1/3} Ta _{1/3} Ti _{1/3} O _x	3,4	0,976
Mn _{1/3} Ta _{1/3} Zr _{1/3} O _x	4,5	0,964	Co _{1/3} Ti _{1/3} Zr _{1/3} O _x	3,4	0,946
Co _{1/3} Cr _{1/3} Nb _{1/3} O _x	4,9	0,987	Cu _{1/3} Nb _{1/3} Ti _{1/3} O _x	4,8	0,979
Co _{1/3} Mn _{1/3} Ta _{1/3} O _x	4,6	0,978	Cr _{1/3} Fe _{1/3} Mo _{1/3} O _x	3,1	0,986

Tab. 6.20: Durch die lineare Regression $I_{AOI}^k(t) = b_{Ges} \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} und der Korrelationskoeffizient der als inaktiv eingestuftten Mischoxide aus der 2. Katalysatorgeneration.

Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat	Verbindung	Steigung $b_{Ges} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat
$Al_{1/3}Fe_{1/3}Ni_{1/3}O_x$	1,1	0,925	$Mn_{1/3}Mo_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	2,3	0,945
$Al_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_x$	1,5	0,987	$Co_{1/3}Nb_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	1,3	0,983
$Al_{1/3}Fe_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	2,3	0,982	$Cu_{1/3}Mn_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	2,2	0,986
$Al_{1/3}Co_{1/3}Nb_{1/3}O_x$	1,7	0,965	$Cu_{1/3}Ta_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	2,6	0,992
$Al_{1/3}Mn_{1/3}Nb_{1/3}O_x$	1,5	0,969	$Cr_{1/3}Mo_{1/3}Ti_{1/3}O_x$	0,2	0,845
$Mn_{1/3}Mo_{1/3}Ti_{1/3}O_x$	2,6	0,926	$Fe_{1/3}Mn_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	0,7	0,910
$Ta_{1/3}Ti_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	2,4	0,964	$Mo_{1/3}Ta_{1/3}Ti_{1/3}O_x$	0,8	0,984
$Al_{1/3}Ta_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	1,7	0,953	$Al_{1/3}Ni_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	1,5	0,962
$Co_{1/3}Cu_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	2,7	0,985	$Co_{1/3}Cu_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	2,3	0,967
$Co_{1/3}Cr_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	1,4	0,959	$Al_{1/3}Co_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	0,4	0,944
$Co_{1/3}Nb_{1/3}Ni_{1/3}O_x$	2,2	0,973	$Al_{1/3}Mo_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	0,5	0,798
$Co_{1/3}Cr_{1/3}Ti_{1/3}O_x$	1,4	0,952	$Al_{1/3}Ni_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	0,4	0,665
$Co_{1/3}Mo_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	0,2	0,924	$Co_{1/3}Cu_{1/3}Mo_{1/3}O_x$	0,8	0,967
$Co_{1/3}Ni_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	0,3	0,937	$Co_{1/3}Cr_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	1,8	0,943
$Cu_{1/3}Nb_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	2,3	0,957	$Al_{1/3}Co_{1/3}Ta_{1/3}O_x$	0,1	0,690
$Cu_{1/3}Ti_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	1,5	0,914	$Al_{1/3}Mn_{1/3}Zr_{1/3}O_x$	0,9	0,984
$Fe_{1/3}Mn_{1/3}Nb_{1/3}O_x$	0,9	0,904			

6.11 Hochdurchsatz-Screening der elektrochemischen Katalysatorstabilität

Tab. 6.21: Über eine lineare Regressionsgleichung $I_{\text{AOI}}^k(t) = b \cdot t$ der zeitlichen Fluoreszenzentwicklung erhaltene Fluoreszenzentwicklungssteigungswerte b_{Ges} in einer O_2 - und b_{Auf} in einer Ar-Atmosphäre und die dazugehörigen Korrelationskoeffizienten.

Verbindung	Steigung $b_{\text{Ges}} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat	Steigung $b_{\text{Auf}} (\cdot 10^4)$	kor. R- Quadrat
Pt/C	54,4	0,993	0	0,539
PtO _x	22,3	0,999	12,6	0,981
Cu ₂₀ Ni ₄₀ Mn ₄₀ O _x	24,7	0,991	7,0	0,997
Co _{2/3} Ni _{1/6} Mn _{1/6} O _x	18,6	0,992	13,2	0,997
Co _{2/3} Cu _{1/6} Mn _{1/6} O _x	21,2	0,996	11,8	0,998