

Einsatz des
Tintenstrahldrucks
zur Erzeugung von kombinatorischen
Mischoxidbibliotheken unter Verwendung des
Sol-Gel-Prozesses

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

von
Jens Boris Weidenhof

Saarbrücken

2013

Tag des Kolloquiums:	04.10.2013
Dekan:	Prof. Dr. Volkhard Helms
Berichterstatter:	Prof. Dr. Klaus Stöwe Prof. Dr. Guido Kickelbick
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Rolf Hempelmann
Akademischer Beirat:	PD Dr. Ralf Kautenburger

*„Unsere größte Schwäche liegt im Aufgeben.
Der sicherste Weg zum Erfolg ist immer,
es doch noch einmal zu versuchen.“*

Thomas Alva Edison (1847-1931)

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2007 bis Juli 2010 am Lehrstuhl für Technische Chemie an der Universität des Saarlandes unter Betreuung durch Prof. Dr. Klaus Stöwe angefertigt.

Mein besonders Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus Stöwe dafür, dass er diese Arbeit ermöglicht hat und mich stets mit Vertrauen und Zuversicht unterstützte. Seine Erfahrung und sein Engagement haben einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier für seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft während meiner Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl bedanken.

Ich möchte außerdem folgenden Personen danken, die mit ihrem wertvollen Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- ❖ Heike Höltzen (GC und RFA)
- ❖ Dipl.-Ing. (FH) Rudolf Richter und Joachim Kriesamer (technische Unterstützung und Makrofotographie)
- ❖ Christof Thome (Programmierung mit MATLAB und BET-Messungen)
- ❖ Dr. Jan Christoph Gaukler und Dipl.-Chem. Manuel Keil (FTIR-ATR-Spektroskopie und Viskosimetrie)
- ❖ Blandine Boßmann und Jutta Gans (GPC)
- ❖ Dipl.-Ing. Jörg Schmauch (REM)
- ❖ Dipl.-Ing. Michael Hans (WLI)

Ein herzlicher Dank gilt an dieser Stelle auch allen Kollegen, Vertiefungsstudenten und wissenschaftlichen Hilfskräften die ich während meiner Arbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie kennen lernen durfte, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die persönliche sowie fachliche Unterstützung während meines Promotionsstudiums.

Schließlich bedanke ich mich ganz besonders herzlich bei meiner Mutter für ihre jahrelange Unterstützung, ohne die ich diese Arbeit weder hätte beginnen noch vollenden können.

Zusammenfassung

Um die Entwicklung von neuen Katalysatoren zu beschleunigen kommen heutzutage immer häufiger kombinatorische Methoden zur Anwendung. Diese beruhen meist auf einer Hochdurchsatz-Synthese und einem Screening von Katalysatorbibliotheken. Durch die zunehmende Parallelisierung und Zusammenlegung der hierbei zum Screening eingesetzten Reaktor- und Analysensysteme kann mittlerweile ein sehr hoher Probendurchsatz erreicht werden. Daher besteht ein zunehmender Bedarf an neuen Synthesemethoden die eine reproduzierbare und automatisierte Präparation von Bibliotheken mit geringen Probenmengen und hoher Probenanzahl ermöglichen. In dieser Arbeit wurde deshalb die Einsetzbarkeit des Sol-Gel-Prozesses zur Erzeugung von miniaturisierten kombinatorischen Mischoxidbibliotheken auf unterschiedlichen Substratmaterialien unter Verwendung eines geeigneten Tintenstrahldruckers untersucht. Mittels Tintenstrahldruck können Flüssigkeitsvolumina im μl -Bereich dosiert und daher sehr geringe Substanzmengen abgeschieden werden. Um diese Technik mit dem Sol-Gel-Prozess zu verknüpfen, musste zunächst eine geeignete Rezeptur für Präkursorlösungen entwickelt werden, die den Anforderungen des eingesetzten Dosiersystems entsprachen. Außerdem durfte die Lösung nach ihrer Abscheidung nur langsam verdunsten, da andernfalls eine Aushärtung mittels Sol-Gel-Reaktion nicht möglich gewesen wäre. Als Screening-Methode für aufgedruckte Mischoxidbibliotheken wurde die emissivitätskorrigierte IR-Thermographie getestet.

Abstract

Nowadays combinatorial methods are more often applied to accelerate the development of new catalysts. These methods usually rely on the high-throughput synthesis and screening of catalyst libraries. Due to increased parallelization and integration of reactor and analysis systems used for screening a correspondently high throughput is achievable. That is the reason for a growing demand for new highly reproducible and fully automated synthesis strategies which permit the preparation of libraries with small sample size and high sample capacity. In this work the application of sol-gel-process for creation of miniaturized combinatorial mixed-oxides libraries on different substrates by using a convenient ink jet printer was investigated. Ink jet printing allows to batch liquid volumes in the μl range thus enabling the deposition of very small sample amounts. To combine this technique with the sol-gel process an appropriate composition of precursor solution had to be developed which met the requirements of the used dosing system. After deposition on a substrate surface the solution had to evaporate very slowly otherwise a curing by means of sol-gel reaction couldn't be achieved. Emissivity corrected IR thermography was tested as screening method for printed mixed metal oxide libraries.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatzverfahren als Hilfsmittel zur Entdeckung und Optimierung von heterogenen Katalysatoren.....	1
1.2	Der kombinatorische Arbeitsprozess.....	3
1.2.1	Versuchsplanung (Design of Experiment)	4
1.2.2	Erzeugung von Katalysatorbibliotheken (HT-Synthese).....	5
1.2.3	Hochdurchsatz-Testung der Katalysatoren (HT-Screening)	5
1.2.4	Auswertung (Data-Mining).....	9
1.3	Der Sol-Gel-Prozess.....	10
1.3.1	Der Alkoxid-basierte Sol-Gel-Prozess.....	11
1.3.2	Die Polymer-Komplex-Methode.....	16
1.4	Der Tintenstrahldruck als Werkzeug zur Erzeugung funktioneller Beschichtungen	20
1.4.1	Dosierkopftechnologien	21
1.4.2	Mechanismus der Tropfenerzeugung bei piezoelektrischen Dosiersystemen	22
1.4.3	Wechselwirkung eines Flüssigkeitstropfens mit einer Substratoberfläche	26
1.4.3.1	Aufprall eines Tropfens	27
1.4.3.2	Gleichgewichtsbenetzung auf nicht-absorbierenden glatten oder rauen Oberflächen ...	28
1.4.3.3	Benetzung auf porösen absorbierenden Oberflächen	33
1.4.3.4	Trocknung eines Tropfens auf einer nicht-absorbierenden Oberfläche bei Raumtemperatur.....	35
1.5	Einsatz des Sol-Gel-Prozesses zur kombinatorischen Synthese von Mischoxidbibliotheken – kurzer Überblick zu bisherigen Entwicklungen	37
1.6	Herausforderungen bei der Übertragung des Sol-Gel-Synthesekonzeptes auf den Tintenstrahldruck.....	39
1.7	Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.....	49
2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	51
2.1	Allgemeine Vorbemerkung zur Beschreibung der Zusammensetzung von Oxiden und Mischoxiden	51
2.2	Vorgehensweise.....	52

2.3	Entwicklung von Präkursorlösungen für den Tintenstrahldruck.....	53
2.3.1	Voruntersuchungen	53
2.3.1.1	Untersuchung der Tropfenausbildung an der Druckkopfdüse	54
2.3.1.2	Bestimmung von Größe, Volumen und Geschwindigkeit der erzeugten Mikrotropfen	57
2.3.1.3	Untersuchung des Einflusses der Dosierparameter auf Größe und Fluggeschwindigkeit der Mikrotropfen.....	59
2.3.1.4	Dosiersversuche mit Ethylenglykol-Wasser Gemischen.....	62
2.3.1.5	Verdunstungsverhalten von Ethylenglykol-Wasser Tropfen.....	64
2.3.1.6	Benetzungsverhalten von Ethylenglykol-Wasser Tropfen auf einem Glas-Substrat	66
2.3.2	Anpassung einer bekannten Sol-Gel-Rezeptur an den Tintenstrahldruck	69
2.3.2.1	Bestimmung von Viskosität und Oberflächenspannung.....	71
2.3.2.2	Dosiertests mit ausgewählten Präkursorlösungen.....	73
2.4	Einsatz der Präkursorlösungen zur konventionellen Synthese von Oxiden und Mischoxiden 74	
2.4.1	Darstellung und Eigenschaften von Polyethylenoxalat.....	74
2.4.2	Polymerisationsgrad und Kinetik von Polykondensationsreaktionen	78
2.4.3	Darstellung von Polymerharzen mittels der Ethylenglykol-Methode ausgehend von modifizierten Präkursorlösungen.....	80
2.4.3.1	Einfluss der gewählten Synthesebedingungen auf die Bildung von Polyethylenoxalat	81
2.4.4	Charakterisierung von metallfreien Polymerharzen.....	87
2.4.4.1	Spektroskopische Untersuchung.....	88
2.4.4.2	Bestimmung der mittleren Molmasse.....	92
2.4.4.3	Untersuchung des thermischen Abbaus.....	93
2.4.5	Charakterisierung von metallhaltigen Polymerharzen	96
2.4.5.1	Spektroskopische Untersuchung.....	96
2.4.5.2	Untersuchung des thermischen Zerfalls.....	101
2.4.6	Charakterisierung der aus metallhaltigen Oligoesterharzen erzeugten Oxide und Mischoxide ..	106
2.4.6.1	Spezifische Oberfläche und Porosität.....	106
2.4.6.2	Röntgenstrukturanalysen	109
2.4.6.3	Röntgenfluoreszenzanalyse	112
2.5	Erzeugung von Raster- und Tauchbeschichtungen auf unterschiedlichen Substratmaterialien.	113
2.5.1	Charakterisierung der eingesetzten Substratmaterialien	113
2.5.2	Charakterisierung von auf Glas- und Silizium-Substraten aufgedruckten Tropfenrastern vor und nach ihrer Aushärtung	116
2.5.2.1	Optische Untersuchung von bedruckten Substraten	116
2.5.2.2	Spektroskopische Charakterisierung von ausgehärteten Tropfenrastern	126
2.5.2.3	Röntgenstruktur- und Elementanalyse von oxidischen Rasterbeschichtungen.....	129
2.5.3	Herstellung und Charakterisierung von oxidischen Beschichtungen auf keramischen Trägermaterialien	133

2.5.3.1	Beschichtung im Tauchbad	134
2.5.3.2	Erzeugung von Rasterbeschichtungen mittels Tintenstrahldruck	139
2.5.3.3	Röntgenstruktur- und Röntgenfluoreszenzanalyse von beschichteten Al ₂ O ₃ -Trägern	144
2.6	Abscheidung von kombinatorischen Bibliotheken mittels Tintenstrahldruck.....	147
2.6.1	Bibliothekdesign	148
2.6.2	Charakterisierung der aufgedruckten Bibliotheken.....	151
2.6.3	IR-Thermographie-Experimente	157
2.6.3.1	Screening von oxidischen Pulverproben	160
2.6.3.2	Screening von beschichteten Substraten.....	166
2.6.4	Konventionelle Katalysatortests.....	174
3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	178
3.2	Synthese von dotierten Oxiden und Mischoxiden.....	178
3.2.1	Ethylenglykol-Route: Darstellung von Oligoester-Harzen, Oxiden und Mischoxiden.....	178
3.2.2	Darstellung von Metalloxiden durch Erhitzen ihrer Nitrate.....	181
3.3	Beschichtung von Substraten	182
3.3.1	Substratvorbehandlung.....	182
3.3.2	Sol-Gel-Tauchbeschichtung keramischer Substrate.....	184
3.3.3	Beschichtung mittels Tintenstrahldruck.....	185
3.3.3.1	Aufbau und Funktionsweise des Mikrodosiersystems.....	185
3.3.3.2	Allgemeiner Ablauf der Mikrodosierung	187
3.3.3.3	Dosierte Flüssigkeiten und Lösungen.....	193
3.3.3.4	Aushärtung und Kalzinierung von Beschichtungen	193
3.4	Probenpräparation für die IR-Thermographie	194
3.4.1	Probenbibliothek aus Schiefer.....	194
3.4.2	Beschichtete Substrate	195
3.5	Katalytische Untersuchungen.....	196
3.5.1	Emissivitätskorrigierte IR-Thermographie	196
3.5.1.1	Screening von Pulverbibliotheken und beschichteten Substraten.....	201
3.5.2	Konventionelle Katalysatortests im Gasphasenströmungsreaktor	202
3.6	Charakterisierungsmethoden	206
3.6.1	Flüssigkeitsanalytik.....	206
3.6.1.1	Viskositätsmessung	206
3.6.1.2	Flüssigkeitsdichtemessung	208
3.6.1.3	Bestimmung der Oberflächenspannung.....	208
3.6.2	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	209
3.6.3	Mikroskopie	210

3.6.3.1	Lichtmikroskopie.....	210
3.6.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	210
3.6.3.3	Weißlicht-Interferenzmikroskopie.....	211
3.6.4	Oberflächenanalyse mittels Gasadsorption	211
3.6.5	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	212
3.6.6	Spektroskopische Methoden	213
3.6.6.1	FTIR-ATR-Spektroskopie	213
3.6.6.2	IR-ATR-Mikrospektroskopie (μ -ATR)	214
3.6.6.3	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	215
3.6.6.4	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)	215
3.6.7	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	216
4	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	219
5	LITERATURVERZEICHNIS	226
6	ANHANG	241
6.1	Symbole und Abkürzungen	241
6.2	Verzeichnis der verwandten Chemikalien.....	247
6.3	Verzeichnis der verwandten Geräte und Software-Programme	248
6.4	Belegungspläne	252
6.4.1	Mittels Tintenstrahldruck erzeugte Bibliotheken	252
6.4.2	Probenbibliothek aus Schiefer.....	253
6.5	MATLAB-Skript	255
6.6	Messdaten.....	261
6.6.1	Mit dem AutoDrop-System dosierte Flüssigkeiten und Lösungen	261
6.6.2	NMR-Spektren metallfreier Oligoesterharze	263
6.6.3	IR-Spektren und Schwingungsfrequenzen ausgewählter Oligoesterharze	265
6.6.4	Molmassenverteilung metallfreier Oligoesterharze	269
6.6.5	Thermogramme ausgewählter Oligoesterharze.....	270
6.6.6	N ₂ -Physisorptionsisothermen.....	273
6.6.7	Röntgendiffraktogramme	275
6.6.8	RFA-Messdaten	280
6.7	Veröffentlichungen	282

1 Einleitung

1.1 Kombinatorische Chemie und Hochdurchsatzverfahren als Hilfsmittel zur Entdeckung und Optimierung von heterogenen Katalysatoren

Die Katalyse kann als Schlüsseltechnologie der Chemie betrachtet werden, da ohne katalytische Prozesse viele Verfahren und Produkte der modernen Welt unvorstellbar wären. Sie nimmt insbesondere in der chemischen Industrie seit über 100 Jahren eine zentrale Rolle ein, da erst durch den gezielten Einsatz eines Katalysators die Reaktionsführung vieler chemischer Verfahren erfolgreich, effektiv und effizient gestaltet werden kann [1]. Darüber hinaus leistet die Katalyse wesentliche Beiträge für die Energieversorgung und zum Klima- und Umweltschutz [2]. Ungeachtet der enormen Relevanz und breiten Anwendbarkeit katalytischer Prozesse sind die klassischen Methoden, die zur Entwicklung und Charakterisierung von neuen Katalysatoren eingesetzt werden, meist sehr langsam, ineffizient und kostenintensiv [3]. Obwohl das rationale Design von homogenen Katalysatoren schon recht weit entwickelt ist, ist es bisher nicht möglich, die optimale Struktur, Zusammensetzung und Synthesebedingungen eines heterogenen Katalysators theoretisch vorherzusagen. Konventionelle Entwicklungsverfahren basieren daher meist auf einem unvorhersehbaren Versuch-und-Irrtum-Prozess in dem einzelne Katalysatorformulierungen manuell nacheinander hergestellt und anschließend durch eine Vielzahl zeitraubender Verfahren solange im Hinblick auf ihre Wirksamkeit untersucht und getestet werden, bis sich keine weitere Verbesserung mehr einstellt. Obwohl chemische Prinzipien und Kenntnisse aus der Fachliteratur wichtige Hilfsmittel zur Planung derartiger Experimente sein können, ist selbst in den am besten verstandenen Bereichen der heterogenen Katalyse der zu erforschende Parameterraum immens groß. Wenn man sich vor Augen führt, dass etwa 75 der derzeit bekannten Elemente zur Entwicklung von neuen Katalysatoren bzw. Materialien genutzt werden können und gleichzeitig die Vielzahl der möglichen Kombinationen sowie Variationen in Struktur und Konzentration dieser Elemente mit in Betracht zieht, wird klar, dass konventionelle Forschungsmethoden zwangsläufig zu einem Engpass bei der Entdeckung neuer Materialien führen [4].

Diese Tatsache wurde bereits 1970 von Joseph J. Hanak, einem Industriechemiker der RCA-Laboratorien in Princeton (New Jersey, USA) erkannt [5]. Um die Suche nach neuen Supraleitern wesentlich effizienter zu gestalten, entwickelte er damals das sog. Multiple Sample Concept das auf der parallelen Darstellung und nachfolgenden schnellen Testung einer Vielzahl differenter Materialien basiert [6]. Obwohl mit Hilfe dieses An-

satzes in der Folgezeit mehrere neue Substanzen für verschiedene elektronische Anwendungen entwickelt werden konnten, fand dieser Ansatz nur wenig Beachtung. Erst Mitte der 1980er Jahre wurden kombinatorische Arbeitsweisen im Bereich der pharmazeutischen und biologischen Forschung wiederentdeckt. Sie konnten dort unter gleichzeitiger Anwendung von Hochdurchsatz-Verfahren erfolgreich zur Suche nach neuen pharmazeutischen Wirkstoffen eingesetzt werden [7]. Unter der Bezeichnung Hochdurchsatz-Verfahren bzw. High Throughput Experimentation (HTE) versteht man in diesem Zusammenhang eine naturwissenschaftliche Vorgehensweise mit Hilfe derer Experimente im Miniaturmaßstab parallelisiert und meist auch automatisiert durchgeführt werden. Hierbei werden i.d.R. mehrere verschiedene Versuchsparameter gleichzeitig systematisch variiert um deren Einfluss auf bestimmte Ergebnisgrößen bestimmen zu können. Ziel ist es hierbei letztlich in kürzerer Zeit die optimalen Werte der variierten Parameter mit Hinblick auf eine bestimmte Aufgabenstellung zu identifizieren. In der kombinatorischen Pharma- und Materialforschung werden im Zuge derartiger Experimente häufig sog. Probenbibliotheken aufgebaut, die anschließend unter Einsatz von geeigneten Screening-Methoden gezielt nach Proben mit gewünschten Eigenschaften durchsucht werden. Zum Aufbau derartiger Bibliotheken wurden zahlreiche neue experimentelle Techniken, wie z.B. das Split-Pool-Verfahren entwickelt, bei dem mittels geeigneter Linker oder durch Imprägnierung hunderte Kombinationen von unterschiedlichen Einzelbausteinen (z.B. Sequenzen von Aminosäuren) auf kleinen Kügelchen erzeugt wurden [8][9]. Durch diese Arbeiten wurde erstmals der Begriff kombinatorische Chemie als Verfahren zur Herstellung einer Gruppe von Verbindungen durch Kombination von Bausteinen geprägt [10].

Auf dem Gebiet der Material- und Katalysatorforschung gelang hingegen erst nach der Veröffentlichung der Arbeiten von Schulz et al. zur kombinatorischen Entwicklung von neuen supraleitenden Materialien im Jahr 1995 ein entscheidender Durchbruch [11]. In den darauf folgenden Jahren konnte der Probendurchsatz in kombinatorischen Experimenten durch die zügige Entwicklung neuer automatisierter Synthese- und Testverfahren signifikant gesteigert werden, wodurch die Entdeckung neuer Materialien in immer kürzeren Zeiträumen möglich wurde [12]. Durch diese Erfolge, aber auch infolge des zunehmenden Drucks in umweltverträglicher Weise profitabel arbeiten zu müssen, sowie aufgrund des globalen Wettbewerbs, konnten sich kombinatorische Arbeitsprinzipien schließlich in immer mehr Bereichen der Materialforschung etablieren. Sie nehmen heute einen bedeutenden Platz in vielen akademischen und industriellen Forschungseinrichtungen ein. Inzwischen wurde eine Vielzahl von Übersichtsartikeln und Artikel-sammlungen publiziert, die einen detaillierten Einblick in die Entwicklung und Anwendung von kombinatorischen Methoden in der Katalyse und Materialforschung ermöglichen [13]-[25]. Ungeachtet dessen wurden von Beginn an auch immer wieder die Nachteile dieses Ansatzes kontrovers diskutiert. Insbesondere die Problematik, dass kombinatorische Experimente aufgrund ihres meist geringeren Informationsgehaltes auch zu falsch positiven oder falsch negativen Ergebnissen führen können, wurde ange-

sichts der hohen Investitionskosten, die zur Einrichtung von hochdurchsatzfähigen Forschungsabteilungen erforderlich sind, lange Zeit sehr kritisch betrachtet. Zudem gab es immer wieder Stimmen, die zwar die Erfolge des kombinatorischen Ansatzes in der heterogenen Katalyse anerkannten, ihn aber aufgrund der Komplexität der Aufgabenstellung dennoch nicht als Alternative, sondern eher als Ergänzung zu konventionellen Methoden verstanden wissen wollten [26].

1.2 Der kombinatorische Arbeitsprozess

Ein kombinatorisches Experiment zur Entwicklung eines neuen heterogenen Katalysators umfasst im Allgemeinen vier grundlegende Arbeitsschritte (siehe Abbildung 1.1). Hierzu zählen die Versuchsplanung (Design of Experiment), die Synthese einer Katalysatorbibliothek (HT-Synthese), die katalytische Testung der erzeugten Bibliothekspalten (HT-Screening), sowie die Auswertung und Verwaltung der dabei aufgezeichneten Messdaten (Data Mining). Jeder der angesprochenen Arbeitsschritte und auch die Wechselwirkungen zwischen diesen Schritten müssen reibungslos funktionieren, da ansonsten an einer oder mehreren Positionen des Experiments Engpässe (Bottle Necks) entstehen, die den maximal erreichbaren Probendurchsatz begrenzen. Aus diesem Grund ist ein hohes Maß an Automatisierung und Parallelisierung jedes Teilschritts ein wesentliches Kennzeichen eines erfolgreichen kombinatorischen Arbeitsprozesses. Andererseits erhöht sich mit zunehmendem Probendurchsatz das Risiko fehlerhafte Versuchsergebnisse zu erzeugen. Deshalb sollte noch vor der Anwendung eines kombinatorischen Arbeitsprozesses, zunächst eine Evaluierung (Proof of Concept) der einzusetzenden HT-Screening-Methode durchgeführt werden, im Zuge derer Test-Ergebnisse von Muster- oder Referenzproben auf Übereinstimmung mit den Befunden konventioneller Experimente überprüft werden [25].

Nach erstmaligem Durchlaufen der genannten Arbeitsschritte kann zumeist mindestens eine Bibliothekspalte identifiziert werden, die unter den vorherrschenden Testbedingungen die gewünschten katalytischen Eigenschaften besitzt. Dieses Material, oft auch als Hit bezeichnet, wird daraufhin entweder in größeren Mengen präpariert und anschließend mit Hilfe konventioneller Untersuchungsmethoden charakterisiert oder es fungiert als sog. Leitstruktur für einen erneuten Durchlauf, der zur weiteren Optimierung des neu entdeckten Materials durch Variation bestimmter Versuchsparameter dient. Ein kombinatorischer Entwicklungsprozess verläuft daher in der Regel als iterativer Vorgang, bei dem der beschriebene Arbeitsprozess solange wiederholt durchlaufen wird, bis ein oder mehrere Abbruchkriterien erfüllt sind. Diese Kriterien werden meistens durch zuvor festgelegte Entwicklungsziele, wie z. B. ein im Vergleich zu einem Referenzkatalysator höherer Umsatz, eine verbesserte Selektivität oder die Absenkung der erforderlichen Reaktionstemperatur bestimmt. Auch die Nichterreichung der gesetzten Ziele wird meist als Abbruchkriterium definiert. Die im Zuge der einzelnen Durch-

gänge erzeugten Materialbibliotheken werden in Abhängigkeit vom Zeitpunkt ihrer Herstellung häufig in sog. Katalysator-Generation eingeteilt.

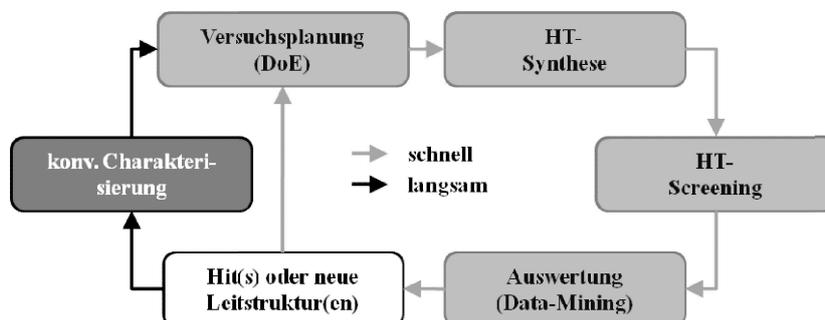


Abbildung 1.1: Schritte des kombinatorischen Arbeitsprozesses zur Entwicklung einer neuen Leitstruktur (DoE: engl. Design of Experiment).

In den nachfolgenden Abschnitten wird jeder der vier Arbeitsschritte kurz vorgestellt.

1.2.1 Versuchsplanung (Design of Experiment)

Jedes kombinatorische Experiment beginnt in der Regel mit der Erstellung eines Versuchsplans, in dem alle relevanten Versuchsparameter definiert werden. Die dabei festzulegenden Kenngrößen beziehen sich insbesondere auf die Hochdurchsatz-Synthese (Syntheseverfahren, Probenanzahl und –zusammensetzung, Layout der Katalysatorbibliothek etc.) und auf das genutzte Hochdurchsatz-Testverfahren (Art der Testmethode, Testbedingungen etc.). Wird der kombinatorische Entwicklungsprozess neu gestartet, so ergeben sich für die Synthesepaltung beispielsweise folgende Möglichkeiten: Entweder werden die Versuchsparameter völlig zufällig festgelegt oder die Parameterauswahl erfolgt auf Grundlage bereits vorhandenen Wissens. Bezogen auf die Herstellung einer Katalysatorbibliothek bedeutet dies, dass beispielsweise Materialien mit einer zufällig gewählten Elementzusammensetzung erzeugt werden, deren katalytische Eigenschaften für die untersuchte Reaktion bisher noch völlig unbekannt sind, oder es werden nur solche Elemente miteinander kombiniert, die erwiesenermaßen katalytisch wirken. Eine Kombination beider Varianten ist selbstverständlich ebenfalls möglich.

Da die Eigenschaften eines katalytisch wirkenden Festkörpers häufig nicht nur von seiner Zusammensetzung, sondern auch von zahlreichen weiteren Faktoren, wie beispielsweise der spezifischen Oberfläche, der Anzahl von Defekten, der Kristallinität, der Oxidationsstufe einzelner Elemente oder den vorherrschenden Reaktionsbedingungen bestimmt werden, kann die Suche nach einem neuen heterogenen Katalysator als sehr komplexes Multi-Parameter-Problem bezeichnet werden [26][27]. Der dabei zu erforschende Parameterraum hat häufig eine nahezu unbegrenzte Größe, so dass es selbst bei Verwendung von Hochdurchsatz-Methoden unmöglich ist, den Einfluss aller Parameter systematisch zu untersuchen. Um die Suche effizienter zu gestalten, können Methoden der statistischen Versuchsplanung (z.B. Screening Versuchspläne nach dem Yates- oder

Plackett-Burman-Ansatz) oder auch alternative DoE-Methoden wie z. B. evolutionäre Suchstrategien [28]-[32] oder genetische Algorithmen [33]-[36] eingesetzt werden. Ziel ist es dabei, unnötige Versuche zu vermeiden und möglichst viele Zusammenhänge zwischen den variablen Parametern und den Versuchsergebnissen aufzudecken.

1.2.2 Erzeugung von Katalysatorbibliotheken (HT-Synthese)

Die zum Aufbau einer Katalysatorbibliothek eingesetzten Synthesetechniken lassen sich prinzipiell in zwei Kategorien einteilen. Sie basieren entweder auf Verfahren zur Herstellung von Volmenmaterialien oder von Beschichtungen. Um einen möglichst hohen Durchsatz zu gewährleisten erfolgt die Synthese einzelner Bibliotheksproben in der Regel voll automatisiert unter Zuhilfenahme von Syntheserobotern. Zudem werden meist nur geringste Substanzmengen hergestellt. Zur Darstellung von Bulkmaterialien konnten zahlreiche klassische nasschemische Präparationsmethoden für Feststoffkatalysatoren, wie etwa bestimmte Fällungs- [37] und Imprägnierungstechniken [38]-[41], Hydrothermalsynthesen [42]-[45], sowie der Sol-Gel-Prozess [4][46]-[49] erfolgreich automatisiert und parallelisiert werden. Außerdem haben sich mittlerweile flammenpyrolytische Syntheseverfahren zur Präparation von Feststoffkatalysatoren etabliert [50]-[54]. Obwohl die hierdurch erzeugten Materialien in letzter Zeit auch mit Hilfe von Hochdurchsatz-Screening-Methoden untersucht wurden [55][56], existieren bisher nur wenige Ansätze zur Automatisierung und Parallelisierung dieses Syntheseverfahrens [57]. In der Gruppe der Beschichtungsverfahren wurden verschiedene Methoden der Dünnschichttechnologie wie beispielsweise die gepulste Laserablation [58]-[60] und der Tintenstahldruck [61]-[63] zur Bibliothekssynthese eingesetzt.

In dieser Arbeit kam speziell der Sol-Gel-Prozess als Präparationstechnik zur Darstellung von aufgedruckten oxidischen Punktrastern (miniaturisierte Materialbibliothek) zur Anwendung. Daher wird diese Präparationstechnik in Abschnitt 1.3 noch eingehender erläutert.

1.2.3 Hochdurchsatz-Testung der Katalysatoren (HT-Screening)

Nach der Herstellung einer Probenbibliothek müssen die darin enthaltenen Materialien hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften getestet werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die katalytische Aktivität eines Materials eine zeitabhängige Größe ist, da ein heterogener Katalysator sozusagen als „lebendes“ Material angesehen werden kann, das seine eigentliche Wirkung erst nach einer gewissen Anlaufzeit durch Ausbildung einer katalytisch aktiven Phase z.B. nach einer strukturellen Umorientierung entfaltet. Zudem neigen manche Katalysatoren mit fortschreitender Betriebsdauer zur Desaktivierung z.B. durch Sinterung, Vergiftung oder Verkokung [64]. Aufgrund dessen kann das Screening einer ganzen Sammlung vieler unterschiedlicher Materialien als durchaus anspruchsvolle Herausforderung betrachtet werden. In den zurückliegenden

Jahren wurden hierzu zahlreiche Verfahren entwickelt, die zur Gewährleistung eines hohen Probendurchsatzes stark miniaturisierte und parallelisierte Reaktorsysteme mit schnellen Analysetechniken kombinieren. Zum Betrieb dieser Systeme sind meist Probenmengen im unteren mg-Bereich ausreichend. Da im Zuge eines HT-Screenings alle Materialien einer Bibliothek unter identischen Bedingungen getestet werden, ist eine direkte wechselseitige Vergleichbarkeit der erhaltenen Testergebnisse gewährleistet.

Allgemein unterscheidet man zwischen primären und sekundären Screening-Methoden. Bei primären Screening-Verfahren ist der Fokus u.a. auf die Anzahl der Proben, die pro Zeiteinheit hergestellt und getestet werden können, ausgerichtet. Derartige Verfahren eignen sich daher in erster Linie zur Entdeckung bisher unbekannter Katalysatormaterialien (Leitsubstanzen) oder auch zum schnellen Abrastern sehr großer Zusammensetzungsräumen und werden daher häufig in frühen Forschungsstadien eingesetzt. Entscheidend ist hierbei, dass die mittels der eingesetzten Screening-Methode dektierte Messgröße eine direkte Korrelation zu der zu optimierenden Zielgröße (z.B. Umsatz oder Selektivität) aufweist. Aufgrund des hohen Probendurchsatzes müssen die vorherrschenden Versuchsbedingungen meist stark vereinfacht werden und entsprechen dadurch meist nur näherungsweise den realen Anwendungsbedingungen des neu zu entwickelnden Katalysators. Die Ergebnisse eines solchen Screenings erlauben dementsprechend in der Regel nur qualitative Rückschlüsse auf das katalytische Verhalten einer Probe und sollten nachfolgend z.B. mit Hilfe konventioneller Testverfahren auf Richtigkeit überprüft werden.

Im Gegensatz dazu ist bei sekundären Screening-Verfahren die Anzahl der Proben, die pro Zeiteinheit getestet werden können, deutlich geringer. Gleichzeitig erfolgen die Untersuchungen jedoch unter praxisnahen Bedingungen. Daher werden diese Methoden üblicherweise zur Optimierung von bereits bekannten Katalysatorsystemen genutzt. Die Analyse bzw. Detektion der Edukte oder Produkte einer an einem Katalysator ablaufenden Reaktion kann während eines Screenings entweder sequentiell oder parallel erfolgen.

Erwartungsgemäß ermöglichen parallele Detektionsmethoden sehr kurze Analysenzeiten, da alle Proben in einem einzigen Testlauf untersucht werden. Dieser Vorteil wird jedoch in den meisten Fällen durch einen Informationsverlust erkauft, der zu einer verminderten Aussagekraft der Versuchsergebnisse führt. Parallele Detektionsmethoden kommen daher überwiegend im Zuge des primären Screenings zur Anwendung. In den zurückliegenden Jahren konnten hierzu zahlreiche optische Analysetechniken erfolgreich angewandt werden. Ein sehr wichtiges Beispiel ist die Infrarot-Thermographie, die schon sehr früh von Willson et al. als Screening-Methode für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen eingesetzt wurde [65]. Diese Technik ermöglicht die parallele Untersuchung ganzer Katalysatorbibliotheken durch Aufzeichnung der Temperaturänderungen über den Bibliotheksproben während einer chemischen Reaktion. Dabei wird angenommen, dass die über einer Probe bestimmte Temperaturänderung als direkt pro-

portional zu ihrer katalytischen Aktivität betrachtet werden kann. Somit lässt sich die katalytische Wirkung der untersuchten Materialien unmittelbar anhand ihrer jeweils frei werdenden Reaktionswärmen untereinander vergleichen. Bei sehr geringen Substanzmengen ist die Wärmetönung einer Katalysatorprobe jedoch meist nur sehr gering, so dass das temperaturabhängige Eigenemissionsvermögen der Probe nicht mehr vernachlässigt werden kann. Um in diesem Fall dennoch Temperaturunterschiede bestimmen zu können, entwickelten Holzwarth und Maier ein Verfahren zur Emissivitätskorrektur, das bei Verwendung einer IR-Kamera mit ausreichend hoher Empfindlichkeit eine Auflösung von Temperaturdifferenzen von bis zu 0,1 °C ermöglicht [66][67]. Mittels dieser sog. emissivitätskorrigierten Infrarot-Thermographie konnten in der Folgezeit zahlreiche neue heterogene Katalysatoren für eine Vielzahl unterschiedlicher Gasphasenreaktionen entwickelt werden [68]-[72]. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode besteht jedoch in der Tatsache, dass die aufgezeichneten Temperaturänderungen keine Rückschlüsse auf mögliche Reaktionsprodukte und somit auch nicht auf die Selektivität der untersuchten Katalysatoren zulassen. Es wurden jedoch auch parallele Screening-Techniken entwickelt, die eine spezifische Analyse von Reaktionsprodukten ermöglichen. So beschrieben etwa Senkan und Mitarbeiter die Verwendung der resonanzverstärkten Multiphotonenionisierung (REMPI engl. Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization) in Kombination mit der Detektion von Ladungsträgern zur parallelen Untersuchung der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol über einer Katalysatorbibliothek [73]. Su et al. nutzten die laserinduzierte Fluoreszenz von Naphthochinon zur parallelen Verfolgung der Oxidation von Naphthalin über einer Sammlung von V_2O_5 -Katalysatoren [74]. Die katalytische Aktivität wurde dabei mittels einer CCD-Kamera bestimmt, die speziell zur Detektion der emittierten Fluoreszenz-Strahlung ausgelegt war. Andere Studien nutzten die selektive Farb- oder Fluoreszenzreaktion eines Reaktionsproduktes oder -eduktes mit einem Farbmolekül zur parallelen Quantifizierung der katalytischen Aktivitäten verschiedener Materialien. Reddington et al. [75] und Chen et al. [76] setzten beispielsweise zur Entwicklung neuer Katalysatoren für Brennstoffzellen einen pH-sensitiven Fluoreszenz-Farbstoff ein. Schüth et al. entwickelten später eine parallelisierte Farbindikationsmethode zur kombinatorischen Suche nach neuen $DeNO_x$ -Katalysatoren [77]. Obwohl diese Techniken sich als sehr effiziente Werkzeuge zur Suche nach neuen Katalysatoren erwiesen haben, können sie dennoch in der Regel nicht universell angewandt werden.

Um eine Katalysatorbibliothek sequentiell zu testen, muss grundsätzlich eine variable Probenaufgabemöglichkeit zwischen den einzelnen Bibliotheksproben und der eingesetzten Analytik hergestellt werden. Hierzu kann entweder eine Positionierungseinheit in Kombination mit Injektoreinheit oder ein Mehrfachventil in das Screening-System integriert werden. Die zuerst genannte Variante wurde bereits Ende der neunziger Jahre zur sequentiellen Testung von heterogenen Katalysatoren für Gasphasenreaktionen mittels ortsaufgelöster Massenspektroskopie (MS) oder Gaschromatographie (GC) eingesetzt. Die Messzeit, die bei Anwendung dieser Techniken zur Untersuchung einer Bi-

bibliotheksprobe anfällt, liegt im Bereich von 1 bis 2 Minuten und ist somit im Vergleich zu einem parallelen Screening-Verfahren wesentlich höher. Demgegenüber liefern diese Methoden jedoch aufgrund weitaus empfindlicherer Detektions- bzw. Analysemethoden deutlich mehr Informationen zu den katalytischen Eigenschaften einer Probe. So können in der Regel sowohl der Umsatz bestimmter Edukte, als auch die Selektivität des Katalysators genau bestimmt werden. Ein sequentiell arbeitender MS-Screening-Reaktor wurde beispielsweise von Weinberg et al. beschrieben [78][79]. In diesem System wurde eine dünne Katalysatorbibliothek (beschichtete Quarzglasscheibe) auf einem beweglichen xy-Tisch direkt unter einer Sonde montiert. Zum Test der Katalysatoren wurden diese nacheinander von der Rückseite mittels eines CO₂-Lasers auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt, während sie von der Vorderseite über eine Kapillare in der Sonde mit einer Reaktivgas Mischung versorgt wurden. Gleichzeitig wurde über eine weitere Kapillare eine Gasprobe zur MS-Analytik transportiert. In einem ähnlichen Ansatz setzten Maier und Mitarbeiter anstelle eines beweglichen Proben tisches ein mobiles, an einem Roboterarm befestigtes, Kapillarbündel in Kombination mit einem Massenspektrometer oder einem Gaschromatographen zum Screening von Pulverkatalysatoren ein [80][81]. Die untersuchten Materialien befanden sich dabei in einer Bibliotheksplatte, die in einem nach oben hin offenen beheizten Reaktor positioniert wurden. Zu einem späteren Zeitpunkt entwickelte die gleiche Arbeitsgruppe auf Basis des bereits vorgestellten Konzeptes ein weiteres Screening-System, in dem das mobile Kapillarbündel durch einen beweglichen Reaktorblock mit ortsfestem Kapillarbündel ersetzt wurde [46]. In der Folgezeit konnte mit diesem System z. B. ein neuer Katalysator für die Reformierung von Methan entdeckt werden [47][82]. Senkan et al. berichteten über einen beheizbaren Durchflussreaktor zum Screening von heterogenen Katalysatoren, der aus einer regelmäßigen Anordnung von mehreren Mikrokanälen in einem Keramikblock bestand [83]. Ähnlich zu dem von Maier et al. vorgestellten Aufbau wurde in diesem System der Reaktor auch auf einem beweglichen xyz-Proben tisch positioniert um einzelne Kanalausgänge über eine feststehende Kapillare mit einem Massenspektrometer zu koppeln.

Anstelle von Kapillarmikrosonden zur Probenentnahme wird zur sequentiellen Anbindung eines Parallelreaktors an ein Analysengerät meist ein Mehrfach-Ventil genutzt. Parallelreaktoren werden in der Regel zur Optimierung von heterogenen Katalysatoren im Rahmen des sekundären Screening eingesetzt. Sie bestehen häufig aus einer Reihe von nebeneinander angeordneten Rohrreaktoren mit integriertem Festbett, die mit geringen Mengen unterschiedlicher Katalysatoren befüllt und anschließend simultan mit einem Reaktivgas durchströmt werden. Mit Hilfe des Mehrfachventils ist es möglich jeweils einen Reaktorkanal mit einem Analysengerät zu verbinden, während die Abgase aus den übrigen Reaktoren in die Abluft geleitet werden. In Abhängigkeit von der untersuchten Gasphasenreaktion werden neben Massenspektrometern und Gaschromatographen mittlerweile auch FTIR-Spektrometer standardmäßig mit diesen Reaktorsystemen gekoppelt. In den letzten Jahren wurden zahlreiche verschiedene Konzepte für

Parallelreaktoren vorgestellt, die alle auf dem beschriebenen Grundprinzip basieren, jedoch für unterschiedliche Anwendungen entwickelt wurden und sich dementsprechend mehr oder weniger stark hinsichtlich ihres Aufbaus, den einstellbaren Versuchsbedingungen und der angeschlossenen Analytik unterscheiden [37][38][41][84]-[86]. Es existieren außerdem zahlreiche Firmen, die sich auf die Entwicklung und Vermarktung neuer Hochdurchsatztechnologien in der Materialforschung spezialisiert haben (z.B. hte-AG, AM-TEC, Avantium oder Freeslate). Diese haben in den letzten Jahren ebenfalls verschiedene Typen von Parallelreaktoren entwickelt, die mittlerweile kommerziell vertrieben werden.

1.2.4 Auswertung (Data-Mining)

Im Zuge eines kombinatorischen Arbeitsprozesses entstehen aufgrund der Vielzahl der durchgeführten Experimente meist in kürzester Zeit enorme Datenmengen, die anschließend ausgewertet werden müssen. Um dabei den Überblick nicht zu verlieren und gleichzeitig das Risiko von Fehlinterpretationen zu verringern, werden die Messdaten häufig in eine Datenbank [87][88] importiert, um sie anschließend mittels entsprechender Visualisierungstechniken oder statistischer Verfahren systematisch zu analysieren. Ziel dabei ist, das Aufspüren von konkreten Wechselbeziehungen zwischen den Versuchsergebnissen und unterschiedlichen variablen Parametern aus denen neues Wissen generiert werden kann, das anschließend zur Planung der nächsten Katalysatorgeneration genutzt wird. Neben den Messergebnissen enthält die Datenbank daher auch detaillierte Informationen zu den vorherrschenden Versuchsbedingungen, sowie über die Zusammensetzung und Entstehungsgeschichte (z.B. Ausgangskemikalien, Synthesbedingungen, Vorbehandlung etc.) der untersuchten Bibliotheksproben. Zusätzlich können auch physikalische Eigenschaften der Proben, wie etwa die spezifische Oberfläche oder die Phasenzusammensetzung in die Datenbank aufgenommen werden, sofern diese zur Verfügung stehen.

Die Schwierigkeit bei der visuellen Auswertung von Hochdurchsatz-Messdaten besteht häufig darin, eine geeignete Form der graphischen Darstellung zu finden, die alle relevanten Einflussgrößen gleichzeitig anzeigt, aber dennoch übersichtlich genug ist, um bestimmte Zusammenhänge (z.B. Korrelationen oder Ausreißer) erkennen zu können. So lassen sich einfache Beziehungen, wie etwa die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Probenzusammensetzung, im Fall von binären und ternären Zusammensetzungsgradienten meist relativ übersichtlich mit Hilfe zwei- und dreidimensionaler Grafiken darstellen. Übersteigen die Parameter die darstellbaren drei Dimensionen, müssen geeignete Hilfsmittel herangezogen werden, die eine Verringerung der Dimensionalität des betrachteten Systems und somit eine übersichtliche visuelle Darstellung ermöglichen. Hierzu wurden in der Vergangenheit zahlreiche unterschiedliche Visualisierungskonzepte, wie etwa Clustermethoden [89], Heat maps [90] oder auch die Hauptkomponentenanalyse [91], erfolgreich eingesetzt. Vor der Visualisierung und der sich daran

anschließenden rein optischen Auswertung kann die Aussagekraft bzw. Plausibilität der Messdaten zusätzlich mit Hilfe statistischer Verfahren (z.B. Varianzanalyse) überprüft werden. Ist in einem Datensatz beispielsweise ein unerwarteter Trend zu erkennen, der möglicherweise auf die Änderung eines äußeren Umstandes wie etwa eine fehlerhafte Temperaturreglung während des Screenings zurückgeführt werden kann, so lässt sich diese Störung unter Umständen mit Hilfe einer Trendanalyse korrigieren.

1.3 Der Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess wird im Allgemeinen zur Herstellung nichtmetallischer, poröser, anorganischer Feststoffe eingesetzt [98][99]. Er beruht grundsätzlich auf einer kontrollierten chemischen Reaktion gelöster molekularer Vorstufen, im Zuge derer zunächst ein Sol und anschließend ein Gel ausgebildet wird. Unter einem Sol versteht man eine Dispersion kolloidaler fester Teilchen in einer Flüssigkeit, die durch Hydrolyse und partielle Kondensation einer oder mehrerer Vorstufen (z.B. anorganische Salze oder Metallalkoholate) entstehen. Die Größen dieser Kolloidteilchen liegen im Bereich von 1-1000 nm. Durch weitere Kondensation der Sol-Partikel zu einem ungeordneten dreidimensionalen festen Netzwerk bildet sich schließlich ein Gel aus, dessen Poren mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Wurde dieses Gelnetzwerk mit Hilfe hydrolysierbarer Metallverbindungen aufgebaut, besteht die Porenflüssigkeit meist aus Wasser und/oder Alkoholen. Dementsprechend bezeichnet man derartige „nasse“ Gele häufig auch als Aqua- oder Alkogeale. Trocknet man ein „nasses“ Gel unter überkritischen Bedingungen, so kann die Porenflüssigkeit vollständig durch Luft ausgetauscht werden, ohne dabei die Struktur des Netzwerkes und das Volumen des Gelkörpers grundlegend zu verändern. Der hierdurch erhaltene Festkörper wird als Aerogel bezeichnet. Er besitzt aufgrund seiner hohen Porosität eine extrem niedrige Dichte und einen sehr kleinen Brechungsindex. Entzieht man dem Gel hingegen die Flüssigkeit mittels konventioneller Trocknungsmethoden (durch Druckerniedrigung oder Temperaturerhöhung) kommt es meistens zu einer starken Schrumpfung des Gelkörpers, die die Zerstörung der Netzwerkstruktur zur Folge hat. Man erhält ein sog. Xerogel.

Im Gegensatz zu anderen nasschemischen Präparationsmethoden, wie z.B. Fällung oder Hydrothermalsynthese, ist der Sol-Gel-Prozess ein einfach zu kontrollierendes und zugleich sehr flexibles Syntheseverfahren das die gezielte Darstellung polynärer poröser Mischoxide mit einheitlicher Elementverteilung und hoher spezifischer Oberfläche ermöglicht. Da die genannten Materialeigenschaften die katalytische Wirkung eines Festkörpers nachhaltig beeinflussen, ist dieses Verfahren somit hervorragend zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren geeignet [100][101]. Die für eine Synthese benötigten Element- bzw. Metallvorstufen werden dabei in der Regel vor ihrer chemischen Umsetzung in eine Lösung überführt, um sie anschließend entsprechend dem gewünschten Metallverhältnis im herzustellenden Oxid miteinander zu vermischen. Der

zuletzt genannte Schritt lässt sich im Mikromaßstab sehr leicht mit Hilfe eines Pipettierroboters automatisieren. Daher können auf Basis des Sol-Gel-Prozesses ganze Bibliotheken unterschiedlicher Materialien im Hochdurchsatz erzeugt werden [4][101]. Außerdem stehen von zahlreichen Elementen geeignete Vorstufen für den Sol-Gel-Prozess zur Verfügung, so dass Mischoxide mit einer Vielzahl unterschiedlicher Elementkombination synthetisiert werden können.

1.3.1 Der Alkoxid-basierte Sol-Gel-Prozess

Abbildung 1.2 zeigt alle Teilschritte des Sol-Gel-Prozesses die ausgehend von einer Metallvorstufe bis zur Bildung eines Feststoffkatalysators durchlaufen werden müssen. Hierzu zählen die Ausbildung eines Sols, die Gel-Bildung (Gelierung), die Gel-Alterung (Trocknung) und die abschließende Temperaturbehandlung (Kalzinierung). Die Fülle an Parametern, die in jedem dieser Schritte zur gezielten Einstellung bestimmter Materialeigenschaften variiert werden können, verdeutlichen die enorme Vielseitigkeit und Flexibilität dieser Synthesemethode.

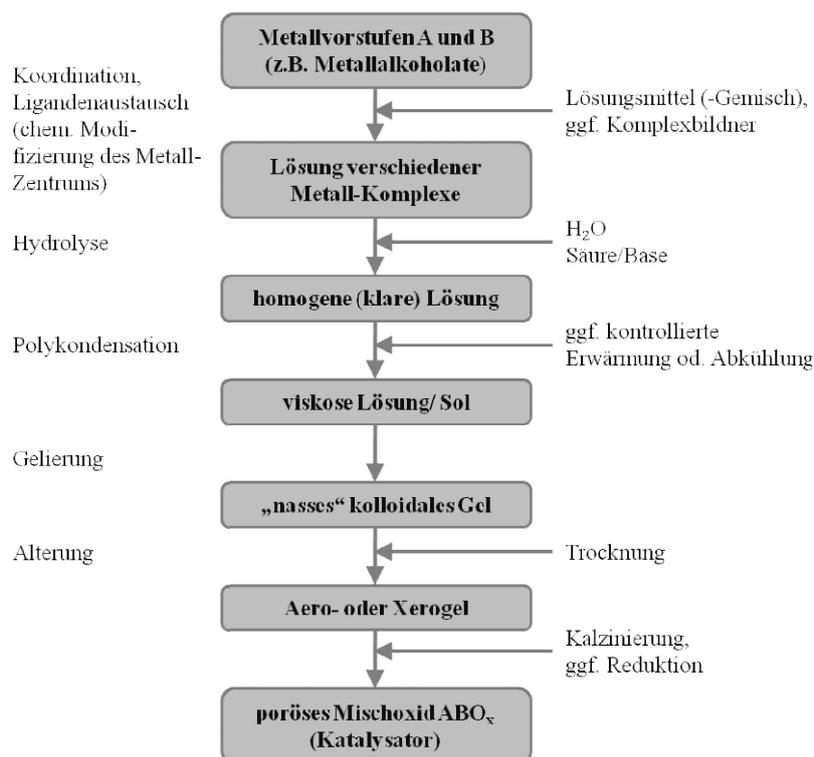


Abbildung 1.2: Allgemeines Schema für die Herstellung eines (binären) Mischoxides über den Sol-Gel-Prozess (in Anlehnung an [102]).

Als Elementvorstufe für eine Sol-Gel-Synthese kann entweder die Lösung eines Metallsalzes bzw. -alkoxides oder eine stabile kolloidale Suspension, die durch Auflösung (Peptisierung) eines festen Gels erzeugt wurde, verwandt werden [98]. Metallalkoxide

werden dabei am häufigsten als Elementvorstufen genutzt, da sie kommerziell in hoher Reinheit erhältlich und zudem ihre chemischen Eigenschaften gut untersucht sind [103]. Die bei einem Sol-Gel-Prozess von Metallalkoxiden ablaufenden chemischen Reaktionen lassen sich im einfachsten Fall formal durch drei Gleichungen beschreiben (siehe Abbildung 1.3).

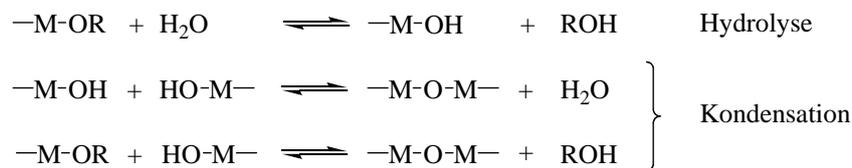


Abbildung 1.3: Chemische Reaktionen beim Sol-Gel-Prozess von Metallalkoholaten [104].

Diese Reaktionsgleichungen umschreiben den gesamten Prozess jedoch lediglich in stark vereinfachter Form, da weder die molekularen Formeln der gebildeten Zwischen- und Endprodukte noch der simultane Ablauf der beiden Reaktionstypen aus den gezeigten Gleichungen ersichtlich sind. Allgemein gilt, dass die Kondensation bereits einsetzt bevor sämtliche OR-Reste hydrolysiert wurden. Durch diese Kondensationsreaktionen bilden sich zunächst kleine Oligomere (Cluster) und anschließend kolloidale Sol-Partikeln aus, die letztlich das oxidische Gelnetzwerk aufbauen. Alle intermediär gebildeten Zwischenprodukte enthalten jedoch noch M-OR- und/oder M-OH-Gruppen. Daher laufen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in allen Phasen des Sol-Gel-Prozesses parallel ab.

Alle Parameter, die die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eines Sol-Gel-Prozesses beeinflussen, wirken sich in der Regel unmittelbar auf die Mikrostruktur des erhaltenen Syntheseproduktes aus und können somit gezielt zur Einstellung bestimmter Materialeigenschaften genutzt werden. Bei Verwendung eines Metallalkoholates als Elementvorstufe sind diesbezüglich vorallem solche Reaktionsparameter von Bedeutung, mit Hilfe derer die relativen Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen beeinflusst werden können [105]. Werden beispielsweise Tetraalkoxysilane $\text{Si}(\text{OR})_4$ als Elementvorstufen eingesetzt, so ist der pH-Wert ein entscheidender Parameter, der zur Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit eingesetzt werden kann. Im saueren Milieu ($\text{pH} = 2\text{-}5$) erfolgt eine sehr schnelle Hydrolyse der OR-Reste. Daher ist hier die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Aufbau des Netzwerkes. Es entstehen zur gleichen Zeit sehr viele Monomere und kleine Cluster mit reaktiven Si-OH Gruppen. Aus elektronischen Gründen reagieren unter diesen Bedingungen bevorzugt OH-Gruppen, die an endständige Si-Atome gebunden sind, was zur Ausbildung von langen Polymerketten mit wenigen Verzweigungspunkten führt. Man bezeichnet diesen Vorgang als RLCA (engl. Reaction Limited Cluster Aggregation) [106][107]. Das resultierende Gel besteht aus vielen kleinen Clustern, die zu einem polymerartigen Netzwerk mit kleinen Poren verknüpft

sind. Im basischen Milieu ist hingegen die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Zudem verlaufen unter diesen Bedingungen die Reaktionsmechanismen von Hydrolyse und Kondensation anders als im Säuren. Aufgrund dessen reagieren bevorzugt solche Metallatome, die sich im Zentrum einer Clustereinheit befinden. Das sich ausbildende Netzwerk hat daher einen partikulären Charakter und besteht hauptsächlich aus großen Teilchen und großen Poren. Neu entstehende hydrolysierte Spezies werden aufgrund der schneller ablaufenden Kondensation unmittelbar verbraucht. Die wechselseitige Kondensation von Clustern ist nicht begünstigt, was dazu führt, dass einzelne Cluster hauptsächlich durch Ankondensation von Monomereinheiten wachsen. Diese Form des Netzwerkaufbaus wird als RLMC (engl. Reaction Limited Monomer Cluster Growth) oder Eden-Wachstum bezeichnet [106][107].

Sowohl Hydrolyse als auch Kondensation sind nukleophile Prozesse. Daher hängt die Reaktivität eines Alkoxids wesentlich von der positiven Partialladung seines Metallatoms und dessen Koordinationszahl ab. Tetraethylorthosilicat (TEOS) trägt beispielsweise eine nur geringe positive Partialladung am Si-Atom und besitzt daher eine relativ niedrige Reaktivität. Dies hat insbesondere bei der Synthese von Mischoxiden große Bedeutung, da in einem Gemisch mehrerer unterschiedlicher Metallalkoxide die reaktiveren Vorstufen in der Regel schneller umgesetzt werden. Dies führt letztlich zur Bildung von inhomogenen Mischoxiden, in denen zwei separierte Phasen nebeneinander vorliegen. Insbesondere im basischen Milieu wird dieser Effekt noch verstärkt, da hier das Hydroxidion als katalytisch wirkendes Teilchen an der Hydrolyse einer Metallvorstufe beteiligt ist und dabei zunächst bevorzugt die reaktiveren Metallvorstufen am elektropositiven Metallzentrum angreift (Mechanismus siehe Abbildung 1.4 a)). Wie bereits erwähnt, ist die Hydrolyse unter diesen Bedingungen der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt der Sol-Gel-Reaktion. Unter sauren Reaktionsbedingungen sind die Verhältnisse hingegen genau umgekehrt, hier ist die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Zudem greift das in diesem Fall katalytisch wirkende Proton nicht nukleophil am Metallzentrum, sondern elektrophil am Sauerstoffatom einer Alkoholat-Gruppe an (Mechanismus siehe Abbildung 1.4 b)). Hierauf hat im Unterschied zur basisch katalysierten Umsetzung der elektropositive Charakter des Zentralatoms einen geringeren Einfluss. Metallvorstufen, die sich in ihrer Reaktivität unterscheiden, werden daher mit ähnlichen Geschwindigkeiten hydrolysiert und stehen somit gleichzeitig für eine wechselseitige Verknüpfung auf atomarer Ebene zur Verfügung. Daher ist der sauer katalysierte Sol-Gel-Prozess die bessere Methode zur Synthese homogener Mischoxide. Außerdem sind viele Metallvorstufen im basischen Milieu nicht stabil und fallen als Hydroxide aus, was ebenfalls für die Verwendung saurer Reaktionsbedingungen spricht.

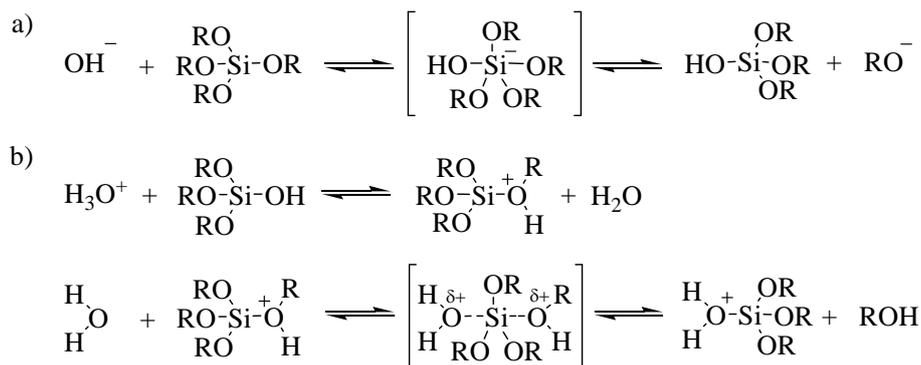


Abbildung 1.4: Reaktionsmechanismus der Hydrolyse eines Tetraalkoxysilans unter a) basischen und b) sauren Reaktionsbedingungen [98].

Die Reaktivität eines Metallalkoxids hängt grundsätzlich auch von der Art seiner Alkoholat-Reste ab und kann somit durch Variation dieser Reste gezielt beeinflusst werden. Allgemein gilt, dass mit zunehmender Länge und ansteigendem Raumbedarf der Alkoxygruppe die Reaktivität des Metallalkoholats abnimmt [104]. Bei der kombinatorischen Synthese von Mischoxiden ist man bisweilen gezwungen, aus Mangel an Alternativen, sehr hydrolyseempfindliche und somit hochreaktive Metallvorstufen zu verwenden. In diesen Fällen ist es sinnvoll, durch Zugabe chelatisierender Komplexbildner, die gelöste Vorstufe zu stabilisieren. Typischerweise nutzt man hierzu Acetylaceton, -Ketoester oder Diacetonalkohole [108].

Auch die Menge an Wasser, die zur Initialisierung der Hydrolysereaktion zugegeben wird, beeinflusst die Bildung des Gelnetzwerkes. Insbesondere die Zugabe von nicht-stöchiometrischen Wassermengen wirkt sich unmittelbar auf den Polymerisationsgrad aus [100]. Die zugegebene Wassermenge wird daher in der Regel in Relation zur Stoffmenge des verwandten Metallalkoholats (hydrolysierbare Gruppen) angegeben und in Form des molaren Verhältnisses $r = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{M}(\text{OR})_z)$ ausgedrückt. Unterstöchiometrische Wassermengen ($r < 1$) führen zu einer unvollständigen Hydrolyse der vorliegenden Metallalkoholate, wodurch hauptsächlich lineare Oligomere entstehen, die in der Regel kein ausgedehntes Gelnetzwerk ausbilden¹. Bei mittleren H_2O -Konzentrationen ($1 < r < z$) entstehen polymere Gele. Die Zugabe von H_2O im Überschuss ($r > z$) führt hingegen zur vollständigen Hydrolyse aller Metallalkoxide, wodurch es entweder zur Ausbildung stark quervernetzter Gele oder zur Niederschlagsbildung kommt. Wird die Wassermenge konstant gehalten, kann zudem über die Geschwindigkeit der H_2O -Zugabe die Hydrolyse gesteuert werden.

Weiterhin gehören die Reaktionstemperatur und das eingesetzte Lösungsmittel zur Gruppe der Einflussparameter. Genau wie bei jeder anderen chemischen Reaktion sind die Geschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation temperaturabhängige Größen und lassen sich daher durch Temperaturänderung entweder beschleunigen oder verlang-

¹ausgenommen hiervon sind katalysierte Sol-Gel-Prozesse

samen. Ein solches Vorgehen ist immer dann besonders sinnvoll, wenn sich hierdurch die Geschwindigkeiten unterschiedlicher Konkurrenzreaktionen kontrollieren lassen. Das Lösungsmittel kann durch Austausch einzelner Liganden zu einer chemischen Modifizierung des eingesetzten Metallalkoxids führen oder auch die Kondensationsreaktion direkt beeinflussen.

Grundsätzlich können Effekte, die durch Variation einer oder mehrerer der genannten Parameter auftreten, anhand der Gelierzeit verfolgt werden. Hierunter versteht man im Allgemeinen die Zeitspanne des Übergangs von einer viskosen Flüssigkeit zu einem elastischen Gel [98]. Am sog. Gelpunkt besteht das gesamte Gelnetzwerk nur noch aus einem einzigen zusammenhängenden Riesen-Cluster. Im Fall von alkoxid-basierten Netzwerken ist der Sol-Gel-Prozess nach Erreichen dieses Punktes jedoch noch nicht abgeschlossen. Solange die Gelmatrix noch Porenflüssigkeit enthält, ist das gesamte Gelnetzwerk noch beweglich und kann sich daher permanent durch Reaktion freier funktioneller Oberflächengruppen strukturell verändern. Dieser Vorgang, der bis zur vollständigen Entfernung der Porenflüssigkeit andauert, wird als Alterung bezeichnet. Er hängt von den Parametern, Temperatur, Zeit und vom pH-Wert der Porenflüssigkeit ab. Wird ein Gel unter konventionellen Bedingungen getrocknet, kommt es meist infolge einer fortschreitenden Quervernetzung des oxidischen Netzwerks zu einem Schrumpfen des Gelkörpers. Der Meniskus der Porenflüssigkeit zieht sich dabei immer weiter in den Gelkörper zurück (Austrocknung der Poren). Hierdurch bauen sich Kapillarkräfte auf die Porenwände auf. Diese Kräfte führen nach vollständiger Versteifung des Gels zum Kollabieren des empfindlichen anorganischen Netzwerkes. Es bleibt ein Xerogel mit zerstörter Netzwerkstruktur zurück. Um dies zu verhindern, muss während der Trocknung das Auftreten einer Flüssigkeit/Gas-Grenzflächen in den Poren unterbunden werden. Hierzu kann die Porenflüssigkeit beispielsweise in den überkritischen Zustand überführt und anschließend bei konstanter Temperatur langsam abgelassen werden. Diese sog. „überkritische“ Trocknung wird standardmäßig zur Herstellung von Aerogelen genutzt [107]. Zur kombinatorischen Synthese von Mischoxidbibliotheken im Hochdurchsatz ist dieses Verfahren jedoch zu aufwendig. Aus diesem Grund trocknet man die Gele hier meist offen bei Raumtemperatur. Unter diesen Bedingungen entweicht die Porenflüssigkeit sehr langsam und gleichmäßig aus dem schrumpfenden Gelkörper, wodurch sich die Kapillarkräfte, die auf die Porenwände einwirken, nur langsam aufbauen. Es bilden sich hierdurch nach vollständiger Verdunstung der Porenflüssigkeit zwar ebenfalls Risse im Gelkörper, die Netzwerkstruktur kollabiert jedoch nicht vollständig, so dass ein Teil der Poren unverändert erhalten bleibt. Zugleich werden meist nur sehr geringe Probenmengen erzeugt, wodurch sich der Zeitaufwand, der zur Trocknung eines Gels erforderlich ist, in einem vertretbaren Rahmen bewegt. Die Kapillarkräfte, die sich während der Trocknung in den Poren des Gels aufbauen, hängen maßgeblich von der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit ab. Wird ein Alkohol wie etwa Methanol oder Ethanol mit niedriger Oberflächenspannung als Lösungsmittel

verwandt, wirkt sich dies in der Regel vorteilhaft auf den Erhalt des Gelnetzwerkes während der Trocknung aus.

Die nach der Trocknung eines „nassen“ Gels erhaltenen Aero- bzw. Xerogele enthalten in der Regel einen bestimmten Anteil an nicht umgesetzten Alkoxy-Gruppen. Um eine reine Metalloxid- bzw. Mischoxidphase zu erhalten müssen daher alle im Gel noch enthaltenen organischen Komponenten durch eine abschließende Kalzinierung entfernt werden. Entscheidende Einflussgrößen bei dieser Wärmebehandlung sind neben der Temperatur auch die Aufheizrate, die Temperierdauer, sowie die vorherrschende Gasatmosphäre. Zur Darstellung amorpher oder teilkristalliner Feststoffkatalysatoren mit hoher spezifischer Oberfläche haben sich in diesem Kontext insbesondere niedrige Heizraten ($1^{\circ}\text{C min}^{-1}$) und Kalzinierungstemperaturen ($300\text{-}500^{\circ}\text{C}$) als vorteilhaft erwiesen. Hierdurch treten die flüchtigen Komponenten nur langsam aus dem Material aus, wodurch die poröse Struktur des kalzinierten Gelkörpers größtenteils erhalten bleibt. Gleichzeitig werden Kristallisations- und Sinterprozesse, die im Allgemeinen zu einer Abnahme der Oberfläche führen, minimiert. Erfolgt die Kalzinierung zudem in einer sauerstoffhaltigen Gasatmosphäre können die flüchtigen organischen Komponenten meist nahezu quantitativ in gasförmige Endprodukte (Oxidation zu CO_2) überführt werden, ohne dass sich dabei größere Mengen an Kohlenstoff im Material einlagern. Verfügen die abzubauenen Komponenten außerdem über einen hohen intrinsischen Sauerstoffgehalt, wird hierdurch der Zersetzungsprozess zusätzlich erleichtert.

Ungeachtet der genannten Aspekte orientiert sich die Kalzinierungstemperatur immer auch an den Prozessbedingungen, denen der Katalysator nach seiner Herstellung ausgesetzt wird. Um temperaturbedingte Phasenumwandlungen während des Katalysatorbetriebs zu vermeiden, muss die Kalzinierungstemperatur über der späteren Prozessstemperatur liegen.

1.3.2 Die Polymer-Komplex-Methode

Anstelle des Alkoxid-basierten Sol-Gel-Prozesses können auch sog. Polymer-basierte Sol-Gel-Verfahren zur Darstellung von homogenen Mischoxiden herangezogen werden. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die sog. Polymer-Komplex-Methode [109], die die koordinierenden Eigenschaften bestimmter organischer Polymere ausnutzt, um unterschiedliche Metallionen auf atomarer Ebene miteinander zu verknüpfen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei Varianten dieser Methode:

- ❖ Bei der IPC-Methode (engl. In-situ Polymerizable Complex) werden komplexierte Metallionen durch eine „in situ“ Polymerisation miteinander verknüpft.
- ❖ Bei der PCS-Methode (engl. Polymer Complex Solution) werden hingegen organische Polymere mit koordinierenden funktionellen Gruppen, wie etwa Polyvinylalkohole, zur Verknüpfung von Metallionen eingesetzt.

Die IPC-Methode (siehe Abbildung 1.5) wurde bereits 1967 von Pechini zur Synthese von Blei- und Erdalkali-Niobaten, Titanaten und Zirkonaten entwickelt [110]. In diesem Verfahren werden in der Regel α -Hydroxycarbonsäuren zur Komplexierung gelöster Metallionen verwendet. Die dabei gebildeten Chelatkomplexe werden nachfolgend durch Polykondensation mit einem mehrwertigen Alkohol in ein polymeres Gel (Polyester) überführt, das anschließend bis zur Ausbildung eines hochviskosen Harzes getrocknet wird. Erhitzt man dieses Harz in einer Sauerstoffatmosphäre auf Temperaturen oberhalb von 300 °C, zersetzt sich das darin enthaltene organische Polymer in gasförmige Endprodukte (Oxidation zu CO_2). Als Endprodukt bleibt ein oxidischer Feststoff zurück.

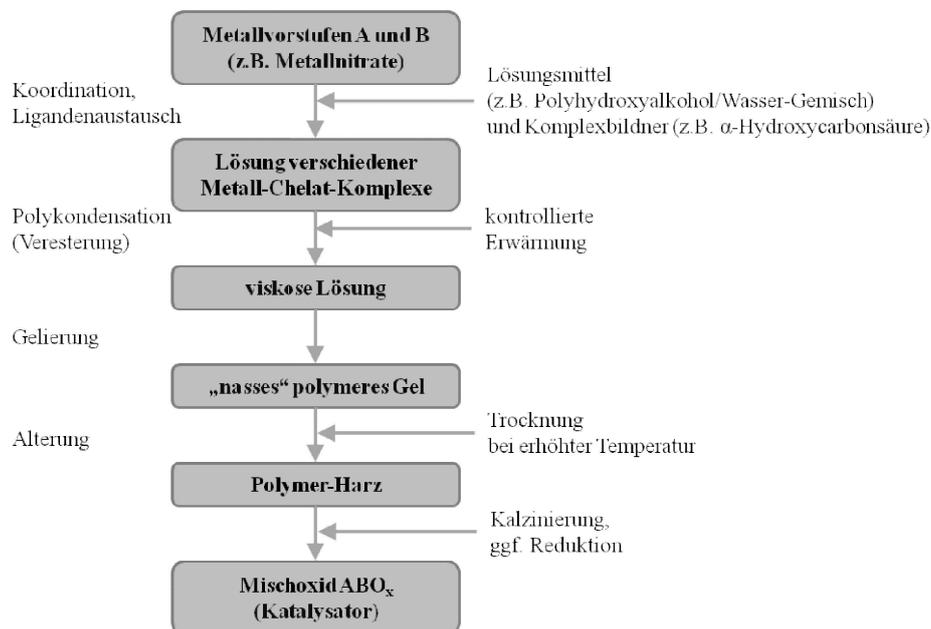


Abbildung 1.5: Allgemeines Schema zur Darstellung eines (binären) Mischoxids mittels der IPC-Methode.

Ein häufig für diese Methode genutzter Komplexbildner ist die Zitronensäure (ZS), da diese Tricarbonsäure in Lösung als mehrzähliger Chelatligand reagieren kann und daher mit einer Vielzahl von Metallionen sehr stabile Komplexe ausbildet. Diese Komplexe werden anschließend meist durch eine Polykondensationsreaktion mit Ethylenglykol (EG) zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft.

Die einfache Veresterung von ZS^2 mit EG (siehe Abbildung 1.6) erfolgt bereits bei relativ moderaten Reaktionstemperaturen (100-150 °C).

² sowohl freie ZS als auch komplexierte ZS

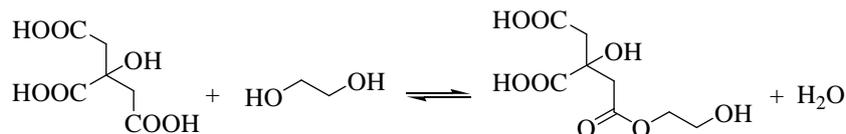


Abbildung 1.6: Veresterung von Zitronensäure mit Ethylenglykol.

Das dabei gebildete Produkt enthält zwei freie Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen, die für weitere Kondensationsreaktionen zur Verfügung stehen. Die Polyesterbildung zwischen ZS und EG führt daher zur Ausbildung von unregelmäßig verzweigten Polymeren, in denen die komplexierten Metallionen in einer zufälligen Verteilung vorliegen (siehe Abbildung 1.7).

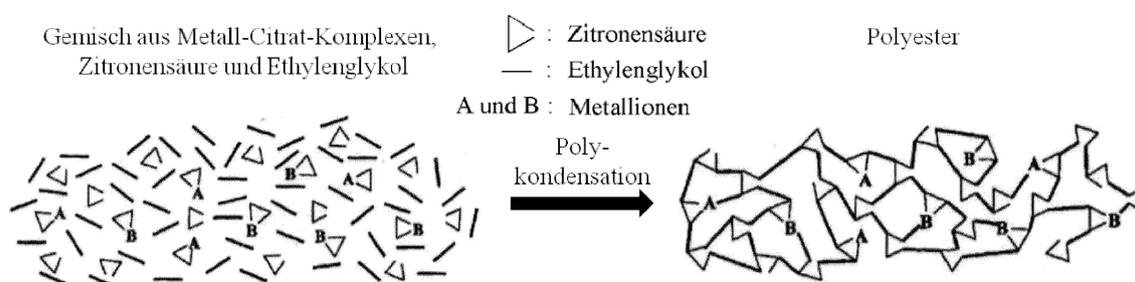


Abbildung 1.7: Vereinfachtes Reaktionsschema der ICP-Methode mit Zitronensäure und Ethylenglykol (in Anlehnung an [109]).

Eine modifizierte Variante der IPC-Methode ist die sog. Ethylenglykol-Route, bei der Oxalsäure zur Komplexierung gelöster Metallionen eingesetzt wird [111]. Diese wird jedoch im Unterschied zur ursprünglichen Methode nicht unmittelbar als Edukt eingesetzt, sondern in-situ durch Oxidation von Ethylenglykol mit Salpetersäure erzeugt (siehe Abbildung 1.8 a)).

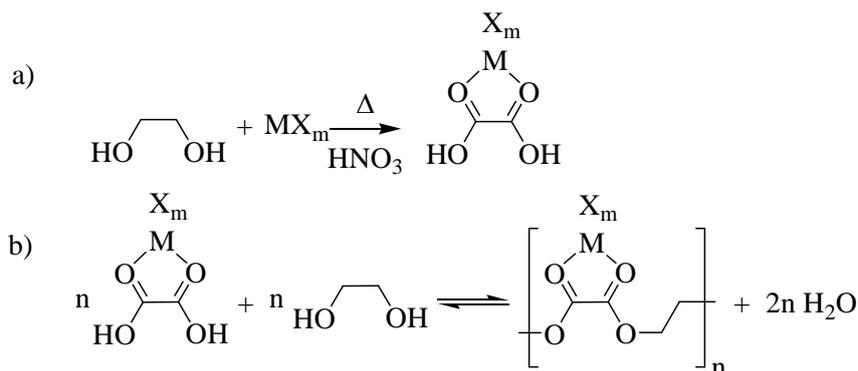


Abbildung 1.8: Reaktionsschema der Ethylenglykol-Route a) Oxidation und b) Polykondensation (in Anlehnung an [111]).

Als Metallvorstufen zur Darstellung eines Mischoxids kommen dabei in der Regel Metallnitratre zum Einsatz, die in einer Mischung aus EG und Wasser in einem festen Ver-

hältnis gelöst und daraufhin mit einer definierten Menge an Salpetersäure versetzt werden. Durch kontrollierte Erwärmung wird anschließend zunächst ein Teil des EG zu Oxalsäure oxidiert, die daraufhin mit dem noch verbliebenen EG lineare Polyester ausbildet.

Vergleicht man den Alkoxid-basierten Sol-Gel-Prozess mit der hier beschriebenen IPC-Methode, so lassen sich sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede feststellen. Das Grundprinzip beider Verfahren beruht auf einer Abfolge von Kondensationsreaktionen die letztlich zum Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks führen. Im Falle des Alkoxid-basierten Sol-Gel-Prozesses besteht dieses Netzwerk aus einzelnen kolloidalen Partikeln, die wie in einer Perlenkette miteinander verknüpft sind. Ein solches Netzwerk wird daher als kolloidales Gel bezeichnet. Demgegenüber bildet sich durch Vernetzung organischer Moleküle ein sog. polymeres Gel, das nicht aus dichten Partikeln, sondern aus einzelnen kleinen Clustern (Ketten, Ringe) aufgebaut ist, die wiederum aus linearen oder verzweigten Polymerketten bestehen. Die Struktur dieser Polymerketten hängt wesentlich von der Art der eingesetzten Monomere ab. Besitzen diese, wie z.B. ZS mehr als zwei verknüpfbare funktionelle-Gruppen, so können stark verzweigte Polymere entstehen. Die Größe der gebildeten Makromoleküle (d.h. ihr Polymerisationsgrad) wird hingegen in erster Linie durch die Kinetik der ablaufenden Polykondensation bestimmt [112]. Diese wird im Gegensatz zum klassischen Sol-Gel-Prozess nicht durch eine vorangehende Hydrolysereaktion beeinflusst und kann durch Variation bestimmter Syntheseparameter, wie etwa Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration und Verhältnis der Monomereinheiten, oder Wassergehalt, sowie durch Zugabe von Katalysatoren beeinflusst werden. Im Vergleich zu anderen Polymerisationsreaktionen ist die Polykondensation jedoch eine eher langsame Reaktion. Daher werden hohe Polymerisationsgrade im Allgemeinen erst nach langer Reaktionszeit erreicht. Da die komplexierten Metallionen während der Polymerisation nicht nukleophil angegriffen werden, hat ihr elektropositiver Charakter keinen unmittelbaren Einfluss auf die Reaktivität ihrer Chelatliganden. Komplexe unterschiedlicher Metallionen werden daher in zufälliger Abfolge in das wachsende Polymer eingebaut, was eine homogene Elementverteilung im abschließend erhaltenen Mischoxid begünstigt [109]. Das bei der IPC-Methode ausgebildete Polymer-Netzwerk wird im Unterschied zum Alkoxid-basierten Sol-Gel-Prozess durch die abschließende Kalzinierung vollständig abgebaut. Somit überträgt sich die Porenstruktur des Netzwerks nicht unmittelbar auf das zurückbleibende Metalloxid. Dennoch lassen sich mit dieser Methode poröse Mischoxide erzeugen, da durch den oxidativen Abbau der Polymermatrix Hohlräume in der entstehenden oxidischen Phase erzeugt werden. Die IPC-Methode führt daher häufig zur Ausbildung von Oxiden mit relativ breiter Porenradienverteilung. Neben flüchtigen Komponenten kann während der Abbaureaktion jedoch auch atomarer Kohlenstoff entstehen, was bei der Synthese von Feststoffkatalysatoren in der Regel nicht erwünscht ist. Daher sollte die Polymermatrix über einen möglichst hohen intrinsischen Sauerstoffgehalt verfügen um eine quantitative Zersetzung zu CO_2 zu gewährleisten.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Sol-Gel basierten Beschichtungsverfahrens zur Erzeugung miniaturisierter kombinatorischer Mischoxidbibliotheken unter Verwendung eines „Drop on Demand“ Labortintenstrahl-druckers. Nachfolgend werden daher die Technologie des Tintenstrahl-drucks und deren Anwendung zur Herstellung funktioneller Beschichtungen eingehender diskutiert. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem piezoelektrischen Impulsdruck, da dieses Verfahren auch in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kam. Neben den Parametern die den Prozess der Flüssigkeitsdosierung bei einem solchen Drucksystem beeinflussen, werden auch die möglichen Wechselwirkungen der hierdurch aufgetragenen Flüssigkeitstropfen mit unterschiedlichen Substratoberflächen erläutert.

1.4 Der Tintenstrahl-druck als Werkzeug zur Erzeugung funktioneller Beschichtungen

Moderne Druckverfahren basieren auf einer Digitalisierung von Informationen, um diese anschließend Pixel für Pixel auf ein geeignetes Substrat, wie etwa Papier, zu übertragen. Eine der am weitesten verbreiteten Methoden des Digital-drucks ist der Tintenstrahl-druck, der sowohl im Büro- und Haushaltsbereich als auch im industriellen Bereich, wie z.B. beim Breitformat-Druck eingesetzt wird. In den zurückliegenden Jahren hat sich diese Technologie jedoch stark weiter entwickelt und wird inzwischen auch zur Herstellung funktioneller Beschichtungen genutzt [113]. So werden heutzutage beispielsweise elektrische Leiterbahnen [114][115], polymerbasierte Leuchtdioden [116][117], oder auch dreidimensionale Mikro- und Makrostrukturen [118]-[121] mittels Tintenstrahl-druck erzeugt. Für derartige Anwendungen haben inzwischen zahlreichen Laborgeräteherstellern, wie z.B. GeSiM, Microdrop Technologies, Microfab Technologies, Perkin Elmer, SPI Robotics oder Ulvac Technologies, spezielle Tintenstrahl-drucker entwickelt. Als besonderer Vorteil dieser Technologie erweist sich die hohe Präzision und Reproduzierbarkeit, mit der wenige μl bestimmter Lösungen oder Suspensionen in Form einheitlicher Muster auf eine Oberfläche aufgebracht werden können. Die hohe Präzision lässt sich dabei vollautomatisiert durch Verwendung Computer-gesteuerter Positionier-Systeme in Kombination mit geeigneten Dosierköpfen realisieren [122]. Aus fertigungs-technischer Sicht erweist sich der Tintenstrahl-druck daher als perfektes Werkzeug zur Erzeugung komplexer Beschichtungsmuster, die ansonsten nur unter Verwendung geeigneter Masken-Techniken zugänglich sind. Aufgrund der genannten Vorteile ist der Tintenstrahl-druck zudem ein sehr kostengünstiges Beschichtungsverfahren, das zugleich einen effizienten Materialeinsatz, sowie die Vermeidung von Abfallprodukten gewährleistet. Darüber hinaus arbeitet diese Technologie vollkommen berührungslos, wodurch eine minimale Kontamination der erzeugten Beschichtung mit Fremdkomponenten gewährleistet wird.

Neben den bereits genannten Anwendungen wird der Tintenstrahldruck inzwischen auch als Hochdurchsatz-Synthesewerkzeug in der kombinatorischen Materialforschung, wie etwa bei der Entwicklung von neuen Polymerwerkstoffen [122]-[124], keramischen Materialien [125]-[127] oder heterogenen Katalysatoren [61]-[63] eingesetzt. Die Option, wenige μl unterschiedlicher Lösungen oder Dispersionen mit geringem räumlichem Abstand automatisiert auf einer Substratoberfläche aufzubringen, ermöglicht die nasschemische Präparation von miniaturisierten Materialbibliotheken in Form wohl definierter Tropfen-Arrays oder dünner Schichten mit einer extrem großen Anzahl unterschiedlicher Proben [128]. Durch Kombination dieser Präparationstechnik mit einem geeigneten Hochdurchsatz-Screening-Verfahren lässt sich daher prinzipiell ein extrem hoher Probendurchsatz erreichen. Dies wurde beispielsweise durch die Arbeiten von Duff et al. im Jahr 2004 eindrucksvoll unter Beweis gestellt [62]. Unter Verwendung des Tintenstrahldrucks konnte eine miniaturisierte Materialbibliothek, bestehend aus 10.000 unterschiedlichen Proben, präpariert werden, die anschließend mittels ortsaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die Epoxidierung von Alkenen getestet wurde. Zur Dosierung geringster Flüssigkeitsmengen existieren mehrere unterschiedliche Technologien, die nachfolgend kurz vorgestellt werden.

1.4.1 Dosierkopftechnologien

Der Tintenstrahldruck basiert prinzipiell auf einer kontrollierten Abgabe von Flüssigkeitstropfen durch einen Dosierkopf. Dabei unterscheidet man zwischen Systemen, die im kontinuierlichen oder im Drop-on-Demand (DOD) Modus betrieben werden [122][129]. Beim kontinuierlichen Tintenstrahldruck wird Tinte durch eine feine Düse gepumpt, wodurch sich ein Flüssigkeitsstrahl ausbildet. Einzelne Tropfen mit identischer Größe und einheitlichem Abstand werden durch Anlegung einer äußeren Störung erhalten, die einen von der Oberflächenspannung bestimmten Zerfall des Flüssigkeitsstrahls bewirkt, ein Effekt der allgemein unter der Bezeichnung Rayleigh-Tomotika Instabilität bekannt ist [130]. Aufgrund der hohen Tropfenfrequenz (50-175 kHz) und der daraus resultierenden hohen Druckgeschwindigkeit, wird der kontinuierliche Tintenstrahldruck sehr häufig zur industriellen Kennzeichnung oder Etikettierung eingesetzt. Ungeachtet dieses Vorteils werden bei der Erzeugung funktioneller Beschichtungen heute fast ausschließlich DOD-Systeme genutzt, da diese dem kontinuierlichen Tintenstrahldruck hinsichtlich der minimal erreichbaren Tropfengröße und der Präzision der Flüssigkeitsabgabe deutlich überlegen sind. Außerdem ist das Spektrum an dosierbaren Flüssigkeiten beim DOD-Tintenstrahldruck sehr viel größer. Einzelne Flüssigkeitstropfen werden dabei im Allgemeinen durch Erzeugung eines akustischen Impulses aus einem Flüssigkeitsreservoir durch eine Düse emittiert. Dieser Puls kann beispielsweise thermisch oder piezoelektrisch erzeugt werden. Der thermische Impulsdruck (bubble-jet printing) ist die Technologie, die am häufigsten in handelsüblichen Schreibtdruckern zum Einsatz kommt. Der Tropfenausstoß wird dabei durch die Erwär-

mung eines Widerstandselements, das sich in einer kleinen mit Tinte gefüllten Kammer befindet, erreicht. Die Temperatur erhöht sich dabei auf etwa 350-400 °C, was dazu führt, dass ein dünner Flüssigkeitsfilm, der das Widerstandselement bedeckt, unter Bildung einer schnell expandierenden Blase verdampft. Diese Dampfblase verursacht eine Druckwelle in der Flüssigkeit, die den Tropfenausstoß auslöst. Beim piezoelektrischen DOD-Tintenstrahldruck werden akustische Impulse hingegen durch Deformation einer piezoelektrischen Membran erzeugt. Im Gegensatz zum thermischen Tintenstrahldruck, mit dem hauptsächlich wasserbasierte Tinten dosiert werden können, lassen sich piezoelektrische Druckköpfe prinzipiell auch zur Dosierung einer Vielzahl anderer Flüssigkeiten verwenden und kommen daher heute am häufigsten zur Erzeugung funktioneller Beschichtungen zum Einsatz. Die Qualität einer aufgetragenen Beschichtung wird dabei einerseits durch die Größe und Fluggeschwindigkeit der ausgestoßenen Flüssigkeitstropfen und andererseits durch deren Wechselwirkung mit der Substratoberfläche bestimmt. Die zuerst genannten Parameter hängen sowohl von den Eigenschaften der dosierten Flüssigkeit (z.B. Viskosität, Dichte und Dampfdruck) als auch von der Form der erzeugten Druckimpulse und deren Ausbreitung in der Flüssigkeit ab. Der Mechanismus der Tropfenbildung an der Düse eines piezoelektrischen Dosierkopfes wurde in den zurückliegenden Jahren intensiv untersucht und wird daher nachfolgend kurz vorgestellt [131][132].

1.4.2 Mechanismus der Tropfenerzeugung bei piezoelektrischen Dosiersystemen

Abbildung 1.9 a) zeigt den Aufbau eines typischen piezoelektrischen DOD- Dosierkopfes, dessen Funktionsweise prinzipiell auf einer kurzen periodischen Deformation einer mit Tinte gefüllten Kapillare beruht, die an ihrem unteren Ende zu einer feinen Düse mit einem Außendurchmesser von üblicherweise 20-70 µm ausgezogen wurde [115]. Die Deformation wird dabei durch ein mit der Kapillare in Verbindung stehendes piezoelektrisches Material (meist Blei-Zirkonat-Titanat, kurz PZT) hervorgerufen, das sich durch Anlegung von Spannungsimpulsen periodisch verformt. Die angelegten elektrischen Impulse werden auf diese Weise in Druckimpulse umgewandelt, die sich in der mit Flüssigkeit gefüllten Kapillare ausbreiten. An der Düsenöffnung wird die Flüssigkeit durch die an der Flüssigkeit/Luft-Grenzfläche auftretende Oberflächenspannung zurückgehalten. Ein Druckimpuls bewirkt jedoch eine starke Beschleunigung der eingeschlossenen Flüssigkeit, wodurch diese die Oberflächenspannung überwinden und als feiner Strahl aus der Düse austreten kann (siehe Abbildung 1.9 b). Durch den Flüssigkeitsausstoß kommt es zu einem schlagartigen Druckabfall in der Kapillare, der den Flüssigkeitsstrahl abbremst. Infolge der Massenträgheit der Flüssigkeit schnürt sich ein Teil ab und bildet aufgrund der Oberflächenspannung einen Tropfen aus. Die restliche Flüssigkeit wird in die Düse zurückgezogen und schwingt dort solange nach, bis sie durch Reibungsdämpfung vollständig zur Ruhe kommt.

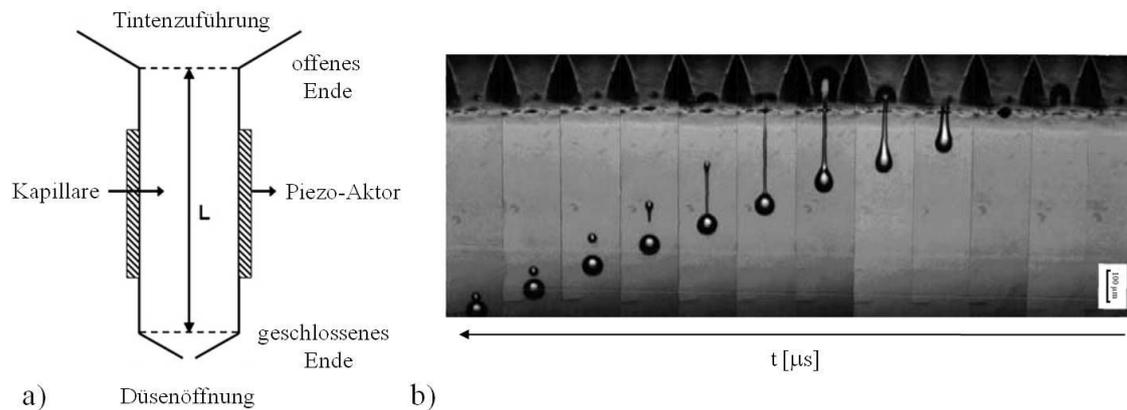


Abbildung 1.9: a) Prinzipieller Aufbau eines piezoelektrischen Dosierkopfes [115] und b) Fotoserie der Ausbildung eines Tropfens an der Düse eines piezoelektrischen Dosierkopfes als Funktion der Zeit (Maßstabsbalken: 100 μm) [133].

Die Ausbreitung einer akustischen Druckwelle in der Kapillare eines piezoelektrischen Dosierkopfes lässt sich anhand des in Abbildung 1.10 a) gezeigten Modells beschreiben [115][134]. Durch einen Spannungsimpuls wird der piezoelektrische Aktor dazu ange-regt, sich radial nach außen zu bewegen, wodurch sich eine negative Druckwelle in der Flüssigkeit ausbildet (Schritt 1). Diese spaltet sich anschließend in zwei Wellen auf, die sich in entgegengesetzte Richtungen mit halbiertes Amplitude bewegen (Schritt 2). Nach der akustischen Wellentheorie kann das untere Ende der Kapillare (Düse) als ge-schlossen betrachtet werden, da hier die Düsenöffnung im Vergleich zur Querschnittsfläche der Kapillare sehr klein ist. Das gegenüberliegende Kapillarenende mündet hingegen in die Tintenzuführung, deren Querschnittsfläche weitaus größer ist als die der Kapillare. Aus diesem Grund behält die von dieser Seite reflektierte Druck-welle ihre Phase bei, wohingegen sich die Phase der Welle, die von der offenen Seite der Kapillare zurückgeworfen wird, umkehrt. Nach der Reflektion bewegen sich beide Druckwellen wieder auf den Mittelpunkt der Kapillare zu um sich dort zu treffen. Wäh-rend dessen fällt der angelegte Spannungsimpuls wieder ab, was dazu führt, dass sich der Piezoaktor radial nach innen bewegt. Hierdurch bildet sich eine positive Druckwelle in der Flüssigkeit. Die Entstehung dieser Welle überlagert sich mit dem Zusammentref-fen der beiden reflektierten Wellen und interferiert mit diesen (Schritt 4). Hierdurch wird die negative Druckwelle ausgelöscht, wohingegen sich die Amplitude der posi-tiven Druckwelle verdoppelt. Diese breitet sich schließlich bis zur Düse hin aus und be-wirkt den Flüssigkeitsaustritt (Schritt 6). Überschreitet dabei der Druck, der sich an der Düsenöffnung aufbaut einen bestimmten Grenzwert, kann sich ein Tropfen abschnüren.

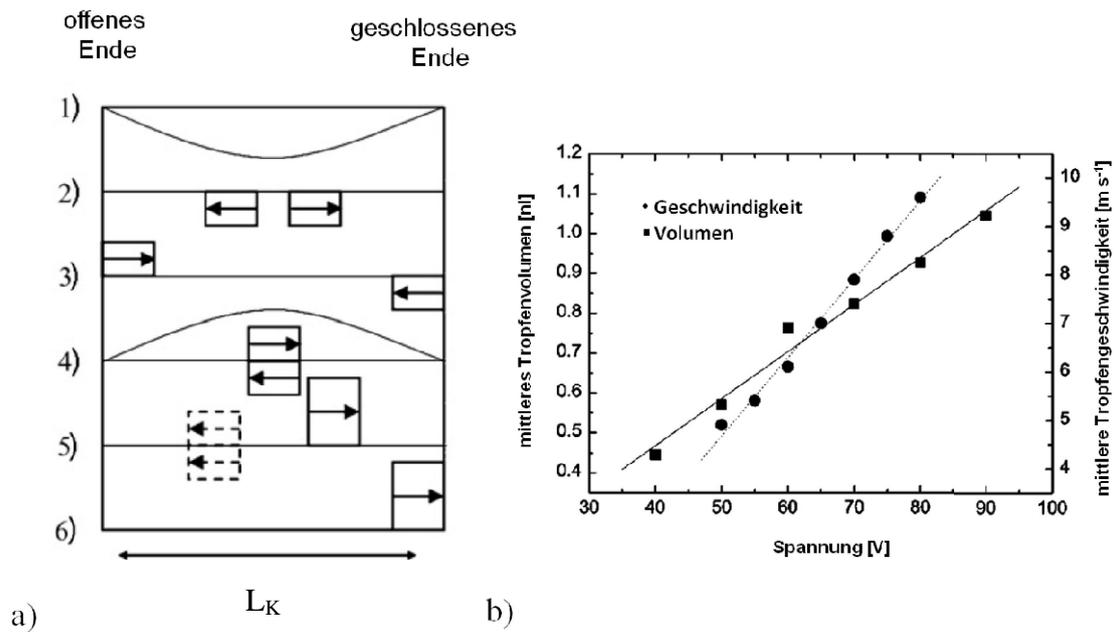


Abbildung 1.10: a) Schematische Darstellung der Ausbreitung und Reflexion einer Druckwelle in der Kapillare des Dosierkopfes (L_K : Länge der Dosierkopfkapillare) [115] und b) Einfluss der Treiberspannung auf das Volumen und die Geschwindigkeit eines ausgestoßenen Tropfens [134].

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer akustischen Druckwelle, sowie die Zeitspanne bis sich nach Anlegen des Spannungsimpulses ein Tropfen ausbildet, wird durch die rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit, den Aufbau des Dosierkopfes (Länge der Kapillare, Düsendurchmesser) und durch den Werkstoff, aus dem die Kapillare gefertigt wurde, beeinflusst [134]. Die beiden zuletzt genannten Einflussgrößen werden bereits bei der Herstellung des Dosierkopfes einmalig festgelegt und richten sich in der Regel nach dem Medium, das typischerweise mit dem Tropfengenerator dosiert werden soll. Um neben dem Standardmedium auch andere Flüssigkeiten dosieren zu können besteht die Möglichkeit, die am Piezoaktor angelegten Spannungssignale (Amplitude, Pulsdauer und Frequenz) solange individuell anzupassen bis sich eine stabile und reproduzierbare Tropfenbildung einstellt. Um während dieser Parameteroptimierung die Tropfenbildung beobachten zu können, wird die Düse des Dosierkopfes in der Regel vor einer Videokamera mit Stroboskop LED-Beleuchtung positioniert. Hierdurch ist es möglich, den extrem schnell ablaufenden Prozess der Tropfenausbildung in unterschiedlichen Stadien genau zu analysieren. Im Allgemeinen bestimmen die Spannungsamplitude, sowie die Geschwindigkeit ihrer Änderung, das Ausmaß der durch den Piezoaktor hervorgerufenen Volumenänderung in der Kapillare [115]. Da die Deformation des Aktors proportional zur angelegten elektrischen Feldstärke ist, führt eine erhöhte Spannungsamplitude zu einer größeren Volumenänderung im gleichen Zeitintervall und daher zu stärkeren Druckwellen und höheren Flüssigkeitsbeschleunigungen. Zur Initialisierung des Tropfenausstoßes ist eine bestimmte Mindestspannung erforderlich. Oberhalb dieser Spannung erhöhen sich sowohl das Volumen als auch die Geschwin-

digkeit der ausgestoßenen Tropfen linear mit der Spannung, wenn alle anderen Dosierparameter konstant gehalten werden (siehe Abbildung 1.10 b)) [134]. Die Volumina der auf diese Weise erzeugbaren Tropfen liegen üblicherweise in einem Bereich von 10^{-12} bis 10^{-9} l und besitzen eine Geschwindigkeit von etwa $1-5 \text{ m s}^{-1}$. Werden rechtwinklige Spannungsimpulse zur Anregung des Piezoaktors eingesetzt, so erreicht die Geschwindigkeit der ausgestoßenen Tropfen mit zunehmender Pulsbreite ein Maximum. Die Lage dieses Maximums ist dabei unabhängig von der gewählten Spannungsamplitude, verschiebt sich jedoch, wenn die Eigenschaften der dosierten Flüssigkeit sich ändern. Ähnlich verhält sich in diesem Fall auch die Größe der ausgestoßenen Tropfen. Im Vergleich hierzu erweist sich der Zusammenhang zwischen der Frequenz der angelegten Spannungsimpulse und dem Tropfenvolumen bzw. der Topfengeschwindigkeit als sehr viel komplexer. Allgemein führen hohe Frequenzen zu einem chaotischen Tropfenausstoß, da bereits entstandene Druckwellen noch vor ihrem vollständigen Ausklingen mit neu generierten Druckwellen interferieren [115]. Typischerweise werden piezoelektrische Dosierköpfe daher bei relativ niedrigen Frequenzen (0,1-10 kHz) betrieben. Wie bereits angesprochen wird die Tropfenausbildung stark durch die Eigenschaften der dosierten Flüssigkeit beeinflusst. Die Ausbreitung einer Druckwelle in der Kapillare eines Dosierkopfes wird wesentlich durch die Viskosität der dosierten Flüssigkeit bestimmt. Hochviskose Flüssigkeiten dämpfen die sich ausbreitenden Druckwellen im Allgemeinen stark ab, was dazu führt, dass diese nach kurzer Zeit ausklingen. Um eine solche Flüssigkeit dosieren zu können, sind daher relativ hohe Spannungsamplituden erforderlich. Die Viskosität darf dabei jedoch einen gewissen Grenzwert, der im Bereich von etwa 20 mPa s liegt, nicht überschreiten.

Fromm führte 1984 den nachfolgenden Ausdruck zur Analyse des Tropfenbildungsmechanismus von DOD-Dosierköpfen ein [132]:

$$Z = \frac{(d\rho\sigma)^{1/2}}{\eta} \quad 1.1$$

Darin sind η , ρ und σ die dynamische Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung der dosierten Flüssigkeit. Die Größe d steht im Fall von DOD-Dosierköpfen für den Düsendurchmesser. Auf Basis dieses Formalismus prognostizierte Fromm, dass eine stabile Tropfenbildung in DOD-Systemen nur bei $Z > 2$ möglich ist und zudem bei gleichbleibenden Druckimpulsen das Tropfenvolumen mit ansteigendem Z zunimmt. Diese Vorhersage konnte später von Derby et al. durch Dosierversuche mit mehreren unterschiedlich konzentrierten Aluminiumoxid-Wachs-Suspensionen grundsätzlich bestätigt werden [134]. Auf Grundlage ihrer Versuchsergebnisse schlugen Derby und Mitarbeiter jedoch vor, dass eine stabile Tropfenbildung auf den Bereich zwischen $1 < Z < 10$ beschränkt ist. Die untere Grenze wird dabei hauptsächlich durch die Viskosität der Suspension bestimmt. Der obere Grenzwert beschreibt hingegen die Ausbildung von Satel-

litentropfen anstelle eines einzigen Haupttropfens. In der Praxis lassen sich jedoch auch Flüssigkeiten mit $Z > 10$ dosieren, sofern sich die gebildeten Satelliten vor Erreichen der Substratoberfläche wieder mit dem Haupttropfen vereinen (siehe Abbildung 1.9 b)). Dessen ungeachtet konnten Schubert et al. eine Reihe von typischen Lösemitteln, deren Viskosität zwischen 0,4 bis 2 mPa s und Oberflächenspannung zwischen 23 und 74 mN m⁻¹ variierten, erfolgreich dosieren [124]. Die Z-Werte dieser Flüssigkeiten lagen dabei in einem Bereich zwischen 21 und 91. Dabei stellte sich der Dampfdruck als wesentlicher limitierender Faktor mit Bezug auf die Dosierbarkeit eines Lösemittels heraus. Flüssigkeiten mit einem Dampfdruck von mehr als 100 mm Hg konnten nicht dosiert werden, da die abrupte Ausbreitung von Druckimpulsen in diesen Flüssigkeiten zur Ausbildung von Kavitationsblasen in der Kapillare des Dosierkopfes führte, die eine stabile Tropfenbildung verhinderten.

1.4.3 Wechselwirkung eines Flüssigkeitstropfens mit einer Substratoberfläche

Die Erzeugung einer Beschichtung mittels Tintenstrahldruck ist untrennbar mit dem Prozess der Benetzung verbunden. Dieser beginnt beim ersten Kontakt eines Flüssigkeitstropfens mit der Oberfläche, durchläuft eine dynamische Phase der Spreitung und endet schließlich bei Benetzung einer nicht-absorbierenden Oberfläche mit der Einstellung eines Gleichgewichtszustandes zwischen Flüssigkeit und Substratoberfläche [135][136]. In Abhängigkeit vom Verhältnis der innerhalb des Tropfens wirkenden Kohäsionskräfte zu den zwischen Substratoberfläche und Flüssigkeit auftretenden Adhäsionskräften wird die Oberfläche entweder vollständig oder nur partiell vom Flüssigkeitstropfen benetzt. Im ersten Fall überwiegen die Adhäsionskräfte wodurch sich der Tropfen in der Regel als dünner Film auf dem Substrat ausbreitet, der erst bei starker Neigung der Oberfläche herunterläuft. Dabei bleiben meist Flüssigkeitsreste auf der Oberfläche zurück. Im Fall der partiellen Benetzung bildet der Flüssigkeitstropfen eine Halbkugel aus, die bereits bei mittlerer Neigung der Oberfläche von ihr herunter gleitet. Hierbei bleiben keine oder nur wenig Flüssigkeitsreste auf der Oberfläche zurück. Jeder Einzelschritt des gesamten Benetzungsprozesses ist für sich betrachtet sehr komplex und hängt wesentlich von den Eigenschaften der Flüssigkeit, der Natur des Substrates, sowie von den vorherrschenden Umgebungsbedingungen ab. Bezogen auf die Qualität einer erzeugten Beschichtung erweist sich insbesondere die Einstellung des Gleichgewichtszustandes als sehr bedeutend. Der einfachste Weg zur theoretischen Beschreibung dieses Zustandes basiert auf der Benetzung einer idealen Oberfläche mit einer nichtflüchtigen Flüssigkeit. Vor einer eingehenderen Diskussion dieser sog. Gleichgewichtsbenetzung ist es jedoch sinnvoll, zunächst den Vorgang des Tropfenaufpralls auf einer Festkörperoberfläche genauer zu betrachten.

1.4.3.1 Aufprall eines Tropfens

Van Dam und Le Clerc untersuchten die dabei ablaufenden Prozesse, indem sie mittels eines Tintenstrahldruckers Wassertropfen erzeugten und deren Auftreffen auf eine gereinigte Glasoberfläche mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeits-Kamera beobachteten [137]. Auf Grundlage ihrer Untersuchungsergebnisse schlugen sie vor, dass der Aufprallprozess grundsätzlich in drei Phasen unterteilt werden kann (siehe Abbildung 1.11). In Phase 1 tritt der Tropfen in Kontakt mit der Substratoberfläche. In Phase 2 bildet sich ein dünner kreisförmiger Film um den Tropfen herum aus. Der Radius dieses Kreises dehnt sich dabei kontinuierlich bis auf das Doppelte des ursprünglichen Tropfendurchmessers aus. Während sich der Film ausbreitet, bewegt sich die Flüssigkeit radial nach außen, was schließlich zur Ausbildung eines Flüssigkeitsrings am Tropfenrand führt. Die kinetische Energie des Tropfens wird dabei teilweise durch die Flüssigkeitsbewegung im Film abgebaut. In der letzten Phase zieht sich der Tropfen nach Erreichen einer maximalen Ausdehnung wieder zusammen. In einigen Fällen führt dieser Vorgang sogar zu einer erneuten Ablösung des Tropfens von der Oberfläche. Schließlich kommt die Flüssigkeit nach einer Reihe von Oszillationsbewegungen vollständig zur Ruhe. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Oberfläche und dem Flüssigkeitstropfen ein. Der Radius des sich auf der Oberfläche ausbildenden Flüssigkeitstropfens nimmt dabei mit steigender Weber-Zahl zu. Die Weber-Zahl ist als Verhältnis von deformierender Trägheitskraft einer Relativströmung zur stabilisierenden Oberflächenkraft (-spannung) eines Tropfens definiert. Je größer diese Zahl ist, umso größer ist die Deformationswirkung der Anströmung für den Tropfen und umso weiter hat sich der Tropfen von der Kugelform entfernt. Der Prozess des Tropfenaufpralls konnte zu einem späteren Zeitpunkt von Meijer et al. [138] erfolgreich modelliert werden und wurde von Nagel et al. [139] im Rahmen weiterer experimenteller Studien eingehender untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass durch Absenkung des Atmosphärendrucks ein Verspritzen des Tropfens beim Auftreffen auf die Oberfläche verhindert werden kann. Zudem konnte ein Grenzdruck in Abhängigkeit von der Aufprallgeschwindigkeit bestimmt werden, ab dem erstmals ein Verspritzen eintritt. Der Grenzdruck wird dabei wesentlich durch das Molekulargewicht des Gases in der den Tropfen umgebenden Atmosphäre sowie durch die Viskosität der Flüssigkeit beeinflusst.

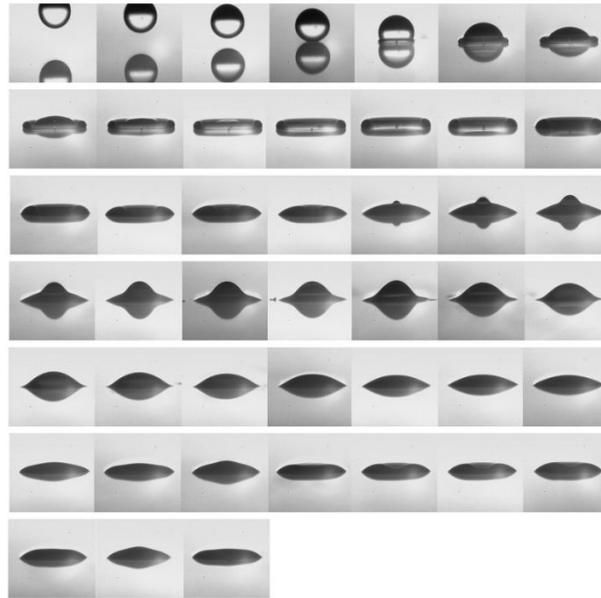


Abbildung 1.11: Aufprall eines Wassertropfens mit einem anfänglichen Durchmesser von $85\ \mu\text{m}$, einer Geschwindigkeit von $5,1\ \text{m s}^{-1}$ und einer Weber-Zahl von 30 auf eine Glasoberfläche. Der sich zwischen Oberfläche und Tropfen einstellende Kontaktwinkel liegt bei etwa 30° . Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Bildern beträgt $3\ \mu\text{s}$. Die gesamte Sequenz hat eine Dauer von $135\ \mu\text{s}$ [137].

1.4.3.2 Gleichgewichtsbenetzung auf nicht-absorbierenden glatten oder rauhen Oberflächen [135]

Der sich nach Abschluss des Aufprallprozesses einstellende Gleichgewichtszustand zwischen einer nicht-absorbierenden Oberfläche und dem zur Ruhe gekommenen Flüssigkeitstropfen wird durch den Kontaktwinkel charakterisiert, der sich zwischen der Flüssigkeits-Luft- und der Flüssigkeits-Feststoff-Grenzfläche ausbildet. Da die Oberfläche vieler Feststoffe uneben oder chemisch heterogen ist, wird in diesem Zusammenhang zwischen dem scheinbaren (APCA, engl. Apparent Contact Angle) und dem tatsächlich auftretenden Kontaktwinkel (ACCA, engl. Actual Contact Angle) unterschieden (siehe Abbildung 1.12). Der zuletzt genannte Winkel kann mit den derzeit zur Verfügung stehenden Messmethoden jedoch nicht ermittelt werden.

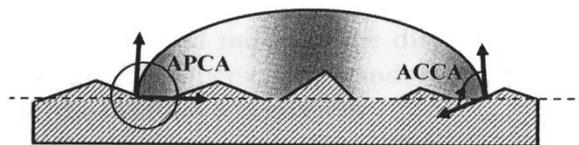


Abbildung 1.12: Vereinfachte Darstellung eines Tropfens auf einer unebenen Festkörperoberfläche, zur Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen dem tatsächlich auftretenden (ACCA) und dem makroskopisch wahrnehmbaren scheinbaren Kontaktwinkel (APCA) [135].

Auf einer idealen Oberfläche, die als gleichmäßig, starr, chemisch homogen, unlöslich und unreaktiv definiert ist, sind APCA und ACCA identisch und werden allgemein als idealer Kontaktwinkel (ICA) bezeichnet. Obwohl in der Praxis derartige Oberflächen

nur sehr selten anzutreffen sind, wird der ICA als wichtigste Größe zur Beurteilung der Benetzbarkeit einer Oberfläche herangezogen. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass der Kontaktwinkel eines Tropfens auch durch dessen Größe bestimmt wird, was allgemein unter der Bezeichnung Tropfengrößeneffekt bekannt ist. Die entscheidende Gleichung zur Berechnung des ICA auf Basis experimenteller Messdaten beruht auf der Young-Theorie.

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\sigma_{sf} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lf}} \quad 1.2$$

Dabei ist γ der Young-Kontaktwinkel (YCA, engl. Young Contact Angle) und σ_{lf} , σ_{sl} und σ_{sf} sind die Grenzflächenspannungen zwischen Flüssigkeit und Dampf, Feststoff und Flüssigkeit sowie zwischen Feststoff und Dampf. Im Fall des Tintenstrahldrucks ist der Dampf in der Regel Luft. Da die Dichte von Luft im Vergleich zur Dichte einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes sehr niedrig ist, hat sie keinen wesentlichen Einfluss auf die Grenzflächenspannung. Aufgrund dessen können die Größen σ_{sf} und σ_{lf} durch die Oberflächenspannung des Feststoffs σ_s und der Flüssigkeit σ_l ersetzt werden. Thermodynamisch betrachtet stellt der Young-Kontaktwinkel den Zustand der minimalen Gibbs-Energie des Feststoff-Flüssigkeit-Dampf Systems dar. Im Fall einer idealen Feststoffoberfläche existiert lediglich ein Minimum der Gibbs-Energie. Daher nimmt in diesem Fall der Kontaktwinkel nur einen einzigen Wert an. Unter den Parametern in Gleichung 1.2 kann lediglich die Oberflächenspannung der Flüssigkeit experimentell bestimmt werden. Der hierdurch ermittelbare γ -Wert darf jedoch nur unter bestimmten Voraussetzungen direkt in die Young-Gleichung eingesetzt werden. Dies ist auf die gegenseitige Beeinflussung der auftretenden Grenzflächenspannungen an der Kontaktlinie zwischen den drei Phasen zurückzuführen. Im Fall der Benetzung eines Substrates mit einem Flüssigkeitstropfen ist dabei hauptsächlich die Wechselwirkung zwischen der Feststoffoberfläche und der Flüssigkeit von Bedeutung, die als sog. Linienspannung zu berücksichtigen ist. Nur wenn diese Spannung einen vernachlässigbar kleinen Wert annimmt, darf der experimentell bestimmte γ -Wert direkt in Gleichung 1.2 eingesetzt werden. Im Fall von makroskopischen Tropfen ist diese Voraussetzung in der Praxis meist erfüllt [140]. Um mit Hilfe der Young-Gleichung das Benetzungsverhalten einer Oberfläche bzw. deren Grenzflächenspannung bestimmen zu können, muss jedoch neben γ und σ_l auch der Wert von σ_{sl} bekannt sein. Dieser lässt sich mittels verschiedener semi-empirischer Formalismen, wie etwa der nachfolgenden Gleichung, berechnen [135]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\Phi(\sigma_s, \sigma_l)\sqrt{\sigma_s\sigma_l} \quad 1.3$$

Darin ist γ_{sl} eine Funktion der Oberflächenspannung, deren Wert zur exakten Berechnung von θ_{sl} bekannt sein muss. Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass θ_{sl} meist Werte zwischen 0,55 und 1,2 annimmt. Für eine individuelle Kombination einer Flüssigkeit mit einer Festkörperoberfläche ist der genaue Wert von θ_{sl} jedoch in der Regel nicht bekannt.

Reale nicht-absorbierende Oberflächen besitzen meist eine gewisse Rauheit und sind häufig aus chemischer Sicht inhomogen. Dennoch konnte gezeigt werden, dass auch bei realen Oberflächen der tatsächlich auftretende Kontaktwinkel (ACCA) dem Young-Kontaktwinkel (YCA) entspricht, wenn der Effekt der Linienspannung vernachlässigt werden kann [141]. Da jedoch lediglich der scheinbare Kontaktwinkel (APCA) eines Flüssigkeitstropfens experimentell bestimmbar ist, konzentrieren sich gegenwärtig die Forschungsaktivitäten im Bereich der Benetzungstheorie hauptsächlich darauf, den Zusammenhang zwischen APCA und YCA aufzuklären, um hierdurch mittels der Young-Gleichung die Grenzflächenspannung der Oberfläche γ_s berechnen zu können. Die Definition des APCA auf einer zweidimensionalen Oberfläche ist relativ simpel (siehe Abbildung 1.12). Im dreidimensionalen Fall erweist sich die Definition dieses Kontaktwinkels jedoch als weitaus komplexeres Problem. Mit Hilfe theoretischer Berechnungen konnte gezeigt werden, dass, bezogen auf die chemische Heterogenität oder Rauheit einer Oberfläche, ein Tropfen mit zunehmender Größe mehr und mehr axialsymmetrisch wird [135]. Bei einem vollständig axialsymmetrischen Tropfen sind alle Deformationen, die durch die Heterogenität oder Rauheit der Oberfläche verursacht werden, begrenzt auf die unmittelbare Umgebung seiner Kontaktlinie mit der Oberfläche. Aus diesem Grund besitzen nur makroskopische Tropfen einen aussagekräftigen APCA, der experimentell genau bestimmt werden kann. Der Gleichgewichtszustand eines Benetzungssystems bei konstantem Druck und konstanter Temperatur lässt sich als Minimum der Gibbs-Energie ausdrücken. Bei der Benetzung einer idealen Oberfläche mit einem Flüssigkeitstropfen existiert nur ein einziges Energieminimum, das durch den APCA gekennzeichnet ist. Demgegenüber weist die Auftragung der Gibbs-Energie eines realen Benetzungssystems in Abhängigkeit vom APCA mehrere Minima auf (siehe Abbildung 1.13). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass sich APCA und YCA an mehr als nur einem Ort sehr ähnlich sind. Aufgrund dessen existieren mehrere metastabile Gleichgewichtszustände. Der Zustand mit der niedrigsten Energie, ist dabei der stabilste Zustand. Der Kontaktwinkel, der zu diesem Zustand gehört, wird als stabilster scheinbarer Kontaktwinkel (MSAPCA, engl. Most Stable Apparent Contact Angle) bezeichnet. Alle übrigen Gleichgewichtszustände sind metastabil. Durch Energiezuführung (z.B. durch Vibration) kann ein Tropfen von einem metastabilen Gleichgewichtszustand in den nächstgelegenen energetisch niedrigeren Gleichgewichtszustand überführt werden.

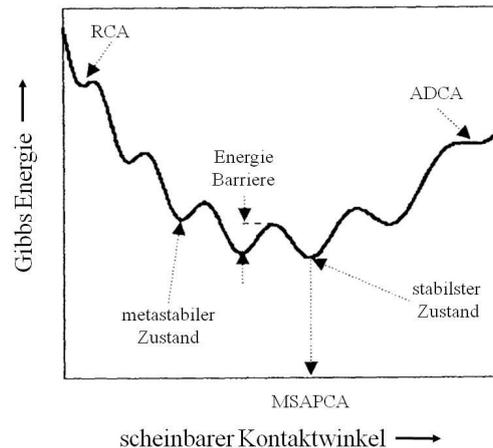


Abbildung 1.13: Vereinfachte Darstellung des Verlaufes der Gibbs Energie für ein reales Benetzungssystem in Abhängigkeit vom scheinbaren Kontaktwinkel. Abkürzungen: MSAPCA stabilster scheinbarer Kontaktwinkel, ADCA Fortschrittswinkel und RCA Rückzugswinkel [135].

Neben dem MSAPCA wird zusätzlich zwischen dem größten und dem kleinsten APCA unterschieden, bei dem ein lokales Minimum der Gibbs-Energie auftritt. Der zuerst genannte Winkel wird als Fortschrittswinkel (ADCA, engl. Advancing Contact Angle) und der zuletzt genannte als Rückzugswinkel (RCA, engl. Receding Contact Angle) bezeichnet. Die Differenz zwischen beiden Winkeln ist unter der Bezeichnung Kontaktwinkelhysterese bekannt. Der MSAPCA ist im Vergleich zum ADCA und RCA nur schwierig experimentell identifizierbar, dennoch ist er zur Vorhersage der Benetzungseigenschaften einer Oberfläche am geeignetsten, da die Modelle für seine theoretische Beschreibung bisher am weitesten entwickelt wurden. Ein diesbezüglich sehr vielversprechender Ansatz beruht auf der Annahme, dass die benetzte Festkörperoberfläche sich ideal verhält, wobei sich die Eigenschaften der bedeckten Oberfläche aus dem Durchschnitt der tatsächlichen Eigenschaften der Gesamtoberfläche ergeben. Dieser Ansatz wurde sowohl für raue [142] als auch für chemisch uneinheitliche Oberflächen eingesetzt [143]. Die Fläche einer rauen Oberfläche ist um einen Faktor R größer als ihre Projektionsfläche R wird dabei als Rauheitsverhältnis bezeichnet. Die hierdurch vergrößerte Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Oberfläche sowie zwischen Dampf und Oberfläche, lässt sich im Fall einer chemisch homogen aufgebauten Oberfläche auch als Anstieg der Grenzflächenspannungen σ_{sl} und σ_s um den Faktor R beschreiben. Da jeder Term, der zur Gibbs-Energie eines Benetzungssystems beiträgt, aus dem Produkt der zugehörigen Grenzflächenspannungen, geteilt durch die entsprechende Kontaktfläche besteht, macht es aus mathematischer Sicht keinen Unterschied, welches der Elemente des Produktes mit R multipliziert wird. Diese Überlegung liegt der nachfolgenden Wenzel-Gleichung zu Grunde:

$$\cos(\theta_W) = R \cos(\theta_Y) \quad 1.4$$

Im Fall einer chemisch inhomogenen Oberfläche führt ein vergleichbarer Ansatz zur sog. Cassie-Gleichung:

$$\cos(\theta_c) = \sum_i x_i \cos(\theta_{yi}) \quad 1.5$$

In beiden Gleichungen steht θ_w bzw. θ_c stellvertretend für den MSAPCA. In Gleichung 1.5 bezeichnet x_i den Flächenanteil der Oberfläche, der durch eine bestimmte Oberflächenchemie i gekennzeichnet ist und θ_{yi} beschreibt den hierzu gehörigen YCA. Sowohl Wenzel- als auch Cassie-Gleichung beschreiben näherungsweise den Zusammenhang zwischen YCA und MSAPCA. Die Näherung ist dabei umso besser, je größer der betrachtete Tropfen im Verhältnis zur Rauheit bzw. chemischen Inhomogenität der benetzten Oberfläche ist. Die Frage, wie groß ein Tropfen idealerweise sein sollte um eine möglichst exakte Berechnung zu gewährleisten, konnte bisher jedoch noch nicht beantwortet werden. Sind für eine raue aber chemisch homogene Oberfläche sowohl YCA als auch R bekannt, lässt sich der MSAPCA mittels der Wenzel-Gleichung vorhersagen. Erstaunlicherweise ist $\theta_w < \theta_y$, wenn $\theta_y < 90^\circ$ (Verbesserung der Benetzbarkeit) und $\theta_w > \theta_y$, wenn $\theta_y > 90^\circ$ (Verschlechterung der Benetzbarkeit) ist [135]. Hieran zeigt sich, dass durch Variation der Rauheit einer Oberfläche ihre Benetzbarkeit gezielt beeinflusst werden kann. Sind im umgekehrten Fall sowohl MSAPCA als auch R experimentell bestimmbar, kann YCA berechnet werden. Vergleichbare Berechnungen für eine chemisch heterogene Oberfläche erweisen sich jedoch als weitaus schwieriger. So lässt sich zwar der MSAPCA mittels der Cassie-Gleichung ermitteln, wenn die Young-Kontaktwinkel für alle Bereiche unterschiedlicher Oberflächenchemie bekannt sind. Der umgekehrte Weg kann jedoch nicht beschritten werden, da es unmöglich ist, aus der in Gleichung 1.5 enthaltenen Summen spezifisch einen bestimmten Kontaktwinkel zu bestimmen. Unter der hypothetischen Annahme, dass sich ein Benetzungssystem durch Anlegung von Vibrationen in seinen energetisch niedrigsten Gleichgewichtszustand überführen lässt, kann der MSAPCA experimentell bestimmt werden [144]. Dessen ungeachtet sind ADCA und RCA experimentell jedoch sehr viel einfacher zugänglich. Es wäre daher vorteilhaft, wenn der MSAPCA direkt aus diesen Winkeln berechnet werden könnte. Hierzu existiert jedoch noch keine theoretische Grundlage. Es wurden bisher lediglich mehrere empirische Gleichungen zur Umrechnung vorgeschlagen [145][146].

Wie bereits angesprochen, darf die Viskosität einer Flüssigkeit bzw. Suspension einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten, um sie mit Hilfe eines piezoelektrischen Tropfengenerators dosieren zu können. Hinsichtlich der Qualität einer erzeugten Beschichtung führt eine niedrige Viskosität jedoch zu einer relativ hohen Mobilität der dabei auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Tropfen. In Abhängigkeit von den Benetzungseigenschaften der Oberfläche und dem Abstand zwischen zwei oder auch

mehreren benachbarten Tropfen können hierdurch z.B. Koaleszenz-Effekte auftreten, die zu einer Verwischung des aufgebrachtene Tropfenmusters führen.

1.4.3.3 Benetzung auf porösen absorbierenden Oberflächen

Im Gegensatz zu einer idealen Oberfläche besitzen reale Festkörperoberflächen in der Regel eine gewisse Rauheit und sind in vielen Fällen entweder porös oder mit einer porösen Schicht bedeckt. Bei der Benetzung einer solchen Oberfläche mit einem Flüssigkeitstropfen kommt es sowohl zu einer Spreitung der Flüssigkeit auf der Oberfläche, als auch zu einem spontanen Eindringen des Tropfens in die Poren des Substrates. In welchem Umfang dabei der Tropfen von der Oberfläche aufgenommen wird, hängt einerseits von den rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit und andererseits von der Anzahl, Größe und Form der Poren im Benetzungsbereich, sowie von deren Flüssigkeitssättigung (z.B. mit Wasser aus der Umgebungsluft) ab. Die Beladung der Poren mit Flüssigkeit wirkt sich dabei in der Regel unmittelbar auf den Tropfendurchmesser aus [147]. Sind die Poren bereits vor dem Auftreffen des Tropfens vollständig mit Flüssigkeit gefüllt, kann ein Teil dieser Porenflüssigkeit vom Tropfen aufgenommen werden, wodurch dessen Durchmesser sich vergrößert. Demgegenüber bewirkt eine vollständig trockene Substratoberfläche, deren Poren nur mit Luft gefüllt sind, eine verstärkte Aufnahme des Tropfens, wodurch der Tropfendurchmesser abnimmt. Durch die Verringerung des Durchmessers nimmt zugleich die Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche kontinuierlich ab, wodurch die Anzahl der Poren, mit denen der Tropfen in Verbindung steht, sich ebenfalls verringert. Je nach Beschaffenheit der Porenstruktur des Substrats kann sich die Flüssigkeit im Zuge ihrer Aufnahme in alle Raumrichtungen ausbreiten und im Fall von dünnen Substraten dieses sogar vollständig durchdringen.

Starov und Mitarbeiter entwickelten für den Grenzfall vollständiger Benetzung ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Spreitung eines kleinen Flüssigkeitstropfens auf einer porösen Oberfläche. Das Modell wurde dabei sowohl für dünne als auch für dicke poröse Schichten, die entweder vollständig trocken oder mit einer Flüssigkeit gesättigt sind, konzipiert [148]-[150]. Zur Validierung ihrer theoretischen Beschreibung untersuchten Starov et al. die Spreitung von Öltropfen sowohl auf dünnen Filtermembranen aus Cellulosenitrat als auch auf dickeren Filtern aus Glas oder Metall. Dabei konnte in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnissen gefunden werden.

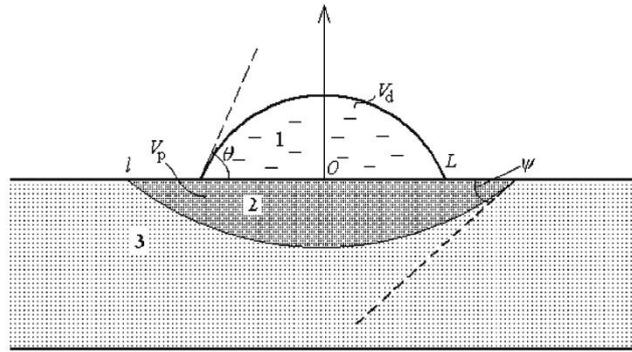


Abbildung 1.14: Modell der Spreitung eines Flüssigkeitstropfen auf einem trockenen porösen Substrat: (1) sphärischer Tropfen, (2) benetzte Region innerhalb des porösen Substrates, (3) trockener Bereich des porösen Substrates; L Radius des Tropfens, l Radius des benetzten Kreises auf der Oberfläche des porösen Substrates; θ dynamischer Kontaktwinkel des spreitenden Tropfens; θ_d effektiver Kontaktwinkel des Tropfens innerhalb des porösen Substrates [150].

Abbildung 1.14 zeigt beispielhaft das Modell, das zur Beschreibung der Spreitung eines Flüssigkeitstropfens auf einem porösen Substrat vorgeschlagen wurde, dessen Dicke sehr viel größer als die Maximalhöhe des aufgerichteten Tropfens ist [150]. Es beruht auf den Annahmen, dass der Flüssigkeitstropfen während des gesamten Spreitungsvorgangs seine sphärische Form beibehält und dass die sich im Substrat ausbreitende Flüssigkeitsfront als Kugelsegment (Halbkugel) beschrieben werden kann. Auf Basis ihrer theoretischen und experimentellen Ergebnisse konnten Stratov und Mitarbeiter zeigen, dass der Spreitungsprozess auf einem porösen Substrat in zwei Phasen unterteilt werden kann. In der ersten Phase breitet sich der Tropfen auf der Oberfläche solange aus bis ein maximaler Tropfenradius (L) erreicht wird, gleichzeitig dringt ein gewisser Anteil der Flüssigkeit in das Substrat ein. In der sich daran anschließenden zweiten Phase beginnt der Tropfenradius wieder zu schrumpfen. Dieser Prozess setzt sich bis zum vollständigen Verschwinden des Tropfens von der Substratoberfläche fort. Parallel hierzu breitet sich die Flüssigkeitsfront im Substrat immer weiter aus. Die benetzte Fläche auf der Oberfläche des porösen Substrats ist immer kreisförmig und der Tropfen verbleibt während des gesamten Spreitungsvorgangs im Zentrum dieses Kreises. Während der ersten Spreitungsphase nimmt der Kontaktwinkel des Tropfens sehr schnell ab und bleibt in der zweiten Phase nahezu konstant. Hierbei ist zu beachten, dass in diesem Fall die Konstanz dieses Winkels nichts mit der Kontaktwinkelhysterese (siehe Abschnitt 1.4.3.2) zu tun hat, da in dem betrachteten System keine derartige Hysterese auftritt. Dementsprechend kann der sich in der zweiten Spreitungsphase einstellende Kontaktwinkel nicht als Rückzugswinkel betrachtet werden. Vielmehr stellt sich dieser Winkel als Folge einer Selbstregulierung des vorliegenden Systems ein.

Neben dem Benetzungsverhalten spielt bei der Erzeugung eines Druckmusters auch die Lebensdauer der hierbei auf eine Substratoberfläche aufgebrachten Tropfen eine wichtige Rolle. Dieser Parameter wirkt sich vor allem bei der Trocknung von Flüssigkeitstrop-

fen auf nicht-absorbierenden Oberflächen auf die Qualität der erzeugten Beschichtung aus und wird daher nachfolgend eingehender diskutiert.

1.4.3.4 Trocknung eines Tropfens auf einer nicht-absorbierenden Oberfläche bei Raumtemperatur [151]

Die Prozesse, die vom Zeitpunkt des ersten Tropfenkontaktes mit der Oberfläche bis zur Ausbildung der endgültigen Beschichtung ablaufen, werden einerseits durch die Geschwindigkeit der Verdampfung oder der Verfestigung der aufgetragenen Flüssigkeits- bzw. Dispersionstropfen und andererseits durch die Art des beschichteten Substrats bestimmt. In vielen Forschungsarbeiten, die sich mit der Erzeugung gedruckter funktioneller Beschichtungen befassen, kommen glatte nicht-absorbierende Glassubstrate zum Einsatz, da diese einerseits sehr preisgünstig sind und andererseits zur Standardausstattung vieler Laboratorien gehören und somit in unbegrenzten Mengen zur Verfügung stehen. In der Regel werden die Substrate vor ihrer Beschichtung durch spezielle Vorbehandlungsverfahren gereinigt und in manchen Fällen auch zur Einstellung bestimmter Benetzungseigenschaften mit einer Grundierung überzogen. Die meisten Untersuchungen zur Lebensdauer bzw. zum Verdampfungsverhalten von gedruckten Tropfen wurden daher bisher auf glatten Glasoberflächen durchgeführt. Bourgès-Monnier und Mitarbeiter analysierten beispielsweise den Einfluss der Verdampfung auf den Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer Glasoberfläche [152]. Dabei zeigte sich, dass der Verdampfungsvorgang in drei Phasen unterteilt werden kann. In der ersten Phase bleibt der Durchmesser des Tropfens konstant, wogegen die Masse des Tropfens durch die fortschreitende Verdampfung abnimmt. Hierdurch verringern sich der Kontaktwinkel und die Tropfenhöhe bis der Rückzugswinkel (vgl. Abschnitt 1.4.3.2) erreicht wird. Daraufhin setzt die zweite Phase ein, in der der Durchmesser des Tropfens anfängt zu schrumpfen. Dabei bleibt der Kontaktwinkel konstant, wohingegen sich die Kontaktfläche des Tropfens mit der Oberfläche verringert. Schließlich verringern sich sowohl Tropfendurchmesser als auch Kontaktwinkel gleichzeitig bis die Verdampfung vollständig abgeschlossen ist. Generell gilt, dass Tropfen mit kleinen Anfangskontaktwinkeln schneller verdampfen. Dabei kommt es zu einer linearen Abnahme der Tropfenmasse. Die Verdampfung eines Tropfens auf einer rauen Oberfläche verläuft grundsätzlich ähnlich, jedoch wird die zweite Verdampfungsphase nicht durchlaufen, da sich der Rand des Tropfens auf der rauen Oberfläche nicht bewegen kann. Daher kann sich der Tropfendurchmesser nicht verändern. Der Verdampfungsprozess eines Tropfens wird zudem auch von den thermischen Eigenschaften des Substrats beeinflusst [153]. Dies gilt insbesondere für leichtflüchtige Flüssigkeiten. Dabei können je nach Substrattyp zwei Extremfälle auftreten. Wenn das Substrat ein perfekter thermischer Isolator ist, wird die Geschwindigkeit der Verdampfung hauptsächlich durch Veränderungen an der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Dampf beeinflusst. Handelt es sich hingegen um ein Substratmaterial mit hoher thermischer Leitfähigkeit, so hat auch

der Wärmeaustausch zwischen dem Substrat und dem Tropfen Einfluss auf dessen Verdampfungsgeschwindigkeit. Im Allgemeinen wird hierdurch der Verdampfungsprozess beschleunigt. Glas ist ein guter Isolator, wohingegen Substrate aus Silizium oder Messing eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen [154].

Die Trocknung eines Suspensionstropfens auf einer glatten, nicht-absorbierenden Oberfläche, verläuft prinzipiell analog zu der eines Flüssigkeitstropfens auf einer rauen Oberfläche. In der Anfangsphase der Verdampfung bleibt der Tropfendurchmesser konstant, während der Kontaktwinkel und die Höhe des Tropfens abnehmen. Auch in der zweiten Verdampfungsphase verändert sich der Tropfendurchmesser nicht, da sich ein Teil der suspendierten Partikel am Tropfenrand ablagern, wodurch eine Abnahme des Tropfendurchmessers verhindert wird [155]. Dadurch, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit am Tropfenrand höher ist als im Mittelpunkt des Tropfens kommt es zur Ausbildung eines Flüssigkeitsstroms, der sich vom Zentrum des Tropfens zu dessen Rand bewegt und dabei die suspendierten Partikel mit nach außen transportiert. Dieser Transportprozess setzt sich bis zur vollständigen Eintrocknung des Tropfens fort und führt schließlich zur Akkumulation von Suspensionspartikeln am Tropfenrand. Dieses Phänomen ist Allgemein unter der Bezeichnung „Kaffeering“-Effekt bekannt. Deegan et al. untersuchten die Einflussparameter, die zum Auftreten dieses Effektes führen [156]. Dabei stellte sich heraus, dass der Effekt nur auftritt, wenn der Suspensionstropfen neben einem fixierten Rand auch einen Kontaktwinkel ungleich null sowie einen niedrigen Siedepunkt besitzt. Auch während der Trocknung eines Tropfens einer Lösung kann es zum Auftreten dieses Effektes kommen, wenn durch zunehmende Verdampfung des Lösemittels das Löslichkeitsprodukt überschritten wird und es infolgedessen zur Niederschlagsbildung kommt.

Zur Abschwächung bzw. zur Unterdrückung dieses in der Regel unerwünschten Effektes wurden in den zurückliegenden Jahren mehrere unterschiedliche Konzepte entwickelt [115]. Verfügt die Suspension über eine ausreichend hohe thermische Stabilität so ist es möglich, die Suspensionstropfen auf ein beheiztes Substrat aufzudrücken. Durch die erhöhte Substrattemperatur verringert sich der Stofftransport zum Tropfenrand, da die Verdampfungsgeschwindigkeit an allen Positionen des Tropfens erhöht wird. In ähnlicher Weise lässt sich der Effekt auch durch Erhöhung der Partikelmenge im Tropfen abschwächen. Drüber hinaus konnte im Zuge mehrerer Studien mit unterschiedlichen Polymerlösungen gezeigt werden, dass durch Verwendung binärer Lösemittelgemische, bestehend aus einem hoch und niedrig siedenden Lösemittel, der Effekt nahezu vollständig ausgeschaltet werden kann [157][158]. Dies lässt sich auf die schrittweise Erhöhung der Konzentration des höher siedenden Lösemittels im Randbereich des Tropfens im Vergleich zu dessen Zentrum zurückführen. Hierdurch verringert sich einerseits die Geschwindigkeit der Lösemittelverdampfung am Tropfenrand und andererseits baut sich ein Gradient der Oberflächenspannung auf, der einen Flüssigkeitsstrom von Bereichen niedriger zu Bereichen hoher Oberflächenspannung bewirkt, wenn die

sog. Marangoni-Nummer Mg ausreichend groß ist ($Mg = L' / D$, Differenz der Oberflächenspannungen, L' Länge, Viskosität und D Diffusionskoeffizient) [151]. Durch Untersuchungen von Moon et al. an Tropfen einer Suspension von SiO_2 -Partikeln in Wasser konnte zudem gezeigt werden, dass der Kontaktwinkel einen bedeutenden Einfluss auf die Form der nach der Trocknung auf einer Substratoberfläche zurückbleibenden Partikelverteilung ausübt [159]. Insbesondere bei hohen Kontaktwinkeln trat in der vorgestellten Studie der Kaffering-Effekt nicht auf.

Prinzipiell analoge Effekte können auftreten, wenn anstelle eines einzelnen Suspensionsstropfens eine Linie oder ein Film bestehend aus einer Serie von Einzeltropfen getrocknet wird. Darüber hinaus kann es in diesen Fällen zusätzlich zur Ausbildung von Wölbungen und andern unerwünschten Morphologien kommen [160]. Derartige Phänomene lassen sich jedoch korrigieren, wenn vor Erzeugung der Linie bzw. des Feldes das Verdampfungsverhalten der aufgetragenen Tropfen genau untersucht wird. Ist die Temperatur zu hoch und/oder der zeitliche Abstand zwischen der Aufgabe zweier benachbarter Tropfen zu lang, so ist jeder aufgetragene Tropfen bereits getrocknet bevor der nächste Tropfen die Oberfläche erreicht. Ist im umgekehrten Fall die Temperatur zu niedrig, der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Tropfen zu kurz oder der Abstand zwischen zwei Tropfen zu gering, können sich Wölbungen ausbilden [151].

1.5 Einsatz des Sol-Gel-Prozesses zur kombinatorischen Synthese von Mischoxidbibliotheken – kurzer Überblick zu bisherigen Entwicklungen

Im Zuge einer kombinatorischen Katalysatorentwicklung erfolgt die Synthese von Materialbibliotheken in der Regel voll automatisiert unter Zuhilfenahme von Syntheserobotern. Zur Darstellung von heterogenen Katalysatoren konnten in diesem Zusammenhang in den zurückliegenden Jahren verschiedene nasschemische Präparationsmethoden neben anderen Syntheseverfahren erfolgreich automatisiert und parallelisiert werden. Zu diesen Methoden zählt insbesondere der Sol-Gel-Prozess, der beispielsweise von Maier/Stöwe et al. erfolgreich zur Synthese von Mischoxidbibliotheken im Hochdurchsatz eingesetzt wird [4][101]. Die katalytische Aktivität der auf diese Weise erzeugten Bibliotheksproben wird anschließend mittels einer geeigneten Hochdurchsatz-Screening Methode untersucht.

Um den Probendurchsatz der beschriebenen Synthesemethode im Hinblick auf ein sich anschließendes Primärscreening weiter zu erhöhen, ist es erforderlich, den zeitraubenden Arbeitsschritt der manuellen Befüllung des Bibliotheksprobenträgers zu automatisieren oder im Idealfall sogar ganz zu umgehen. Zudem muss die Anzahl der Bibliotheksproben deutlich gesteigert werden, ohne hierbei gleichzeitig die räumlichen

Dimensionen der Bibliothek zu stark anwachsen zu lassen. In diesem Zusammenhang bietet es sich an, einen Tintenstrahldrucker zur automatisierten Dosierung von Präkursorlösungen einzusetzen, da es diese Technologie ermöglicht, geringste Flüssigkeitsmengen mit hoher Präzision auf einer Substratoberfläche abzuscheiden, was grundsätzlich die Synthese von sehr großen kombinatorischen Bibliotheken auf kleinem Raum ermöglicht [128]. Die in diesem Zusammenhang maximal mögliche Anzahl von Proben bzw. der maximal erreichbare Grad der Miniaturisierung hängt jedoch auch von Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der eingesetzten Screening-Methode ab. Bei sehr kleinen Katalysatorproben ist die Stoffmenge der Reaktanten, die in einem bestimmten Zeitintervall zu einem oder mehreren Produkten umgesetzt werden, nur sehr gering; dementsprechend hoch sind die Anforderungen an die Sensitivität der genutzten Detektionsmethode. So wurde z.B. in der bereits angesprochenen Studie von Duff et al. prognostiziert, dass zur katalytischen Epoxidierung von Alkenen eine Mindestmenge von 0,1 bis 1 mg Katalysator erforderlich ist, um innerhalb einer Stunde eine Produktausbeute im ng-Bereich zu erzielen [62]. Falls bei einer katalytischen Reaktion ein visuell erfassbares Signal (z.B. Farb- oder Temperaturänderung) auftritt, das sich direkt oder indirekt proportional zum katalytischen Umsatz verhält, können optische Screening-Methoden zur Detektion von sehr geringen Produktmengen eingesetzt werden, da deren Empfindlichkeit bzw. Auflösung durch Verwendung geeigneter Vergrößerungslinsen meist relativ stark erhöht werden kann. Der Einsatz derartiger Linsen führt jedoch zwangsläufig zu einer Verkleinerung des Beobachtungsbereichs. Daher muss bei Verwendung hoher Vergrößerungen entweder die Optik oder auch die Bibliothek selbst während des Screenings schrittweise bewegt werden, um alle Bibliotheksproben untersuchen zu können. Unterscheiden sich die einzelnen Proben zusätzlich hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit, kann es erforderlich sein, während des Screenings die Schärfereinstellungen der Makro-Optik individuell anzupassen. Hinsichtlich der Screening-Geschwindigkeit erreichen parallele Detektionsverfahren erwartungsgemäß einen höheren Probendurchsatz als sequentiell arbeitende Methoden und werden daher, falls dies möglich ist, bevorzugt für das sog. Primärscreening von sehr großen Bibliotheken eingesetzt. In der bereits angesprochenen Studie von Duff et al. wurde eine poröse quasi-photographische Platte zur parallelen Detektion von Reaktionsprodukten (Epoxiden) genutzt. Diese wurde während des Screenings unmittelbar über den Bibliotheksproben platziert und enthielt Nicotinamid, das mit oberflächlich adsorbierten Epoxiden selektiv zu einem Fluoreszenzfarbstoff umgesetzt wurde. Jede katalytisch aktive Probe bewirkte daher die Ausbildung eines Farbflecks auf der Platte, der anschließend durch Bestrahlung mit UV-Licht sichtbar gemacht und mittels einer UV empfindlichen Kamera aufgezeichnet werden konnte [62]. Reichenbach und McGinn setzten ebenfalls einen Tintenstrahldrucker bei der nasschemischen Synthese von Mischoxidbibliotheken ein. Jede dieser Bibliotheken enthielt allerdings lediglich 54 unterschiedliche Materialien. Demgegenüber war die pro Bibliotheksprobe abgeschiedene Substanzmenge mit 15 bis 30 mg jedoch vergleichsweise hoch. Die hergestellten Bibliotheken wurden anschlie-

ßend in einem speziell hierfür entwickelten Reaktor auf ihre katalytische Aktivität für die Oxidation von CO mit O₂ getestet. Zur Detektion einzelner katalytisch aktiver Materialien wurden Temperaturänderungen über den Bibliotheksproben während des Tests mit Hilfe einer IR-Kamera aufgezeichnet [61][161].

Im Gegensatz zu einem Pipettierroboter werden beim Tintenstrahldruck Flüssigkeiten bzw. Lösungen in Form einzelner Mikrotropfen dosiert, deren Volumen sich in Abhängigkeit von der Art der dosierten Flüssigkeit, den gewählten Dosierparametern und dem Durchmesser der Düse des eingesetzten Druckkopfes in einem Bereich von etwa 20 bis 180 pl bewegt. Wird zur Synthese einer Bibliotheksprobe z.B. eine 1 molare Präkursorlösung verwendet, so enthält ein Tropfen dieser Lösung wenige pmol der entsprechenden Vorstufe. Bezogen auf das aus der Vorstufe herzustellende Oxid entspricht dies einer Substanzausbeute in ng-Bereich. Daher muss im Allgemeinen mehr als nur ein Tropfen aufgebracht werden, um eine ausreichende Menge einer Probe abzuscheiden. Zur Herstellung einer gesamten kombinatorischen Bibliothek muss zunächst ein Tropfenraster auf der Oberfläche eines Substrates abgeschieden werden, das wiederum durch Dosierung einer genau festgelegten Anzahl von Mikrotropfen zu erzeugen ist. Diese Form der Vermischung sehr geringer Volumina unterschiedlicher Präkursorlösungen erweist sich insbesondere bei der Synthese eines Zusammensetzungsgradienten (engl. Composition Spread) als vorteilhaft, da durch die präzise Flüssigkeitsdosierung die Probenzusammensetzung in sehr kleinen Schritten variiert werden kann. Die minimal mögliche Schrittweite wird dabei prinzipiell durch das Volumen eines aufgetragenen Mikrotropfens, sowie durch die darin vorliegende Konzentration der Metallvorstufe bestimmt. Analog zum bereits etablierten Synthesekonzept muss das erzeugte Tropfenmuster nach Abschluss der Dosierung durch Einleitung der Sol-Gel-Reaktion zunächst ausgehärtet (geliert), anschließend getrocknet und schließlich durch eine Kalzinierung in eine poröse oxidische Beschichtung überführt werden.

1.6 Herausforderungen bei der Übertragung des Sol-Gel-Synthesekonzeptes auf den Tintenstrahldruck

Die im letzten Abschnitt dargelegten Überlegungen beschreiben den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Ungeachtet der zahlreichen Vorteile, die eine Bibliothekssynthese unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers mit sich bringt, erweist sich sowohl die Dosierung unterschiedlicher Präkursorlösungen mit Hilfe eines oder mehrerer Druckköpfe, als auch die Abscheidung eines Tropfenmusters auf einem Substratmaterial als vergleichsweise komplexe Aufgabenstellung. Im Rahmen eines solchen Beschichtungsprozesses sind insgesamt vier Schritte (siehe Abbildung 1.15) zu durchlaufen. Jeder dieser Schritte wird von zahlreichen Parametern beeinflusst, die letztlich direkt oder indirekt die Qualität der erzeugten Beschichtung mitbestimmen.

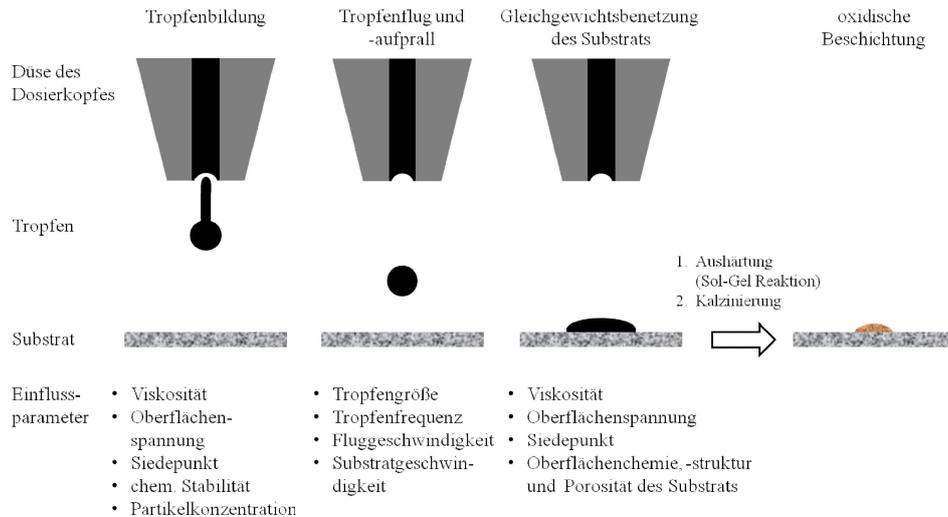


Abbildung 1.15: Zu berücksichtigende Einflussparameter bei der Entwicklung einer Sol-Gel basierten Synthesemethode für den Tintenstrahl Druck bei einem nicht porösen Substrat (in Anlehnung an [162]).

a) Erzeugung eines Mikrotropfens:

Der erste Schritt des Abscheidungsprozesses besteht in der Erzeugung eines Mikrotropfens an der Düse des Dosierkopfes. Im Fall eines piezoelektrischen Dosiersystems wird dieser Vorgang wesentlich durch die physikalischen Eigenschaften der dosierten Flüssigkeit, insbesondere deren Viskosität, Oberflächenspannung und Siedepunkt beeinflusst. Zur Tropfenerzeugung wurde in dieser Arbeit ein kommerziell erhältlicher Labortintenstrahl drucker des Typs Autodrop der Firma Microdrop Technologies verwandt [163]. Die in diesem System standardmäßig eingesetzten piezoelektrischen Impulsdrukcköpfe des Typs MD-K sind grundsätzlich zur Dosierung von Flüssigkeiten mit einer Viskosität von bis zu 20 mPa s geeignet. Ist die Viskosität der zu dosierenden Flüssigkeit jedoch höher als der angegebene Grenzwert, so werden die im Druckkopf erzeugten Impulse sehr stark gedämpft und können daher keinen Tropfenausstoß hervorrufen. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, durch kontrollierte Erwärmung die Viskosität der Flüssigkeit zu erniedrigen. Ein derartiges Vorgehen lässt sich jedoch nur bei Flüssigkeiten oder Wachsen anwenden, deren Viskosität bei Erwärmung abnimmt, ohne dass es dabei zu einer chemischen Reaktion (z.B. Zersetzung) oder zum Sieden der Flüssigkeit kommt [164]. Liegt der Siedepunkt eines zu dosierenden Fluids deutlich unterhalb von 100 °C, wie dies etwa bei einwertigen Alkoholen der Fall ist (vgl. Tabelle 1.1), so kann es infolge der abrupten Flüssigkeitsbeschleunigung nach Erzeugung eines akustischen Impulses und der daraus resultierenden starken Scherung des Fluids in der Kapillare des Dosierkopfes zur Ausbildung von Kavitationsblasen kommen. Diese Blasen führen bei ihrem Austritt aus der Düse zu einer Destabilisierung der Tropfenbildung und sind daher unerwünscht. Eine ähnliche Wirkung besitzen auch im Fluid enthaltene Luftblasen. Diese lassen sich jedoch beispielsweise durch eine kurze Entgasung der Flüssigkeit im Ultraschallbad nahezu vollständig entfernen und sind daher vergleichs-

weise unproblematisch. Nach dem Austritt des Fluids aus der Düse kommt es über einen mehrstufigen Prozess, der wiederum durch die Viskosität aber auch durch Oberflächenspannung des Fluids beeinflusst wird, zur Ausbildung eines sphärischen Mikrotropfens. Die einzelnen Phasen dieses Prozesses werden an späterer Stelle noch eingehender diskutiert. Zusätzlich zu den genannten physikalischen Eigenschaften sollte das zu dosierende Fluid auch über eine ausreichend hohe chemische Stabilität verfügen; d.h., es darf beispielsweise nicht während des Dosiervorgangs plötzlich aushärten oder zur Niederschlagsbildung neigen, da dies unweigerlich zu einer Verstopfung der Druckkopfdüse führen würde. Außerdem darf die Flüssigkeit keine größeren Partikel, wie etwa Staubpartikel aus der Umgebungsluft (Partikelgröße $> 10 \mu\text{m}$), enthalten, da diese ebenfalls die Düse des Mikrodosiersystems verstopfen könnten. Das zuletzt genannte Problem kann jedoch durch eine Filtration der Flüssigkeit sehr einfach umgangen werden.

b) Tropfenflug und -aufprall

Nach Ausbildung eines Tropfens an der Düsenöffnung entfernt sich dieser mit konstanter Geschwindigkeit vom Dosierkopf und prallt schließlich auf die Oberfläche des Substrats auf. Der Prozess des Aufpralls wird dabei unter anderem durch die Größe und Fluggeschwindigkeit des Tropfens, sowie durch die Bewegungsgeschwindigkeit des Substrates beeinflusst. Die beiden zuerst genannten Faktoren werden durch den Prozess der Tropfenausbildung bestimmt und hängen daher hauptsächlich von den rheologischen Eigenschaften der dosierten Flüssigkeit, dem Durchmesser der Düsenöffnung und der Intensität und Dauer (Pulsbreite) der am Piezoaktor angelegten Spannungsimpulse ab [165]. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Dosierköpfe mit einem Düsendurchmesser von $50 \mu\text{m}$ eingesetzt, die laut Hersteller zur Erzeugung von Mikrotropfen mit einem Durchmesser von etwa $55 \mu\text{m}$ (Tropfenvolumen: 87 pl)³ geeignet sind [133][162]. Um eine stabile Tropfausbildung an der Druckkopfdüse zu gewährleisten müssen zunächst die Parameter Treiberspannung und Pulsbreite individuell an die jeweils dosierte Flüssigkeit angepasst werden. Nach Einstellung der optimalen Dosierparameter bewegen sich die vom Dosierkopf emittierten Tropfen meist mit einer Fluggeschwindigkeit von etwa 2 m s^{-1} [133]. Prallt ein Tropfen dieser Größe und Geschwindigkeit auf eine Festkörperoberfläche auf, so kommt es in der Regel nicht zu einem Zerfall in mehrere kleine Tropfen (engl. *splashing*), die sich auf der Substratoberfläche verteilen würden [166][167]. Vielmehr kommt der Tropfen nach durchlaufen eines mehrphasigen Aufprallprozesses (vgl. Abschnitt 1.4.3) schließlich zur Ruhe. Hinsichtlich der Positionierung des Substrates während der Flüssigkeitsdosierung bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Entweder wird das Substrat schrittweise oder kontinuierlich bewegt. Im zuerst genannten Betriebsmodus wird der Dosierkopf sequentiell über unterschiedlichen Positionen auf der Substratoberfläche platziert. An jeder angesteuerten Position gibt die Dosiereinheit eine genau definierte Anzahl von Tropfen ab.

³ Der angegebene Tropfendurchmesser ist als Richtwert zu betrachten, der in Abhängigkeit vom dosierten Fluid variieren kann.

Da hierbei das Substrat still steht, kann der Abscheidungsprozess nicht durch die Substratbewegung beeinflusst werden. Beim zweiten Modus (in flight Modus) wird das Substrat während des gesamten Dosiervorgangs permanent bewegt. Hierbei beeinflusst die Bewegungsgeschwindigkeit des Substrats sowohl die Position der Tropfenabscheidung als auch den Prozess des Tropfenaufpralls auf der Substratoberfläche. Um diesen Betriebsmodus erfolgreich zur Erzeugung eines einheitlichen Tropfenrasters nutzen zu können, muss die Frequenz der Tropfenabgabe an die Bewegungsgeschwindigkeit des Substrats angepasst werden.

c) Benetzung des Substrates:

Ein auf das Substrat aufgebracht Tropfen kann sich in Abhängigkeit von seiner Wechselwirkung mit der Oberfläche radial ausbreiten. Überwiegen dabei die zwischen Flüssigkeit und Substrat auftretenden Adhäsionskräfte die innerhalb des Tropfens wirkenden Kohäsionskräfte bei weitem, kann sich der Tropfen unter Ausbildung eines dünnen Films vollständig ausbreiten. Anderenfalls kommt es lediglich zu einer partiellen Benetzung, durch die der Tropfen in Form einer Halbkugel auf der Oberfläche zur Ruhe kommt. Unabhängig davon, ob es zu einer vollständigen oder nur teilweisen Benetzung kommt, stellt sich nach Erreichen einer maximalen Ausdehnung des Tropfens ein Gleichgewichtszustand zwischen Flüssigkeit und Oberfläche ein. Dieser Gleichgewichtszustand, ebenso wie der gesamte Benetzungsvorgang, wird einerseits durch die Oberflächenspannung und Viskosität der Flüssigkeit und andererseits durch die Oberflächenchemie, Rauheit und Porosität des Substrats beeinflusst [135]. So sind beispielsweise Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung und Viskosität (z.B. einwertige Alkohole) meist in der Lage, eine glatte Oberfläche, wie z.B. eine Glasoberfläche, vollständig zu benetzen. Ist die zu beschichtende Oberfläche hingegen porös, so dringt die aufgebrachte Flüssigkeit unmittelbar nach ihrer Abscheidung in das Substratmaterial ein (vgl. Abbildung 1.16 a)). Aufgrund der in der Regel sehr schnellen Aufnahme von geringen Flüssigkeitsmengen ist es daher nicht möglich, mehrere Tropfen unterschiedlicher Fluide auf einem solchen Substrat miteinander zu vermischen. Im zuletzt genannten Fall hängt die Ausbreitung eines abgeschiedenen Flüssigkeitstropfens zudem, ähnlich wie in der Dünnschichtchromatographie, vom Lösemitteltyp, der darin gelösten Vorstufe, dem aufgebrachten Flüssigkeitsvolumen und von der Porenstruktur- bzw. -geometrie des Substrates ab. Die Kapillarität bzw. das Eindringverhalten von Flüssigkeiten in poröse Festkörper lässt sich grundsätzlich mit Hilfe der Washburn Gleichung beschreiben [168]:

$$h(t) = \sqrt{\frac{r_{Ka} \cdot \sigma_l \cdot \cos \theta}{2 \cdot \eta}} \cdot \sqrt{t} \quad 1.6$$

mit	$h(t)$	kapillare Steighöhe
	r_{Ka}	Kapillarradius
	γ	Oberflächenspannung
		Kontaktwinkel
		Viskosität
	t	Zeit

Dabei wird angenommen, dass die Poren innerhalb des Festkörpers als kleine, zylindrische Kapillaren betrachtet werden können. Die Porenstruktur von realen porösen Festkörpern bzw. Feststoffsystemen ist jedoch i.d.R. weitaus komplexer. Die Gleichung ist daher lediglich als grobe Näherung anzusehen. Eine exaktere Beschreibung des kapillaren Saugens im Oberflächenbereich von porösen Festkörpern ermöglichen modifizierte Varianten der Washburn Gleichung, in denen durch Einführung zusätzlicher Faktoren z.B. der Einfluss einer unregelmäßigen Porengeometrie oder der Strömungskinetik auf die Flüssigkeitsausbreitung berücksichtigt werden [169].

Poröse Substrate sind grundsätzlich besser als Träger für heterogene Katalysatoren geeignet als beispielsweise Glas, da sie eine größere spezifische Oberfläche besitzen und dementsprechend ein höheres Adsorptionsvermögen für die am Katalysator umzusetzenden Reaktanten aufweisen. Neben einer hohen Oberfläche sollte das Trägermaterial möglichst inert sein um unerwünschte Nebenreaktionen mit adsorbierten Komponenten zu vermeiden. Um eine definierte Anzahl von Tropfen unterschiedlicher Flüssigkeiten auf der Oberfläche eines porösen Substrates miteinander vermischen zu können, muss die Absorption der Tropfen durch das Substrat unmittelbar nach deren Abscheidung verhindert oder zumindest verzögert werden. Hierzu besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die Poren des Substrats zunächst vollständig mit einer Flüssigkeit zu sättigen, wodurch ein direktes Eindringen der aufgetragenen Flüssigkeitstropfen verhindert wird [151]. Als nachteilig kann sich hierbei jedoch die Wechselwirkung der Tropfen mit der Porenflüssigkeit erweisen. Falls die Tropfen mit dieser Flüssigkeit unbegrenzt mischbar sind, kommt es durch Diffusionsprozesse zu einem gegenseitigen Flüssigkeitsaustausch. Hierdurch können sich die Volumina und somit auch die Benetzungsflächen der Tropfen erhöhen, was sich insbesondere bei Erzeugung eines sehr dichten Tropfenrasters als problematisch erweist, da die plötzliche Volumenausdehnung zur Koaleszenz einzelner oder auch mehrerer benachbarter Tropfen führen kann. Besitzt das beschichtete Substrat eine dreidimensionale Porenstruktur, so kann durch die Porenflüssigkeit eine indirekte Verbindung zwischen den Tropfen hergestellt werden. Da sich bei der Synthese einer kombinatorischen Bibliothek alle aufgetragenen Tropfen in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, kann deren gegenseitige Vernetzung zur Ausbildung von Konzentrationsgradienten führen, die letztlich eine diffusionsbedingte Vermischung der Tropfen auslösen können. Alternativ hierzu besteht die Möglichkeit, vor der Abscheidung des Tropfenmusters die Poren in der Substratoberfläche durch Auftragung einer Untergrundbeschichtung vollständig zu versiegeln (siehe Abbildung 1.16 b)). Im Idealfall

kann die aufgebrauchte Beschichtung dabei gleichzeitig zur Einstellung der Benetzungseigenschaften der Substratoberfläche genutzt werden.

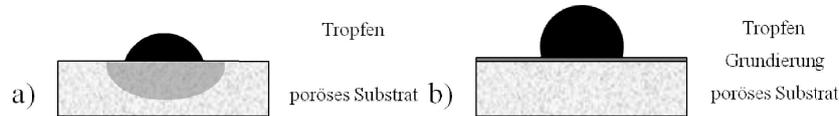


Abbildung 1.16: a) Schematische Darstellung des Eindringens eines Flüssigkeitstropfens in eine unbehandelte poröse Substratoberfläche und b) Unterbindung der Flüssigkeitsaufnahme durch das Substrat durch Imprägnierung der Oberfläche mit einer dünnen Grundierungsschicht.

So wurden in der Vergangenheit beispielsweise Polyisobutylencarbonat [62] oder Perfluorooctyltriethoxysilan [170] erfolgreich eingesetzt, um die Oberfläche von porösen $-Al_2O_3$ Substraten zu hydrophobisieren. Bei der Herstellung einer katalytischen Beschichtung kann sich das Aufbringen einer Grundierung jedoch als unvorteilhaft erweisen, da durch die Versiegelung der Poren in der Substratoberfläche die von außen zugängliche Oberfläche abnimmt. Folglich sollte die Grundierung nach Abscheidung der katalytischen Beschichtung wieder entfernt werden, etwa durch thermische Zersetzung während der abschließend durchgeführten Kalzinierung. Neben der Option die Substratoberfläche zu modifizieren, besteht auch die Möglichkeit, die Benetzungseigenschaften der aufzubringenden Lösungen gezielt zu beeinflussen. Hierzu kann beispielsweise eine geringe Menge einer grenzflächenaktiven Substanz (engl. surfactant) zugegeben werden. Zu diesem Thema wurden in den zurückliegenden Jahren zahlreiche Studien veröffentlicht, die sich mit dem Einfluss grenzflächenaktiver Substanzen auf das Benetzungsverhalten wässriger Lösungen befassen [171]-[174]. Im Rahmen dieser Untersuchungen kamen jedoch fast ausschließlich unporöse Substratmaterialien zum Einsatz.

d) Tropfenaushärtung:

Abgesehen vom Benetzungsvorgang ist auch die Aushärtung eines aufgebrauchten Tropfenmusters ein ganz wesentlicher Teil des Beschichtungsprozesses, der unter anderem durch die Verdunstungsgeschwindigkeit der aufgebrauchten Flüssigkeiten und die Volumenabnahme der gelierten Tropfen während der Trocknung bzw. Kalzinierung beeinflusst wird. Erfolgt die Tropfenabscheidung auf einer unbeheizten Substratoberfläche, so hängt die Geschwindigkeit der Verdunstung hauptsächlich vom Tropfenvolumen, dem Dampfdruck der Flüssigkeit und den Umgebungsbedingungen ab. Enthält die Flüssigkeit dispergierte Partikel, so können während der Trocknung Diffusionsprozesse im Tropfen auftreten, die eine verstärkte Partikelablagerung am Tropfenrand bewirken, ein Phänomen, das auch unter der Bezeichnung Kaffeefleck-Effekt bekannt ist [151]. Soll das Tropfenmuster bei Raumtemperatur erzeugt werden, um es anschließend durch eine Sol-Gel-Reaktion in eine stabile Beschichtung zu überführen, so sollte der Dampfdruck der aufgebrauchten Lösungen relativ niedrig sein, um ein vollständiges Verdunsten des

erzeugten Rasters noch vor der Gelierung zu vermeiden. Um diesem Problem zu begegnen, werden bei konventionellen Sol-Gel basierten Beschichtungsverfahren die eingesetzten Präkursorlösungen vor ihrer Abscheidung auf dem Substrat in ein Sol überführt. Dieses besitzt in der Regel eine höhere Viskosität als die Ausgangslösung und verdunstet nur sehr langsam. Es kann beispielsweise mittels Tauch- oder Schleuderbeschichtung in Form eines dünnen Films auf einem Substrat abgeschieden werden [175][176].

Aegerter und Mitarbeiter konnten eine modifizierte Variante dieses Konzeptes erfolgreich auf den Tintenstrahl Druck übertragen und zur Herstellung von Mikrolinsen auf einem Glassubstrat einsetzen. Hierzu wurde zunächst eine Mischung aus dem zuvor hydrolysierten Si-Präkursor Methacryloxypropyl-trimethoxy-silan (MPTS), dem organischen Vernetzer Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) und dem Fotoinitiator Irgacure 184 (siehe Abbildung 1.17) hergestellt. Die gebildete Mischung wurde bis zur Ausbildung eines Sols gerührt und anschließend mit Hilfe eines Impulsdruckers in Form kleiner Tropfen auf das Substrat aufgedruckt und durch eine abschließende Bestrahlung mit UV-Licht ausgehärtet [177].

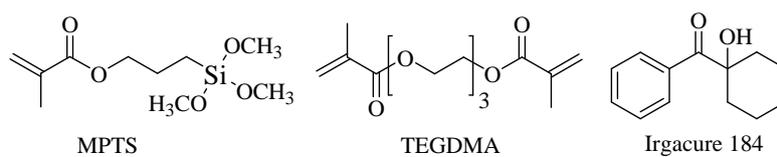


Abbildung 1.17: Ausgangskomponenten für die von Aegerter et al. zur Herstellung von Mikrolinsen genutzte UV-härtende Sol-Gel-Reaktion [177].

Diese Methode erweist sich jedoch für eine kombinatorische Synthese von Mischoxidbibliotheken als eher ungeeignet, da bei einer solchen Bibliothekssynthese zunächst unterschiedliche Metallvorstufen in bestimmten molaren Verhältnissen miteinander vermischt werden müssen, um sie anschließend durch eine Sol-Gel-Reaktion auf molekularer Ebene miteinander zu vernetzen, d.h., der Reaktionsschritt der Sol-Ausbildung sollte erst nach Vermischung der Präkursorlösungen auf der Oberfläche eingeleitet werden.

Wie im vorangehenden Abschnitt bereits angesprochen, wurden in der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe unterschiedliche Sol-Gel-Syntheserouten zur automatisierten Herstellung von Mischoxiden im Hochdurchsatz entwickelt. Diese Syntheserouten lassen sich in Alkoxid-basierte Methoden und sog. Polymer-Komplex-Methoden (vgl. Abschnitt 1.3) unterteilen. Bei der zuerst genannten Methode kommen in der Regel niedermolekulare einwertige Alkohole, meist Methanol, Ethanol oder Propanol als Lösemittel für Metallvorstufen zum Einsatz, da diese aufgrund ihres polaren Charakters (vgl. Tabelle 1.1) nicht nur für Alkoxide, sondern auch für zahlreiche andere Metallvorstufen wie etwa Metallchloride oder -nitrate ein verhältnismäßig hohes Lösevermögen besitzen. Diese Eigenschaft ist insbesondere für kombinatorische Synthesen von entscheidender Bedeu-

tung, da nicht für alle Metalle im Periodensystem entsprechende Alkoxide als Vorstufen zur Verfügung stehen. Zudem besitzen die genannten Alkohole eine sehr niedrige Viskosität und sind leichtflüchtig. Die beiden genannten Lösemittleigenschaften erleichtern eine automatisierte Dosierung der entsprechenden Präkursorlösungen und ermöglicht zudem eine Trocknung der aus den Lösungen gebildeten Gele bei Raumtemperatur, was sich in der Regel positiv auf den Erhalt der Porenstruktur der zurückbleibenden Xerogele auswirkt. Obwohl sich alkoholische Präkursorlösungen aufgrund ihrer niedrigen Viskosität grundsätzlich mit einem piezoelektrischen Impulsdruckkopf dosieren lassen, erweist sich die hohe Verdunstungsgeschwindigkeit der hierbei auf einer Oberfläche abgeschiedenen Mikrotropfen als fundamentales Problem. Daher ist es im Allgemeinen nicht möglich, bei Raumtemperatur mehrere Mikrotropfen verschiedener alkoholischer Lösungen auf einer Substratoberfläche miteinander zu vermischen, da die Tropfen bereits unmittelbar nach ihrem Auftreffen vollständig verdunstet sind. Die in der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe eingesetzten Alkoxid basierten Methoden sind daher für eine Bibliothekssynthese mittels Tintenstrahldruck ungeeignet.

Tabelle 1.1: Physikalische Eigenschaften typischer Lösemittel für Metallvorstufen bei 20 °C und 1,013 bar (M: Molmasse; T_{Sdp} : Siedetemperatur; p: Dampfdruck; ρ : spezifische Dichte; μ : Dipolmoment; η : dynamische Viskosität; γ : Oberflächenspannung) [178][179].

Lösemittel	M [g mol ⁻¹]	T_{Sdp} [°C]	p [mbar]	ρ [g cm ⁻³]	μ [Cm 10 ⁻³⁰]	η [mPa s]	γ [mN m ⁻¹]
Wasser	18,02	100	23	1,00	6,07	1,002	73,05
Methanol	32,04	65	129	0,79	5,67	0,597	22,61
Ethanol	46,07	78	58	0,79	5,77	1,200	22,75
1-Propanol	60,10	97	20	0,80	5,54	2,256	23,78
Ethylenglykol	62,07	197	0,053	1,11	7,61	19,900	47,70

Polymer-Komplex-Methoden erweisen sich in dieser Hinsicht als vergleichsweise bessere Option, da bei derartigen Synthesen in der Regel ein schwerer flüchtiges Flüssigkeitsgemisch (Wasser und Ethylenglykol) als Lösemittel für Metallvorstufen (Nitrate) zum Einsatz kommt. Verglichen mit einem einwertigen Alkohol besitzt ein derartiges Gemisch einen höheren Siedepunkt (siehe Abbildung 1.18) und verdunstet bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 50 % nur langsam. Aus diesem Grund ist es möglich mit einer solchen Mischung, ein für längere Zeit beständiges Muster von Tropfen auf einer Oberfläche abzuscheiden. Gleichzeitig liegt die Viskosität von Ethylenglykol-Wasser Gemischen, im Gegensatz zu reinem Ethylenglykol, weit unterhalb von 20 mPa s. Daher sollten solche Gemische mit den in dieser Arbeit eingesetzten piezoelektrischen Impulsdruckköpfen dosiert werden können [180]. Wird zusätzlich

eine Metallvorstufe in dem Gemisch gelöst, so darf deren Konzentration jedoch nicht zu hoch sein, da ansonsten die Viskosität der Lösung zu stark ansteigt.

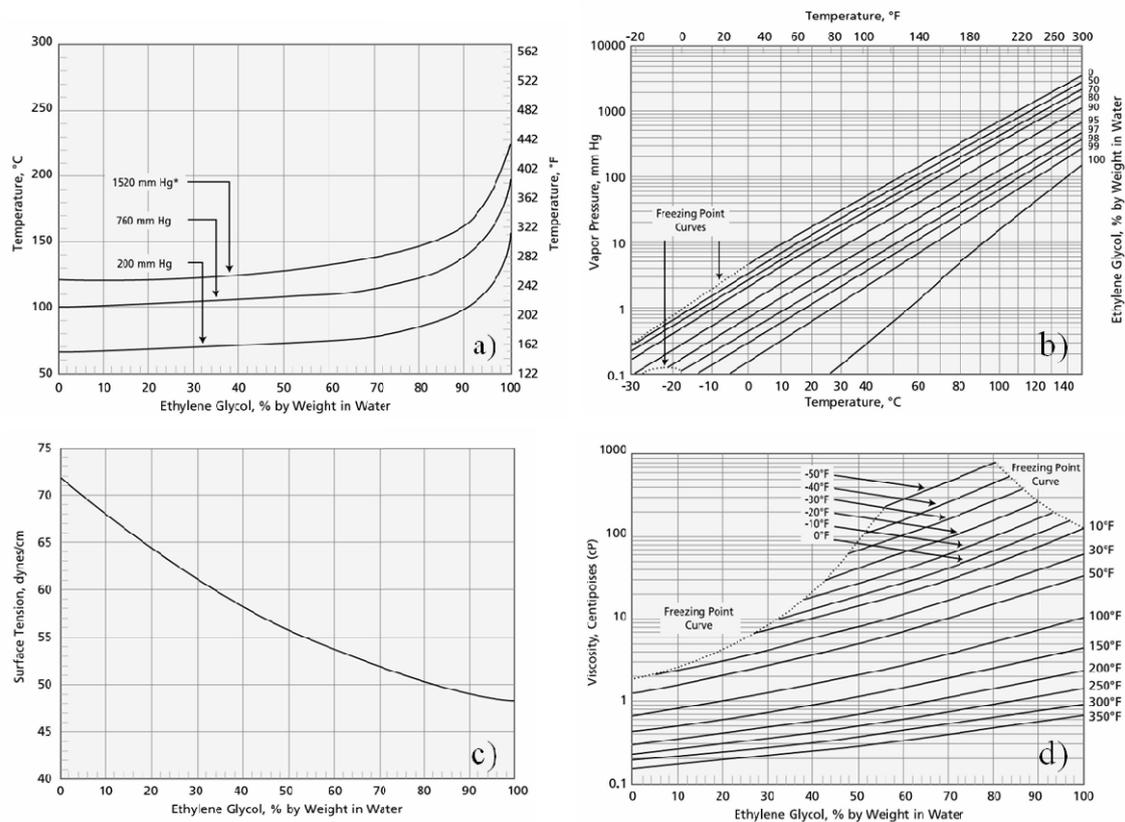


Abbildung 1.18: Physikalische Eigenschaften von Ethylenglykol-Wasser Gemischen: a) Siedetemperatur bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken, b) Dampfdruck (1 mm Hg = 0,0013 bar), c) Oberflächenspannung bei 25 °C (1 mN m⁻¹ = 1 dyn cm⁻¹) und d) dynamische Viskosität (1 cP = 1 mPas, 25 °C = 77 °F) [181].

Bei Alkoxid basierten Sol-Gel-Synthesen dauert es in Abhängigkeit von den eingestellten Synthesebedingungen meist verhältnismäßig lange (mehrere Stunden), bis sich aus einer Präkursorlösung ein stabiles Gel-Netzwerk gebildet hat. Im Gegensatz hierzu sind die Gelierzeiten von Polymer-Komplex-Synthesen vergleichsweise kurz, da hier die Netzwerkbildung auf eine schnelle Polymerisation von organischen Monomeren zurückzuführen ist, die thermisch oder auch photochemisch gestartet wird. Dies ist hinsichtlich der bereits angesprochenen Verdunstungsproblematik sehr vorteilhaft, da hierdurch ein Tropfenraster unmittelbar nach seiner Abscheidung durch eine Temperaturbehandlung in kurzer Zeit in ein stabiles Gel überführt werden kann.

Reichenbach und McGinn nutzten eine modifizierte Pechini-Methode zur kombinatorischen Synthese von Gradientenbibliotheken in den Systemen Cu_{1-x}Ce_xO₃ und La_{1-x}Sr_xCoO₃. [61]. Als Metallvorstufen kamen dabei ausschließlich Metallnitratre zum Einsatz, die zunächst in einer Mischung aus Ethylenglykol, Wasser und Zitronensäure gelöst wurden, um sie anschließend mit Hilfe eines Tintenstrahldruckers in einer

Mikrotiterplatte miteinander zu vermischen. Die Volumina der erzeugten Mischungen lagen dabei bei etwa 280 μl und waren somit im Vergleich zu den typischerweise mit Impulsdruckköpfen dosierten Flüssigkeitsmengen (pl-Bereich) relativ hoch. Die Mischungen wurden anschließend durch eine viereinhalb-stündige Temperierung bei 105 $^{\circ}\text{C}$ zuerst zu einem Polymerharz ausgehärtet und anschließend durch Kalzinierung bei 600 $^{\circ}\text{C}$ in die entsprechenden Oxide überführt. Duff et al. setzten hingegen die sog. Citrat-Methode zur kombinatorischen Bibliothekssynthese ein [62]. Hierzu wurden wässrige Lösungen verschiedener Metallnitratre mit Zitronensäure (Stoffmengenverhältnis Metallnitrat : Zitronensäure = 1:1) versetzt und anschließend mit Hilfe von piezoelektrischen Impulsdruckköpfen in unterschiedlichen Verhältnissen auf einem oberflächenmodifizierten Al_2O_3 -Substrat miteinander vermischt. Das dabei erzeugte Tropfenmuster wurde bis zur Austrocknung eingedampft und danach kalziniert, um die abgeschiedenen Metallnitratre in Anwesenheit von Zitronensäure durch thermische Zersetzung in Metalloxide umzuwandeln. Einen grundsätzlich ähnlichen Syntheseansatz wählten Woodhouse und Mitarbeiter, die ebenfalls wässrige Lösungen verschiedener Metallnitratre, jedoch ohne Zitronensäurezusatz, zur kombinatorischen Synthese einer miniaturisierten Mischoxidbibliothek einsetzten. Die Lösungen wurden dabei sequentiell mit Hilfe eines handelsüblichen Tintenstrahldruckers von Hewlett Packard auf ein dünnes mit SnO_2 beschichtetes Glasplättchen aufgedruckt, das zuvor auf einem Stück Papier fixiert wurde. Die hierdurch aufgebrachten Tropfenmuster wurden anschließend durch Kalzinierung bei 500 $^{\circ}\text{C}$ in Mischoxide überführt [63].

Sowohl bei Alkoxid als auch bei Polymer-Komplex basierten Sol-Gel-Synthesen wird nach der Gelierung das gebildete Gel solange getrocknet bzw. gealtert, bis die noch in der Netzwerkstruktur eingelagerte Porenflüssigkeit vollständig entfernt wurde. Sofern die Trocknung nicht unter überkritischen Bedingungen erfolgt, kommt es hierbei zu einer Schrumpfung des Gel-Körpers, im Zuge derer das ausgebildete Netzwerk teilweise zerstört wird. Eine solche Volumenabnahme während der Trocknung wirkt sich jedoch in der Regel nachteilig auf die Homogenität der Beschichtung aus, da hierdurch einerseits die Bildung von Rissen hervorgerufen und andererseits die Haftung der Beschichtung auf dem Substrat verschlechtert werden kann. Insbesondere bei organisch anorganischen Hybridsystemen werden diese Effekte durch die nach der Trocknung durchgeführte Kalzinierung noch zusätzlich verstärkt, da es hierbei zu einem vollständigen Abbau der organischen Bestandteile des Gel-Netzwerks kommt, was wiederum eine Volumenabnahme bewirkt. Um diesem Problem zu begegnen, besteht die Möglichkeit, den Gewichtsanteil der organischen Komponenten im Netzwerk so gering wie möglich zu halten [182]. Hierzu kann beispielsweise das zur Koordination der Metallvorstufe eingesetzte organische Polymer in einer genau definierten Menge mit den eingesetzten Vorstufen vermischt werden, statt es durch eine in situ-Polymerisation erst im Nachhinein zu erzeugen. In diesem Zusammenhang stellt sich jedoch die Frage, inwieweit sich die Ausbildung einer homogenen Beschichtung auch vorteilhaft auf deren katalytische Eigenschaften auswirkt, da der Abbau der organischen Komponenten des Netzwerks

nicht nur zu einer starken Volumenabnahme, sondern auch zur Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten (CO , CO_2 und H_2O) führt. Durch den Austritt dieser Gase während der Kalzinierung entstehen Hohlräume (Poren) im zurückbleibenden Metalloxid, die zu einer Vergrößerung der inneren Oberfläche beitragen. Diese Oberflächenvergrößerung wirkt sich im Allgemeinen positiv auf die katalytischen Eigenschaften aus. Bei der Herstellung einer katalytisch wirkenden Beschichtung mittels des Sol-Gel-Prozesses muss daher ein Kompromiss zwischen Schichtstabilität (hohes Haftvermögen, geringe Rissbildung) auf der einen Seite und Schichtporosität (hohe innere Oberfläche) auf der anderen Seite gefunden werden.

1.7 Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit bestand in der Entwicklung bzw. Anpassung einer Sol-Gel basierten Synthesemethode, die zur Erzeugung von oxidischen Rasterbeschichtungen mit Hilfe eines Drop-on-Demand Impuls-Tintenstrahldruckers eingesetzt werden kann. Um einen derartigen Drucker erfolgreich zur Abscheidung einer oxidischen Beschichtung nutzen zu können, müssen gewisse Einschränkungen hinsichtlich Viskosität, Oberflächenspannung und Dampfdruck der hierbei auf einem Träger aufzudruckenden Präkursorlösungen beachtet werden, da diese Parameter die Dosierbarkeit einer Flüssigkeit entscheidend beeinflussen. Daher sollten zunächst geeignete Metallpräkursoren und Lösemittel identifiziert werden, die hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften den Anforderungen des einzusetzenden Mikrodosiersystems entsprachen. Abgesehen von der Flüssigkeitsdosierung stellt hierbei auch die Erzeugung von definierten Druckmustern, bestehend aus Einzeltropfen mit variabler Zusammensetzung und die anschließende Überführung dieser Muster in eine stabile oxidische Beschichtung, eine Herausforderung dar. Neben den Material- und Benetzungseigenschaften der genutzten Substrate und der Sequenz der Tropfenabscheidung spielten dabei in erster Linie das Verdampfungsverhalten der aufgedruckten Flüssigkeitstropfen sowie die Konzentration der darin gelösten Vorstufen eine zentrale Rolle. Zur Vermeidung eines zu raschen Eintrocknens der abgeschiedenen Tropfen noch vor deren Aushärtung sollten daher insbesondere solche Sol-Gel-Synthesemethoden untersucht werden, bei denen schwerflüchtige Lösemittel zum Einsatz kommen, die gleichzeitig ein möglichst hohes Lösevermögen für die eingesetzten Metallvorstufen besitzen.

Nach erfolgreicher Übertragung der entwickelten bzw. modifizierten Sol-Gel-Synthesemethode auf den Impuls-Tintenstrahldruck, sollte diese zur automatisierten Herstellung von miniaturisierten kombinatorischen Mischoxidbibliotheken auf unporösen und porösen Trägermaterialien genutzt werden. Die erzeugten Bibliotheken sollten anschließend mit Hilfe der emissivitätskorrigierten IR-Thermographie hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die CO -Oxidation mit O_2 getestet werden, um hier-

durch die generelle Tauglichkeit des entwickelten Beschichtungsverfahrens zur Synthese von Katalysatorbibliothken zu überprüfen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Allgemeine Vorbemerkung zur Beschreibung der Zusammensetzung von Oxiden und Mischoxiden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl reine Oxide als auch binäre Mischoxide mittels Sol-Gel-Synthese hergestellt. Da die Oxidationsstufen der in diesen Verbindungen enthaltenen Elemente im Allgemeinen nicht als konstant angenommen werden können, erfolgt die Bezeichnung dieser Oxide¹ vereinfacht anhand ihrer Metallkomponenten und des relativen Gehaltes dieser Komponenten in Mol-%. So wird beispielsweise ein Mischoxid, das 50 Mol-% Cu und 50 Mol-% Mn enthält als $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ bezeichnet. Der zum Ausgleich der positiven Metallladungen benötigte Sauerstoffgehalt kann grundsätzlich aus den Oxidationsstufen der zur Herstellung des Oxids genutzten Vorstufe berechnet werden. Allerdings können sich im Zuge der Sol-Gel-Synthese insbesondere im abschließenden Kalzinierungsschritt die Oxidationsstufen der Elemente und damit auch der Sauerstoffanteil in den einzelnen Oxiden ändern. Der Sauerstoffgehalt der hergestellten Oxide kann daher aus der vereinfachten Schreibweise in der Regel nicht unmittelbar abgeleitet werden.

¹ Auch die Zusammensetzung eines mittels Sol-Gel-Synthese hergestellten Zwischenprodukts (Gel bzw. Polymerharz) wurde mit Hilfe der vorgestellten Notation beschrieben.

2.2 Vorgehensweise

Die Entwicklung eines Sol-Gel basierten Beschichtungsverfahrens zur Erzeugung miniaturisierter kombinatorischer Mischoxidbibliotheken mittels eines Labortintenstrahldruckers des Typs Autodrop (Fa. Microdrop Technologies) erfolgte über die in Abbildung 2.1 dargestellten Arbeitsschritte.

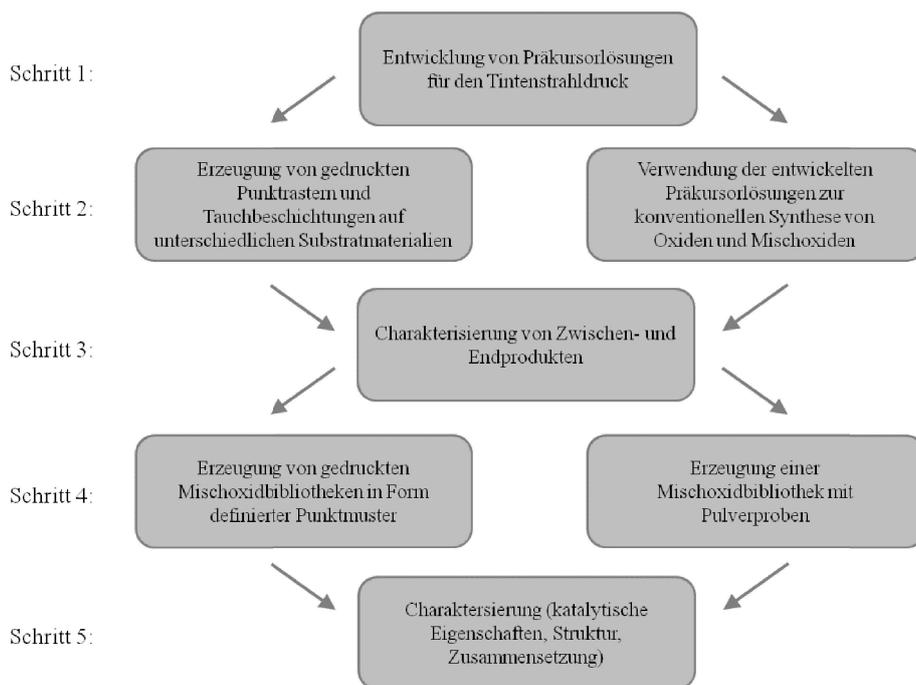


Abbildung 2.1: Arbeitsschritte zur Entwicklung eines Sol-Gel basierten Syntheseverfahrens zur Darstellung von konventionell erzeugten Katalysatorbibliotheken als auch miniaturisierten Katalysatorbibliotheken mittels eines Labortintenstrahldruckers.

An diesen Arbeitsschritten orientiert sich auch die Reihenfolge der nächsten Kapitel. Zuerst wird die Entwicklung von Präkursorlösungen für den Tintenstrahldruck beschrieben, die anschließend zur Abscheidung von definierten Tropfenrastern auf verschiedenen Substratmaterialien eingesetzt wurden. Um die Eigenschaften der im Zuge des Sol-Gel-Prozesses aus diesen Lösungen gebildeten Zwischen- und Endprodukte genauer untersuchen zu können, wurden diese zunächst zur konventionellen Darstellung von Oxiden und Mischoxiden eingesetzt. Die dabei gewählten Synthesebedingungen und die Ergebnisse der Charakterisierung der erzeugten Produkte werden im Anschluss an die einleitende Beschreibung vorgestellt. Darauf folgend wird die Verwendung der Präkursorlösungen zur Herstellung von gedruckten oxidischen Beschichtungsmustern und von Tauchbeschichtungen erläutert, sowie die Ergebnisse unterschiedlicher Untersuchungen zur Charakterisierung der erzeugten Beschichtungen diskutiert. Die Anwendung des entwickelten Syntheseverfahrens zur Erzeugung von gedruckten sowie kon-

ventionellen² kombinatorischen Bibliotheken, deren Charakterisierung und katalytische Testung bilden den Abschluss.

2.3 Entwicklung von Präkursorlösungen für den Tintenstrahldruck

2.3.1 Voruntersuchungen

Angesichts der zahlreichen Anforderungen, die eine Sol-Gel-Syntheseroute erfüllen muss, um sie erfolgreich zur Herstellung einer mittels Tintenstrahldruck abgechiedenen kombinatorischen Miniaturkatalysatorbibliothek einsetzen zu können (vgl. Abschnitt 1.6), erscheinen Polymer-Komplex-Methoden im direkten Vergleich mit Alkoxid basierten Sol-Gel-Synthesemethoden als insgesamt besser geeignet. Dies lässt sich hauptsächlich darauf zurückführen, dass bei diesen Synthesemethoden meist Flüssigkeitsgemische als Lösemittel für Metallpräkursoren zum Einsatz kommen, die im Vergleich zu Alkoholen bei Raumtemperatur nur vergleichsweise langsam verdunstet. Es ist daher i.d.R. möglich, mehrere Mikrotropfen unterschiedlicher Präkursorlösungen auf einer Substratoberfläche zu vermischen und diese anschließend über eine Sol-Gel-Reaktion zu einer Beschichtung auszuhärten. Aufgrund dessen wurde in dieser Arbeit die Einsetzbarkeit der sog. Ethylenglykol-Route bzw. Methode zur Herstellung von gedruckten Miniatur-Mischoxidbibliotheken untersucht. Die Ethylenglykol-Methode beruht auf der Vernetzung unterschiedlicher Metallionen durch Polyethylenoxalat, welches durch Polykondensation von Oxalsäure mit Ethylenglykol erzeugt wird (vgl. Abschnitt 1.3.2). Die im Zuge dieser Synthese eingesetzten Präkursorlösungen bestehen aus einer Mischung von Ethylenglykol, Wasser, Salpetersäure und einer Metallvorstufe (i.d.R. ein Metallnitrat). Die Oxalsäure wird dabei nicht unmittelbar als Monomer in der Reaktionsmischung vorgelegt, sondern in situ durch Oxidation eines bestimmten Ethylenglykol-Anteils mit Salpetersäure erzeugt. Diese Art der Reaktionsführung wird deshalb eingesetzt, da sich größere Mengen fester Oxalsäure bei Raumtemperatur nur verhältnismäßig schlecht in einem Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser lösen. Grundsätzlich kann durch Erwärmung des eingesetzten Flüssigkeitsgemisches die Löslichkeit von Oxalsäure erhöht werden. Dies bedeutet jedoch, dass bei einer Flüssigkeitsdosierung mittels Tintenstrahldruck der gesamte Druckkopf und auch das zu beschichtende Substrat beheizt werden müssen um ein erneutes auskristallisieren der Oxalsäure noch vor Abschluss der Sol-Gel-Reaktion zu verhindern. Derartige Systeme werden zwar grundsätzlich vom Hersteller des eingesetzten Tintenstrahldruckers angeboten, standen jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

² Als konventionelle Bibliothek wird hier eine Sammlung von unterschiedlich zusammengesetzten oxidischen Pulvermaterialien bezeichnet.

Im Rahmen erster Voruntersuchungen wurde daher zunächst die generelle Tauglichkeit des eingesetzten Autodrop Labortintenstrahl Druckers zur Mikrodosierung von Ethylenglykol-Wasser Gemischen untersucht, da derartige Gemische den zu entwickelnden Präkursorlösungen hinsichtlich ihrer rheologischer Eigenschaften und ihres Verdunstungsverhalten sehr ähnlich sind. Dabei wurden zwei unterschiedliche Varianten von piezoelektrischen Impulsdruckköpfen des Typs MD-K (siehe Abbildung 2.2) getestet, von denen einer (MD-K-150-010) speziell zur Dosierung wässriger Lösungen und der andere (MD-K-130) für Flüssigkeiten mit einer Viskosität von bis zu 20 mPa s ausgelegt war. Beide Druckköpfe hatten einen Düsendurchmesser von 50 μm , unterschieden sich jedoch im Aufbau der Kapillare im Inneren des Dosierkopfes. Die für wässrige Lösemittel ausgelegte Dosiereinheit hatte eine kleine Verengung in der Kapillare unmittelbar hinter der Düse (sog. Dämpfung). Diese dient zur Abschwächung der piezoelektrisch erzeugten Druckwellen, um eine insgesamt stabilere Tropfenbildung bei der Dosierung von niederviskosen Flüssigkeiten zu gewährleisten.

Im Zuge der durchgeführten Tests erwies sich der Druckkopf des Typs MD-K-130 als besser geeignet, da er eine sehr viel stabilere und vor allem reproduzierbarere Mikro-Dosierung der getesteten Lösemittelgemische ermöglichte. Deshalb werden nachfolgend lediglich die Ergebnisse der Dosierversuche mit diesem Druckkopftyp vorgestellt.

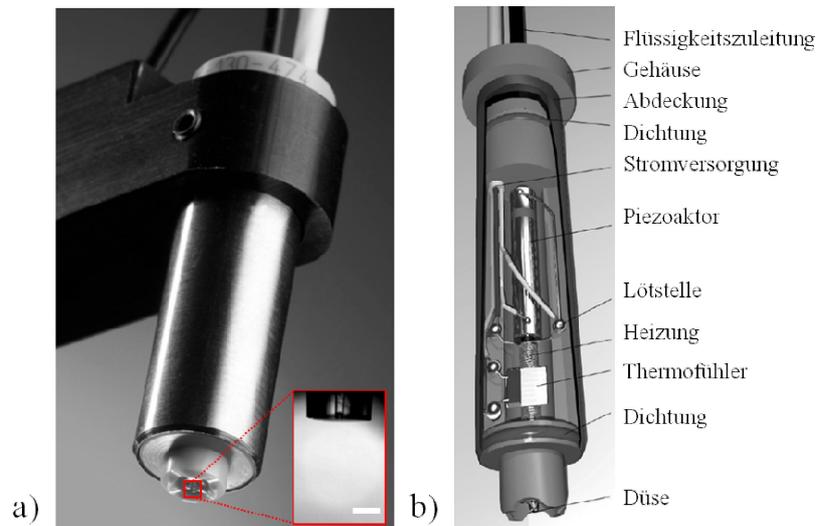


Abbildung 2.2: a) Foto und b) beschriftete Schnittzeichnung eines piezoelektrischen Impulsdruckkopfes des Typs MD-K [133][163]. In a) eingefügtes Bild: vergrößerte Gegenlichtaufnahme der Druckkopfdüse (Maßstabsbalken: 0,25 mm).

2.3.1.1 Untersuchung der Tropfenausbildung an der Druckkopfdüse

Wie bereits angesprochen wird der Prozess der Tropfenausbildung an der Düse eines piezoelektrischen Druckkopfes einerseits durch die rheologischen Eigenschaften des dosierten Fluids (Oberflächenspannung und Viskosität) und andererseits durch die Intensität und Dauer des im Dosierkopf erzeugten Druckimpulses bestimmt. Ferner haben auch die Massenträgheit der Flüssigkeit und die Gravitationskraft einen nicht unwesent-

lichen Einfluss auf den Prozess. Während das Zusammenspiel von Impuls- und Gravitationskraft den Austritt der Flüssigkeit aus der Düse vorantreiben, bewirkt die Oberflächenspannung anfänglich eine Verlangsamung des Flüssigkeitsaustritts, da ein Teil der kinetischen Energie zur Minimierung der Flüssigkeitsoberfläche aufgewandt werden muss. Die Oberflächenspannung beeinflusst zudem auch das Benetzungsverhalten der Flüssigkeit. Hinsichtlich einer stabilen Tropfenbildung hat dabei insbesondere die Benetzung der Fläche, die die Düsenöffnung umgibt, eine wichtige Bedeutung. Ist diese Fläche vollständig mit Flüssigkeit bedeckt, wird hierdurch eine stabile Tropfenausbildung verhindert. Es entstehen in der Regel sehr viele kleine Tröpfchen (Sprühnebel), die sich in alle Raumrichtungen ausbreiten [187]. Der Flüssigkeitsaustritt aus der Düse führt zu einem schlagartigen Druckabfall in der Kapillare des Dosierkopfes, durch den der austretende Strahl ebenfalls abgebremst wird. Aufgrund der Massenträgheit der Flüssigkeit kann sich schließlich ein Teil des Strahls von der Düse abschnüren und einen Tropfen ausbilden. Die restliche Flüssigkeit wird in die Düse zurückgezogen und schwingt dort solange nach, bis sie durch Reibungsdämpfung zur Ruhe kommt.

Die Ablösung des Flüssigkeitsstrahls von der Düse und die sich hieran anschließende Ausbildung eines Mikrotropfens verlaufen über einen mehrstufigen Mechanismus. Die in Abbildung 2.3 dargestellte Fotoserie zeigt diesen Prozess bei der Ausbildung eines Ethylenglykol-Tropfens.

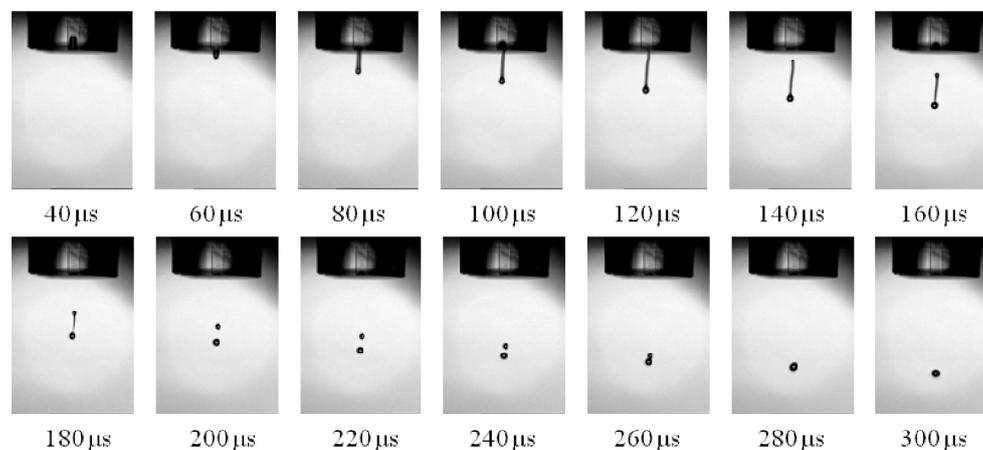


Abbildung 2.3: Ausbildung eines Ethylenglykol-Tropfens an der Düse (Durchmesser = 50 µm) des in dieser Arbeit verwandten piezoelektrischen Impulsdruckkopfs des Typs MD-K-130 (Dosierparameter: Treiberspannung 170 V, Pulsdauer 38 µs, Frequenz 50 Hz) [eigene Versuchsergebnisse].

Zur Aufzeichnung der Bildersequenz wurde eine Stroboskop-Kamera (Videokamera mit LED-Gegenlichtbeleuchtung) eingesetzt, die in den beweglichen Probenstisch des Labor-tintenstrahldruckers integriert war und daher automatisch mit dem Druckkopf bzw. dessen Düse angesteuert werden konnte. Um den Prozess der Tropfenausbildung zu unterschiedlichen Zeiten abbilden zu können, wurde die Frequenz des Stroboskop-Blitzlichts relativ zur eingestellten Tropfenfrequenz variiert. Die Zeitangabe unter den Aufnahmen

bezieht sich daher auf die Verzögerungszeit (engl. Delay Time) zwischen Indizierung eines Spannungsimpulses und Auslösen des Lichtblitzes.

Der in Abbildung 2.3 gezeigte Prozess lässt sich in nachfolgende Phasen unterteilen [180][184]:

- a) Ausstoß eines Flüssigkeitsstrahls: Die dosierte Flüssigkeit tritt als Strahl bzw. Faden aus der Düse aus, dessen unteres Ende sich mit zunehmender Länge des Strahls immer mehr ausdehnt, wohingegen der obere Fadenteil gestreckt wird. Die Länge dieses Fadens wird einerseits durch die Intensität des im Dosierkopf erzeugten Druckimpulses und andererseits durch die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt. Für Newton'sche Fluide gilt allgemein, dass mit abnehmender Viskosität die Geschwindigkeit und Menge der ausgestoßenen Flüssigkeit ansteigt, wenn gleichzeitig die Intensität des Druckimpulses konstant gehalten wird.
- b) Abschnürung des Flüssigkeitsstrahls von der Düse: Durch die fortschreitende Dehnung des Flüssigkeitsstrahls nimmt an der Düsenöffnung der Durchmesser des Strahls kontinuierlich ab, bis sich dieser schließlich vollständig ablöst. Der dabei gebildete Flüssigkeitsfaden entfernt sich mit nahezu konstanter Geschwindigkeit von der Düsenöffnung. Die Länge des gebildeten Fadens wird dabei ebenfalls maßgeblich durch die Viskosität des dosierten Fluids beeinflusst. Bei Newton'schen Fluiden nimmt die Fadenlänge proportional mit der Viskosität zu [185][186].
- c) Zusammenziehen des Fadens: Nachdem sich der Flüssigkeitsfaden bzw. Tropfen von der Düse abgelöst hat, bewirken Kapillarkräfte eine Bewegung des hinteren Fadenendes hin zu dessen Spitze. Hierdurch zieht sich der Faden zusammen.
- d) Zerfall des Fadens: Während sich der Faden zusammenzieht, bewirkt die Ausbreitung einer Kapillarwelle in der Flüssigkeit seinen Zerfall (engl. Jet Break-up) in einen Primär- und einen Sekundärtropfen (Satellit). Der Zeitpunkt unmittelbar vor dem Zerfall des Fadens wird als Quetschpunkt (engl. Pinch Point) bezeichnet. Er ist dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen Haupttropfen und Flüssigkeitsfaden ein zweiter sehr viel dünnerer Faden ausbildet. Im vorliegenden Fall wird dieser Punkt nach etwa 180 μs erreicht.
- e) Tropfenformung und Rekombination: Nachdem sich Haupt- und Satellitentropfen voneinander gelöst haben, bewirkt die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, dass die Tropfen im Verlauf ihrer Abwärtsbewegung eine sphärische Form annehmen. Kommt es nicht zu einem Zerfall des Fadens, so beginnt dieser Vorgang bereits nach Abschnürung des austretenden Flüssigkeitsstrahls (Schritt b)). Im vorliegenden Fall treffen die beiden Tropfen nach etwa 80 μs wieder aufei-

inander, da sich die Flugbahn des Satelliten nur geringfügig von der des Primärtropfens unterscheidet.

Der hier für Ethylenglykol beschriebene Prozess der Tropfenausbildung wurde in ähnlicher bzw. leicht abgewandelter Form auch bei den im Rahmen dieser Arbeit dosierten Lösungen (Präkursorlösungen) beobachtet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden daher nicht gesondert diskutiert.

2.3.1.2 Bestimmung von Größe, Volumen und Geschwindigkeit der erzeugten Mikrotropfen

Die Möglichkeit zur präzisen Abscheidung sehr kleiner Flüssigkeitsvolumina auf unterschiedlichen Positionen einer Substratoberfläche wird als einer der wichtigsten Vorteile des Tintenstrahldrucks betrachtet. Die geringste Flüssigkeitsmenge, die dabei aufgebracht werden kann, wird durch die Größe der Mikrotropfen bestimmt, die mit dem Drucker erzeugt werden können. Um eine Präkursorlösung mit einem piezoelektrischen Impulsdruckkopf dosieren zu können, müssen zunächst die Parameter Treiberspannung und Pulsbreite, durch die der Piezoaktor im Druckkopf zur Kontraktion angeregt wird, solange variiert werden, bis sich an der Düse des Druckkopfes eine stabile Tropfenbildung einstellt, bei der es im Idealfall auch nicht zur Ausbildung von Satellitentröpfchen kommt. Die Bezeichnung „stabil“ bezieht sich in diesem Zusammenhang auf eine einheitliche Größe und Fluggeschwindigkeit der erzeugten Tropfen. Ferner sollten sich die Tropfen nach ihrer Ausbildung möglichst senkrecht, d.h. ohne starken Drift von der Düse entfernen. Die Tropfengröße ist dabei jedoch in der Regel kein Parameter, der gezielt eingestellt wird, vielmehr wird sie durch die Eigenschaften des dosierten Fluids, die ermittelten Dosierparameter und durch den Durchmesser der Dosierkopfdüse vorgegeben. Der zuletzt genannte Einflussfaktor begrenzt dabei lediglich den maximalen Bereich, in dem sich die Tropfengröße bewegen kann. Bei einer Sol-Gel basierten kombinatorischen Bibliothekssynthese wird die Zusammensetzung der hergestellten Bibliotheksproben über das Volumenverhältnis, der im Zuge der Synthese miteinander vermischten Präkursorlösungen eingestellt. Mit welcher Genauigkeit dabei die erwünschten Probenzusammensetzungen synthetisiert werden können, wird einerseits durch die Präzision der Flüssigkeitsdosierung bei der Vermischung der Präkursorlösungen und andererseits durch die Konzentration dieser Lösungen bestimmt. Die zuletzt genannte Größe wird hauptsächlich durch Wäge- und Pipettierfehler bei der Herstellung der Präkursorlösungen beeinflusst.

Soll zur Dosierung der Lösungen ein Tintenstrahldrucker eingesetzt werden, so lassen sich unterschiedliche Volumenverhältnisse nur über die Anzahl der Mikrotropfen, die auf einer Substratoberfläche miteinander vermischt werden, einstellen. Die Größe der zu vermischtenden Tropfen kann dabei in Abhängigkeit von der Art der dosierten Lösung individuell variieren. Der Bestimmung des Tropfenvolumens kommt daher in die-

sem Zusammenhang eine zentrale Bedeutung zu, da hieraus die Anzahl der aufzubringenden Tropfen unmittelbar abgeleitet wird. Wie bereits im vorangehenden Abschnitt erläutert, lässt sich der Prozess der Tropfenausbildung an der Düse des Dosierkopfes mit Hilfe einer Stroboskop-Kamera analysieren. Diese Kamera kann gleichzeitig auch zur Aufzeichnung von digitalen Tropfenbildern eingesetzt werden. Die erzeugten Aufnahmen lassen sich anschließend mittels eines geeigneten Bildbearbeitungsprogramms hinsichtlich der durchschnittlichen Tropfengröße und -geschwindigkeit auswerten. Zur Kalibrierung des eingesetzten Programms wurde in dieser Arbeit ein 1 mm langer Mikroskopmaßstab verwandt, der zuvor mit der Stroboskopkamera abgelichtet wurde. Abbildung 2.4 a) zeigt zwei Aufnahmen von Ethylenglykol-Tropfen, die bei Stroboskop-Verzögerungszeiten von 300 und 400 μs aufgezeichnet wurden. Durch Messung der Strecke D zwischen den Mittelpunkten beider Tropfen konnte aus diesen Aufnahmen die ungefähre Fluggeschwindigkeit des Tropfens von 2 m s^{-1} bestimmt werden.

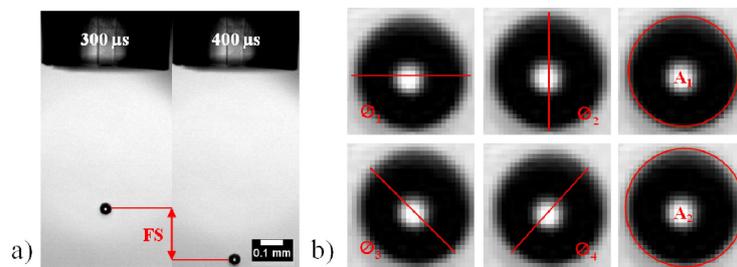


Abbildung 2.4: Bestimmung der Größe und Fluggeschwindigkeit von Ethylenglykol-Mikrotropfen: a) stroboskopische Aufnahmen der Tropfen bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten (FS: zurückgelegte Flugstrecke) und b) vergrößerte Darstellung eines Mikrotropfens mit eingezeichneten Markierung zur Illustration der Tropfenvermessung (\varnothing : Durchmesser und A: Kreisfläche).

Zur Ermittlung des Tropfenvolumens kann, wie in Abbildung 2.4 b) gezeigt, entweder der Durchmesser oder die Querschnittsfläche des Tropfens vermessen werden. Zur Gewährleistung einer möglichst exakten Bestimmung sollte dabei der Bildausschnitt, der den Tropfen zeigt, stark vergrößert werden. Im vorliegenden Fall führt die Vergrößerung aufgrund der begrenzten Auflösung der eingesetzten Kamera zu unscharfen Konturen im Bereich des Tropfenrandes. Hierdurch wird letztlich die Genauigkeit der Messung auf etwa $\pm 4 \mu\text{m}$ limitiert. Dieser Fehler ergibt sich aus der Kantenlänge eines quadratischen Bildpixels, die sich im Bereich von etwa $2 \mu\text{m}$ bewegt. In Tabelle 2.1 werden die Ergebnisse der durchgeführten Bildanalyse miteinander verglichen. Mit Hilfe der bestimmten Durchmesser-Werte wurde jeweils das Volumen eines ideal kugelsymmetrischen Tropfens berechnet. Alle in den nachfolgenden Abschnitten angegebenen Tropfenvolumina wurden in der Regel durch Vermessung des Tropfendurchmessers bestimmt.

Tabelle 2.1: Ergebnisse der Bildanalyse zur Bestimmung von Durchmesser und Volumen des gezeigten Ethylenglykol-Mikrotropfen.

Parameter	Einheit	Wert	Fehler
Durchmesser - \varnothing_1	μm	53,0	± 4
Durchmesser - \varnothing_2	μm	52,9	± 4
Durchmesser - \varnothing_3	μm	54,8	± 4
Durchmesser - \varnothing_4	μm	54,7	± 4
gemittelter Durchmesser	μm	53,9	± 4
Standardabweichung	μm	1,0	-
Tropfenvolumen	pl	82	± 18
Kreisfläche - A_1	μm^2	1960	-
Durchmesser	μm	50,0	± 4
Tropfenvolumen	pl	65	± 16
Kreisfläche - A_2	μm^2	2320	-
Durchmesser	μm	54,3	± 4
Tropfenvolumen	pl	84	± 19

Wie aus der Tabelle ersichtlich, führen beide Vermessungsmethoden zu ähnlichen Ergebnissen. Gleichzeitig verdeutlichen die ermittelten Messwerte jedoch auch die starke Abhängigkeit des Tropfenvolumens von der dritten Potenz des Durchmessers, die sich bereits bei relativ geringen Schwankungen der Messwerte deutlich bemerkbar macht. Da diese Abhängigkeit aufgrund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auch für das Fehlerintervall des Tropfenvolumens Gültigkeit besitzt, nimmt mit steigender Größe der Tropfen die Genauigkeit der hier angewandten Methode zur Volumenbestimmung ab. Ferner muss berücksichtigt werden, dass die Tropfengröße auch durch leichte Schwankungen der Dosierparameter (Treiberspannung und Pulsbreite) variieren kann. Die hieraus resultierende Streubreite des Tropfenvolumens wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, sie bewegt sich jedoch laut Angaben des Geräteherstellers in einer Größenordnung von weniger als 1% und liegt somit innerhalb des angegebenen Fehlerintervalls [133].

2.3.1.3 Untersuchung des Einflusses der Dosierparameter auf Größe und Flugeschwindigkeit der Mikrotropfen

Die zur Erzeugung eines Mikrotropfens am Druckkopf angelegte elektrische Spannung (Treiberspannung) wird vom Piezoaktor im Inneren des Druckkopfes in mechanische Bewegungen umgesetzt, die einen Druckanstieg in der zu dosierenden Flüssigkeit hervorruft. In der Regel wird hierbei ein rechteckiges Spannungssignal angelegt. Die Amplitude der angelegten Spannung bestimmt dabei die Höhe des sich aufbauenden Drucks. Die Höhe des Drucks bestimmt die Beschleunigung der Flüssigkeit in der Düse und somit die Geschwindigkeit des emittierten Tropfens. Wie bereits angesprochen, hängt die zur Einstellung eines stabilen Dosierbetriebs anzulegende Spannung sowohl von den Eigenschaften des Fluids, als auch von den Eigenschaften des Druckkopfes, wie etwa

dem Düsendurchmesser, dem Piezoaktor und der Kopplung zwischen Piezosystem und Flüssigkeit, ab. Die optimale Spannungseinstellung muss daher individuell für jedes zu dosierende Fluid, bzw. bei gleichbleibendem Fluid, für jeden Druckkopf bestimmt werden. Hinsichtlich der Polung der am Piezoaktor angelegten Treiberspannung wird zwischen Positiv- und Negativansteuerung unterschieden [133]. Im zuerst genannten Fall wird das Spannungssignal so gepolt, dass mit seiner Anstiegsflanke eine Kontraktion des Piezoaktors und somit ein Überdruckstoß erzeugt wird. Die hieraus resultierende Druckwelle bewegt sich durch die Flüssigkeit bis zur Düse, was eine Beschleunigung der Flüssigkeit und schließlich den Tropfenausstoß hervorruft. Bei der Negativansteuerung erfolgt die Polung des Spannungssignals so, dass mit der Anstiegsflanke zunächst eine Expansion des Piezoaktors auftritt, was einen Unterdruck bewirkt. Erst nach dem Abklingen des Impulses kommt es zu einer Kontraktion des Piezoaktors, wodurch ein Überdruckstoß entsteht. Dieser interferiert mit den durch den Unterdruckstoß erzeugten Flüssigkeitsschwingungen und führt in der Summe nur dann zu einer Tropfenerzeugung, wenn eine positive Überlagerung stattfindet. Die Art der Ansteuerung des Piezoaktors beeinflusst maßgeblich die Abhängigkeit der Tropfenerzeugung von der Dauer der angelegten Spannung (Pulslänge). Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit einer Positivansteuerung gearbeitet wurde, wird nachfolgend der Einfluss der Impulslänge auf die Tropfenbildung nur für diesen Fall erklärt. Bei Einstellung einer kurzen Pulslänge sind die ausgestoßenen Tropfen sehr klein, da der in der Flüssigkeit erzeugte Druckstoß nur kurze Zeit anliegt. Mit zunehmender Pulslänge nimmt das Volumen der emittierten Tropfen kontinuierlich zu und erreicht schließlich bei einem Wert von etwa $50 \mu\text{s}$ eine Sättigung. In der Regel ist die einzustellende Treiberspannung bei kurzen Pulsängen sehr hoch und wird im umgekehrten Fall kleiner. Die optimale Pulslänge liegt häufig in einem Bereich zwischen 30 und $40 \mu\text{s}$. Über die Pulslänge lässt sich die Bildung von Satellitentropfen beeinflussen. Sie sollte daher nach Möglichkeit so eingestellt werden, dass eine Satellitenbildung nicht auftritt.³ Im Zuge der Suche nach den optimalen Ansteuerparametern für ein bestimmtes Fluid ist die Pulslänge jedoch nicht allein ausschlaggebend, vielmehr steht die Einstellung eines stabilen Dosierbetriebs im Vordergrund.

In der Praxis erweist sich die Suche nach den optimalen Parametereinstellungen jedoch nicht immer einfach, da häufig mehrere, zum Teil stark unterschiedliche Kombinationen von Treiberspannung und Pulsbreite zu einer stabilen Tropfenausbildung an der Düse führen. Um in einem solchen Fall die optimalen Einstellungen eindeutig identifizieren zu können, bedarf es in der Regel einer genauen Analyse von Größe, Geschwindigkeit, Flugbahn und Bildungsprozess der erzeugten Mikrotropfen unter dem Einfluss verschiedener Dosiereinstellungen. Eine derartige Vorgehensweise ist grundsätzlich empfehlenswert, lässt sich jedoch aufgrund des hiermit verbundenen hohen Zeitaufwandes nicht immer realisieren. Da im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl zum Teil sehr unter-

³ Gemeint sind hier Satellitentropfen, die sich während ihrer Fallbewegung nicht wieder mit dem Haupttropfen vereinen.

schiedlicher Lösungen eingesetzt wurde, konnte nicht in allen Fällen eine genaue Überprüfung der gefundenen Dosierparameter durchgeführt werden. Es stellte sich daher die Frage, welchen Schwankungen Größe und Geschwindigkeit der erzeugten Mikrotropfen bei Variation der genannten Parameter unterliegen. Um diesbezüglich eine grobe Abschätzung treffen zu können, wurden Dosierversuche mit Ethylenglykol durchgeführt, im Zuge derer gezielt nach unterschiedlichen Kombinationen der beiden Ansteuerparameter gesucht wurde, bei denen sich eine stabile Tropfenerzeugung einstellt. Der Einfluss der Frequenz wurde dabei nicht analysiert, da diese in der Regel konstant bei 50 Hz gehalten wurde. In der nachfolgenden Tabelle und in Abbildung 2.5 wurden die Ergebnisse der Dosiertests zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Vergleich des Einflusses der Parameter Treiberspannung und Pulsbreite auf die Mikrotropfenbildung bei der Dosierung von Ethylenglykol mit einem Druckkopf des Typs MD-K-130 (TS: Treiberspannung, PL: Pulslänge, f: Dosierfrequenz, $\varnothing_{\text{Mikro}}$: Mikrotropfendurchmesser, V_{Mikro} : Mikrotropfenvolumen, v_{Mikro} : Fallgeschwindigkeit des Mikrotropfens).

Nr.	Medium	TS [V]	PL [μs]	f [Hz]	$\varnothing_{\text{Mikro}}$ [μm]	V_{Mikro} [pl]	v_{Mikro} [m s^{-1}]
1	Ethylenglykol	170	38	50	54 ± 4	82 ± 18	2,2
2	Ethylenglykol	157	49	50	59 ± 4	108 ± 22	1,8
3	Ethylenglykol	132	99	50	57 ± 4	97 ± 20	1,5

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 2.2 bestätigt grundsätzlich die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge zwischen den Dosierparametern und den Tropfeneigenschaften. Durch Anhebung der Treiberspannung um 40 V konnte im vorliegenden Fall die Geschwindigkeit der erzeugten Ethylenglykoltropfen um etwa 32 % erhöht werden. Hinsichtlich einer kombinatorischen Bibliothekssynthese erweist sich jedoch die Schwankung des Tropfenvolumens als wichtigerer Parameter. Im vorliegenden Fall variierte der Durchmesser der untersuchten Tropfen in einer Größenordnung von etwa 5 μm . Hieraus ergibt sich für das Volumen ein Schwankungsbereich von etwa 30 pl. Bei genauer Analyse der erzeugten Mikrotropfen (siehe Stroboskopbilder in Abbildung 2.5), fällt auf, dass bei den Dosiereinstellungen 2 und 3 ein leichter Rechtsdrift der Tropfen beobachtet wird (vgl. eingezeichnete rote Führungslinie). Da dieser Drift im Idealfall nicht auftreten sollte, kann Einstellung 1 als optimal betrachtet werden.

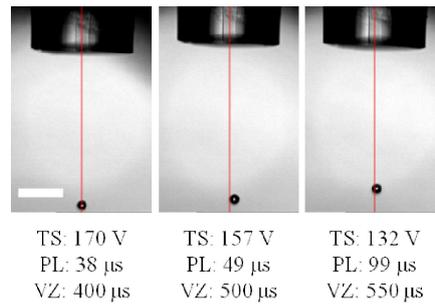


Abbildung 2.5: Vergleich der Stroboskopaufnahmen eines Ethylenglykol-Mikrotropfens bei unterschiedlichen Einstellungen von Treiber Spannung und Pulslänge (Maßstabsbalken: 0,25 mm; TS: Treiber Spannung, PL: Pulslänge, VZ: Stroboskop-Verzögerungszeit).

2.3.1.4 Dosierversuche mit Ethylenglykol-Wasser Gemischen

Um vorab die generelle Einsetzbarkeit des vorhandenen Druckkopfes des Typs MD-K-130 zur Dosierung der im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnden Präkursorlösungen beurteilen zu können, wurden Dosiertests mit unterschiedlich zusammengesetzten Ethylenglykol-Wasser Gemischen durchgeführt. Diese Versuche beruhten auf der Annahme, dass die später zu entwickelnden Präkursorlösungen ebenfalls Ethylenglykol und Wasser, neben einer Metallvorstufe, als wesentliche Hauptkomponente enthalten sollten. Die Präkursorlösungen sollten daher grundsätzlich ein ähnliches Dosierverhalten wie die untersuchten Lösemittelgemische zeigen. Die Tests wurden dabei immer nach folgender Prozedur durchgeführt: Zuerst wurde der Druckkopf mit dem zu dosierenden Lösemittelgemisch befüllt und danach vor der Stroboskop-Kamera positioniert, um die Tropfenausbildung an der Düse beobachten zu können. Anschließend wurde die Dosierung gestartet und die Parameter Treiber Spannung und Pulsbreite solange schrittweise erhöht, bis an der Druckkopfdüse eine stabile Tropfenbildung beobachtet werden konnte. Um die gefundenen Einstellungen auch hinsichtlich einer auf längere Zeit stabilen Tropfenausbildung zu überprüfen, wurde der Dosierbetrieb für etwa fünf Minuten aufrecht erhalten. Konnten nach Ablauf dieser Zeitspanne keine wesentlichen Veränderungen der Tropfenform oder -position beobachtet werden, wurden mit Hilfe der Stroboskopkamera mehrere Tropfenbilder bei unterschiedlicher Verzögerungszeit aufgezeichnet, die anschließend zur Bestimmung von Größe, Volumen und Geschwindigkeit der beobachteten Mikrotropfen herangezogen wurden (siehe Abbildung 2.6).

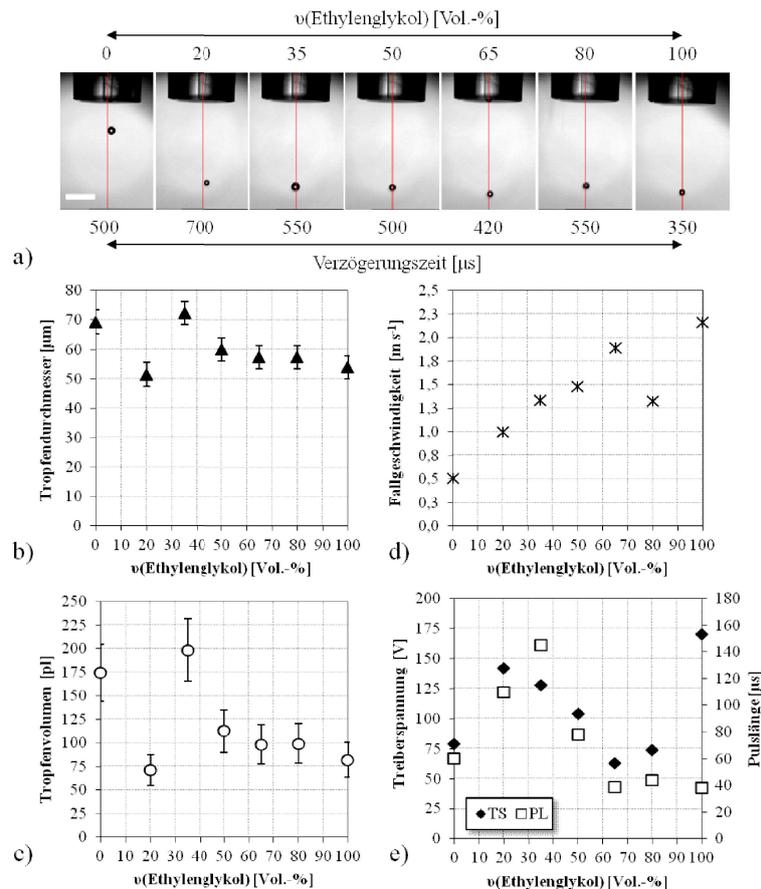


Abbildung 2.6: Ergebnisse der Dosiertests mit Ethylenglykol-Wasser Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung bei Verwendung eines Druckkopfs des Typs MD-K-130: a) Stroboskopbilder (Maßstabsbalken: 0,25 mm), b) Tropfendurchmesser, c) Tropfenvolumen d) Tropfengeschwindigkeit und e) Treiberspannung; alle eingestellte Dosierparameter in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration an Ethylenglykol im dosierten Gemisch.

Die in Abbildung 2.6 zusammengefassten Versuchsergebnisse erlauben den Rückschluss, dass der getestete Druckkopf sich sehr gut zur Dosierung von Lösemittelgemischen mit hohem Ethylenglykolgehalt (≈ 50 Vol.-%) eignet. Diese Schlussfolgerung lässt sich in erster Linie auf die vergleichsweise einheitlichen Tropfendurchmesser (55 bis 65 µm) zurückführen, die bei Dosierung von Lösungen aus diesem Konzentrationsbereich erzielt wurden. Demgegenüber erwies sich die Dosierung von Lösemittelgemischen mit hohem Wassergehalt als eher schwierig, da hier zum Teil erst nach langer Feinjustierung der Dosierparameter eine stabile Tropfenbildung erreicht werden konnte. Aus den Ergebnissen dieser Versuche lässt sich auch kein eindeutiger Trend ableiten, der beispielsweise mit der Konzentration von Ethylenglykol in den Mischungen korreliert. Vielmehr mussten von Fall zu Fall sehr unterschiedliche Dosierparameter eingestellt werden, was letztlich sicherlich als eine mögliche Ursache für die hier beobachteten uneinheitlichen Tropfengrößen zu nennen ist. Bei genauer Analyse der in Abbildung 2.6 a) gezeigten Stroboskopbilder fällt zudem auf, dass sich die hier erzeugten Tropfen nicht genau senkrecht von der Düse entfernen, sondern teilweise einen leichten Drift

nach links oder rechts besitzen (vgl. eingezeichnete senkrechte Führungslinie). Zudem bewegen sich die Tropfen trotz hoher Treiberspannungen mit vergleichsweise niedriger Fallgeschwindigkeit.

2.3.1.5 Verdunstungsverhalten von Ethylenglykol-Wasser Tropfen

Bei der Abscheidung von kleinen Flüssigkeitstropfen auf einer Substratoberfläche spielt neben dem Prozess des Tropfenaufpralls auch die Flüchtigkeit der aufgetragenen Tropfen eine ganz entscheidende Rolle. Nur bei einer niedrigen Verdunstungsgeschwindigkeit ist ein mittels Tintenstrahldruck abgeschiedenes Muster von kleinen Tropfen für längere Zeit beständig, so dass es anschließend zu einer stabilen Beschichtung ausgehärtet werden kann. Während der Prozess des Tropfenaufpralls hauptsächlich durch die Fallgeschwindigkeit des Tropfens beeinflusst wird, hängt die Flüchtigkeit eines Tropfens bzw. einer Flüssigkeit u.a. vom Dampfdruck, der Oberflächenspannung, der spezifischen Wärme, der Molmasse, der Verdampfungsenthalpie und der Luftfeuchtigkeit ab. Da ein Großteil dieser Faktoren wiederum voneinander abhängig sind, ist eine theoretische Vorhersage der Verdunstungsgeschwindigkeit nicht möglich. Zur Beurteilung der Flüchtigkeit von Lösemitteln werden daher in der Praxis häufig Verdunstungszahlen herangezogen. Die Verdunstungszahl ist dabei als Verhältnis der für ein bestimmtes Lösemittel gemessenen Verdunstungszeit zur Verdunstungszeit von Diethylether als Vergleichsflüssigkeit definiert [188]. Als Prüfbedingungen gelten dabei eine Temperatur von 293 ± 2 K und eine relative Luftfeuchte von 65 ± 5 % [189]. Entsprechend ihrer Verdunstungszahl werden Lösemittel wie folgt eingestuft:

Tabelle 2.3: Klassifizierung von Lösemitteln nach ihrer Flüchtigkeit [188].

Klassifizierung	Verdunstungszahl
leichtflüchtig	< 10
mittelflüchtig	10 bis 35
schwerflüchtig	35 bis 50
sehr schwer flüchtig	> 50

Verdunstungszahlen besitzen nur für reine Lösemittel Gültigkeit. Werden jedoch eine oder mehrere höher molekulare Substanzen in einem Lösemittel gelöst, so verringert sich die Verdunstungszeit und diese hängt zusätzlich von der Art des gelösten Stoffes ab. Wasser hat eine Verdunstungszahl von etwa 80 und Ethylenglykol von ca. 600 [189]. Nach Tabelle 2.3 sind beide Lösemittel demnach als sehr schwer flüchtig einzustufen. Folglich sollten auch Mischungen dieser Flüssigkeiten schwer flüchtig sein, auch wenn bei dieser stark vereinfachten Betrachtungsweise der Einfluss von Wechselwirkungen

zwischen den Molekülen der Gemischkomponenten unberücksichtigt bleibt. Diese Schlussfolgerung gilt jedoch nicht uneingeschränkt, da die Verdunstungsgeschwindigkeit von Wasser durch die relative Luftfeuchtigkeit stark beeinflusst wird. Wasser verdunstet beispielsweise bei einer relativen Luftfeuchte von weniger als 5 % und einer Temperatur von 25 °C etwa gleich schnell wie Methoxypropylacetat mit einer Verdunstungszahl von 34. Beträgt die relative Luftfeuchte hingegen 100 %, ist die Verdunstungszahl von Wasser gleich Null [188].

Angesichts der hier diskutierten Beeinflussung der Flüchtigkeit von Wasser durch die relative Feuchte der Umgebungsluft, stellte sich die Frage nach dem Verdunstungsverhalten von kleinen aufgedruckten Ethylenglykol-Wasser Tropfen unter den Umgebungsbedingungen, die am Standort des genutzten Tintenstrahldruckers vorherrschen. Um diesbezüglich eine grobe Abschätzung über die Größenordnung der Verdunstungszeit in Abhängigkeit vom Flüssigkeitsvolumen treffen zu können, wurden mit dem Tintenstrahldrucker eine Reihe unterschiedlich großer Tropfen eines Ethylenglykol-Wasser Gemisches auf einem zuvor gereinigten Glasobjektträger (Vorbehandlung siehe Abschnitt 3.3.1) abgeschieden. Der Anteil von Ethylenglykol in dem Gemisch betrug dabei 65 Vol.-%. Das Volumen der erzeugten Tropfen wurde durch die Anzahl der abgeschiedenen Mikrotropfen eingestellt und bewegte sich in einem Bereich von etwa 3 bis 250 nl, wobei von einer zur nächsten Tropfengröße das Volumen jeweils um den Faktor zwei erhöht wurde (vgl. Abbildung 2.7). Unmittelbar nach der Aufbringung eines Tropfens wurde dieser mittels eines Mikroskops bis zu seiner vollständigen Verdunstung beobachtet. Dabei wurde die Zeitspanne zwischen Abscheidung und Austrocknung des Tropfens gemessen. Alle Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur (25 ± 2 °C) und einem Luftdruck von 1021 ± 3 hPa durchgeführt. Die relative Feuchte der umgebenden Raumluft wurde nicht bestimmt. Da am Standort des Druckers (Versuchslabor) sowohl ein Digestorium als auch ein Raumluf austauscher betrieben wurden, kann jedoch angenommen werden, dass eine eher niedrige relative Luftfeuchte (< 40%) vorherrschte.

In Abbildung 2.7 c) wurden die bestimmten Austrocknungszeiten in Abhängigkeit vom aufgetragenen Flüssigkeitsvolumen für die ersten drei Tropfengrößen aufgetragen. Wie aus dem Diagramm ersichtlich benötigte der kleinste Tropfen etwa 24 Minuten bis zu seiner vollständigen Austrocknung. Bei Erhöhung des Tropfenvolumens wurde ein linearer Anstieg der Austrocknungszeit beobachtet, der nach Verdreifachung des Volumens bereits einen Wert von über 70 Minuten erreichte. Setzt man die aufgetragenen Volumina ins Verhältnis zu den jeweils ermittelten Austrocknungszeiten, so errechnet sich eine Verdunstungsrate von etwa $0,14 \text{ nl min}^{-1}$ für den kleinsten und ca. $0,18 \text{ nl min}^{-1}$ für die beiden größeren Tropfen. Hinsichtlich der zu untersuchenden Fragestellung ist dieses Ergebnis als sehr positiv zu bewerten, da die ermittelten Verdunstungsraten sich in einer Größenordnung bewegen, die es ermöglicht, auch bei sehr kleinen Flüssigkeitsvolumina unterschiedliche Präkursorlösungen auf einer Oberfläche miteinander zu vermischen, ohne dass die zuerst aufgetragene Lösung bereits vollständig verdunstet ist, bevor eine

zweite zudosiert wird. Weiterhin lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass die Austrocknungszeit von Tropfen mit einem Volumen oberhalb von 13 nl ausreichend lang ist, um den Tropfen nach seiner Abscheidung durch eine Sol-Gel-Reaktion auszuhärten.

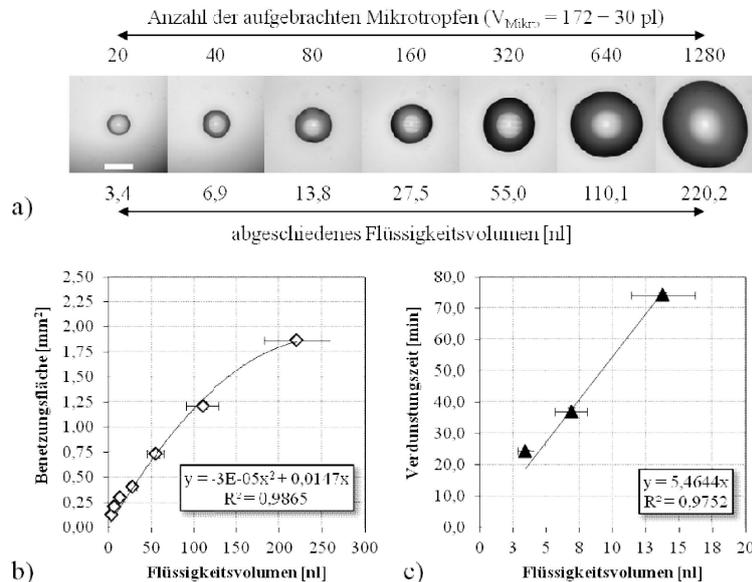


Abbildung 2.7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Verdunstungstests mit unterschiedlich großen Ethylenglykol-Wasser Tropfen (EG) = 65 Vol.-% auf einem Glassubstrat: a) Mikroskopische Aufnahmen der Tropfen geordnet nach ansteigendem Flüssigkeitsvolumen (Vergrößerung 50x, Maßstabsbalken 0,5 mm), b) Auftragung der gemittelten Benetzungsfläche eines Tropfen in Abhängigkeit von seinem Volumen und c) Auftragung der Austrocknungszeit der untersuchten Tropfen in Abhängigkeit vom Tropfenvolumen bei $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1021 \pm 3 \text{ hPa}$.

2.3.1.6 Benetzungsverhalten von Ethylenglykol-Wasser Tropfen auf einem Glas-Substrat

In Abbildung 2.7 a) sind mikroskopische Aufnahmen der im Rahmen der Verdunstungstests untersuchten Tropfen unmittelbar nach deren Abscheidung auf dem Glassubstrat dargestellt. Die in den Bildern zu erkennenden Kontrastunterschiede zwischen Tropfenrand und -mittelpunkt, die mit ansteigender Tropfengröße zunehmen, sind ein deutliches Anzeichen für eine gewölbte Tropfenoberfläche, speziell im Randbereich (Linsenbildung). Folglich benetzt das aufgetragene Ethylenglykol-Wasser Gemisch die Glasoberfläche nur partiell. Für diese Form der Benetzung gilt Allgemein, dass der sich zwischen der Flüssigkeits-Luft und der Flüssigkeit-Glas Grenzfläche ausbildende Kontaktwinkel kleiner als 90° ist. Aufgrund des Tropfengrößeneffekts steigt der Kontaktwinkel jedoch proportional mit dem Volumen des aufgetragenen Tropfens an. Die durch den Kontaktwinkel charakterisierte Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche wird nach der Young-Gleichung (1.2) sowohl durch die Oberflächenspannung des Feststoffs als auch durch die Oberflächenspannung der aufgetragenen Flüssigkeit bestimmt. Dabei gilt allgemein, dass der sich ausbildende Randwinkel umso kleiner ist, je besser die Benetzungsfähigkeit der flüssigen Phase ist, d.h. je kleiner deren Oberflächenspannung und je größer die Oberflächenspannung des Feststoffs ist [191]. Das aufgetragene Löse-

mittelgemisch aus Ethylenglykol und Wasser besitzt nach dem in Abbildung 1.18 c) gezeigten Diagramm bei 25 °C eine Oberflächenspannung von etwa 52 mN m⁻¹. Dieser Wert ist etwas höher als der von reinem Ethylenglykol, liegt jedoch deutlich unterhalb der Oberflächenspannung von Wasser mit 73 mN m⁻¹ (vgl. Tabelle 1.1). Die Oberflächenspannung eines Feststoffs hängt maßgeblich von der Struktur bzw. Beschaffenheit seiner Oberfläche ab und lässt sich für niederenergetische Festkörperoberflächen näherungsweise durch Kontaktwinkelmessungen als sog. kritische Oberflächenspannung σ_c abschätzen [191]. Der im Versuch eingesetzte Objektträger aus Borosilikatglas besitzt eine glatte, eher niederenergetische Oberfläche ($\sigma_c \sim 43 \text{ mN m}^{-1}$ [192]), auf der sich in der Regel durch Adsorption von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft ein dünner Wasserfilm abscheidet, der durch Reaktion mit dem Glas eine 1 bis 1000 nm dicke hydrophile Gelschicht ausbildet, welche die Oberfläche vollständig bedeckt und daher den Benetzungsprozess stark beeinflusst [191]. Neben dem Gel-Film können weiterhin auch organische Verschmutzungen und Staubpartikel die Oberflächenspannung des Glases und damit dessen Benetzbarkeit beeinflussen. Da das eingesetzte Substrat vor der Auftragung der Tropfen gereinigt wurde, können solche Verunreinigungen jedoch ausgeschlossen werden. Im vorliegenden Fall ist somit die Oberflächenspannung des aufgetragenen Flüssigkeitsgemisches höher als die der Glasoberfläche und bestimmt daher maßgeblich die Größe des sich einstellenden Kontaktwinkels bzw. die Benetzungsfläche, welche von einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen auf der Glasoberfläche eingenommen wird.

Hinsichtlich der Abscheidung eines regelmäßigen Rasters von vielen kleinen Tropfen spielt in diesem Zusammenhang in erster Linie die Abhängigkeit der Benetzungsfläche bzw. der Tropfengröße vom abgeschiedenen Flüssigkeitsvolumen eine wichtige Rolle, da die Kenntnis dieser Abhängigkeit eine Abschätzung des zwischen zwei benachbarten Tropfen einzuhaltenden Mindestabstandes ermöglicht. Der letztlich eingestellte Tropfenabstand sollte jedoch immer etwas größer als der Mindestabstand gewählt werden, um eine gegenseitige Berührung der Tropfenränder zu vermeiden. Andernfalls kann es zu einem Zusammenfließen der Tropfen unter Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms kommen, durch den das aufgetragene Raster zerstört wird. In diesem Zusammenhang erweist sich die im Vergleich zu Wasser relativ hohe Viskosität des aufgetragenen Lösemittelgemisches ($\eta \sim 8 \text{ mPa s}$, vgl. Abbildung 1.18 d)) als Vorteil, da hierdurch die Beweglichkeit der aufgetragenen Tropfen etwas herabgesetzt wird.

In dem in Abbildung 2.7 b) gezeigten Diagramm wurden die aus den mikroskopischen Aufnahmen bestimmten Benetzungsflächen der Tropfen gegen das jeweils aufgetragene Flüssigkeitsvolumen aufgetragen. Wie zu sehen, benetzt der kleinste der erzeugten Tropfen eine Fläche von etwa 0,12 mm². Bei Erhöhung des Volumens (V) kommt es erwartungsgemäß zu einer Vergrößerung der benetzten Fläche. Die Kurve flacht jedoch mit zunehmendem Volumen ab, da die Tropfen näherungsweise die Form einer Halbkugel besitzen und sich daher deren Benetzungsflächen proportional zu $V^{2/3}$ verhalten.

Bei genauer Betrachtung, der in Abbildung 2.7 a) gezeigten Aufnahmen wird zudem deutlich, dass die Tropfenflächen eine elliptische Form und keine Kreisform besitzen. Die Abweichung von der symmetrischen Kreisform kann in diesem Zusammenhang etwa durch die numerische Exzentrizität (Gl. 2.1) ausgedrückt werden, die bei einer Ellipse Werte zwischen 0 und 1 annimmt, wobei der Wert 0 einem Kreis entspricht. In nachfolgender Tabelle wurden die ε -Werte der in Abbildung 2.7 a) gezeigten Tropfen zusammengefasst.

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2} \quad 2.1$$

α : große Halbachse der Ellipse

β : kleine Halbachse der Ellipse

Tabelle 2.4: Vergleich der bestimmten ε -Werte.

$V_{\text{Tropfen}} [\text{nl}]$	$d_{\text{Mittel}} [\mu\text{m}]$	$d_{\text{Längs}} [\mu\text{m}]$	ε
$3,4 \pm 0,6$	192	174	0,428
$6,8 \pm 1,2$	233	225	0,252
$13,5 \pm 2,4$	308	290	0,337
$27,0 \pm 4,8$	341	317	0,369
$54,1 \pm 9,6$	446	424	0,314
$108,2 \pm 19,2$	583	544	0,362
$216,3 \pm 38,4$	711	690	0,238

Die beobachtete Asymmetrie der Benetzungsfläche der Tropfen lässt sich durch die Art der Flüssigkeitsabscheidung auf der Substratoberfläche erklären. Die in Abbildung 2.7 a) gezeigten Tropfen wurden alle durch sequentielle Abscheidung einer definierten Anzahl von Mikrotropfen erzeugt. Die Tropfen breiteten sich ausgehend vom Punkt der Flüssigkeitsabscheidung schrittweise auf der Substratoberfläche aus. Der Ausbreitungsprozess und auch die sich ausbildende Kontaktfläche zwischen Tropfen und Oberfläche werden hierbei nicht nur durch das aufgebrauchte Gesamtlüssigkeitsvolumen, sondern auch durch die Benetzungseigenschaften, das Fließverhalten der Flüssigkeit und die Oberflächenbeschaffenheit des Glassubstrates beeinflusst. So können z.B. leichte Unterschiede in der Rauheit der benetzten Oberfläche oder auch Verunreinigungen dazu führen, dass sich der Tropfen nicht gleichmäßig in der Ebene ausbreitet. Zudem ist zu beachten, dass lediglich der erste aufgebrauchte Mikrotropfen direkt auf die Substratoberfläche auftrifft. Alle nachfolgenden Mikrotropfen treten im Gegensatz hierzu bei ihrem Aufprall in unmittelbare Wechselwirkung mit der bereits auf der Oberfläche abgeschiedenen Flüssigkeit. Der Prozess des Tropfenaufpralls auf eine Flüssigkeitsoberfläche wurde in den zurückliegenden Jahren intensiv erforscht. Aufgrund der Komplexität der dabei ablaufenden Vorgänge wird an dieser Stelle jedoch auf eine ausführliche Diskussion dieser Thematik verzichtet. Eine gute zusammenfassende Über-

sicht zu den bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet kann z.B. einem 1993 publizierten Artikel von Martin Rein entnommen werden [193].

2.3.2 Anpassung einer bekannten Sol-Gel-Rezeptur an den Tintenstrahldruck

Der Startpunkt einer „klassischen“ Sol-Gel basierten kombinatorischen Bibliothekssynthese besteht in der automatisierten Vermischung von Präkursorlösungen, die hierzu in unterschiedlichen Volumenverhältnissen mit Hilfe eines Dosierroboters in kleine Glasgefäße oder in die Vertiefungen einer Mikrotiterplatte pipettiert werden. Die Gesamtvolumina der dabei erzeugten Mischungen bewegen sich in der Regel in einem Volumenbereich von etwa 500 bis 1000 μl . Die Masse an Oxid, die aus einer solchen Mischung letztlich erhalten wird, hängt unmittelbar von der Konzentration der Metallvorstufen in den Ausgangslösungen und von dem Molekulargewicht des herzustellenden Oxids ab. Bei der standardmäßig in der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe verwandten Variante der Ethylenglykol-Route werden in der Regel Präkursorlösungen mit einer Konzentration von $0,65 \text{ mol l}^{-1}$ eingesetzt [194]. Aus 1000 μl einer solchen Lösung können daher etwa 40 bis 80 mg Oxid erzeugt werden. Wird zur Dosierung der Lösungen hingegen ein Tintenstrahldrucker eingesetzt, so werden unterschiedlich zusammengesetzte Mischungen in Form eines Rasters von kleinen Tropfen auf einer Substratoberfläche abgeschieden. Wie im vorangehenden Abschnitt bereits gezeigt, bewegen sich die Volumina dieser Tropfen in einem Bereich von etwa 3 bis 200 nl. Beträgt dabei die Konzentration der Metallvorstufen in den miteinander vermischten Lösungen ebenfalls $0,65 \text{ mol l}^{-1}$, so verringert sich bei einem Tropfenvolumen von z.B. 100 nl die Masse des hergestellten Oxids um den Faktor 10.000 auf etwa 4 bis 8 μg . Hinsichtlich des Screenings einer gedruckten Mischoxidbibliothek stellt sich die Frage, inwiefern eine derart kleine Substanzmenge ausreicht, um die katalytische Aktivität einzelner Bibliotheksproben untersuchen bzw. detektieren zu können. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt, wurde diesbezüglich etwa von Duff et. al. geschätzt, dass eine Mindestmenge von 0,1 bis 1 mg Feststoffkatalysator erforderlich ist, um einen katalytischen Umsatz messtechnisch nachweisen zu können [62].

Eine Möglichkeit diesem Problem zu begegnen besteht darin, die Konzentration der eingesetzten Präkursorlösungen zu erhöhen. Allerdings kann dies gleichzeitig zu einer Veränderung von Viskosität und Oberflächenspannung der Lösungen führen. Da beide Größen sowohl die Dosierbarkeit einer Flüssigkeit mit einem piezoelektrischen Impulsdruckkopf als auch deren Benetzungsverhalten beeinflussen, kann die Konzentration der Metallvorstufe im Allgemeinen nicht beliebig variiert werden. Die maximal erreichbare Konzentration hängt prinzipiell auch von der Löslichkeit der Vorstufe im eingesetzten Lösemittel ab. Bei der Ethylenglykol-Route werden jedoch Metallnitrate als Präkursoren eingesetzt, die in einem Gemisch aus Ethylenglykol, Salpetersäure und Wasser gelöst werden. Da im Allgemeinen die Löslichkeit von Metallnitraten in Wasser

sehr hoch ist (vgl. Abbildung 2.8), kann davon ausgegangen werden, dass dies näherungsweise auch für das eingesetzte Lösemittelgemisch gilt und folglich im vorliegenden Fall keinen limitierenden Faktor darstellt.

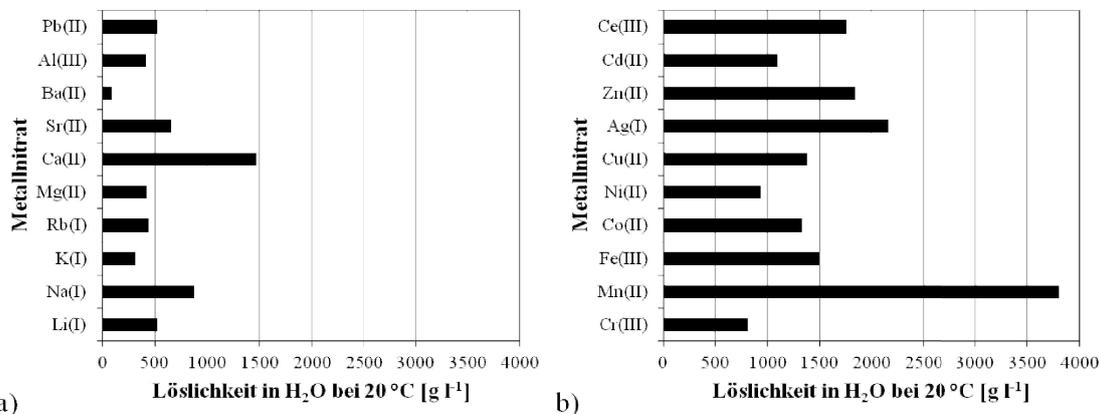


Abbildung 2.8: Vergleich der Löslichkeit von ausgewählten a) Hauptgruppen- und b) Nebengruppen-Metallnitrat in Wasser bei 20°C [178].

Wird die Konzentration der Metallvorstufe erhöht, muss zwangsläufig die Stoffmenge von einer oder auch mehrerer Komponenten des Lösemittelgemisches erniedrigt werden. Die Wassermenge lässt sich dabei jedoch nur zu einem gewissen Anteil reduzieren, da diese auch von der Menge an Salpetersäure abhängt, die als wässrige Lösung zugegeben wird. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass die Komponenten Ethylenglykol und Salpetersäure nicht nur als Lösemittel fungieren, sondern auch zur Vernetzung der gelösten Metallionen durch Ausbildung eines Polyesters benötigt werden. Wird die Stoffmenge einer dieser beiden Komponenten erniedrigt, so kann sich dies unmittelbar auf den Polymerisationsgrad des ausgebildeten Polyesters und somit auch auf die Vernetzung der gelösten Metallvorstufen auswirken. Es stellt sich daher die Frage, welche dieser beiden Komponenten einen geringeren Einfluss auf den Polymerisationsgrad hat und daher in begrenztem Umfang reduziert werden kann. Ethylenglykol erscheint in diesem Zusammenhang als die bessere Wahl, da es im Überschuss zugegeben wird. Außerdem wird die in den Lösungen enthaltene Salpetersäure zur Oxidation von Ethylenglykol zu Oxalsäure benötigt. Ferner ist Ethylenglykol die Komponente mit der höchsten Viskosität im Gemisch. Eine Absenkung des Ethylenglykol-Gehaltes sollte daher einem starken Viskositätsanstieg bei Anhebung der Präkursorkonzentration entgegen wirken.

Die Zusammensetzung einer Präkursorlösung lässt sich allgemein durch das molare Verhältnis ihrer Bestandteile beschreiben. Tabelle 2.5 zeigt das Verhältnis, welches standardmäßig in der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe bei der Herstellung einer Präkursorlösung für die Ethylenglykol-Methode eingestellt wird [48][194]. Um die pro Volumeneinheit Präkursorlösung erzeugbare Menge an Oxid zu steigern, musste dieses Verhält-

nis modifiziert werden. Hierzu wurde die Konzentration der Metallvorstufe von 0,65 mol l⁻¹ auf Wert 1 mol l⁻¹ angehoben. Im Gegenzug wurde die Menge an Ethylenglykol in den Lösungen in Abhängigkeit von der eingestellten Präkursorkonzentration erniedrigt und gleichzeitig der Wassergehalt bis auf einen Minimalwert, d.h. bis auf die in der Salpetersäure enthaltene Wassermenge reduziert. Das molare Verhältnis zwischen Metallvorstufe und Salpetersäure wurde hingegen nicht verändert. Hierdurch sollte gewährleistet werden, dass bei Einleitung der Sol-Gel-Reaktion eine ausreichende Menge an Oxalsäure aus dem im Überschuss enthaltenen Ethylenglykol gebildet werden kann.

Tabelle 2.5: Beschreibung der Zusammensetzung einer Präkursorlösung anhand des molaren Verhältnisses ihrer Komponenten.

Formulierung	M(NO ₃) _x	EG	HNO ₃	H ₂ O
Standard [194]	1,0	18,0	4,0	37,5
Modifizierung	1,0	variabel	4,0	7,5

2.3.2.1 Bestimmung von Viskosität und Oberflächenspannung

Um den Einfluss der beschriebenen Anpassung der Zusammensetzung auf die rheologischen Eigenschaften einer Präkursorlösung beurteilen zu können, wurde eine Reihe unterschiedlich konzentrierter Ce(NO₃)₃-Lösungen nach dem in Tabelle 2.6 beschriebenen modifizierten molaren Verhältnis erzeugt und mit Hilfe eines Ubbelohde-Kapillarviskosimeters vermessen. Zusätzlich wurden auch die jeweils zur Herstellung einer Lösung eingesetzte Lösemittelgemische aus Ethylenglykol und Salpetersäure analysiert, um hierdurch die Viskositätserhöhung bei Auflösung unterschiedlicher Mengen an Cernitrat bestimmen zu können. Tabelle 2.6 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle 2.6: Dichte und Viskosität unterschiedlich konzentrierter Ce(NO₃)₃-Präkursorlösungen im direkten Vergleich mit den entsprechenden Lösemittelgemischen aus Ethylenglykol und Salpetersäure bei 25 °C (rel: relative Viskosität; $rel = \frac{\rho_{Lösung}}{\rho_{Lösung} + \rho_{Lösung}^{-1}}$).

c(Ce(NO ₃) ₃) [mol l ⁻¹]	x [Mol-%]						rel
	Ce(NO ₃) ₃	EG	HNO ₃	H ₂ O	[g cm ⁻³]	[mPa s]	
1,00	4,51	43,48	18,03	33,98	1,4126	18,2	1,9
-	0,00	45,53	18,89	35,59	1,2112	9,2	
1,25	5,38	32,61	21,50	40,51	1,4850	15,7	2,3
-	0,00	34,46	22,72	42,82	1,2418	6,8	
1,50	6,17	22,70	24,66	46,47	1,5562	14,4	2,9
-	0,00	24,19	26,28	49,52	1,2752	4,9	
-	0,00	100,00	0,00	0,00	1,1170	17,0	1,0
-	0,00	0,00	34,70	65,30	1,3820	1,9	

Ein Vergleich der tabellierten Werte zeigt, dass die Lösung mit der niedrigsten Präkursorkonzentration die höchste Viskosität besitzt. Bei Erhöhung der Konzentration wird hingegen eine deutliche Viskositätsabnahme beobachtet. Dieses Ergebnis bestätigt grundsätzlich die Erwartung, dass das Fließverhalten derartiger Lösungen stärker vom Ethylenglykol-Gehalt als von der Konzentration der Metallvorstufe bzw. deren Beitrag zum Gesamtvolumen der Lösung beeinflusst wird. Ungeachtet dessen, sollten alle untersuchten Lösungen mit dem eingesetzten Impulsdruckkopf dosierbar sein, da sich deren Viskosität unterhalb des Grenzwertes von 20 mPa s bewegt. Neben der Konzentration hängt die Zusammensetzung der hier betrachteten Präkursorlösungen auch von der Art der gelösten Vorstufe ab. Da sich unterschiedliche Metallvorstufen naturgemäß in ihrer Molmasse und Dichte unterscheiden, besitzen diese ein spezifisches Eigen- bzw. hydrodynamisches Volumen, das bei den hier eingesetzten hohen Präkursorkonzentrationen nicht vernachlässigt werden kann. Trotz einer identischen molaren Konzentration unterscheiden sich daher Lösungen unterschiedlicher Metallnitrate hinsichtlich ihres Ethylenglykol-Gehaltes. Um einschätzen zu können, wie stark Viskosität und Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Art des gelösten Nitrats variieren, wurden die in Tabelle 2.7 beschriebenen Präkursorlösungen untersucht. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte dabei nach der Methode des hängenden Tropfens [195].

Tabelle 2.7: Vergleich von Dichte ρ , Viskosität η und Oberflächenspannung σ von unterschiedlichen Metallnitrat-Lösungen in einem Gemisch aus Ethylenglykol und Salpetersäure bei 25 °C.

M^{n+}	$c(M(NO_3)_x)$ [mol l ⁻¹]	x [Mol-%]				σ		
		$M(NO_3)_x$	EG	HNO ₃	H ₂ O	[g cm ⁻³]	[mPa s]	[mN m ⁻¹]
Ce(III)	1,25	5,38	32,61	21,50	40,51	1,4850	15,7	56,5
Co(II)	1,25	5,24	34,30	20,96	39,50	1,3629	10,4	53,0
Cu(II)	1,25	5,06	36,54	20,25	38,15	1,3784	15,2	60,0
Mn(II)	1,25	5,06	36,54	20,25	38,15	1,3529	12,6	55,4

Ein Vergleich der gezeigten Messwerte macht deutlich, dass sich sowohl Viskosität als auch Oberflächenspannung der analysierten Lösungen in einem ähnlichen Größenbereich bewegen. Lediglich die Cobaltnitrat-Lösung unterscheidet sich deutlicher von den übrigen Lösungen. Dieses Ergebnis lässt sich jedoch vermutlich nicht ausschließlich auf den vergleichsweise niedrigen Ethylenglykol-Gehalt dieser Lösungen oder Fehler bei der Präparation und/oder Messwertbestimmung zurückführen. Vielmehr hat offensichtlich auch die Art des gelösten Metallnitrats einen Einfluss auf die untersuchten Größen. Dies erscheint plausibel, da ein Metallnitrat beim Auflösen durch die Moleküle des Lösemittelgemisches solvatisiert bzw. komplexiert wird. Der dabei gebildete Komplex beein-

flusst sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften der Lösung. Welcher Komplextyp sich ausbildet, hängt einerseits von der elektronischen Struktur und Größe des vorliegenden Metallions und andererseits von der Ligandenstärke der Lösemittelmoleküle ab.

2.3.2.2 Dosiertests mit ausgewählten Präkursurlösungen

Aus den im vorangehenden Abschnitt dargestellten Versuchsergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass es grundsätzlich möglich ist, ausgehend von der Standardrezeptur der Ethylenglykol-Methode, die Konzentration der Metallvorstufe einer Präkursurlösung in einem gewissen Ausmaß zu erhöhen, ohne dass hierdurch die Viskosität stark ansteigt, was eine Dosierung mittels des eingesetzten piezoelektrischen Impulsdruckkopfs unmöglich machen würde. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen vielmehr, dass eher ein gegenläufiger Effekt auftritt, da mit steigender Präkursorkonzentration einer Lösung, aufgrund des gleichzeitig sinkenden Gehaltes an Ethylenglykol, deren Viskosität eher abnimmt. Zur Verifizierung dieser Schlussfolgerung, wurden Dosierversuche mit den vier betrachteten Metallnitrat-Lösungen ($c(\text{Nitrat}) = 1,25 \text{ mol l}^{-1}$) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden in Abbildung 2.9 zusammengefasst.

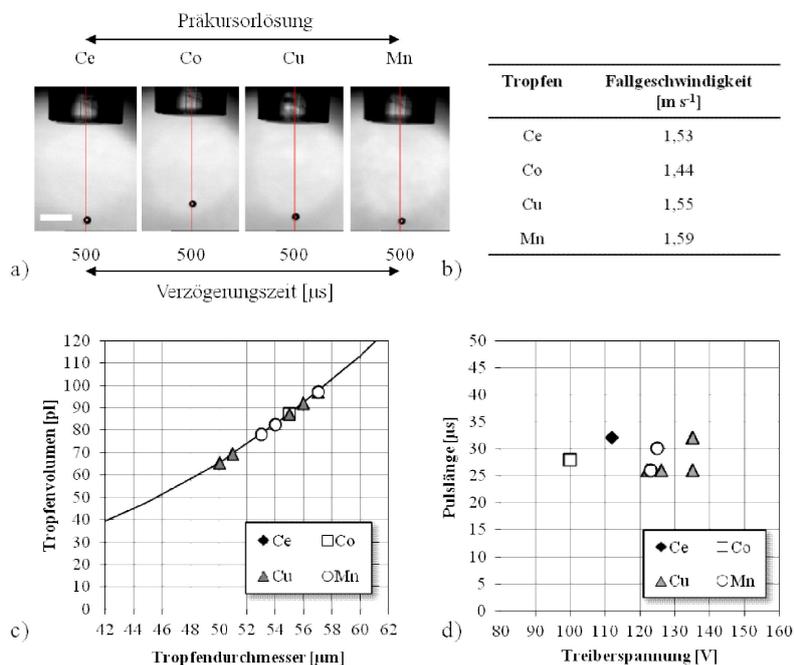


Abbildung 2.9: Ergebnisse der Dosiertests mit Präkursurlösungen von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ($c(\text{Nitrat}) = 1,25 \text{ mol l}^{-1}$, Zusammensetzung siehe Tabelle 2.7) mit einem Druckkopf des Typs M-DK-130: Vergleich von a) Stroboskopbildern ausgewählter Mikrotropfen (Maßstabsbalken: 0,25 mm), b) Fallgeschwindigkeiten der gezeigten Mikrotropfen, c) Tropfendurchmesser bzw. -volumen (eingezeichnete schwarze Linie = Kugelvolumen) und d) Dosierparametern.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, konnten alle vier Präkursurlösungen erfolgreich dosiert werden. Die dabei erzeugten Mikrotropfen entfernen sich mit einer Geschwindig-

keit von etwa 1,4 bis 1,6 m s⁻¹ von der Düsenöffnung. Die Flugbahn der Tropfen war dabei größtenteils vertikal. Zur Beurteilung, in welchem Größenbereich mit den betrachteten Lösungen Mikrotropfen erzeugt werden können, wurden die Dosiersversuche zum Teil mehrfach wiederholt, um die dabei aufgezeichneten Stroboskopbilder auswerten und vergleichen zu können. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Abbildung 2.9 c) graphisch dargestellt. Wie zu sehen, liegen die Durchmesser der erzeugten Tropfen in Abhängigkeit von der Art der dosierten Lösung und den gewählten Dosiereinstellungen in einem Größenbereich von etwa 50 bis 58 µm, was einem Tropfenvolumen von etwa 65 bis 105 pl entspricht. Die durchschnittliche Größe der erzeugten Mikrotropfen bewegt sich somit in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei der Dosierung von Ethylenglykol-Wasser Gemischen (siehe Abschnitt 2.3.1). Ein Vergleich der jeweils eingestellten Dosierparameter (siehe Abbildung 2.9 d)) verdeutlicht, dass in den meisten Fällen sehr ähnliche Einstellungen von Treiberspannung und Pulsbreite zu einer stabilen Tropfenausbildung an der Düse führten. Das Optimum der Treiberspannung bewegte sich dabei in einer Größenordnung zwischen 110 und 140 V und die ideale Pulsbreite lag zwischen 25 und 35 µs. Eine Sonderstellung nahm in diesem Zusammenhang die Cobaltnitrat-Lösung ein, da für deren Dosierung eine Treiberspannung von etwa 100 V ausreichte. Dies kann vermutlich auf die vergleichsweise niedrige Viskosität dieser Lösung zurückgeführt werden (siehe Tabelle 2.7).

Wie bereits angesprochen fungieren die Komponenten Ethylenglykol und Salpetersäure nicht nur als Lösungsmittel, sondern haben auch eine zentrale Bedeutung bei der Aushärtung einer Präkursorlösung mittels Sol-Gel-Reaktion. Es stellte sich daher die Frage, wie sich die gewählte Modifizierung der Zusammensetzung der Präkursorlösungen auf diese Aushärtungsreaktion bzw. auf den Polymerisationsgrad des hierbei ausgebildeten Polymers auswirkt. Zur Beantwortung dieser Frage wurden mehrere konventionelle Synthesen im Glaskolben bzw. Rollrandglas durchgeführt, um die dabei als Zwischenprodukt ausgebildeten Polymerharze, sowie die als Endprodukte erhaltenen Oxide charakterisieren zu können. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt.

2.4 Einsatz der Präkursorlösungen zur konventionellen Synthese von Oxiden und Mischoxiden

2.4.1 Darstellung und Eigenschaften von Polyethylenoxalat

Die in dieser Arbeit zur Darstellung von Oxiden und Mischoxiden eingesetzte Ethylenglykol-Methode basiert auf der Vernetzung von unterschiedlichen Metallvorstufen bzw. Metallkationen durch Polyethylenoxalat, welches durch Polykondensationsreaktion aus den Monomeren Ethylenglykol und Oxalsäure erzeugt wird (vgl. Abbildung 2.10). Die

Oxalsäure entsteht dabei in situ durch teilweise Oxidation von Ethylenglykol mit Salpetersäure.

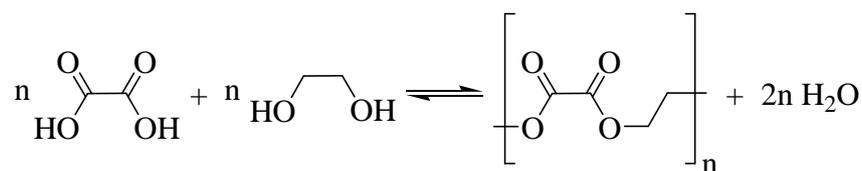


Abbildung 2.10: Synthese von Polyethylenoxalat aus Oxalsäure und Ethylenglykol

In der Literatur werden zur Darstellung linearer aliphatischer Polyester üblicherweise zwei Verfahren beschrieben, bei denen die Ausgangskomponenten entweder in der Schmelze oder in Lösung miteinander umgesetzt werden. Die auf der Schmelzkondensation basierenden Methoden gehen in der Hauptsache auf die Studien von W. H. Carothers zurück und arbeiten größtenteils unter Verwendung von Hochvakuum und Schutzgas bei hohen Temperaturen ($> 200^\circ\text{C}$) [196]. Aufgrund der geringen Beweglichkeit der Moleküle in der Schmelze sind zur Erreichung hoher Polymerisationsgrade hierbei vergleichsweise lange Reaktionszeiten (bis zu 100 Stunden) erforderlich. Um mittels dieser Methoden Polyethylenoxalat herzustellen, wird in der Regel eine Mischung aus Ethylenglykol und Diethyloxalat durch kontrollierte Erwärmung zum entsprechenden Ester umgesetzt, der anschließend durch fraktionierte Kristallisation in einen Polyester mit einem Schmelzpunkt von etwa 152°C überführt wird. Bei Erhitzung dieses Polymers im Vakuum kommt es zu einer Depolymerisation bei der sich zunächst 1,4-Dioxan-2,3-dion ausbildet. Dieses Präpolymer wird anschließend durch Umesterung in der Schmelze in einen höhermolekularen Polyester (Schmelzpunkt ca. 172°C) überführt. Das auf diese Weise erzeugte Polyethylenoxalat besitzt im Vergleich zu anderen Polyestern ein sehr niedriges mittleres Molekulargewicht ($< 2000 \text{ g mol}^{-1}$), das sich eher in der Größenordnung eines Oligomers bewegt. Daher ist es nicht zur Herstellung von Filmen oder Fasern geeignet, da diese in der Regel durch Warmverformung erzeugt werden. In den zurückliegenden Jahren wurde daher an der Optimierung der ursprünglichen Synthesemethode von Carothers gearbeitet [197]-[198].

Zur Darstellung linearer aliphatischer Polyester durch Kondensation von gelösten Vorstufen wurde bereits in den 50iger Jahren von Batzer und Mitarbeitern ein geeignetes Verfahren entwickelt [199]. Dabei werden die eingesetzten Monomere entweder in Toluol oder Chlorbenzol gelöst und anschließend im siedenden Lösemittel zum entsprechenden Polyester umgesetzt. Die Monomere werden dabei mit möglichst hoher Konzentration in der Reaktionsmischung vorgelegt, um die Ausbildung von Lactonen als unerwünschte Nebenprodukte zu unterdrücken. Die Reaktion wird in einer Umlaufdestillationsapparatur durchgeführt, die es ermöglicht, das Lösemittel gleichzeitig zum Abtransport des bei der Veresterung abgespaltenen Wassers (oder Alkohols) zu nutzen. Durch eine zwischengeschaltete Trocknung, mittels Natrium oder Natronkalk, wird das Lösemittel kontinuierlich regeneriert (Abtrennung von Wasser), bevor es in die Reakti-

onsmischung zurückgeführt wird. Da ohne Katalysator die Kondensationsreaktion praktisch nicht in Gang kommt, müssen geringe Mengen einer aromatischen Sulfonsäure (z.B. p-Toluolsulfonsäure) zugesetzt werden. Im direkten Vergleich zur Schmelzkondensation arbeitet dieses Verfahren unter sehr schonenden Bedingungen (tiefe Temperatur) und erfordert eine kürzere Reaktionszeit. Die Siedetemperatur des Lösungsmittels kann in diesem Zusammenhang durch Anlegen eines Vakuums zusätzlich abgesenkt werden. Hierdurch können auch thermolabile Polyester dargestellt werden. Zur Synthese von Polyethylenoxalat ist das beschriebene Verfahren zwar grundsätzlich geeignet, jedoch sind die von Batzer et al. genutzten Lösemittel Toluol bzw. Chlorbenzol nicht nutzbar, da beide Flüssigkeiten ein zu geringes Lösevermögen für Polyethylenoxalat besitzen.

Um eine Vorstellung über die physikalischen Eigenschaften von festem Polyethylenoxalat zu erhalten, zeigt die nachfolgende Tabelle exemplarisch einige Kennwerte, die typischerweise zur Charakterisierung eines Polymeres angegeben werden. Die gezeigten Daten stammen aus einer Publikation von Alksnis et al. und beschreiben eine Polyethylenoxalat-Probe, welche durch Umesterung in der Schmelze aus einem Präpolymer erzeugt wurde [198]. Einen umfassenderen Überblick zu den Eigenschaften von linearen, aliphatischen Polyestern, insbesondere von Polyestern der Oxalsäure, kann beispielsweise einer Veröffentlichung von Batzer und Lang aus dem Jahre 1955 entnommen werden [200].

Tabelle 2.8: Eigenschaften von Polyethylenoxalat das mittels Umesterung in der Schmelze bei 170-180°C im Vakuum aus einem Präpolymer unter Verwendung von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator erzeugt wurde [198].

physikalische Stoffeigenschaft	Wert
Dichte	
amorpher Polyester	1,390 g cm ⁻³
kristalliner Polyester	1,437 g cm ⁻³
Schmelztemperatur	178 °C
Glastemperatur	32 °C
Erweichungstemperatur	65 °C
Zersetzungstemperatur	295 °C
Dehnbarkeit	6-10 %
reduzierte spezifische Viskosität einer 0,5 %igen Lösung in DMSO bei 110 °C	0,21-0,24 ml g ⁻¹
Molekulargewicht	7500-8500 g mol ⁻¹

Der molekulare Aufbau und die Kristallstruktur von Polyethylenoxalat wurden bereits Anfang der 70iger Jahre von Ueda et al. mittels Röntgenbeugung und Infrarotspektroskopie aufgeklärt [201]. Die Strukturanalyse zeigte dabei, dass das Polymer in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn kristallisiert (vgl. Abbildung 2.11 b)). Jede Elementarzelle der Kristallstruktur enthält zwei Molekülketten, deren Länge die Faserperiode (c-Achse) des Polymers festlegen und jeweils aus zwei Wiederholungseinheiten bestehen. Parallel zur b-Achse der Elementarzelle bilden die Polymerketten eine Schichtstruktur aus, wobei die Ketten benachbarter Schichten über ihre Carbonylgruppen in Dipol-Dipol-Wechselwirkungen treten. Hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Atome in den Ketten nehmen alle C(H₂)-C(H₂) Bindungen gauche- und alle übrigen Bindungen trans-Konformation ein. In dieser Beziehung unterscheidet sich Polyethylenoxalat deutlich von Polyestern der Oxalsäure mit länger-kettigen Diolen, da deren CH₂-Sequenzen aus planaren Kohlenstoffketten bestehen, wohingegen die C(H₂)-O Bindungen skew-Konformation einnehmen. Die bestimmten Bindungslängen und -winkel von Polyethylenoxalat bewegen sich hingegen in einer ähnlichen Größenordnung wie bei anderen linearen Oxalsäurepolyestern.

Hinsicht des chemischen Verhaltens zeichnet sich Polyethylenoxalat, ähnlich wie andere Dicarbonsäurepolyestern, durch eine relativ hohe Hydrolyseempfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit aus. Diese kann jedoch etwa durch Methylierung der endständigen Carbonylgruppen mit Diazomethan verhindert werden [200].

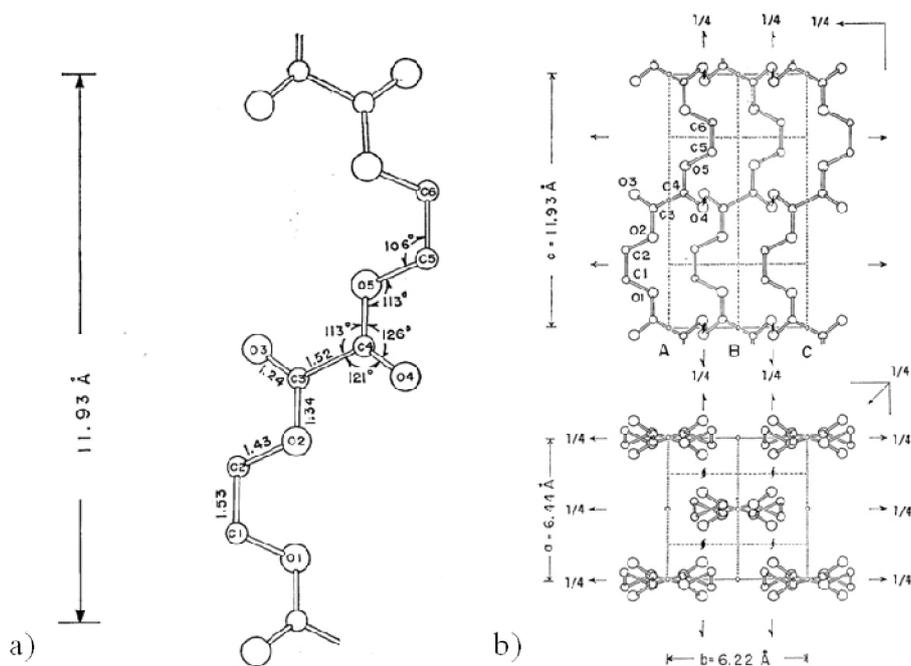


Abbildung 2.11: Ergebnisse der Strukturanalyse von Polyethylenoxalat nach Ueda et al.: a) Bindungslängen und -winkel und b) Kristallstruktur [201].

2.4.2 Polymerisationsgrad und Kinetik von Polykondensationsreaktionen [202][203]

Die Polykondensation zählt, wie die Polyaddition, zu den Polymerisationsreaktionen bei denen die sich ausbildenden Makromoleküle durch ein stufenförmiges Kettenwachstum entstehen. Stufenreaktionen sind im Allgemeinen dadurch gekennzeichnet, dass Moleküle miteinander reagieren, die über mindestens zwei funktionelle Gruppen verfügen. Bei der hier betrachteten Kondensation zwischen einer Dicarbonsäure und einem Diol handelt es sich um eine Reaktion zwischen bifunktionellen Monomeren des Typs AA und BB, wobei A und B die kondensierten funktionellen Gruppen kennzeichnen. Im ersten Schritt einer Stufenreaktion reagieren jeweils zwei Monomere unter Ausbildung von Dimeren, die analog zu den Monomeren weiter reagieren können. Hierin unterscheiden sich Stufenreaktionen wesentlich von Polymerisationsreaktionen mit Kettenwachstum, da bereits gebildete Ketten, sowohl miteinander als auch mit anderen Monomeren reagieren können ohne dass es zu einem Kettenabbruch kommt. Die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion zweier Moleküle ist somit nicht von deren Polymerisationsgrad abhängig.

Falls die reagierenden funktionellen Gruppen A und B in einem äquimolaren Verhältnis vorliegen und Nebenreaktionen oder Ringschlüsse ausgeschlossen werden können, so lässt sich der Zusammenhang zwischen dem Umsatz der funktionellen Gruppen p und dem mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}_n mit Hilfe der Carothers-Gleichung ausdrücken:

$$\bar{P}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad 2.2$$

Nach dieser Gleichung müssen zum Erreichen von $\bar{P}_n = 100$ bereits 99 % aller funktionellen Gruppen umgesetzt sein. Dies gelingt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass über den gesamten Zeitraum der Polymerisationsreaktion optimale Bedingungen vorherrschen, d.h.

- ❖ Äquimolarität der reagierenden funktionellen Gruppen
- ❖ hohe Reinheit der Reaktanden
- ❖ Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts weit auf die Produktseite

Wie bereits angesprochen, sind zur Erzielung eines hohen Umsatzes im Allgemeinen sehr lange Reaktionszeiten erforderlich. Daher erweist es sich in der Praxis als eher schwierig über den gesamten Reaktionszeitraum optimale Bedingungen zu gewährleisten, da mit zunehmendem Umsatz die Viskosität der Reaktionsmischung kontinuierlich ansteigt, was sowohl eine exakte Temperaturkontrolle (Unterbindung von Nebenreaktionen) als auch die quantitative Entfernung von abgespaltenen niedermolekularen Reaktionsprodukten (Wasser oder Alkohol) erschwert. Da die Polykondensation eine Gleichgewichtsreaktion ist, besitzt der zuletzt genannte Aspekt in diesem Zusammenhang, im Hinblick auf die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auf die Produkt-

seite, eine zentrale Bedeutung. Insbesondere bei Polykondensationsreaktionen zwischen bifunktionellen Monomeren des Typs AA und BB bewirken Verunreinigungen in der Reaktionsmischung oder Nebenreaktionen (z.B. durch Decarboxylierung bei hohen Reaktionstemperaturen) eine Abweichung vom äquimolaren Stoffmengenverhältnis der funktionellen Gruppen. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Stoffmengenverhältnis der miteinander reagierenden Gruppen lässt sich mit Hilfe der modifizierten Form der Carothers-Gleichung beschreiben:

$$\bar{P}_n = \frac{1 + r}{1 + r_c - 2r_c p_u} \quad 2.3$$

Hierbei steht r_c für das Stoffmengenverhältnis der funktionellen Gruppen und p_u für den Umsatz der funktionellen Gruppen der Unterschusskomponente. Das genannte Stoffmengenverhältnis und der Umsatz verhalten sich gegenläufig, d.h. je kleiner r ist, umso größer muss p_u gewählt werden, um einen bestimmten Polymerisationsgrad zu erreichen. Das äquimolare Verhältnis der funktionellen Gruppen ($r = 1$) und/oder der vollständige Umsatz der Unterschusskomponente ($p_u = 1$) sind als Grenzfälle von Gleichung 2.3 zu betrachten. In den meisten Fällen laufen Polykondensationen kinetisch kontrolliert, d.h. über den Reaktionsweg mit der niedrigsten Aktivierungsenergie ab. Da es sich bei einer Polyesterbildung um eine mehrstufige Reaktion handelt, wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion durch den langsamsten Reaktionsschritt bestimmt. Zudem unterscheidet man zwischen selbst- und fremdkatalysierten Polykondensationsreaktionen. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Reaktion wirken die Protonen der als Oxidationsmittel eingesetzten Salpetersäure gleichzeitig auch als Fremdkatalysator für die Polykondensation. Bei einer Polyesterbildung wird zwischen den in Abbildung 2.12 gezeigten drei Anlagerungsschritten beim Stufenwachstum unterschieden.

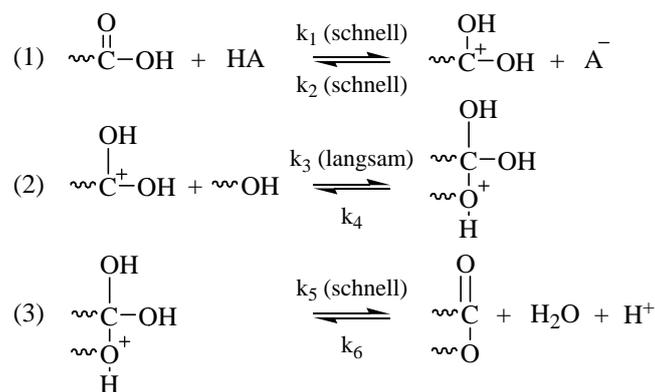


Abbildung 2.12: Anlagerungsschritte bei der Bildung eines Carbonsäurepolyesters durch Polykondensation [204].

Geht man davon aus, dass alle funktionellen Gruppen im wachsenden Polyesteremolekül die gleiche Reaktivität besitzen, so lässt sich die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der

Polykondensation vereinfacht als Funktion der Abnahme der funktionellen Gruppen mit der Zeit beschreiben. Ist zudem die Voraussetzung erfüllt, dass das Nebenprodukt Wasser während der gesamten Umsetzung nahezu quantitativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird, so können die zweite und dritte Teilreaktion als irreversibel betrachtet werden, da die Reaktion unter „Nichtgleichgewichtsbedingungen“ abläuft. In diesem Fall ist die Bildung des Oxoniumions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion. Werden zudem äquimolare Verhältnisse der reagierenden funktionellen Gruppen vorausgesetzt, so lässt sich der zeitliche Anstieg des Polymerisationsgrads für den Fall der Fremdkatalyse durch nachfolgende Gleichung beschreiben [205]:

$$\bar{P}_n = k' c_0 t + 1 \quad 2.4$$

Hierbei steht k' für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und c_0 für die Ausgangskonzentration der funktionellen Gruppen, wobei gilt $c_0(\text{COOH}) = c_0(\text{OH})$. Nach Gleichung 2.4 besteht ein direkter linearer Zusammenhang zwischen dem Anstieg des Polymerisationsgrads und der Reaktionszeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Polykondensationsreaktionen ist in der Regel sehr viel niedriger als bei anderen Polymerisationsreaktionen, d.h. Polykondensationen sind vergleichsweise langsame Reaktionen, bei denen hohe Polymerisationsgrade erst bei hohem Umsatz erreicht werden. Die gezeigte Gleichung ist jedoch zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der in dieser Arbeit eingesetzten Polykondensation von Ethylenglykol und Oxalsäure ungeeignet, da aufgrund der gewählten Synthesebedingungen (hoher Wassergehalt in der Reaktionsmischung) die Polykondensation unter Gleichgewichtsbedingungen abläuft. Gleichzeitig liegt das Monomer Ethylenglykol während der gesamten Reaktion im Überschuss vor, d.h. ein äquimolares Verhältnis der funktionellen Gruppen wird zu keinem Zeitpunkt der Umsetzung erreicht.

2.4.3 Darstellung von Polymerharzen mittels der Ethylenglykol-Methode ausgehend von modifizierten Präkusorlösungen

Bei der Darstellung eines Oxids bzw. Mischoxids mit Hilfe der Ethylenglykol-Route wird als Zwischenprodukt ein Polymerharz erhalten, das die eingesetzten Metallvorstufen in komplexierter Form enthält (Metall-Polymer-Netzwerkverbindung). Bei erfolgreichem Verlauf der Synthese sollte dieses Harz hauptsächlich aus Polyethylenoxalat bestehen, das durch Kalzinierung bei 400 °C in ein Oxid bzw. Mischoxid überführt werden kann. Um beurteilen zu können, inwiefern die in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Modifizierungen der eingesetzten Präkusorlösungen die Ausbildung des Polymerharzes und die Eigenschaften der hieraus erzeugten Oxide beeinflussen, wurden zunächst mehrere konventionelle Synthesen mit Präkusorlösungen von Ce, Co, Cu und Mn-Nitrat durchgeführt, um sowohl die Zwischen- als auch die Endprodukte der Synthese charakterisieren zu können. Neben den reinen Oxiden der genannten Elemente wurde dabei auch die Darstellung von Cu-Mn-Mischoxiden untersucht. Zu Vergleichszwecken wur-

de zunächst das reine Polymerharz, d.h. ohne Zusatz von Metallvorstufen, hergestellt. Alle Synthesen erfolgten dabei im 10 ml Maßstab einerseits in einem 250 ml Rundkolben und andererseits in einem 20 ml Rollrandglas nach Synthesevorschriften, die in der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe entwickelt wurden [48][206]. Die Synthesen im Rundkolben dienten dabei in erster Linie zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs. Hierzu wurde das eingesetzte Reaktionsgemisch aus Ethylenglykol und Salpetersäure unter intensivem Rühren und Rückfluss auf etwa 130 bis 135 °C im Ölbad erhitzt. Nach drei Stunden wurde der Rückflusskühler entfernt und die gebildete Reaktionsmischung wurde offen für weitere 16 Stunden auf die gleiche Temperatur erwärmt. Die Synthese im Rollrandglas erfolgte hingegen ohne Rühren im unverschlossenen Gefäß direkt im Muffelofen. Dieser wurde nach einbringen der Reaktionsmischung langsam von Raumtemperatur auf 135 °C aufgeheizt und anschließend für 16 Stunden konstant bei dieser Temperatur gehalten. Bei beiden Syntheseverfahren setzte noch während der Aufheizphase die exotherme Oxidationsreaktion von Ethylenglykol zu Oxalsäure ein, die ein starkes Aufschäumen der Reaktionsmischung unter gleichzeitiger Freisetzung von nitrosen Gasen auslöste und nach etwa 40 Minuten abgeschlossen war. Die mehrstündige offene Temperierung der Reaktionsmischung bewirkte eine starke Volumenabnahme, die schließlich zur Ausbildung eines hochviskosen Harzes führte, das sich bei Abkühlung auf Raumtemperatur zunehmend verfestigte. Die Bilderserien in Abbildung 2.13 zeigen exemplarisch die bei der Darstellung von Cobaltoxid im Rundkolben bzw. im Rollrandglas durchlaufenen Stufen der Ethylenglykol-Methode.

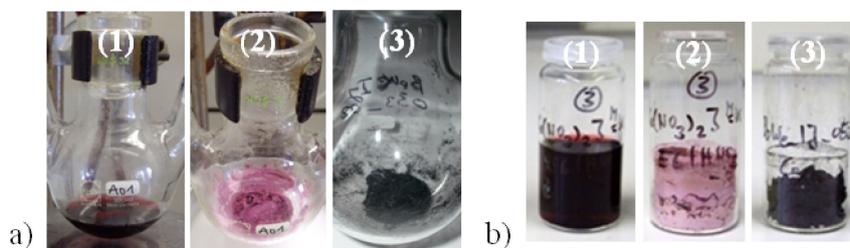


Abbildung 2.13: Darstellung von Cobaltoxid mit Hilfe der Ethylenglykol-Methode als Bilderserie a) im Glaskolben und b) im Rollrandglas: (1) Cobalt(II)nitratlösung ($1,25 \text{ mol l}^{-1}$), (2) Polymerharz nach ca. 16 Stunden offener Temperierung bei ca. 130 bis 135°C (Ölbad bzw. Muffelofen) und (3) Cobaltoxid nach Kalzinierung des Polymerharzes bei 400°C.

2.4.3.1 Einfluss der gewählten Synthesebedingungen auf die Bildung von Polyethylenoxalat

Ein direkter Vergleich der Ethylenglykol-Route mit den in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Synthesemethoden zur Darstellung Polyethylenoxalat führt zu der Schlussfolgerung, dass die hier eingesetzten Reaktionsbedingungen zur Erreichung eines hohen Polymerisationsgrads nicht geeignet sind. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die miteinander reagierenden Monomere zu keinem Zeitpunkt der Synthese in einem äquimolaren Verhältnis vorliegen, da Oxalsäure erst in situ durch Oxidation von Ethylengly-

lykol in der Anfangsphase der Synthese gebildet wird. Gleichzeitig enthält die Reaktionsmischung auch nach Abschluss der Oxidationsreaktion noch einen Überschuss an Ethylenglykol. Außerdem verläuft die Kondensationsreaktion zum Polyester aufgrund des hohen Wassergehaltes der Reaktionsmischung zumindest in der Anfangsphase der Synthese als Gleichgewichtsreaktion, d.h. gebildete Ester können jederzeit durch Hydrolyse wieder gespalten werden. Erst durch die Verflüchtigung des Wassers im Zuge der offenen Temperierung bei 135 °C verschiebt sich das Gleichgewicht langsam auf die Seite des Polyesters. Die in der Reaktionsmischung gebildete Stoffmenge an Oxalsäure ist einerseits von Umsatz und Selektivität der Oxidationsreaktion und andererseits von der vorgelegten Salpetersäuremenge abhängig.

Die Oxidation eines primären Alkohols durch Salpetersäure verläuft über einen mehrstufigen Prozess (vgl. Abbildung 2.14) bei dem intermediär zunächst ein Aldehyd gebildet wird, der mit Wasser zu einem Aldehydhydrat reagiert, das anschließend zur Carbonsäure oxidiert wird [207]. Bei der Oxidation von Ethylenglykol besteht neben der Hydrat-Bildung zusätzlich die Möglichkeit, dass die erzeugten Aldehyde mit überschüssigem Ethylenglykol ein cyclisches Acetal ausbilden. Dieses ist jedoch unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen nicht stabil und kann daher allenfalls als Zwischenprodukt gebildet werden.

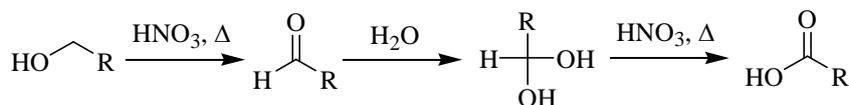


Abbildung 2.14: Stufenweise Oxidation eines primären Alkohols zu einer Carbonsäure.

Hinsichtlich des Mechanismus der Oxidation eines Alkohols durch Salpetersäure existieren in der Fachliteratur unterschiedliche Hypothesen. Dies betrifft insbesondere die Frage, welche Stickstoffspezies in der Reaktion als Oxidationsmittel auftritt. So wurde auf Basis der Ergebnisse diverser Studien zu diesem Thema, u.a. NO^+ , HONO , NO_2 , HNO_2^+ , N_2O_3 und N_2O_4 als mögliche reaktive Spezies vorgeschlagen, die entweder über radikalische oder nicht radikalische Reaktionen mit dem Alkohol umgesetzt werden [208]-[213]. In einem Großteil dieser Studien wurde die Oxidation einwertiger Alkohole (z.B. Benzylalkohol) zu Aldehyden oder Carbonsäuren unter Verwendung von Nitriersäure⁴ oder einer Lösung von NaNO_3 in konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur untersucht. Zudem scheint auch der Gehalt an HNO_2 bzw. des hieraus entstehenden NO_2 einen bedeutenden Einfluss auf die Reaktivität von Salpetersäure als Oxidationsmittel zu besitzen, da in einigen der genannten Studien die Beobachtung gemacht wurde, dass die Zugabe von NaNO_2 ein deutlich schnelleres Anspringen der exothermen Oxidationsreaktion bewirkt [206][208][211]. Die nahezu vollständige Inhibie-

⁴ Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure

rung der Oxidationsreaktion bei Anwesenheit geringer Mengen an Harnstoff, der von salpetriger Säure zu CO_2 oxidiert wird, steht im Einklang mit dieser Hypothese [212][214]. In Nitriersäure liegt grundsätzlich neben HNO_3 , HNO_2 und H_2SO_4 (bzw. SO_3 bei Verwendung von Oleum) auch das „Nitratacidium-Ion“ (H_2NO_3^+) in geringen Konzentrationen vor, das unter Bildung des Nitryl-Kations ($\text{H}_2\text{NO}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2^+$) zerfällt und hierdurch das Dissoziationsgleichgewicht von HNO_3 nach rechts verschiebt [215]. Dieses Nitryl-Kation kann gegenüber Alkoholen als nitrierendes Agens auftreten. Nitriersäure wird daher nicht nur zur Oxidation von Alkoholen, sondern auch zur Synthese von Salpetersäureestern (siehe Abbildung 2.15 a)) wie etwa Glykoldinitrat oder Glycerintrinitat (Nitroglycerin) eingesetzt. Um hierbei die Entstehung von explosiven Dämpfen zu vermeiden, werden derartige Veresterungsreaktionen bei eher niedrigeren Reaktionstemperaturen (0 bis 50 °C) durchgeführt [216]. Um eine möglichst selektive Umsetzung zum Ester zu erreichen darf die eingesetzte Nitriersäure keine salpetrige Säure enthalten. Diese muss ggf. durch Zusatz von Harnstoff oder Harnstoffnitrat vorab abgebaut werden. Analog hierzu lassen sich durch Umsetzung eines Alkohols mit einer Mischung aus NaNO_2 und Schwefelsäure auch Ester der salpetrigen Säure herstellen (vgl. Abbildung 2.15 b)) [217][218].

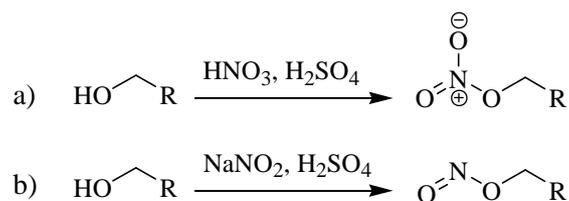


Abbildung 2.15: Veresterung eines primären Alkohols mit a) Salpetersäure und b) salpetriger Säure.

Alkylnitratre und -nitrite sind i.d.R. nur schlecht in Wasser löslich, d.h. es kommt im Zuge der Synthese zu einer Phasenseparation, was grundsätzlich deren Abtrennung von der Reaktionsmischung erleichtert. Die Ester müssen anschließend z.B. mit Sodawasser gewaschen werden um überschüssige Säure zu entfernen, da es ansonsten zu einer erneuten Ester-Hydrolyse kommen kann. Auch im Zuge der Ethylenglykol-Route bilden sich vermutlich, zumindest in der Anfangsphase der Reaktion, Salpetersäureester aus, da aufgrund der gelösten Metallpräkursoren die Reaktionsmischung eine sehr hohe Nitrat-Konzentration besitzt, was eine Veresterung von Ethylenglykol zusätzlich begünstigt. Es stellt sich die Frage, ob diese Ester bei einer Reaktionstemperatur von 135 °C stabil sind oder durch Hydrolyse wieder gespalten bzw. direkt zum Aldehyd abgebaut werden. In diesem Kontext sei auf eine Studie von Camera et al. hingewiesen, in der die Hydrolyse und Oxidation von Glykoldinitrat in wässriger Schwefelsäurelösung bei 25 °C untersucht wurde [212]. Es stellte sich hierbei heraus, dass Glykoldinitrat unter diesen Reaktionsbedingungen zunächst vollständig hydrolysiert wird. Die Geschwindigkeit dieser Hydrolyse nimmt hierbei mit ansteigender Konzentration der Schwefelsäure zu. Das entstehende Ethylenglykol wird von der gleichzeitig freigesetzten Salpetersäure nicht direkt oxidiert. Die Oxidationsreaktion setzt vielmehr erst dann ein, wenn sich ein

Teil der Salpetersäure in salpetrige Säure umgewandelt hat. Sowohl Strojny et al. als auch Aellig et al. konnten in diesem Zusammenhang zeigen, dass sich unmittelbar nach der Entstehung von salpetriger Säure, Alkylnitride (RCH_2ONO) ausbilden, die vermutlich ohne vorangestellte Esterhydrolyse durch eine säurekatalysierte Abbaureaktion direkt zum Aldehyd umgesetzt werden [210][219]. Hinsichtlich der Stöchiometrie dieser Redoxreaktion existieren in der Literatur ebenfalls unterschiedliche Auffassungen. Dies kann hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass zur Aufstellung einer exakten Reaktionsgleichung zunächst alle Reaktionsprodukte bekannt sein müssen. Insbesondere bei der Reduktion von Salpetersäure können jedoch in Abhängigkeit von den vorherrschenden Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte entstehen. Um diese Frage beantworten zu können analysierten z.B. Strojny und Mitarbeiter die Zusammensetzung der während der Oxidation von 2-Methoxyethanol mit Salpetersäure freigesetzten Abgase [210]. Hierbei zeigte sich, dass unter kontrollierten Reaktionsbedingungen das Abgas hauptsächlich NO (ca. 97,8 Vol.-%) und nur vergleichsweise geringe Mengen an NO_2 (ca. 2 Vol.-%) sowie N_2O (ca. 0,2 Vol.-%) enthält. Unter dem Begriff kontrollierte Bedingungen wird hierbei eine Umsetzung bei nahezu konstanter Reaktionstemperatur von 25 °C verstanden. Diese konnte durch eine kontinuierliche Abführung der freigesetzten Reaktionswärme durch Kühlung des eingesetzten Reaktionsgefäßes erreicht werden. Die Oxidation des gleichen Alkohols unter nicht kontrollierten Bedingungen führte zu einer Erwärmung der Reaktionsmischung auf etwa 75 °C unter gleichzeitiger starker Gasentwicklung. Das freigesetzte Abgas enthielt neben NO (ca. 58 Vol.-%) eine deutlich größere Menge an NO_2 (ca. 36 Vol.-%) sowie zusätzlich CO_2 (ca. 2 Vol.-%) und H_2O (ca. 3,0 Vol.-%). N_2O war hingegen nahezu nicht mehr nachweisbar. Auf Basis dieser Analysenergebnisse stellten Strojny und Mitarbeiter für die Umsetzung, unter kontrollierten Reaktionsbedingungen, die in Abbildung 2.16 gezeigte Gesamtreaktionsgleichung auf.



Abbildung 2.16: Gesamtreaktionsgleichung für die Redoxreaktion eines primären Alkohol mit Salpetersäure unter kontrollierten Reaktionsbedingungen (Erklärung siehe Text) nach Strojny et al. [210].

Nach dieser Reaktionsgleichung sind zur vollständigen Oxidation von 1 mol Ethylenglykol zu Oxalsäure insgesamt $8/3$ mol Salpetersäure erforderlich. Die in dieser Arbeit eingesetzten Präkursorlösungen enthielten Salpetersäure in einem vierfachen molaren Überschuss, bezogen auf die Stoffmenge der gelösten Metallvorstufe (vgl. Tabelle 2.5). Im Fall einer selektiven Umsetzung der gesamten Salpetersäure könnten somit etwa 20 Mol-% des in der Lösung enthaltenen Ethylenglykols zu Oxalsäure oxidiert werden (vgl. Tabelle 2.7). Da die in dieser Arbeit ausschließlich Synthesen unter nicht kontrollierten Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde (siehe Abschnitt 2.4.3), erscheint es eher fraglich, ob die dargestellte Reaktionsgleichung im vorliegenden Fall uneingeschränkte Gültigkeit besitzt. Zudem wird in der Praxis eine selektive Umsetzung von Salpetersäure mit Ethylenglykol i.d.R. nicht erreicht. So beschrieben etwa Svetlakov

und Mitarbeiter die Darstellung von Oxalsäure durch Oxidation von Ethylenglykol mit 80%iger Salpetersäure [220]. Trotz des Einsatzes der Säure im fünffachen molaren Überschuss und vierstündiger Temperierung der Reaktionsmischung auf 90 °C, konnte dabei das Zielprodukt Oxalsäure lediglich mit einer Ausbeute von 70 % erhalten werden. Mögliche Erklärungen hierfür sind einerseits der Einsatz von Salpetersäure mit technischer Reinheit und andererseits das Auftreten von Neben- und/oder Folgereaktionen. Eine denkbare Nebenreaktion ist die thermische Zersetzung von Salpetersäure zu NO_2 , H_2O und O_2 [215]. Im Hinblick auf die Oxidation von Ethylenglykol ist grundsätzlich neben der vollständigen Umsetzung zu Oxalsäure auch eine partielle Oxidation, bei der u.a. Glykolsäure (2) gebildet werden kann, vorstellbar (vgl. Abbildung 2.17). Svetlakov et al. weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass nach dem Abklingen der exothermen Oxidationsreaktion eine zusätzliche Erwärmung der Reaktionsmischung erforderlich ist, um eine akzeptable Ausbeute an Oxalsäure zu erreichen [220]. Andererseits kann ein Teil der gebildeten Oxalsäure auch zu CO_2 und H_2O abgebaut werden. Das eine solche Abbaureaktion zumindest in geringem Ausmaß tatsächlich auftritt, lässt sich anhand des von Strojny et al. im Reaktionsabgas bestimmten CO_2 erkennen. Alternativ zur Oxidationsreaktion kann Ethylenglykol auch mit sich selbst durch eine säurekatalysierte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zu Diethylenglykol (5) umgesetzt werden, aus dem durch weitere Folgereaktionen 1,4-Dioxan (6) oder auch längerkettige Polyether entstehen können [207]. Sowohl Glykolsäure als auch 1,4-Dioxan besitzen jedoch einen Siedepunkt von etwa 100 °C. Folglich können beide Verbindungen unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen zwar gebildet werden, sollten jedoch im Verlauf der offenen Temperierung bei etwa 135 °C entweder zu anderen Produkten umgesetzt oder größtenteils verdampfen bzw. durch Zersetzung abgebaut werden.

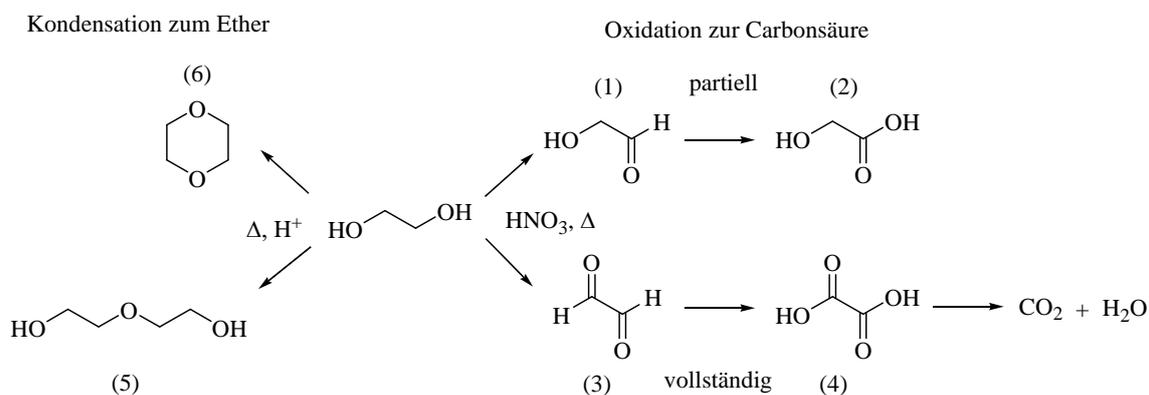


Abbildung 2.17: Mögliche Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Ethylenglykol mit Salpetersäure bei etwa 135 °C.

Die Vielzahl an möglichen Nebenprodukten kann sich letztlich auch auf die Struktur des gebildeten Polyesters auswirken, da hierdurch neben Ethylenglykol und Oxalsäure auch andere Monomere als Kettenglieder in den Polyester eingebaut werden können. So wird beispielsweise bei der Synthese von Polyethylenterephthalat der Einbau von Diethylenglykol in die sich ausbildenden Polymerketten beobachtet [221][222]. Zudem

bewirkt der hohe Überschuss an Ethylenglykol in der Reaktionsmischung, dass Oxalsäureester zumindest in der Anfangsphase der Reaktion nur in verdünnter Form entstehen. Aus diesem Grund kann die Bildung von Lactonen, insbesondere von Dilactonen, im vorliegenden Fall nicht ausgeschlossen werden. Je niedriger dabei die Konzentration an Oxalsäure in der Reaktionsmischung ist, mit desto höherer Selektivität können Lactone anstelle acyclischer Ester, Oligo- und Polyester entstehen (Ruggli-Zieglersches-Verdünnungsprinzip) [199][207]. Der Verdünnungseffekt durch Ethylenglykol ist zu Beginn der Reaktion am stärksten und nimmt mit zunehmender Bildung von Oxalsäure leicht ab. Gleichzeitig sind die anfänglich gebildeten Ester aufgrund des hohen Wassergehaltes der Reaktionsmischung nicht stabil und werden daher relativ leicht durch Hydrolyse wieder gespalten.

Auch die in der Reaktionsmischung gelösten Metallvorstufen können einen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen ausüben. Grundsätzlich liegen die als Vorstufen eingesetzten Metallnitrate in komplexierter Form vor. Welche Komplexe dabei bevorzugt gebildet werden, hängt von der Art des zu komplexierenden Metallions, der Konzentration der vorliegenden Liganden, sowie von Temperatur und pH-Wert der Reaktionsmischung ab. Im hier betrachteten Fall ist davon auszugehen, dass sich gemischte Komplexe ausbilden, die Wasser, Ethylenglykol und auch Nitrationen in ihrer Ligandensphäre enthalten können. Ethylenglykol kann dabei grundsätzlich sowohl als mono- als auch als bidentaler Ligand auftreten, wobei aufgrund des Chelat-Effektes die bidentale Koordination am plausibelsten erscheint. Da die OH-Gruppen von Ethylenglykol jedoch ein zu H_2O vergleichbares Koordinationsvermögen besitzen und zudem sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen anderer Moleküle (Wasser, Ethylenglykol und Nitrationen) ausbilden können, fungiert Ethylenglykol in Gegenwart von Wasser eher als Brückenligand [223]. Das Nitration wirkt hingegen meist als zweizähniger chelatbildender Ligand und ist über zwei seiner Sauerstoffatome mit einem Metallzentrum verknüpft. Seltener tritt NO_3^- als einzähniger Ligand auf. Zudem kennt man, ähnlich zu Ethylenglykol, auch Komplexe mit NO_3^- als verbrückenden Ligand, wobei als Brücke ein einzelnes Sauerstoffatom oder die ONO-Gruppierung fungieren kann [224]. Ungeachtet der hier diskutierten komplexierenden Wirkung der Nitrationen, könnten diese auch das Redoxgleichgewicht zwischen Salpetersäure und Ethylenglykol beeinflussen, da deren Konzentration in der Reaktionsmischung durch den Einsatz von Metallnitraten als Präkursoren stark erhöht wird. Durch eine Studie von Shayeb und Mitarbeitern in der u.a. das Temperaturprofil der Oxidationsreaktion von Isopropanol mit Salpetersäure untersucht wurde, konnte diese Vermutung jedoch nicht bestätigt werden. Vielmehr wurde beobachtet, dass lediglich die Zugabe von Nitriten einen deutlichen Einfluss auf das Temperaturprofil der Reaktion besitzt [224].

Neben der Ausbildung von Komplexen können die gelösten Metallvorstufen auch direkt an den ablaufenden Reaktionen beteiligt sein. Hierbei besteht etwa die Möglichkeit, dass diese als zusätzlicher Reaktionspartner z.B. für Salpetersäure oder auch als homo-

gener Katalysator für die Oxidations- und/oder Polykondensationsreaktion auftreten. Betrachtet man beispielsweise Cernitrat, so finden sich in der Fachliteratur zahlreiche Studien, in denen die Oxidation von Ce(III) zu Ce(IV) mit Salpetersäure oder Schwefelsäure im gelösten Zustand untersucht wurde [226]-[228]. Zudem wird in zahlreichen Literaturstellen auch der Einsatz von Ce(IV)-Ionen in sauren wässrigen Lösungen als Oxidationsmittel für Alkohole und andere organische Verbindungen beschrieben [229]-[231]. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Oxidationsreaktion besteht zudem die Möglichkeit, dass die gebildete Oxalsäure mit noch in der Reaktionsmischung vorliegenden Ce^{3+} -Ionen als Oxalat ausfällt. Dieses sollte sich jedoch aufgrund der stark sauren Reaktionsbedingungen zumindest teilweise wieder auflösen. Ähnlich zu Ce^{3+} können auch Co^{3+} -Ionen unter sauren Bedingungen als Oxidationsmittel für Alkohole auftreten [232]. Hinsichtlich der Fragestellung, inwiefern die Polyesterbildung durch die gelösten Metallvorstufen beeinflusst wird, gab es in den zurückliegenden Jahren mehrere Studien, die sich mit der katalytischen Wirkung von Metallionen auf die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen befassten. So weiß man bereits seit längerer Zeit, dass zur Darstellung von Polyethylenterephthalat (PET) mittels Schmelzphasenpolykondensation Acetate oder Glykolate der Elemente Mn, Co, Zn und Ca als Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden können, während die entsprechenden Verbindungen von Sb, Ge und Ti die Polykondensation katalysieren [233][234]. Zur großtechnischen Herstellung von PET wird aus Kostengründen heutzutage jedoch meist Sb_2O_3 als Katalysator anstelle des entsprechenden Acetates oder Glykolates eingesetzt [235]. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Charakterisierung der erzeugten Polymerharze diskutiert.

2.4.4 Charakterisierung von metallfreien Polymerharzen

Das reine Polymerharz d.h., ohne komplexierte Metallionen, wurde zu Vergleichszwecken sowohl im Rundkolben als auch im Rollrandglas dargestellt. Um beurteilen zu können, welchen Einfluss die Konzentration des Oxidationsmittels Salpetersäure auf die Bildung des Polyesters besitzt, wurden mehrere Synthesen mit unterschiedlichen Mol-Verhältnissen von Ethylenglykol zu Salpetersäure durchgeführt (siehe Tabelle 2.9). Die eingesetzten Verhältnisse orientierten sich dabei an der Zusammensetzung der in Tabelle 2.6 beschriebenen $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Präkursorlösungen.

Tabelle 2.9: Zur Synthese von Polymerharzen ohne gelöste Metallvorstufen eingesetztes Stoffmengenverhältnis von Ethylenglykol zu Salpetersäure (EG: Ethylenglykol).

Nr.	X [Mol-%]				n(EG)/n(HNO ₃) [mol/mol]
	M(NO ₃) _x	EG	HNO ₃	H ₂ O	
1	0,00	45,53	18,89	35,59	2,41
2	0,00	34,46	22,72	42,82	1,52
3	0,00	24,19	26,28	49,52	0,92

2.4.4.1 Spektroskopische Untersuchung

Die mit den drei Mischungsverhältnissen durchgeführten Synthesen führten sowohl bei der Umsetzung im Rundkoben (Temperierung im Ölbad) als auch im Rollrandglas (Temperierung im Muffelofen) zur Ausbildung von Harzen, die sich jedoch hinsichtlich ihrer Färbung (hell bis dunkelbraun) und Viskosität zum Teil deutlich unterschieden. Die niedrigste Viskosität hatte in diesem Zusammenhang das Harz, welches aus der Lösung mit dem höchsten Überschuss an Ethylenglykol erzeugt wurde. Diese Feststellung bestätigt grundsätzlich die Erwartung, dass bei niedriger Konzentration des Oxidationsmittels lediglich Oligoester mit kurzer Kettenlänge entstehen können. Zur Strukturaufklärung wurden die hergestellten Polymerharze ohne weitere Aufreinigung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die hierbei aufgezeichneten ¹H- und ¹³C-NMR Spektren zeigen unabhängig vom eingesetzten Mol-Verhältnis und der gewählten Reaktionsführung breite Signalhaufen die sich im Bereich der chemischen Verschiebung der H- bzw. C-Atome von Ethylenglykol-Estergruppen bewegen (siehe Tabelle 2.10). Die NMR-Spektren des Harzes, das bei einem Ethylenglykol zu Salpetersäure Molverhältnis von 2,41 synthetisiert wurde, sind exemplarisch in Abbildung 2.18 gezeigt. Die entsprechenden Spektren der Harze die mit anderen Mol-Verhältnissen dargestellt wurden, sind im Anhang zu finden.

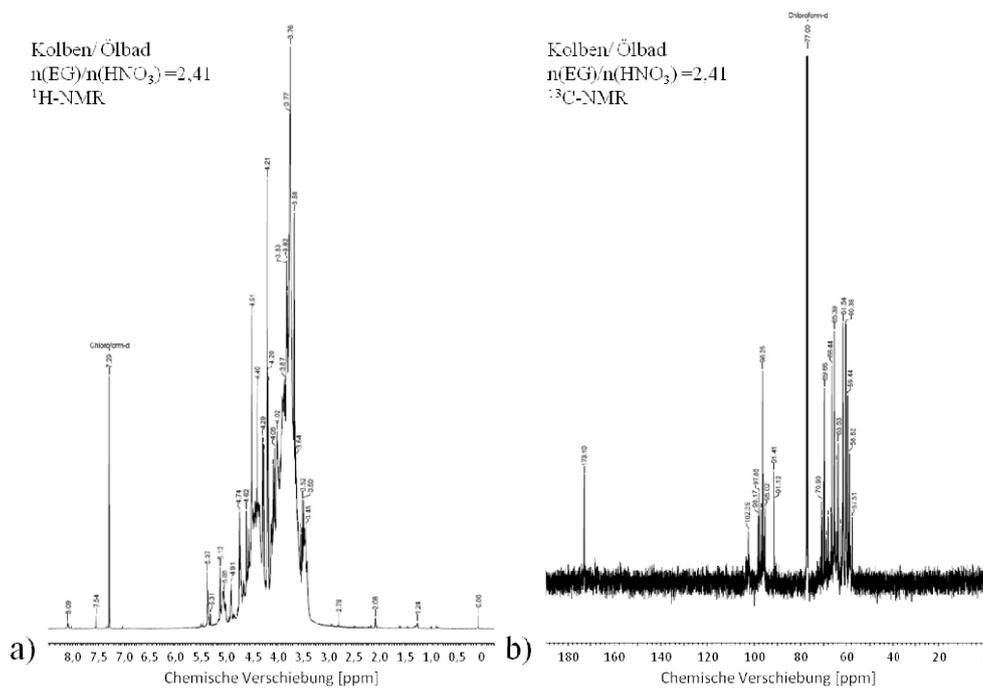


Abbildung 2.18: a) ¹H-NMR und b) ¹³C-NMR Spektrum des metallfreien Oligoesterharzes in CDCl₃. Darstellung erfolgte im Rundkolben bei 130 °C ausgehend von einem Gemisch aus Ethylenglykol und 65%iger Salpetersäure (n(EG)/n(HNO₃) = 2,41).

Das Auftreten dieser Signalhaufen im Spektrum deutet darauf hin, dass die hergestellten Polymerharze aus einer Vielzahl von sehr ähnlichen Molekülen mit identischen funktionellen Gruppen bestehen. Dessen ungeachtet kann nicht ausgeschlossen werden, dass die erzeugten Harze noch Restmengen des Eduktes Ethylenglykol oder auch Salpetersäureester von Ethylenglykol enthalten, da die NMR-Signale dieser Verbindungen ebenfalls im Bereich der beobachteten Signalhaufen liegen.

Tabelle 2.10: Zuordnung der in den ¹H- und ¹³C-NMR Spektren der metallfreien Polymerharze auftretenden Signale (: chem. Verschiebung).

Kern	Lösemittel	[ppm]	Typ	Zuordnung
¹ H	CDCl ₃	3,0...5,5	Signalhaufen	-O-CH ₂
¹³ C	CDCl ₃	55...70	Signalhaufen	-O-CH ₂ -
¹³ C	CDCl ₃	90...105	Signalhaufen	?
¹³ C	CDCl ₃	165...175	Singulett	>C=O

In einer Studie von Ovchinnikova et al. wurde die Kinetik und der Mechanismus der Copolymerisation von Glykolsäure mit Ethylenoxalat untersucht. Die dabei erzeugten Copolymere wurden ebenfalls mittels ¹H-NMR Spektroskopie charakterisiert. Ähnlich

zu den in dieser Arbeit untersuchten Harzen traten in den dabei aufgezeichneten Spektren mehrere Signale zwischen 4 und 5 ppm auf, die den H-Atomen von Ethylenglykol- bzw. Glykolsäure-Monomereinheiten des Copolymers zugeordnet wurden [236]. Neben den bereits angesprochenen Signalhaufen enthalten die ^{13}C -NMR Spektren der hier untersuchten Proben bei tiefer Feldstärke (> 165 ppm) diverse Singulets, die auf Carbonyl- bzw. Estergruppen zurückgeführt werden können. Weiterhin treten in diesen Spektren zwischen 90 und 105 ppm mehrere Signale auf, die sich jedoch nicht eindeutig einem Edukt bzw. Haupt- oder Nebenprodukt der Reaktion zuordnen lassen. Es könnte sich hierbei entweder um nicht identifizierte Reaktionsprodukte oder um Verunreinigungen handeln.

Ergänzend zu den NMR-Untersuchungen wurden die hergestellten Harze auch mittels ATR-FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 2.19 zeigt exemplarisch die IR-Spektren der im Rundkolben mit unterschiedlichen Mol-Verhältnissen von Ethylenglykol zu Salpetersäure erzeugten Harze im direkten Vergleich zu den IR-Spektren der Referenzverbindungen Wasser, Ethylenglykol, Glykolsäure und Oxalsäure-Dihydrat.

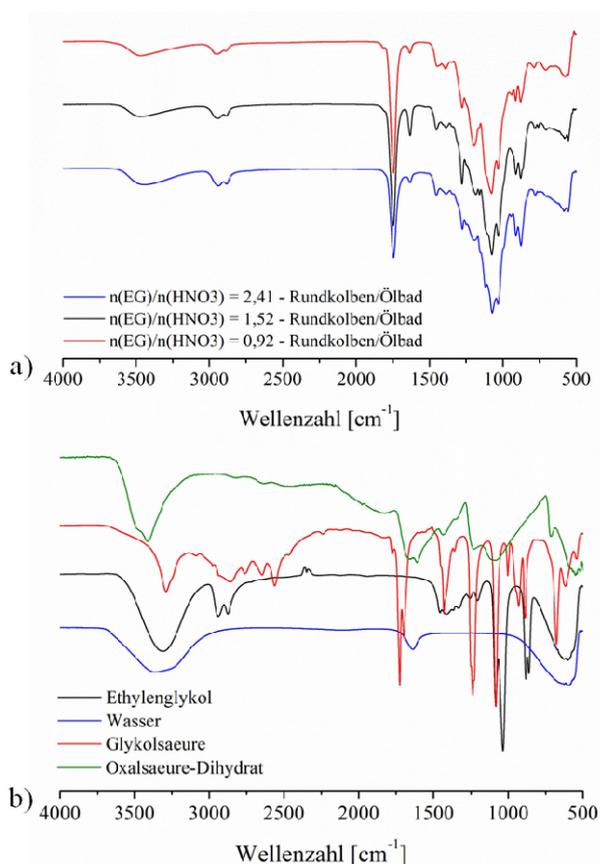


Abbildung 2.19: Vergleich der Infrarotspektren von a) im Rundkolben synthetisierten metallfreien Polymerharzen und b) verschiedenen Referenzverbindungen zwischen 4000 und 500 cm^{-1} .

Laut Literatur kann das Infrarot-Spektrum eines aliphatischen Polyesters einer Dicarbonsäure mit einem Diol allgemein in folgende vier Schwingungsbereiche gegliedert werden [237][238]:

- (1) CH₂-Streckschwingungen zwischen 3000 und 2800 cm⁻¹
- (2) C=O-Streckschwingung bei ca. 1730 cm⁻¹
- (3) CH₂-Deformationsschwingungen und Gerüststreckschwingungen zwischen 1500 und 700 cm⁻¹
- (4) Deformationsschwingungen des Molekülgerüsts unterhalb 700 cm⁻¹

Analysiert man die in Abbildung 2.19 a) gezeigten IR-Spektren auf Basis dieser Vorgaben (siehe Abschnitt 6.6.3 im Anhang), so lassen sich zahlreiche Übereinstimmungen feststellen, was grundsätzlich für die Bildung von Polyethylenoxalat spricht. In diesem Zusammenhang kann die IR-Bande bei 1746 cm⁻¹, die auf eine C=O-Streckschwingung zurückzuführen ist, als eindeutiger Nachweis für die Bildung des herzustellenden Polyesters genannt werden. Auch das Auftreten von Banden im Bereich zwischen 3000 und 2800 cm⁻¹, sowie bei Wellenzahlen unterhalb von 1500 cm⁻¹, bekräftigt diese Interpretation. Dessen ungeachtet treten in den gezeigten Spektren jedoch auch Signale auf, die eher durch Schwingungen anderer Moleküle erklärt werden können, was aufgrund der nicht erfolgten Aufreinigung der untersuchten Proben durchaus plausibel erscheint. So kann die breite Bande bei 3480 cm⁻¹ sowohl der Streckschwingung von endständigen OH-Gruppen des Polyesters als auch von Wasser oder Ethylenglykol zugeordnet werden. Auch das Signal unmittelbar neben der Carbonyl-Bande bei 1630 cm⁻¹ lässt sich eher durch die OH-Deformationsschwingung von Wasser (siehe Abbildung 2.19 b) als durch eine Molekülschwingung des Polyesters erklären. Alternativ hierzu könnte diese Bande auch auf eine asymmetrische Streckschwingung der NO₂-Gruppe eines Salpetersäureesters hervorgerufen werden, da diese laut Literatur ebenfalls in diesem Wellenzahlenbereich liegt [239][240]. Zudem kann im Fingerprint-Bereich eine Überlagerung von Polyester-Banden mit Schwingungsbändern anderer Verbindungen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Eine Verunreinigung mit nicht umgesetztem Ethylenglykol erscheint in diesem Zusammenhang am wahrscheinlichsten, da Oxalsäure im Zuge der Reaktion lediglich im Unterschuss gebildet wird und daher nahezu quantitativ zum Oligo- bzw. Polyester umgesetzt werden sollte. Falls Glykolsäure im Zuge der durchgeführten Synthesen gebildet wird, so sollte diese aufgrund der vorherrschenden Reaktionsbedingungen nicht für längere Zeit beständig sein, da die thermische Zersetzung dieser org. Säure bereits ab etwa 100 °C einsetzt. Vergleicht man die IR-Spektren der drei synthetisierten Polymerharze untereinander, so lassen sich, abgesehen von geringfügigen Abweichungen in den Bandenintensitäten, keine wesentlichen Unterschiede feststellen. Somit bildet sich unter den hier eingesetzten Reaktionsbedingungen, unabhängig vom genutzten Ethylenglykol-Salpetersäure Molverhältnis, Oligo- bzw. Polyethylenoxalat aus. Diese Aussage gilt in analoger Weise auch für die im Rollrandglas dargestellten Polymerharze, da die NMR- und IR-spektroskopische Untersuchung

dieser Harze zu nahezu identischen Messergebnissen führte (vgl. Abschnitt 6.6.3 im Anhang).

2.4.4.2 Bestimmung der mittleren Molmasse

Zur Bestimmung der mittleren Molmasse und des Polymerisationsgrades der hergestellten Polyethylenoxalat-Harze, wurden diese zunächst in Tetrahydrofuran gelöst und anschließend mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) untersucht. In Tabelle 2.11 sind die Ergebnisse dieser Messungen für die im Rundkolben sowie im Rollrandglas syndizierten Polymerharze zusammengefasst.

Tabelle 2.11: Ergebnisse der GPC-Messungen der im Rundkolben^a oder Rollrandglas^b synthetisierten metallfreien Oligoethylenoxalatharze nach Auflösung in THF (M_n : Zahlenmittel der Molmasse; M_w : Massenmittel der Molmasse; Q: Polydispersität; P_n : Polymerisationsgrad).

Parameter	Einheit	n(EG)/n(HNO ₃)			
		2,41 ^a	1,52 ^a	1,52 ^b	0,92 ^a
M_n	g mol ⁻¹	278	411	99	433
M_w	g mol ⁻¹	586	1118	226	1092
Q	-	2,11	2,72	2,27	2,52
P_n	-	2,39	3,54	0,85	3,73

Zur Kalibrierung der GPC-Messungen wurden Polystyrolstandards im Molmassenbereich von 1,62 bis 1090 kDa eingesetzt. Da sich die Molekulargewichte der analysierten Proben jedoch unterhalb dieses Kalibrierungsbereiches bewegten, sind die in Tabelle 2.13 aufgeführten Messwerte lediglich als ungefähre Richtwerte zu betrachten. Die Auswertung der aufgezeichneten Chromatogramme führte bei allen Proben zu sehr breiten Molmassenverteilungen, was auch durch die aufgeführten hohen Polydispersitätswerte zum Ausdruck kommt. Der angegebene Polymerisationsgrad wurde aus dem Zahlenmittel der Molasse M_n der jeweiligen Probe unter Verwendung der molaren Masse der kleinsten Wiederholungseinheit von Polyethylenoxalat (C₄H₄O₄, $M = 116,072 \text{ g mol}^{-1}$) berechnet. Die sehr niedrigen Polymerisationsgrade in Kombination mit den hohen Polydispersitätswerten der hergestellten Polyesterharze bestätigen grundsätzlich, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen lediglich Oligoester mit kurzer Kettenlänge entstehen können. Die Messdaten belegen zudem, dass der Polymerisationsgrad der erzeugten Oligoester unmittelbar durch das eingesetzte Stoffmengenverhältnis zwischen Ethylenglykol und Salpetersäure beeinflusst wird. Bei hohem Ethylenglykol-Überschuss kann nur eine geringe Menge an Oxalsäure gebildet werden, die in weiterer Folge lediglich zum entsprechenden mono- oder bisubstituierten Ester umgesetzt wird. Der Polymerisationsgrad der gebildeten Oligoester wird jedoch scheinbar

auch durch die Art der Reaktionsführung beeinflusst, da die im Rollrandglas dargestellten Oligomere im Vergleich zu den im Rundkolben synthetisierten Oligoestern niedrigere Molmassen besitzen (siehe Tabelle 2.11).

2.4.4.3 Untersuchung des thermischen Abbaus

Bei der Darstellung von Oxiden bzw. Mischoxiden auf Basis der Ethylenglykol-Route spielt neben der Bildung des Polyesterharzes, das als „Vernetzer“ für gelöste Metallvorstufen fungiert, auch dessen thermisches Zersetzungsverhalten während der Kalzinierung eine wichtige Rolle, da der Zersetzungsprozess häufig die spezifische Oberfläche des gebildeten Oxids nachhaltig beeinflusst. Von besonderem Interesse sind hierbei die Start- (Onset) und Endtemperatur (Endset), sowie die Zeitspanne bis zum vollständigen Abschluss der Zersetzung, d.h. bis zur Ausbildung eines stabilen Oxids. Die Bestimmung der genannten Parameter ermöglicht die Festlegung eines optimalen Kalzinierungsprogramms. Der Begriff „optimal“ bezieht sich in diesem Kontext auf die Eigenschaften des herzustellenden Oxids. Dieses sollte im Idealfall amorph sein, über eine möglichst hohe spezifische Oberfläche verfügen und keine organischen Rückstände enthalten. Da im Zuge der thermischen Abbaureaktion des Polyesters hauptsächlich gasförmige Produkte entstehen, kommt es bei der Zersetzung des Harzes zu einer temperaturabhängigen Massenänderung. Die gesuchten Parameter sind daher durch eine thermogravimetrische Analyse relativ leicht zugänglich. Hierbei wird eine Probe im Luftstrom bei ansteigender Temperatur verbrannt. Zu Vergleichszwecken wurde in diesem Zusammenhang auch die Zersetzungsreaktion der reinen Polyesterharze thermogravimetrisch untersucht, um hierdurch eine Aussage darüber treffen zu können, welchen Einfluss komplexierte Metallvorstufen auf den Abbauprozess ausüben. Ferner stellte sich die Frage, ob die hergestellten Harze noch Restmengen an nicht umgesetztem Ethylenglykol enthalten, das im Zuge der Kalzinierung aus dem Harz entweichen oder ebenfalls thermisch abgebaut werden sollte. Bei der thermischen Zersetzung eines Polymers kann sich neben gasförmigen Abbauprodukten auch Pyrolysekohlenstoff ausbilden. Auch hierzu kann eine thermogravimetrische Analyse Informationen liefern. In Abbildung 2.20 a) sind die Thermogramme der im Rundkolben synthetisierten Harze gezeigt. Wie zu sehen, verläuft der thermische Zerfall aller untersuchten Proben sehr ähnlich und lässt sich in drei Abschnitte unterteilen.

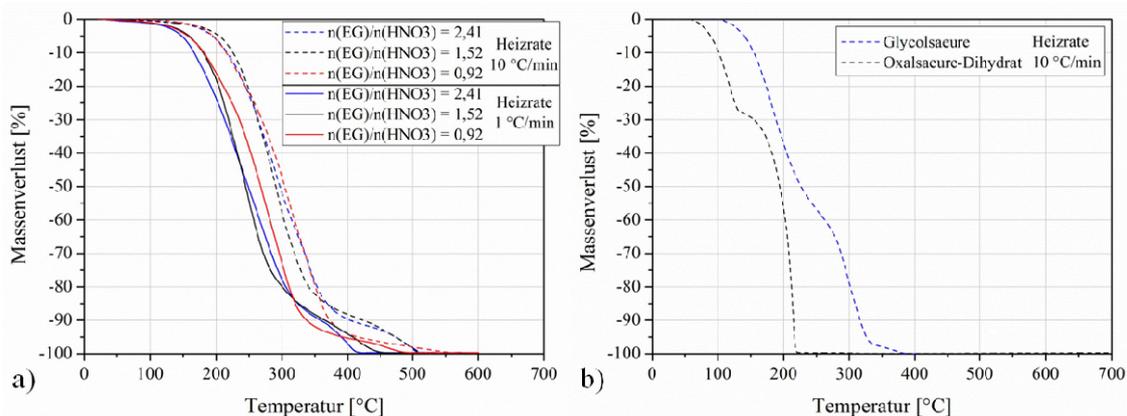


Abbildung 2.20: Vergleich der Thermogramme von a) im Rundkolben synthetisierten metallfreien Oligoesterharzen und b) Glykolsäure und Oxalsäure-Dihydrat. Die Temperaturerhöhung aller untersuchten Proben (Ausgangsmasse 15 bis 20 mg) erfolgte entweder mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} (gestrichelte Linie) oder 1 °C min^{-1} (durchgezogene Linie) in einem Pt-Tiegel in synthetischer Luft.

Bei einer Heizrate von 10 °C min^{-1} nimmt die Masse der untersuchten Proben bis zu einer Temperatur von etwa 200 °C nur geringfügig ab. Der hier beobachtete Massenverlust von 1 bis 2 % ist vermutlich auf den Austritt von Feuchtigkeit zurückzuführen. Bei Temperaturen oberhalb von 200 °C startet die Zersetzung der Harze. Hierbei tritt zwischen 225 und 360 °C der größte Massenverlust von 88 bis 95 % auf. Das Harz, welches aus der Reaktionsmischung mit dem niedrigsten Ethylenglykol-Überschuss erzeugt wurde, zeigte dabei eine um etwa 5 % höhere Massenabnahme als die beiden anderen Proben. Nach Durchlaufen dieser Stufe kommt es zwischen 440 und 550 °C zu einem zweiten Massenverlust, der sich in einer Größenordnung zwischen 5 bis 11 % bewegt und zu einem nahezu vollständigen Abbau der Harze führte. Eine Absenkung der Heizrate von 10 auf 1 °C min^{-1} bewirkt eine Verschiebung der Thermogramme zu niedrigeren Temperaturen. Ein direkter Vergleich der hierbei aufgezeichneten Kurven verdeutlicht, dass sich die einzelnen Proben hinsichtlich ihres Abbrandverhaltens leicht unterscheiden. Die Zersetzung der Probe, die ausgehend von einer Reaktionsmischung mit hohem Ethylenglykol-Überschuss synthetisiert wurde, startet im Vergleich zu den beiden anderen Polymerharzen bei etwas tieferen Temperaturen, was vermutlich auf die sehr geringe mittlere Molmasse dieser Probe zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz hierzu startet die Zersetzung von Polyethylenoxalat, das mittels Schmelzkondensation erzeugt wurde, erst bei etwa 300 °C (vgl. Tabelle 2.8). In Tabelle 2.12 werden exemplarisch die Ergebnisse der Auswertung von zwei der gezeigten Thermogramme, die mit hoher und niedriger Heizrate aufgezeichnet wurden, miteinander verglichen.

Tabelle 2.12: Gegenüberstellung der TGA-Ergebnisse eines metallfreien Oligoesterharzes (Synthese im Rundkolben, $n(\text{EG})/n(\text{HNO}_3) = 1,53$). Die Temperierung der untersuchten Probe erfolgte in einem Pt-Tiegel in synthetischer Luft mit einer Heizrate von entweder 10 oder 1 °C min⁻¹ (S₁, S₂, S₃: Massenverluststufe; T_{Onset}: Starttemperatur des Massenverlustes; T_{Endset}: Endtemperatur des Massenverlustes; M_L(S): Massenverlust der Stufe).

Heizrate		10 °C min ⁻¹			1 °C min ⁻¹		
Parameter	Einheit	S ₁	S ₂	S ₃	S ₁	S ₂	S ₃
T _{Onset}	°C	-	229,10	441,87	-	180,75	339,73
T _{Endset}	°C	-	332,65	511,11	-	283,62	446,10
M _L (S)	%	-1,72	-88,50	-9,81	-1,77	-86,78	-11,34

Oligoethylenoxalat sollte sich aufgrund seines hohen intrinsischen Sauerstoffgehaltes im Zuge der Kalzinierung hauptsächlich zu CO₂ und Wasser zersetzen. Hierbei ist es sehr wahrscheinlich, dass die Carbonylgruppen des Oligoesters durch Decarboxylierungsreaktionen abgebaut werden. Die thermische Zersetzung der Ethylenglykol-Ketteneinheiten könnte hingegen über einen radikalischen Reaktionsmechanismus verlaufen, bei dem intermediär Molekülfragmente, wie etwa Methanol oder CO, entstehen würden. Obwohl Ethylenglykol unter Normalbedingungen erst bei 197 °C siedet (vgl. Tabelle 1.1), beginnt es sich bereits bei etwa 167 °C unter Bildung von leichtflüchtigen Verbindungen (u.a. Glycolaldehyd, Glykolsäure, Acetaldehyd, Methan, Formaldehyd, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff) zu zersetzen [178]. Führt man sich die gezeigten Thermogramme vor Augen, so lässt sich in deren Kurvenverläufen kein eindeutiges Anzeichen erkennen (zusätzliche Stufe), das auf einen Abbau von Restmengen an Ethylenglykol im Bereich der genannten Zersetzungstemperatur hindeutet. Auch freie Glykol- und/oder Oxalsäure scheint in den untersuchten Polymerharzen nicht in größeren Mengen enthalten zu sein, da der Abbrand dieser beiden organischen Säuren bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen vollständig abgeschlossen ist (siehe Abbildung 2.20 b)). Die in den Thermogrammen der Harze beobachtete zweite Stufe spricht hingegen eher für die Bildung von Pyrolysekohlenstoff, der erst oberhalb von 400 °C durch Reaktion mit Luftsauerstoff vollständig verbrennt.

Die thermische Zersetzung der im Rollrandglas erzeugten Polymerharze startet bereits bei Temperaturen unterhalb von 200 °C, verläuft jedoch ansonsten analog zu den im Rundkolben dargestellten Proben. Die beobachtete niedrigere Zersetzungstemperatur kann grundsätzlich als Bestätigung für die geringe Molmasse dieser Polymerharze betrachtet werden (siehe Abschnitt 6.6.5 im Anhang).

2.4.5 Charakterisierung von metallhaltigen Polymerharzen

2.4.5.1 Spektroskopische Untersuchung

Die metallhaltigen Polymerharze wurden ebenfalls sowohl im Rundkolben als auch im Rollrandglas dargestellt. Die Synthesen erfolgten dabei ausschließlich mit Präkursorlösungen der Elemente Ce, Co, Cu und Mn ($c = 1,25 \text{ mol l}^{-1}$), da diese bereits im Zuge der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Dosiertests mit dem AutoDrop-System untersucht wurden. Die hierbei erzeugten Polymerharze hatten im Gegensatz zu den reinen Polyestern größtenteils eine sehr viel höhere Konsistenz und ließen sich in keinem der üblichen NMR-Lösemittel vollständig auflösen. Daher konnte die Strukturaufklärung dieser Harze lediglich mittels ATR-IR-Spektroskopie erfolgen. Abbildung 2.21 zeigt die IR-Spektren der vier im Rundkolben synthetisierten Polymerharze im direkten Vergleich zu dem IR-Spektrum des metallfreien Oligoethylenoxalats.

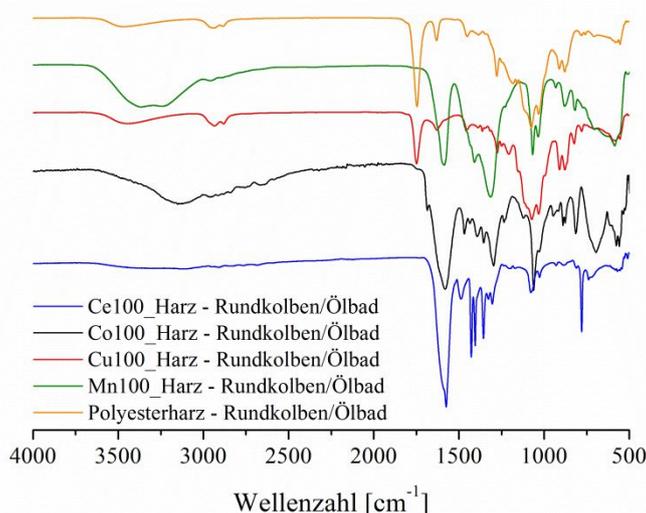


Abbildung 2.21: Vergleich der Infrarotspektren (Frequenzbereich 4000 und 500 cm^{-1}) von Oligoethylenoxalat-Harzen, die jeweils eine Metallion (Ce, Co, Cu oder Mn) enthielten. Die analysierten Harze wurden im Rundkolben ausgehend von Präkursorlösungen mit einer Metallnitratkonzentration von 1,25 mol l^{-1} erzeugt.

Wie aus der Abbildung ersichtlich unterscheiden sich die Spektren der Harze die Ce, Co und Mn enthalten, sehr deutlich von dem des metallfreien Polyesters. Im Gegensatz hierzu ist das Spektrum des Cu-haltigen Harzes, abgesehen von geringen Unterschieden in den Bandenintensitäten, nahezu identisch zu dem des reinen Polyesters. Ein Vergleich der IR-Spektren der im Rollrandglas synthetisierten Polymerharze (vgl. Abschnitt 6.6.3 im Anhang) führte in diesem Zusammenhang zum gleichen Ergebnis. Grundsätzlich kann es bei Anlagerung eines Metallions an einen Polyester zur Ausbildung von Metall-Sauerstoff-Bindungen kommen. Die koordinative Wechselwirkung zwischen dem Polymerligand und dem Zentralatom kann dabei entweder über eine oder mehrere Bindungen erfolgen, wobei sich im zuletzt genannten Fall sowohl intra- als auch intermolekulare Bindungen ausbilden können (vgl. Abbildung 2.22 a)) [241]-[243].

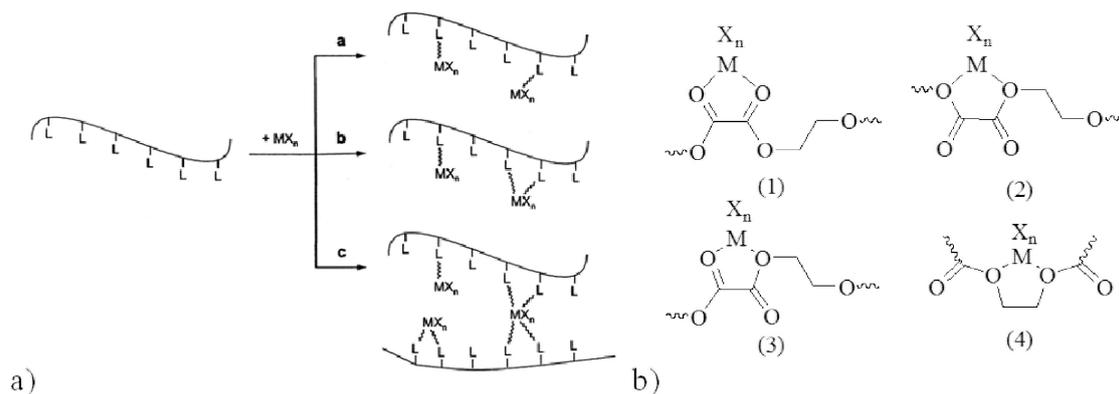


Abbildung 2.22: Ausbildung von koordinativen Bindungen zwischen einem Polymerliganden und einer Metallverbindung MX_n a) Möglichkeiten der Wechselwirkung (a) monodentat, (b) bidentat intramolekular und (c) bidentat intermolekular) [241] und b) hypothetisch vorstellbare Varianten der Chelatbindung zwischen Polyethylenoxalat und einer Metallverbindung.

Bei der hier untersuchten Komplexbildung von Übergangsmetallionen durch Oligoethylenoxalat sind grundsätzlich beide Bindungsvarianten möglich. Sehr wahrscheinlich entstehen jedoch hauptsächlich Fünfring-Chelatkomplexe, da diese durch den Entropiegewinn im Zuge ihrer Bildung sowie aufgrund der nur geringen Wahrscheinlichkeit, dass sich beide Donoratome des Liganden gleichzeitig aus ihrer Koordination befreien können, sehr stabil sind. In diesen Komplexen treten vermutlich in erster Linie die Oxalat-Einheiten des Polymers als koordinierende Gruppen auf. Die Komplexbildung erfolgt wahrscheinlich bereits im Zuge der Oxidation von Ethylenglykol zu Oxalsäure. Die dabei gebildeten Chelatkomplexe werden anschließend in den wachsenden Polyester eingebaut. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, mit welchen Sauerstoffatomen die Oxalat-Ketteneinheiten an Metallionen koordinieren, da hierzu prinzipiell mehrere Möglichkeiten bestehen (vgl. Abbildung 2.22 b)). Freie Oxalsäure bildet typischerweise Chelatkomplexe die bezogen auf die Ligandenanbindung an das Zentralatom Komplexvariante Nr. (2) entsprechen würden. Demgegenüber können auch die Sauerstoffatome der Carbonyl-Gruppen des Polyesters koordinative Bindungen zu Metallionen ausbilden (Komplextyp Nr. (1)) [244]. Bei Koordination an ein Übergangsmetallion können sich in diesem Fall neben -Donor- zusätzlich auch -Akzeptorbindungen zwischen den Molekülorbitalen der Sauerstoffatome und den d-Orbitalen des Metallions ausbilden. Diese tragen zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Komplexbindung bei. Daher wird diese Form des Chelatkomplexes vermutlich gegenüber allen anderen Varianten bevorzugt. Ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen dieses Bindungstyps findet sich in den gezeigten IR-Spektren. Die Koordination eines Carbonyl-Sauerstoffatoms an ein Metallion bewirkt eine Änderung der Kraftkonstante der Carbonylbindung, was eine Verschiebung der IR-Bande dieser Gruppe zur Folge hat [111][245]. Eine solche Bandenverschiebung ist in den IR-Spektren der Polymerharze, die Ce-, Co- und Mn-Ionen enthalten, eindeutig festzustellen (siehe Abbildung 2.21). Die Größenordnung der beobachteten Verschiebung bewegt sich hierbei in einem Be-

reich von 158 bis 170 cm^{-1} (vgl. Tabelle 2.13), was auf eine starke Wechselwirkung zwischen den genannten Metallionen und dem Polyester schließen lässt [245][246].

Tabelle 2.13: Gegenüberstellung der IR-Schwingungsfrequenz der C=O Streckschwingung von metallfreiem und metallhaltigem Oligoethylenoxalat (OEO) sowie die hieraus berechenbare Bandenverschiebung $\Delta\nu = \nu(\text{M}_{100}\text{-Harz}) - \nu(\text{OEO-Harz})$.

Parameter	Einheit	OEO-Harz	Ce ₁₀₀ -Harz	Co ₁₀₀ -Harz	Cu ₁₀₀ -Harz	Mn ₁₀₀ -Harz
$\nu_{\text{C=O}}$	cm^{-1}	1746	1576	1580	1749	1588
$\Delta\nu_{\text{C=O}}$	cm^{-1}	-	170	166	3	158

Die Feststellung, dass im Fall des Cu-haltigen Polymerharzes nur eine sehr geringe Verschiebung der CO-Bande beobachtet wird, führt zu der Schlussfolgerung, dass Cu(II)-Ionen nur schwach oder überhaupt nicht durch Oligoethylenoxalat komplexiert werden. Da die genaue Ursache hierfür nicht aufgeklärt werden konnte, kann nachfolgend lediglich eine Hypothese zur Erklärung der Beobachtung aufgestellt werden. Cu(II) (d^9 -Elektronenkonfiguration) liegt in seinen Komplexverbindungen meist in einer oktaedrischen Koordination vor, die jedoch aufgrund des Jahn-Teller-Effektes i.d.R. verzerrt ist. Die Verzerrung bewirkt dabei, dass die zwei axialen Liganden des Oktaeders entweder einen größeren oder geringeren Abstand zum Zentralatom einnehmen als die Liganden in der Äquatorialebene der Komplexverbindung. Ob es dabei zu einer Streckung oder Stauchung des Oktaeders kommt, hängt unter anderem von der Art der Liganden ab. Die Bildung von Chelat-Komplexen könnte sich im Fall von Polyethylenoxalat aufgrund der Größe dieses Liganden limitierend auf die Jahn-Teller-Verzerrung auswirken, wodurch die Komplexierung von Cu(II) durch andere Liganden (Wasser, Nitrat) bevorzugt wird. Dass hingegen im Fall von kleineren, d.h. sterisch weniger anspruchsvollen zweizähligen Liganden, die Bildung von Cu(II)-Fünfring-Chelat-Komplexen keinen starken Einfluss auf das Ausmaß des Jahn-Teller-Effekts ausübt, konnte durch eine kürzlich veröffentlichte DFT-Studie von Gruden-Pavlovi et al. gezeigt werden [247]. Grundsätzlich ist bei Co(II)- (d^7 -Elektronenkonfiguration) und Mn(II)- (d^5 -Elektronenkonfiguration) Komplexverbindungen ebenfalls ein verzerrt oktaedrische Koordination typisch. Da diese Ionen jedoch in der Regel low-spin-Komplexe ($t_{2g}^6 e_g^1$ bzw. $t_{2g}^5 e_g^0$) ausbilden, ist die Verzerrung hier nicht so stark (nicht-bindend) wie im Fall von Cu(II) ($t_{2g}^6 e_g^3$). Zudem werden diese Ionen genauso wie Ce(III) im Zuge der Synthese wahrscheinlich durch Salpetersäure teilweise oxidiert und liegen daher im letztlich ausgebildeten Harz in gemischten Oxidationsstufen vor. Die vergleichsweise breiten CO-Banden in den Spektren der Harze, die diese Ionen enthalten, können in diesem Zusammenhang grundsätzlich als Hinweis auf deren gemischte Valenz betrachtet werden.

Neben einer Verschiebung der CO-Bande treten in den IR-Spektren der Ce, Co und Mn haltigen Harze im Frequenzbereich zwischen 1500 und 1200 cm^{-1} starke Banden auf, die im Spektrum des metallfreien Oligoethylenoxalats nicht deutlich in Erscheinung treten. Diese Banden lassen sich nach Chen et al. auf die Streckschwingungen der O-C=O-Gruppen des Polyesters zurückführen [111]. Außerdem werden im Bereich niedriger Schwingungsfrequenzen zusätzliche Banden beobachtet, die einerseits auf die Schwingungen von Oxalationen (Bereich um 770 cm^{-1}) und andererseits auf Schwingungen der gebildeten Metall-Sauerstoff-Bindungen zurückzuführen sind (Bereich < 650 cm^{-1}) [111]. Die Frage, ob sich wie in Abbildung 2.22 a) gezeigt sowohl inter- als auch intramolekulare koordinative Bindungen ausbilden, lässt sich auf Basis der vorliegenden Messdaten nicht beurteilen. Es kann jedoch angenommen werden, dass neben dem Oligoester auch andere Liganden an die Metallionen koordinieren. In diesem Zusammenhang sei auf eine Studie von Kaplan und Sawodny verwiesen, in welcher die Komplexierung einer Vielzahl von Metallionen durch unterschiedliche Polyester der 2,5-Dihydroxyterephthalsäure mit Alkandiolen unterschiedlicher Kettenlänge untersucht wurde. Dabei konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Polyester über exzellente komplexierende Eigenschaften verfügen. In allen Fällen bildeten sich oktaedrische Komplexe aus, in denen neben dem Polyester zusätzlich zwei weitere Liganden (Wasser, Acetat oder Nitrat) an die Metallionen gebunden waren. Im Fall von Wasser als zusätzlicher Ligand konnte dieses durch eine zwölfstündige Temperierung bei 160 °C im Vakuum vollständig aus dem Komplex entfernt werden [248]. In den IR-Spektren der hier analysierten metallhaltigen Oligoethylenoxalat-Harze sind größtenteils breite Banden im Frequenzbereich zwischen 3000 und 3500 cm^{-1} zu erkennen. Diese sind ein Indiz dafür, dass die Proben ebenfalls noch Wasser enthielten. Zudem kann angenommen werden, dass in den hergestellten Harzen ein bestimmter Anteil der Metallionen nicht von dem Oligoester komplexiert wird, sondern als Metallnitrat vorliegt. Diese Vermutung erscheint insbesondere deshalb plausibel, da bei der Synthese eines Harzes die Oxalsäure maximal in einem äquimolaren Verhältnis, bezogen auf die in der Reaktionsmischung vorliegenden Metallionen, gebildet werden kann. Wie bereits an anderer Stelle erläutert, wird jedoch aufgrund zahlreicher Nebenreaktionen, die unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen nicht ausgeschlossen werden können, wahrscheinlich nur eine unterstöchiometrische Menge an Oxalsäure gebildet, die nicht ausreicht, alle gelösten Metallionen zu komplexieren. Im Zuge der Synthese wird das Volumen der Reaktionsmischung durch eine mehrstündige offene Temperierung bei 130 °C stark verringert. Durch die Volumenabnahme werden die noch in der Reaktionsmischung vorhandenen freien Metallnitratre aufkonzentriert und können nach Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes auskristallisieren.

Mit dem Ziel Mischoxide von Cu und Mn mittels der modifizierten Ethylenglykol-Route darzustellen, wurden die Präkursorlösungen dieser beiden Elemente in den Mol-Verhältnissen 4:1, 1:1 und 1:4 miteinander vermischt und anschließend sowohl im Rundkolben als auch im Rollrandglas temperiert. Die hierbei als Zwischenprodukt er-

haltenen Polymerharze wurden ebenfalls mittels ATR-IR-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 2.23 zeigt exemplarisch die IR-Spektren der im Rundkolben erzeugten Polymerharze.

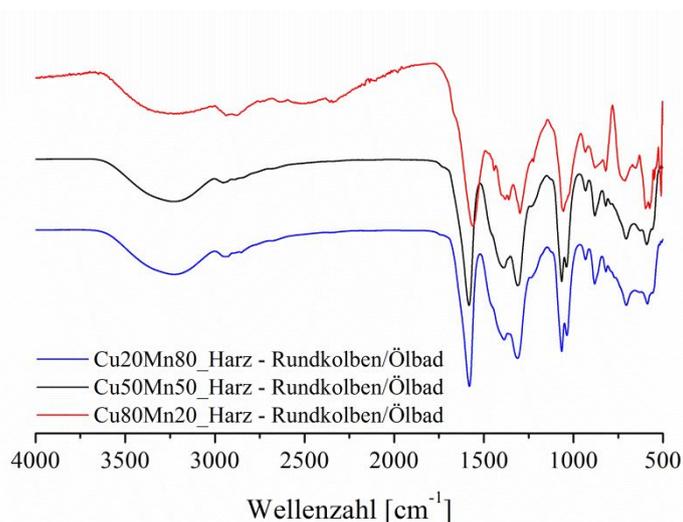


Abbildung 2.23: Vergleich der Infrarotspektren (Frequenzbereich 4000 und 500 cm^{-1}) von drei Oligoethylenoxalat-Harzen, die Cu- und Mn-Ionen im Mol-Verhältnis 1:4, 1:1 und 4:1 enthielten. Die untersuchten Harze wurden im Rundkolben ausgehend von Präkursorlösungen mit einer Metallnitrat-Konzentration von 1,25 mol l^{-1} erzeugt.

Der direkte Vergleich macht deutlich, dass sich die gezeigten IR-Spektren nur geringfügig hinsichtlich Frequenzbereich, Intensität und Form der auftretenden Banden unterscheiden. Das Mol-Verhältnis zwischen Cu und Mn hat somit offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die Schwingungsbanden des Oligoesters (vgl. Tabelle 2.14). Vielmehr wird eine ausgeprägte Ähnlichkeit zum IR-Spektrum des Mn_{100} -Harzes beobachtet. Diese Feststellung steht grundsätzlich im Einklang zu dem Ergebnis, dass sich zwischen Cu(II)-Ionen und Oligoethylenoxalat keine koordinativen Bindungen ausbilden. Die in den IR-Spektren dieser Harze auftretenden Schwingungsbanden werden daher vermutlich in erster Linie durch komplexierte Mn-Ionen beeinflusst. Die spektroskopische Untersuchung der im Rollrandglas synthetisierten $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Harze führte zu ähnlichen Ergebnissen (siehe Abschnitt 6.6.3 im Anhang) und kann daher grundsätzlich als weitere Bestätigung für diese Schlussfolgerung betrachtet werden.

Tabelle 2.14: Gegenüberstellung der IR-Schwingungsfrequenz der C=O Streckschwingung von metallfreiem und metallhaltigem $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Oligoethylenoxalat (OEO) sowie die hieraus berechenbare Bandenverschiebung = ($\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Harz) – (OEO-Harz).

Parameter	Einheit	OEO-Harz	$\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Harz	$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Harz	$\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ -Harz
C=O	cm^{-1}	1746	1589	1588	1579
C=O	cm^{-1}	-	157	158	167

2.4.5.2 Untersuchung des thermischen Zerfalls

Wie bereits im vorangehenden Abschnitt eingehend erläutert, hat bei der Darstellung eines Oxids bzw. Mischoxids auf Basis einer Polymer-basierten Sol-Gel-Synthesemethode neben der Bildung des Gels bzw. Harzes auch dessen thermische Zersetzung im Zuge der im letzten Syntheseschritt erfolgenden Kalzinierung einen bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften des erhaltenen Oxids. Das Abbrandverhalten der hergestellten metallhaltigen Oligoethylenoxalat-Harze wurde daher thermogravimetrisch untersucht. Die Thermogramme der vier im Rundkolben synthetisierten M_{100} -Harzen sind in Abbildung 2.24 dargestellt.

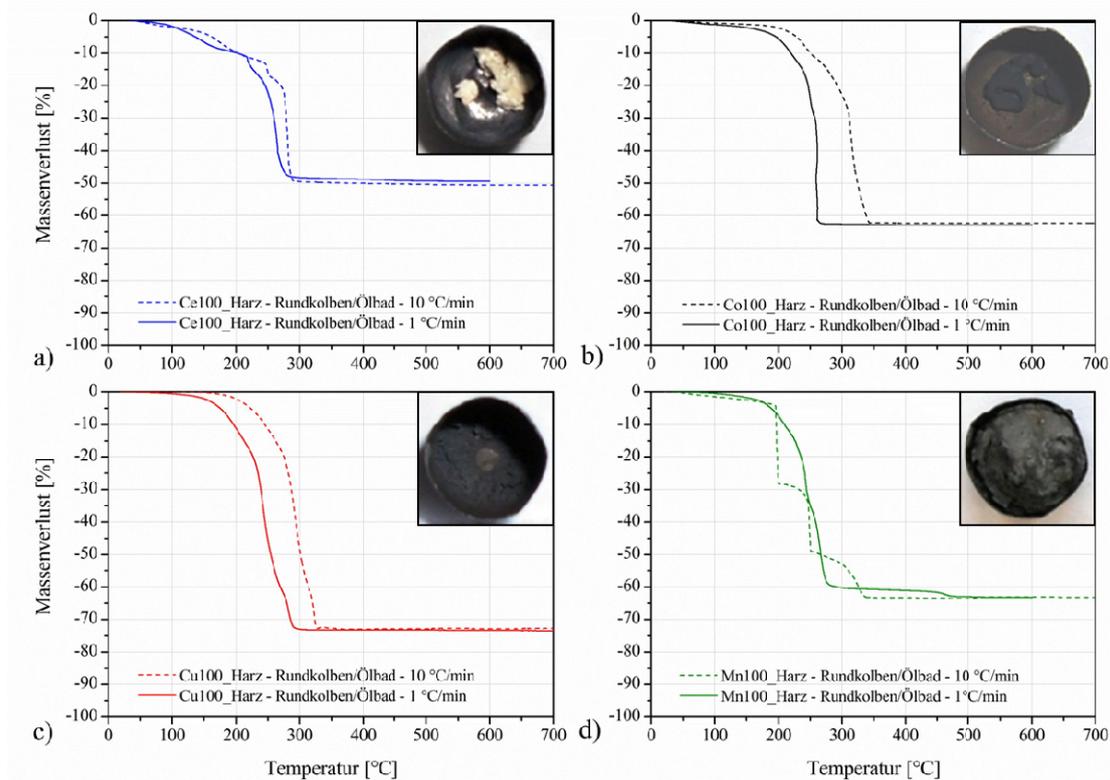


Abbildung 2.24: Gegenüberstellung der Thermogramme von vier Oligoethylenoxalat-Harzen, die a) Ce-, b) Co-, c) Cu- und d) Mn-Ionen enthielten. Alle Harze wurden im Rundkolben ausgehend von Präkursurlösungen mit einer Metallnitratkonzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ synthetisiert. Die TGA-Messungen der Proben (Ausgangsmasse 15 bis 20 mg) erfolgte in einem Pt-Tiegel, entweder mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} (gestrichelte Linie) oder 1 °C min^{-1} (durchgezogene Linie) in synthetischer Luft. Die in die Diagramme eingefügten Photographien zeigen jeweils das nach Abschluss einer Messung im Proben Tiegel gebildete Oxid.

Die Gegenüberstellung der vier Diagramme verdeutlicht, dass jedes der analysierten Harze ein individuelles Zersetzungsverhalten aufweist. Dennoch lassen sich die gezeigten Thermogramme tendenziell in zwei Kategorien einteilen. Zur ersten Kategorie zählen solche Harze, bei denen ähnlich zum metallfreien Oligoethylenoxalat (vgl. Abbildung 2.20 a)) in der TGA-Kurve im Wesentlichen nur ein deutlich ausgeprägter Massenverlust auftritt. Die Harze, welche Co- oder Cu-Ionen enthalten, können in diese Kategorie eingestuft werden. Im Gegensatz hierzu lässt sich das thermische Zerset-

zungsverhalten des Ce₁₀₀- sowie des Mn₁₀₀-Harzes in eine zweite Kategorie einordnen, da deren Thermogramme mehrere Stufen enthalten. Im Fall des Mn₁₀₀-Harzes zeigte sich zudem, dass die Form der aufgezeichneten Massenverlustkurve durch die gewählte Aufheizrate beeinflusst wird. Eine Erhöhung der Heizrate von 1 auf 10 °C min⁻¹ bewirkt einerseits eine Verschiebung der Kurve zu niedrigeren Temperaturen und andererseits werden bei dieser Heizrate sehr viel ausgeprägtere Stufen im Thermogramm beobachtet. Auch das nach Abschluss der Analyse aus dem Mn₁₀₀-Harz gebildete Oxid unterschied sich deutlich von den anderen drei Oxiden. Aus dem Harz hatte sich im Zuge der thermischen Zersetzung ein poröser Schaum (Schaumpilz) ausgebildet, der bis über den Rand des Probeniegels angewachsen war (siehe Fotos in Abbildung 2.25 d)). Diese Beobachtung führt zu der Schlussfolgerung, dass die während der Zersetzung freigesetzten gasförmigen Komponenten offensichtlich wie ein Treibmittel auf dieses Harz wirkten. Hierbei werden vermutlich zunächst kleine Gasblasen gebildet, die sich im Verlauf der Erwärmung ausdehnen und dabei das Harz aufblähen. Gleichzeitig führt jedoch die Bildung des Oxids zu einer zunehmenden Verfestigung der entstandenen Strukturen, die beim Abkühlen ein erneutes Zusammenfallen des gebildeten Schaums verhindern. Warum dieses Verhalten lediglich beim Mn₁₀₀-Harz beobachtet wurde, ist unklar. Eine von mehreren möglichen Erklärungen hierfür könnte ein vergleichsweise hoher Restgehalt an nicht umgesetztem Ethylenglykol sein, das im Zuge des Aufheizprozesses entweder verdampft oder ebenfalls thermisch zersetzt wird. Um ein optimales Temperaturprogramm zur Kalzinierung der hergestellten Harze im Muffelofen festlegen zu können, wurde in allen aufgezeichneten Thermogrammen die Start- (T_{Onset}) und Endtemperatur (T_{Endset}) des Gesamtmassenverlustes M_L bestimmt.

Tabelle 2.15: Gegenüberstellung der TGA-Ergebnisse der im Rundkolben erzeugten metallhaltigen Oligoethylenoxalat-Harze. Die aufgeführten Werte beschreiben die Start- (T_{Onset}) und Endtemperatur (T_{Endset}) des im jeweiligen Thermogramm auftretenden Gesamtmassenverlustes M_L .

Heizrate	10 °C min ⁻¹			1 °C min ⁻¹		
	T_{Onset} [°C]	T_{Endset} [°C]	M_L [%]	T_{Onset} [°C]	T_{Endset} [°C]	M_L [%]
Ce ₁₀₀ -Harz	146,17	295,06	-50,35	97,03	271,99	-49,45
Co ₁₀₀ -Harz	221,07	329,61	-61,61	198,73	264,14	-61,84
Cu ₁₀₀ -Harz	218,24	326,78	-73,01	166,20	291,79	-73,43
Mn ₁₀₀ -Harz	195,10	336,58	-63,10	181,63	271,54	-60,39
Cu ₂₀ Mn ₈₀ -Harz	194,98	307,95	-64,59	159,83	262,49	-65,81
Cu ₅₀ Mn ₅₀ -Harz	187,78	352,12	-59,66	164,84	282,96	-60,92
Cu ₈₀ Mn ₂₀ -Harz	182,28	311,98	-61,80	165,72	274,00	-62,17

Vergleicht man die in Tabelle 2.15 gezeigten TGA-Ergebnisse miteinander, so wird deutlich, dass sich die meisten der untersuchten M_{100} -Harze analog zu dem metallfreien Oligoethylenoxalat (siehe Tabelle 2.12) im Temperaturbereich zwischen etwa 150 und 350 °C zersetzen. Aufgrund dieses Ergebnisses erfolgte die Kalzinierung aller erzeugten metallhaltigen Harze bei einer Temperatur von 400 °C. Aus den aufgezeichneten Thermogrammen geht außerdem hervor, dass eine Absenkung der Heizrate von 10 auf 1 °C min⁻¹ in den meisten Fällen zu einer Verschiebung der TGA-Kurve zu niedrigeren Temperaturen führt. Daher wurde auch bei der Kalzinierung der Harze im Muffelofen eine sehr niedrige Aufheizrate von lediglich 0,5 °C min⁻¹ gewählt. Bei eingehender Betrachtung der Ergebnisse fällt zudem auf, dass sich die Glühverluste der vier M_{100} -Harze teilweise sehr deutlich unterscheiden. Mit einem Wert von über 70 % wurde beim Cu_{100} -Harz der höchste und mit etwa 50 % beim Ce_{100} -Harz der niedrigste Glühverlust beobachtet. Dieses Ergebnis lässt sich jedoch vermutlich nicht ausschließlich auf die unterschiedlichen Molmassen der ausgebildeten Oxide zurückführen. Vielmehr hatten die dargestellten Harze trotz identischer Synthesebedingungen teilweise eine sehr unterschiedliche Beschaffenheit. So war etwa das Cu haltige Harz hinsichtlich seiner Konsistenz vergleichbar zu einer klebrigen hochviskosen Paste, wohingegen das Ce_{100} -Harz eher einen trockneren und klumpigen Charakter hatte.

Auch das Abbrandverhalten der Cu_xMn_{100-x} -Harze wurde thermogravimetrisch untersucht. Die hierbei aufgezeichneten Thermogramme sind in Abbildung 2.25 gezeigt. Wie zu sehen, enthalten diese ebenfalls mehrere Stufen, die insbesondere in den Massenverlustkurven, welche mit hoher Heizrate aufgezeichnet wurden, sehr deutlich ausgeprägt sind (vgl. Abbildung 2.25 a)). Ähnlich zum Mn_{100} -Harz blähten sich auch diese Proben im Verlauf ihrer Temperierung zu einem voluminösen Schaum auf, wobei tendenziell mit ansteigendem Mn-Gehalt eine Zunahme des Aufblähens beobachtet wurde (siehe Fotos in Abbildung 2.25 b)). Der Temperaturbereich, in dem sich die untersuchten Proben zersetzten, war vergleichbar zu den Harzen, die lediglich ein Metallion enthielten. Gleiches gilt für die Glühverluste dieser Proben (vgl. Tabelle 2.15).

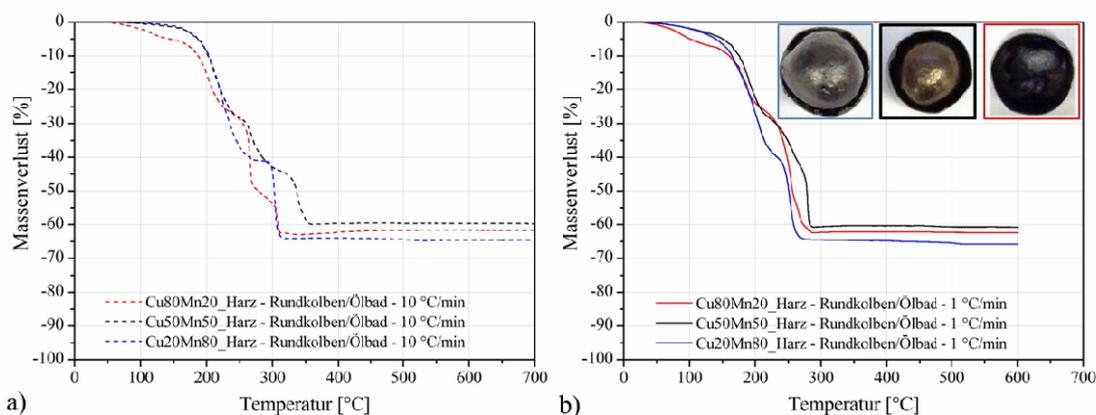


Abbildung 2.25: Vergleich der Thermogramme von drei Oligoethylenoxalat-Harzen, die Cu- und Mn-Ionen im Mol-Verhältnis 1:4, 1:1 und 4:1 enthielten. Die untersuchten Harze wurden im Rundkolben ausgehend von Präkursorlösungen mit einer Metallnitrat-Konzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ dargestellt. Die Temperierung der Proben (Ausgangsmasse 15 bis 20 mg) erfolgte in einem Pt-Tiegel, entweder mit einer Heizrate von a) 10 °C min^{-1} oder b) 1 °C min^{-1} in synthetischer Luft. Die in Diagramm b) eingefügten Fotografien zeigen jeweils das nach Abschluss einer Messung im Probtiegel gebildete Oxid.

Um zu überprüfen in welchem Ausmaß die Synthesebedingungen das thermische Zersetzungsverhalten eines metallhaltigen Polymerharzes beeinflussen, wurde die Zersetzung der im Rollrandglas erzeugten Harze ebenfalls thermogravimetrisch analysiert. Die Auswertung der hierbei aufgezeichneten Thermogramme zeigte, dass sich diese Harze im gleichen Temperaturbereich wie die im Rundkolben erzeugten Proben zersetzen (siehe Abschnitt 6.6.5 im Anhang). Hinsichtlich der auftretenden Massenverluste und dem bei einigen Harzen beobachteten Aufblähverhalten, wurden jedoch Unterschiede festgestellt. So blähten sich die im Rollrandglas dargestellten $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Harze während der Kalzinierung überraschenderweise nicht auf. Zudem war der Glühverlust dieser Proben im Vergleich zu den entsprechenden im Rundkolben dargestellten Harzen um etwa 10 % niedriger. Im Gegensatz hierzu blähte sich das im Rollrandglas erzeugte Ce_{100} -Harz während seiner thermischen Zersetzung relativ stark auf, zugleich wurde ein vergleichsweise hoher Massenverlust bestimmt. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass in den zur Synthese eingesetzten Reaktionsgefäßen unterschiedliche Abdampfraten aufgetreten sind, was sich vermutlich unmittelbar auf die Oligoesternbildung und damit auch auf die Zusammensetzung des letztlich ausgebildeten Harzes und dessen thermisches Zersetzungsverhalten ausgewirkt hat.

Die Frage, welche Prozesse beim thermischen Abbau eines metallhaltigen Harzes genau ablaufen, lässt sich auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig beantworten. Hierzu wären weitere Untersuchungen notwendig, bei denen neben der Aufzeichnung des Massenverlustes auch eine Analyse der während der Zersetzung freigesetzten Abgabe etwa mittels Infrarot- oder Massenspektroskopie durchgeführt werden müsste. Die zahlreichen Stufen, die in den Thermogrammen einiger Harze beobachtet wurden, deuten jedoch darauf hin, dass bei deren Zersetzung neben der Verdampfung von Wasser oder von Restmengen an Ethylenglykol, sowie dem Zerfall des Oligoesters noch weitere

Prozesse ablaufen können. In diesem Zusammenhang stellt sich zunächst die Frage, in welcher Weise die komplexierten Metallionen den thermischen Abbau von Oligoethylenoxalat beeinflussen. In der bereits zitierten Studie von Kaplan und Sawodny wurde diesbezüglich die Beobachtung gemacht, dass Polyester mit komplexierten Metallionen im direkten Vergleich zu den entsprechenden metallfreien Polyestern generell eine geringere thermische Stabilität aufweisen [248]. Bezogen auf den hier untersuchten thermischen Abbau von Oligoethylenoxalat kann dieses Ergebnis zum Teil bestätigt werden. Wie bereits diskutiert, spricht einiges dafür, dass sich beim thermischen Zerfall des metallfreien Oligoesters Pyrolysekohlenstoff ausbildet, der erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C vollständig verbrennt. Demgegenüber findet sich in den Thermogrammen der metallhaltigen Oligoester-Harze kein eindeutiges Anzeichen, das auf die Entstehung von Pyrolysekohlenstoff hinweist. Folglich bildet sich hier entweder kein Kohlenstoff oder aber dieser verbrennt größtenteils bei sehr viel tieferen Temperaturen. Im letzteren Fall könnte das als Endprodukt des Abbauprozesses gebildete Oxid einen katalytischen Einfluss auf die Verbrennung des Kohlenstoffs besitzen. Dies erscheint insbesondere deshalb plausibel, da die Zersetzung des Harzes einen sehr innigen Kontakt zwischen dem entstehenden Oxid und dem Kohlenstoff gewährleistet. Zudem kann der Pyrolysekohlenstoff auch als Reduktionsmittel gegenüber den gebildeten Metalloxiden auftreten und hierdurch deren Phasenzusammensetzung beeinflussen.

T. Seibel untersuchte im Rahmen seiner Dissertation den Einsatz unterschiedlicher Metall-Polymer-Netzwerkverbindungen als Vorläufer zur Darstellung von Zinn(IV)oxid-Nanopartikeln. Es wurden dabei hauptsächlich solche Polymere eingesetzt die über ihre Carboxylgruppen koordinative Bindungen zu Zinn-Ionen ausbilden können. Der thermische Zerfall der hergestellten Komplex-Verbindungen wurde ebenfalls thermogravimetrisch analysiert. Um die hierbei ablaufenden Prozesse aufzuklären, wurden die während der Zersetzung freigesetzten Abgase mittels eines Massenspektrometers untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass Carboxylgruppen die unkoordiniert, verbrückt durch Zinn innerhalb eines Polymermoleküls oder verbrückt durch Zinn zwischen zwei Polymersträngen sind, sich hinsichtlich ihrer oxidativen Stabilität unterscheiden und daher bei verschiedenen Temperaturen im Luftstrom zerfallen [182]. Ein ähnlicher Effekt könnte auch bei den hier untersuchten metallhaltigen Oligoesterharzen auftreten und daher ebenfalls als Erklärung für die in einigen Thermogrammen beobachteten Stufen herangezogen werden. Außerdem weiß man seit langem, dass sich beim thermischen Abbau von Metalloxalaten Carbonate ausbilden können, die sich erst bei höheren Temperaturen in ein Oxid umwandeln. Als bekanntes Beispiel hierfür ist der thermische Abbau von Calciumoxalat zu nennen [249]. Im vorliegenden Fall muss außerdem berücksichtigt werden, dass in den hergestellten Harzen ein Teil der enthaltenen Metallionen wahrscheinlich nicht von dem Oligoester komplexiert wurde, sondern noch als Nitrat vorlag. Diese Metallnitrats zersetzten sich im Zuge der Temperierung ebenfalls unter Ausbildung eines Oxids. Wie der thermische Abbau von Übergangsmetallnitraten mechanistisch verläuft, wurde vor einiger Zeit in einer Studie von Małeckı et al.

beschrieben [250]. Hierbei wurde die Zersetzung ausgewählter Übergangsmetallnitrate mittels TGA/DTA im Temperaturbereich zwischen 25 und 500 °C untersucht. Die im Verlauf des Abbauprozesses freigesetzten Abgase wurden dabei ebenfalls mittels Massenspektroskopie analysiert. Durch die Koppelung dieser drei Analysenmethoden konnten die einzelnen Stufen der untersuchten Nitratzersetzen relativ genau aufgeklärt werden. Im ersten Schritt des Abbauprozesses, dem i.d.R. der Schmelzvorgang vorangestellt ist, setzt bei einer Temperatur von etwa 30 °C die Dehydrierung des Nitrates (Verdampfung von Kristallwasser) ein. Ab ca. 60 °C beginnt die Zersetzung des Nitrates. Welche Reaktionen hierbei ablaufen, hängt auch von der Oxidationsempfindlichkeit des Metallkations ab. Liegt dieses in einer stabilen Oxidationsstufe vor, so bildet sich zunächst unter Abspaltung von Salpetersäure und Wasser entweder ein Hydroxid-Nitrat oder ein Oxo-Nitrat aus. Dieses wandelt sich oberhalb von 150 °C unter Freisetzung von Stickoxiden (NO, NO₂, N₂O), Sauerstoff und Wasser in das entsprechende Oxid um. Liegt das Metallkation hingegen in einer nicht stabilen Oxidationsstufe vor, so kann dieses im Verlauf des Abbauprozesses durch Nitrationen oxidiert werden. Obwohl insgesamt betrachtet in diesem Fall die gleichen Abbauprodukte gebildet werden, ist der Mechanismus der Zersetzung etwas komplexer und wird daher nachfolgend nicht im Detail erläutert. Von Interesse ist vielmehr die Frage, wie der Abbau eines Nitrats die thermische Zersetzung des Polymerharzes beeinflusst. In dieser Hinsicht erscheint insbesondere die Bildung von Salpetersäure aus den freigesetzten Stickoxiden relevant, da diese als Oxidationsmittel in den Abbauprozess des Oligomers eingreifen kann. Die in dieser Arbeit eingesetzten Metallnitrate zersetzten sich im selben Temperaturfenster wie das Oligomerharz. Dies konnte durch mehrere thermogravimetrische Analysen gezeigt werden (siehe Abschnitt 6.6.5 im Anhang).

2.4.6 Charakterisierung der aus metallhaltigen Oligoesterharzen erzeugten Oxide und Mischoxide

2.4.6.1 Spezifische Oberfläche und Porosität

Da die Aktivität eines heterogenen Katalysators unter anderem durch dessen Adsorptionsvermögen für umzusetzende Reaktanten beeinflusst wird, sollten die mittels Tintenstrahldruck erzeugten oxidischen Beschichtungen im Idealfall eine möglichst hohe spezifische Oberfläche besitzen. Da die Oberfläche einer porösen Beschichtung messtechnisch im Allgemeinen nur schwer bestimmt werden kann, wurden anstelle dessen alle konventionell dargestellten metallhaltigen Oligoesterharze durch Kalzinierung bei 400 °C in die entsprechenden Oxide überführt, um diese anschließend mit Hilfe von N₂-Physisorptionsmessungen charakterisieren zu können. Aus den hierbei aufgezeichneten Adsorptions-Desorptions-Isothermen (siehe Abschnitt 6.6.6 im Anhang) wurden jeweils die BET-Oberfläche sowie die Porenradienverteilung nach BJH bestimmt. Die

nachfolgende Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der hierbei erhaltenen Analyseergebnisse.

Tabelle 2.16: Vergleich der spezifischen Oberfläche SSA_{BET} sowie des mittleren und des häufigsten Mesoporenradius (bestimmt nach BJH aus dem Desorptionsast der jeweiligen Isotherme) der mittels Ethylenglykol-Route hergestellten Oxide und Mischoxide.

Probe	Synthese- bedingungen	häufigster		
		SSA_{BET} [m ² /g]	Porenradius [nm]	mittlerer Porenradius [nm]
Ce ₁₀₀ -Oxid	Kolben/ Ölbad	145	1,77	5,33
	Rollrandglas/ Ofen	n. b.	n. b.	n. b.
Co ₁₀₀ -Oxid	Kolben/ Ölbad	40	1,31	9,67
	Rollrandglas/ Ofen	n. b.	n. b.	n. b.
Cu ₁₀₀ -Oxid	Kolben/ Ölbad	7	1,90	5,73
	Rollrandglas/ Ofen	42	1,71	5,52
Mn ₁₀₀ -Oxid	Kolben/ Ölbad	30	1,85	4,52
	Rollrandglas/ Ofen	38	1,71	5,52
Cu ₂₀ Mn ₈₀ -Mischoxid	Kolben/ Ölbad	173	1,90	1,92
	Rollrandglas/ Ofen	74	3,85	4,27
Cu ₅₀ Mn ₅₀ -Mischoxid	Kolben/ Ölbad	60	1,77	3,32
	Rollrandglas/ Ofen	97	1,83	3,36
Cu ₈₀ Mn ₂₀ -Mischoxid	Kolben/ Ölbad	59	1,92	3,27
	Rollrandglas/ Ofen	48	1,91	6,37

Die meisten der hergestellten Oxide und Mischoxide besitzen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Hysterese zwischen Absorptions- und Desorptionsast der aufgezeichneten Physisorptionsisothermen (vgl. z.B. Abbildung 2.26). Eine derartige Hysterese wird im Allgemeinen bei mesoporösen Feststoffpulvern (mittlerer Porendurchmesser 2 bis 50 nm) beobachtet und ist auf die Kapillarkondensation von adsorbierten N₂ Molekülen zurückzuführen [251]. Auch agglomerierte Nanopartikel zeigen häufig eine Hysterese in ihren Physisorptionsisothermen. Diese wird jedoch in diesem Fall nicht durch tatsächlich existierende Poren, sondern vielmehr durch die zwischen den Partikeln ausgebildeten Hohlräume (Zwischenkornvolumen) hervorgerufen. Hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche und Porenradienverteilung unterscheiden sich die erzeugten Proben

teilweise sehr stark. Vergleicht man in diesem Zusammenhang die Analyseergebnisse der im Kolben erzeugten Materialien mit den im Rollrandglas hergestellten Proben gleicher Zusammensetzung, so stimmen die ermittelten Oberflächenwerte in einigen Fällen relativ gut und in anderen Fällen hingegen nur schlecht oder überhaupt nicht überein. Weiterhin fällt auf, dass die binären $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxide meist höhere Oberflächen als die reinen Oxide besitzen. Lediglich die CeO_2 -Proben stellen in dieser Hinsicht eine Ausnahme dar. In diesem Zusammenhang sei auf eine Veröffentlichung von Krämer et al. hingewiesen, in der der Einfluss unterschiedlicher Synthesemethoden auf die Aktivität eines Mischoxidkatalysators mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ für die Tieftemperatur-Oxidation von CO untersucht wurde [48]. Hierbei kam auch die Ethylenglykol-Methode zum Einsatz, wobei analog zu der in dieser Arbeit praktizierten Variante zunächst eine Mischung aus zwei Präkursorlösungen erzeugt wurde, um diese anschließend im Rundkolben zu temperieren. Die Zusammensetzung der eingesetzten Lösungen entsprach dabei dem in Tabelle 2.5 mit der Bezeichnung „Standard“ beschriebenen molaren Verhältnis der Ausgangskomponenten. Das hierbei hergestellte Mischoxid hatte eine spezifische Oberfläche von $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und zeigte im konventionellen Katalysator-Test im direkten Vergleich zu einem Referenzmaterial einen höheren CO-Umsatz. Die spezifische Oberfläche des in dieser Arbeit erzeugten $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Mischoxids (Synthese im Rundkolben) bewegte sich trotz angepasster Rezeptur und leicht modifizierter Synthesebedingungen in einer ähnlichen Größenordnung (siehe Tabelle 2.16). Die Zusammensetzung der zur Synthese eingesetzten Präkursorlösungen scheint daher keinen signifikanten Einfluss auf die Oberflächen des ausgebildeten Mischoxids auszuüben.

Insgesamt betrachtet lässt sich aus den vorliegenden Ergebnissen die Schlussfolgerung ableiten, dass mittels der modifizierten Ethylenglykol-Route poröse Oxide und Mischoxide dargestellt werden können. Dies ist im Hinblick auf den Einsatz der Materialien als heterogene Katalysatoren positiv zu bewerten. Andererseits stellt sich jedoch die Frage, warum die Oberflächen der synthetisierten Proben derart stark variieren. Insbesondere hinsichtlich des Einsatzes dieser Syntheseroute zur Erzeugung von kombinatorischen Katalysatorbibliotheken, bestehend aus einer Vielzahl unterschiedlich zusammengesetzter Mischoxide, hat diese Frage eine gewisse Relevanz, da häufig die Aktivität eines heterogenen Katalysators auch durch dessen Oberfläche beeinflusst wird. Im Idealfall sollten sich daher die Oberflächen der Bibliotheksproben in einer möglichst ähnlichen Größenordnung bewegen, um eine Beeinflussung der Ergebnisse des Bibliotheks-Screenings hierdurch zu minimieren. Wie im vorangehenden Abschnitt bereits dargelegt, zersetzten sich die synthetisierten metallhaltigen Harze zwar alle im gleichen Temperaturbereich, dennoch unterschieden sich diese teilweise sehr deutlich in ihrem Abbrandverhalten. Vor allem das während der thermischen Zersetzung von Ce und Mn haltigen Harzen beobachtete Aufblähen beeinflusste offensichtlich die Porengröße und Kristallinität der entstehenden Feststoffpartikel und somit auch deren spezifische Oberfläche. Dies kann etwa durch den nachfolgenden Vergleich der

Physisorptionsisothermen der beiden Mischoxide mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ veranschaulicht werden.

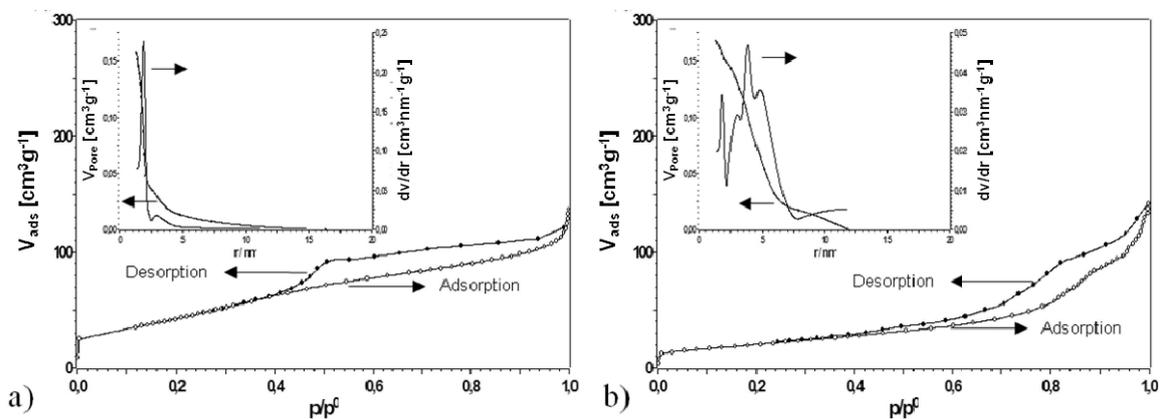


Abbildung 2.26: N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen der Mischoxide mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ die sich bei Kalzinierung von metallhaltigen Oligoesterharzen ausbildeten, die a) im Rundkolben oder b) im Rollrandglas dargestellt wurden. Die eingefügten kleineren Diagramme zeigen die aus den Desorptionsästen der Isothermen bestimmten Porenradienverteilungen nach BJH (V_{ads} : adsorbiertes Volumen; p/p^0 : reduzierter Druck; V_{pore} : Porenvolumen; r : Porenradius).

Abbildung 2.26 a) zeigt die Adsorptions-Desorptions-Isotherme des $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Mischoxids, das bei Kalzinierung des im Rundkolben hergestellten Oligoesterharzes erhalten wurde. Wie bereits erwähnt, blähte sich dieses Harz während seiner Zersetzung sehr stark auf. Hierbei bildeten sich in erster Linie vergleichsweise kleine Poren mit einem mittleren Porenradius von etwa 2 nm aus. Die thermische Zersetzung des im Rollrandglas erzeugten Harzes führte hingegen überwiegend zur Entstehung von etwa doppelt so großen Poren (vgl. Tabelle 2.16). Nach der IUPAC-Klassifizierung handelt es sich in beiden Fällen um Isothermen des Typs IV, wobei im Fall a) eine H4- und im Fall b) eher eine H3-Hysterese vorliegt. Beide Hysterese-Formen weisen auf Schlitz-Poren hin, die häufig bei Agglomeraten von plättchenförmigen Partikeln auftreten [251].

2.4.6.2 Röntgenstrukturanalysen

Zur Beurteilung von Kristallinität und Phasenzusammensetzung der hergestellten Oxide und Mischoxide wurden diese mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Es zeigte sich hierbei, dass die hergestellten Proben sowohl kristalline als auch amorphe Phasen enthalten. Um sowohl Gitterparameter und Kristallitgröße als auch den prozentualen Anteil einzelner kristalliner Phasen bestimmen zu können, wurden die aufgezeichneten Diffraktogramme (siehe Abschnitt 6.6.7 im Anhang) mit Hilfe der Rietveld-Methode ausgewertet [252]. Die nachfolgende Tabelle fasst die Ergebnisse dieser Auswertungen zusammen.

Tabelle 2.17: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse und Kristallstrukturbestimmung von konventionell dargestellten Oxiden und Mischoxiden (a_K , b_K und c_K : Gitterparameter; d_K : Kristallitgröße; Angabe des Fehlers der letzten Nachkommastelle als Zahlenwert in Klammern).

Probe	Synthesebedingungen	kristalline Phasen (Phasenanteil in %)	a_K [Å]	b_K [Å]	c_K [Å]	d_K [nm]
Ce ₁₀₀ - Oxid	Kolben/ Ölbad	CeO ₂ (100)	5,408(1)	-	-	10,4(3)
	Rollrandglas/ Ofen	CeO ₂ (100)	5,407(2)	-	-	11,7(1)
Co ₁₀₀ - Oxid	Kolben/ Ölbad	Co ₃ O ₄ (100)	8,076(2)	-	-	39(4)
	Rollrandglas/ Ofen	Co ₃ O ₄ (100)	8,072(2)	-	-	34(2)
Cu ₁₀₀ - Oxid	Kolben/ Ölbad	CuO (100)	4,6796(5)	3,4251(3)	5,1277(5)	46(1)
	Rollrandglas/ Ofen	CuO (100)	4,679(1)	3,4251(5)	5,127(1)	51(1)
Mn ₁₀₀ - Oxid	Kolben/ Ölbad	Mn ₂ O ₃ (24,5), Mn ₅ O ₈ (75,5)	-	-	-	-
	Rollrandglas/ Ofen	MnO ₂ (38) ¹ , Mn ₂ O ₃ (29), Mn ₅ O ₈ (33)	-	-	-	-
Cu ₂₀ Mn ₈₀ - Mischoxid	Kolben/ Ölbad	Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ (73), Mn ₂ O ₃ (27)	-	-	-	-
	Rollrandglas/ Ofen	CuO (14), Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ (16), MnO ₂ (2), Mn ₂ O ₃ (43), Mn ₅ O ₈ (25)	-	-	-	-
Cu ₅₀ Mn ₅₀ - Mischoxid	Kolben/ Ölbad	CuO (54), Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ (46)	-	-	-	-
	Rollrandglas/ Ofen	CuO (50), Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ (25), MnO ₂ (3), Mn ₂ O ₃ (12), Mn ₅ O ₈ (10)	-	-	-	-
Cu ₈₀ Mn ₂₀ - Mischoxid	Kolben/ Ölbad	CuO (89), Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ (11)	-	-	-	-
	Rollrandglas/ Ofen	CuO (87), Cu _{1,5} Mn _{1,5} O ₄ (13)	-	-	-	-

¹nanokristallin

Betrachtet man zunächst die Resultate der Röntgenstrukturanalyse der reinen Oxide, so fällt auf, dass diese, abgesehen von den beiden Manganoxiden, lediglich eine kristalline Phase enthalten, deren Beugungsreflexe in den aufgezeichneten Diffraktogrammen deutlich in Erscheinung treten. Dies spricht für eine hohe Kristallinität dieser Proben. Die zur Herstellung der Oxide eingesetzte Synthesevarianten (Kolben/ Ölbad oder Rollrand/ Ofen) hatten offensichtlich keinen starken Einfluss auf Form und Größe der gebildeten Kristallite, da diesbezüglich keine nennenswerten Unterschiede zwischen Oxiden gleicher Zusammensetzung festzustellen sind. Die Oxide von Ce, Co und Cu liegen in ihren typischen Kristallstrukturen vor, die sich in analoger Weise auch bei Erhitzung der eingesetzten Metallnitrat-Präkursoren auf 400 °C in einer Sauerstoffatmosphäre ausbilden würden. Cer(IV)-oxid kristallisiert in der CaF₂-Struktur, wohingegen Cobalt(II,III)-oxid als gemischtvalente Verbindung die normale Spinell-Struktur Co²⁺Co³⁺₂O₄ besitzt, in der die Co³⁺-Ionen die Hälfte der vorhandenen Oktaeder- und die Co²⁺-Ionen ein Achtel aller Tetraederlücken besetzen [215]. Die Kristallstruktur von Kupfer(II)-oxid ist monoklin und durch eine 4:4 Koordination charakterisiert, in der je

vier Sauerstoffatome quadratisch-planar um ein Kupferatom und je vier Kupferatome tetraedisch um ein Sauerstoffatom angeordnet sind [215]. Die untersuchten Co- und Cu-Oxide bestehen hauptsächlich aus vergleichsweise großen Kristalliten, was sicherlich als eine Ursache für die niedrige Oberfläche dieser Oxide genannt werden kann (vgl. Tabelle 2.16). Demgegenüber wurden bei den beiden Ce-Oxiden sehr kleine Kristallitgrößen bestimmt, was im Einklang zu der deutlich höheren spezifischen Oberfläche dieser Oxide steht.

Wie bereits angesprochen, nehmen die beiden Mn₁₀₀-Proben eine Sonderstellung in der Gruppe der reinen Oxide ein, da diese sowohl amorphe als auch kristalline Phasenanteile enthalten. Hierbei ist es besonders auffällig, dass die im Rundkolben hergestellte Probe einen vergleichsweise hohen amorphen Phasenanteil aufweist (vgl. hierzu auch Diffraktogramme in Abschnitt 6.6.7). Die in den Proben ermittelten kristallinen Phasen bestehen aus einem Gemisch der Oxide MnO₂, Mn₂O₃ und Mn₅O₈. Von diesen Oxiden kristallisiert MnO₂ meist in der Rutil-Struktur und kommt in der Natur als Mineral mit dem Namen Pyrolusit vor. Es sind jedoch auch Schicht- oder Netzwerkstrukturen von MnO₂ bekannt, in denen einfache oder mehrfache Mangandioxid-Oktaederstränge mit benachbarten Oktaedersträngen über gemeinsame Ecken verknüpft sind [253]. Diese Strukturen wurden beispielsweise in dem Mineral Ramstellit gefunden (Diaspor-Strukturtyp). Die in dem Diffraktogramm der Rollrandglas-Probe zusätzlich zu den beobachteten Reflexen der Phasen Mn₂O₃ und Mn₅O₈ auftretenden Beugungs“reflexe“ sind wegen der geringen Kristallinität dieser Phase jedoch nur unter Vorbehalt dem Pyrolusit-Strukturtyp und der Phase MnO₂ zuzuordnen. Mn₂O₃ kristallisiert dimorph als β -Mn₂O₃ im C-Typ der Seltenerdmetallsesquioxide M₂O₃ (sog. Bixbyit-Struktur) und als α -Mn₂O₃ in einer Defektvariante des Spinell-Typs [253]. In den untersuchten Proben konnte der erste Strukturtyp identifiziert werden. Mn₅O₈ bildet eine CdI₂-ähnliche Schichtstruktur, deren Oktaederlücken alternierend zu $\frac{3}{4}$ mit Mn⁴⁺ und zu $\frac{1}{2}$ mit Mn²⁺ besetzt sind ((Mn²⁺)₂(Mn⁴⁺)₃O₈) [253]. Die Tatsache, dass sich bei der thermischen Zersetzung von Mn-haltigen Oligoesterharzen ein Gemisch unterschiedlicher Oxide ausbildet, die Mn in den Oxidationsstufen II, III und IV enthalten, erscheint angesichts der gewählten Kalzinierungstemperatur ungewöhnlich. So bildet sich im Allgemeinen beim Erhitzen von Mn(NO₃)₂·6H₂O auf 500 °C an Luft zunächst Braunstein (MnO₂), der bei weiterer Temperaturerhöhung ab etwa 530 °C beginnt in Sauerstoff und das Oxid Mn₂O₃ zu dissoziieren, das sich bei Temperaturen oberhalb von 900 °C unter erneuter Sauerstoff-Abgabe in Mn₃O₄ umwandelt. Demgegenüber lässt sich Mn₅O₈ entweder durch Erhitzen von MnO(OH) (= Mn₂O₃·H₂O) auf 300-500°C oder durch Glühen von Mn₃O₄ bei 250-550 °C in Luft darstellen [215]. Über die Ursachen, die im vorliegenden Fall zur Entstehung eines Gemisches von unterschiedlichen Mn-Oxiden führte, kann an dieser Stelle lediglich spekuliert werden. Grundsätzlich ist es denkbar, dass es durch die bei der Kalzinierung freigesetzte Verbrennungswärme kurzzeitig zu einem starken Temperaturanstieg kommt, der eine Sauerstoff-Abspaltung aus bereits gebildeten MnO₂ bewirkt. Andererseits kann sich beim thermi-

schen Abbau des Oligoesterharzes sowohl Pyrolysekohlenstoff (vgl. Abschnitt 2.4.4) als auch CO ausbilden. Beide Komponenten können als Reduktionsmittel gegenüber MnO_2 auftreten [254].

Betrachtet man die im unteren Teil von Tabelle 2.17 aufgeführten Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse der binären Mischoxide von Cu und Mn, so wird deutlich, dass diese ebenfalls mehrere kristalline Phasen enthalten. Hierbei konnten sowohl die bereits im vorangehenden Abschnitt diskutierten Mn-Oxide als auch ein partiell inverser Spinell und CuO als kristalline Phasen identifiziert werden. Die Spinell-Phase konnte hierbei in allen analysierten Mischoxiden nachgewiesen werden und lässt sich laut Literatur allgemein durch folgende Formel beschreiben: $(\text{Cu}^{+}\text{Mn}_{1-2^{+}})_{\text{A}}(\text{Cu}_{1-2^{+}}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})_{\text{B}}\text{O}_4^{2-}$ [255]. Sie ist durch die Koexistenz von unterschiedlich geladenen Kupfer- und Mangan-Ionen in tetraedrischen (A) und oktaedrischen (B) Untergittern charakterisiert und zeichnet sich durch ihre Nichtstöchiometrie aus. Hierdurch kann diese Phase in begrenztem Umfang Cu- und/oder Mn-Ionen sowohl aufnehmen als auch abgeben und daher die Phasenzusammensetzung eines Mischoxids während seiner Entstehung beeinflussen. Ein Vergleich der aufgezeichneten Beugungsdiagramme, sowie der hieraus abgeleiteten kristallographischen Phasenzusammensetzung führt außerdem zu dem Ergebnis, dass Mischoxide mit einem Mn-Gehalt ≈ 50 Mol-% ähnlich zu den reinen Mn-Oxiden einen vergleichsweise hohen Anteil an amorphen Phasen enthalten (vgl. hierzu auch Diffraktogramme in Abschnitt 6.6.7). Dies trifft insbesondere auf die Mischoxide zu, die durch Kalzinierung von im Rundkoben hergestellten Oligoesterharzen erzeugt wurden. In dieser Hinsicht zeigt sich wiederum eine gute Übereinstimmung zu der bereits zitierten Studie von Krämer et al. in der ebenfalls ein amorphes Mischoxid der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ mit Hilfe der Ethylenglykol-Route dargestellt und charakterisiert wurde [48].

2.4.6.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Zur Überprüfung der elementaren Zusammensetzung der hergestellten Mischoxide wurden diese mittels standardfreier Röntgenfluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 2.18 zusammengefasst.

Tabelle 2.18: Ergebnisse der standardfreien Röntgenfluoreszenzanalyse von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidpulvern (X: Stoffmengenanteil).

Probe	Kolben/ Ölbad		Rollrandglas/ Ofen	
	X(Cu) [Mol-%]	X(Mn) [Mol-%]	X(Cu) [Mol-%]	X(Mn) [Mol-%]
$\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Mischoxid	$24,62 \pm 0,63$	$75,38 \pm 0,63$	$25,07 \pm 6,14$	$74,93 \pm 6,14$
$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Mischoxid	$54,68 \pm 0,63$	$45,32 \pm 0,63$	$48,80 \pm 1,64$	$51,20 \pm 1,64$
$\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ -Mischoxid	$82,91 \pm 0,36$	$17,09 \pm 0,36$	$82,20 \pm 3,36$	$17,80 \pm 3,36$

Ein Vergleich der gezeigten Messwerte verdeutlicht, dass laut Analyse alle untersuchten Proben, bezogen auf die jeweils einzustellende Zielzusammensetzung, einen zu hohen Kupfer- bzw. zu niedrigen Mangan-Gehalt aufweisen. Die Abweichungen bewegen sich hierbei in einer Größenordnung von 2 bis 5 Mol-% und nehmen tendenziell mit zunehmendem Kupfergehalt ab. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob die beobachteten Abweichungen ausschließlich auf tatsächliche Fehler in der Probenzusammensetzung oder zusätzlich auch auf Fehler der eingesetzten Analysemethode zurückzuführen sind. Eine Kombination von beiden Fehlerarten erscheint in diesem Zusammenhang sehr wahrscheinlich. Reale Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Zusammensetzung der erzeugten Proben sind hauptsächlich auf Wäge- und Pipettierfehler bei der Herstellung und Vermischung der zur Synthese eingesetzten Metallnitratlösungen zurückzuführen. Analysenfehler werden hingegen in erster Linie durch die Untersuchung der Mischoxide mittels standardfreier Röntgenfluoreszenzanalyse verursacht, da hierbei der Einfluss von sog. Matrixeffekten nur in begrenztem Umfang berücksichtigt wird. Mit Matrixeffekt wird in der Analysenmesstechnik der Sachverhalt bezeichnet, dass die Bildung des zur Konzentrationsbestimmung eines Elementes (Analyt) benutzten spezifischen Signals durch die anderen Elemente der Probe (Matrix) beeinflusst wird [256]. In der Röntgenfluoreszenzanalyse treten Matrixeffekte meist infolge selektiver Schwächung (Absorption und Streuung) der Anregungs- und Nutzungsstrahlung sowie durch Anregungseffekte auf. Hieran können alle Elemente einer Probe beteiligt sein. Allgemein kann sich ein durch Matrixeffekte hervorgerufener Messfehler im Bereich von bis zu 5 Mol-% bewegen. Die Diskrepanz zwischen Ist- und Soll-Zusammensetzung der untersuchten Proben könnte somit kleiner sein als dies durch die vorgestellten Analysenergebnisse suggeriert wird.

2.5 Erzeugung von Raster- und Tauchbeschichtungen auf unterschiedlichen Substratmaterialien

2.5.1 Charakterisierung der eingesetzten Substratmaterialien

Die in dieser Arbeit hergestellten oxidischen Beschichtungen wurden sowohl auf unporösen Substraten mit glatten Oberflächen als auch auf makroporösen Trägern mit vergleichsweise rauen Oberflächen abgeschieden. Zur ersten Kategorie zählten einerseits Mikroskop-Abdeckgläschen aus Borosilicatglas und andererseits polierte Silizium-Wafer. Diese wurden hauptsächlich zur Untersuchung des Aushärtungsverhaltens von aufgedruckten Tropfenrastern eingesetzt. Die Abscheidung von Beschichtungen, die in weiterer Folge hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht wurden, erfolgte hingegen auf keramischen Folien, die entweder aus Aluminium- (Keralpor 99) oder Zirkoniumoxid (PSZ, engl. partly stabilized zirconia) bestanden. Diese wurden von der Firma KERAFOL keramische Folien GmbH hergestellt und werden üblicherweise

als Sinterunterlage bei der thermischen Behandlung von keramischen Werkstoffen eingesetzt [257]. Angaben zu den Abmessungen aller Substrattypen, sowie deren Reinigung, sind im Experimentellen Teil dieser Arbeit erläutert (siehe Abschnitt 3.3).

Um die Kristallstruktur bzw. Phasenzusammensetzung der verschiedenen Substratmaterialien zu charakterisieren, wurden diese röntgenographisch untersucht (Messdaten siehe Abschnitt 6.6.7). Hierbei zeigte sich, dass das Mikroskop-Abdeckgläschen erwartungsgemäß vollständig amorph ist, da in seinem Beugungsdiagramm keine definierten Reflexe zu erkennen sind. Demgegenüber enthält das Diffraktogramm des Si-Wafers lediglich einen scharfen Beugungsreflex, welcher der $\langle 100 \rangle$ -Ebene des Si-Einkristalls zuzuordnen ist. In den Beugungsdiagrammen der beiden keramischen Substrate finden sich hingegen zahlreiche Reflexe, die im Fall des Keralpor 99-Substrates eindeutig der Kristallstruktur von $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Korund) zugeordnet werden konnten. Die im Diffraktogramm des PSZ-Substrats auftretenden Reflexe weisen hingegen sowohl auf die kubische (CaF_2 -Struktur) als auch auf die tetragonale Hochtemperaturmodifikation von ZrO_2 hin, wobei die kubische Modifikation die Hauptphase darstellt.

Tabelle 2.19: Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung der verschiedenen Substratmaterialien. Die aufgeführten Gitterparameter (a_K , b_K und c_K) wurden mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt (Angabe des Fehlers der letzten Nachkommastelle als Zahlenwert in Klammern).

Substrat	kristalline Phasen	Kristallsystem	a_K [Å]	b_K [Å]	c_K [Å]
Abdeckgläschen	amorph	-	-	-	-
Si-Wafer	Si	kubisch	n. b.	-	-
Keralpor 99	$-\text{Al}_2\text{O}_3$	trigonal	4,76202(1)	13,00060(4)	-
PSZ	ZrO_2	kubisch	5,1289(3)	-	-
		tetragonal	3,6006(2)	5,1715(4)	-

Ergänzend zu den röntgenographischen Untersuchungen wurden die beiden keramischen Substrate auch hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Weißlichtinterferometrie (WLI) charakterisiert. Abbildung 2.27 zeigt einerseits REM-Aufnahmen und andererseits WLI-Topographiebilder der Oberflächen beider Substratmaterialien.

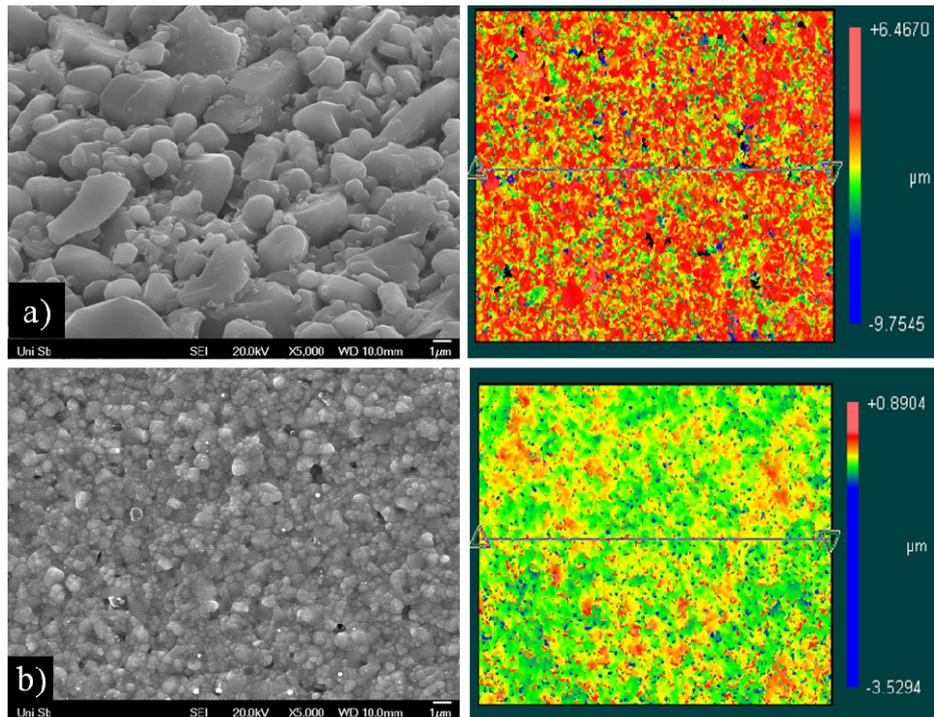


Abbildung 2.27: REM-Aufnahme und WLI-Topographiebild der Oberfläche des a) Al₂O₃- (Keralpor 99) und b) ZrO₂-Substrates (PSZ) (Vergrößerung: REM 5000x, WLI 40x).

Aus dem Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird deutlich, dass sich die keramischen Substrate hinsichtlich der Struktur ihrer Oberflächen stark unterscheiden. Die Unterschiede sind hierbei in erster Linie auf verschiedenartige Gefügestrukturen (Kornformen und -größen) zurückzuführen. Das Aluminiumoxid-Substrat besteht aus gestreckten bis plättchenförmigen Körnern mit scharfen Kanten, die eine vergleichsweise uneinheitliche Größe zwischen 1 und 5 μm besitzen. Im Gegensatz hierzu ist das Zirkoniumoxid-Substrat aus sehr gleichförmigen feinen etwa 1 μm großen Körnern aufgebaut. Die unterschiedlichen Gefügestrukturen beeinflussen sowohl Oberflächenrauheit als auch Porosität der beiden Substratmaterialien. Wie an den in Abbildung 2.27 gezeigten Topographiebildern erkennbar führt die grobe Kornstruktur des Aluminiumoxid-Substrats zu einer ausgeprägten Oberflächenrauheit (vgl. Tabelle 2.20). Gleichzeitig verleiht die geringe Packungsdichte der Körner diesem Substrat eine relativ hohe Porosität von etwa 36 bis 38 %. Die Durchmesser der im Substrat enthaltenen Poren bewegen sich laut Angabe des Herstellers in einer Größenordnung zwischen 0,3 bis 1 μm, wobei das Maximum der Porenradienverteilung bei etwa 0,9 μm liegt [257]. Das Zirkoniumoxid-Substrat besitzt hingegen durch sein sehr feinkörniges Gefüge eine nur niedrige Oberflächenrauheit und geringe Porosität.

Tabelle 2.20: Vergleich der mittels Weißlichtinterferometrie bestimmten Kennwerte der Oberflächenrauheit der beiden keramischen Substrate (R_{\max} : maximale Rautiefe; R_q : quadratische Rauheit; R_a : mittlere Rauheit).

Parameter	Einheit	Al ₂ O ₃ (Keralpor 99)	ZrO ₂ (PSZ)
R_{\max}	μm	14,0	3,6
R_q	μm	1,5	0,1
R_a	μm	1,3	0,1

Hinsichtlich der Verwendung der keramischen Substrate als Träger für oxidische Beschichtungen, die anschließend als heterogene Katalysatoren für Gasphasenreaktionen eingesetzt werden sollen, erscheint auch die Frage nach den spezifischen Oberflächen dieser Materialien von Interesse. Ein Vorteil von geträgerten Katalysatoren gegenüber sog. Vollkontakten besteht im Allgemeinen in einer Aktivitätserhöhung durch Oberflächenvergrößerung und damit einer verbesserten Ausnutzung der aufgetragenen Katalysatorkomponenten. Um diesbezüglich eine ungefähre Abschätzung treffen zu können, wurden kleine Bruchstücke von beiden Substratmaterialien zu Pulvern vermahlen, um diese anschließend mittels N₂-Physisorption zu untersuchen. Hierbei zeigte sich, dass beide Pulver nur sehr niedrige spezifische Oberflächen ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$) besitzen. Dieses Ergebnis erscheint nicht überraschend, da die keramischen Substrate im Zuge ihrer Herstellung bei hohen Temperaturen gesintert wurden und daher keine Mikro- oder Mesoporen besitzen, welche durch ihre Porenwände zur inneren Oberfläche der Materialien beitragen würden. Aus diesem Blickwinkel erweisen sich die beiden keramischen Substrate nicht unbedingt als optimale Trägermaterialien für heterogene Katalysatoren. Umso wichtiger erscheint es daher, dass der zur Aushärtung der aufgetragenen Beschichtungen eingesetzte Sol-Gel-Prozess die Ausbildung von porösen Oxiden mit hoher spezifischer Oberfläche gewährleistet.

2.5.2 Charakterisierung von auf Glas- und Silizium-Substraten aufgedruckten Tropfenrastern vor und nach ihrer Aushärtung

2.5.2.1 Optische Untersuchung von bedruckten Substraten

Um zu untersuchen, wie sich Größe und Form eines aufgedruckten Tropfens im Verlauf seiner Aushärtung zum Harz bzw. Oxid verändern, wurden mit allen eingesetzten Präkursorlösungen Serien von quadratischen Tropfenrastern auf Glas- und Silizium-Substraten erzeugt. Die pro Rasterpunkt abgeschiedenen Flüssigkeitsvolumina V_{ges} wurden in jeder Serie sukzessive erhöht. Um hierbei das Zusammenfließen von benach-

barten Tropfen zu vermeiden, wurde gleichzeitig der Abstand zwischen den Rasterpunkten schrittweise vergrößert und deren Anzahl reduziert (vgl. Tabelle 2.21). Die Bezeichnung „Tropfen“ bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die Gesamtflüssigkeitsmenge, die an einem Rasterpunkt durch Abgabe mehrerer Mikrotropfen aufgebracht wurde. Eine allgemeine Beschreibung des Ablaufs der Flüssigkeitsdosierung bzw. -abscheidung mittels Tintenstrahldruck kann Abschnitt 3.3.3 entnommen werden.

Tabelle 2.21: Pro Rasterpunkt abgeschiedenes Flüssigkeitsvolumen und zugehörige Abmessungen der mit unterschiedlichen Präkursorlösungen auf Glas und Silizium-Trägern erzeugten Serien von Tropfenrastern (V_{ges} : pro Rasterpunkt aufgebrachtes Flüssigkeitsvolumen).

Raster Nr.	V_{ges} [nl/Punkt]	Punktabstand [mm]		Anzahl Punkte		Gitterpunkte gesamt
		x	y	x	y	
1	0,10	0,4	0,4	10	10	100
2	0,78	0,4	0,4	10	10	100
3	3,90	0,8	0,8	10	10	100
4	7,80	1,4	1,4	6	6	36
5	19,49	2,5	2,5	4	4	16
6	38,98	2,5	2,5	4	4	16
7	58,46	2,5	2,5	4	4	16
8	77,95	2,5	2,5	4	4	16

Alle erzeugten Raster wurden zunächst mit Hilfe einer Mikroskopkamera abfotografiert um aus den erhaltenen Aufnahmen die Benetzungsfläche der abgeschiedenen Tropfen bestimmen zu können. Anschließend wurden die Raster entweder auf einer Heizplatte mit Temperaturregelung oder im Muffelofen ausgehärtet und daraufhin erneut mikroskopisch untersucht. Die Aushärtung mittels Heizplatte diente in erster Linie zur Nachstellung der konventionellen Synthese im Rundkolben, bei der eine Präkursorlösung zunächst für drei Stunden unter Rückfluss und anschließend für weitere 16 Stunden offen im Ölbad auf 135 °C temperiert wird. Um diese Synthesebedingungen näherungsweise nachzustellen, wurde der Ansatz verfolgt, beschichtete Substrate in einer mit Lösemitteldampf gesättigten Atmosphäre auszuhärten. Hierzu wurden diese zunächst gleichmäßig auf der kalten Heizplatte angeordnet. Anschließend wurden jeweils vier kleine Aluminium-Pfännchen mit einem 1:1 Gemisch aus Ethylenglykol und 65%iger Salpetersäure befüllt (4 x 20 µl) und auf jede der vier Ecken der Substrate gestellt. Um eine rasche Verdampfung des Lösemittelgemisches beim Aufheizen zu erreichen, wurden zur Oberflächenvergrößerung zusätzlich kleine Stücke fusselfreies Papier in die

Pfännchen gelegt. Abschließend wurden die Substrate mit Glas-Petrischalen abgedeckt und auf etwa 135 °C erhitzt. Nach dreistündiger Temperierung wurden die Petrischalen entfernt um daraufhin die Proben für weitere 16 Stunden offen bei gleicher Temperatur auszuhärten. Das vorgestellte Konzept erwies sich jedoch nicht als sehr erfolgreich, da es bereits im Zuge der Aufheizphase zu einer raschen Aushärtung der aufgetragenen Tropfenraster kam. Es stellte sich daher die Frage, ob die in den Pfännchen vorgelegte Menge an Lösemittel überhaupt ausreicht um eine Sättigung des Gasvolumens in den abgedeckten Reaktionsräumen zu erreichen. Gleichzeitig wurde eine Kondensation von verdampfter Flüssigkeit an kalten Bereichen der abdeckenden Petrischalen beobachtet, die in Kombination mit der nur unzureichenden Abdichtung der Schalen wahrscheinlich zu einem erheblichen Entzug von Lösemitteldämpfen aus der Reaktionsatmosphäre beitrug. Zur Überwindung der genannten Schwierigkeiten bestünde etwa die Möglichkeit die Substrate in einer eigens hierfür konstruierten Kammer auszuhärten, die sowohl von oben als auch von unten beheizt werden kann und zudem über eine bessere Isolierung und Abdichtung als die Petrischalen verfügt. Die Entwicklung einer solchen Kammer konnte jedoch aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Aufgrund dessen wurde das beschriebene Konzept nicht weiter verfolgt. Die meisten beschichteten Substrate wurden daher ohne flüssigkeitsgefüllte Pfännchen, entweder auf der Heizplatte oder im Muffelofen, ausgehärtet. Bei der zuletzt genannten Aushärtungsmethode wurde eine sehr niedrige Aufheizrate gewählt um ein starkes Aufschäumen der aufgedruckten Tropfen im Zuge der Aushärtungsreaktion (Oxidation von Ethylenglykol durch HNO_3) zu vermeiden. Im Gegensatz zu den konventionellen Synthesen im Rundkolben oder Rollrandglas war es hierbei nicht möglich, einen Tropfen, der keine gelöste Metallvorstufe enthielt (reines Ethylenglykol-Salpetersäure Gemisch), durch Temperierung auf 135 °C zu einem Oligoesterharz auszuhärten. Es kam vielmehr zu einer vollständigen Verdampfung der aufgetragenen Flüssigkeitstropfen. Hierbei wurden jedoch lediglich Aushärtungsversuche mit den in Tabelle 2.21 genannten Tropfenvolumina durchgeführt. Inwiefern eine starke Erhöhung des Tropfenvolumens zum Erfolg führt, kann daher nicht beurteilt werden. Im Gegensatz hierzu war es problemlos möglich, lediglich einen einzigen Mikrotropfen einer Präkursorlösungen mit Metallsalz auf einem Glas oder Silizium-Substrat aufzudrucken und diesen anschließend auszuhärten.

Die in Abbildung 2.28 gezeigten mikroskopischen Aufnahmen dokumentieren exemplarisch die Aushärtung von vier auf Glas-Substraten abgeschiedenen Tropfen gleichen Volumens, die mit Präkursorlösungen von Ce-, Co-, Cu- und Mn-Nitrat erzeugt wurden. Alle Tropfen wurden nach ihrer mikroskopischen Untersuchung im Muffelofen für 16 Stunden bei 135 °C ausgehärtet.

2.5 Erzeugung von Raster- und Tauchbeschichtungen auf unterschiedlichen Substratmaterialien 119

	Ce ₁₀₀ @Glas	Co ₁₀₀ @Glas	Cu ₁₀₀ @Glas	Mn ₁₀₀ @Glas
V _{Mikro}	102 ± 21 pl	69 ± 16 pl	87 ± 19 pl	78 ± 18 pl
n _{Mikro}	38	56	45	50
V _{ges}	3,9 ± 0,8 nl	3,9 ± 0,9 nl	3,9 ± 0,9 nl	3,9 ± 0,9 nl

Abbildung 2.28: Mikroskopische Aufnahmen (Vergrößerung 50x) von vier mit unterschiedlichen Präkursorlösungen auf Glas-Substraten aufgedruckten Tropfen gleichen Volumens vor und nach ihrer Aushärtung im Muffelofen bei 135 °C (V_{Mikro}: Volumen eines Mikrotropfens, n_{Mikro}: Anzahl der abgeschiedenen Mikrotropfen, V_{ges}: Gesamtvolumen des auf dem Substrat abgeschiedenen Tropfens)

Die Gegenüberstellung der Tropfenaufnahmen macht deutlich, dass sich alle vier Präkursorlösungen hinsichtlich der Benetzung einer glatten Glasoberfläche sehr ähnlich verhalten. Die in den oberen vier Aufnahmen zu erkennenden Kontrastunterschiede zwischen Tropfenrand und –mittelpunkt weisen auf gewölbte Tropfenoberflächen hin. Folglich benetzen diese Lösungen die eingesetzten Glas-Substrate lediglich partiell. Die hierbei von den Tropfen eingenommenen Flächen sind sich untereinander sehr ähnlich (Größenordnung ca. 0,15 mm²). Lediglich der Tropfen der Mangannitrat-Lösung nimmt aufgrund seiner merklich kleineren Benetzungsfläche eine Sonderstellung ein. Insgesamt betrachtet verhalten sich die vier Lösungen vergleichbar zu einem Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser, dessen Benetzungsverhalten auf Glas bereits in Abschnitt 2.3.1 eingehend diskutiert wurde. In diesem Zusammenhang sei wiederum auf die in Tabelle 2.7 aufgeführten Oberflächenspannungen dieser Lösungen hingewiesen. Diese sind allgemein höher als die Oberflächenspannung des Glassubstrates und bestimmen daher die Größe des sich einstellenden Kontaktwinkels bzw. die Benetzungsfläche, die von einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen auf der Oberfläche eingenommen wird. Neben der reinen Benetzung kann es zusätzlich auch zu chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Glas-Substrat und einer aufgetragenen Präkursorlösung kommen. Letztere enthält eine hohe Konzentration an Salpetersäure und kann daher die auf der Glasoberfläche vorhandenen OH-Gruppen teilweise protonieren. Außerdem kommt es wahrscheinlich auch zu einem Austausch von Kationen (z.B. Na⁺, K⁺, Ca²⁺ und Ba²⁺) aus der Glasoberfläche gegen Protonen aus der Lösung, wodurch sich letztlich Salze ausbilden können die sich auf dem Glas anlagern (Glaskorrosion) [191].

Die im Zuge des Aushärtungsprozesses ausgebildeten harzartigen Beschichtungen unterscheiden sich untereinander sehr deutlich in Größe und Form. Die im unteren Teil von Abbildung 2.28 gezeigten Aufnahmen erwecken den Eindruck, dass jede der vier Tropfen nach einem ganz individuellen Mechanismus aushärtet, der scheinbar durch die gelöste Metallvorstufe mit beeinflusst wird. In den meisten Fällen kommt es im Zuge der Aushärtung durch die zunehmende Verdampfung von Lösemittel und der hiermit gleichzeitig verbundenen Verfestigung des entstehenden Harzes, zu einer ausgeprägten Schrumpfung des Tropfens sowohl in der Höhe als auch hinsichtlich der von dem Tropfen auf dem Substrat eingenommenen Fläche. Bei eingehender Betrachtung der gezeigten Aufnahmen fällt auf, dass der Ce_{100} -Tropfen hierbei ein besonderes Verhalten zeigt, da seine Fläche nur geringfügig abnimmt. Scheinbar bildet sich an der Oberfläche dieses Tropfens im Zuge der Aushärtung vom Randbereich her eine Haut aus, welche die darunterliegende Lösung schließlich vollständig bedeckt. Die gebildete Haut besitzt vermutlich eine vergleichsweise schlechte Gasdurchlässigkeit. Hierdurch können verdampfte Lösemittelmoleküle nicht ungehindert entweichen, wodurch sich Gasblasen im inneren des Tropfens ausbilden. Diese dehnen sich mit der Zeit immer mehr aus. Hierdurch baut sich ein Druck im Tropfeninneren auf, welcher wahrscheinlich mit dazu beiträgt, dass die Haut schließlich an mehreren Stellen einreißt. Der ausgehärtete Tropfen ist daher innerlich hohl und steht nur im Randbereich in direktem Kontakt mit dem Substrat. Über einen ähnlichen Prozess härtet scheinbar auch der Cu_{100} -Tropfen aus. Es kommt hierbei jedoch zusätzlich zu einer Schrumpfung des Tropfens, wodurch die Haut vom Rand her allseitig einreißt. Dies führt schließlich zum Kollabieren der gebildeten Hohlstruktur. Hierbei entstehen Bruchstücke, die nur lose auf der Glasoberfläche aufliegen und daher durch leichte Erschütterungen ihre Position verändern oder gleich ganz vom Substrat herunterfallen können. Im Gegensatz hierzu scheint es bei der Aushärtung des Co_{100} -Tropfens zu einer verstärkten Blasenbildung zu kommen. Die Blasen sind hierbei im Zentrum des Tropfens sehr viel größer als am Tropfenrand. Es bildet sich hierdurch letztlich ein von unterschiedlich großen Poren durchsetztes Harz, das vergleichsweise gut auf der Glasoberfläche haftet. Die Aushärtung des Mn_{100} -Tropfen ist hingegen mit einer relativ starken Schrumpfung verbunden, die jedoch erstaunlicherweise keine ausgeprägte Rissbildung hervorruft.

Das hier am Beispiel von vier etwa gleich großen Tropfen beschriebene Aushärtungsverhalten, wurde weitgehend unabhängig vom aufgebrauchten Flüssigkeitsvolumen beobachtet. Abbildung 2.29 zeigt einen Vergleich der von unterschiedlich großen Tropfen auf Glas-Substraten eingenommenen Flächen als Funktion des Tropfenvolumens. Jeder Punkt in den gezeigten Diagrammen repräsentiert hierbei die gemittelte Fläche von allen in dem jeweiligen Raster (vgl. Tabelle 2.21) aufgedruckten Tropfen.

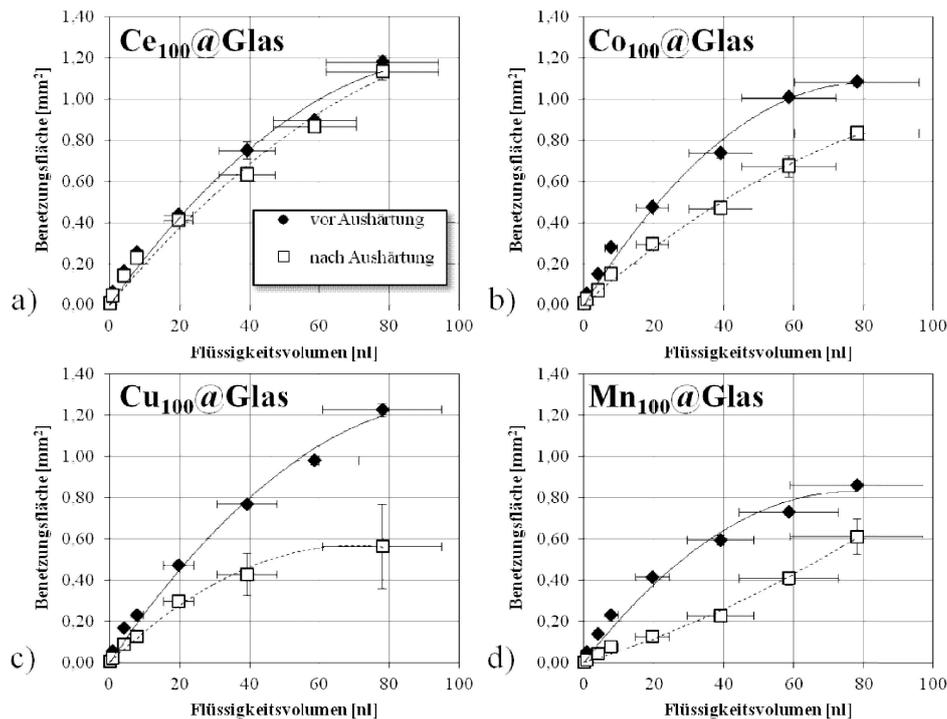


Abbildung 2.29: Vergleich der von unterschiedlich großen Tropfen (Flüssigkeitsvolumen) einer Präkursorlösung von a) Ce-, b) Co-, c) Cu- und d) Mn-Nitrat auf einem Glas-Substrat eingenommenen Fläche vor und nach der Aushärtung im Muffelofen bei 135 °C.

Die Gegenüberstellung der vier Diagramme verdeutlicht, dass sich die Benetzungsflächen von sehr kleinen Tropfen (geringes Flüssigkeitsvolumen) unabhängig von der aufgetragenen Präkursorlösung in einer ähnlichen Größenordnung bewegen. Mit zunehmender Erhöhung des Tropfenvolumens treten jedoch teilweise klar erkennbare Unterschiede auf. Diese fallen besonders bei der Mn-Nitrat Lösung ins Auge, da hier Tropfen mit einem Volumen oberhalb von 10 nl im Vergleich zu den anderen drei Lösungen eine deutlich kleinere Fläche auf dem Glas-Substrat benetzen. Bei allen Lösungen scheint die Benetzungsfäche der Tropfen zunächst stark und mit zunehmender Tropfengröße immer weniger vom aufgetragenen Flüssigkeitsvolumen abhängig zu sein. Zudem sind die Grundflächen der Tropfen eher elliptisch als kreisförmig. Die elliptische Form der Tropfenflächen kann in diesem Zusammenhang unter anderem auf die sequentielle Abscheidung vieler kleiner Mikrotropfen zurückgeführt werden. Die Mikrotropfen treffen bei der Abscheidung eines Tropfens nicht immer exakt an der gleichen Position auf, wodurch die Flüssigkeit sich nicht symmetrisch auf der Substratoberfläche ausbreitet. Gleichzeitig hat auch die Oberflächenbeschaffenheit des Glassubstrates einen Einfluss auf die Flüssigkeitsausbreitung. Der angesprochene Effekt soll nachfolgend beispielhaft anhand der in Abbildung 2.30 gezeigten Tropfenraster veranschaulicht werden, die beide durch Abscheidung einer Mn-Nitratlösung auf Glassubstraten erzeugt wurden.

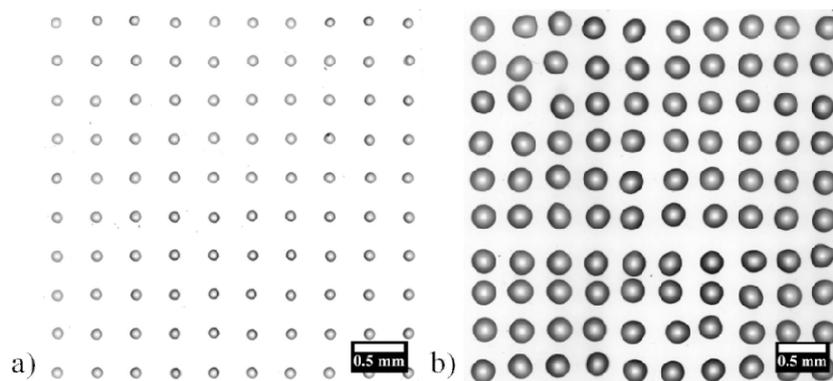


Abbildung 2.30: Mikroskopische Aufnahmen von zwei mittels Tintenstrahldruck auf Glas-Substraten abgeschiedenen Tropfenrastern einer $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ($c = 1,25 \text{ mol l}^{-1}$). Bei beiden Rastern wurde der Abstand zwischen benachbarten Punkten in x- und y-Richtung auf 0,4 mm eingestellt. Das pro Punkt abgeschiedene Flüssigkeitsvolumen betrug bei Raster a) 0,078 nl und im Fall von Raster b) 0,78 nl.

Beim rechten Raster wurde jeweils nur ein und beim linken Raster hingen zehn Mikrotropfen pro Rasterpunkt abgeschieden. Der Vergleich der beiden Aufnahmen verdeutlicht, dass mit zunehmendem Tropfenvolumen, die Symmetrie des aufgetragenen Gitters abnimmt. Wird hierbei gleichzeitig der Abstand zwischen den Rasterpunkten nicht sukzessive erhöht, kommt es ab einem bestimmten Tropfenvolumen zu einem Zusammenfließen von benachbarten Tropfen. Eine derartige Tropfenvereinigung führt jedoch im Fall eines unbehandelten Glas-Substrates nicht etwa zu einem geschlossenen Flüssigkeitsfilm, sondern vielmehr zu einer Art Inselbildung, die letztlich eine eher uneinheitliche Verteilung der aufgetragenen Flüssigkeit auf dem Substrat hervorruft.

Vergleicht man die in Abbildung 2.29 dargestellten Trendkurven der ausgehärteten Tropfen miteinander, so bestätigen diese weitgehend die Beobachtungen, welche bereits anhand der in Abbildung 2.28 gezeigten mikroskopischen Aufnahmen diskutiert wurden. Die Aushärtung von aufgedruckten Tropfen einer Co- bzw. Mn-Nitratlösung bewirkte, unabhängig von deren Volumen, eine vergleichsweise starke Schrumpfung der Tropfenfläche. Auch bei den Tropfen der Cu-Nitratlösung kam es im Zuge der Aushärtung zu einer leichten Flächenreduktion. Die entsprechende Trendkurve in Diagramm c) spiegelt dieses Verhalten jedoch nicht korrekt wieder, da bedingt durch die starke Rissbildung während der Aushärtung und der hiermit verbundenen Ablösung von Bruchstücken von der Substratoberfläche eine exakte Flächenbestimmung in diesem Fall nicht möglich war. Eine nur sehr geringe flächenmäßige Schrumpfung wurde hingegen bei Tropfen einer Ce-Nitratlösung beobachtet.

Nach der Kalzinierung der ausgehärteten Tropfenraster wurden diese erneut mikroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Kalzinierung im Allgemeinen nicht zu einer weiteren flächenmäßigen Schrumpfung der Tropfen führt. Es kommt jedoch teilweise zu einer Verstärkung der bereits vorhandenen Rissbildung, was meist ein zusätzliches Aufplatzen der entstehenden oxidischen Beschichtung bewirkt.

Um eine Vorstellung von der räumlichen Gestalt der ausgehärteten und anschließend kalzinierten Tropfen zu erhalten, wurden diese mittels Weißlichtinterferometrie (WLI) untersucht. Aus den hierbei gewonnenen Messdaten konnten 3D-Modelle der kalzinierten Tropfen erstellt werden. Abbildung 2.31 zeigt exemplarisch mehrere dieser Modelle von oxidischen Beschichtungen, die aus etwa gleich großen Tropfen ($V_{\text{Tropfen}} = 3,9 \pm 0,9 \text{ nl}$) aller vier Präkursorlösungen erzeugt wurden.

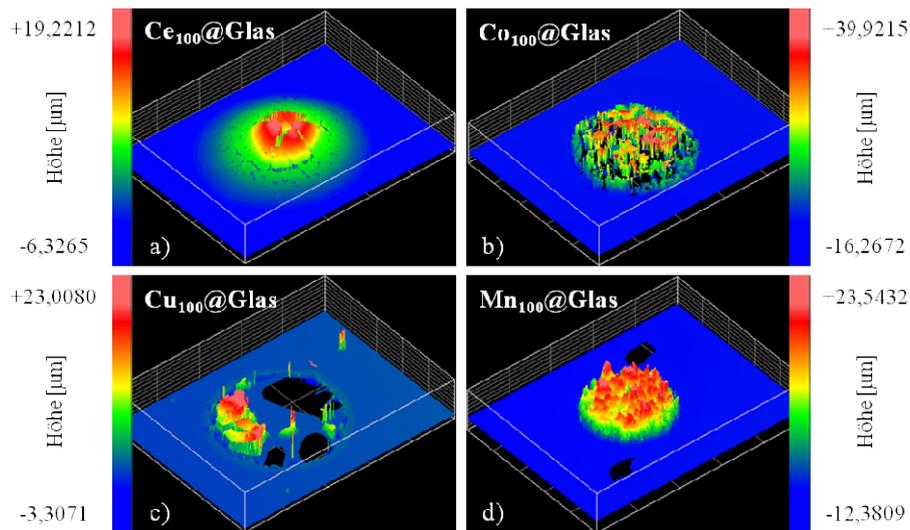


Abbildung 2.31: Farb-kodierte WLI-3D-Darstellung von vier oxidischen Beschichtungen, die durch Abscheidung und anschließende Aushärtung identischer Volumina ($3,9 \pm 0,9 \text{ nl}$) einer a) Ce-, b) Co-, c) Cu- und d) Mn-Nitratlösung auf Glas-Substraten erzeugt wurden.

Bei eingehender Betrachtung der Abbildung fällt auf, dass die 3D-Darstellungen der Co_{100} - und Cu_{100} -Beschichtung mehrere schwarze Felder enthalten. Diese Felder kennzeichnen Bereiche, die nicht korrekt dargestellt werden konnten, da die hier vorliegenden Strukturen sehr steile Flanken besaßen, die zu Lichtreflexionen führten, die nicht mit dem WLI detektiert werden konnten. Daher sind in diesen Fällen keine detaillierten Aussagen zu Form und Oberflächenbeschaffenheit der gebildeten Oxide möglich. Dennoch konnte sowohl der Durchmesser als auch die maximale Höhe dieser Beschichtungen aus den Abbildungen bestimmt werden. Im Gegensatz hierzu liefert das 3D-Modell der Ce_{100} -Beschichtung sehr viel mehr Informationen. Es ist hier deutlich erkennbar, dass diese Beschichtung in ihrem Zentrum einen großen Krater besitzt, der allseitig von plättchenförmigen Bruchstücken umgeben ist, die nach oben hin geöffnet sind. Zudem wird durch verwendete Farbkodierung ersichtlich, dass die Beschichtung zum Rand hin abflacht, d.h. die Linsenform des anfänglich aufgebackten Flüssigkeitstropfens wird durch die Aushärtung nicht vollständig zerstört. Es kommt jedoch auch im Randbereich der Beschichtung zu einer deutlich erkennbaren Rissbildung. Die Oberfläche der Mn_{100} -Beschichtung besitzt hingegen einen eher hügeligen Charakter, der darauf hindeutet, dass es durch die Kalzinierung, ähnlich zu den konventionell erzeugten Mn_{100} -Harzen, zu

einem Aufblähen kommt. In Tabelle 2.22 werden die aus den gezeigten WLI-Aufnahmen bestimmten Flächen und maximalen Strukturhöhen der vier Beschichtungen, sowie die jeweils aus Konzentration und Volumen der aufgedruckten Präkursorlösungen berechneten Oxidmassen miteinander verglichen. Hierbei ist die zuletzt genannte Angabe lediglich als Richtwert zu betrachten, da diese unter der Annahme berechnet wurde, dass nur eine oxidische Phase mit definierter Stöchiometrie vorliegt. Wie jedoch bereits anhand der Röntgenstrukturanalysen der konventionell dargestellten Oxide und Mischoxide gezeigt wurde, trifft dies zumindest im Fall des Mn_{100} -Oxids nicht zu (vgl. Tabelle 2.17).

Tabelle 2.22: Vergleich der mittels Weißlichtinterferometrie bestimmten Strukturhöhe h_{Max} und Fläche A , sowie der aus Konzentration und Volumen einer aufgedruckten Präkursorlösung auf Basis der in der Tabelle angegebenen Verhältnisformel berechneten Oxidmasse m_{kalk} von vier etwa gleich großen auf Glas-Substraten aufgedruckten Tropfen ($V_{Tropfen} = 3,9 \pm 0,9$ nl) unterschiedlicher Präkursorlösungen nach Aushärtung und Kalzinierung im Muffelofen ($V_{Zylinder}$: berechnetes Zylindervolumen, V : berechnete Volumenabnahme durch Tropfenaushärtung).

Beschichtung	Oxid	$m_{kalk}(\text{Oxid})$ [μg]	A [mm^2]	h_{Max} [mm]	$V_{Zylinder}$ [nl]	V [%]
Ce_{100}	CeO_2	0,835	0,14	0,018	2,52	35
Co_{100}	Co_3O_4	1,171	0,07	0,025	1,75	55
Cu_{100}	CuO	0,390	0,09	0,009	0,81	79
Mn_{100}	MnO_2	0,424	0,04	0,019	0,76	81

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegt bei einem aufgedruckten Flüssigkeits- bzw. Tropfenvolumen von etwa 3,9 nl die theoretisch erreichbare Oxidmasse in einem Bereich von etwa 0,4 bis 0,8 μg . Die ermittelten Strukturhöhen bewegen sich überwiegend in einer Größenordnung von etwa 20 μm . Die Beschichtungen besitzen somit in Relation zu ihrer flächenmäßigen Ausdehnung nur eine sehr geringe Höhe bzw. Schichtdicke. Die bestimmten Messwerte ermöglichen außerdem eine Abschätzung der Volumina der unterschiedlichen Beschichtungen. Als grobe Näherung kann hierzu auf Basis der vorliegenden Daten das Volumen eines Zylinders berechnet werden. Die Differenz zwischen dem aufgetragenen Tropfenvolumen von 3,9 nl und dem jeweils berechneten Zylindervolumen ermöglichen eine Beurteilung der durch die Aushärtung verursachten ungefähren Volumenabnahme V (vgl. Tabelle 2.22). Im hier betrachteten Fall bewirkte die Aushärtung beim Ce_{100} -Tropfen mit 35 % die geringste und beim Mn_{100} -Tropfen mit 81 % die stärkste Volumenreduktion. Da die Tropfen eine vergleichsweise geringe höhenmäßige Ausdehnung besitzen, hat deren Schrumpfung in der Fläche einen insgesamt höheren Anteil an der auftretenden Gesamtvolumenabnahme.

Auch auf Si-Substraten wurde eine Serie von Tropfenrastern abgeschieden, die ebenfalls vor und nach ihrer Aushärtung mikroskopisch untersucht wurden. Die Abmessungen dieser Raster und die pro Rasterpunkt abgeschiedenen Flüssigkeitsvolumina wurden dabei identisch zu den auf Glassubstraten erzeugten Rastern gewählt. Im Zuge dieser Untersuchungen stellte sich heraus, dass auf diesem Substrat-Typ die Tropfen der eingesetzten Präkursorlösungen generell etwas kleinere Benetzungsflächen als auf Glas-Substraten besitzen. Hinsichtlich der Veränderung der Tropfen im Zuge Ihrer Aushärtung bzw. Kalzinierung verhalten sich diese jedoch sehr ähnlich. Dies wird anhand der in Abbildung 2.32 gezeigten rasterelektronischen Aufnahmen deutlich.

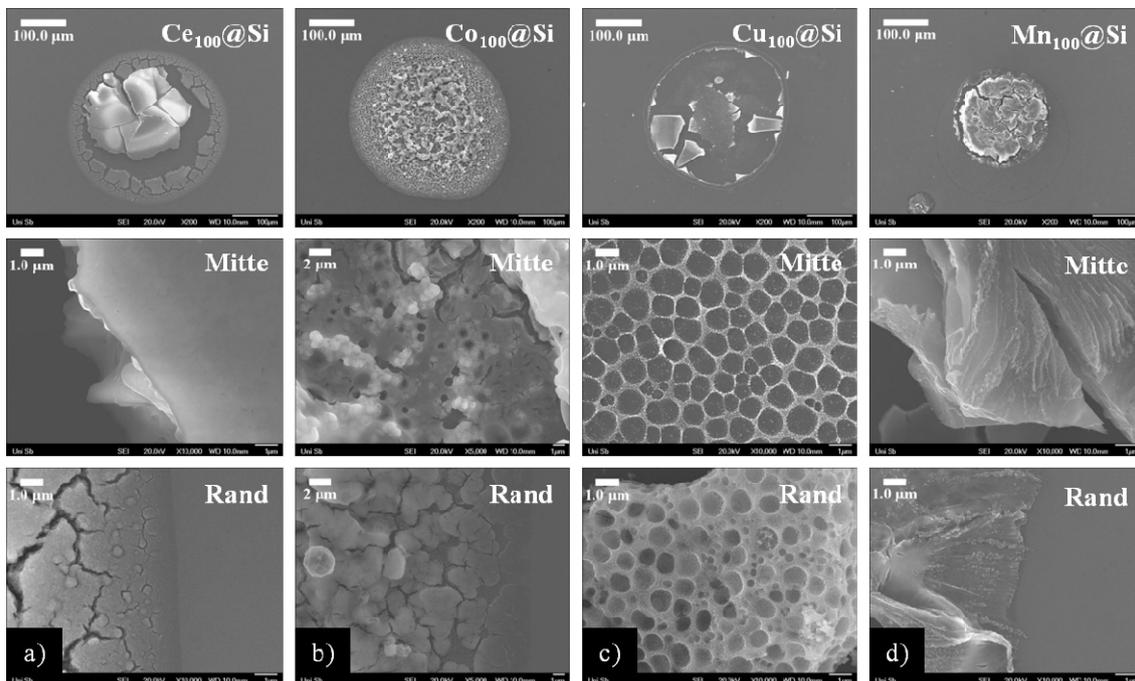


Abbildung 2.32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von vier oxidischen Beschichtungen, die durch Abscheidung und anschließende Aushärtung von Tropfen ($V_{\text{Tropfen}} = 3,9 \pm 0,9$ nl) einer a) Ce-, b) Co-, c) Cu- und d) Mn-Nitratlösung auf Si-Substraten erzeugt wurden.

Da die eingesetzten Si-Substrate eine im Vergleich zu Glas hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, war eine Besputterung der zu untersuchenden Beschichtungen mit Pt oder Au nicht erforderlich. Es konnten daher ohne größere Probleme elektronenmikroskopische Aufnahmen (Sekundärelektronenkontrast) mit unterschiedlichen Vergrößerungen erzeugt werden. Diese vermitteln einen recht detaillierten Eindruck von der Oberflächenstruktur der unterschiedlichen Beschichtungen. Besonders auffallend ist hierbei, dass sowohl die Co_{100} - als auch die Cu_{100} -Beschichtung zahlreiche Makroporen aufweist, deren Durchmesser sich in einer Größenordnung von etwa $1 \mu\text{m}$ bewegen. Die untersuchte Co_{100} -Beschichtung besitzt insbesondere in ihrem Zentrum zahlreiche solcher Poren. Die gezeigte Cu_{100} -Beschichtung ist aufgrund einer ausgeprägten Rissbildung und der hierdurch hervorgerufenen Ablösung von Bruchstücken nicht mehr voll-

ständig erhalten. Die hochaufgelöste Aufnahme eines im Randbereich noch vorhandenen Bruchstücks zeigt jedoch, dass dieses, ähnlich wie ein Schwamm, von zahlreichen Makroporen durchdrungen ist. Die fehlenden Bruchstücke ermöglichen zudem einen Blick ins Innere dieser Beschichtung. Hierbei zeigt sich, dass ein Großteil der Beschichtungsgrundfläche mit einem wabenartigen Netzwerk bedeckt ist. Die Existenz dieser Netzwerkstruktur beweist indirekt, dass es im Zuge des Aushärtungsprozesses zur Ausbildung eines Schaumes im Inneren des Tropfens kommt, der sich schließlich verfestigt. Im Gegensatz hierzu sind auf der Oberfläche der Ce₁₀₀- und Mn₁₀₀-Beschichtung keine Poren, sondern lediglich zahlreiche Risse zu erkennen, die insbesondere im flacheren Randbereich der Beschichtung verstärkt auftreten. Abgesehen von den Rissen erscheint die Oberfläche der Ce₁₀₀-Beschichtung jedoch eher glatt. Demgegenüber sind auf der Oberfläche der Mn₁₀₀-Beschichtung zahlreiche Wölbungen und Stufen zu erkennen, was auf eine raue Oberflächenstruktur schließen lässt (vgl. hierzu auch Abbildung 2.31 d)).

Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse führen insgesamt betrachtet zu der Schlussfolgerung, dass es mit Hilfe der Ethylenglykol-Methode zwar grundsätzlich möglich ist, oxidische Beschichtungen auf Glas- oder Si-Substraten zu erzeugen. Die im Zuge der Aushärtung auftretende Rissbildung und die hiermit verbundene teilweise Ablösung von Bruchstücken erweist sich hierbei jedoch im Hinblick auf die Stabilität der erzeugten Beschichtungen als großes Problem. Zur Abscheidung von kombinatorischen Katalysatorbibliotheken erscheinen daher diese Trägermaterialien als eher ungeeignet.

2.5.2.2 Spektroskopische Charakterisierung von ausgehärteten Tropfenrastern

In Analogie zu den konventionell dargestellten metallhaltigen Oligoesterharzen wurde auch bei den mittels Tintenstrahldruck abgeschiedenen Tropfenrastern der Versuche gestartet, diese nach ihrer Aushärtung zum Harz zu charakterisieren. Hierzu wurden exemplarisch zwei auf Glas-Trägern abgeschiedene Raster eines Cu₁₀₀- und Mn₁₀₀-Harzes mittels IR-ATR-Mikrospektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 2.33 dargestellt.

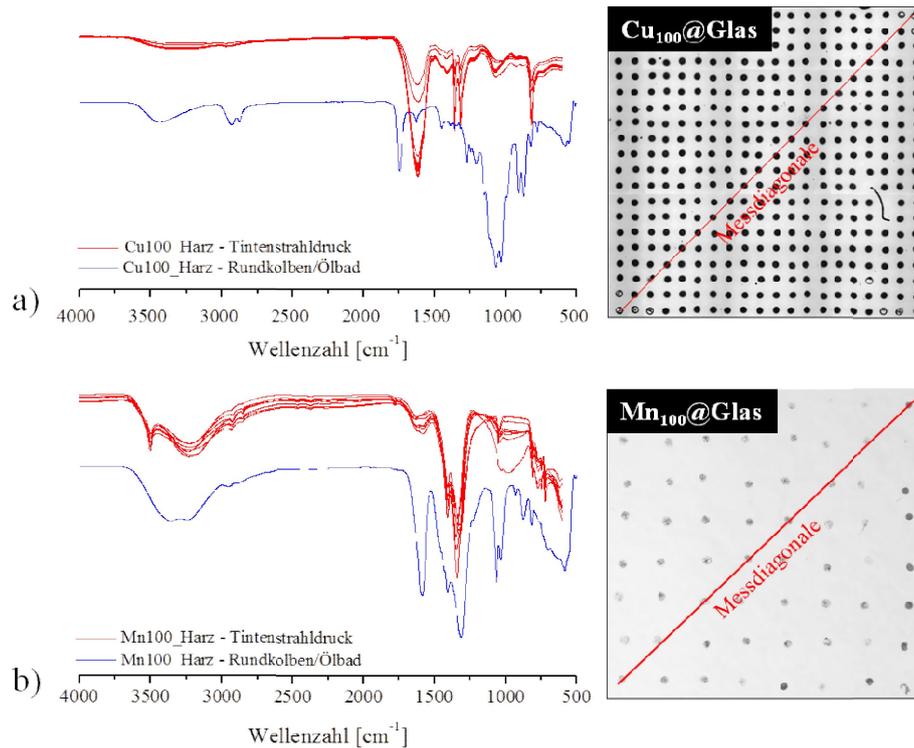


Abbildung 2.33: Vergleich der mittels IR-ATR-Mikrospektroskopie aufgezeichneten IR-Spektren von aufgedruckten metallhaltigen Oligoethylenoxalat-Harzen eines a) 20x20 Cu₁₀₀- und b) 8x8 Mn₁₀₀-Rasters auf Glas-Trägern mit IR-Spektren der konventionell im Rundkolben synthetisierten Cu₁₀₀- bzw. Mn₁₀₀-Harze. Der rechte Teil der Abbildung zeigt zwei mikroskopische Aufnahmen der beiden Raster, in denen die untersuchten Punkte mit Hilfe einer roten Flächendiagonale markiert wurden.

Es wurden jeweils alle Punkte entlang einer Flächendiagonale der beiden Raster analysiert. Die hierbei aufgezeichneten IR-Spektren werden in Abbildung 2.33 mit den Spektren der entsprechenden konventionell dargestellten Oligoesterharze verglichen. Betrachtet man zunächst die aufgezeichnete Serie von Spektren des Cu₁₀₀-Rasters, so sind sich diese bezüglich der Lage ihrer Banden sehr ähnlich, was grundsätzlich für eine nahezu identische chemische Zusammensetzung der untersuchten Rasterpunkte spricht. Hinsichtlich der Intensität der aufgezeichneten IR-Banden treten jedoch zum Teil Unterschiede auf, was wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden kann, dass die untersuchten Punkte aufgrund der im Zuge der Aushärtung auftretenden Rissbildung zum Teil optisch sehr inhomogen waren. Ungeachtet der guten Vergleichbarkeit der Spektren untereinander besitzen diese jedoch insbesondere im Fingerprint-Bereich nur eine geringe Ähnlichkeit zu dem IR-Spektrum des konventionell erzeugten Cu₁₀₀-Oligoesterharzes. Wie bereits an anderer Stelle erläutert, lässt sich die Entstehung eines Oligo- bzw. Polyesters im IR-Spektrum u. a. anhand einer C=O-Bande bei ca. 1730 cm⁻¹ nachweisen [237][238]. Koordinieren die C=O-Gruppen des Polyesters über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs an Metallionen, so kommt es zu einer Verschiebung der Bande zu niedrigeren Wellenzahlen. In der Serie von IR-Spektren des ausgehärteten Cu₁₀₀-Rasters tritt eine starke Bande bei 1618 cm⁻¹ auf, die grundsätzlich auf die Steckschwingungen von komplexierten Carbonylgruppen eines Oligo- oder Polyes-

ters zurückgeführt werden könnte. Diese Interpretation steht jedoch im Widerspruch zu den IR-Spektren des konventionell erzeugten Cu₁₀₀-Harzes, da sich hier die Lage der Carbonylbande im Vergleich zum Spektrum des metallfreien Oligoethylenoxalats nur unwesentlich verändert (vgl. Tabelle 2.13). Im konventionell erzeugten Harz werden daher die Cu-Ionen vermutlich nicht von den C=O-Gruppen des Esters komplexiert. Der hier durchgeführte Spektren-Vergleich führt daher zu der Schlussfolgerung, dass bei der Aushärtung des Tropfenrasters ein Harz entstanden ist, das sich hinsichtlich seines chemischen Aufbaus vom konventionell erzeugten Cu₁₀₀-Oligoesterharz unterscheidet. Dies könnte auf die nicht identischen Reaktionsbedingungen während des Aushärtungsprozesses zurückzuführen sein. Gegen diese Hypothese spricht jedoch die vergleichsweise gute Übereinstimmung zwischen den IR-Spektren des Mn₁₀₀-Rasters und dem Spektrum des entsprechenden konventionell erzeugten Harzes (vgl. Tabelle 2.23).

Tabelle 2.23: Gegenüberstellung der IR-Schwingungsfrequenz der C=O Streckschwingung von metallfreiem und metallhaltigem Oligoethylenoxalat (OEO) das a) im Rundkolben oder b) auf der Oberfläche eines Glas-Trägers dargestellt wurde.

Parameter	Einheit	OEO-Harz	Cu ₁₀₀ -Harz		Mn ₁₀₀ -Harz	
		a)	a)	b)	a)	b)
C=O	cm ⁻¹	1746	1749	1616	1588	1604
C=O	cm ⁻¹	-	3	130	158	142

Andererseits fällt hier auf, dass sich die Spektren der einzelnen Rasterpunkte untereinander hinsichtlich Lage und Verhältnis der auftretenden Banden unterscheiden. Folglich liegt bei dieser Probe nicht an jedem Rasterpunkt exakt die gleiche Verbindung vor. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass es im Zuge der Untersuchung zu Anhaftungen von Probensubstanz am ATR-Kristall des Spektrometers kam, die vermutlich ebenfalls die Gestalt der aufgezeichneten Spektren beeinflusst haben. Diese Anhaftungen wurden erst im Zuge einer Kontrollmessung ohne Probenkontakt, d.h. nach Untersuchung der gesamten Serie von Rasterpunkten festgestellt. Sie sind generell ein Anzeichen dafür, dass die einzelnen Punkte des Mn₁₀₀-Rasters sich hinsichtlich ihrer Konsistenz von denen des Cu₁₀₀-Rasters deutlich unterscheiden. Dies ist auch anhand der in allen Spektren auftretenden breiten Bande zwischen 3000 und 3500 cm⁻¹ zu erkennen, die auf Streckschwingungen von OH-Gruppen des gebildeten Esters oder von Ethylenglykol bzw. Wasser zurückgeführt werden können. Gleichzeitig tritt in diesem Bereich bei 3500 cm⁻¹ eine weitere Bande auf, die im Spektrum des konventionell erzeugten Harzes nicht beobachtet wird. Vermutlich wurde diese Bande durch den Kontakt des ATR-Kristalls mit dem Glas-Substrat hervorgerufen und lässt sich auf Schwingungen von OH-Gruppen auf der Glasoberfläche zurückführen [258]. Üblicherweise sollte bei einer Messung der ATR-Kristall (Spitze mit Ø ~ 100 µm und Eindringtiefe 0,5

– 2 µm) nur in Kontakt mit der zu untersuchenden Probe stehen. Dies war offensichtlich hier nicht der Fall. Mögliche Erklärungen hierfür sind einerseits ein deutlich kleinerer Durchmesser der untersuchten Rasterpunkte in Relation zum Durchmesser des Kristalls oder andererseits eine sehr geringe Schichtdicke der Rasterpunkte. Ersteres kann jedoch ausgeschlossen werden, da die untersuchten Punkte einen Durchmesser von etwa 400 µm besaßen.

2.5.2.3 Röntgenstruktur- und Elementanalyse von oxidischen Rasterbeschichtungen

Ergänzend zu den spektroskopischen Analysen wurden ausgewählte Rasterbeschichtungen nach ihrer Überführung in die entsprechenden Oxide auch mittels Röntgenbeugung untersucht. Die hierbei aufgezeichneten Diffraktogramme (siehe Abschnitt 6.6.7 im Anhang) besitzen aufgrund der eingesetzten amorphen Glaträger einen hohen Untergrund und ein vergleichsweise breites Signal bei niedrigen 2θ-Werten (20 bis 30°). Dessen ungeachtet konnten in den Beugungsdiagrammen jedoch meist auch Reflexe der aufgetragten oxidischen Beschichtungen identifiziert werden. Diese ließen sich zum Teil sogar mit Hilfe der Rietveld-Methode auswerten. In nachfolgender Tabelle sind die hierbei bestimmten kristallinen Phasen, deren Gitterparameter und Kristallitgrößen für vier ausgewählte Beschichtungen zusammengestellt.

Tabelle 2.24: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse und Kristallstrukturbestimmung von auf Glas-Trägern abgeschiedenen oxidischen Rasterbeschichtungen (a_K , b_K und c_K : Gitterparameter; d_K : Kristallitgröße; Angabe des Fehlers der letzten Nachkommastelle als Zahlenwert in Klammern).

Beschichtung	Träger	Raster	kristalline Phasen (Phasenanteil in %)	a_K [Å]	b_K [Å]	c_K [Å]	d_K [nm]
Ce ₁₀₀	Glas	20x20	CeO ₂ (100)	5,387(2)	-	-	10,4(4)
Co ₁₀₀	Glas	4x4	Co ₃ O ₄ (100)	8,065(6)	-	-	nicht bestimmbar
Cu ₁₀₀	Glas	20x20	CuO (100)	4,63(6)	3,39(4)	5,12(7)	111(225)
Mn ₁₀₀	Glas	4x4	Mn ₂ O ₃ (100)	9,39(1)	-	-	27,7(9)

Die aufgeführten Ergebnisse verdeutlichen, dass sich bei der Kalzinierung von ausgehärteten Tropfenrastern kristalline oxidische Beschichtungen ausbilden. Hierbei entstehen die gleichen kristallinen Phasen, die auch bei den konventionell erzeugten Proben gefunden wurden. Nur die Mn₁₀₀-Beschichtung nimmt in dieser Hinsicht eine Sonderstellung ein, da diese kein Gemisch unterschiedlicher Mn-Oxide sondern lediglich Mn₂O₃ als kristalline Phase enthält. Obwohl von allen vier Proben sowohl Kristallstruktur als auch Gitterparameter der vorliegenden Oxide ermittelt werden konnten, war eine Bestimmung der Kristallitgröße der identifizierten Phasen aufgrund des teilweise sehr niedrigen Signal-Rausch-Verhältnisses (Grund: sehr geringe Probenmenge) der aufgezeichneten Beugungsdiagramme nur bei der Ce₁₀₀- und Mn₁₀₀-Beschichtung möglich.

Im zuerst genannten Fall wurde eine relativ geringe Kristallitgröße bestimmt, die sich in einer zu dem konventionell hergestellten CeO_2 vergleichbaren Größenordnung bewegt (vgl. Tabelle 2.17). Die hier diskutierten Ergebnisse führen daher insgesamt betrachtet zu der Schlussfolgerung, dass die hergestellten oxidischen Beschichtungen nicht nur hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung, sondern auch bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften, den konventionell präparierten Oxiden relativ ähnlich sind.

Neben der Phasenzusammensetzung erweist sich insbesondere bei der Abscheidung von Mischoxiden auch deren Elementzusammensetzung als bedeutende Kenngröße, da diese rückwirkend zur Kontrolle der Präzision der Flüssigkeitsdosierung mittels Tintenstrahldruck eingesetzt werden kann. Die Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA) erscheint in diesem Zusammenhang als ideale Untersuchungsmethode, da Sie eine zerstörungsfreie und vor allem sehr schnelle Analyse von aufgedruckten oxidischen Beschichtungen ermöglicht. Wie bereits an anderer Stelle angesprochen, wird eine solche Analyse in manchen Fällen jedoch auch durch sog. Matrixeffekte beeinflusst. Diese können einen Über- oder Unterbefund der zu bestimmenden Elementgehalte hervorrufen. Werden wie im vorliegenden Fall dünne Beschichtungen untersucht, so regt der auftreffende Röntgenstrahl i.d.R. nicht nur die Atome in der Beschichtung, sondern auch im Trägermaterial zur Fluoreszenz an, was ebenfalls zu einer Beeinflussung der Analyseergebnisse beitragen kann. Abbildung 2.34 zeigt exemplarisch das Röntgenfluoreszenzspektrum einer CeO_2 -Rasterbeschichtung, die auf einem Glassubstrat abgeschieden wurde.

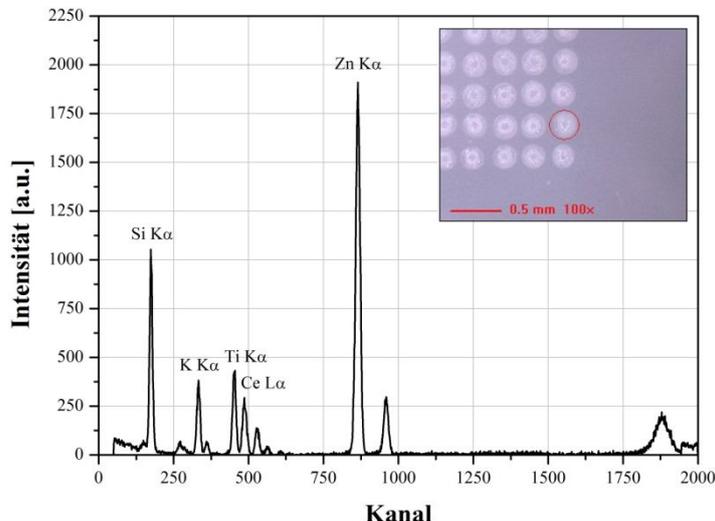


Abbildung 2.34: Röntgenfluoreszenzspektrum einer 20×20 Ce_{100} -Rasterbeschichtung auf einem Mikroskopabdeckglas aus Borosilikatglas. Die beschrifteten Signale wurden zur Bestimmung der Probenzusammensetzung herangezogen. Das in die Graphik eingefügte Foto zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Beschichtung in dem der mittels μ -RFA untersuchte Rasterpunkt mit einem roten Ring markiert wurde.

Neben Signalen, die eindeutig der aufgetragenen CeO_2 -Beschichtung zugeordnet werden können, enthält das gezeigte Spektrum zusätzliche Peaks, welche auf Elemente im Glas-Träger zurückzuführen sind. Hierbei fällt auf, dass der Träger neben Si und K auch

Ti und Zn enthält. Dies erscheint ungewöhnlich, da beide Elemente normalerweise in handelsüblichen Gläsern nicht vorkommen. Die Vermutung, dass die untersuchte Beschichtung diese Elemente als Verunreinigungen enthält, konnte hingegen durch eine Vergleichsanalyse mit einem unbeschichteten Glasträger ausgeschlossen werden (vgl. Tabelle 2.26).

Tabelle 2.25: Vergleich der μ -RFA eines unbeschichteten und eines mit CeO_2 beschichteten Glas-Substrats.

Element	nicht beschichtet		mit CeO_2 beschichtet	
	W	X	W	X
	[Gew.-%]	[Mol-%]	[Gew.-%]	[Mol-%]
Si	55,63	70,09	42,98	62,55
K	11,64	10,53	9,31	9,73
Ti	8,40	6,21	7,33	6,25
Ce	0,00	0,00	11,36	3,31
Zn	24,34	13,17	29,02	18,15

Um die störenden Matrix- und Trägereffekte zu minimieren, besteht grundsätzlich die Möglichkeit, das eingesetzte Spektrometer mit Standards bekannten Gehalts zu kalibrieren. Diese sollten hinsichtlich ihrer Beschaffenheit möglichst ähnlich zu den untersuchten Proben sein. Im vorliegenden Fall bedeutet dies jedoch, dass die Standards auf den gleichen Substratmaterialien wie die zu untersuchende Beschichtungen aufgebracht werden müssen. Insbesondere bei der Analyse von Rasterbeschichtungen mit stark variierender Zusammensetzung erweist sich eine derartige Vorgehensweise jedoch als sehr aufwendig. Es wurde daher auf eine Kalibrierung des eingesetzten Röntgenfluoreszenzspektrometers verzichtet. Ungeachtet der Tatsache, dass hierdurch die Genauigkeit der durchgeführten Analysen beeinträchtigt wurde, können dennoch aus derartigen Messdaten wertvolle Informationen gewonnen werden, die eine Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsabscheidung mittels Tintenstrahldruck ermöglichen. Dies soll nachfolgend exemplarisch anhand der Analysenergebnisse von zwei auf Glas-Substraten abgeschiedenen Cu-Mn-Mischoxidbeschichtungen veranschaulicht werden.

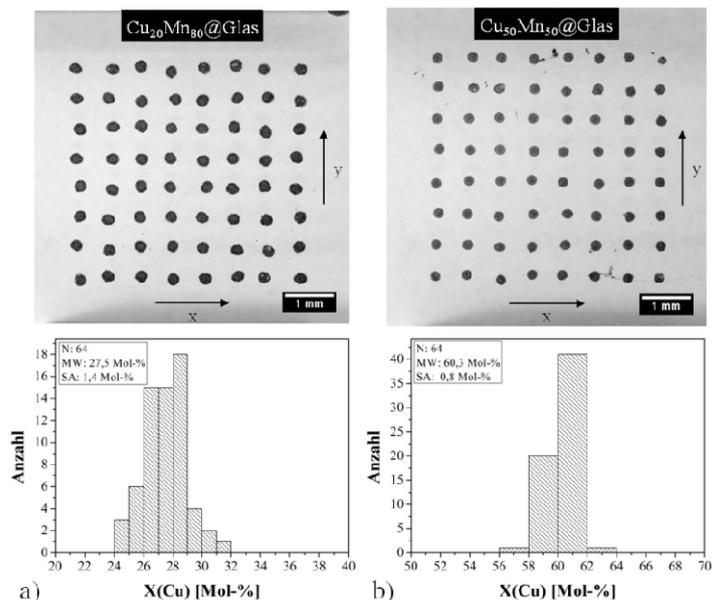


Abbildung 2.35: Ergebnisse der standardfreien μ -Röntgenfluoreszenzanalyse von zwei auf Glas-Substraten abgeschiedenen 8×8 -Punktrastern nach deren Kalzinierung im Muffelofen bei 400°C mit einer Soll-Zusammensetzung von a) $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ und b) $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$. Der obere Teil der Abbildung zeigt vergrößerte fotografische Aufnahmen der untersuchten Raster. Die Histogramme im unteren Bereich der Abbildung beschreiben die Häufigkeitsverteilung der durch einmalige Vermessung jedes Rasterpunktes bestimmten Cu-Gehalte (N: Gesamtanzahl der untersuchten Proben; MW: Mittelwert; SA: Standardabweichung).

Abbildung 2.35 zeigt zwei vergrößerte Aufnahmen der untersuchten Beschichtungen. Bei der Herstellung dieser 8×8 -Muster wurden die eingesetzten Präkursorlösungen auf jeder Rasterposition in einem immer gleichbleibenden Volumenverhältnis (1:4 links, 1:1 rechts) miteinander vermischt, um letztlich pro Muster 64 Mischoxide mit identischer Zusammensetzung darzustellen. Um die Reproduzierbarkeit der Probenabscheidung zu überprüfen, wurden beide Raster nach ihrer Fertigstellung mittels μ -RFA untersucht. Die Diagramme im unteren Teil von Abbildung 2.35 fassen die Ergebnisse dieser Analysen in Form von Häufigkeitsverteilungen für das Element Cu zusammen. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Auswertung der aufgezeichneten Röntgenfluoreszenzspektren die vom Trägermaterial hervorgerufenen Signale nicht berücksichtigt wurden. Daher kann aus den aufgeführten Messwerten der Mangengehalt der untersuchten Proben durch Differenzbildung mit dem Wert 100 berechnet werden. Bei eingehender Betrachtung der Analyseergebnisse fällt auf, dass bei beiden Proben der bestimmte Kupfergehalt deutlich oberhalb der jeweils einzustellenden Sollkonzentration liegt. Die Diskrepanz zwischen Ist- und Soll-Wert ist hierbei beim rechten Raster mit einer durchschnittlichen Abweichung von 10 Mol-% am stärksten ausgeprägt. Im direkten Vergleich hierzu liegen die mittels RFA bestimmten Cu-Gehalte der konventionell erzeugten Mischoxide dieses Typs zwar ebenfalls meist oberhalb der einzustellenden Soll-Konzentration, die beobachteten Abweichungen sind hier jedoch deutlich geringer (siehe Tabelle 2.18). Diese Feststellung kann grundsätzlich als Indiz dafür betrachtet werden, dass die geringe Schichtdicke der Rasterpunkte die Analyseergebnisse relativ

strak beeinflusst hat. Zudem hatte wahrscheinlich auch die Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Rasterpunkte einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss. Dies gilt insbesondere für sehr rissige Probenoberflächen. Durch Analyse der einzelnen Rasterpunkte an unterschiedlichen Oberflächenpositionen und anschließende Mittelwertbildung über die hierbei erhaltenen Messergebnisse, könnte dieser Fehler wahrscheinlich zumindest teilweise kompensiert werden. Dies war jedoch nicht möglich, da der Durchmesser des zur Fluoreszenzanregung auf die Probenoberfläche fokussierten Röntgenstrahl ($\sim 300 \mu\text{m}$) hierzu zu groß war. Zusätzlich zu den genannten Fehlerquellen kann angenommen werden, dass auch die tatsächliche Zusammensetzung der beiden Beschichtungen nicht exakt mit dem einzustellenden Soll-Wert übereinstimmt. Dies lässt sich einerseits auf Wägefehler bei der Herstellung der eingesetzten Präkursorlösungen und andererseits auf Fehler bei der Dosierung dieser Lösungen mittels des verwendeten Tintenstrahl Druckers zurückführen. Der zuletzt genannte Fehler wird durch die Streuung der Mikrotropfenvolumina hervorgerufen und besitzt in Relation zum Wägefehler wahrscheinlich einen deutlich größeren Einfluss auf die tatsächliche Zusammensetzung der untersuchten Rasterpunkte. Die Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsabscheidung mit Hilfe des eingesetzten Tintenstrahl Druckers lässt sich anhand der Standardabweichung der aufgezeichneten Analysenwerte beurteilen. Diese ist zusammen mit dem aus dem jeweiligen Datensatz berechneten Mittelwert ebenfalls in den in Abbildung 2.35 gezeigten Diagrammen angegeben. Wie zu sehen, tritt beim linken Raster im direkten Vergleich zum rechten Raster eine stärkere Streuung der Messdaten auf, was als Anzeichen dafür betrachtet werden kann, dass es hier bei der Dosierung von zumindest einer der beiden Präkursorlösungen zu leichten Schwankungen gekommen ist. Abgesehen hiervon, kann auf Basis der vorliegenden Ergebnisse, die Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsabscheidung jedoch als gut bis sehr gut eingestuft werden.

2.5.3 Herstellung und Charakterisierung von oxidischen Beschichtungen auf keramischen Trägermaterialien

Substrate aus Glas oder Silizium eignen sich aufgrund ihrer glatten Oberfläche grundsätzlich sehr gut zur Untersuchung des Aushärtungsverhaltens von kleinen aufgedruckten Tropfen. Als Träger für heterogene Katalysatoren sind diese Materialien jedoch eher unbrauchbar, da sie meist nur niedrige spezifische Oberflächen besitzen und zudem nahezu undurchlässig für anströmende Fluide sind. Aufgrund dessen wurden in dieser Arbeit keramische Folien aus Aluminium- und Zirkoniumoxid hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als Träger für oxidische Katalysatoren untersucht. Beide Materialien verfügen im Vergleich zu den Substraten aus Glas oder Silizium über eine deutlich höhere Oberflächenrauheit (vgl. Abschnitt 2.5.1). Zudem besitzt insbesondere das Substrat aus Aluminiumoxid eine vergleichsweise hohe Porosität und ist daher in einem gewissen Ausmaß durchlässig für Gase oder Flüssigkeiten. Diese Eigenschaft erweist sich hinsichtlich des Einsatzes als Träger für heterogene Katalysatoren als vorteilhaft, führt jedoch andererseits auch zu einer unmittelbaren Aufnahme von aufgetragenen Flüssig-

keitstropfen. Es ist daher im Allgemeinen nicht möglich, eine definierte Anzahl von Mikrotropfen unterschiedlicher Präkursorlösungen auf der Oberfläche eines porösen Substrates homogen miteinander zu vermischen, um den hierdurch ausgebildeten Tropfen anschließend in eine oxidische Beschichtung zu überführen. Wie bereits in Abschnitt 1.6 erläutert, sind mehrere Lösungsansätze für dieses Problem denkbar. So können z.B. vor der Flüssigkeitsabscheidung die Poren in der Substratoberfläche durch Auftragung einer Untergrundbeschichtung versiegelt werden. Diese Beschichtung sollte im Idealfall während der Kalzinierung des ausgehärteten Tropfens durch thermische Zersetzung wieder vollständig abgebaut werden. Obwohl die erfolgreiche Umsetzung dieses Konzeptes in der Literatur bereits beschrieben wurde [62][170], kam es im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zur Anwendung. Hierzu hätte zuerst eine geeignete Untergrundbeschichtung für das poröse Substrat entwickelt werden müssen, was aus zeitlichen Gründen jedoch nicht möglich war. Die nachfolgend beschriebenen Beschichtungsversuche sind daher insbesondere im Fall des Al_2O_3 -Substrates eher als Imprägnierungen zu betrachten.

2.5.3.1 Beschichtung im Tauchbad

Um vorab ein gewisses Grundverständnis für die Benetzungseigenschaften der beiden keramischen Trägermaterialien zu entwickeln, wurden diese zunächst großflächig mit unterschiedlichen Präkursorlösungen beschichtet. Das hierzu eingesetzte Verfahren wird nachfolgend kurz vorgestellt.

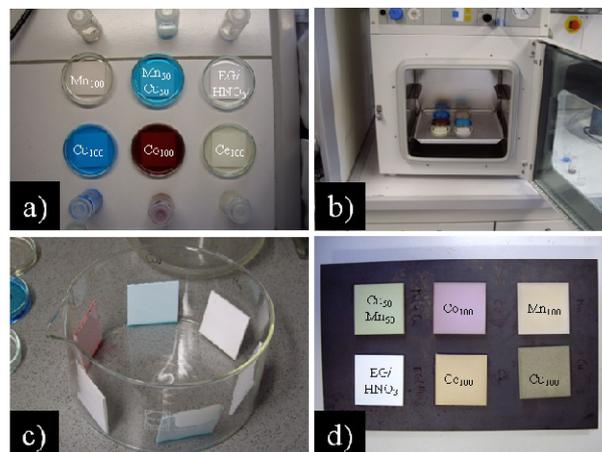


Abbildung 2.36: Tauchbeschichtung von Al_2O_3 -Substraten (Keralpor 99) als Bilderserie: a) Tauchbäder unterschiedlicher Präkursorlösungen (Ce_{100} , Co_{100} , Cu_{100} , $\text{Mn}_{50}\text{Cu}_{50}$ und HNO_3/EG) mit eingelegten Substraten, b) Vakuumbehandlung, c) Trocknung bei Raumtemperatur und d) beschichtete Substrate nach Härtung bei 135 °C im Muffelofen.

Zur Beschichtung wurden die zuvor gereinigten und getrockneten Substrate in Tauchbäder eingelegt, die entweder nur eine oder aber ein Gemisch von zwei Präkursorlösungen enthielten (siehe Abbildung 2.36 a)). Die Tauchbäder wurden anschließend in ei-

nem Vakuumtrockenschrank langsam auf etwa 10^{-2} mbar evakuiert. Hierdurch wurde die Luft in den Porenhohlräumen der Substrate sukzessiv durch Präkursorlösung verdrängt. Die austretende Luft bewirkte gleichzeitig ein leichtes Aufschäumen der Lösungen im Bad. Da die Substrate während der Beschichtung auf den Böden der Tauchbäder auflagen, waren deren Unterseiten nicht frei zugänglich und wurden daher nur teilweise benetzt bzw. imprägniert. Nach etwa 15 Minuten Vakuumbehandlung wurden die Träger wieder aus den Bädern entnommen, 45 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend bei 135 °C ausgehärtet und schließlich bei 400 °C kalzinert. Die porösen Substrate aus Al_2O_3 verfärbten sich bei der Imprägnation in der Farbe der jeweils eingesetzten Präkursorlösung, was als Beleg für eine relativ gleichmäßige Beschichtung betrachtet werden kann (vgl. Abbildung 2.36 c)). Im Gegensatz hierzu führte die Beschichtung von Zirkoniumoxid-Substraten nicht zu einer ausgeprägten Farbänderung, was für eine vergleichsweise niedrige Porosität dieses Trägermaterials spricht. Zudem wurde dieser Substrattyp von den eingesetzten Präkursorlösungen sehr schlecht benetzt, wodurch ein Teil der aufgeberachten Lösung bereits während der Entnahme aus dem Tauchbad bzw. im Zuge der Trocknung wieder von der Substratoberfläche herunterlief. Hierbei bildete sich ein eher uneinheitlicher Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche, der in weiterer Folge zur Entstehung einer sehr inhomogenen Beschichtung führte, die zudem nur schlecht auf der Substratoberfläche haftete. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes zeigt Abbildung 2.37 mehrere Fotos von beschichteten ZrO_2 - und Al_2O_3 -Substraten nach ihrer Kalzinierung bei 400 °C.

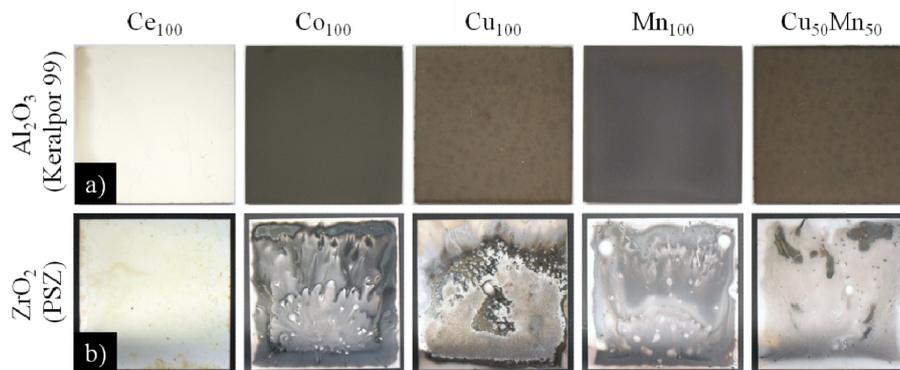


Abbildung 2.37: Fotografische Aufnahmen (Oberseite) von beschichteten Al_2O_3 - (a) und ZrO_2 -Trägern (b) nach ihrer Kalzinierung bei 400°C (Trägerabmessungen: 40x40 mm).

Wie aus den gezeigten Aufnahmen ersichtlich, konnten die Al_2O_3 -Träger vergleichsweise homogen mit unterschiedlichen Oxiden beschichtet werden. Dennoch scheint es auch hier während der Imprägnierung zur Ausbildung von kleineren Konzentrationsgradienten zu kommen. Dies lässt sich zumindest aufgrund der Farbschattierungen, die auf den Oberflächen einiger Substrate zu erkennen sind, vermuten. Aufgrund der relativ langen Behandlung der Substrate im Tauchbad unter Vakuum, wurde nicht nur die äußere sondern auch die innere Oberfläche der Substrate nahezu vollständig und zudem relativ gleichmäßig mit Präkursorlösung benetzt. Dies konnte durch Zerbrechen ausge-

wählter beschichteter Substrate und anschließende Untersuchung der ausgebildeten Bruchkanten mittels μ -RFA (Linienanalyse und Elementmapping) gezeigt werden. Die hierbei erhaltenen Analysenergebnisse sind im Anhang zu finden. Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurde die Masse der auf den Al_2O_3 -Trägern abgeschiedenen Oxide auch gravimetrisch bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Bestimmung zusammengefasst.

Tabelle 2.26: Ergebnisse der gravimetrisch bestimmten Massen m unterschiedlicher Oxide, die mittels Tauchbeschichtung auf Al_2O_3 -Trägern abgeschieden wurden (W : gravimetrisch bestimmte Massenzunahme des Trägers; n_{kalk} : auf Basis der in der Tabelle angegebenen Summenformel berechnete Stoffmenge des aufgetragenen Oxids; x_{kalk} : berechneter Stoffmengenanteil des aufgetragenen Oxids).

Beschichtung	Oxid	Träger	m [mg]	W [Gew.-%]	n_{kalk} [mmol]	x_{kalk} [Mol-%]
Ce ₁₀₀	CeO ₂	Al ₂ O ₃	251,04	2,92	1,46	1,75
Co ₁₀₀	Co ₃ O ₄	Al ₂ O ₃	108,28	1,28	0,45	0,55
Cu ₁₀₀	CuO	Al ₂ O ₃	109,72	1,34	1,38	1,71
Mn ₁₀₀	MnO ₂	Al ₂ O ₃	98,81	1,27	1,14	1,49
Cu ₅₀ Mn ₅₀	-	Al ₂ O ₃	115,10	1,41	-	-

In den meisten Fällen wurden etwa 100 bis 115 mg Oxid abgeschieden. Bezogen auf die Gesamtmasse eines beschichteten Trägers entspricht dies einem Massenanteil von etwa 1,3 bis 1,4 Gew.-%. Nur auf dem mit Ceroxid beschichteten Substrat wurde eine deutlich höhere Oxidmasse abgeschieden. Unter der Annahme, dass sich lediglich eine oxidische Phase mit definierter Stöchiometrie auf den Trägern ausbildet, lassen sich die gravimetrisch bestimmten Massen in Stoffmengen umrechnen. Auch wenn diese Annahme in einigen Fällen nicht exakt zutrifft, vermitteln die hierdurch berechneten Werte zumindest eine ungefähre Vorstellung, in welcher Größenordnung sich die abgeschiedenen Stoffmengen bewegen. Diese sollten im Idealfall bei allen Beschichtungen sehr ähnliche Werte annehmen, da auch die zur Imprägnierung eingesetzten Präkursorlösungen auf gleiche molare Konzentration eingestellt wurden. Wie aus Tabelle 2.26 ersichtlich, trifft dies jedoch nur teilweise zu. Hierbei fällt vor allem der sehr niedrige Wert, der für die Co₁₀₀-Beschichtung berechnet wurde, ins Auge. Als mögliche Erklärung hierfür ist u.a. die Verwendung eines zu großen Molmassenwertes bei der Umrechnung denkbar. Es könnte im Zuge der Kalzinierung etwa CoO anstelle von Co₃O₄ entstanden sein. Da dieses naturgemäß eine geringere Molmasse besitzt, würde die berechnete Stoffmenge deutlich ansteigen. Die Entstehung von Cobaltaluminat (CoAl₂O₄) kann

hingegen ausgeschlossen werden, da in diesem Fall die Beschichtung eine blaue Einfärbung besitzen würde.

Das hier eingesetzte Beschichtungsverfahren wird in der Fachliteratur allgemein als Kapillarimprägnierung bezeichnet und kommt häufig bei der Herstellung von Trägerkatalysatoren zur Anwendung. Hierbei wird meist eine wässrige Lösung eines Metallkomplexes zur Imprägnierung eines porösen Trägers eingesetzt, die anschließend durch Kalzinierung in ein Oxid überführt wird. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das eingesetzte Verfahren von den bereits etablierten Standardmethoden, da bei der hier praktizierten Variante eine aufgebrauchte Lösung vor der Kalzinierung zunächst mittels Sol-Gel-Reaktion ausgehärtet wurde. Hiervon abgesehen stellt sich jedoch generell die Frage, welche Wechselwirkungen zwischen den eingesetzten keramischen Trägern und den aufgebrauchten Präkursorlösungen bzw. den hieraus durch Aushärtung gebildeten Oligoesterharzen auftreten können. Betrachtet man zunächst nur die Wechselwirkung zwischen Träger und Präkursorlösung, so sind neben Benetzungs- und Aufnahmeprozessen noch zahlreiche weitere Wechselwirkungen denkbar. Zu den wichtigsten zählen hierbei die Ausbildung von oberflächlich gebundenen Verbindungen, der Ionenaustausch zwischen Träger und Lösung sowie die teilweise Auflösung des Trägers. Generell werden derartige Wechselwirkungen u.a. durch folgende Parameter beeinflusst [259]:

- ❖ Point of Zero Charge (PZC) bzw. Isoelektrischer Punkt (IEP) des oxidischen Trägers
- ❖ Ladung des Metallpräkursors (kationischer oder anionischer Komplex)
- ❖ pH-Wert der aufgebrauchten Lösung
- ❖ Natur der Liganden
- ❖ Anwesenheit konkurrierender Ionen

Betrachtet man zunächst die isoelektrischen Punkte der eingesetzten oxidischen Trägermaterialien so fällt auf, dass sich diese deutlich unterscheiden. Der IEP von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bewegt sich laut Literaturangaben im pH-Bereich zwischen 9 und 9,5. Im Gegensatz hierzu liegt der IEP von ZrO_2 etwa bei pH 4 bis 5 [260][261]. Durch Abscheidung von Präkursorlösungen auf den Trägern werden deren Oberflächen unter Ausbildung von OH-Gruppen hydratisiert. Da die pH-Werte der aufgebrauchten Lösungen aufgrund ihres hohen Gehaltes an Salpetersäure unterhalb der isoelektrischen Punkte von beiden Trägermaterialien liegen, werden die gebildeten OH-Gruppen teilweise protoniert, wodurch sich positive Ladungen ausbilden. Die Basizität der Oberflächen-OH-Gruppen und damit das Ausmaß der Protonierung, werden hierbei unmittelbar durch die Art der Kationen im oxidischen Träger und durch die Ladungsdichte an der Oberfläche bestimmt [261]. Da der IEP von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im alkalischen Bereich liegt, sind bei niedrigem pH-Wert die OH-Gruppen auf der Oberfläche größtenteils protoniert. Das sich hierbei ausbildende positive Oberflächenpotential ist daher vergleichsweise hoch. An einer geladenen Oxidoberfläche werden, wie an einer Elektrodenoberfläche, entgegengesetzt

geladene Ionen angereichert. Es bildet sich eine Grenzschicht aus, in der drei Arten von Gegenionen vorliegen können [261]:

- ❖ frei beweglich, solvatisierte Ionen in Lösung
- ❖ Ionen, die durch elektrostatische Kräfte an der Oberfläche akkumuliert werden
- ❖ Ionen, die zusätzlich durch spezifische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden werden

Die zur Imprägnierung eingesetzten Präkursorlösungen enthalten neben Protonen (Oxonium-Ionen) auch Nitrat-Ionen und komplexierte Übergangsmetallionen als elektrisch geladene Teilchen. Da die Metallionen in erster Linie von Wasser- und Ethylenglykol-Molekülen komplexiert werden, liegen vermutlich überwiegend kationische Komplexe in den Präkursorlösungen vor. Es kann daher angenommen werden, dass sich hauptsächlich Nitrat-Ionen an den positiv geladenen Oxidoberflächen anreichern, wohingegen die Metallkomplexe aufgrund ihrer positiven Ladung abgestoßen werden. Die Oberflächen der beiden oxidischen Träger können daher unter den vorherrschenden Bedingungen nicht als „supramolekulare“ Liganden für Metallionen bzw. -komplexe auftreten. Eine derartige elektrostatische Adsorption von Metallkomplexen hat Vorteile bei der Präparation von geträgerten Edelmetallkatalysatoren. So wird z.B. bei niedrigem pH-Wert $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ an die Oberfläche eines porösen $-\text{Al}_2\text{O}_3$ Trägers adsorbiert [259]. Grundsätzlich zeigen elektrostatisch gebundene Platinionen im Zuge ihrer Umwandlung zum metallischen Platin (z.B. durch Reduktion mit H_2 bei 500°C) eine geringe Tendenz zu größeren Partikeln zu sintern, was die Synthese von Trägerkatalysatoren mit hoher Dispersion der aufgebachten Aktivkomponente ermöglicht [262].

Wie bereits angesprochen sind neben der Komplexbildung an der Oxidoberfläche noch weitere Wechselwirkungen, wie etwa ein Ionenaustausch zwischen Träger und Lösung oder auch die Auflösung des Trägers möglich. Bei den hier eingesetzten Trägermaterialien sind derartige Wechselwirkungen jedoch eher auszuschließen, da diese einerseits in ihren Porenhohlräumen keine austauschbaren Ionen enthalten und andererseits selbst in starken Säuren nur schwer löslich sind. Zusammenfassend kann somit die Protonierung der Oberflächen-OH-Gruppe und die hieraus resultierende positive Aufladung der Trägeroberfläche, die abstoßend auf gelöste kationische Komplexe wirkt, als wichtigste Wechselwirkung zwischen den eingesetzten keramischen Substraten und einer aufgebrachtten Präkursorlösung betrachtet werden. Diese Wechselwirkung erscheint einerseits im Hinblick auf die Aushärtung der Präkursorlösungen mittels Sol-Gel-Reaktion und andererseits bezüglich der Haftung des hierbei gebildeten Harzes auf der Substratoberfläche nicht ganz unbedeutend. Die Protonierung der Oberflächen OH-Gruppen bewirkt zum einen eine Änderung des pH-Wertes der Präkursorlösung und außerdem eine Anreicherung von Nitrationen in unmittelbarer Nähe der Oxidoberfläche. Inwiefern sich dies positiv oder negativ auf den Sol-Gel-Aushärtungsprozess auswirkt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht und lässt sich daher an dieser Stelle nur schwer beurteilen. Nach der Aushärtung einer Präkursorlösung sollte sich im Idealfall eine adhäsive

Wechselwirkung zwischen dem keramischen Träger und dem entstandenen Oligoesterharz ausbilden. Hierbei unterscheidet man allgemein zwischen spezifischer und mechanischer Adhäsion [263]. Letzteres lässt sich durch eine Art Verklammerung der aufgetragenen Beschichtung in den Vertiefungen (Poren, Rauigkeit) des Substrates erklären. Grundvoraussetzung für eine mechanische Adhäsion sind gute Benetzung des Substrates durch die aufgetragene Lösung und niedrige Viskosität. Die spezifische Adhäsion wird hingegen durch Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen Substratoberfläche und Beschichtung hervorgerufen. Eine optimale Haftung kann hierbei i.d.R. durch ionische oder kovalente Bindungen erreicht werden. Weitaus häufiger treten jedoch schwächere Bindungstypen auf, zu denen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Dispersionskräfte zählen. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, welche Ladung die während der Sol-Gel-Reaktion entstehenden Oligoester-Komplexe besitzen, da deren Gesamtladung letztlich darüber entscheidet, ob eine anziehende oder abstoßende elektrostatische Wechselwirkung mit der positiv geladenen Substratoberfläche erfolgen kann. Wie bereits in Abschnitt 2.4.5 erläutert, werden gelöste Metallionen von den Carbonylgruppen der Oligoester koordiniert, d.h. die gebildeten Komplexe besitzen eine positive Gesamtladung und sollten daher von der Substratoberfläche eher abgestoßen werden.

2.5.3.2 Erzeugung von Rasterbeschichtungen mittels Tintenstrahldruck

Durch die im vorangehenden Abschnitt diskutierten Versuchsergebnisse konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der eingesetzten Beschichtungsmethode hauptsächlich auf dem porösen Trägermaterial aus $\text{-Al}_2\text{O}_3$ homogene oxidische Beschichtungen abgeschieden werden konnten. Deshalb wurde nur dieser Substrattyp für Beschichtungsversuche mittels Tintenstrahldruck herangezogen. Die hierbei zwischen einem aufgedruckten Mikrotropfen und dem porösen Trägermaterial auftretenden Wechselwirkungen sind grundsätzlich identisch zu einer Tauchbeschichtung. Unterschiede bestehen jedoch hinsichtlich der Spreitung und Adsorption eines aufgetragenen Tropfens. Im Fall der Tauchbeschichtung wurde jedes eingesetzte Substrat großflächig mit einer Präkursorlösung benetzt. Um hierbei die inneren Porenhohlräume des Trägers besser mit Lösung zu durchtränken, erfolgte die Beschichtung in einer evakuierten Kammer. Im Unterschied hierzu wird bei der Beschichtung mittels Tintenstrahldruck eine vergleichsweise geringe Lösungsmenge auf die Substratoberfläche aufgebracht. Die Flüssigkeit wird hierbei jedoch nicht als ein großer Tropfen, sondern vielmehr schrittweise in Form von vielen kleinen Mikrotropfen auf der Substratoberfläche abgeschieden. Beim Auftreffen eines solchen Tropfens kommt es zu einer Spreitung und gleichzeitig zu einer Aufnahme durch das poröse Trägermaterial. Die Geschwindigkeit der Tropfenaufnahme hängt einerseits von den rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit und andererseits von der Anzahl, Größe und Form der Poren im Benetzungsbereich sowie von deren Sättigung mit Flüssigkeit ab. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert bewegt sich die Viskosität

der eingesetzten Präkursorlösungen in einem Größenbereich zwischen 10 und 15 mPas (vgl. Tabelle 2.7), d.h. diese Lösungen sind leicht viskoser als Wasser und breiten sich daher etwas langsamer auf der Oberfläche und in den Porenholräumen des Substrates aus. Die Porosität des eingesetzten Al_2O_3 -Trägers liegt bei etwa 38 %, wobei die in dem Material enthaltenen Makroporen einen mittleren Durchmesser von ca. 1 μm besitzen (siehe Abschnitt 2.5.1). Die Porenöffnungen auf der Trägeroberfläche sind daher zu klein um einen auftreffenden Tropfen komplett aufnehmen zu können. Da die eingesetzten Substrate vor ihrer Beschichtung für mehrere Tage in einem Exsikkator über Kieselgel getrocknet wurden, kann angenommen werden, dass deren Porenholräume nur zu einem sehr geringen Anteil mit Flüssigkeit (Wasser aus der Umgebungsluft) gefüllt waren. Aufgrund dessen konnten die eingesetzten Substrate als starke Flüssigkeitsadsorber auftreten. Trifft ein Mikrotropfen auf die Oberfläche eines solchen Substrates, so wird er bereits unmittelbar nach seinem Aufprall vollständig vom Substrat aufgenommen und kann sich somit nicht auf der Oberfläche mit nachfolgend auftreffenden Tropfen vermischen. Ein Modell zur Beschreibung der Spreitung und Absorption eines Tropfens auf der Oberfläche eines porösen Substrates wurde für den Grenzfall vollständiger Benetzung bereits in Abschnitt 1.4.3.3 kurz vorgestellt. Durch die sequentielle Abscheidung mehrerer Mikrotropfen auf unterschiedlichen Positionen der Substratoberfläche werden die Poren in unmittelbarer Umgebung dieser Positionen schrittweise mit Präkursorlösung aufgefüllt. Gleichzeitig bewirken Kapillarkräfte, ähnlich wie in der Dünnschichtchromatographie, eine Ausbreitung der Lösung im Substratinneren, die sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche erfolgt. Die maximale Flüssigkeitsausbreitung (Wanderungstrecke der Flüssigkeitsfront) wird hierbei u.a. durch das Volumen der aufgebrauchten Präkursorlösung, deren physikalischen Eigenschaften (Oberflächenspannung, Viskosität) und durch die Porenstruktur des Trägermaterials bestimmt. Wie bereits im vorangehenden Abschnitt diskutiert kommt es im vorliegenden Fall aufgrund abstoßender Ladungen zu keiner nennenswerten Wechselwirkung zwischen der Trägeroberfläche und einer gelösten Metallvorstufe, d. h. die Vorstufe wird durch das Lösemittel relativ homogen in den Holräumen des Trägers verteilt. Im Zuge der sich anschließenden Aushärtung und Kalzinierung wandelt sich die aufgebrauchte Lösung in ein Oxid bzw. Mischoxid um, was im Fall von farbigen Oxiden sehr deutlich anhand eines runden Fleckes auf der Substratoberfläche zu erkennen ist.

Analog zu den auf Glas- und Silizium-Substraten abgeschiedenen Tropfenrastern (siehe Abschnitt 2.5.2), wurden auch auf den porösen Al_2O_3 -Trägern quadratische Rastermuster aufgedruckt. Um hierbei einen Zusammenhang zwischen dem aufgebrauchten Lösungsvolumen und der Flächenausdehnung eines nach der Kalzinierung auf der Substratoberfläche ausgebildeten Beschichtungsflecks bzw. -punktes herzustellen, wurden zunächst Rastermuster hergestellt, in denen das pro Punkt abgeschiedene Flüssigkeitsvolumen schrittweise erhöht wurde. Durch Kenntnis des genannten Zusammenhangs ist es möglich, den Abstand zwischen benachbarten Positionen eines Rasters so einzustellen, dass einerseits Überlagerung benachbarter Punkte vermieden und andererseits eine

möglichst hohe Punktdichte erreicht werden kann. Zu Vergleichszwecken wurden die Raster mit zwei verschiedenen Präkursorlösungen erzeugt, einerseits mit einer $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen und andererseits mit einem 1:1 Gemisch aus einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ - und einer $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung. Nachfolgende Tabelle beschreibt die zur Erzeugung der Raster an unterschiedlichen Positionen aufgetragenen Flüssigkeitsvolumina, sowie die hierbei eingestellten Punktabstände.

Tabelle 2.27: Aufbau der mittels Tintenstrahldruck auf porösen Al_2O_3 -Substraten erzeugten Rasterbeschichtungen, bei denen das aufgetragene Flüssigkeitsvolumen graduell erhöht wurde. Zur Abscheidung der Raster wurde einerseits eine $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und andererseits ein 1:1 Gemisch aus einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ - und einer $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung verwendet. Alle Lösungen hatten, bezogen auf das jeweilige Metallnitrat, eine Konzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ (n_{Mikro} : Gesamtanzahl der pro Rasterpunkt aufgetragenen Mikropfen; V_{ges} : pro Rasterpunkt aufgetragenes Gesamtlüssigkeitsvolumen).

Reihe	Co_{100}		$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$		Punktabstand [mm]		Punktanzahl	
	n_{Mikro} /Punkt	V_{ges} [nl/Punkt]	n_{Mikro} /Punkt	V_{ges} [nl/Punkt]	x	y	x	y
1	1	0,087	1	0,097	0,4	0,4	75	5
2	9	0,784	8	0,776	0,4	0,4	75	5
3	45	3,920	40	3,879	0,8	0,8	38	3
4	89	7,753	80	7,757	1,4	1,4	22	2
5	224	19,513	201	19,490	2,5	2,5	13	1
6	447	38,938	402	38,981	2,5	2,5	13	1
7	671	58,451	603	58,471	2,5	2,5	13	1
8	895	77,963	804	77,961	2,5	2,5	13	1
9	1119	97,476	1005	97,452	2,5	2,5	13	1
10	1342	116,902	1206	116,942	2,5	2,5	13	1
11	1566	136,414	1407	136,432	2,5	2,5	13	1

In Abbildung 2.38 sind Photographien der nach der Kalzinierung auf den beiden Trägeroberflächen ausgebildeten Muster gezeigt. Wie zu sehen, bestehen diese aus einer Abfolge von unterschiedlich großen Punkten. In den Diagrammen im rechten Teil der Abbildung wurden die aus lichtmikroskopischen Aufnahmen bestimmten gemittelten Flächen dieser Punkte gegen das jeweils aufgetragene Flüssigkeitsvolumen aufgetragen. In diesem Zusammenhang muss jedoch noch erwähnt werden, dass bei beiden Rastern die zweite Punktreihe von oben nicht vermessen werden konnte, da sich hier, aufgrund

eines zu geringen Punktabstandes, die aufgetragenen Punkte gegenseitig überlagern. Wie anhand der in die Diagramme eingezeichneten Trendlinien zu erkennen, wächst die Fläche der Punkte erwartungsgemäß proportional mit dem aufgetragenen Lösungsvolumen an. Der Anstieg verläuft kurvenförmig, d.h. mit ansteigendem Volumen (V) nimmt die Punktfläche weniger stark zu, da die sich im Substrat ausbreitende Flüssigkeitsfront näherungsweise als Halbkugel beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 1.14) deren Fläche sich proportional zu $V^{2/3}$ verhält. Im Fall der auf Glas-Substraten abgeschiedenen Rasterbeschichtungen wurde in diesem Zusammenhang eine ganz ähnliche Beobachtung gemacht (vgl. Abbildung 2.29). Die Rasterpunkte sind hier jedoch hinsichtlich ihrer flächenmäßigen Ausdehnung deutlich kleiner (vgl. Diagramm in Abbildung 2.38 a)). Diese Feststellung verdeutlicht, wie stark die Ausbreitung einer Präkursorlösung auf der Oberfläche eines porösen Al_2O_3 -Substrats durch Kapillarkräfte beeinflusst wird.

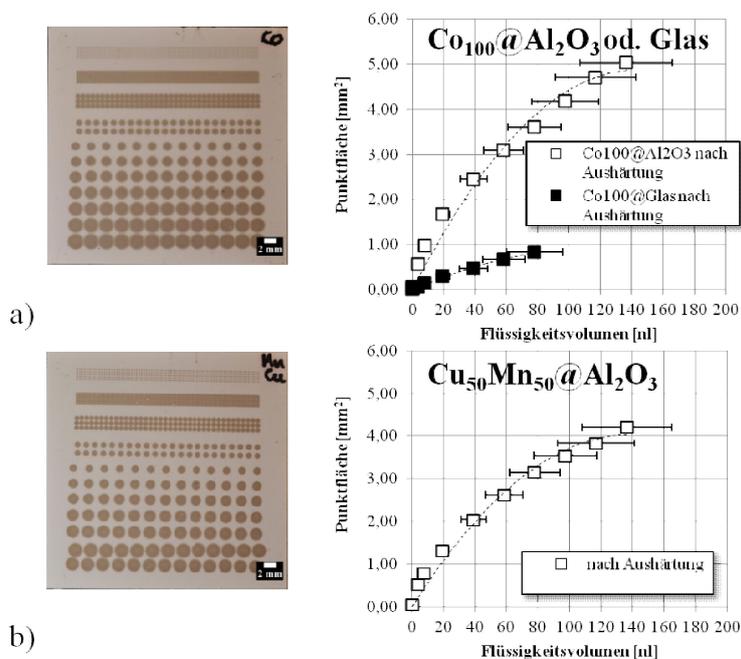


Abbildung 2.38: Photographische Aufnahmen einer a) Co_{100} - und b) $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Rasterbeschichtung auf porösen Al_2O_3 -Trägern bei denen das aufgetragene Flüssigkeitsvolumen graduell erhöht wurde. Die Diagramme im rechten Teil der Abbildung beschreiben die Abhängigkeit der Fläche eines Rasterpunktes vom jeweils aufgetragenen Volumen an Präkursorlösung. Das Diagramm der Co_{100} -Beschichtung enthält zu Vergleichszwecken auch die Fläche von entsprechenden Rasterpunkten, die auf einem Glassubstrat abgeschieden wurden.

Es fällt auf, dass sich die beiden in Abbildung 2.38 gezeigten Rasterbeschichtungen hinsichtlich der Flächen ihrer Punkte unterscheiden. So sind die Punkte des Co_{100} -Rasters deutlich größer im Vergleich zu den Punkten des $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Rasters. Dies erscheint angesichts der Tatsache, dass zur Abscheidung beider Muster, nahezu identische Volumina an Präkursorlösung aufgebracht wurden, zunächst ungewöhnlich. Anderer-

seits kann diese Feststellung jedoch auch als Beleg dafür betrachtet werden, dass die Ausdehnung einer Flüssigkeit auf und in dem porösen Al_2O_3 -Träger relativ stark durch deren rheologische Eigenschaften beeinflusst wird. Da die $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung im Vergleich zu dem aufgedruckten Lösungsgemisch eine niedrigere Viskosität besitzt (vgl. Tabelle 2.7), kann diese sich ausgehend von der Position der Flüssigkeitsaufgabe in kürzerer Zeit stärker ausbreiten, was letztlich zur Ausbildung einer insgesamt größeren Punktfläche führt.

Bei Vermessung der einzelnen Punkte der beiden Raster zeigte sich außerdem, dass diese, ähnlich zu den auf Glas-Substraten abgeschiedenen Tropfen, eher eine elliptische und keine perfekte Kreisform besitzen. Dies soll in nachfolgender Tabelle anhand der für ausgewählte Punkte des Co_{100} -Rasters bestimmten numerischen Exzentrizität verdeutlicht werden (vgl. Abschnitt 2.3.1.6).

Tabelle 2.28: Vergleich der numerischen Exzentrizität von ausgewählten Punkten der auf einem porösen Al_2O_3 -Substrat abgeschiedenen Co_{100} -Rasterbeschichtung.

Reihe Nr.	V_{ges} [nl/Punkt]	[μm]	[μm]	
4	7,753	1264	1254	0,13
5	19,513	1573	1500	0,30
6	38,938	1830	1756	0,28
7	58,451	2072	1971	0,31
8	77,963	2261	2099	0,37

Folglich breitet sich auf der Oberfläche eines porösen Al_2O_3 -Substrates eine aufgebraute Präkursorlösung nicht vollkommen gleichmäßig aus. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Porenstruktur des eingesetzten Substrattyps begründet, da diese ebenfalls die Kapillarität bzw. das Ausbreitungsverhalten einer aufgebrauchten Flüssigkeit beeinflusst. Wie bereits angesprochen, bewegen sich die Durchmesser der im Substrat enthaltenen Makroporen in einer Größenordnung zwischen 0,3 bis 1 μm , wobei das Maximum der Porenradienverteilung bei etwa 0,9 μm liegt [257]. Es kann hierbei angenommen werden, dass diese Poren im Vergleich zu einer idealisierten zylinderförmigen Kapillare eher einen mehr oder weniger stark verzweigten Verlauf besitzen. Zudem können entlang des Verlaufs einer Pore sowohl deren Durchmesser als auch der Neigungswinkel der Porenwände variieren. Die unregelmäßige Geometrie der Poren wirkt sich unmittelbar auf die Kapillarkräfte aus, die für die Ausbreitung der Präkursorlösung im Substrat verantwortlich sind.

2.5.3.3 Röntgenstruktur- und Röntgenfluoreszenzanalyse von beschichteten Al₂O₃-Trägern

Um zu untersuchen, inwiefern sich im Zuge der Kalzinierung eines beschichteten Al₂O₃-Trägers kristalline oxidische Phasen ausbilden, wurden die im Tauchbad beschichteten Träger mittels Röntgenbeugung analysiert, da nur bei diesem Probenotyp die aufgebrauchte Menge an Oxid ausreichte, um in den aufgezeichneten Beugungsdiagrammen neben den Signalen des Trägers zusätzlich auch Reflexe der aufgetragten Beschichtungen erkennen zu können. Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse- und Kristallstrukturbestimmung mit den hierbei aufgezeichneten Diffraktogrammen (siehe Abschnitt 6.6.7 im Anhang) sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2.29: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse- und Kristallstrukturbestimmung der im Tauchbad beschichteten Al₂O₃-Trägern nach deren Kalzinierung bei 400°C (a_K, b_K und c_K: Gitterparameter; d_K: Kristallitgröße; Angabe des Fehlers der letzten Nachkommastelle als Zahlenwert in Klammern).

Beschichtung	Träger	kristalline Phasen neben Al ₂ O ₃ (Phasenanteil in %)	a _K [Å]	b _K [Å]	c _K [Å]	d _K [nm]
Ce ₁₀₀	Al ₂ O ₃	CeO ₂ (5,3)	5,4158(5)	-	-	5,6(1)
Co ₁₀₀	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄ (3,3)	8,085(1)	-	-	13,4(5)
Cu ₁₀₀	Al ₂ O ₃	CuO (n.b.)	4,699(4)	3,440(3)	5,118(5)	11,1(4)
Mn ₁₀₀	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃ (0,37)	9,392(3)	-	-	45(12)
Cu ₅₀ Mn ₅₀	Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-

In den meisten Beschichtungen konnten die gleichen kristallinen Phasen identifiziert werden, die auch in den konventionell dargestellten Pulverproben und bei den auf Glas-Substraten erzeugten Rasterbeschichtungen nachgewiesen wurden. Lediglich im Diffraktogramm des Trägers, der mit einem 1 zu 1 Gemisch aus einer Cu(NO₃)₃- und einer Mn(NO₃)₃-Lösung beschichtet wurde, konnten neben Al₂O₃ keine anderen kristallinen Phasen ermittelt werden. Dieses Ergebnis lässt sich so interpretieren, dass hier entweder die Reflexe der gebildeten Oxide bzw. Mischoxide von den Signalen des Trägers komplett überlagert werden, oder aber die ausgebildeten Phasen liegen vollständig in amorpher Form vor. In der Gruppe der identifizierten kristallinen Oxide besitzt CeO₂ die geringste Kristallitgröße. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch bei den im Rundkolben bzw. Rollrandglas synthetisierten Oxiden festgestellt. Hiervon abgesehen, enthalten die konventionell erzeugten Oxide jedoch im direkten Vergleich mit den Beschichtungen überwiegend deutlich größere Kristallite (vgl. Tabelle 2.17).

Ergänzend zu den röntgenographischen Untersuchungen, wurden die beschichteten Al₂O₃-Träger auch mittels μ -RFA charakterisiert. Hierbei bestand primär das Ziel, die Verteilung der jeweils aufgetragten Beschichtung auf der Substratoberfläche zu unter-

suchen. Daher wurde ein sog. Elementmapping durchgeführt. Hierzu wurde fast die gesamte Oberseite eines beschichteten Trägers, d.h. die Seite, welche auch während der Imprägnierung im Tauchbad nach oben zeigte, schrittweise mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer abgerastert. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in nachfolgender Abbildung in Form von farbkodierten Vierecken (Elementmaps) dargestellt.

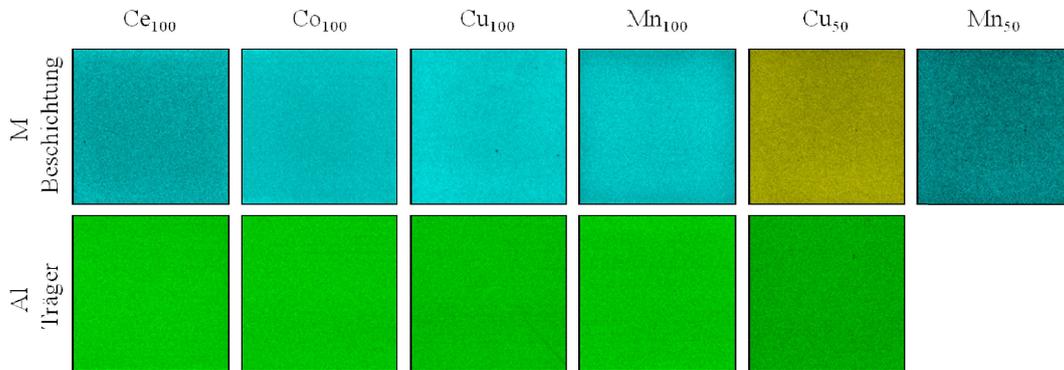


Abbildung 2.39: Ergebnisse des Elementmappings mittels standardfreier μ -RFA von im Tauchbad beschichteten Al_2O_3 -Trägern nach deren Kalzinierung bei $400^\circ C$. (Mapping-Matrix: 256×256 Messpunkte bei 35×35 mm Kantenlänge, 300 msec Messzeit pro Punkt, 40 kV, $535 \mu A$, Messfleck-Größe: $300 \mu m$, dunkle Gebiete entsprechen geringeren Elementgehalten).

Anhand der gezeigten Bilder wird deutlich, dass auf allen Trägern eine homogene Verteilung der jeweils aufgetragenen Beschichtung erreicht werden konnte. Bei genauer Betrachtung sind jedoch insbesondere bei dem mit Cer- sowie bei dem mit Manganoxid beschichteten Träger, leichte Konzentrationsgradienten zu erkennen. So scheint die Elementdichte im Fall der Ce_{100} -Beschichtung im Randbereich und bei der Mn_{100} -Beschichtung im Zentrum etwas höher zu sein. Es muss hierbei jedoch nochmals darauf hingewiesen werden, dass alle Untersuchungen standardfrei durchgeführt wurden und daher wahrscheinlich auch durch sog. Matrixeffekte beeinflusst wurden. Dies scheint insbesondere bei der $Cu_{50}Mn_{50}$ -Beschichtung der Fall zu sein, da hier laut Analyse der molare Gehalt an Kupfer deutlich über dem von Mangan liegt (siehe nachfolgende Tabelle 2.30) obwohl beide Elemente eigentlich in einem äquimolaren Verhältnis vorliegen sollten.

Tabelle 2.30: Ergebnisse der standardfreien μ -RFA (Elementmapping) von mittels Tauchbeschichtung auf porösen Al_2O_3 -Trägern abgeschiedenen Oxiden und Mischoxiden. Die angegebenen Werte beziehen sich auf den Elementgehalt des Metallatoms M in der jeweils untersuchten Beschichtung in Relation zur bestimmten Elementkonzentration an Aluminium.

Beschichtung	Träger	W(M)	X(M)	Fehler*
		[Gew.-%]	[Mol.-%]	[%]
Ce ₁₀₀	Al ₂ O ₃	15,95	3,53	0,54
Co ₁₀₀	Al ₂ O ₃	9,68	4,67	0,31
Cu ₁₀₀	Al ₂ O ₃	10,35	4,68	0,28
Mn ₁₀₀	Al ₂ O ₃	10,64	5,53	0,35
Cu ₅₀ Mn ₅₀	Al ₂ O ₃	5,82 / 3,60	2,61 / 1,87	0,40 / 0,56

*zählstatistischer Fehler

Betrachtet man die in Tabelle 2.30 aufgeführten Element-Massengehalte der untersuchten Beschichtungen, so bewegen sich diese mehrheitlich in einem Bereich von etwa 10 bis 11 Gew.-% (12 bis 17 Gew.-% bezogen aufs Oxid) und im Fall der Ce₁₀₀-Beschichtung sogar bei fast 16 Gew.-%. Diese Werte liegen deutlich oberhalb der gravimetrisch bestimmten Massengehalte der aufgetragenen Beschichtungen (siehe Tabelle 2.26). Der beobachtete Unterschied kann unmittelbar auf die Form der untersuchten Proben bzw. auf die eingesetzte Messmethode zurückgeführt werden. Der im Zuge der Analyse auf die Probenoberfläche fokussierte Röntgenstrahl führt zur Anregung von Fluoreszenzstrahlung. Die Austrittstiefe dieser Strahlung aus der Probe ist jedoch begrenzt und hängt u.a. von der Zusammensetzung des bestrahlten Materials, der Art der eingesetzten Anregungsstrahlung und der Leistung der genutzten Röntgenröhre ab. Die Austrittstiefe von Röntgenfluoreszenzstrahlung bewegt laut Literaturangaben bei mineralischen Proben häufig in einer Größenordnung von etwa 15 – 20 μm [264]. Es kann daher angenommen werden, dass es zu einem Überbefund der in der Beschichtung enthaltenen Elemente kommt, da deren Konzentration an der Trägeroberfläche am höchsten ist. Um ein zu den gravimetrisch ermittelten Werten vergleichbares Messergebnis zu erreichen, müssten daher die beschichteten Träger vor der RFA vollständig durch Zerkleinerung und anschließende Vermahlung homogenisiert werden.

Auch mit dem bedruckten Al_2O_3 -Träger wurde ein RFA-Elementmapping durchgeführt. In Abbildung 2.40 sind exemplarisch die hierbei erhaltenen Ergebnisse für den mit einem Co₁₀₀-Raster bedruckten Träger dargestellt. Im linken Teil der Abbildung sind die Mapping-Bilder des beschichteten Trägers für die Elemente Co und Al gezeigt. In dem Co-Mapping-Bild sind die einzelnen Reihen unterschiedlich großer Rasterpunkte deutlich zu erkennen. Es fällt auf, dass ein Großteil der Punkte über ihre gesamte Fläche eine relativ homogene Elementverteilung aufweisen, was grundsätzlich als Bestätigung dafür betrachtet werden kann, dass der im Zuge der Beschichtungsabscheidung aufgetragene Co-Präkursor durch das eingesetzte Lösemittelgemisch sehr gleichmäßig auf der Oberfläche bzw. im inneren des Trägers verteilt wurde. Die Punkte in der obersten Rei-

he des Rasters konnten aufgrund der sehr geringen Menge an Cobaltoxid, die hier pro Punkt abgeschieden wurde, nicht mittels μ -RFA nachgewiesen werden.

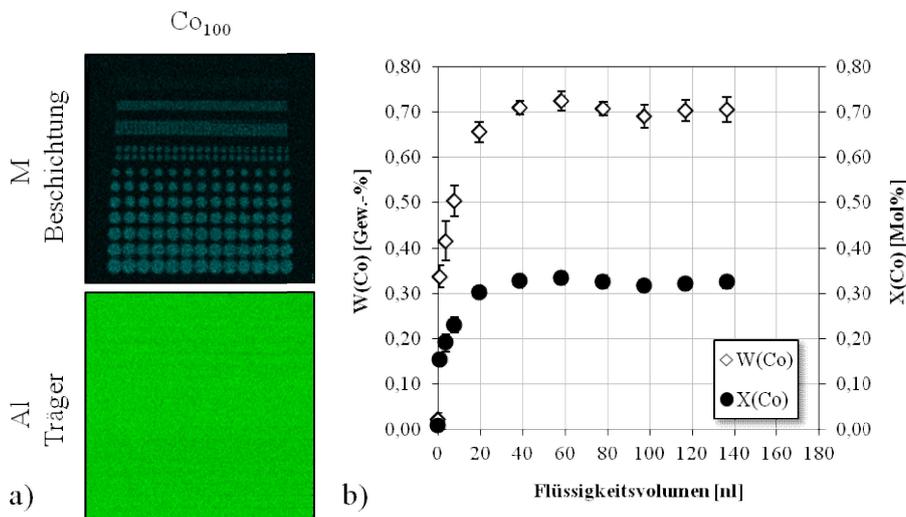


Abbildung 2.40: Ergebnisse der standardfreien μ -RFA eines mittels Tintenstrahldruck mit einer Cobaltnitratlösung beschichteten Al_2O_3 -Trägers nach dessen Kalzinierung bei 400°C . a) Elementmapping des beschichteten Trägers und b) Auftragung des im Zentrum der verschiedenen großen Punkte bestimmten Cobaltgehaltes (W: Massenanteil, X: Stoffmengenanteil) gegen das pro Rasterpunkt aufgebrauchte Volumen an Präkursorlösung. (Mapping-Matrix: 256×256 Messpunkte bei 35×35 mm Kantenlänge, 300 msec Messzeit pro Punkt, 40kV, $535\mu\text{A}$, Messfleck-Größe: $300\mu\text{m}$, dunkle Gebiete entsprechen geringeren Elementgehalten).

In dem Diagramm rechts neben den Mapping-Bildern wurden die an unterschiedlich großen Punkten des Rasters bestimmten Co-Gehalte gegen das jeweils aufgebrauchte Volumen an Präkursorlösung aufgetragen. Wie aus der Graphik ersichtlich, steigt die Konzentration von Cobalt zunächst proportional mit der aufgebrauchten Lösungsmenge an, erreicht jedoch ab einem Flüssigkeitsvolumen von 40 nl (sechste Reihe von oben) einen konstanten Wert von etwa 0,7 Gew.-%. Das plötzliche Abflachen der gezeigten Kurve lässt sich wahrscheinlich entweder auf die begrenzte Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung aus der Probe oder aber auf den zur Untersuchung eingesetzten RFA-Messmodus zurückführen. Die einzelnen Punkte des Rasters wurden lediglich in ihrem Zentrum analysiert. Um Unterschiede hinsichtlich der aufgebrauchten Menge an Co detektieren zu können, hätte jedoch vermutlich die Gesamtfläche jedes Punktes analysiert werden müssen.

2.6 Abscheidung von kombinatorischen Bibliotheken mittels Tintenstrahldruck

In den vorangehenden Abschnitten wurden zunächst das Benetzungs- und Aushärtungsverhalten unterschiedlicher Präkursorlösungen diskutiert, die mittels Tintenstrahldruck oder durch Beschichtung im Tauchbad auf diversen Substratmaterialien abgeschieden

wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienten als Grundlage, um das entwickelte Beschichtungskonzept zur kombinatorischen Synthese von miniaturisierten Mischoxidbibliotheken anzuwenden. Da hierbei zur Flüssigkeitsdosierung lediglich ein Druckkopf zum Einsatz kam, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Zusammensetzungsgradienten (engl. Composition-Spreads) von binären Mischoxiden erzeugt, da diese durch eine verhältnismäßig einfache Abfolge von Dosierschritten auf einem Substrat abgeschieden werden konnten. Die Vermischung von Präkursorlösungen auf der Substratoberfläche wurde dabei durch sequentielle Überlagerung von quadratischen Tropfenrastern realisiert. Eine genaue Beschreibung dieser Methode ist im Experimentellen Teil dieser Arbeit (Abschnitt 3.3.3.2) zu finden. Um unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse zwischen den Präkursoren einzustellen, wurde die Anzahl der an verschiedenen Rasterpunkten aufgetragenen Mikrotropfen schrittweise variiert. Die erzeugten Bibliotheken wurden nach ihrer Aushärtung und Kalzinierung mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermographie [66][67] hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die Oxidation von CO mit Sauerstoff getestet. Diese Untersuchungen hatten dabei nicht das Ziel, in den hergestellten Bibliotheken neu katalytisch aktive Mischoxid-Zusammensetzungen zu identifizieren. Vielmehr sollte anhand der gewonnenen Screening-Ergebnisse die generelle Tauglichkeit der eingesetzten Synthesemethode zur Abscheidung von katalytisch aktiven oxidischen Beschichtungen überprüft werden. Als Modell für die Bibliothekssynthese wurde das System Cu-Mn ausgewählt, da Mischoxide dieser beiden Übergangsmetalle bereits seit langer Zeit als heterogene Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur eingesetzt werden [48][265][266].

In den nachfolgenden Abschnitten wird zuerst das zur Abscheidung von Zusammensetzungsgradienten gewählte Bibliotheksdesign kurz erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse der Charakterisierung von zwei mittels Tintenstrahldruck erzeugten Bibliotheken vorgestellt.

2.6.1 Bibliothekdesign

Abbildung 2.41 beschreibt das allgemeine Konzept nach dem im Rahmen dieser Arbeit Gradienten-Bibliotheken abgeschieden wurden. Hierbei sei vorab darauf hingewiesen, dass die in der Abbildung gezeigten schematischen Darstellungen nicht maßstabgetreu erstellt wurden, da die auf den Al_2O_3 -Substraten erzeugten Bibliotheken hinsichtlich ihrer flächenmäßigen Ausdehnung im Vergleich zu den auf Glas- od. Si-Substraten aufgetragenen Bibliotheken deutlich größer waren.

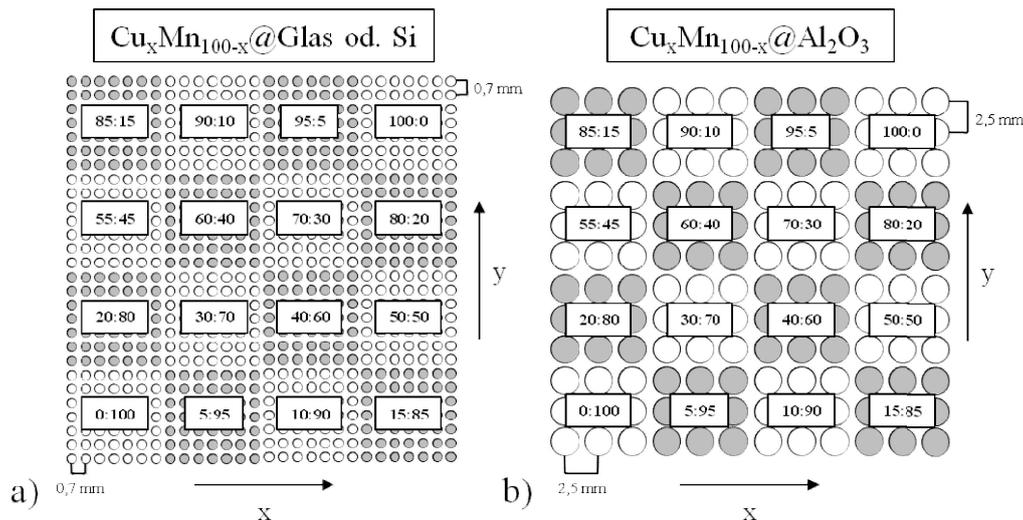


Abbildung 2.41: Schematische Darstellung des zur Abscheidung von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Zusammensetzungsgradienten eingesetzten Bibliotheksdesigns: a) Glas- oder Si-Substrat und b) poröses Al_2O_3 -Substrat (Keralpor 99). Die eingefügten Zahlenwerte beschreiben die Zusammensetzung, der auf den grau und weiß unterlegten Feldern jeweils aufgebrachtten Mischoxide in Mol-% (linker Zahlenwert entspricht X(Cu) und rechter Zahlenwert entspricht X(Mn)).

Wie aus der Abbildung ersichtlich, wurden zur Abscheidung der Bibliotheken grundsätzlich quadratische Punktraster eingesetzt, bei denen ein konstanter Punktabstand in x- und y-Richtung eingestellt wurde. Als Rasterpunkt wird in diesem Kontext eine Position auf der Substratoberfläche bezeichnet, die durch ihre x und y Koordinate eindeutig definiert ist und während der Bibliothekssynthese vom Dosierkopf des Druckers zur Flüssigkeitsabscheidung angesteuert wird. Diese Punkte liegen im Zentrum der dargestellten Kreise, die wiederum die Benetzungsfläche der aufgedruckten Flüssigkeitstropfen bzw. die Fläche der hieraus entstehenden Mischoxidproben symbolisieren sollen. Wie bereits angesprochen, liegen diese Punkte bei realen Rastern häufig nicht exakt in der Mitte der aufgebrachtten Tropfen, da die Tropfenausbreitung auf dem Substrat häufig durch die Benetzungseigenschaften der abgeschiedenen Flüssigkeit und die Oberflächenbeschaffenheit oder Porenstruktur des eingesetzten Substrates beeinflusst wird. Die gezeigten Muster sind in kleinere Felder (Subraster) unterteilt, die in Abbildung 2.41 durch eine abwechselnd graue und weiße Einfärbung der Kreise hervorgehoben wurden. Diese Felder, die aus einer immer gleichen Anzahl von Punkten bzw. Tropfen aufgebaut sind, repräsentieren unterschiedliche Mischoxidzusammensetzungen. Anhand der Beschriftung der Felder wird deutlich, dass die erzeugten Bibliotheken insgesamt 14 unterschiedliche Cu-Mn-Mischoxide, sowie die reinen Oxide dieser beiden Elemente enthielten. Die Zusammensetzung der Mischoxide wurde dabei bezogen auf Cu bzw. Mn in Schritten von 5 oder 10 Mol-% variiert. Diese Schrittweite erscheint angesichts der Tatsache, dass mittels des eingesetzten Tintenstrahl Druckers auch geringste Flüssigkeitsvolumina dosiert werden können, sehr groß. Es sollte hierbei jedoch berücksichtigt werden, dass der Fokus bei den durchgeführten Synthesen nicht darauf ausgerichtet war eine möglichst hohe Probenanzahl zu erreichen, sondern vielmehr die grundsätzliche

Anwendbarkeit des entwickelten Beschichtungskonzeptes zu testen. Wie bereits angesprochen, wurden die zur Bibliothekssynthese eingesetzten Präkursorlösungen sequentiell auf der Oberfläche eines Substrates abgeschieden. Hierbei wurde grundsätzlich als erstes die Kupfer- und anschließend die Mangannitratlösung mit dem gleichen Dosierkopf auf allen Feldern der Bibliothek aufgedruckt. An einem Rasterpunkt betrug dadurch die zeitliche Verzögerung zwischen der Abscheidung beider Komponenten etwa 60 Minuten. Der Dosierstartpunkt befand sich hierbei jeweils in der rechten oberen Ecke eines Feldes.

Tabelle 2.31: Vergleich wichtiger Kenngrößen der für unterschiedliche Substrattypen genutzten Bibliotheksdesigns (dpi: dots per inch; 1 inch = 25,4 mm; V_{ges} : pro Rasterpunkt aufgebrachtes Gesamtflüssigkeitsvolumen; n_{ges} : pro Rasterpunkt aufgebrachte Gesamtstoffmenge an Metallpräkursor).

Parameter	Einheit	Glas oder Si-Wafer	Al ₂ O ₃ (Keralpor 99)
Rastergröße	Punkte	28 x 28 = 784	12 x 12 = 144
Punktabstand (x, y)	mm	0,7	2,5
Punktdichte	dpi	ca. 36 x 36 = 216	ca. 10 x 10 = 100
Feldgröße	Punkte	7x7 = 49	3 x 3 = 9
Feldanzahl	-	16	16
V_{ges}	nl/Punkt	4,848	110,343
n_{ges}	μmol/Punkt	ca. 0,0061	ca. 0,1379

Der Ansatz, unterschiedliche Mischoxidzusammensetzungen in Form von Feldern aufzudrucken, wurde dabei hauptsächlich aus zwei Gründen verfolgt. Einerseits sollte hierdurch eine nachträgliche Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsdosierung ermöglicht werden und andererseits diente dies zur Erhöhung der abgeschiedenen Probenmassen. Letzteres kann in erster Linie auf die sich anschließende katalytische Testung der hergestellten Bibliotheken zurückgeführt werden, da bei einer zu geringen Oxidmasse die katalytische Aktivität einer Probe nicht mehr mit Hilfe der eingesetzten Screening-Methode nachgewiesen werden kann. Anzahl und Abstand der in x- und y-Richtung aufgedruckten Tropfen, sowie das pro Rasterpunkt abgeschiedene Flüssigkeitsvolumen, wurden individuell an den jeweils eingesetzten Substrattyp angepasst. Im Fall eines Glas- oder Si-Substrates wurde lediglich ein vergleichsweise geringeres Flüssigkeitsvolumen pro Rasterpunkt aufgebracht, da durch Benetzungstests gezeigt werden konnte, dass mit zunehmendem Tropfenvolumen die Symmetrie des abgeschiedenen Raster abnimmt (vgl. Abbildung 2.30). Im Gegenzug wurde bei diesem Substrattyp jedoch die Anzahl der pro Feld aufgebrachten Tropfen deutlich erhöht (vgl. Tabelle 2.31).

2.6.2 Charakterisierung der aufgedruckten Bibliotheken

Die mittels Tintenstrahldruck erzeugten Bibliotheken wurden nach ihrer Aushärtung und Kalzinierung hinsichtlich Größe, Struktur⁵ und Zusammensetzung der ausgebildeten Bibliotheksproben charakterisiert. Nachfolgend werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen exemplarisch für zwei Bibliotheken vorgestellt, die einerseits auf einem Si- und andererseits auf einem porösen Al₂O₃-Substrat abgeschieden wurden. Die Volumina der hierbei im Zuge der Synthese auf unterschiedlichen Rasterpositionen vermischten Präkursorlösungen können den entsprechenden Dosierlisten im Anhang dieser Arbeit entnommen werden. In Abbildung 2.42 sind Photographien der beiden Bibliotheken gezeigt, die als Beleg dafür betrachtet werden können, dass das im vorangehenden Abschnitt diskutierte Bibliothekdesign in der Praxis relativ gut umgesetzt werden konnte.

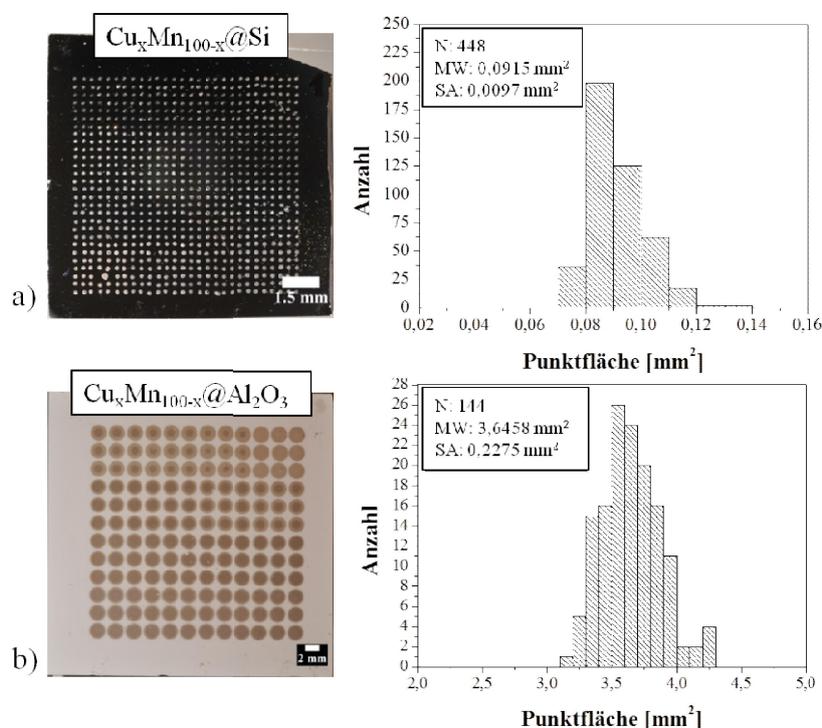


Abbildung 2.42: Photographische Aufnahmen von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliotheken, die mittels Tintenstrahldruck auf a) einem Si- und b) einem porösen Al₂O₃-Substrat abgeschieden wurden. Zur Synthese der Bibliotheken wurden Präkursorlösungen der Elemente Cu und Mn mit einer Konzentration von 1,25 mol l⁻¹ eingesetzt (N: Gesamtanzahl der untersuchten Proben; MW: Mittelwert; SA: Standardabweichung).

Bei genauer Betrachtung der Aufnahmen erkennt man jedoch, dass in einigen Feldern der oberen Bibliothek die aufgetragenen Punkte nicht exakt symmetrisch angeordnet sind. Außerdem ist es hier offensichtlich stellenweise zu einem Zusammenfließen von benachbarten Tropfen gekommen, was zur Ausbildung von größeren Punkten geführt

⁵ Der Begriff „Struktur“ bezieht sich in diesem Kontext auf die Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der abgeschiedenen Bibliotheksproben.

hat. Im Fall des beschichteten Al_2O_3 -Substrats konnten derartige Prozesse hingegen nicht stattfinden, da die aufgetragenen Präkursorlösungen unmittelbar nach ihrem Auftreffen von dem Substrat aufgenommen wurden. Daher ist das hier ausgebildete Punktraster nahezu symmetrisch. Zur Bestimmung der Flächen der abgeschiedenen Punkte wurden beide Bibliotheken mit Hilfe eines Lichtmikroskops vermessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im rechten Teil von Abbildung 2.42 in Form von Häufigkeitsverteilungen dargestellt⁶. Die aus den aufgezeichneten Messdaten berechnete mittlere Punktfläche beträgt bei der oberen Bibliothek $0,0915 \pm 0,0097 \text{ mm}^2$ und bei der unter der Bibliothek $3,6458 \pm 0,2275 \text{ mm}^2$. Beide Werte stimmen relativ gut mit den Ergebnissen, die bereits bei der Vermessung von Einkomponenten-Rasterbeschichtung auf diesen Substrattypen erhalten wurden, überein (vgl. hierzu Abschnitt 2.5.2.1 und 2.5.3.2). Die angegebenen Standardabweichungen sind ein Maß für die Breite der jeweiligen Häufigkeitsverteilung. Es fällt in diesem Zusammenhang auf, dass bei der oberen Verteilung die Standardabweichung etwa 10 % und bei der unteren lediglich 6 % des angegebenen Mittelwertes beträgt. Die Flächen der auf dem Al_2O_3 -Substrat aufgetragenen Rasterpunkte sind somit insgesamt betrachtet etwas einheitlicher. Dies kann wahrscheinlich hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass hier während der Beschichtungs-aushärtung kein Schrumpfungsprozess auftrat, der im Fall des auf dem Si-Substrat abgeschiedenen Bibliotheks-rasters verstärkt zur Ausbildung von Spannungsrissen und infolge dessen zur Ablösung von Bruchstücken geführt hat.

Ergänzend zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde die auf dem Si-Substrat erzeugte Bibliothek auch mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Hierbei wurden in jedem der 16 Felder der Bibliothek mikroskopische Aufnahmen von ausgewählten Proben erstellt, die in Abbildung 2.43 dargestellt sind. Der Vergleich dieser Aufnahmen macht deutlich, dass die äußere Form und Oberflächenbeschaffenheit der abgeschiedenen Mischoxidproben offensichtlich ganz entscheidend durch deren Zusammensetzung beeinflusst wurde. So führt die Aushärtung von Proben mit einem Cu-Gehalt $> 60 \text{ Mol-\%}$ zur Ausbildung von sehr instabilen Hohlstrukturen, die ausgehend von ihrem Randbereich einreißen. Hierdurch bilden sich Bruchstücke aus, die nur lose auf der Substratoberfläche aufliegen. Bewegt sich der Kupfergehalt der Proben hingegen in einem Bereich zwischen 50 und 60 Mol-%, so kommt es während der Aushärtung scheinbar zur Ausbildung eines Schaums, der den zurückbleibenden Oxiden bzw. Mischoxiden eine sehr ungleichmäßige Struktur verleiht, die von zahlreichen Wölbungen, Rissen und aufgeplatzten Blasen durchzogen ist. Bei weiterer Absenkung des Kupfergehaltes entstehen Mischoxide, deren Oberflächen ebenfalls mehrere Risse aufweisen. Die ausgebildeten Strukturen verfügen jedoch scheinbar über ein etwas höheres Haftvermögen auf der Substratoberfläche, da es nicht zur Ablösung von Bruchstücken kommt. Zudem erkennt man bei einigen dieser Proben im Randbereich und auf der

⁶ Bei der auf Si aufgedruckten Bibliothek wurden lediglich die obersten vier Reihen jedes Feldes vermessen. Daher ist hier die Anzahl der bestimmten Messwerte geringer als die Gesamtanzahl der Punkte des Bibliotheks-rasters.

Oberfläche zahlreiche größere Poren und nadelförmige Kristallite. In Abschnitt 2.5.2.1 wurde bereits das Aushärtungsverhalten von auf Glas- und Si-Substraten aufgedruckten Einkomponenten-Beschichtungen ausführlich besprochen. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den hier diskutierten REM-Untersuchungen, so stellt man fest, dass die Aushärtung von Proben bzw. Tropfen mit einem Cu-Gehalt 70 Mol-% nahezu identisch zu einer Cu_{100} -Probe verlaufen. Bei den Proben mit hohem Mn-Gehalt ist dies hingegen nicht der Fall, da hier scheinbar der Aushärtungsprozess auch durch die Ausbildung der bereits angesprochenen Kristallite beeinflusst wird.

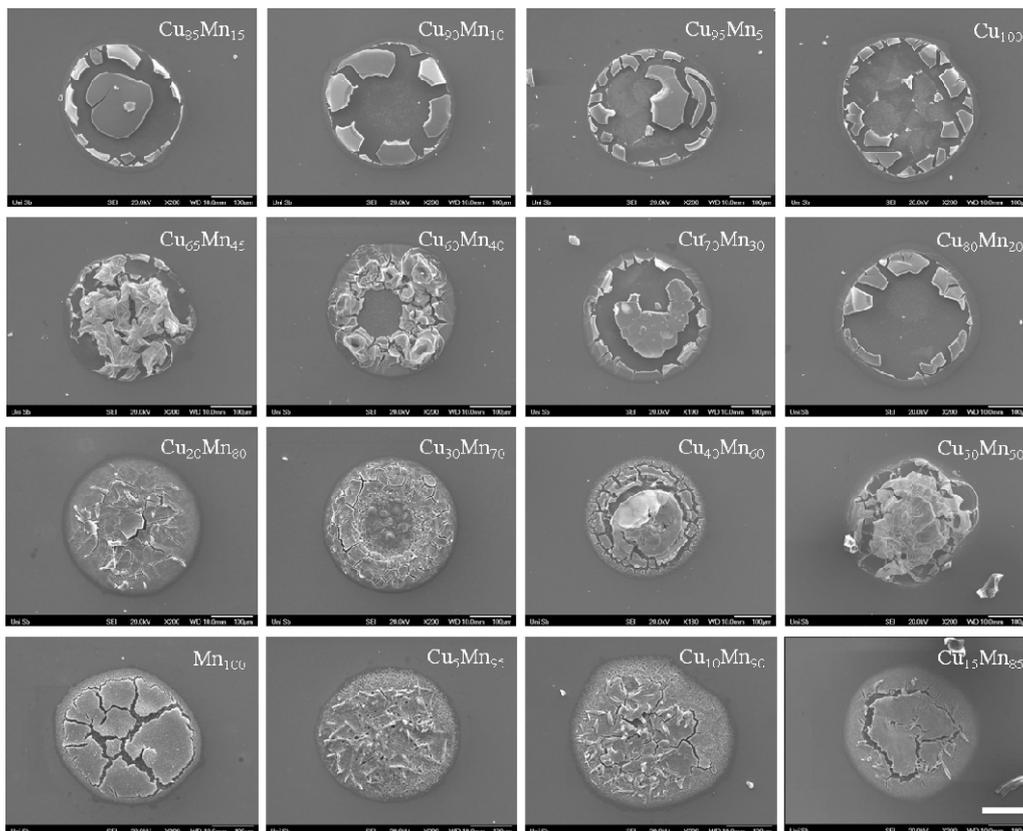


Abbildung 2.43: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einzelner Probenpunkte der auf einem Si-Substrat aufgedruckten $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliothek (Maßstab: 100 μm).

Um die Element-Zusammensetzung der gezeigten Cu-Mn-Mischoxidproben zu überprüfen, wurden diese an ausgewählten Oberflächenpositionen mittels EDX analysiert. In dem in Abbildung 2.44 gezeigten Diagramm sind die Ergebnisse dieser Analysen gegen die jeweils einzustellende Soll-Konzentration von Cu aufgetragen. Angesichts dieser Auftragung lässt sich grundsätzlich die Schlussfolgerung ziehen, dass die durchgeführte Bibliothekssynthese in Bezug auf die schrittweise Variation der Zusammensetzung der abgeschiedenen Proben, als erfolgreich bezeichnet werden kann.

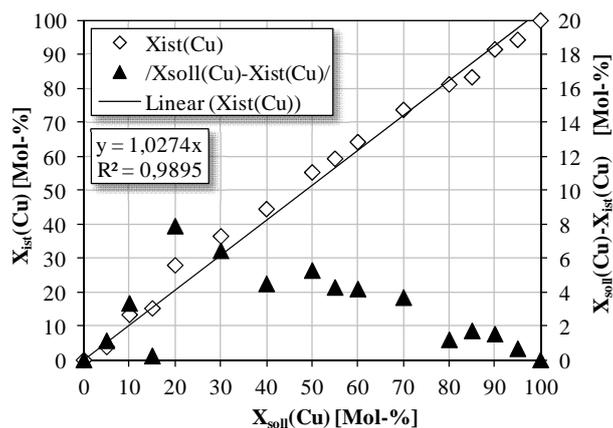


Abbildung 2.44: Ergebnisse der standardfreien EDX-Punktanalyse von ausgewählten Proben der auf einem Si-Substrat abgeschiedenen $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliothek ($X_{\text{soll}}(\text{Cu}) - X_{\text{ist}}(\text{Cu})$): Abweichung zwischen dem einzustellenden Soll- und messtechnisch bestimmten Ist-Gehalt des Elements Cu).

Betrachtet man die auf Basis der Messergebnisse für jedes Mischoxid berechenbare Abweichung zwischen der einzustellenden Soll- und der messtechnisch bestimmten Ist-Konzentration von Cu, so fällt auf, dass bei vielen der analysierten Proben eher ein zu hoher als zu niedriger Cu-Gehalt bestimmt wurde. Die ermittelten Abweichungen bewegen sich in einer Größenordnung zwischen 0,5 und 8 Mol-% und sind bei den Mischoxiden mit einem Cu-Gehalt zwischen 20 und 70 Mol-% am stärksten ausgeprägt. Es stellt sich in diesem Zusammenhang erneut die Frage, inwiefern die bestimmten Konzentrationsabweichungen ausschließlich auf tatsächlich fehlerhafte Zusammensetzungen der unterschiedlichen Proben zurückzuführen sind, da die Ergebnisse einer quantitativen EDX-Analyse auch durch sog. Matrixeffekte beeinflusst werden können. Diese führen häufig entweder zu einem Über- oder Unterbefund der zu bestimmenden Elemente (vgl. hierzu auch Diskussion in Abschnitt 2.5.2.3). Zur Überprüfung dieser Hypothese hätten alle Proben erneut mittels kalibrierter RFA oder WDX analysiert werden müssen. Dies konnte jedoch aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden, da hierzu vorab zahlreiche Standards zur Kalibrierung des eingesetzten Spektrometers hätten präpariert werden müssen.

Neben der Zusammensetzung einzelner Proben wurde auch die flächenmäßige Verteilung der Elemente Cu und Mn in den beiden Bibliotheken mittels RFA-Mapping untersucht. Die hierbei aufgezeichneten Mapping-Bilder sind in Abbildung 2.45 dargestellt. Im Fall der auf dem Si-Substrat abgeschiedenen Bibliothek konnte durch diese Untersuchung eindeutig belegt werden, dass sich die Zusammensetzung der aufgetragenen Bibliotheksproben wie erwünscht von Feld zu Feld graduell verändert. Außerdem erkennt man, dass die Proben in den einzelnen Feldern eine sehr einheitliche Zusammensetzung besitzen, was im Umkehrschluss erneut die gute Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsdosierung mittels Tintenstrahldruck unter Beweis stellt. Abgesehen hiervon, sind jedoch in den Feldern, die Mischoxide mit hohem Cu-Gehalt enthalten, mehrere Fehlstellen zu erkennen. Diese können vermutlich in erster Linie auf Proben zurückgeführt werden,

die sich aufgrund einer ausgeprägten Rissbildung auf ihrer Oberfläche bereits teilweise vom Substrat abgelöst hatten (vgl. REM-Aufnahmen in Abbildung 2.43). In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Elementverteilung in dieser Bibliothek nicht nur in der Fläche, sondern auch feldweise entlang bestimmter Punktreihen untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser RFA-Linienanalysen sind im Anhang zu finden und können als Ergänzung zu den hier diskutierten Untersuchungen betrachtet werden. Da die Intensität der im Zuge einer solchen Analysen detektierten Fluoreszenzstrahlung stark durch die Schichtdicke bzw. -höhe der untersuchten Rasterpunkte beeinflusst wird, lässt sich in den hierbei aufgezeichneten Messdiagrammen die Ablösung von Bruchstücken in einzelnen Bibliotheksfeldern noch deutlicher als in den gezeigten Mapping-Bildern erkennen.

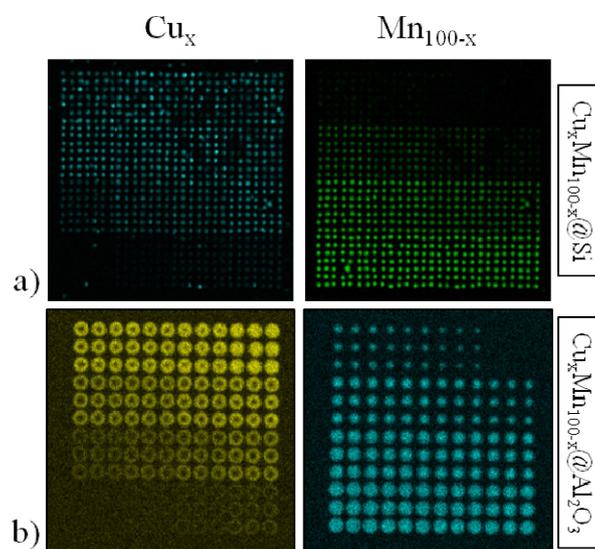


Abbildung 2.45: Ergebnisse des standardfreien μ -RFA-Elementmappings der $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliotheken, die auf a) einem Si- und b) einem porösen Al_2O_3 -Substrat abgeschieden wurden (Mapping-Matrix: a) 200×200 Messpunkte bei $21,3 \times 21,3$ mm Kantenlänge, b) 256×256 Messpunkte bei 35×35 mm Kantenlänge, 300 msec Messzeit pro Punkt, 40 kV, $535 \mu\text{A}$, Messfleck-Größe: $300 \mu\text{m}$, dunkle Gebiete entsprechen geringeren Elementgehalten).

Im unteren Teil von Abbildung 2.45 sind die Mapping-Bilder der Bibliothek, die auf dem porösen Al_2O_3 -Substrat aufgedruckt wurden, gezeigt. Wie bereits angesprochen, kann es bei der Beschichtung eines solchen Substrats nicht zu einer homogenen Vermischung von Präkursorlösungen auf der Substratoberfläche kommen, da diese bereits unmittelbar nach ihrem Auftreffen vollständig vom Substrat aufgenommen werden. Folglich können sich bei einer sequentiellen Beschichtung die aufgetragenen Lösungen nur an solchen Stellen miteinander vermischen, an denen sie in direktem Kontakt zueinander stehen, d.h. in den Porenholräumen des Substrates. Während der Aushärtung und Kalzinierung der Beschichtung können sich somit auch nur innerhalb dieser Hohlräume bzw. auf den Porenwänden Mischoxide ausbilden. Hierbei ist zu beachten, dass die durch Kapillarkräfte hervorgerufene Flüssigkeitsausbreitung in den Poren einerseits

durch deren Struktur (Porendurchmesser und -geometrie) und andererseits durch die rheologischen Eigenschaften (Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und Viskosität) der abgeschiedenen Präkursorlösung beeinflusst werden. Darüber hinaus hat natürlich auch das Gesamtvolumen der aufgetragenen Lösung einen maßgeblichen Einfluss auf deren maximale Ausbreitung im Substrat. Da sich eine auf das poröse Substrat aufgetragene Präkursorlösung radialsymmetrisch ausbreitet, entsteht im Zuge ihrer Aushärtung bzw. Kalzinierung eine oxidische Beschichtung, die an der Substratoberfläche näherungsweise eine kreisförmige und innerhalb des Substrates eine halbkugelförmige Verteilung besitzt. Werden definierte Volumina von zwei unterschiedlichen Präkursorlösungen sequentiell auf dem porösen Substrat abgeschieden, sollten sich daher auf der Oberfläche zwei ineinander liegende Punkte bzw. im Substratinneren zwei ineinander gestellte Halbkugeln ausbilden. Werden hierbei z.B. identische Volumina von zwei Präkursorlösungen auf der gleichen Substratposition abgeschieden, so sollte der Wechselwirkungsbereich zwischen den Lösungen deutlich größer sein als wenn eine der beiden Lösungen mit starkem Überschuss aufgebracht wird.

Im Zuge der Abscheidung der untersuchten Bibliothek wurde zuerst die Kupfer- und anschließend die Mangannitratlösung aufgebracht. Es sollten sich daher während der Kalzinierung zwei ineinander liegende Punkttraster ausbilden, deren Punktflächen in Abhängigkeit vom jeweils aufgetragenen Lösungsvolumen variieren. In den gezeigten Mapping-Bildern ist jedoch nur im Fall von Mn ein Punktflächengradient deutlich zu erkennen. Das Mapping-Bild von Kupfer lässt sich hingegen eher so interpretieren, dass alle Rasterpunkte unabhängig vom jeweils aufgetragenen Lösungsvolumen etwa gleich große Flächen besitzen. Die Konzentration von Kupfer ist hierbei jedoch nicht über die gesamte Punktfläche einheitlich verteilt, sondern im Randbereich deutlich höher als im Zentrum. Somit liegt hier kein Punktflächen- sondern eher ein Konzentrationsgradient vor. Um dies genauer zu untersuchen wurden zusätzlich mehrere Linienanalysen von ausgewählten Punktreihen des Rasters durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Abbildung 2.46 gezeigt.

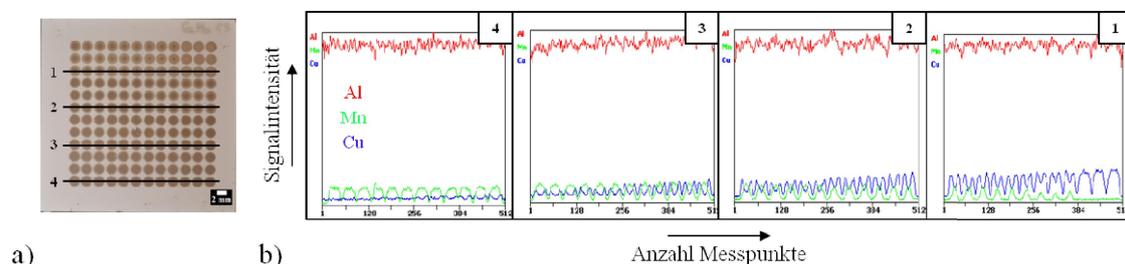


Abbildung 2.46: Ergebnisse der Linienanalysen mittels standardfreier μ -RFA der auf einem porösen Al_2O_3 -Substrat abgeschiedenen $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliothek: a) Lage der untersuchten Linien und b) Vergleich der erhaltenen Messdiagramme.

Die dargestellten Messdiagramme bestätigen grundsätzlich die Befunde, die bereits aus den Mapping-Bildern abgeleitet wurden. Man erkennt deutlich, dass die Kupferkonzentration vom Zentrum der Rasterpunkte zum Rand hin stark ansteigt. Es erscheint hierbei jedoch erstaunlich, dass auch bei einer sehr geringen Kupferkonzentration ein derartiger Gradient noch festzustellen ist, da Kupfer in diesem Fall eigentlich nur im Punktzentrum (Position der Flüssigkeitsabscheidung) auftreten sollte. Hinsicht des für Mn bestimmten Konzentrationsverlaufs erkennt man, dass sich dieser genau entgegengesetzt zu dem von Cu verhält, d.h. im Zentrum der Punkte ist die Konzentration von Mn am höchsten. Es scheint somit auch bei Mn neben dem bereits angesprochenen Punktflächengradient ein Konzentrationsgradient aufzutreten. Hierbei fällt auf, dass dieser Gradient insbesondere bei Abscheidung sehr geringer Mn Mengen vergleichsweise stark ausgeprägt ist. Es ist denkbar, dass die sequentielle Abscheidung unterschiedlich großer Volumina der beiden Präkursorlösungen diese Konzentrationsgradienten hervorruft. So könnte etwa die im zweiten Dosierschritt aufgebrachte Mangannitratlösung einen Teil des zuvor abgeschiedenen Kupfernitrats aufnehmen und vom Punktzentrum nach außen transportieren. Grundsätzlich kann angenommen werden, dass sich nicht nur auf der Oberfläche des Substrates sondern auch in dessen Inneren Konzentrationsgradienten der aufgetragenen Beschichtungselemente Cu und Mn ausgebildet haben. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, inwiefern die mittels RFA auf der Substratoberfläche bestimmten Konzentrationsverläufe auch eine Aussage über die Elementverteilung im inneren des Substrates machen, da die Austrittstiefe der im Zuge der Analyse detektierten Röntgenfluoreszenzstrahlung begrenzt ist (vgl. Abschnitt 2.5.3.3). Um dies beurteilen zu können, müssten die maximale Eindringtiefe der Präkursorlösungen während der Beschichtungsabscheidung und im Vergleich hierzu auch die maximale Austrittstiefe der Fluoreszenzstrahlung bestimmt werden.

2.6.3 IR-Thermographie-Experimente

Zur Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften von oxidischen Pulverproben und beschichteten Substraten wurde die emissivitätskorrigierte IR-Thermographie eingesetzt. Dieses von der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe entwickelte Messverfahren wird im Allgemeinen zum Hochdurchsatz-Screening von Katalysatorbibliotheken für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen eingesetzt [68]-[72]. Das Messprinzip dieser Methode basiert auf der orts aufgelösten Erfassung der von allen Proben einer Bibliothek während einer chemischen Umsetzung abgestrahlten Reaktionswärme. Dabei wird angenommen, dass sich die bei einer exothermen Reaktion über einem Material auftretende Temperaturänderung sowohl proportional zu den Reaktionsenthalpien aller an der Reaktion beteiligten Prozesse als auch proportional zu der katalytischen Aktivität des Materials verhält. Bei sehr kleinen Substanzmengen ist die Wärmetönung einer katalytisch aktiven Probe jedoch nur sehr gering, so dass das temperaturabhängige Eigenemissionsvermögen des Materials nicht mehr vernachlässigt werden kann. Um in diesem Fall dennoch die freigesetzte Wärme bestimmen zu können, muss einerseits eine IR-Kamera mit aus-

reichend hoher Empfindlichkeit zum Einsatz kommen und andererseits eine sog. Emissivitätskorrektur durchgeführt werden [66][67]. Die unterschiedlichen stoffspezifischen Emissivitäten verschiedener Materialien können hierbei durch eine 6-Punkt-Kalibrierung berücksichtigt werden. Hierzu werden die Strahlungsintensitäten der untersuchten Proben bei sechs unterschiedlichen Temperaturen in einer Referenzgasatmosphäre bestimmt, in der keine katalytische Reaktion stattfinden kann. Die eingestellten Temperaturen bewegen sich dabei typischerweise in einem Fenster von -4 °C unterhalb bis $+6\text{ °C}$ oberhalb der während des Screening eingestellten Reaktionstemperatur. Die im Zuge der Kalibrierung aufgezeichneten Emissivitäten werden über Ausgleichspolynome angepasst und anschließend zur Umrechnung von IR-Intensitäten in Temperatur-Messwerte eingesetzt [267][268]. Um die während der chemischen Reaktion über den Bibliotheksproben auftretenden Temperaturänderungen visualisieren zu können, wird neben der 6-Punkt-Kalibrierung zusätzlich ein IR-Bild der untersuchten Bibliothek bei der gewünschten Reaktionstemperatur in einer Referenzgasatmosphäre aufgezeichnet. Dieses wird als Hintergrundbild verwandt und von allen IR-Bildern, die unter Reaktionsbedingungen aufgezeichnet wurden, abgezogen. In einem solchen Differenzbild kann die von einer Probe abgestrahlte Reaktionswärme mit Hilfe der Software *IRTestRig* als durchschnittliche Erwärmung eines Bildpunktes in Relation zur unmittelbaren Umgebung der Probe bestimmt werden [267].

Als Testreaktion zur Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften der hier untersuchten Proben wurde die heterogen katalysierte Oxidation von CO mit Sauerstoff ausgewählt (vgl. Abbildung 2.47). Diese Reaktion hat in Bezug auf die eingesetzte Screening-Methode den Vorteil, dass Sie einerseits stark exotherm ist und andererseits keine Folge- oder Nebenreaktionen aufweist. Somit sollte in diesem Fall ein direkter Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität einer untersuchten Probe und der mittels IR-Thermographie bestimmbarer Temperaturänderung während der Reaktion bestehen.



Abbildung 2.47: Oxidation von CO mit Sauerstoff [215].

Aufbau und Funktionsweise der zur Durchführung eines IR-Thermographie-Experiments eingesetzten Versuchsanlage wurden im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben. Nachfolgend werden daher lediglich die wichtigsten Komponenten des Versuchsaufbaus kurz vorgestellt. Die Anlage bestand im Wesentlichen aus einem beheizbaren Strömungsreaktor und einer IR-Kamera, die sich an einem Stativ mittig über dem Reaktor befand. Für ein katalytisches Screening wurden die zu untersuchenden Proben mit Hilfe eines geeigneten Trägers aus Schiefer im Reaktor positioniert. Anschließend wurde dieser mit einer für IR-Strahlung durchlässigen Abdeckscheibe aus Saphir verschlossen, die eine Beobachtung der im Reaktor auftretenden Wärmetönung mit Hilfe der IR-Kamera ermöglichte. Schiefer wurde hierbei hauptsächlich deshalb als

Träger verwandt, da dieses Material weder IR-transparent ist noch im infraroten Wellenlängenbereich reflektiert. Zudem verhält sich Schiefer inert gegenüber gasförmigen Reaktanten und zeichnet sich durch eine relativ hohe Temperaturbeständigkeit aus.

Die in der Anlage installierte IR-Kamera konnte in Abhängigkeit vom untersuchten Probenotyp entweder mit einem Standardobjektiv oder mit einem Objektiv mit aufgesetzter Nahlinse betrieben werden. Das Standardobjektiv ermöglichte die Beobachtung des kompletten Reaktors und wurde daher ausschließlich zum Screening von Pulverproben eingesetzt. Zur Untersuchung von beschichteten Substraten kam hingegen das Objektiv mit aufgesetzter Nahlinse zur Anwendung. Diese ermöglichte die Aufzeichnung von Makro-Infrarotbildern von im Zentrum des Reaktors platzierten beschichteten Substraten. Hierbei musste jedoch der Abstand zwischen Objektiv und dem abzubildenden Substrat im Vergleich zu einer Messung mit Standardobjektiv deutlich verringert werden.

Die durchgeführten katalytischen Tests erfolgten bei 50, 86 und 123 °C⁷. Hierbei wurde ein reaktives Gasgemisch, bestehend aus 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O₂ und 89,1 Vol.-% N₂ mit einer Flussrate von 50 ml/min, über die Proben im Reaktor geströmt. Bei beiden Temperaturen wurden nach 1, 5, 10, 30, 60 und 120 Minuten IR-Bilder unter Reaktionsbedingungen aufgezeichnet. Nach Aufnahme des letzten Reaktionsbildes wurde das durch den Reaktor geleitete reaktive Gasgemisch gegen synthetische Luft ausgetauscht, um nach 60 Minuten ein „IR-Bild nach der Reaktion“ (sog. Nachbild) aufzuzeichnen. Im Zuge der Messdatenauswertung wurde sowohl von den Reaktionsbildern als auch von dem Nachbild ein Hintergrundbild abgezogen, das vor dem Start des Tests in synthetischer Luft aufgenommen wurde. Die ersten fünf Reaktionsbilder dienten dabei hauptsächlich zur Verfolgung des „Anspringens“ der katalytischen Reaktion, während die Aufnahme nach 120 Minuten zur Beurteilung der katalytischen Aktivität der untersuchten Probe nach Erreichen eines stationären Zustandes herangezogen wurde. Die Auswahl der hier beschriebenen Testbedingungen erfolgte auf Grundlage von früheren in der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe durchgeführten Studien zur heterogen katalysierten CO-Oxidation [31][88]. Eine detaillierte Beschreibung des genauen Ablaufs eines solchen IR-Thermographie-Screenings kann ebenfalls dem experimentellen Teil entnommen werden.

Nachfolgend werden zuerst die Ergebnisse des Screenings von oxidischen Pulverproben vorgestellt. Hieran anschließend werden Resultate der katalytischen Untersuchungen an im Tauchbad oder mittels Tintenstrahldruck beschichteten Substraten diskutiert.

⁷ Nur mittels Tintenstrahldruck beschichtete Substrate wurden bei einer Reaktionstemperatur von 123 °C mittels IR-Thermographie gescreend.

2.6.3.1 Screening von oxidischen Pulverproben

Alle im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Ethylenglykol-Methode im Rundkolben oder Rollrandglas hergestellten Oxide und Mischoxide (vgl. Abschnitte 2.4.3 und 2.4.6) wurden mittels IR-Thermographie auf katalytische Aktivität getestet. Das Ziel dieser Untersuchung bestand neben der katalytischen Charakterisierung dieser Materialien auch darin, die hierbei gewonnenen Messdaten als Vergleichswerte für die Testergebnisse von beschichteten Substraten heranziehen zu können. Für das durchgeführte Screening mussten die Pulverproben zunächst manuell in eine runde Schieferplatte bzw. Probenbibliothek (\varnothing 99 mm) mit 206 hexagonal angeordneten Vertiefungen (\varnothing 3,5 mm) eingefüllt werden, die anschließend in den Reaktor der Versuchsanlage eingebaut wurde. Die Vertiefungen wurden hierbei zu etwa 90 % - bezogen auf deren Fassungsvermögen - mit unterschiedlichen Substanzen befüllt. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick zu den in der Bibliothek enthaltenen Probengruppen. Die genaue Positionierung jeder einzelnen Probe in der Bibliothek kann deren Belegungsplan im Anhang entnommen werden.

Tabelle 2.32: Belegung der mittels IR-Thermographie untersuchten Probenbibliothek aus Schiefer.

Probe	Route	Synthesebedingungen	x [Mol-%]	Anzahl
Ce ₁₀₀ , Co ₁₀₀ , Cu _x Mn _{100-x}	Ethylenglykol	Rundkolben/ Ölbad	0, 20, 50, 80, 100	2 x 7
Ce ₁₀₀ , Co ₁₀₀ , Cu _x Mn _{100-x}	Ethylenglykol	Rollrandglas/ Ofen	0, 20, 50, 80, 100	7
Ce ₁₀₀ , Co ₁₀₀ , Cu _x Mn _{100-x}	Nitrat	Tiegel/ Ofen	0, 20, 50, 80, 100	7
Hopkalit (Referenz)	-	-	-	1

Wie aus der Tabelle ersichtlich, enthält die Bibliothek nicht ausschließlich Oxide und Mischoxide, die mittels der Ethylenglykol-Route dargestellt wurden, sondern auch Proben, die durch Glühen von Metallnitraten in einem Muffelofen erzeugt wurden. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Proben sollte untersucht werden, ob neben der Zusammensetzung auch die zur Darstellung eines Oxides eingesetzte Synthesemethode einen Einfluss auf dessen katalytische Aktivität ausübt. Die Präparation der im Rundkolben erzeugten Oxide und Mischoxide wurde jeweils zweimal durchgeführt, um hierdurch die generelle Reproduzierbarkeit des eingesetzten Synthesekonzeptes zu überprüfen. Alle hierbei hergestellten Oxide waren in der untersuchten Probenbibliothek vertreten und werden nachfolgend durch den Zusatz „A1“ (Ansatz 1) und „A2“ (Ansatz 2) gekennzeichnet. Als Referenzmaterial wurde der kommerzielle Katalysator Hopkalit („CuMn₂O₄“) in die Bibliothek eingebracht. Diese Substanz zeichnet sich bereits bei Raumtemperatur durch

eine hohe katalytische Aktivität für die CO-Oxidation aus und kommt daher bis heute in Atemschutzmasken zur Anwendung [265][266]. Alle getesteten Oxide und Mischoxide sind jeweils zweimal und der Referenzkatalysator sogar viermal auf unterschiedlichen Positionen der Bibliothek vertreten. Diese Mehrfachbelegung mit identischen Proben lässt sich in erster Linie dadurch erklären, dass die Gasverteilung bzw. Strömungsverhältnisse in dem eingesetzten Reaktor nicht als homogen sondern eher als radialsymmetrisch betrachtet werden können. Während eines katalytischen Tests wird das reaktive Gasgemisch über mehrere allseitig um die Bibliothek herum angeordnete Gaseinlässe in den Reaktor eingeleitet. Das eintretende Gemisch überströmt die Bibliothek von außen nach innen und fließt über einen Gasauslass im Zentrum des Reaktors wieder ab. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases ist dabei in der Mitte des Reaktors etwas höher im Vergleich zu dessen Rand. Hierdurch wird die von einer Probe während des Screenings abgestrahlte Reaktionswärme nicht ausschließlich von ihrer tatsächlichen katalytischen Aktivität, sondern teilweise auch durch ihre Lage in der Bibliothek (Strömungseffekt) und/oder durch die Anzahl und Aktivität der Proben in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft (Schatteneffekt) beeinflusst. Durch parallele Testung mehrerer identischer Proben, die ungleichmäßig auf dem Bibliotheksträger verteilt wurden und anschließende Mittelwertbildung über alle hierbei bestimmten Temperaturänderungen, lässt sich der Einfluss derartige Effekte auf die Testergebnisse zumindest teilweise abschwächen.

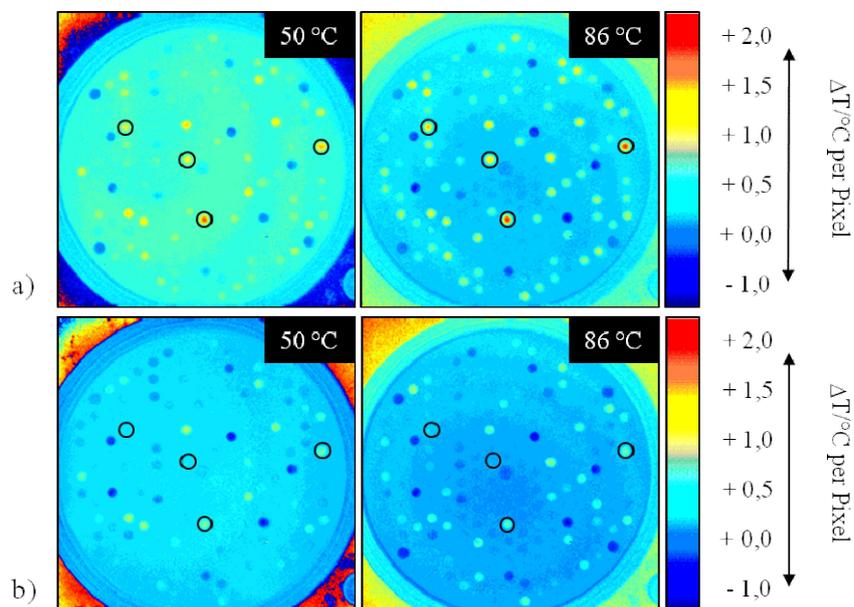


Abbildung 2.48: IR-Thermographie-Differenzbilder der Probenbibliothek aus Schiefer: a) Reaktionsbilder, die nach 120 Minuten bei 50 °C oder 86 °C in einer reaktiven Gasatmosphäre, bestehend aus 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O₂ und 89,1 Vol.-% N₂ (Gasflussrate: 50 ml min⁻¹), aufgezeichnet wurden und b) IR-Bilder, die 60 Minuten nach Abschaltung der reaktiven Gasatmosphäre bei 50 °C oder 86 °C in synthetischer Luft aufgezeichnet wurden (Gasflussrate: 50 ml/min). Die schwarzen Ringen in den gezeigten Bildern kennzeichnen die Positionen des Referenzkatalysators Hopkalit.

In Abbildung 2.48 sind mehrere IR-Thermographie-Differenzbilder der untersuchten Bibliothek zu sehen. Die beiden Bilder oben zeigen die Probenbibliothek unter Reaktionsbedingungen bei den Temperaturen 50 und 86 °C. Die beiden Aufnahmen darunter wurden nach Abbruch der katalytischen Umsetzung und 60 minütiger Spülung des Reaktors mit synthetischer Luft aufgezeichnet. Grundsätzlich sind in den dargestellten Reaktionsbildern einzelne Bibliotheksproben, die sich entweder erwärmen oder abkühlen, durch rot oder blau aufleuchtende Bildpunkte zu erkennen. Betrachtet man in diesem Zusammenhang zunächst den Referenzkatalysator Hopkalit (siehe schwarze Markierungen in Abbildung 2.48), so erkennt man, dass sich dieser erwartungsgemäß vergleichsweise stark erwärmt. Es fällt hierbei jedoch auf, dass die über den vier Hopkalit-Proben auftretenden Temperaturänderungen nicht einheitlich sind. So erwärmen sich z.B. die Referenzen, die lediglich eine andere Bibliotheksprobe in ihrer direkten Nachbarschaft besitzen oder sich in unmittelbarer Nähe eines Gaseinlasses befinden (rechter Bibliotheksrand), deutlich stärker im Vergleich zu der Hopkalit-Probe, die sich nahe am Gasauslass befindet. Diese Feststellung weist grundsätzlich auf die bereits diskutierte radialsymmetrische Gasverteilung im eingesetzten Strömungsreaktor hin. Neben dem Referenzkatalysator treten unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch über zahlreichen anderen Bibliotheksproben mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Temperaturänderungen (ΔT) auf. Diese wurden mit Hilfe der Software *IRTTestRig* in den gezeigten Reaktionsbildern bestimmt und sind in Abbildung 2.49 a) graphisch dargestellt. Der direkte Vergleich der ermittelten ΔT -Werte macht deutlich, dass bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C die $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Proben, unabhängig von der Art ihrer Herstellung, nur eine verhältnismäßig geringe katalytische Aktivität aufweisen. Die untersuchten Ceroxide scheinen hingegen bei dieser Temperatur bereits relativ aktiv zu sein, da sich deren ΔT -Werte in einer zu dem Referenzkatalysator vergleichbaren Größenordnung bewegen. Im Gegensatz hierzu kühlen sich die Co_{100} -Proben unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen offensichtlich ab. Die Abkühlung ist hierbei bei den mittels der Ethylenglykol-Methode dargestellten Cobaltoxiden am stärksten ausgeprägt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 50 auf 86 °C bewirkt, sowohl im Fall des Referenzkatalysators als auch bei den $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Proben, einen deutlichen Aktivitätsanstieg, der in dieser Form bei den reinen Cer- und Cobaltoxiden nicht zu beobachten ist. Vergleicht man die Messdaten der verschiedenen Gruppen von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxiden untereinander, so fällt auf, dass die im Rundkolben oder Rollrandglas mit Hilfe der Ethylenglykol-Route dargestellten Mischoxide bei einer Reaktionstemperatur von 86 °C im Vergleich zu den Proben, die über die Nitrat-Route erzeugt wurden, größtenteils eine höhere katalytische Aktivität besitzen. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da durch Kalzinierung eines Gemisches von unterschiedlichen Metallnitraten, im Gegensatz zu einer Sol-Gel basierten Synthese, im allgemeinen keine porösen Oxide mit hohen spezifischen Oberflächen entstehen. Eine hohe spezifische Oberfläche wirkt sich in diesem Zusammenhang meist positiv auf die katalytischen Eigenschaften des Oxids aus.

Unter den mittels der Ethylenglykol-Methode hergestellten $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxiden scheinen insbesondere Proben mit hohem Mn-Gehalt katalytisch aktiv zu sein. Eine zu dem Referenzkatalysator vergleichbare katalytische Aktivität wird hierbei jedoch von keiner dieser Proben erreicht. Zudem erscheint es überraschend, dass auch die reinen Manganoxide aus diesen Probengruppen eine verhältnismäßig hohe katalytische Aktivität aufweisen, die im Fall der durch Nitratverglühung dargestellten Mn_{100} -Probe nicht beobachtet wird. Betrachtet man die ΔT -Werte der mit A1 und A2 gekennzeichneten Proben, so bewegen sich diese mit Ausnahme der beiden Mischoxide mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ in einer sehr ähnlichen Größenordnung, was grundsätzlich für eine gute Reproduzierbarkeit der eingesetzten Sol-Gel-Synthesemethode spricht.

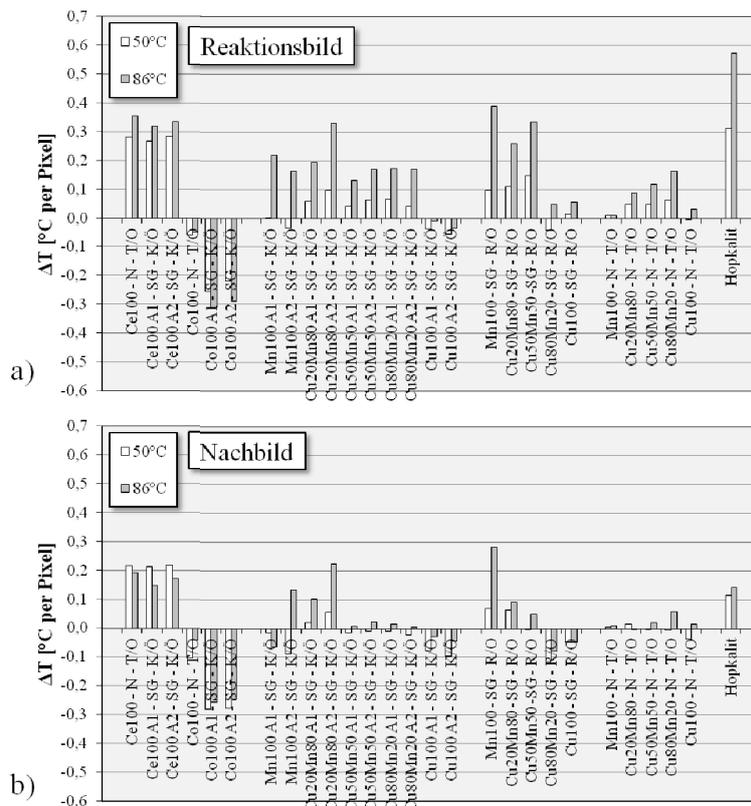


Abbildung 2.49: Vergleich der mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermographie für die untersuchten pulverförmigen Bibliotheksproben bestimmten, gemittelten Temperaturänderungen ΔT : a) nach 120 Minuten bei 50 °C oder 86 °C in einer reaktiven Gasatmosphäre, bestehend aus 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O_2 und 89,1 Vol.-% N_2 und b) nach Abschaltung der reaktiven Gasmischung und 60 minütiger Spülung des Reaktors mit synthetischer Luft bei 50 °C oder 86 °C (SG – K/Ö: Sol-Gel-Route – Kolben/Ölbad; SG – R/O: Sol-Gel-Route - Rollrandglas/ Ofen; N – T/O: Nitrat-Route - Tiegel/Ofen).

Ergänzend zu der rein optischen Verfolgung der unter Reaktionsbedingungen über den einzelnen Bibliotheksproben auftretenden Temperaturänderungen mittels IR-Thermographie wurde während des gesamten Screening auch die Konzentration von CO im Abgas des Strömungsreaktors mit Hilfe von Gassensoren gemessen. Hierdurch war es möglich, den nach 120 Minuten Reaktionszeit erreichten CO-Gesamtumsatz aller in der Bibliothek enthaltenen Proben zu bestimmen. Bei einer Reaktionstemperatur von 50

°C wurde ein CO-Umsatz von etwa 21 % und bei 86 °C ein Umsatz von ca. 49 % erreicht. Diese Ergebnisse beweist, dass die mittels IR-Thermographie ermittelten Temperaturänderungen auf eine reale katalytische Umsätze der entsprechenden Pulverproben zurückzuführen sind.

Abbildung 2.49 b) zeigt die nach Ende der katalytischen Umsetzung über verschiedenen Bibliotheksproben bestimmten T-Werte. Diese sollten im Fall einer reversiblen Temperaturänderung wieder nahe bei null liegen. Anderenfalls deutet dies darauf hin, dass die im Reaktionsbild über der jeweiligen Probe auftretende Temperaturänderung nicht auf einen realen Temperaturunterschied zwischen Probe und umgebendem Trägermaterial zurückzuführen ist. Vielmehr kann es sich um ein Messartefakt („false positive“ oder „false negative“ Artefakt) handeln, das durch eine irreversible Emissivitätsänderung der Probe während der Reaktion hervorgerufen wird. Die Ursache einer solchen Emissivitätsänderung liegt häufig in einer Umstrukturierung der Probenoberfläche begründet (z.B. durch Verrußung oder Reduktion). Hierdurch wird die vor dem katalytischen Screening im Zuge der 6-Punkt-Kalibrierung aufgezeichnete Emissivitätskorrektur ungültig. Bewertet man auf Grundlage dieses Kriteriums die in den Nachbildern bestimmten Temperaturänderungen, so fallen einerseits die reinen Cer- und Cobaltoxide, aber auch die Sol-Gel basierten Oxide bzw. Mischoxide mit der Zusammensetzung Mn_{100} und $Cu_{20}Mn_{80}$ als mögliche „false positive“ bzw. „false negative“ Kandidaten auf.

Im Fall der getesteten Ceroxide erscheint diese Vermutung durchaus plausibel, da CeO_2 laut Literatur erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C als heterogener Katalysator für die CO-Oxidation auftritt. Die katalytische Wirksamkeit von CeO_2 wird dabei u.a. darauf zurückgeführt, dass es relativ leicht zwischen den Oxidationsstufen Ce(IV) und Ce(III) hin und her wechseln kann und daher die Eigenschaft besitzt, Sauerstoff durch reversible Ausbildung von Sauerstoff-Fehlstellen sowohl aufzunehmen als auch abzugeben [269]. CeO_2 kann daher bereits bei Raumtemperatur von oberflächlich adsorbiertem CO unter Ausbildung von Carbonaten und Carboxylaten reduziert werden [270]. Die im Fall der untersuchten CeO_2 -Proben beobachteten Emissivitätsänderungen sind daher vermutlich in erster Linie auf Oberflächenreduktionsprozesse zurückzuführen.

Auch bei den Cobaltoxid-Proben ist es eher auszuschließen, dass die in den Reaktions- und Nachbildern festzustellende Abkühlung durch eine endotherme Reaktion hervorgerufen wird, da insbesondere Co_3O_4 bereits seit langer Zeit als Tieftemperaturkatalysator für die CO-Oxidation bekannt ist [271]. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der katalytischen Oxidation von CO auf der Oberfläche dieser Phase mit Spinellstruktur wird angenommen, dass Kohlenstoffmonoxid bevorzugt mit den Co^{3+} -Kationen in Wechselwirkung tritt. Das adsorbierte CO wird daraufhin durch Abstraktion eines Stoffatoms aus dem Co_3O_4 -Kristallgitter zu CO_2 umgesetzt. Die hierdurch gebildete Fehlstelle wird anschließend wieder durch Sauerstoff aus der Gasphase aufgefüllt (Mars-van-Krevelen-Mechanismus) [272]. Im Zuge der katalytischen Umsetzung kann

es jedoch ähnlich zu CeO_2 zur Ausbildung von Oberflächen-Carbonaten kommen, die in Kombination mit der Kondensation von Wasser in den Poren des Katalysators letztlich zur Desaktivierung führen [272]. Folglich könnte auch in diesem Fall eine strukturelle Veränderung der Oxidoberfläche verantwortlich für die beobachteten Emissivitätsänderungen sein.

Betrachtet man abschließend noch die mittels Sol-Gel-Synthese erzeugten Proben mit den Zusammensetzungen Mn_{100} (Rollrandglas/ Ofen) und $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ (Kolben/ Ölbad), so sind auch bei diesen Substanzen vermutlich Oberflächenreduktionsprozesse für die auftretenden Emissivitätsänderungen verantwortlich. Reines Manganoxid kann zwar ähnlich wie Ceroxid als Katalysator für die CO-Oxidation auftreten, sein Aktivitätsbereich beginnt jedoch meist erst oberhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$. Die in den Reaktionsbildern über dieser Probe bestimmten Temperaturänderungen sind daher eher als „false positive“ Artefakte einzustufen. Wie bereits diskutiert, konnte durch röntgenographische Untersuchungen gezeigt werden, dass diese Probe u.a. nanokristallines MnO_2 enthält (vgl. Tabelle 2.17). MnO_2 kann grundsätzlich durch Kohlenstoffmonoxid zu Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 reduziert werden [273][274]. Eine Reduktion bis zum MnO erscheint hingegen aufgrund der sauerstoffreichen Atmosphäre im Strömungsreaktor als eher unwahrscheinlich. Im Gegensatz hierzu ist im Fall der $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Probe davon auszugehen, dass deren in den Reaktionsbildern festzustellende Erwärmung nicht auf ein Messartefakt, sondern auf eine reale katalytische Aktivität zurückzuführen ist. Diese Interpretation der Messdaten kann auf Grundlage der Ergebnisse einer Studie von Krämer et al. getroffen werden, in der die katalytischen Eigenschaften von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxiden mittels konventioneller Katalysatortests im Strömungsrohr untersucht wurden [48]. Die getesteten Mischoxide wurden dabei ebenfalls mit Hilfe der Ethylenglykol-Route dargestellt und waren daher hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften den hier untersuchten Proben sehr ähnlich. Im Rahmen dieser Studie konnte gezeigt werden, dass unter den gewählten Testbedingungen, insbesondere mit amorphen $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxid ($x = 15$ bis 40 Mol-%), bereits bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ ein CO-Umsatz von bis zu 60% erreicht werden kann. Die bei der hier untersuchten Probe in den Nachbildern beobachteten Temperaturänderungen könnten daher ähnlich zu den getesteten Cobaltoxiden auf Alterungsprozesse zurückzuführen sein. Es stellt sich in diesem Zusammenhang jedoch grundsätzlich die Frage, warum derartige Effekte ausschließlich bei $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Probe und nicht auch bei den restlichen $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxiden in der Bibliothek auftreten.

Anhand der hier geführten Diskussionen wird deutlich, dass ein Bibliotheks-Screening mittels IR-Thermographie nicht immer zu Ergebnissen führt, die eine eindeutige Aussage über die katalytischen Eigenschaften einzelner Proben zulassen. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn bereits während des katalytischen Tests eine irreversible Veränderung dieser Proben auftritt. Es sei daher an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass der Fokus eines solchen Screenings i.d.R. primär darauf ausgerichtet ist, in möglichst kurzer Zeit eine große Anzahl unterschiedlicher Materialien hinsichtlich ihrer

katalytischen Aktivität für eine bestimmte Reaktion parallel zu testen. Auch wenn die hierbei gewonnen Messdaten teilweise fehlerbehaftet sind, so ermöglichen sie dennoch meist eine grundlegende Klassifizierung der untersuchten Substanzen in Proben, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen entweder aktiv oder nahezu inaktiv sind.

2.6.3.2 Screening von beschichteten Substraten

Neben den Pulverproben wurden auch die im Tauchbad und mittels Tintenstrahldruck beschichteten Substrate (vgl. Abschnitte 2.5.3.1 und 2.6) hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften für die CO-Oxidation untersucht. Um vergrößerte IR-thermographische Bilder der unterschiedlichen Substraten aufzeichnen zu können, wurde hierbei zusätzlich eine sog. Nahlinse auf das Objektiv der eingesetzten IR-Kamera aufgeschraubt und die Gegenstandsweite zwischen Linse und Probe deutlich verringert. Als Träger für die beschichteten Substrate kam analog zu den Pulverproben eine runde Schieferplatte zum Einsatz, die eine viereckige Vertiefung in ihrem Zentrum zum Einlegen eines Substrates besaß. Hierbei ist zu beachten, dass sich in der Mitte dieser Trägerplatte ein runder Gasauslass (\varnothing 4,2 mm) befand, der von dem Substrat zwar verdeckt jedoch nicht gasdicht verschlossen wurde. Dies konnte durch Bestimmung der Gasflussrate am Reaktorausgang mit Hilfe eines Blasen Zählers gezeigt werden. In Abbildung 2.50 ist eine Auswahl von Differenzbildern der im Tauchbad beschichteten Al_2O_3 -Substrate zu sehen, die bei 50 und 86 °C nach 120 minütiger Überströmung mit einem CO- und sauerstoffhaltigen Gasgemisch aufgezeichnet wurden.

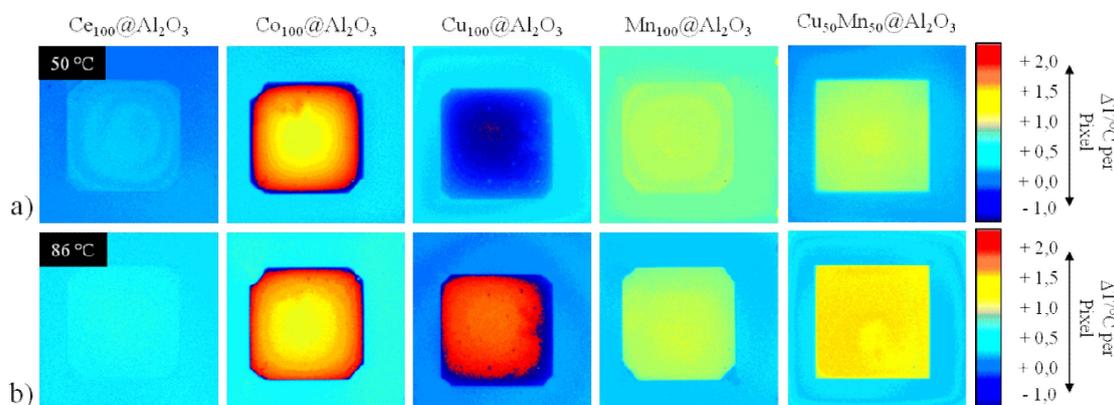


Abbildung 2.50: IR-Thermographie-Differenzbilder der im Tauchbad mit unterschiedlichen Oxiden bzw. Mischoxiden beschichteten Al_2O_3 -Substrate (Keralpor 99), die nach 120 Minuten bei a) 50 °C oder b) 86 °C in einer reaktiven Gasatmosphäre, bestehend aus 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O_2 und 89,1 Vol.-% N_2 (Gasflussrate: 50 ml min^{-1}) aufgezeichnet wurden.

In den abgebildeten Wärmebildern sind bei mehreren der untersuchten Proben Temperaturänderungen (Erwärmung oder Abkühlung) festzustellen, was grundsätzlich dafür spricht, dass mit Hilfe der eingesetzten Beschichtungsmethode katalytisch wirksame oxidische Phasen auf der äußeren und inneren Oberfläche der porösen $\text{-Al}_2\text{O}_3$ Träger erzeugt werden konnten. Analog zu den Wärmebildern, die während des Screening der oxidischen Pulverproben aufgezeichnet wurden, wurden auch die hier gezeigten IR-

Aufnahmen softwaregestützt ausgewertet. Hierbei konnte jedoch das Programm *IR-TestRig* nicht eingesetzt werden, da dieses ausschließlich zur Analyse von IR-Aufnahmen einer Pulverbibliothek konzipiert wurde. Daher erfolgte die Bildauswertung mit Hilfe eines speziell hierfür programmierten MATLAB-Skriptes (siehe Abschnitt 6.5 im Anhang). Dieses Skript ermöglichte jedoch lediglich die Bestimmung von gemittelten Pixelintensitäten in zuvor selektierten Bildbereichen (ROI, engl. Region of Interest). Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in dem oberen Diagramm in Abbildung 2.51 dargestellt. In der Graphik unmittelbar darunter werden die CO-Umsätze der verschiedenen beschichteten Substrate miteinander verglichen.

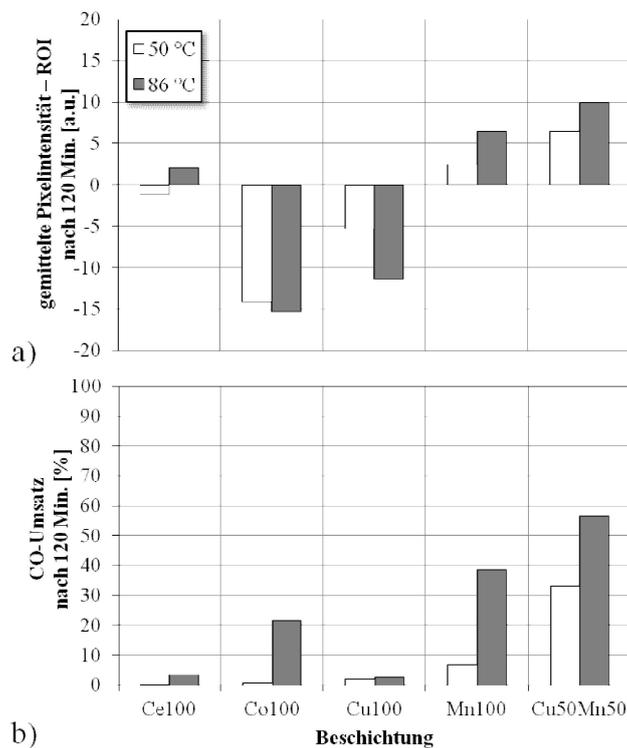


Abbildung 2.51: Vergleich der Ergebnisse des katalytischen Screenings der im Tauchbad beschichteten Al_2O_3 -Substrate: a) in den IR-Thermographie-Differenzbildern bestimmte mittlere Pixelintensität der abgebildeten Substrate und b) CO-Umsatz der Substrate nach 120 minütiger Überströmung mit einem CO und Sauerstoff haltigen Gasgemisch bei einer Temperatur von 50 °C oder 86 °C.

Betrachtet man zunächst die beiden IR-Thermographie-Differenzbilder des mit Ceroxid beschichteten Trägers, so lässt sich in keinem dieser Bilder eine nennenswerte Temperaturänderung feststellen. Gleiches gilt für den CO-Umsatz dieser Probe. Folglich besitzt diese Beschichtung im hier betrachteten Temperaturbereich nahezu keine katalytische Aktivität. Es kann daher angenommen werden, dass auch die CeO_2 -Pulverproben unter den gewählten Reaktionsbedingungen katalytisch nahezu inaktiv sind (vgl. Abschnitt 2.6.3.1). Die mittels IR-Thermographie über diesen Proben bestimmten Temperaturerhöhungen sind somit eindeutig als „false positive“ Artefakte einzustufen. Warum ein derartiger Effekt bei dem hier betrachteten beschichteten Substrat nicht beobachtet

wird, ist unklar. Möglicherweise beeinflusst das Substratmaterial die Oberflächenreduktion von CeO_2 durch adsorbiertes CO.

Im Gegensatz hierzu kühlt sich das mit Cobaltoxid beschichtete Substrat unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen vergleichsweise stark ab. Dies lässt sich daran erkennen, dass vom Rand bis zur Mitte des Substrates die Farbe von blau schlagartig nach rot umschlägt: die gewählte Farbskala ist periodisch und setzt sich daher unterhalb der gewählten Skala (-1 °C bis $+2\text{ °C}$ in Abbildung 2.50) weiter fort. Grundsätzlich kann in einem solchen Fall durch eine Vergrößerung des eingestellten λ -Bereichs eine plausible Farbgebung im IR-Bild erreicht werden. Um eine direkte Vergleichbarkeit der IR-Differenzbilder der verschiedenen Substrate zu ermöglichen, wurde der λ -Bereich jedoch bei allen Bildern gleich gewählt. Auch die in diesen Bildern bestimmten mittleren Pixelintensitäten weisen negative Zahlenwerte auf (vgl. Abbildung 2.51 a)). Folglich liegt eindeutig eine Abkühlung vor. Dies erscheint plausibel, da ein derartiges Abkühlungsverhalten auch in den IR-Thermographie-Aufnahmen der pulverförmigen Cobaltoxide beobachtet wurde (siehe Abschnitt 2.6.3.1). Betrachtet man die während der katalytischen Tests bestimmten CO-Umsätze des Co_{100} -Substrates, so wird deutlich, dass dieses erst bei einer Reaktionstemperatur von 86 °C katalytisch aktiv wird. Der bei dieser Temperatur bestimmte Umsatz bewegt sich jedoch lediglich in einer Größenordnung von etwa 20 %. Betrachtet man hingegen die in den beiden IR-Bildern dieser Probe bestimmten mittlere Pixelintensitäten so fällt auf, dass diese sich sowohl bei niedriger als auch bei hoher Reaktionstemperatur in einer sehr ähnlichen Größenordnung bewegen. Die in den Bildern beobachtete Abkühlung hängt somit nicht vom katalytischen Umsatz ab und ist daher offensichtlich ausschließlich auf eine irreversible Emissivitätsänderung der untersuchten Beschichtung zurückzuführen. Wie bereits im vorangehenden Abschnitt diskutiert, könnte diese Emissivitätsänderung auf eine Reduktion der Cobaltoxidoberfläche unter gleichzeitiger Ausbildung von Carbonaten zurückzuführen sein.

Auch die Oberfläche des mit Kupferoxid beschichteten Substrats wird scheinbar durch CO reduziert, da in den IR-Differenzbildern dieser Probe ebenfalls eine deutliche Abkühlung festzustellen ist. Die Intensität der auftretenden Abkühlung nimmt dabei jedoch mit steigender Temperatur zu, gleichzeitig ist die Beschichtung katalytisch nahezu inaktiv. Einer Studie von Wang und Mitarbeitern zufolge wird die Reduktion von CuO durch CO neben der Temperatur auch durch zahlreich weitere Parameter, wie z. B. der eingestellten Gasflussrate, der CO-Konzentration und der Probenmenge beeinflusst [275]. Die Reaktion kann in Abhängigkeit von den vorherrschenden Bedingungen entweder als einstufiger ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$) oder zweistufiger Prozess ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$) ablaufen. Im vorliegenden Fall erscheint eine partielle Reduktion unter Bildung von Cu_2O am wahrscheinlichsten, da die über die Probe strömende Gasmischung nur eine verhältnismäßig geringe Menge an CO enthält und zudem die im Reaktor vorherrschenden Temperaturen zu niedrig sind, um ein vollständige Reduktion bis zum metallischen

Kupfer zu erreichen. Wang et al. konnten in diesem Zusammenhang mittels TPR-Messungen zeigen, dass CuO erst ab etwa 200 °C durch CO zu metallischem Cu reduziert wird [275]. Grundsätzlich finden sich in der Literatur auch zahlreiche Studien, in denen Al₂O₃-geträgerte Kupferoxide mit Hilfe unterschiedlicher Methoden hinsichtlich ihrer Bulk- und Oberflächen-Struktur charakterisiert wurden. In einigen dieser Studien konnte neben kristallinem CuO auch Kupferaluminat (CuAl₂O₄) als Phase nachgewiesen werden [276]. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Art der sich ausbildenden Kupferoxid-Spezies auch durch die Modifikation des eingesetzten Al₂O₃-Trägers beeinflusst wird. In den meisten Studien kam γ -Al₂O₃ (Spinell-Struktur) als Trägermaterial zum Einsatz. Die Ausbildung von Kupferaluminat lässt sich in diesem Fall durch Auffüllung von Fehlstellen auf der Oberfläche dieses Oxids mit Kupferionen erklären. In dieser Arbeit wurde jedoch ein Träger aus α -Al₂O₃ eingesetzt, zudem betrug die Kalzinierungstemperatur der beschichteten Substrate nur 400 °C, daher ist die Bildung von Kupferaluminat auszuschließen. Führt man sich die Screening-Ergebnisse der pulverförmigen Kupferoxide nochmals vor Augen, so ist auch bei diesen Proben eine Abkühlung in den gezeigten IR-Differenzbildern festzustellen, die jedoch nur eine vergleichsweise schwache Ausprägung besitzt (vgl. Abbildung 2.49). Die homogene Verteilung des Kupferoxids auf der gesamten Oberfläche des Substrates ermöglicht offensichtlich im Gegensatz zu den Pulverproben eine deutlich bessere Wechselwirkung mit adsorbierten CO-Molekülen.

Die Substrate, die mit Oxiden der Zusammensetzung Mn₁₀₀ und Cu₅₀Mn₅₀ beschichtet wurden, besitzen unter den gewählten Reaktionsbedingungen offensichtlich eine reale katalytische Aktivität für die CO-Oxidation. Diese Schlussfolgerung lässt sich einerseits durch die in den IR-Differenzbildern dieser Proben auftretende Erwärmung und andererseits durch die parallel zur Bildaufzeichnung bestimmten CO-Umsätze begründen. Während die Beschichtung aus reinem Manganoxid offensichtlich erst bei höheren Reaktionstemperaturen katalytisch aktiv wird, erreicht die Cu₅₀Mn₅₀-Beschichtung bereits bei 50 °C einen CO-Umsatz von etwa 30 %, der sich bei Anhebung der Reaktionstemperatur auf 86 °C fast verdoppelt. Anhand dieses Ergebnisses wird deutlich, dass durch eine Kombination der Elemente Kupfer und Mangan eine Steigerung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu den reinen Oxiden dieser Elemente erreicht werden kann. Man spricht in einem solchen Fall von einer synergetischen Verstärkung. In der Literatur wird die hohe katalytische Aktivität von Cu-Mn-Mischoxiden (insbesondere von Hopkalit) für die Oxidation von CO u.a. auf die Existenz des $\text{Cu}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} + \text{Mn}^{4+}$ Redoxsystems zurückgeführt, das zugleich in engem Zusammenhang mit der kubischen Spinell-Phase $(\text{Cu}^{+}\text{Mn}_{1-2+})_{\text{A}}(\text{Cu}_{1-2+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})_{\text{B}}\text{O}_4^{2-}$ gesehen wird. Abgesehen hiervon scheint auch die Kristallinität des Katalysators eine wichtige Rolle zu spielen, da in vielen Studien mit amorphen Cu-Mn-Mischoxiden deutlich höhere katalytische Umsätze erreicht wurden. So konnten beispielsweise Vep ek und Mitarbeiter zeigen, dass durch Temperaturbehandlung eines amorphen Hopkalit-Katalysators oberhalb von 550 °C eine Kristallisation der Spinell-Phase einsetzt, die eine irreversible

Aktivitätsreduktion des Katalysators hervorruft [277]. Es wurde hierbei die Hypothese aufgestellt, dass der auftretende Aktivitätsverlust durch eine Änderung der Oxidationsstufen von Cu und Mn hervorgerufen wird. Andererseits könnte jedoch auch einen Sinterprozess, der zu einem Verlust von Katalysatoroberfläche führt, die Ursache hierfür sein.

Wie bereits in Abschnitt 2.5.3.3 beschrieben, konnten bei der Untersuchung des $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Substrates mittels Röntgenbeugung neben Al_2O_3 keine anderen kristallinen Phasen bestimmt werden. Dieses Ergebnis in Kombination mit der vergleichsweise hohen katalytischen Aktivität dieser Proben führen zu der Schlussfolgerung, dass sich in der Beschichtung ein amorphes Cu-Mn-Mischoxid ausgebildet hat.

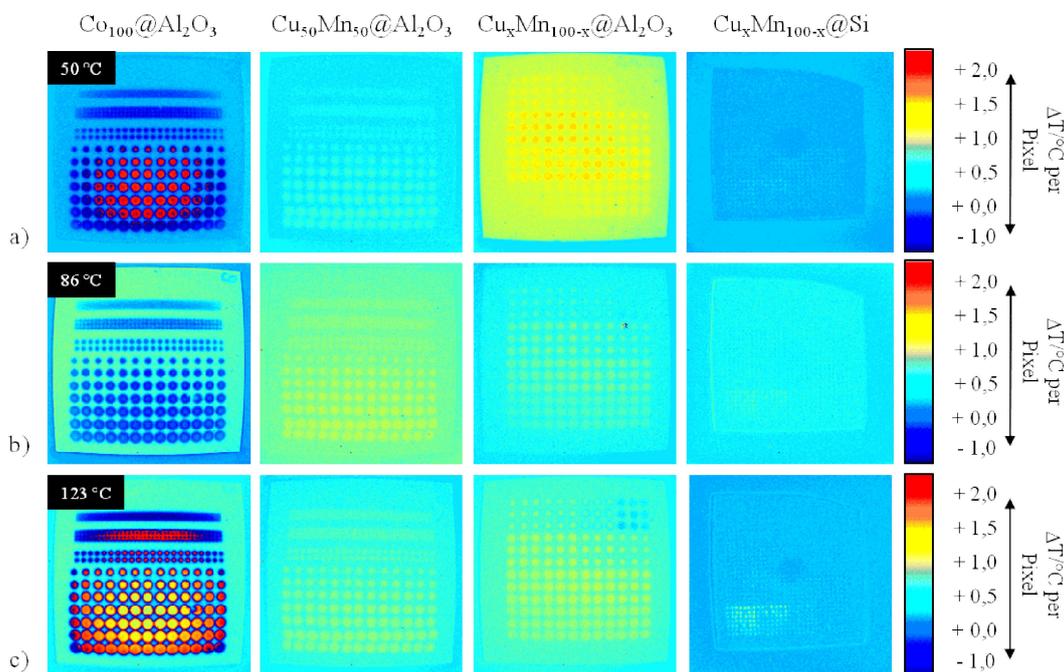


Abbildung 2.52: IR-Thermographie-Differenzbilder der mittels Tintenstrahl Druck beschichteten Substrate (Al_2O_3 oder Si), die nach 120 Minuten bei a) $50\text{ }^\circ\text{C}$, b) $86\text{ }^\circ\text{C}$ und c) $123\text{ }^\circ\text{C}$ in einer reaktiven Gasatmosphäre, bestehend aus 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O_2 und 89,1 Vol.-% N_2 (Gasflussrate: 50 ml min^{-1}) aufgezeichnet wurden.

In Abbildung 2.52 sind mehrere IR-Aufnahmen der mittels Tintenstrahl Druck beschichteten Substrate gezeigt, die jeweils nach 120 Minuten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen aufgezeichnet wurden. In den Bilderserien im linken Teil der Abbildung sind die Al_2O_3 -Substrate, die mit mehreren Reihen unterschiedlich großer Punkte von Cobaltoxid bzw. einem $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Mischoxid beschichtet wurden, zu sehen. Die Wärmebilder rechts daneben zeigen die beiden Substrate, auf denen die $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Gradientenbibliotheken aufgedruckt wurden (Belegungsplan siehe Abbildung 2.41; Cu-reich: rechts oben; Mn-reich: links unten). Um während des Screenings der unterschiedlichen Beschichtungen die Erwärmung bzw. Abkühlung einzelner Rasterpunkte möglichst gut auflösen zu können, wurde der Abstand zwischen dem Makroobjektiv der IR-

Kamera und dem Reaktor so eingestellt, dass die abzubildenden Proben nahezu die gesamte Fläche der aufgezeichneten IR-Bilder belegten. Die eingesetzte Optik war jedoch offensichtlich nicht optimal für diesen Abbildungsmaßstab ausgelegt, da in den gezeigten Aufnahmen, ausgehend vom Bildzentrum, die Vergrößerung zum Rand hin abnimmt. Einen derartigen geometrischen Abbildungsfehler bezeichnet man allgemein als tonnenförmige Verzeichnung [278]. Dieser Fehler wirkt sich offensichtlich nicht nur auf die Größe einzelner Punkte eines abgebildeten Rasters, sondern auch auf deren Farbgebung im Wärmebild aus. Es treten hierdurch Farbgradienten in den Makro-IR-Bildern auf, die nicht auf reale Temperaturunterschiede zurückzuführen sind. Am deutlichsten sind diese Farbgradienten in den Wärmebildern des Co_{100} -Rasters zu erkennen. Aufgrund dessen werden die gezeigten IR-Differenzbilder nachfolgend lediglich qualitativ diskutiert, da die über einzelnen Rasterpunkten auftretenden Temperaturänderungen nicht bestimmt wurden.

In den Wärmebildern des Cobaltoxid-Rasters erkennt man die aufgedruckten Punktreihen sehr deutlich durch ihre intensive blaue, schlagartig ins rote wechselnde und anschließend in gelbe verlaufende Einfärbung (Unterschreitung des eingestellten T-Bereichs). Nur die oberste Punktreihe, die durch Abscheidung von lediglich einem Mikrotropfen pro Rasterpunkt erzeugt wurde (vgl. Tabelle 2.27), ist offensichtlich zu klein, um sie mit Hilfe der eingesetzten Makrooptik abbilden zu können. Analog zu dem Al_2O_3 -Substrat, das im Tauchbad mit Cobaltoxid beschichtet wurde, kommt es auch bei der hier untersuchten Beschichtung während des Screenings vermutlich nicht zu einer realen Abkühlung, sondern vielmehr zu einer irreversiblen Emissivitätsänderung, die maßgeblich für die beobachtete blaue Einfärbung der Punkte in den gezeigten IR-Aufnahmen verantwortlich ist. Die $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Rasterbeschichtung erwärmt sich hingegen unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen und verhält sich somit ebenfalls ähnlich wie die entsprechende Beschichtung, die durch Imprägnierung im Tauchbad auf diesem Substrattyp abgeschieden wurde. Im Gegensatz zu der Co_{100} -Beschichtung sind hier jedoch insbesondere die kleineren Punkte des aufgedruckten Rasters in den gezeigten IR-Aufnahmen nur relativ schwer zu erkennen.

Auch die $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Gradientenbeschichtung, die auf dem porösen Al_2O_3 -Substrat aufgedruckt wurde, scheint unter den vorherrschenden Testbedingungen katalytisch aktiv zu sein, da deren Probenbereiche in den gezeigten IR-Aufnahmen ebenfalls aufleuchten. Wie bereits in Abschnitt 2.6.1 erläutert, besteht diese Beschichtung aus insgesamt 16 Einzelrastern bzw. Feldern in denen das Stoffmengenverhältnis zwischen den Elementen Kupfer und Mangan schrittweise variiert wurde. Bei eingehender Betrachtung der gezeigten Wärmebilder fällt auf, dass insbesondere in den obersten acht Feldern die Fläche der aufleuchtenden Punkte zunimmt, die Intensität der von einzelnen Punkten abgestrahlten Reaktionswärme ist hingegen nahezu konstant. In diesem Zusammenhang sei auf die Charakterisierung dieser Beschichtung mittels μ -RFA hingewiesen, die bereits in Abschnitt 2.6.2 diskutiert wurde. Mit Hilfe dieser Untersuchung konnte

gezeigt werden, dass sich bei einer sequentiellen Abscheidung von zwei Präkursorlösungen auf der Oberfläche des eingesetzten porösen Substrats letztlich nicht auf der gesamten Fläche eines Rasterpunktes ein homogenes binäres Mischoxid ausbilden kann, sondern vielmehr nur in solchen Bereichen, in denen die aufgedruckten Präkursorlösungen in direktem Kontakt zueinander stehen. Da im Zuge der Beschichtung zuerst die Kupfer- und erst anschließend die Mangannitratlösung aufgedruckt wurden, bildeten sich während der Kalzinierung auf der Oberfläche des Substrates zwei ineinander liegende Punktraster aus, deren Punktflächen im Fall von Mn in Abhängigkeit vom jeweils aufgetragenen Lösungsvolumen variieren (Punktflächengradient). Hinsichtlich der flächenmäßigen Verteilung der Elemente Cu und Mn kann auf Grundlage der Untersuchung der Beschichtung mittels μ -RFA gesagt werden, dass die Konzentration von Kupfer vom Zentrum eines Punktes zu dessen Randbereich hin ansteigt. Der Konzentrationsverlauf von Mn verhält sich hingegen genau umgekehrt, d.h. im Zentrum der Rasterpunkte ist die Mn-Konzentration am höchsten. Da, wie bereits angesprochen, die Fläche der in den IR-Bildern aufleuchtenden Punkte größtenteils proportional zur aufgetragenen Mn-Menge zunimmt, scheint die katalytische Aktivität der einzelnen Bibliotheksproben in erster Linie durch Manganoxid hervorgerufen zu werden. Bei genauer Betrachtung des IR-Differenzbildes, das bei 123 °C aufgezeichnet wurde, hat man den Eindruck, dass in der dritten Feldreihe des Rasters (von oben betrachtet) ein Maximum der Erwärmung auftritt. In diesen Feldern wurden formal die Zusammensetzungen $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mn}_{60}$, $\text{Cu}_{30}\text{Mn}_{70}$ und $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ (Feldfolge von links) abgeschieden. In Anbetracht der in den IR-Bildern auftretenden geometrischen Abbildungsfehler ist jedoch nicht sicher, ob es sich hierbei tatsächlich um ein Erwärmungsmaximum handelt.

Die $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliothek, die auf dem Si-Wafer abgeschieden wurde, scheint hingegen unter den vorherrschenden Bedingungen keine nennenswerte katalytische Aktivität zu besitzen. Lediglich in dem IR-Bild das bei 123 °C aufgezeichnet wurde, erkennt man in der unteren rechten Ecke des Rasters ein Feld, das sich schwach erwärmt. Dieses Ergebnis erscheint überraschend, da in diesem Feld lediglich Manganoxid aufgebracht wurde, das eigentlich im Vergleich zu den übrigen Bibliotheksfeldern (Cu-Mn-Mischoxide) eine deutlich niedrigere katalytische Aktivität für die Oxidation von CO besitzen sollte. Ob es sich hierbei um eine tatsächliche Temperaturerhöhung oder lediglich um ein Messartefakt handelt, ist daher unklar. Abgesehen hiervon sind offensichtlich die in der Bibliothek aufgetragenen Mengen an Oxid generell zu niedrig, um einen CO-Umsatz zu erreichen, der eine mittels IR-Thermographie visualisierbare Erwärmung hervorruft. Zudem kann auch der eingesetzte Si-Träger aufgrund seiner nur geringen Oberfläche keinen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der katalytischen Aktivität leisten.

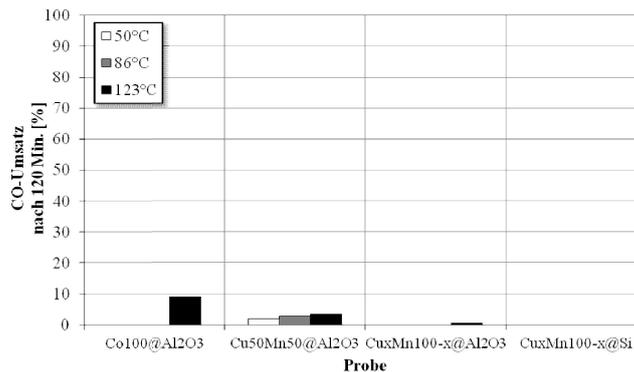


Abbildung 2.53: Vergleich der CO-Umsätze der mittels Tintenstrahldruck beschichteten Substraten nach 120 minütiger Überströmung mit einem CO und Sauerstoff haltigen Gasmisch bei den Temperaturen 50 °C, 86 °C und 123 °C.

In Abbildung 2.53 werden die CO-Umsätze der verschiedenen Rasterbeschichtungen miteinander verglichen, die parallel zu den gezeigten IR-Bildern aufgezeichnet wurden. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, konnten bei allen getesteten Beschichtungen lediglich sehr geringe CO-Umsätze ermittelt werden, die mit zunehmender Reaktionstemperatur einen leichten Anstieg zeigten. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass sich dieser Anstieg größtenteils im Bereich des Messfehlers des zur CO-Detektion eingesetzten Gas-Sensors bewegt. Der höchste Umsatz von etwa 9 % wurde mit dem Co₁₀₀-Raster bei einer Reaktionstemperatur von 123 °C erreicht. Dieses Ergebnis beweist, dass grundsätzlich auch durch eine Beschichtung mittels Tintenstrahldruck auf dem eingesetzten porösen Al₂O₃-Substrat katalytisch aktive Oxide bzw. Mischoxide aufgebracht werden können. Zur Erzielung eines CO-Umsatzes, der sich in einer ähnlichen Größenordnung wie die im Tauchbad beschichteten Substrate bewegt, reicht jedoch offensichtlich die aufgebrauchte Masse an Oxid nicht aus. Abgesehen hiervon ist es dennoch möglich, mit Hilfe der eingesetzten Makrooptik, die von einzelnen Rasterpunkten abgestrahlte Reaktionswärme zu visualisieren. Dies gilt insbesondere für die IR-Aufnahmen, die bei der höchsten Reaktionstemperatur aufgezeichnet wurden, da hier erwartungsgemäß die katalytisch aktiven Punkte eines Rasters auch den höchsten CO-Umsatz erreichen. In dieser Hinsicht unterscheidet sich das IR-Thermographie Screening einer aufgedruckten Miniaturbibliothek von dem einer Pulverbibliothek, da man im letzteren Fall eher versucht, die ablaufende Reaktion bei möglichst niedrigem Gesamtumsatz zu betreiben. Hierdurch soll eine zu starke Wärmeabstrahlung der katalytisch aktiven Proben der getesteten Bibliothek vermieden werden, um eine Überbelichtung der aufgezeichneten IR-Bilder zu vermeiden. Neben der Reaktionstemperatur beeinflusst auch die während des Screening eingestellte Gasflussrate den CO-Umsatz eines heterogenen Katalysators, da dieser Parameter unmittelbar die Verweilzeit einzelner Reaktanten im Überströmungsreaktor bestimmt. Eine Absenkung der Gasflussrate bewirkt i.d.R. eine Verschiebung der Zündtemperatur eines Katalysators zu niedrigen Temperaturen. Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der untersuchten Proben

von der Gasflussrate konnte jedoch aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.

2.6.4 Konventionelle Katalysatortests

Zur Validierung der Ergebnisse des IR-Thermographie-Screenings der Probenbibliothek aus Schiefer wurden die Oxide mit den Zusammensetzungen Co_{100} und $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ sowie der Referenzkatalysator Hopkalit zusätzlich in einem konventionellen Strömungsrohrreaktor im Temperaturbereich zwischen 60 und 160 °C hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die CO-Oxidation getestet. Abbildung 2.54 zeigt die hierbei aufgezeichneten Umsatz- bzw. Zündkurven. Um eine bessere Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Kurven zu ermöglichen, wurden diese auf zwei Diagramme aufgeteilt. Das obere Diagramm zeigt die Umsatzkurven der im Rundkolben und das untere die der im Rollrandglas erzeugten Oxide.

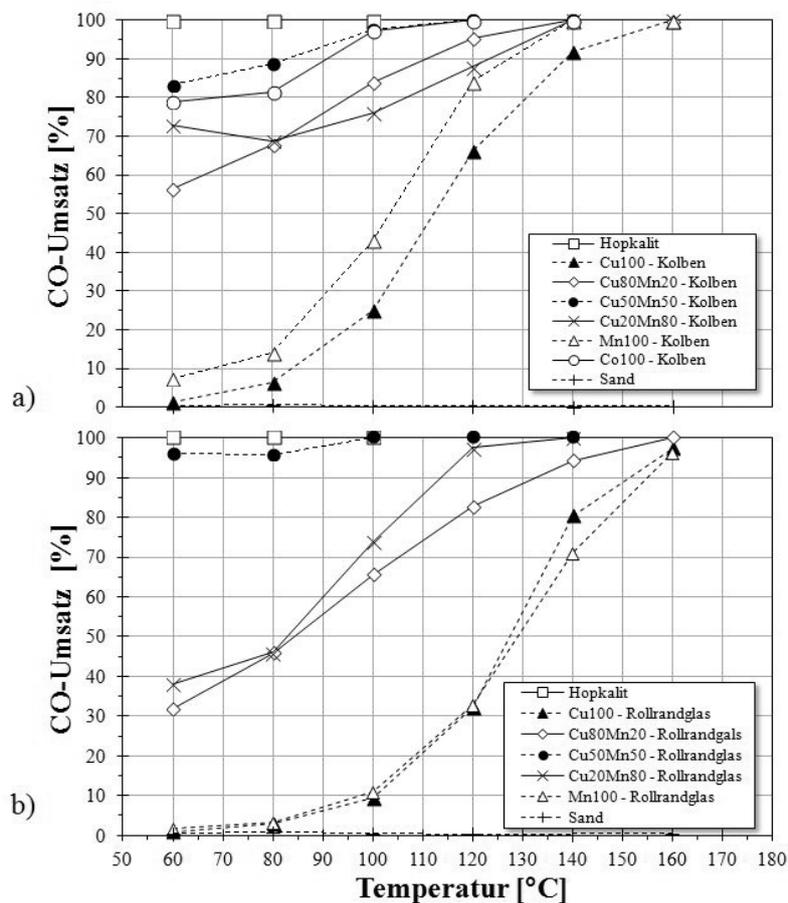


Abbildung 2.54: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes von ausgewählten Oxiden und Mischoxiden, die mittels der Ethylenglykol-Methode entweder im Kolben/ Ölbad (a) oder im Rollrandglas /Ofen (b) dargestellt wurden. Als Referenz diente ein kommerzieller Hopkalit-Katalysator der Fa. C&CS. Reaktionsbedingungen: 200 mg Katalysatorpulver (Siebfraktion: 100-200 μm), Gasflussrate 50 ml min^{-1} , Gaszusammensetzung: 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O_2 und 89,1 Vol.-% N_2 .

Anhand des Vergleichs dieser Kurven wird deutlich, dass der Hopkalit-Katalysator unter den vorherrschenden Testbedingungen die höchste katalytische Aktivität von allen untersuchten Proben besitzt, da diese Substanz bereits bei einer Temperatur von 60 °C das in den Reaktor eingeleitete CO vollständig zu CO₂ umsetzt. In dieser Hinsicht ist somit eine Übereinstimmung zwischen den hier vorgestellten und den mittels IR-Thermographie ermittelten Testergebnissen festzustellen, da im letzteren Fall ebenfalls der Referenzkatalysator als katalytisch aktivste Substanz ermittelt wurde. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass es sich bei dem als Referenz eingesetzten Hopkalit um einen bereits optimierten kommerziellen Katalysator handelt. Insofern erscheint es nicht sonderlich überraschend, dass dieses Material in den durchgeführten Tests die beste katalytische Performance zeigt. Auch über dem im Rollrandglas hergestellten Co₁₀₀-Oxid wird unter den vorherrschenden Testbedingungen bereits bei 60 °C etwa 80 % des eingeleiteten Kohlenstoffmonoxids oxidiert. Die in den aufgezeichneten IR-Reaktionsbildern beobachtete Abkühlung dieser Probe (vgl. Abschnitt 2.6.3.1), kann somit eindeutig als „false negative“ Artefakt eingestuft werden. Betrachtet man die Zündkurven der Cu_xMn_{100-x}-Mischoxide, so fällt auf, dass die im Rundkolben hergestellten Proben im Vergleich zu den entsprechenden Proben, die im Rollrandglas synthetisiert wurden, größtenteils niedrigere Zündtemperaturen besitzen und daher bei 60 °C bereits einen CO-Umsatz > 50 % erreichen. Als Ausnahme ist diesbezüglich jedoch das im Rollrandglas erzeugte Mischoxid mit der Zusammensetzung Cu₅₀Mn₅₀ zu betrachten, da dieses bei der niedrigsten Messtemperatur bereits einen CO-Umsatz von etwa 95 % erreicht. Die katalytische Aktivität dieser Probe bewegt sich somit in einer zu dem Referenzkatalysator vergleichbaren Größenordnung. Der CO-Umsatz des entsprechenden im Rundkolben erzeugten Mischoxids ist bei dieser Temperatur um etwa 10 % geringer. Dessen ungeachtet besitzen diese Mischoxide, neben dem Referenzkatalysator, die höchste katalytische Aktivität innerhalb der jeweiligen Probengruppe. Zumindest im Fall des im Rollrandglas erzeugten Cu₅₀Mn₅₀-Mischoxids, lässt sich dieser Befund auch aus den in Abbildung 2.49 dargestellten Ergebnissen des IR-Thermographie-Screenings ableiten.

Die getesteten Cu₁₀₀- und Mn₁₀₀-Oxide zeigen im Gegensatz zu den Mischoxiden erst bei deutlich höheren Temperaturen eine katalytische Wirkung. Abgesehen hiervon besitzen auch in diesem Fall die im Rundkolben hergestellten Oxide eine etwas höhere katalytische Aktivität als die entsprechenden Oxide, die im Rollrandglas synthetisiert wurden. Laut den Ergebnissen des IR-Thermographie-Screenings sollte das im Rundkolben hergestellte Manganoxid bei einer Temperatur von etwa 86 °C eine zu den untersuchten Cu-Mn-Mischoxiden vergleichbare katalytische Wirkung aufweisen (vgl. Abbildung 2.49). Dies trifft angesichts der bestimmten Zündkurve dieser Probe offensichtlich nicht zu.

Auf Basis der vorgestellten Testergebnisse lässt sich grundsätzlich die Schlussfolgerung ableiten, dass die bei der Synthese der hier untersuchten Oxide vorherrschenden Reakti-

onsbedingungen einen ganz westlichen Einfluss auf deren katalytische Eigenschaften ausüben. Dies erscheint in Anbetracht der Ergebnisse der mit diesen Proben durchgeführten charakterisierenden Untersuchungen nicht sonderlich überraschend. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass sich bei unterschiedlichen Synthesebedingungen Oxide bzw. Mischoxide ausbilden, die sich hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche, Porosität (Porenstruktur), Kristallinität und Phasenzusammensetzung unterscheiden. Um dies zu verdeutlichen, werden in Tabelle 2.33, die spezifischen Oberflächen aller getesteten Oxide und Mischoxide mit den jeweils bei 60 °C bestimmten CO-Umsätzen verglichen. Betrachte man zunächst die Werte der im Rundkolben hergestellten Proben, so lässt sich insbesondere im Fall der Mischoxide mit hoher katalytischer Aktivität kein direkter Zusammenhang zwischen CO-Umsatz und spezifischer Oberfläche erkennen. So besitzt z.B. das Mischoxid mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ zwar die größte spezifische Oberfläche in der Gruppe der getesteten Proben, es erreicht jedoch dennoch bei 60 °C nicht den höchsten CO-Umsatz. Im Gegensatz hierzu ist bei den im Rollrandglas hergestellten Proben eine mehr oder weniger deutliche Korrelation zwischen CO-Umsatz und spezifischer Oberfläche zu erkennen, da hier die katalytisch aktivste Probe ($\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$) auch die größte Oberfläche besitzt. In der bereits angesprochenen Studie von Krämer et al. wurde der Einfluss unterschiedlicher Präparationsmethoden auf die katalytischen Eigenschaften von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxiden gezielt untersucht. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass die katalytische Wirkung dieser Mischoxide hauptsächlich durch deren spezifische Oberfläche und Kristallinität ganz entscheidend beeinflusst wird. Die höchste katalytische Aktivität konnte hierbei mit einem nahezu amorphen $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Mischoxid erzielt werden, das mit Hilfe der Ethylenglykol-Route dargestellt wurde [48].

Tabelle 2.33: Vergleich von spezifischer Oberfläche und CO-Umsatz der mittels der Ethylenglykol-Methode entweder im Rundkolben/ Ölbad oder Rollrandglas /Ofen hergestellten Oxide und Mischoxide bei 60 °C.

Probe	Kolben/ Ölbad		Rollrandglas/ Ofen	
	CO-Umsatz(60 °C) [%]	SSA _{BET} [m ² g ⁻¹]	CO-Umsatz(60 °C) [%]	SSA _{BET} [m ² g ⁻¹]
Cu_{100}	0,50	7	0,90	42
$\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$	56,4	59	31,8	48
$\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$	83,2	60	95,9	97
$\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$	72,7	173	38,1	74
Mn_{100}	7,40	30	1,90	38
Co_{100}	79,0	40	n.b.	n.b.
Hopkalit	100	140	-	-

Die in dieser Arbeit hergestellten Mischoxide enthalten unabhängig von den jeweils eingesetzten Reaktionsbedingungen mehrere kristalline Phasen (vgl. Tabelle 2.17). Die Gestalt der aufgezeichneten Diffraktogramme weist jedoch darauf hin, dass insbesondere die Mn reichen Mischoxide ($x = 50$ Mol-%), welche im Rundkolben hergestellt wurden, neben kristallinen auch amorphe Phasenanteile enthalten (siehe Abbildung 6.17 im Anhang). Insofern erscheint es etwas erstaunlich, dass ausgerechnet das im Rundkolben hergestellte Mischoxid mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ neben dem Referenzkatalysator als Probe mit der höchsten Aktivität identifiziert werden konnte. Die katalytischen Eigenschaften dieser Probe werden daher scheinbar zusätzlich noch durch andere Faktoren beeinflusst, die auf Basis der durchgeführten Charakterisierung dieser Substanz nicht ersichtlich sind. Insgesamt betrachtet lässt sich auf Basis der vorgestellten Testergebnisse jedoch die Schlussfolgerung ableiten, dass auch mit einer an den Tintenstrahl Druck angepassten Variante der Ethylenglykol-Route Oxide und Mischoxide mit hoher katalytischer Aktivität hergestellt werden können.

3 Experimenteller Teil

3.2 Synthese von dotierten Oxiden und Mischoxiden

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften einzelner ausgewählter dotierter Oxide und Mischoxide im Gasphasenströmungsreaktor wurden diese im konventionellen Maßstab (Ansatzgröße: 13 mmol, Produktmasse: etwa 1,5 g pro Ansatz) präpariert. Die hierzu genutzten Synthesemethoden werden in den nachfolgenden Abschnitten erläutert.

Hierbei ist zu beachten, dass alle beschriebenen Vorschriften empirisch für die jeweils angegebene Ansatzgröße entwickelt wurden. Die Syntheseanleitungen sind daher nicht bzw. nur bedingt zur Darstellung größerer Substanzmengen geeignet. Angaben zu den verwandten Chemikalien sind den nachfolgenden Abschnitten sowie den entsprechenden Tabellen im Anhang (Abschnitt 6.2) zu entnehmen. Die im Rahmen der Synthesen eingesetzten Flüssigkeitsmengen wurden größtenteils mit Eppendorf-Pipetten des Typs *Vari* oder *Reference* dosiert.

Die als Zwischenprodukte einer Synthese erhaltenen Xerogele bzw. Harze wurden teilweise auch mittels der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Charakterisierungsmethoden untersucht. Die hierzu benötigte Probenmenge war meist so gering, dass der verbleibende Rest zur abschließenden Darstellung des entsprechenden Oxids bzw. Mischoxids verwandt werden konnte.

Für die katalytische Charakterisierung wurden die als Endprodukt eines Herstellungsprozesses erhaltenen Feststoffe zunächst in einem geeigneten Achatmörser homogenisiert und anschließend in zwei Siebfractionen mit den Partikelgrößen $<100\ \mu\text{m}$ und zwischen $100\text{-}200\ \mu\text{m}$ unterteilt.

3.2.1 Ethylenglykol-Route: Darstellung von Oligoester-Harzen, Oxiden und Mischoxiden [48][111][206]

Diese Methode wurde sowohl zur Synthese von Ce- und Co-Oxid als auch zur Darstellung von binären Mischoxiden der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ mit $x = 0, 20, 50, 80$ und $100\ \text{Mol}\%$ verwandt. Sie basiert auf einem von T. Wolter und M. Krämer in der Arbeitsgruppe Maier/Stöwe weiterentwickelten Syntheseverfahren, das ursprünglich zur Synthese von dotierten Ce-Oxiden konzipiert wurde. Zur Darstellung von Oxiden und Mischoxiden kamen dabei ausschließlich Metallnitrate als Vorstufen zum Einsatz, die unter Rühren in einem Gemisch aus Ethylenglykol und 65 %iger Salpetersäure gelöst wurden.

Die Lösungen wurden dabei mit einer Konzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ Metallnitrat angesetzt und enthielten pro Mol Metallvorstufe einen vierfachen Überschuss an Salpetersäure. Zur Untersuchung des Einflusses der Nitratkonzentration auf das erhaltene Syntheseprodukt wurde in dieser Arbeit teilweise auch mit 1,00- und 1,50-molaren Lösungen gearbeitet.

Da im eingesetzten Konzentrationsbereich der Anteil eines Nitrates am Gesamtvolumen einer Lösung nicht vernachlässigt werden kann, wurde die Menge an Ethylenglykol in einer Lösung stets unter Berücksichtigung des Eigenvolumens des zu lösenden Nitrates im Gemisch mit Salpetersäure vorgelegt. Das Nitrateigenvolumen wurde aus der Dichte des entsprechenden Salzes berechnet. Tabelle 3.1 zeigt beispielhaft die Volumenanteile sämtlicher Mischungskomponenten für drei Lösungen mit unterschiedlichen Gehalten an Kupfernitrat.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung unterschiedlich konzentrierter Kupfernitratlösungen.

$c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ [mol l ⁻¹]	Volumenanteil [%]		
	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	HNO_3^a	EG
1,00	11,79	27,84	60,37
1,25	14,73	34,79	50,48
1,50	17,68	41,75	40,57

$$^a c(\text{HNO}_3) = 14,37 \text{ mol l}^{-1}$$

Da sich die Dichten der eingesetzten Nitrates (vgl. Tabelle 3.8) zum Teil stark unterscheiden, enthalten identisch konzentrierte Lösungen verschiedener Metallnitrates nicht den gleichen Volumenanteil an Ethylenglykol.

Tabelle 3.2: Übersicht Elementvorstufen – Ethylenglykol-Route [178].

Metallnitrat	M [g mol ⁻¹]	_{20°C} [g cm ⁻³]
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434,22	2,380
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,04	1,870
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	2,050
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	251,01	2,130

Zur Synthese wurde entsprechend dem gewünschten Metallverhältnis im herzustellenden Oxid ein Ansatz aus einer oder zwei Nitratlösungen mit einem

Gesamtvolumen von zehn Millilitern erzeugt. Dies entspricht einer Ansatzgröße von 13 mmol bezogen auf die Gesamtstoffmenge der genutzten Metallvorstufen. Die erzeugte Reaktionsmischung wurde entweder in einem Ölbad oder in einem Muffelofen temperiert.

❖ Temperierung im Ölbad

Die Reaktionsmischung wurde in einem 250 ml Einhals-Rundkolben hergestellt und anschließend für drei Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 135 °C unter Rückfluss gerührt. Es kam dabei anfänglich zu einem intensiven Aufschäumen der Reaktionsmischung unter Entwicklung nitroser Gase (braune Dämpfe). Nach Ablauf der Zeit wurde der Rückflusskühler entfernt und das verbleibende Gemisch für weitere 16 Stunden offen bei gleicher Ölbadtemperatur gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (hauptsächlich Wasser) bildete sich ein hochviskoses Harz aus, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur meist zu einem opaken Feststoff erstarrte.

❖ Temperierung im Muffelofen

Der Reaktionsansatz wurde in ein 20 ml Rollrandglas pipettiert. Dieses wurde anschließend im Ofenraum platziert und nach Temperaturprogramm Nr. 1 (siehe Tabelle 3.3) behandelt. Es bildete sich analog zur Synthese im Ölbad ein meist undurchsichtiger harzartiger Feststoff aus.

Tabelle 3.3: Temperaturprogramme zur Synthese und Kalzinierung von Oligoester-Harzen.

Nr.	T ₁ [°C]	HR [°C/min]	T ₂ [°C]	HZ [min]	HR [°C/min]	T ₃ [°C]
1	RT	0,2	135	960	ca. 1,0	RT
2	RT	0,2	400	300	ca. 1,0	RT

Während der Temperierung kam es zu einer starken Entwicklung von nitrosen Gasen unter gleichzeitigem Aufschäumen der Reaktionsmischung. Bei einer parallelen Kalzinierung von mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Ansätzen wurden diese daher in größeren Glasgefäßen hergestellt und mit großem Abstand zueinander im Ofenraum positioniert um eine Querkontamination zu vermeiden. Zudem musste der Gasauslass des Ofens in einen Abzug geführt werden um einen Austritt der gebildeten Stickoxide in die Umgebungsluft zu verhindern.

Die hergestellten Oligoester-Harze wurden nach dem in Tabelle 3.3 gezeigten Temperaturprogramm Nr. 2 direkt im Rundkolben oder Rollrandglas kalziniert.

❖ Darstellung von Oligoester-Harzen ohne Metallnitratre

Im Unterschied zu einer Alkoxid basierten Sol-Gel-Synthese bildet sich im Verlauf der Ethylenglykol-Route nicht unmittelbar ein Gel aus, das anschließend bei Raumtemperatur gealtert wird. Es entsteht vielmehr ein organisches Oligo- oder Polymer (Polyester), in dem die eingesetzten Metallvorstufen in komplexierter Form vorliegen. Dieses Polymer bleibt nach Einengen des Lösemittels als hochviskoses Harz zurück. Die Ausbildung des Polymers ist hierbei nicht unmittelbar an die Anwesenheit eines oder auch mehrerer Metallvorstufen in der Reaktionsmischung gebunden. Es kann daher auch in reiner Form dargestellt werden. Die hierzu angewandten Syntheseverfahren verliefen mit Ausnahme der abschließend durchgeführten Kalzinierung analog zu den Synthesen mit gelöster Metallvorstufe. Die eingesetzten Reaktionsmischungen aus Salpetersäure und Ethylenglykol wurden dabei auf Basis eines theoretischen Kupfernitratgehaltes von 1,00, 1,25 oder 1,50 mol l⁻¹ berechnet und können aus den in Tabelle 3.1 gezeigten Volumenanteilen hergeleitet werden.

3.2.2 Darstellung von Metalloxiden durch Erhitzen ihrer Nitratre

Die Darstellung von reinem Ce- und Co-Oxid sowie von binären Mischoxiden der allg. Zusammensetzung Cu_xMn_{100-x} mit x = 0, 10, 20, 40, 50, 60, 80, 90 und 100 Mol% erfolgte neben den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Synthesemethoden auch durch Glühen von Metallnitraten bzw. Gemischen von zwei Metallnitraten in einem Muffelofen. Als Ansatzgröße wurde dabei generell ein auf die Gesamtmenge an Metall bezogene Stoffmenge von 8 mmol gewählt.

Zur Herstellung eines Oxids wurden die entsprechenden Metallnitratre (vgl. Tabelle 3.2) in einem Achatmörser homogenisiert und anschließend gemäß dem Metallverhältnis im herzustellenden Oxid mit Hilfe eines Spatels in einem Aluminiumoxid-Tiegel miteinander vermischt. Der gefüllte Tiegel wurde anschließend in einem programmierbaren Muffelofen nach Temperaturprogramm Nr. 2 (siehe Tabelle 3.3) in Luft kalziniert.

3.3 Beschichtung von Substraten

Im Rahmen der nachfolgend beschriebenen Beschichtungsverfahren kamen folgende Substrattypen zum Einsatz:

Tabelle 3.4: Übersicht Substrate.

Bezeichnung:	Keralpor 99	PSZ	Deckglas	Wafer (poliert)
Lieferant:	KERAFOL	KERAFOL	VWR	Si-Mat
Material:	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Borosilicat- glas	Si
Format [mm]:	40 x 40	40 x 40	25 x 25	ca. 25 x 25
Dicke [mm]:	2,00	0,50	0,13	0,50-0,55
Anmerkung:	Al ₂ O ₃ -Gehalt: 99,5 Gew.-% Porosität: 36-38 Vol.-%	-	-	Typ: P/Bor, Orientierung: <100>

3.3.1 Substratvorbehandlung

Die Oberflächen sämtlicher in dieser Arbeit eingesetzten Substrate wurden vor ihrer Beschichtung gereinigt. Die hierbei eingesetzten Reinigungsmethoden werden nachfolgend allgemein beschrieben.

❖ Glas- und Si-Substrate

Zur Reinigung wurde das entsprechende Substrat in einem Probenständer (siehe Abbildung 3.1) platziert. Dieser wurde anschließend langsam in ein 1000 ml Becherglas eingelassen, das zur Hälfte mit einer 1:1 Mischung aus Aceton und 2-Propanol gefüllt war. Das Becherglas wurde daraufhin für 15 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Nach Ablauf der Zeit wurde der Probenständer entnommen und 30 Minuten in einen auf etwa 40 °C temperierten Trockenschrank gestellt. Alle Si-Substrate wurden anschließend manuell mit einem fusselreinen Tuch und 2-Propanol nachgereinigt.

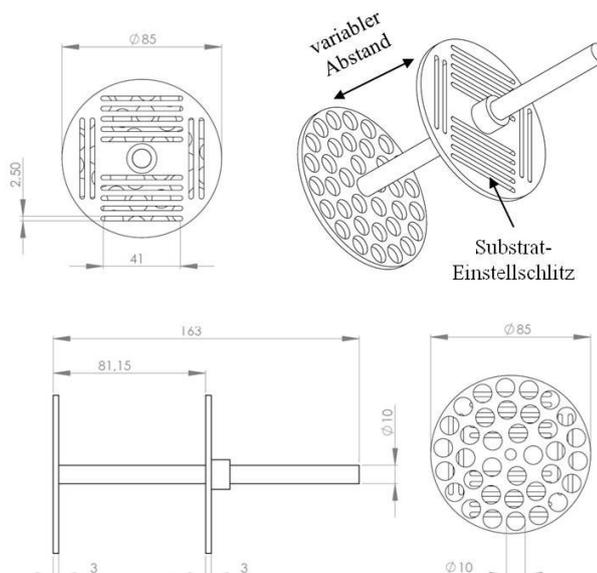


Abbildung 3.1: CAD-Zeichnungen des Substrat-Probenhalters (Mittelstange aus Edelstahl, Platten aus Polyoxymethylen), Größenangaben in mm.

❖ keramische Substrate (Keralpor 99 und PSZ)

Die Vorbehandlung erfolgt in mehreren Schritten:

1. Reinigung im Ultraschallbad für 15 Minuten
2. Trocknung bei ca. 40 °C für 30 Minuten
3. Ausheizen bei 700 °C (HR: 2,0 °C min⁻¹) in Luft für 5 Stunden
4. Reinigung im Ultraschallbad für 15 Minuten
5. Trocknung bei ca. 40 °C für 30 Minuten

Die Behandlung im Ultraschallbad sowie die sich daran anschließende Trocknung verliefen analog zu der zuvor beschriebenen Reinigung von Glas- und Si-Substraten. Zum Ausheizen eines keramischen Plättchens bei 700 °C wird dieses plan auf einen Al₂O₃-Tiegel aufgelegt und anschließend in einem Muffelofen positioniert.

Zur Vermeidung einer erneuten Verunreinigung wurden gereinigte Glas- und Si-Substrate bis zum Zeitpunkt ihrer Beschichtung in einem verschlossenen Kunststoffbehälter aufbewahrt. Gesäuberte keramische Substrate wurden hingegen in einem evakuierten Exsikkator über Kieselgel (Orangegel) gelagert.

3.3.2 Sol-Gel-Tauchbeschichtung keramischer Substrate

Zur Tauchbeschichtung von Al_2O_3 - und ZrO_2 -Substraten wurden 1,25molare Lösungen von Ce-, Co-, Cu- und Mn-Nitrat verwandt. Die genaue Zusammensetzung und Herstellung dieser Lösungen wurde bereits in Abschnitt 3.2.1 detailliert beschrieben. Das zum Aufbringen einer Beschichtung angewandte Verfahren wird nachfolgend allgemein erläutert.

Das zu beschichtende Substrat wurde zunächst für drei Stunden bei Raumtemperatur im Vakuum (reduzierter Druck: ca. 10^{-3} mbar) getrocknet und danach mittig in einer Glaspetrischale (Innendurchmesser: 5,5 cm, Höhe: 1 cm) positioniert. Die Schale wurde anschließend mit einer Nitratlösung oder mit einer 1:1 Mischung aus zwei unterschiedlichen Nitratlösungen befüllt, bis das eingelegte Substrat vollständig mit Flüssigkeit bedeckt war. Das auf diese Weise erzeugte Tauchbad wurde in einem Vakuum-Trockenschrank langsam evakuiert (reduzierter Druck: ca. 10^{-3} mbar). Dabei kam es zu einem leichten Aufschäumen der Flüssigkeit. Nach 15 Minuten wurde der Trockenschrank belüftet und das mit Lösung durchtränkte Substrat aus dem Tauchbad entnommen. Zum Abfließen überschüssiger Flüssigkeitsmengen wurde es für 45 Minuten bei Raumtemperatur unter dem Abzug aufrecht an die Wand einer Kristallisierschale angelehnt.

Nach Abschluss der Trocknung wurde das Keramik-Plättchen plan auf eine Stahlplatte aufgelegt. Hierbei zeigt die gleiche Seite wie im Tauchbad nach oben. Die Platte wurde daraufhin in einem programmierbaren Muffelofen unter stehender Luft nach den in Tabelle 3.3 aufgeführten Temperaturprogrammen behandelt. Anstelle der Stahlplatte wurde teilweise auch eine umgedrehte Glaspetrischale als Unterlage verwandt.

3.3.3 Beschichtung mittels Tintenstrahldruck

3.3.3.1 Aufbau und Funktionsweise des Mikrodosiersystems [133]

Zur Erzeugung von oxidischen Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten wurde ein Impuls-Labortintenstrahldrucker des Typs *AutoDrop* der Firma Microdrop Technologies GmbH verwandt. Abbildung 3.2 a) zeigt schematisch den Aufbau des eingesetzten Gerätes.

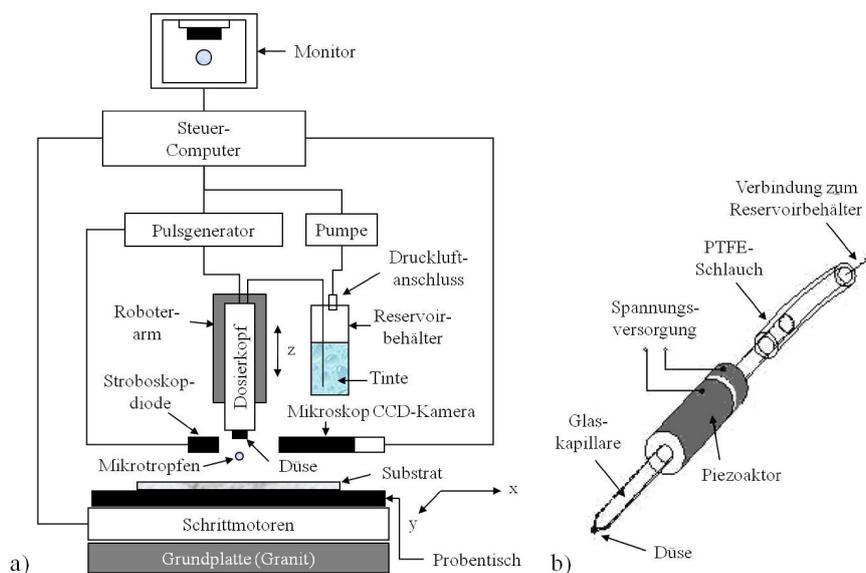


Abbildung 3.2: a) Schematische Darstellung des AutoDrop-Mikrodosiersystems und b) Aufbau der Glaskapillare im Inneren des Mikrodosierkopfes [133].

Zentraler Bestandteil des Systems ist ein Mikrodosierkopf, der über eine PTFE-Zuleitung mit Flüssigkeit (Tinte) aus einem Reservoirgefäß befüllt wird. Die Flüssigkeitszuleitung mündet im Inneren des Dosierkopfes in eine dünne Glaskapillare (siehe Abbildung 3.2 b)), die mit einer Piezokeramik (Piezoaktor) ummantelt ist. Diese Kapillare ist an ihrem unteren Ende zu einer feinen Düse ausgeformt. Mittels eines Hochspannungsgenerators werden kurze elektrische Pulse auf den Piezoaktor übertragen, der sich infolgedessen verformt und dabei die eingeschlossene Kapillare periodisch deformiert. Die angelegten elektrischen Pulse werden auf diese Weise in Druckimpulse umgewandelt, die sich in der mit Flüssigkeit befüllten Kapillare bis zur Düse hin ausbreiten. Jeder Druckimpuls bewirkt dabei eine starke Beschleunigung der Flüssigkeit, wodurch sie beim Erreichen der Düse als feiner Strahl ausgestoßen wird. Hierdurch kommt es zu einem abrupten Druckabfall in der Kapillare, der die ausströmende Flüssigkeit abbremsen. Infolge der Massenträgheit der Flüssigkeit schnürt sich ein Teil ab und bildet aufgrund der Oberflächenspannung einen Tropfen aus. Die

verbleibende Flüssigkeit wird in die Düse zurückgesaugt und schwingt dort solange nach, bis sie durch Reibungsdämpfung vollständig zur Ruhe kommt.

In dieser Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen unbeheizten Dosierkopftypen gearbeitet, die für verschiedene Flüssigkeiten bzw. Lösungen konzipiert wurden. In Tabelle 3.5 sind die Spezifikationen beider Köpfe sowie die jeweils dosierten Flüssigkeiten zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Spezifikationen der genutzten Mikrodosiereinheiten.

	MD-K-150-010	MD-K-130
Düseninnendurchmesser:	50 μm	50 μm
Dämpfung:	ja	nein
Viskositätsbereich:	0,4-20 mPas	0,4-20 mPas
ausgelegt für:	Wasser (wässrige Lösungen)	Ethylenglykol (EG-Wasser Gemische)
Tropfendurchmesser ^a	~ 65 μm	~ 50 μm
Tropfenvolumen ^a	~ 144 pl	~ 65 pl

^a empirisch bestimmter Richtwert bezogen auf destilliertes Wasser bzw. Ethylenglykol

Der Düse der Dosiereinheit des Typ *MD-K-150-010* ist eine sog. Dämpfung (Verengung in der Glaskapillare) vorgelagert. Diese dient der verbesserten Tropfenformung und Unterstützung des Ablöseprozesses bei der Dosierung niederviskoser Flüssigkeiten. Ohne diese Komponente kann es zur Ausbildung von Kavitationsblasen in der mit Flüssigkeit befüllten Kapillare des Dosierkopfes kommen, die eine korrekte Tropfenausbildung an der Düse verhindern.

Das Vorratsgefäß des Mikrodosiersystems ist mit einer Membranpumpe verbunden, mittels derer sowohl ein Unterdruck zum Entleeren als auch ein Überdruck zum Befüllen des Kopfes aufgebaut werden kann. Zudem erzeugt die Pumpe nach Abschluss des Befüllvorgangs einen permanenten Haltedruck (Unterdruck) in der Dosiereinheit, der das Herauslaufen der Flüssigkeit aus der Düse verhindert.

Der Dosierkopf ist an einem vertikal beweglichen Roboterarm über einem Proben­tisch befestigt, auf dem das zu beschichtende Substrat fixiert wird. Im Betriebsmodus wird die Düse des Kopfes auf eine Höhe von etwa 5 mm über dem Substrat positioniert. Anschließend wird der Dosier­vorgang gestartet und der Proben­tisch in x oder y Richtung verfahren. Die Flüssigkeitsabgabe kann dabei entweder in der Betriebsart „Star-Stop“ oder im „Flug“ erfolgen. Im „Start-Stop“-Modus wird die Probe

schrittweise verfahren, wobei an jedem Haltepunkt eine definierte Tropfenzahl aufgebracht wird. Bei der Betriebsart „Flug“ wird das Substrat hingegen während der Dosierung kontinuierlich unter dem Kopf bewegt.

Die Bewegung des Probentisches wird mit Hilfe von Elektromotoren (Schrittmotoren) gesteuert, die in Abhängigkeit von der gewählten Betriebsart mit einer Positioniergenauigkeit von durchschnittlich $\pm 5 \mu\text{m}$ („Start-Stop“) oder $\pm 10 \mu\text{m}$ („Flug“) die Achsen des Probentisches verfahren.

Um die Tropfenemission zu überwachen kann die Düse des Dosierkopfes vor einer Videokamera mit gegenüberliegender Stroboskopdiode und untergestelltem Auffangbehälter (Kameraposition) platziert werden. Ein mit der Kamera verbundener Monitor zeigt eine vergrößerte Aufnahme der Düse sowie ein Standbild der abgegebenen Tropfen (Mittelwert aus vielen Einzeltropfen). Durch Variation der Stroboskop-Verzögerungszeit (Strob-Delay-Time) kann die Tropfenausbildung zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Ausbildung an der Düse oder freier Fall) beobachtet werden. Neben der Optimierung der Dosierparameter ermöglicht die visuelle Tropfenbeobachtung auch die Identifizierung von Fehlerquellen bei der Dosierung wie z. B. Schmutzpartikel an der Düse oder auch Verstopfungen der Düse.

Zur Minimierung des Einflusses von Erschütterungen auf die Flüssigkeitsabgabe sind sowohl die Dosiereinheit als auch der Probentisch auf einer massiven Graphitplatte befestigt.

Die Steuerung des gesamten Systems erfolgt mittels einer von Microdrop Technologies entwickelten Software. Diese ermöglicht dem Benutzer die Befüllung oder Entleerung des Dosierkopfes, die Optimierung der Dosierparameter (Treiberspannung, Pulslänge), die Definition von Dosier-Mustern und -Abläufen sowie das automatisierte Bedrucken von Substraten.

3.3.3.2 Allgemeiner Ablauf der Mikrodosierung

Der Dosierbetrieb mit dem *AutoDrop*-System beinhaltet generell eine bestimmte Abfolge von Arbeitsschritten, die nachfolgend allgemein erläutert werden.

1. Befüllung des Dosierkopfes

Zur Befüllung der Dosiereinheit wurde zunächst der Vorratsbehälter aus seiner Halterung herausgeschraubt und etwa zur Hälfte mit der zu dosierenden Flüssigkeit befüllt. Um ein Verstopfen der Kapillare im Dosierkopf durch Schmutzpartikel oder ungelöste Bestandteile in der Flüssigkeit zu verhindern, wurde zum Einfüllen eine 5 ml Plastikspritze (Fa. Braun) mit aufgesetztem

Spritzenvorsatzfilter (Chromafil Xtra PES-500/25, Fa. Macherey-Nagel, Porengröße 5 μm , Membrandurchmesser 25 mm) verwandt. Der gesamte Einfüllvorgang erfolgte zudem sehr langsam, um die Luftblasenbildung in der Flüssigkeit zu minimieren. Das befüllte Reservoirgefäß wurde daraufhin wieder in seiner Halterung montiert. Anschließend wurde die Dosiereinheit über einem Auffangbehälter (Kameraposition) platziert und automatisch zwei bis drei Mal jeweils für 10 Sekunden mit Flüssigkeit befüllt. Unmittelbar vor der erstmaligen Befüllung wurde in der Steuersoftware ein Haltedruck von 10 mbar eingestellt. Nach Abschluss dieses Vorgangs hatte sich meist ein großer Flüssigkeitstropfen an der Düsen Spitze des Dosierkopfes ausgebildet, der mit einem Stückchen fusselfreiem Papier (Kimwipes) unter Zuhilfenahme einer Pinzette entfernt wurde.

2. Optimierung der Dosierung und Bestimmung des Mikrotropfenvolumens

Vor dem Start des Dosierbetriebes mussten zunächst die Dosierparameter Treiberspannung und Pulsbreite für die entsprechende Flüssigkeit mit dem Ziel einer stabilen und zeitlich konstanten Ausbildung von Mikrotropfen an der Dosierkopfdüse optimiert werden. Um die Bildung eines Mikrotropfens beobachten zu können, wurde die Düse zunächst vor der Stroboskopkamera (Kameraposition) platziert. Anschließend wurde die Dosierung gestartet und beide Dosierparameter ausgehend von ihren Minimaleinstellungen solange schrittweise variiert, bis sich ein stabiler Tropfen ohne Satellitentröpfchen eingestellt hatte. Die Tropfenfrequenz wurde hierbei gleichbleibend bei 50 Hz gehalten.

Um die zeitliche Konstanz der Tropfenausbildung zu überprüfen, wurde der Dosierbetrieb anschließend für etwa 10 Minuten aufrechterhalten. Hatte sich nach Ablauf der Zeit die Tropfenbildung wieder destabilisiert, wurden die gefundenen Einstellungen erneut angepasst und daraufhin der Testlauf wiederholt. Anderenfalls wurde ein Foto des Mikrotropfens bei einer Stroboskopverzögerungszeit von meist 500 μs aufgezeichnet.

Nach Kalibrierung der Stroboskop-Aufnahme mittels eines Mikroskop-Maßstabs (1 mm) konnte der Durchmesser des Tropfens bestimmt und dessen Volumen berechnet werden. Zur Bildanalyse wurde die Software *ImageJ* verwandt.

3. Einstellung der Startposition des Dosierkopfes und des Dosiermusters

Der Dosierstartpunkt befand sich generell in der rechten oberen Ecke (siehe Abbildung 3.3 a)) eines Dosiermusters. Die Einstellung dieser Position erfolgte mit Hilfe einer Schablone des ausgewählten Musters, die analog zu dem zu

beschichtenden Trägermaterial auf dem Probentisch platziert und anschließend manuell mit der Dosiereinheit angesteuert wurde. Hierbei wurde ein Abstand von ca. 5 mm zwischen der Düse und dem Startpunkt auf der Schablone eingehalten. Nach Beendigung der Justierung wurden die eingestellten Koordinaten in der *AutoDrop*-Software abgespeichert.

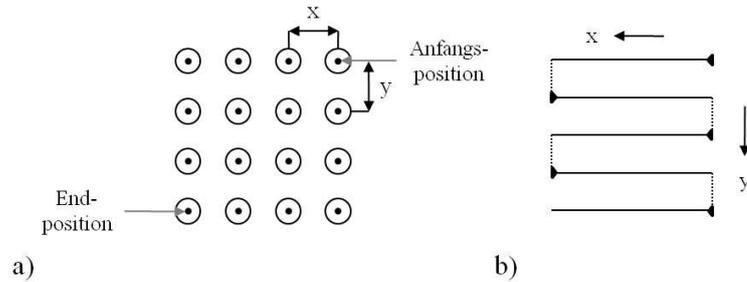


Abbildung 3.3: a) quadratisches 4 x 4 Dosiermuster (• Rasterpunkt, Benetzungsfläche des aufgetragenen Tropfens, Abstand zweier Rasterpunkte) und b) Wegstrecke des Dosierkopfes während der Flüssigkeitsabgabe (Bewegungsrichtung: nach links, nach rechts).

Als Dosiermuster wurde in dieser Arbeit meist ein quadratisches Raster mit einer geraden oder ungeraden Anzahl von Punkten in x- und y-Richtung festgelegt. Um hierbei das Zusammenfließen zweier benachbarter Tropfen zu vermeiden muss ein ausreichend großer Abstand zwischen den Punkten des Rasters gewählt werden. Dieser wurde vorab durch Benetzungstests mit der abzuschneidenden Flüssigkeit auf dem entsprechenden Trägermaterial bestimmt. Die Bezeichnung „Tropfen“ bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die Gesamtflüssigkeitsmenge, die an einem Punkt durch Abgabe mehrerer Mikrotropfen aufgebracht wird. Ein Rasterpunkt muss hierbei nicht zwangsläufig exakt in der Mitte eines solchen Tropfens liegen, da die Tropfenausbreitung i.d.R. von den Benetzungseigenschaften der aufgetragenen Flüssigkeit und/oder von der Oberflächenbeschaffenheit des eingesetzten Substrates abhängt. Tabelle 3.6 zeigt exemplarisch einige Einstellungen, die zur Erzeugung quadratischer Dosiermuster auf unterschiedlichen Substraten in dieser Arbeit zur Anwendung kamen.

Tabelle 3.6: Abmessungen ausgewählter Dosiermuster.

Substrat	Punktabstand [mm]		Anzahl Punkte		Gitterpunkte gesamt
	x	y	x	y	
Si od. Glas	0,4	0,4	10	10	100
Si od. Glas	0,7	0,7	7	7	49
Si od. Glas	0,8	0,8	10	10	100
Si od. Glas	1,4	1,4	6	6	36
Si od. Glas	1,6	1,6	3	3	9
Si od. Glas	2,5	2,5	4	4	16
Al ₂ O ₃ (Keralpor 99)	0,8	0,8	37	37	1369
Al ₂ O ₃ (Keralpor 99)	2,5	2,5	3	3	9

4. Positionierung des Substrats auf dem xy-Probentisch

Zur Fixierung eines Substrats auf dem xy-Probentisch wurden passgenaue Probenträger aus Schiefer (Keramik-Substrat) oder Aluminium (Glas- oder Si-Substrat) verwandt - Abbildung 3.7 a) zeigt beispielhaft ein Foto eines Schieferprobenträgers, der nach Einlegen des Substrats durch zwei Bohrungen in der Schieferplatte mittels Metallstiften auf dem xy-Probentisch befestigt wurde.

Abweichend hierzu wurden Glas- oder Si-Substrate vereinzelt auch mit Hilfe von Klebestreifen auf dem Probentisch fixiert. Zur Entfernung von Staubpartikeln wurde ein Substrat unmittelbar vor der Positionierung auf dem Tisch mit Inertgas (N₂ oder Ar) aus einer Druckluftpistole mit aufgesetztem Spritzenvorsatzfilter abgeblasen.

5. Festlegung von Tropfenzahl pro Rasterpunkt und Tropfenfrequenz

Die Anzahl der an einem Punkt eines Dosiermusters abgegebenen Mikrotropfen einer Lösung wurde durch das aufzubringende Flüssigkeitsvolumen bestimmt. Die zum Erreichen eines bestimmten Volumens erforderliche Anzahl von Tropfen war hierbei nicht für jede dosierte Flüssigkeit gleich groß, da die Größe eines emittierten Mikrotropfens sowohl von den Eigenschaften der Flüssigkeit als auch von den Dosierparametern und vom Düsendurchmesser abhängt. Aus diesem Grund musste die zum Erreichen eines bestimmten Volumens benötigte

Tropfenzahl individuell für jede Flüssigkeit (Präkursorlösung) nach der Bestimmung des Mikrotropfenvolumens (siehe Punkt 2) berechnet werden.

Die Tropfenabgabe aus dem Dosierkopf erfolgte in der Regel mit einer Frequenz von 50 Hz. Lediglich bei sehr großen Flüssigkeitsmengen (> 77000 pl) wurde die Frequenz auf 200 Hz erhöht um die Gesamtdauer des Dosiervorgangs zu verkürzen.

6. Kontrolle der Tropfenbildung

Nach Abschluss der Arbeitsschritte 3 bis 5 wurde die Tropfenbildung nochmals vor der Stroboskopkamera überprüft, da lange Standzeiten des Dosierkopfes bei Verwendung bestimmter Flüssigkeiten zu einer Störung des Dosierbetriebes führten. Diese Störung war meist entweder auf eine Benetzung der unmittelbar an die Düsenöffnung angrenzenden Glasflächen mit der zu dosierenden Flüssigkeit oder auf Luftblasen in der Dosierflüssigkeit zurückzuführen. Hierdurch wurde eine korrekte Tropfenausbildung an der Düse verhindert. Der an der äußeren Düsenfläche haftende Flüssigkeitsfilm wurde dann mit einem Stückchen fussellosem Papier entfernt. Bisweilen musste die Kapillare des Dosierkopfes auch komplett neu befüllt werden (siehe Punkt 1).

7. Bedruckung des Substrats

In dieser Arbeit wurden alle Substrate bei Raumtemperatur in normaler Laboratmosphäre (nicht staubfrei) beschichtet. Der Mikrodosierkopf wurde dabei ausschließlich im „Start-Stop“-Modus betrieben und bewegte sich bei der Aufbringung eines quadratischen Tropfenmusters entlang der in Abbildung 3.3 b) gezeigten Wegstrecke.

Die Vermischung von unterschiedlichen Flüssigkeiten auf einem Trägermaterial wurde durch sequenzielle Überlagerung von Dosiermustern mit identischen Abmessungen realisiert. Da hierzu lediglich ein Dosierkopf genutzt wurde, musste nach jeder Aufbringung eines Tropfenrasters die jeweils dosierte Flüssigkeit (Präkursorlösung) ausgetauscht werden. Hierzu wurde die Dosiereinheit vollständig entleert und gereinigt (vgl. nachfolgender Punkt). Danach wurde eine neue Flüssigkeit eingefüllt, die Dosierparameter bis zur Ausbildung eines stabilen Mikrotropfens optimiert (siehe Punkt 1 und 2) und anschließend der Dosierbetrieb fortgesetzt.

Das Konzept der sequenziellen Überlagerung von Tropfenmustern wurde primär zur Erzeugung von Zusammensetzungsgradienten eingesetzt. Ein solcher Gradient war dabei meist aus mehreren quadratischen Rastern aufgebaut, zwischen denen die Anteile beider Flüssigkeiten am Gesamtvolumen eines Tropfens variiert wurden. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 3.4 exemplarisch einen binären

Zusammensetzungsgradient, der durch Überlagerung von insgesamt acht Dosiermustern erzeugt wurde. Dabei bilden alle Tropfenmuster einer Flüssigkeit für sich betrachtet einen Tropfenvolumen- bzw. Tropfengrößengradienten aus. Der Anteil einer Komponente am Gesamtvolumen eines aufgetragenen Tropfens wird in Abbildung 3.4 als Farbanteil an der Gesamtfläche eines Kreises dargestellt.

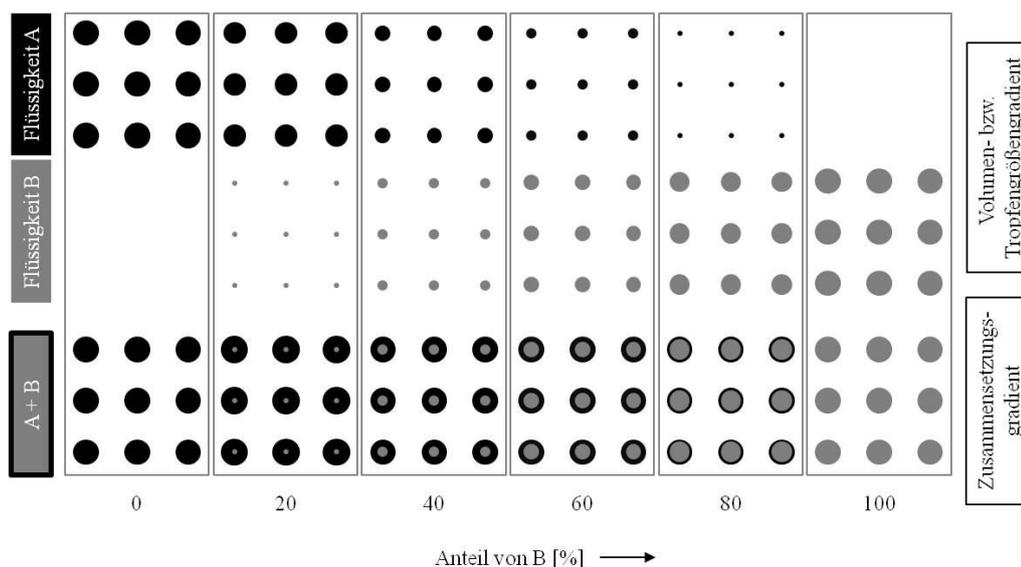


Abbildung 3.4: Erzeugung eines binären Zusammensetzungsgradienten durch Überlagerung von acht quadratischen Tropfenmustern.

8. Reinigung des Dosierkopfes

Bei Verwendung von chemisch instabilen Flüssigkeiten (z. B. Lösungen von Metallnitraten in EG/HNO₃) wurde unmittelbar nach Beendigung der Dosierung der Mikrodosierkopf entleert und gereinigt.

Die Entleerung erfolgte hierbei automatisch durch Betätigung eines entsprechenden Befehlsbuttons in der *AutoDrop* Steuersoftware. Anschließend wurde der Kopf über einem Auffanggefäß (Kameraposition) platziert und der Vorratsbehälter mit der Dosierflüssigkeit gegen einen entsprechenden Behälter mit Reinigungsflüssigkeit (gefiltertes Wasser oder 2-Propanol) ausgetauscht.

Um Reste der dosierten Flüssigkeit zu entfernen, wurde der Kopf daraufhin mehrfach mit der Reinigungsflüssigkeit durchgespült. Hierzu wurde der Druckluftanschluss des Vorratsgefäßes (vgl. Abbildung 3.2 a)) mit einem Katheterschlauch verbunden, an dessen anderes Ende eine mit Luft gefüllte Spritze angeschlossen war. Durch Druck auf den Spritzenkolben wurde die Reinigungsflüssigkeit in den Dosierkopf gedrückt. Durch Zug am Kolben wurde der Kopf wieder entleert. Nach mehrfachem Durchspülen des Dosierkopfes

wurde die Reinigungsflüssigkeit ausgetauscht und der gesamte Vorgang nochmals wiederholt.

3.3.3.3 Dosierte Flüssigkeiten und Lösungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dosierbarkeit zahlreicher unterschiedlicher Flüssigkeiten und Lösungen anhand der zur Verfügung stehenden Dosiereinheiten überprüft. Eine Zusammenfassung der dabei gewonnenen Ergebnisse (Dosierparameter und Mikrotropfengröße) kann den Tabellen 6.8 und 6.9 im Anhang entnommen werden. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die 1,25 molaren Metallnitratlösungen in Mischungen aus Ethylenglykol und 65%iger Salpetersäure, da diese nach ihrer Aufbringung auf ein Trägermaterial durch thermische Behandlung in oxidische Beschichtungen überführt werden konnten. Eine Anleitung zur Herstellung dieser Lösungen ist in Abschnitt 3.2.1 zu finden.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Durchmesser der Mikrotropfen, die mit beiden Dosierkopftypen bei Verwendung der entsprechenden Lösungen erzielt wurden.

Tabelle 3.7: Übersicht Mikrotropfendurchmesser und –volumen bei Dosierung diverser Metallnitratlösungen, Dosierparameter siehe Tabelle im Anhang.

Dosierflüssigkeit			MD-K-130			MD-K-150-010		
Nitrat	c(Nitrat) [mol l ⁻¹]	LM	Ø _{Mikro} [µm]	V _{Mikro} [pl]	Stabilität	Ø _{Mikro} [µm]	V _{Mikro} [pl]	Stabilität
Ce(NO ₃) ₃	1,25	EG/HNO ₃	~ 54	~ 82	hoch	35-50	22-65	niedrig
Co(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	~ 55	~ 87	hoch	~ 37	~ 27	niedrig
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	50-57	65-97	hoch	37-40	27-47	niedrig
Mn(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	53-58	78-102	hoch	37-38	27-29	niedrig

3.3.3.4 Aushärtung und Kalzinierung von Beschichtungen

Wie aus Abbildung 3.5 a) zu ersehen wurde zur Aushärtung eines Tropfenrasters das entsprechende Substrat plan auf eine Metallplatte aufgelegt, mit einer größenangepassten Glaspetrischale abgedeckt und anschließend nach Temperaturprogramm Nr. 1 aus Tabelle 3.3 in einem Muffelofen unter Luft temperiert. Die Abdeckung dient dabei hauptsächlich zum Schutz der Beschichtung vor Staubpartikeln aus der Umgebungsluft.

Abweichend hiervon wurden ausgewählte bedruckte Glas- und Si-Substrate zur Untersuchung des Aushärteprozesses auf einer Heizplatte unter einem Abzug temperiert (vgl. Abbildung 3.5 b)). Ein präpariertes Substrat wurde hierzu zunächst auf die kalte

Heizplatte aufgelegt und dann mit zwei Glas-Petrischalen zunehmender Größe abgedeckt. Zur Erzeugung einer mit Lösemitteldampf (EG/HNO₃) gesättigten Atmosphäre unter der inneren Glasabdeckung wurden vereinzelt zusätzlich vier kleine Aluminium-Pfännchen, die mit jeweils 20 µl einer 1:1 Mischung aus EG/HNO₃ befüllt waren, auf den vier Ecken des Substrats platziert. Zur Beschleunigung der Verdampfung während des Aufheizens wurde in jedes Pfännchen zusätzlich ein kleines Stück fusselfreies Papier (ca. 4 x 6 mm) eingelegt. Anschließend wurde die Platte mit einer Heizrate (HR) von etwa 20 °C min⁻¹ auf 135 °C temperiert. Die aufliegenden Proben wurden für drei Stunden bei dieser Temperatur ausgehärtet. Danach wurden alle Petrischalen entfernt und die Proben weitere 16 Stunden offen bei 135 °C getempert.

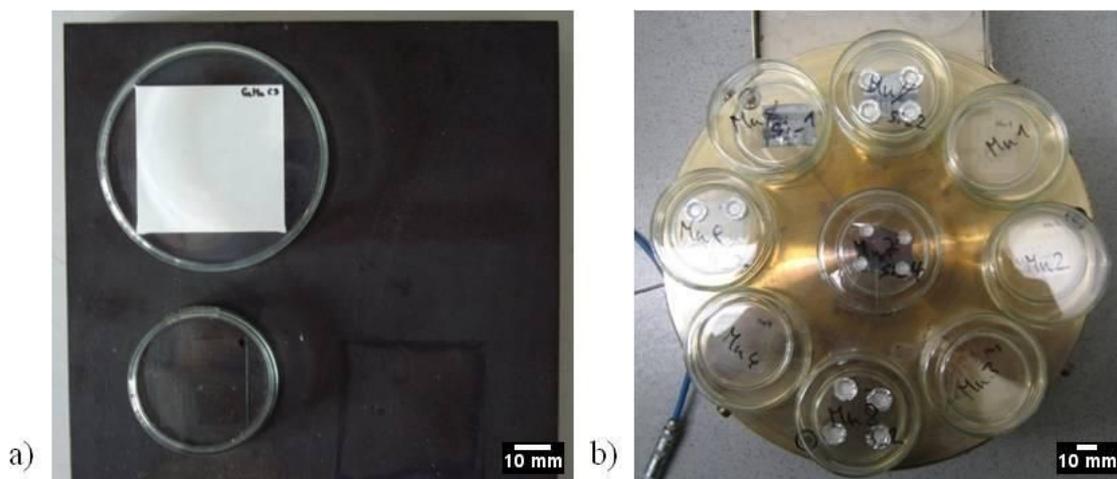


Abbildung 3.5: Abgedeckte Proben vor der Aushärtung a) auf einer Metallplatte zur Aushärtung im Muffelofen und b) auf einer Heizplatte mit Temperaturreglung.

Die Kalzinierung einer ausgehärteten Beschichtung erfolgte unabhängig von der vorangegangenen Temperaturbehandlung nach dem in Tabelle 3.3 aufgeführten Temperaturprogramm Nr. 2 in einem Muffelofen. Das beschichtete Substrat wurde hierbei ohne Glasabdeckung plan auf eine in den Ofenraum eingebrachte Metallplatte aufgelegt.

3.4 Probenpräparation für die IR-Thermographie

3.4.1 Probenbibliothek aus Schiefer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine mit verschiedenen Oxid- und Mischoxidpulvern befüllte Probenbibliothek aus Schiefer mit Hilfe der emissivitätskorrigierten IR-Thermographie untersucht (siehe Tabelle 3.8). Die Proben in dieser Bibliothek wurden

entweder unter Verwendung der Ethylenglykol-Route (Abschnitt 3.2.1) oder durch Erhitzung von Metallnitraten (Abschnitt 3.2.2) dargestellt.

Tabelle 3.8: Belegung der Probenbibliothek aus Schiefer.

Nr.	Probentyp	x [Mol%]	Referenz	Probenzahl
1	Ce ₁₀₀ , Co ₁₀₀ , Cu _x Mn _{100-x}	0, 20, 50, 80, 100	Hopkalit	27 ^a

^a Anzahl teilweise identisch zusammengesetzter Proben, die mit Hilfe verschiedener Synthesemethoden hergestellt wurden.

Die Befüllung dieser Schieferbibliothek (siehe Abbildung 3.6) erfolgte manuell. Hierzu wurde der einzubringende Feststoff zunächst zu einem Pulver homogenisiert (Achatmörser) und anschließend von Hand mit einem kleinen Löffelspatel in eine oder mehrere der 206 hexagonal angeordneten Vertiefungen der Schieferplatte gefüllt. Die Bibliothek enthielt nicht auf allen Positionen unterschiedliche Materialien; vielmehr befanden sich mindestens zwei oder mehr identische Proben auf unterschiedlichen Bibliothekspositionen. Die Angabe zur Gesamtprobenzahl in der fünften Spalte von Tabelle 3.8 bezieht sich daher auf die Anzahl unterschiedlich zusammengesetzter Materialien. Die genaue Positionierung jeder einzelnen Probe in der Bibliothek wurde vor ihrer Befüllung in einen Belegungsplan eingetragen und gespeichert. Dieser Belegungsplan ist im Anhang (Abschnitt 6.4.2) zu finden.

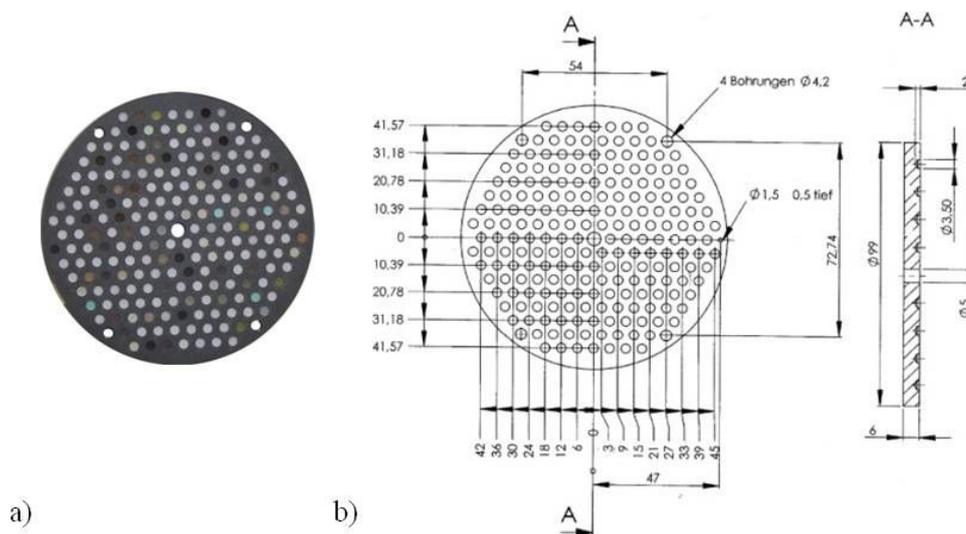


Abbildung 3.6: a) Foto der befüllten Probenbibliothek und b) CAD-Zeichnungen des Bibliotheksprobenträgers aus Schiefer mit Angabe von Abmessungen in mm (Ø: Durchmesser).

3.4.2 Beschichtete Substrate

Die Positionierung von keramischen Substraten im Reaktor des IR-Thermographie-Messstandes (siehe Abschnitt 3.5.1) erfolgte mit Hilfe der in

Abbildung 3.7 a) und b) gezeigten Probenträger aus Schiefer. Zur Probenpräparation wurde ein Substrat lediglich in eine passgenaue viereckige Vertiefung des entsprechenden Trägers eingelegt.

Im Unterschied dazu wurden Si- bzw. Glas-Substrate mittig auf einer planen runden Schieferplatte (Abbildung 3.7 c)) im Reaktor platziert. Die in Abbildung 3.7 a) und c) gezeigten Probenanordnungen führten zur Abdeckung des Gasauslasses, der sich in der Mitte der Platte befand. Der durch den Reaktor geleitete Gasstrom wurde hiervon jedoch nicht behindert. Dies konnte anhand von Strömungsversuchen mit N_2 unter Verwendung eines Durchflussmessers gezeigt werden.

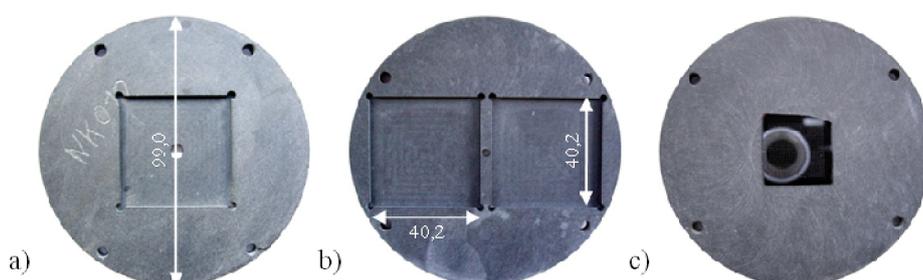


Abbildung 3.7: Schieferprobenträger für a), b) keramische und c) Si bzw. Glas Substrate mit Angabe von Abmessungen in mm.

3.5 Katalytische Untersuchungen

3.5.1 Emissivitätskorrigierte IR-Thermographie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Mischoxidbibliotheken aus Schiefer als auch beschichtete Substrate sowie mittels Tintenstrahldruck erzeugte Miniaturbibliotheken mit Hilfe der emissivitätskorrigierten IR-Thermographie untersucht.

Diese Screeningtechnik erlaubt eine parallelisierte orts aufgelöste Detektion von Temperaturänderungen, die sich unter dem Einfluss bestimmter Reaktionsbedingungen auf den Oberflächen der Materialien einer Bibliothek bzw. Probe einstellen. Hierzu wurden prinzipiell Infrarotaufnahmen der Bibliothek aufgezeichnet, die anschließend softwaregestützt ausgewertet wurden. Unter bestimmten Voraussetzungen besteht eine direkte Proportionalität zwischen der über einer Probe gemessenen Temperaturänderung und ihrer katalytischen Aktivität. Aus diesem Grund kann dieses Messverfahren als Hochdurchsatzmethode zur Suche nach neuen katalytisch wirkenden Materialien, insbesondere für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen, eingesetzt werden. Nachfolgend werden zunächst der allgemeine Aufbau der Versuchsanlage und das grundsätzliche Messprinzip beschrieben.

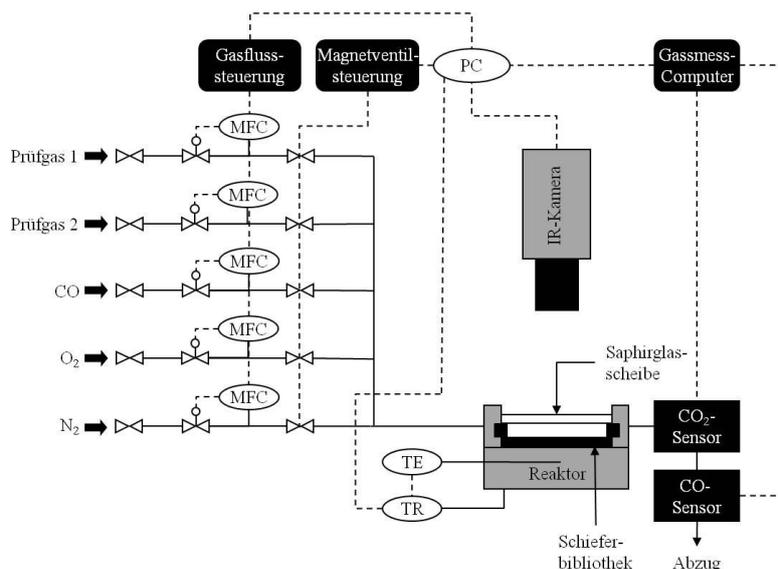


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der IR-Thermographie-Versuchsanlage (Abkürzungen: MFC: Massendurchflussregler, TE: Thermoelement, TR: Temperaturregler, PC: Personal Computer).

Der experimentelle Aufbau der genutzten Versuchsanlage ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Zur parallelen Erfassung von unterschiedlichen Reaktionswärmern wurde eine IR-Kamera der Firma Thermosensorik mit einem PtSi-FPA-Detektor (Typ PtSi 356 SM) mit einer Auflösung von 256 x 256 Punkten eingesetzt. Um die thermische Empfindlichkeit (Temperaturauflösung) des Detektors zu erhöhen war dieser in einem vakuumversiegelten Gehäuse untergebracht und wurde mit Hilfe eines Stirlingkühlers auf eine Temperatur von etwa 75 K gekühlt. Die Kameraoptik bestand standardmäßig aus Germaniumlinsen mit 28 mm Brennweite. Für die Untersuchung von beschichteten Substraten wurde zusätzlich eine Nahlinse (siehe Abbildung 3.9 b)) mit einer Brennweite von 170 mm auf das Objektiv aufgesetzt, welche bei der oben angegebenen Kameraauflösung eine Pixelgröße von 130 x 130 μm erzielte. Diese ermöglichte die Aufzeichnung von Makro-Infrarotbildern. Hierzu musste jedoch der Abstand zwischen Objektiv und dem abzubildenden Objekt (Gegenstandsweite) meist deutlich verringert werden. Tabelle 3.9 fasst alle in dieser Arbeit genutzten Gegenstandsweiten zusammen.

Tabelle 3.9: Optische Systeme und Gegenstandsweiten in Abhängigkeit von der Probenform.

Probenform	optisches System	Gegenstandsweite [cm]
Schieferbibliothek	IR-Objektiv	~ 44,0 (Standard)
keramische Substrate	IR-Objektiv	~ 26,0
keramische Substrate	IR-Objektiv	~ 15,5
keramische, Glas- und Si-Substrate	IR-Objektiv + Nahlinse	~ 5,00
Glas- und Si-Substrate	IR-Objektiv + Nahlinse	~ 3,50

Für ein IR-thermographisches Screening wurde die Bibliothek bzw. Probe in einen Reaktor eingebaut. Dieser ermöglicht sowohl die Temperierung als auch das Überströmen der Bibliothek mit unterschiedlichen Reaktivgasmischungen. Die IR-Kamera (siehe Abbildung 3.6 a)) war an einem Stativ über dem Reaktor befestigt und der Kamerachip wurde mittels eines Objektivs auf die Bibliothek fokussiert.

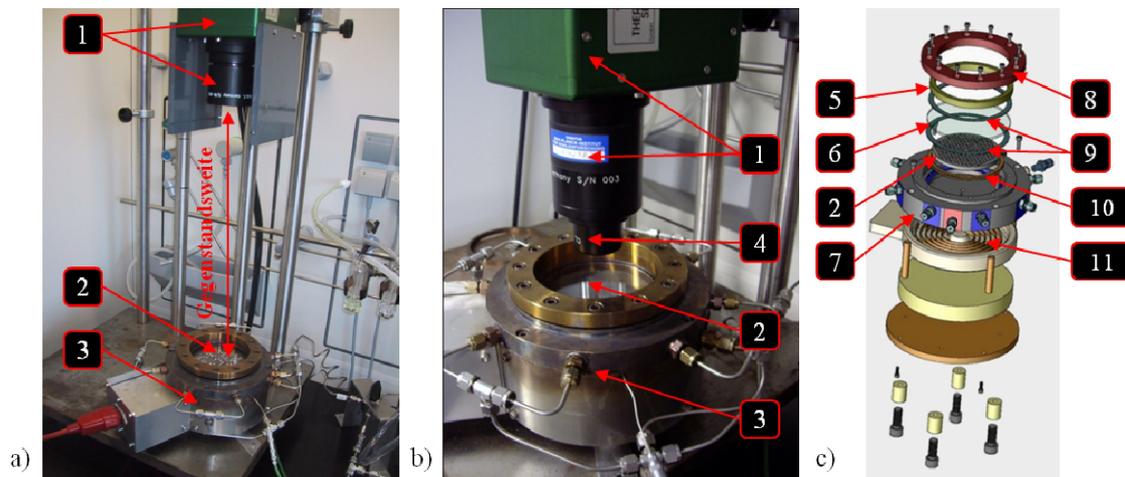


Abbildung 3.9: a) Foto des IR-Thermographieversuchsaufbaus, b) Foto des Versuchsaufbaus mit aufgesetzter Nahlinse zur Aufzeichnung von Makrobildern und c) Explosionszeichnung des Reaktors; nummerierte Abbildungsbeschriftung: (1) IR-Kamera mit Standardobjektiv, (2) Schieferbibliothek bzw. Probe unter der Saphirglasscheibe, (3) Reaktor, (4) Nahlinse, (5) Distanzring, (6) Saphirglasscheibe, (7) Reaktorblock mit Gasanschlüssen, (8) Stahlring mit versenkten Innensechskantschrauben, (9) Graphitdichtringe, (10) Gasverteilungsring und (11) Ceran-Heizfeld.

Der Reaktionsraum über der Bibliothek hatte ein Volumen von etwa 50 ml und wurde nach oben mit Hilfe einer runden Saphirglasscheibe verschlossen, die im infraroten Spektralbereich (0,17 bis 6 μm) eine nahezu konstante Durchlässigkeit besaß. Zur Fixierung der Scheibe wurde diese durch einen Stahlring mit zwölf Schrauben über einen Distanzring gleichmäßig auf den Reaktorblock gepresst. Zur Abdichtung der

Reaktionskammer befanden sich zusätzlich Graphitdichtringe oberhalb und unterhalb der Saphirscheibe.

Die Begasung der Kammer erfolgte über acht sternförmig am Reaktorblock angebrachte Gaseinlässe, die mit einem Gasverteilungsring im Innenraum des Reaktors verbunden waren. Dieser Ring besaß 90 allseitig angeordnete Auslässe von 0,5 mm Durchmesser und ermöglichte eine radiale Überströmung der Bibliothek von außen nach innen. Der Gasauslass des Systems befand sich daher inmitten des Reaktorblocks und war durch ein rundes Loch in der Mitte der Schieferbibliothek zugänglich. Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wurde entweder direkt in den Abzug geleitet oder durchströmte zuvor noch zwei IR-Sensoren des Typs *IR 24* (Fa. GfG) zur Detektion von CO₂ und CO, die der online Reaktions- bzw. Umsatzkontrolle dienten.

Die für ein Hochdurchsatzscreening benötigten Edukt- und Trägergase (siehe Tabelle 6.3 im Anhang) wurden über mehrere Massendurchflussregler des Typs *Mass-Flow* (Fa. MKS Instruments) in Kombination mit einem Mehrkanal Gasflussregler des Typs *647 B* (Fa. MKS Instruments) zudosiert. Unmittelbar hinter jedem Massendurchflussregler (MFC) befand sich ein Magnetventil, das nur dann öffnete, wenn der entsprechende Regler Gas dosierte. Diese mit den MFCs synchronisierte Regelung wurde von einer selbst gebauten Steuereinheit (Werkstätten der UdS) ausgelöst.

Der Reaktor wurde durch ein unterhalb des Reaktorbodens angebrachtes Heizfeld temperiert, das durch einen Temperaturregler des Typs *dTron 16.1* der Firma Jumo gesteuert wurde. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement verwendet, welches sich in einer Vertiefung im Reaktorblock unterhalb der Bibliothek befand und direkt mit dem Temperaturregler verbunden war.

In dieser Arbeit wurden Versuche in einem Temperaturbereich von 60 bis 180 °C durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, dass die sich während eines Experiments in der Reaktorkammer einstellende Temperatur niedriger als die vom Benutzer im Steuerprogramm *IRTestRig* festgelegte Solltemperatur T_{soll} war. Die im Reaktor vorherrschende Temperatur T_{ist} konnte mit Hilfe der empirisch bestimmten Gleichung 3.1 abgeschätzt werden.

$$T_{ist} = (0,9107 \cdot T_{soll} - 4,6429) [^{\circ}C] \quad 3.1$$

Um auswertbare IR-Bilder zu erhalten, musste in Abhängigkeit von der gewählten Messtemperatur die Integrationszeit (Belichtungszeit) der IR-Kamera angepasst werden. Tabelle 3.10 zeigt sämtliche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Messtemperaturen, die zugehörigen Integrationszeiten, sowie den zur Verschließung des Strömungsreaktors verwandten Saphirglastyp.

Tabelle 3.10: Messtemperaturen, zugehörige Integrationszeiten und Kalibrierbereiche.

Reaktion	T_{soll} [°C]	T_{ist} [°C]	Saphirglas	Integrationszeit [ms]	Kalibrierbereich [°C]
CO Oxidation	60	50	Dicke 6 cm	5,000	56-66
CO Oxidation	100	86	Dicke 6 cm	1,250	96-106
CO Oxidation	140	123	Dicke 6 cm	0,630	136-146

Alle Komponenten der Versuchsanlage (IR-Kamera, Temperaturregelung und Gasversorgung) wurden rechnergestützt mit Hilfe des Programms *IR-TestRig* [267] gesteuert. Es ermöglichte die vollautomatisierte Durchführung eines Hochdurchsatzversuchs durch Abarbeitung vorher definierter Messsequenzen. Eine Sequenz bestand in der Regel aus mehreren Listenfeldern, in denen sämtliche zur Steuerung der Anlage relevanten Parameter definiert wurden. Infrarotaufnahmen der Bibliothek wurden hierbei von der mit *IR-TestRig* gekoppelten Software *IRCAM* (Thermosensorik GmbH) aufgezeichnet.

Wird ein reaktives Gasgemisch über die Bibliothek im Reaktor geleitet, so kommt es bei ausreichend hoher Heiztemperatur an den Bibliotheksproben an denen eine Reaktion abläuft, durch die frei werdende Reaktionswärme zu einer Temperaturerhöhung. Die mit dieser Erwärmung verbundene erhöhte Emission wird von der IR-Kamera im aufgezeichneten Wärmebild festgehalten. Um aus einer solchen Aufnahme (Reaktionsbild) die Temperaturänderung über jeder Probe der Bibliothek bestimmen zu können, mussten eine Emissivitätskorrektur, eine Temperaturkalibrierung und eine Hintergrundkorrektur durchgeführt werden. Für die Hintergrundkorrektur wurde hierzu vor dem katalytischen Experiment ein IR-Bild der temperierten Bibliothek in einer Referenzgasatmosphäre aufgezeichnet. Die Emissivitätskorrektur und die Temperaturkalibrierung erfolgten hingegen immer simultan vor dem eigentlichen katalytischen Test ebenfalls in einer Referenzgasatmosphäre. Hierzu wurde die Emission sämtlicher Bibliothekspunkte bei sechs Temperaturen in einem Intervall von -4 bis +6 °C um die Messtemperatur bestimmt. Wie aus Tabelle 3.10 ersichtlich, bezieht sich die aufgezeichnete Temperaturkalibrierung dabei immer auf die vom Benutzer definierte Solltemperatur T_{soll} . Sowohl bei der Erfassung des Korrekturbildes als auch während der Temperaturkalibrierung war die Strömungsgeschwindigkeit des über die Bibliothek geleiteten Gases bzw. Gasgemisches identisch zu der im katalytischen Versuch.

Die Software *IR-TestRig* diente nicht ausschließlich als Steuerprogramm, sondern wurde auch nach Abschluss einer Untersuchung für die Messdatenauswertung verwandt. Die im Verlauf einer Messung erfassten Daten (6-Punkt-Kalibrierung, Korrektur-, Reaktions- und Nachbilder) wurden hierzu direkt von dem Programm

eingelezen. Es erzeugte anschließend durch Subtraktion des Hintergrundbildes von den eigentlichen Messbildern mehrere sog. Differenzbilder. Diese Subtraktion des Hintergrundbildes, welches bei Reaktionstemperatur im Referenzgas aufgenommen wurde, ermöglichte die Visualisierung von reaktionsbedingten Temperaturerhöhungen an einzelnen katalytisch aktiven Bibliotheksproben. Mittels einer vom Benutzer an die Differenzbilder angepassten Maske konnte die Software einzelnen Bildbereichen bestimmte Probenpositionen zuweisen. Durch Integration über die Bildpixel dieser Bereiche wurde schließlich unter Einbeziehung der Daten aus der 6-Punkt-Kalibrierung die Temperaturdifferenz einer Bibliotheksprobe im Vergleich zu ihrer unmittelbaren Umgebung berechnet und als durchschnittliche Temperaturänderung ausgegeben. Die untersuchten Katalysatorbibliotheken enthielten mehrere Proben mit identischer Zusammensetzung auf unterschiedlichen Bibliothekspositionen. Bei der Messdatenauswertung wurde der Mittelwert aus allen über diesen Proben gemessenen Temperaturänderungen berechnet.

Für beschichtete Substrate und Miniaturbibliotheken (ausgehärtete Tropfenraster) konnte keine quantitative Bestimmung von Temperaturdifferenzen durchgeführt werden, da die in *IR-TestRig* definierbaren Masken nicht an diese Proben angepasst werden konnten. Zur Auswertung wurden daher lediglich Pixelintensitäten in ausgewählten Bereichen der IR-Differenzbilder dieser Proben bestimmt. Hierzu wurde entweder die Software *IRCAM* oder ein von C. Thome erstelltes MATLAB-Skript (siehe Abschnitt 6.5 im Anhang) genutzt.

Ausführlichere Beschreibungen zum genauen Aufbau und der Funktionsweise der Versuchsanlage können früheren Arbeiten entnommen werden [268][279].

3.5.1.1 Screening von Pulverbibliotheken und beschichteten Substraten

Die emissivitätskorrigierte IR-Thermographie wurde zum katalytischen Screening ausgewählter beschichteter Substrate und Miniaturbibliotheken genutzt. Als Testreaktion diente hierbei die Oxidation von CO mit O₂. Darüber hinaus wurden auch eine mit Pulverproben befüllte Schieferbibliothek (vgl. Tabelle 3.8) unter den nachfolgend beschriebenen Reaktionsbedingungen untersucht.

Die katalytischen Tests erfolgten bei drei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ($T_{\text{soll}} = 60, 100 \text{ und } 140 \text{ °C}$). Der hierbei verwandte Eduktgasstrom wurde mit einer Flussrate von 50 ml min^{-1} in den Reaktor eingeleitet und hatte folgende Zusammensetzung¹: 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O₂ und 89,1 Vol.-% N₂.

Ein typischer katalytischer Versuch umfasste folgende Arbeitsschritte:

¹ Die Gasmischung wurde vor ihrer Verwendung nicht vorgetrocknet. Laut Herstellerangaben bewegt sich die Feucht von Prüfgasen je nach Reinheit in einer Größenordnung von ca. 0,3 bis 1 ppm.

1. Einbau der Bibliothek in den Reaktor und Dichtigkeitstest
2. Fokussierung der Kameraoptik auf die Bibliothek (siehe Tabelle 3.9)
3. Vorbehandlung der Bibliothek bei 340 °C ($T_{soll} = 380$ °C) für 30 Minuten in synthetischer Luft (80 Vol.-% N₂, 20 Vol.-% O₂, Flussrate: 50 ml min⁻¹)
4. Start der Messdatenaufzeichnung mittels IR-Sensoren (online Detektion von CO und CO₂ am Reaktorausgang, siehe Abbildung 3.8)
5. Abkühlung der Bibliothek auf die erste Kalibrierungstemperatur
6. Aufzeichnung der 6-Punkt Temperaturkalibrierung in einem Temperaturintervall von -4 bis +6 °C um die Messtemperatur in synthetischer-Luft (Flussrate: 50 ml min⁻¹)
7. Einstellen der Messtemperatur (siehe Tabelle 3.10)
8. Aufnahme eines IR-Hintergrundbildes bei der Messtemperatur im Luft-Strom (Flussrate: 50 ml min⁻¹)
9. Einleitung der reaktiven Gasmischung sowie Aufzeichnung von IR-Bildern nach definierten Reaktionszeiten (1, 5, 10, 30, 60 und 120 Minuten)
10. Abschaltung der reaktiven Gasmischung und Spülung des Reaktors mit synthetischer-Luft (Flussrate: 50 ml min⁻¹)
11. Aufzeichnung eines Nachbildes nach 60 minütiger Spülung des Reaktors mit synthetischer-Luft
12. Abkühlung der Bibliothek im N₂-Strom auf Umgebungstemperatur
13. Messdatenauswertung

Zur Beurteilung der katalytischen Aktivität von Bibliotheksproben oder beschichteten Substraten wurde die IR-Aufnahmen nach 120 Minuten Reaktionszeit herangezogen.

3.5.2 Konventionelle Katalysatortests im Gasphasenströmungsreaktor

Konventionelle Katalysatortests zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von Pulverproben für die Oxidation von CO mit O₂ wurden mit Hilfe der in Abbildung 3.10 schematisch dargestellten Gasphasenströmungsanlage in einem Festbettreaktor durchgeführt. Der Reaktor der Anlage bestand aus einem langen Quarzglasrohr (Länge: 39,2 cm, Innendurchmesser: 0,6 cm), in dessen Inneren auf einer Höhe von 24,6 cm eine Fritte aus Quarzglas (Porosität: D2) eingeschmolzen war, die als gasdurchlässige Ablagefläche für das Katalysatorpulver diente. Für einen katalytischen Test wurde der Strömungsrohrreaktor mit einer Pulverschüttung befüllt und anschließend mittig in einer selbst gebauten zylinderförmigen Rohrmantelheizung justiert. Über zwei Mantelschliffe (NS 10/19), die an beiden Enden des Rohrs angebracht waren, wurde der Reaktor mit einer Gaszu- und -ableitung verbunden. Über ein T-Stück am oberen Ende des Reaktors wurde ein langes Thermoelement des Typs K (NiCr-Ni) durch einen extra hierfür angefertigten Schraubdeckelverschluss mit Teflondichtung in die Katalysatorschüttung geführt, welches an einen Temperaturregler des Typs *iTron 16* der Firma Jumo

angeschlossen war. Mittels dieses Reglers wurde die Temperierung der Katalysatorschüttung durch die Rohrmantelheizung gesteuert.

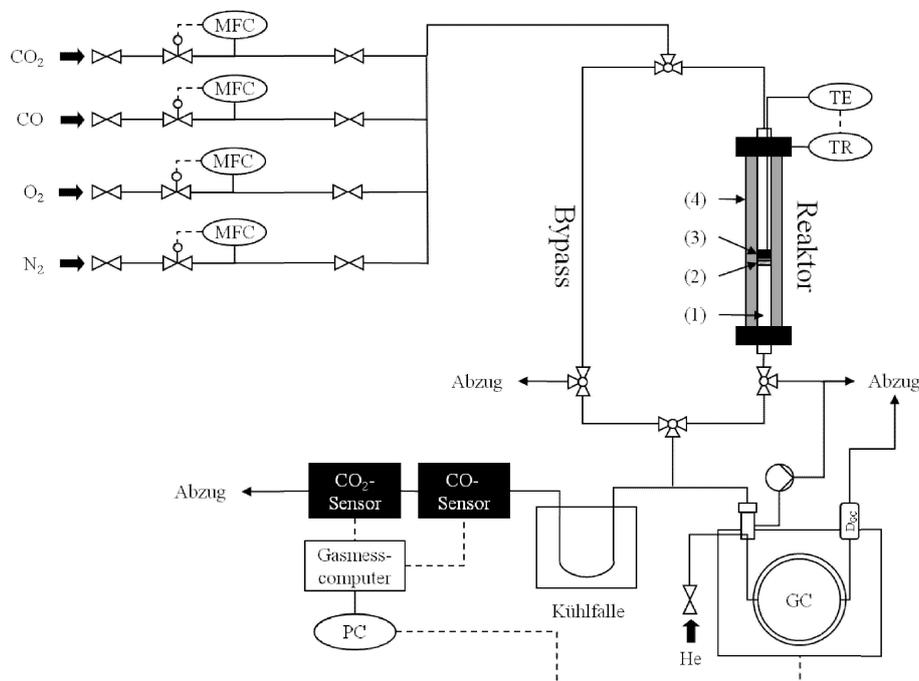


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus der Gasphasenströmungsanlage (Abkürzungen: D_{GC} : GC-Detektor; MFC: Massendurchflussregler; TE: Thermoelement; TR: Temperaturregler; GC: Gaschromatograph; nummerierte Abbildungsbeschriftung: (1) Rohrreaktor, (2) Glasfritte, (3) Katalysatorbett und (4) Rohrmantelheizung).

Die für einen konventionellen Test benötigten Gase CO , O_2 und N_2 (siehe Tabelle 6.3 im Anhang) wurden aus Druckgasflaschen über Massendurchflussregler des Typs *El-Flow* inklusive Steuereinheit der Firma Bronkhorst dosiert. Der Messstand besaß darüber hinaus noch einen CO_2 -Gasanschluss, der zur Kalibrierung der mit der Anlage verbundenen Analysensysteme gebraucht wurde.

Durch Umlegen jeweils eines dem Reaktor vor- bzw. nachgeschalteten Drei-Wege-Hahns wurde der eingestellte Eduktgasstrom entweder durch das Katalysatorbett oder am Reaktor vorbei durch eine Nebenleitung (Bypass) gelenkt. Das den Reaktor verlassende Produktgas wurde unmittelbar hinter dem Reaktorausgang an einer T-Verzweigung in zwei Gasströme aufgespalten. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des durch die Anlage geleiteten Gasstroms (Eduktgasstrom bei Bypass- bzw. Produktgasstrom bei Reaktorschaltung) waren an einen Ausgang dieses Verzweigungspunktes eine Reihenschaltung von zwei Gassensoren und an den zweiten Ausgang ein Gaschromatograph (Mikro-GC) angeschlossen. Die Serienschaltung bestand aus einem CO -Sensor (Messbereich: 0-2 Vol.-%) und einem CO_2 -Sensor (Messbereich: 0-2 Vol.-%). Die Sensoren (Gastransmitter) waren mit Infrarotmesszellen des Typs *IR24* ausgerüstet und Bestandteile einer stationären Gaswarnanlage (GMA

301) der Firma GfG. Sie dienen zur online-Überwachung der Zusammensetzung des Gasstroms. Die beiden Sensoren waren über entsprechende Verbindungsmodule an einen Computer angeschlossen, was eine unmittelbare Aufzeichnung und graphische Darstellung der Messdaten ermöglichte. Für die Datenerfassung wurde das Programm *GMAPC Inerface* (GfG) genutzt. Im Abschnitt zwischen Reaktor und Sensoren war eine Kühlfalle (verschlossenes Dewargefäß) in die Gasleitung eingebaut. Diese wurde vor jeder Messung mit Eis befüllt und diente dazu, Wasserdampf aus dem Produktgasstrom auszukondensieren, da ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt des Gasstroms zu einer Verfälschung der Sensormesswerte geführt hätte.

Zur Bestimmung der Konzentrationen an CO und CO₂ diente ein Zweikanal-Mikro-Gaschromatograph des Typs *CP4900* der Firma Varian. Die Probenaufgabe erfolgte mittels einer im GC integrierten Pumpe, die über ein T-Stück mit Septum und einer Kapillare mit dem Reaktorausgang verbunden war. Nach einer Ansaugzeit von 45 Sekunden wurde die aufgenommene Gasprobe durch einen Injektor auf zwei Säulen aufgegeben, die zur Detektion der aufgetrennten Gaskomponenten mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor verbunden waren. CO wurde mittels einer Säule des Typs *Molsieb 5A* und CO₂ durch eine *PPQ* Säule von den übrigen Gasen (N₂ und O₂) in der Edukt- bzw. Produktgasmischung getrennt. In beiden Fällen erfolgte die Trennung unter isothermen Bedingungen. Als Trägergas wurde He verwandt. In Tabelle 3.11 wurden sämtliche Spezifikationen des Gaschromatographen und alle relevanten Messparameter zusammengefasst.

Tabelle 3.11: Spezifikationen und Parameter des Zweikanal-Mikro-Gaschromatographen CP4900 (Varian).

Parameter	Kanal 1	Kanal 2
Säule:	Molsieb 5A	PPQ
Säulenlänge/ Innendurchmesser	10 m/ 0,32 mm	10 m/ 0,15 mm
stationäre Phase:	Zeolith A	poröses Polymer (DVB)
Detektion von:	CO (O ₂ , N ₂)	CO ₂
Säulentemperatur:	70 °C	120 °C
Injektortemperatur:	70 °C	60 °C
Injektionszeit:	60 ms	100 ms
Dauer der Trennung:	160 s	50 s
Trägergas:	He	He

Ein vollständiger GC-Messdurchgang dauerte durchschnittlich 3 Minuten. Aufgrund dieser kurzen Messzeit wurde bei jeder Messtemperatur drei Mal die Gleichgewichtskonzentrationen an CO und CO₂ bestimmt. Hierzu wurden zunächst aus den aufgezeichneten Chromatogrammen die entsprechenden Peakflächen ermittelt. Diese wurden anschließend anhand zweier zuvor experimentell bestimmter Kalibrierfunktionen in Konzentrationen umgerechnet und gemittelt. Zur Steuerung des Gaschromatographen sowie zur Aufzeichnung und Auswertung von Messdaten wurde das Programm *PROStation* (Varian) verwendet.

Alle katalytischen Untersuchungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 60 und 160 °C. Der Reaktivgasstrom wurde mit einer Flussrate von 50 ml min⁻¹ durch den Reaktor geleitet und hatte folgende Zusammensetzung²: 1 Vol.-% CO, 9,9 Vol.-% O₂ und 89,1 Vol.-% N₂ (Trägergas).

Ein typischer Katalysatorrest beinhalten nachfolgende Arbeitsschritte:

1. Platzierung von 200 mg Katalysatorpulver (Siebfraktion: 100-200 µm) auf der Glasfritte im Rohrreaktor
2. Einbau des befüllten Reaktors in die Versuchsanlage
3. einstündige Vorbehandlung des Katalysators in synthetischer Luft (Flussrate: 50 ml min⁻¹) bei 250 °C
4. Abkühlen des Katalysators auf die erste Reaktionstemperatur (60 °C)
5. Einstellung des Reaktivgasstroms (siehe Angaben vorangehender Textabschnitt)
6. Untersuchung der Reaktivgaszusammensetzung (Flussrate: 50 ml min⁻¹) am Reaktoreingang über den Bypass bei Umgebungstemperatur nach einer Spülzeit von 30 Minuten
7. Umstellen des Reaktivgasstroms auf den Reaktor (WHSV = 15000 ml h⁻¹ g⁻¹)
8. Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von CO und CO₂ am Reaktorausgang nach Einstellung des stationären Zustandes (30 Minuten nach Umstellung bzw. Temperaturerhöhung)
9. Erhöhung der Reaktortemperatur um 20 °C
10. Wiederholung von Schritt 8) und 9) bis zu einer Temperatur von 160 °C
11. Umschalten des Gasstroms auf Bypass-Schaltung
12. Erneute Analyse der Reaktivgaszusammensetzung über den Bypass analog zu Schritt 6)
13. Abkühlung des Reaktors auf Umgebungstemperatur
14. Messdatenauswertung

Aus den aufgezeichneten Messdaten wurden CO-Umsatz und CO₂-Ausbeute gemäß Gleichung 3.2 und 3.3 bestimmt.

² Die Gasmischung wurde vor ihrer Verwendung nicht vorgetrocknet. Laut Herstellerangaben bewegt sich die Feuchte von Prüfgasen je nach Reinheit in einer Größenordnung von ca. 0,3 bis 1 ppm.

$$\text{Edukt} - \text{Umsatz} = \frac{c(\text{Edukt})_{\text{ein}} - c(\text{Edukt})_{\text{aus}}}{c(\text{Edukt})_{\text{ein}}} \cdot 100 [\%] \quad 3.2$$

$$\text{Produkt} - \text{Ausbeute} = \frac{c(\text{Produkt})_{\text{aus}}}{\nu_{\text{Produkt}} \cdot c(\text{Edukt})_{\text{ein}}} \cdot 100 [\%] \quad 3.3$$

mit

$c(\text{Edukt})_{\text{ein}}$: Konzentration des entsprechenden Eduktes am Reaktoreingang

$c(\text{Edukt})_{\text{aus}}$: Konzentration des entsprechenden Eduktes am Reaktorausgang

$c(\text{Produkt})_{\text{aus}}$: Konzentration des entsprechenden Produktes am Reaktorausgang

ν_{Produkt} : stöchiometrischer Koeffizient des Produktes ($\nu_{\text{CO}_2} = 3$ und $\nu_{\text{NO}_2} = 1$)

3.6 Charakterisierungsmethoden

3.6.1 Flüssigkeitsanalytik

Die Herstellung der in einer der nachfolgend beschriebenen Untersuchungsmethoden eingesetzten Lösungen erfolgte entweder in einem 25 ml Messkolben oder in einem 20 ml Rollrandglas. Die hierzu benötigten Flüssigkeitsvolumina wurden mit Hilfe von Eppendorf-Pipetten des Typs *Vari* oder *Reference* dosiert.

3.6.1.1 Viskositätsmessung

Die kinematische Viskosität τ verschiedener Referenzflüssigkeiten und Lösungen wurde mit Hilfe eines Viskositätsmessgerätes des Typs *AVS 350* mit Ubbelohde-Kapillarviskosimeter, Messstativ und Thermostat (Typ *CT52*) der Firma Schott bestimmt.

Hierbei kam der in Tabelle 3.14 beschriebene Kapillaren-Typ zum Einsatz.

Tabelle 3.12: Ubbelohde-Kapillarviskosimeter (K: Viskosimeter-Konstante).

Flüssigkeit/ Lösung	Kapillartyp	K [$\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$]
EG, Metallnitrat in EG/HNO ₃	532 13/Ic	0,02918

Für eine Viskositätsbestimmung wurden etwa 20 ml der Messlösung mittels einer Spritze durch einen Spritzenvorsatzfilter (Chromafil Xtra PES-500/25, Macherey-Nagel, Porengröße 5 μm , Membrandurchmesser 25 mm) in das Kapillarviskosimeter überführt, bis der Flüssigkeitspegel zwischen den beiden unteren Hilfsmarkierungen lag. Die befüllte Kapillare wurde anschließend zum Temperatúrausgleich 10 Minuten in

ein temperiertes Wasserbad gehängt. Die Temperatur des Bades betrug 25 °C. Während der Thermostatisierung wurde die Flüssigkeit mehrfach vom unteren in das obere Reservoirgefäß des Viskosimeters gepumpt und wieder abgelassen um den Temperaturengleich zu beschleunigen. Anschließend wurde die Messung gestartet. Die Bestimmung der Probendurchlaufzeit erfolgte automatisch mittels zweier Photodioden und wurde zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit zehnmal wiederholt.

Aus den bestimmten Messwerten wurde die gemittelte Durchlaufzeit \bar{t}_D berechnet und anschließend einer Hagenbach-Couette-Korrektur unterzogen. Die hierzu erforderlichen Korrektionssekunden l_V wurden mittels der in Abbildung 3.11 gezeigten Funktion des eingesetzten Kapillartyps auf Basis der gemittelten Durchlaufzeit berechnet.

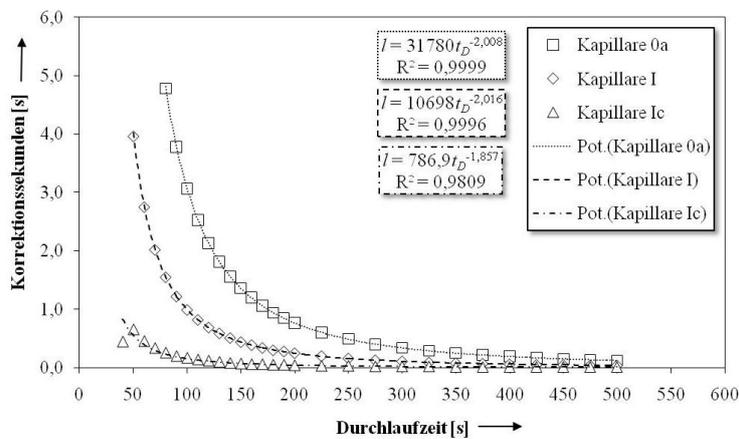


Abbildung 3.11: Graphische Auftragung der Hagenbach-Couette Korrektionssekunden nach Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..

Unter Einbeziehung der Viskosimeter-Konstante K (siehe Tabelle 3.12) ergibt sich die kinematische Viskosität ν' nach Gleichung 3.4.

$$\nu' = K \cdot (\bar{t}_D - l_V) [\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad 3.4$$

Durch Multiplikation der kinematischen Viskosität mit der spezifischen Dichte der entsprechenden Flüssigkeit lässt sich die dynamische Viskosität η gemäß Gleichung 3.5 berechnen.

$$\eta = \nu' \cdot \rho [\text{mPas}] \quad 3.5$$

3.6.1.2 Flüssigkeitsdichtemessung

Die Dichtebestimmungen von Referenzflüssigkeiten und Lösungen erfolgte nach der Pyknometermethode bei 25 °C. Es wurde ein Pyknometer (NS 10/19) der Firma Brand mit einem Füllvolumen von 5 ml verwandt. Die Temperierung von Flüssigkeitsproben erfolgte in einem Wasserbad, dessen Temperatur mittels eines Thermostats des Typs CT52 der Firma Schott eingestellt wurde. Die Masse des leeren und befüllten Pyknometers wurde mit einer SI-234 Feinwaage der Firma Denver Instruments bestimmt.

Für eine Dichtemessung wurde zunächst das Leergewicht des trockenen Pyknometers mit Stopfen ermittelt. Daraufhin wurde es luftblasenfrei bis zum Überlaufen mit der zuvor gefilterten Prüfflüssigkeit befüllt und ohne Stopfen für etwa 10 Minuten in ein auf 25 °C temperiertes Wasserbad gehängt. Nach Ablauf der Zeit wurde es aus dem Wasserbad entnommen, mit dem Stopfen verschlossen und nach dem Abtrocknen erneut gewogen.

Aus den bestimmten Massen (m_0 , m_1) wurde die Probedichte gemäß Gleichung 3.6 berechnet.

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V_p} \text{ [g cm}^{-3}\text{]} \quad 3.6$$

mit:

- : spezifische Dichte
- m_1 : Masse des befüllten Pyknometers mit Stopfen
- m_0 : Gewicht des leeren Pyknometers mit Stopfen
- V_p : Pyknometervolumen

3.6.1.3 Bestimmung der Oberflächenspannung

Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mittels eines videogestützten optischen Kontaktwinkelmessgeräts des Typs OCA 20 der Firma Dataphysics.

Die Bestimmung der Oberflächenspannungen an der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Dampf erfolgte nach der Pendant Drop Methode [281] [282]. Hierzu wurde mit Hilfe der Dosiereinrichtung des Messgeräts ein hängender Tropfen der zuvor gefilterten Prüfflüssigkeit an einer Edelstahlkapillare erzeugt. Dieser wurde mittels einer CCD-Kamera fotografiert. Aus dem digitalisierten Bild wurde anschließend unter Verwendung des Programms SCA 20 (Dataphysics) die Kontur des Tropfens bestimmt und zur Berechnung der Oberflächenspannung herangezogen. Hierzu musste zusätzlich die Dichte der Prüfflüssigkeit berücksichtigt werden, die vorab nach der in Abschnitt 3.6.1.2 beschriebenen Messmethode ermittelt wurde. Um mögliche Asymmetrien im oberen Teil des Tropfens, die auf Benetzungsvorgängen zwischen der Kapillare und

dem Tropfen beruhen, nicht mit zu erfassen, wurde zur Auswertung lediglich ein Bildausschnitt von 80-90% der Gesamthöhe des Tropfens herangezogen.

Auf die beschriebene Weise wurde mehrfach die Oberflächenspannung jeder Prüfflüssigkeit bestimmt. Aus den erhaltenen Messdaten wurde der Mittelwert gebildet. Zu Beginn jeder Messreihe wurde die Edelstahlkapillare mehrmals mit der analysierten Flüssigkeit gespült, um Luftblasen aus dem Dosiersystem zu entfernen.

Zur Flüssigkeitsfiltration wurde ein Spritzenvorsatzfilter des Typs Chromafil Xtra PES-500/25 (Macherey-Nagel, Porengröße 5 μm , Membrandurchmesser 25 mm) verwandt.

3.6.2 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Diverse Oligoester-Harze (ohne Metallvorstufe) wurden zur Bestimmung von Molmassenmittel (M_w , M_n), Polydispersität Q und Polymerisationsgrad P_n mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Zur Probenvorbereitung wurden hierzu etwa 10 mg des jeweiligen Harzes mit 4 ml THF (p.a.) vermischt und bis zur vollständigen Auflösung geschüttelt (Probenschüttler). Die erhaltene Lösung wurde anschließend durch einen Probenroboter auf die GPC-Trennstrecke aufgegeben. Als Eluent bei der Trennung diente THF (Volumenstrom: 1 ml min^{-1}). Die aufgezeichneten Chromatogramme wurden mit dem Programm *WinGPC Unity* (Fa. Polymer Standard Service Mainz) ausgewertet. Molmassen wurden relativ zu Polystyrolstandards ($M_n = 1,62\text{-}1090$ kDa) ermittelt. Die Spezifikationen der Komponenten des GPC-Analysensystems sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

Tabelle 3.13: Spezifikationen des GPC-Analysensystems.

Komponente	Hersteller, Bezeichnung, Spezifikation
Probenroboter	Sparks, Edurance, 20 μl Probenschleife
Pumpe	Viskotek, VE 1121
Säule	Polymer Standard Service Mainz, SVD mit Vorsäule, Partikelgröße: 10^5 Å (Trennbereich 1-1000 kDa)
Detektor	Shodex, RI-101
Auswertung	Polymer Standard Service Mainz, WinGPC Unity

3.6.3 Mikroskopie

3.6.3.1 Lichtmikroskopie

Ein Großteil der mittels Tintenstrahldruck erzeugten Beschichtungen wurde sowohl vor als auch nach der Aushärtung (oder Kalzinierung) mit Hilfe eines Lichtmikroskops des Typs *Optiphot 2* (Fa. Nikon) untersucht. In Abhängigkeit vom verwandten Substrattyp erfolgte die Probenbetrachtung dabei entweder im Durch- oder im Auflicht. Zur Bestimmung von Benetzungs- bzw. Bedeckungsflächen wurden ausgewählte Tropfen bzw. Punkte eines Beschichtungsmusters mit einer CCD-Kamera des Typs *μEye LE* der Firma IDS mit 50-facher Vergrößerung fotografiert. Die Kamera wurde hierzu mit Hilfe eines Aufsatzes mit C-Mount Gewindeanschluss und integrierter Hilfslinse mit dem Tubus (Kamerastutzen) des Mikroskops verbunden. Die Speicherung der Mikroskopbilder erfolgte mittels eines Computers, der über ein USB-Kabel an die Kamera angeschlossen war.

Zur Ermittlung der Flächeninhalte einzelner Objekte in einer Mikrofotografie wurde das Programm *ImageJ* verwendet. Dieses wurde zunächst mit der Aufnahme eines Mikroskopmaßstabs (1 mm) kalibriert. Nach Abschluss der Kalibrierung wurde das zu analysierende Bild im Programm geöffnet, in ein 8-Bit Schwarzweißbild umgewandelt und anschließend zur Segmentierung der zu analysierenden Bildbereiche (Tropfen auf der Substratoberfläche) einer Schwellenwertanalyse unterzogen. Die Flächeninhalte der hierdurch selektierten Bildbereiche wurden daraufhin mit Hilfe der Funktion „Analyze Particles“ von *ImageJ* vermessen und als Ergebnisliste ausgegeben.

3.6.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Analyse von auf Si-Wafern aufgedruckten oxidischen Beschichtungen und keramischen Trägern kam neben der optischen Mikroskopie auch die Elektronenmikroskopie zur Anwendung. Hierzu wurden hochauflösende Abbildungen ausgewählter Oberflächenstrukturen mittels eines Rasterelektronenmikroskops des Typs *JSM-7000F* der Firma JEOL aufgezeichnet. Sämtliche Aufnahmen wurden durch Detektion von Sekundärelektronen bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV erzeugt.

Die elementare Zusammensetzung diverser binärer Oxidbeschichtungen wurde mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse bestimmt. Hierzu wurde ein energiedispersives Röntgenspektrometer des Typs *Genesis 2000* der Firma EDAX eingesetzt. Die Elementzusammensetzung von aufgetragenen Beschichtungen wurde dabei hauptsächlich an einzelnen Punkten (Punktanalyse) bestimmt.

Beschichtete Si-Substrate wurden zur Probenpräparation mit Hilfe einer elektrisch leitenden Klebefolie (Leit-Tab) auf einem Stiftprobenteller befestigt. Keramische

Proben wurden hingegen zunächst in kleinere Bruchstücke (ca. 5 x 10 mm) zerlegt. Eines dieser Bruchstücke wurde anschließend mittels Klebefolie auf einem Stiftprobenteller fixiert und zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Probenoberfläche mit einer dünnen Goldschicht bedampft.

Die präparierten Stiftprobenteller wurden anschließend in einen Probenhalter eingesetzt und in die evakuierte Messkammer des Mikroskops eingeschleust.

3.6.3.3 Weißlicht-Interferenzmikroskopie

Die Topografie von ausgehärteten Beschichtungen auf Glas-Substraten und die Oberflächenbeschaffenheit von keramischen Trägermaterialien wurden mittels eines Weißlicht-Interferenzmikroskops des Typs *New View 200* der Firma Zygo untersucht. Zur Aufzeichnung und Vermessung von Topografie- und Profil-Bildern wurde das Programm *MetroPro 8.1.3* verwandt. Die während der Aufnahme eines Bildes eingestellte Mikroskopvergrößerung (5-fach bis 40-fach) wurde dabei individuell an die Größe einer zu analysierenden Probe (ausgehärteter Tropfen) angepasst.

3.6.4 Oberflächenanalyse mittels Gasadsorption

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche einzelner ausgewählter Pulvermaterialien wurden Mehrpunkt N-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die Messmethode wurde hierbei neben der reinen Bestimmung der Oberfläche auch zur Charakterisierung der Porengrößenverteilung und des Porenvolumens einer Probe genutzt.

Vor einer Untersuchung wurden etwa 500 mg des zu analysierenden Feststoffs in eine entsprechende Bürette überführt und für zwei Stunden im Hochvakuum bei 200 °C ausgeheizt (Entfernung von adsorbierten Gasen und von Wasser).

Die Aufzeichnung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen erfolgte nach dem statisch-volumetrischen Prinzip mit Stickstoff als Adsorptiv bei -196 °C mit Hilfe einer *Sorptomatic 1990* von Carlo Erba Instruments.

Aus den Messdaten wurde die spezifische Probenoberfläche unter Verwendung der BET-Mehrpunkt Methode [283] ermittelt. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung gemäß BJH [284] wurde der Desorptionszweig der Isotherme genutzt. Das Porenvolumen wurde nach Gurvitch [285] berechnet.

Die Messdatenerfassung erfolgte mittels des Programms *Sorptwin* (Fa. Thermo Electron). Zur Auswertung und graphischen Darstellung wurde die Software *Advanced Data Processing* der Firma Thermo Electron S.P.A. genutzt.

3.6.5 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Zur röntgenographischen Untersuchung von Pulvermaterialien und oxidischen Beschichtungen auf Glas- und Keramik-Substraten kam einerseits eine *Guinier-Kamera* des Typs *G670* der Fima Huber, sowie ein *X'Pert PRO* Diffraktometer von PANalytical, zur Anwendung.

❖ Guinier-Kamera G670

Für eine Messung mit der Filmkamera wurde eine zuvor homogenisierte Pulverprobe mittels eines Stück Tesafilms auf einen Probenträger für Transmissions-Planpräparate gebracht, der anschließend in das Kamerasystem eingebaut wurde. Für die Probenanregung wurde CuK_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) verwandt. Der Messbereich von zwei θ lag zwischen 4° und 100° .

❖ X'Pert PRO Diffraktometer

Pulverproben wurden vor ihrer Charakterisierung mittels eines Achatmörser homogenisiert und anschließend plan in die Vertiefung eines runden PMMA-Probenträgers eingestrichen. Beschichtete Substrate wurden hingegen in Edelstahlprobenhaltern (Beispiel siehe Abbildung 3.12) mit größenangepassten Ausfräsungen eingelegt. Glas- und Si-Substrate wurden zusätzlich im Randbereich mit Tesafilm auf dem Träger fixiert.

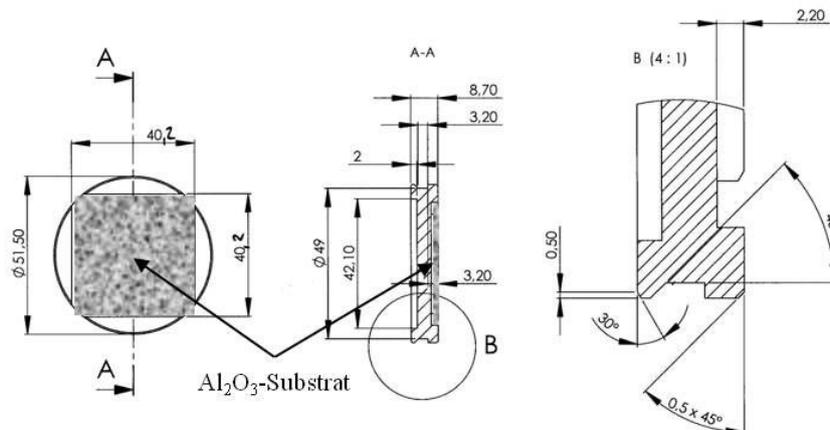


Abbildung 3.12: CAD-Zeichnungen eines XRD-Probenhalters aus Edelstahl für Al_2O_3 -Substrate (Keralpor 99, Format 40×40 mm, Dicke: 2 mm), Größenangaben in mm.

Zur Probenanregung wurde Ni-gefilterte Kupferstrahlung (Intensitätsverhältnis des Dubletts $\text{CuK}_1 / \text{CuK}_2 = 2$) genutzt. Messungen erfolgten in Debye-Scherrer-Geometrie. Vor der Röntgenröhre wurde ein variabler Divergenzschlitz als Blende eingesetzt. Sämtliche Diffraktogramme wurden in einem Bereich 10° bis $100^\circ 2\theta$ aufgezeichnet.

Die Darstellung und Reflexindizierung der aufgezeichneten Diffraktogramme erfolgte mit den Programmen *Graph2D*, *PDFind* (beide von Herrn Dr. R. Haberkorn) und *X'Pert Highscore* (Fa. PANalytical). Gitterparameter, mittlere Kristallitgrößen und die Phasenzusammensetzung bzw. -anteile wurden anhand von Rietveld-Verfeinerungen unter Verwendung der Fundamental-Parameter-Methode [286] mittels der Software *TOPAS* (Fa. Bruker AXS GmbH) bestimmt.

3.6.6 Spektroskopische Methoden

3.6.6.1 FTIR-ATR-Spektroskopie

Sowohl organische Referenzsubstanzen als auch Oligoester-Harze wurden mittels FTIR-Spektroskopie unter Verwendung der ATR-Probentechnik charakterisiert. Sämtliche Messungen erfolgten hierbei entweder mit einem Spektrometer des Typs *IFS 66v/S* oder *Tensor 27* der Firma Bruker Optics. Der zuletzt genannte Spektrometertyp wurde mit einer *Golden-Gate-Messbrücke A 531* betrieben.

❖ *IFS 66v/S* IR-Spektrometer

Für eine Untersuchung wurde die entsprechende Probe mittels eines sauberen Kunststoff-Spatels auf den ATR-Kristall (Zinkselenid) aufgebracht. Proben, die aufgrund ihres zu geringen Adhäsionsvermögens nicht auf diese Weise präpariert werden konnten, wurden mittels einer Suspensions-Methode appliziert. Hierzu wurden etwa 10 mg der entsprechenden Substanz in unvergälltem Ethanol dispergiert. Wenige Tropfen der erzeugten Suspension wurden anschließend auf den Kristall aufgebracht und im Vakuum bei Raumtemperatur evaporiert. Der gesamte Vorgang wurde solange wiederholt bis eine einheitliche Probenschicht auf der Oberfläche des ATR-Kristalls deutlich zu erkennen war.

Nach Abschluss der Probenpräparation wurde der Kristall in den Probenraum des Spektrometers eingebaut und die Messung gestartet. Zur Vermeidung von Störbanden in den aufgezeichneten Spektren durch CO₂ oder H₂O aus der Umgebungsluft, wurde der Probenraum mit trockener kohlenstoffdioxidarmer Pressluft (CO₂-Gehalt: < 200 ppm, Taupunkt: -70 °C) gespült.

Für sämtliche Messungen wurde p-polarisiertes IR-Licht verwandt, das bei einer Blendenöffnung von 2 mm in einem Winkel von 65 ° eingestrahlt wurde. Als Strahlungsdetektor kam ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter *MCT*-Detektor (engl. Mercury Cadmium Telluride) zum Einsatz. Bei allen Messungen betrug die Spiegelgeschwindigkeit 40 kHz und die Auflösung 4 cm⁻¹. Bei jeder

Messung wurden 500 Spektren der Probe im Spektralbereich von $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aufgezeichnet, die anschließend als gemitteltes Spektrum ausgegeben wurden. Das gemittelte Probenspektrum wurde zur atmosphärischen Kompensation durch ein Referenz- bzw. Hintergrundspektrum dividiert. Dieses wurde zu Beginn jeder Messung mit dem sauberen ATR-Kristall in der in der Probenkammer herrschenden Atmosphäre aufgezeichnet.

❖ *Tensor 27* IR-Spektrometer

Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden wenige Milligramm einer Probe mit einem Spatel auf den sauberen Diamant-Messkristall aufgebracht. Die *Golden-Gate-Brücke* wurde geschlossen und die Probe mit Hilfe einer Schraube an den ATR-Kristall angepresst. Anschließend wurde die gesamte Einheit mit einem Kunststoffdeckel abgedeckt und die Messung gestartet. Sämtliche Spektren wurden in Laboratmosphäre aufgezeichnet. Im Spektrometer kam ein pyro-elektrischer Detektor des Typs *DLATGS* (engl. Deuterated L- -Alanine doped TriGlycine Sulphate) zum Einsatz. Jedes IR-Spektrum entstand durch Mittelung über 16 Spektren, die mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Spektralbereich von $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aufgezeichnet wurden. Vor jeder Messung wurde ein Hintergrundspektrum der im Probenraum herrschenden Atmosphäre mit dem sauberen ATR-Kristall aufgezeichnet. Das abschließend erhaltene gemittelte Probenspektrum wurde zur „atmosphärischen Kompensation“ durch dieses Hintergrundspektrum dividiert.

Die Darstellung und Auswertung sämtlicher IR-Spektren erfolgte mit den Programmen *OPUS 4.2* (Fa. Bruker Optics) und *OriginPro 8G SR2* (Fa. OriginLab).

3.6.6.2 IR-ATR-Mikrospektroskopie (μ -ATR)

Die ATR-Mikrospektroskopie wurde zur Untersuchung von ausgehärteten Punktrastern auf Glassubstraten genutzt. Hierzu wurde ein *Tensor 27* FTIR-Spektrometer in Kombination mit einer *Hyperion 2000* Mikroskopie-Einheit mit 20-fach Ge-ATR-Objektiv (Messfläche: $\sim 32 \times 32\ \mu\text{m}$) der Firma Bruker Optics verwandt.

Die analysierten Proben wurden für eine Messung auf einem beweglichen Probenstisch der Mikroskopie-Einheit fixiert. Anschließend wurden ausgewählte Punkte des Rasters entlang einer Diagonale nacheinander untersucht. Die Eindringtiefe des ATR-Objektivs lag dabei bei $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ (Anpressdruck: $0,8\text{ N}$). Die Messzeit an jedem Punkt betrug 15 Sekunden. Die erhaltenen IR-Spektren entstanden durch Mittelung mehrerer Einzelspektren und wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} in einem Spektralbereich von $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Zur „atmosphärischen Kompensation“ wurden die

gemittelten Spektren durch ein Hintergrundspektrum dividiert, das zu Beginn der Untersuchung aufgenommen wurde.

Nach Abschluss einer Rastermessung wurde der ATR-Kristall erneut ohne Probenkontakt vermessen, um den Einfluss von Polymer-Anhaftungen auf die Qualität der aufgezeichneten IR-Spektren zu überprüfen.

Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Programme *OPUS* (Fa. Bruker Optics) und *OriginPro 8G SR2* (Fa. OriginLab).

3.6.6.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Molekülstruktur von ausgewählten metallfreien Oligoester-Harzen und Referenzverbindungen wurden mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie untersucht.

Alle hierzu aufgezeichneten NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer des Typs Biospin der Firma Bruker gemessen. Die Aufzeichnung von ^1H -NMR-Spektren erfolgte bei einer Messfrequenz von 500 MHz, ^{13}C -NMR-Spektren wurden hingegen bei 125 MHz ^1H -breitbandentkoppelt gemessen.

In Abhängigkeit von der Probenart wurden sowohl d-Chloroform (metallfreie Harze) als auch d_6 -Dimethylsulfoxid (Ethylenglykol und Oxalsäure) als Lösungsmittel eingesetzt. Die Kalibrierung der Signale eines Spektrums wurde auf das entsprechende Lösungsmittel vorgenommen (CDCl_3 : = 7,25 ppm, DMSO-d_6 : = 39,50 ppm). Die Auswertung der Spektren erfolgte unter Verwendung des Programms *ACD/ Spec Manager* der Firma Advanced Chemistry Development.

3.6.6.4 Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

Zur Analyse der elementaren Zusammensetzung von Mischoxidkatalysatoren und oxidischen Beschichtungen wurde auch die Mikro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie eingesetzt.

Sämtliche μ -RFA Untersuchungen erfolgten mit einem Spektrometer des Typs *EAGLE μ -Probe II* der Firma Röntgenanalytik Messtechnik. Das Gerät verfügte über einen vollautomatisierten beweglichen xyz-Probenstisch, der neben der punkt- und flächenförmigen Analyse der Elementverteilung an der Probenoberfläche auch die Darstellung des Konzentrationsverlaufs von Elementen entlang einer Linie ermöglichte. Eine zu untersuchende Probe wurde auf dem xyz-Tisch des Spektrometers befestigt und in einer evakuierten Kammer vermessen.

Die Probenanregung erfolgte durch einen Röntgenstahl aus einer Röntgenröhre mit Rhodiumanode. Der erzeugte Primärstrahl wurde mittels einer Röntgenoptik auf einen Durchmesser von 300 μm fokussiert. Standardmäßig betrug die Anregungsspannung 40

kV. Die Detektion der Fluoreszenzstrahlung erfolgte energiedispersiv durch einen mit Lithium dotierten Siliziumkristall. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses wurde der Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Spektren wurden automatisch registriert und mittels der Software *Eagle Visions* (Fa. Röntgenanalytik Messtechnik) standardfrei ausgewertet.

Für die Probenpräparation kamen folgende Techniken zum Einsatz:

❖ Pulverproben

Pulverförmige Feststoffe wurden mit einem kleinen Löffelspatel in jeweils eine Vertiefung einer PMMA-Platte gefüllt und leicht angedrückt. Die Platte war analog zu der in Abbildung 3.6 gezeigten Schieferbibliothek aufgebaut.

❖ Beschichtete Substrate

Beschichtete Substrate aus Glas oder Silizium wurden mit Tesafilm auf einer PMMA-Platte befestigt. Keramische Substrate wurden hingegen in eine größenangepasste Vertiefung eines runden Probenträgers aus Schiefer (siehe Abbildung 3.7 a)) eingelegt.

3.6.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen von Referenzsubstanzen (1) und Oligoester-Harzen (2) wurden sowohl mit einem Gerät des Typs *TGA-50* der Firma Shimadzu als auch mit einem *TGA/DSC1* Analysator mit 32-fach Autosampler von Mettler Toledo durchgeführt. Die Waage des *TGA-50* Gerätes wurde vor jeder Messung mit einem leeren Pt-Tiegel auf null tariert. Der *TGA/DSC1* Analysator wurde hingegen einmalig mit Indium-, Zink-, Aluminium- und Gold-Standards von Mettler Toledo kalibriert.

Für eine Messung wurden 10 bis 20 mg Probensubstanz in einen Messtiegel ($V = 70 \mu\text{l}$) eingewogen. Der Tiegel bestand aus Pt (siehe Tabelle 3.14) und wurde nach der Befüllung offen auf dem Probenhalter der Mikrowaage des entsprechenden Analysators platziert. Bei sämtlichen Messungen mit dem *TGA/DSC1* System wurde zusätzlich ein leerer zweiter Tiegel aus dem gleichen Material wie der Probentiegel als Referenz genutzt.

Im Rahmen der durchgeführten Analysen wurde ausschließlich synthetische Luft (SL) mit einer Flussrate von entweder 13 (*TGA50*) oder 50 ml min^{-1} (*TGA/DSC1*) als Spülgas durch den Probenraum der jeweiligen Thermowaage geleitet; diese wurde aus einer Druckgasflasche mittels eines geeigneten Durchflussreglers dosiert. Für die Untersuchungen mit dem *TGA-50* Messgerät kam ein Schwebekörper Durchflussmesser mit Präzisions-Regelventil zur Anwendung. Im Fall des *TGA/DSC1* Analysators wurde

ein Massendurchflussregler des Typs *El-Flow* einschließlich Steuereinheit der Firma Bronkhorst genutzt.

Die zur Untersuchung der einzelnen Probenotypen genutzten Temperaturprogramme sind aus Tabelle 3.14. ersichtlich.

Tabelle 3.14: TGA-Temperaturprogramme und Tiegelmaterialien.

Nr.	Probentyp	Analysator	Tiegel	Spülgas	T ₁ [°C]	HR [°C/min]	T ₂ [°C]	HZ [min]
1	(1), (2)	TGA-50	Pt	SL	RT	10	800	60
2	(1), (2)	TGA-50	Pt	SL	RT	1	500	0
3	(1), (2)	TGA/DSC1	Pt	SL	30	1	500	0

(1) Referenz³, (2) Polymer-Harz

Die Messdatenauswertung erfolgte mit Hilfe der Programme *TA50 Work Station v 1.01* (Fa. Shimadzu Corp.) und *STAR^e Excellence* (Fa. Mettler Toledo AG). Hierzu wurde die Massenänderung einer Probe in mg über der Temperatur aufgetragen. Aus den erhaltenen TG-Kurven wurden anhand von Tangentenkonstruktionen die Punkte A, B, und C des Massenverlustes (siehe Abbildung 3.13 a)) sowie die zugehörigen Temperaturen T_A als Anfangs- (Onset), T_B als End- (Endset) und T_C als Mittelpunkttemperatur bestimmt.

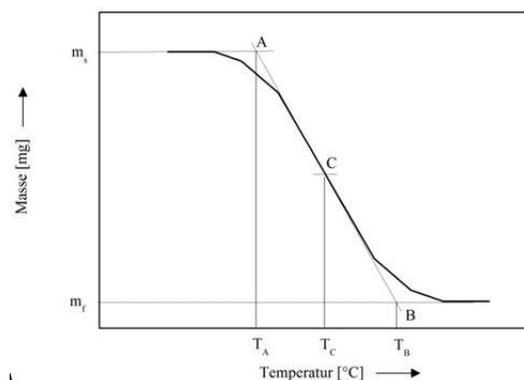


Abbildung 3.13: Auswertung einer TG-Messkurve mit einstufigem Massenabbau (Beschriftung: A: Anfangspunkt, B: Endpunkt, C: Mittelpunkt, T_A: Anfangstemperatur, T_B: Endtemperatur, T_C: Mittelpunkttemperatur, m_s: Ausgangsmasse, m_f: Endmasse).

³ Unter der Bezeichnung Referenz sind Reinsubstanzen wie z.B. Übergangsmetallnitrate oder Glykolsäure zu verstehen.

Die Gesamtmassenabnahme M_L einer Probe in % wurde aus den Massen m_s (Masse vor dem Aufheizen) und m_f (Masse nach Erreichen der Endtemperatur) gemäß Gleichung 3.7 berechnet.

$$M_L = \frac{m_s - m_f}{m_s} \cdot 100 [\%] \quad 3.7$$

Im Fall mehrstufiger Massenverluste wurde ebenfalls lediglich die Gesamtmassenabnahme M_L , die Onset-Temperatur der ersten sowie die Endset-Temperatur der letzten Stufe ermittelt.

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Sol-Gel basiertes Beschichtungsverfahren zur Abscheidung von miniaturisierten kombinatorischen Mischoxidbibliotheken auf verschiedenen Substratmaterialien entwickelt. Zur automatisierten Dosierung unterschiedlicher Präkursorlösungen in Form von Mikrotropfen kam hierbei ein Drop-on-Demand Impuls-Tintenstrahldrucker des Typs Autodrop zum Einsatz. Die erzeugten Miniaturbibliotheken wurden anschließend hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität für die Oxidation von CO mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermographie getestet.

Um mittels Tintenstrahldruck eine definierte Anzahl von Mikrotropfen in Form eines Tropfenrasters auf einer Substratoberfläche abscheiden zu können, musste zunächst eine geeignete Rezeptur für Präkursorlösungen entwickelt werden, die hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften den Anforderungen des eingesetzten Mikrodosiersystems entsprachen. Zudem durften diese Lösungen nach ihrer Abscheidung nur langsam verdunsten, da andernfalls eine Aushärtung mittels Sol-Gel-Reaktion nicht möglich gewesen wäre. In diesem Zusammenhang stellte sich die sog. Ethylenglykol-Route als geeignete Synthesemethode heraus, da bei dieser Polymer-Komplex-Methode Präkursorlösungen zum Einsatz kommen, die neben einer Metallvorstufe (Metallnitrat) auch Salpetersäure, Wasser und Ethylenglykol enthalten. Hierbei besitzt vor allem die Komponente Ethylenglykol bei Raumtemperatur nur eine geringe Flüchtigkeit. Daher ist es möglich, mit solchen Lösungen Raster sehr kleiner Tropfen auf unterschiedliche Substratmaterialien aufzubringen, die bei Raumtemperatur nur langsam verdunsten und durch eine Temperaturbehandlung ausgehärtet werden können.

Da im Zuge der Abscheidung eines Tropfenrasters mittels Tintenstrahldruck i.d.R. nur geringe Volumina unterschiedlicher Präkursorlösungen miteinander vermischt werden (je nach Substrattyp ca. 5 bis 140 nl pro Rasterpunkt), sollte die Konzentration der Metallvorstufen in diesen Lösungen möglichst hoch sein, da andernfalls nach Aushärtung und Kalzinierung des Rasters lediglich sehr kleine Mengen unterschiedlicher Mischoxide auf der Oberfläche des Substrates zurückbleiben. Eine geringe Substanzmenge erweist sich hierbei insbesondere hinsichtlich des Screenings einer Miniaturbibliothek als problematisch, da in diesem Fall der messtechnisch nachzuweisende Umsatz einer katalytisch aktiven Probe ebenfalls nur sehr gering ist. Daher wurde zunächst untersucht, wie sich eine Anhebung der Präkursorkonzentration auf die rheologischen Eigenschaften und die Dosierbarkeit der eingesetzten Lösungen auswirken. Hierbei zeigte sich, dass eine Konzentrationserhöhung von 0,65 auf bis zu 1,50 mol l⁻¹ nicht zu einer Überschreitung des Viskositätsgrenzwertes von 20 mPas führt, ab dem eine Dosierung mittels des eingesetzten Tintenstrahldruckers nicht mehr möglich gewesen wäre. Vielmehr wurde mit zunehmender Konzentrationserhöhung sogar eine leichte Abnahme der Vis-

kosität auf Werte zwischen etwa 10 und 15 mPas (je nach Metallvorstufe) beobachtet, da gleichzeitig der Gehalt von Wasser und Salpetersäure in den Lösungen proportional zur Präkursorkonzentration angehoben und der von Ethylenglykol abgesenkt wurde. Die modifizierten Präkursorlösungen ließen sich daher mit Hilfe des eingesetzten Tintenstrahldruckers im direkten Vergleich zu reinem Ethylenglykol relativ gut dosieren. Hierbei konnten Mikrotropfen mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 50 bis 58 μm erzeugt werden, was einem Tropfenvolumen von 65 bis 105 pl entspricht.

Die Komponenten Salpetersäure und Ethylenglykol dienen in der genutzten Syntheseroute nicht nur als Lösemittel für Metallvorstufen, sondern auch als Reaktanten. Salpetersäure wird dabei zur Oxidation von Ethylenglykol zu Oxalsäure eingesetzt, die anschließend mit überschüssigem Ethylenglykol durch eine Polykondensationsreaktion zu einem Polyester (Polyethylenoxalat) umgesetzt wird. Es stellte sich in diesem Zusammenhang die Frage, inwiefern eine Anpassung der Zusammensetzung der Präkursorlösungen einen Einfluss auf die angesprochenen Reaktionen und damit auch auf die Gelierung bzw. Aushärtung dieser Lösungen ausübt. Daher wurde zunächst mit Präkursorlösungen der Elemente Ce, Co, Cu und Mn mehrere Sol-Gel-Synthesen im konventionellen Maßstab durchgeführt, um die hierbei als Zwischenprodukt ausgebildeten Gele bzw. Harze, sowie die als Endprodukt erhaltenen Oxide bzw. Mischoxide charakterisieren zu können. Im Zuge dieser Untersuchungen zeigte sich, dass die thermische Aushärtung einer solchen Lösung zur Ausbildung eines Harzes führt das keine Poly- sondern lediglich Oligoester mit kurzer Kettenlänge enthält. Die gebildeten Oligoester komplexieren über ihre Carbonyl-Gruppen die in der Präkursorlösung enthaltenen Metallionen. Die im Rahmen der durchgeführten Synthesen hergestellten Harze enthielten neben Oligoestern noch weitere Komponenten wie etwa nicht umgesetztes Ethylenglykol, Nitrate und geringe Restmengen an Wasser. Bei Kalzinierung der Harze in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zersetzten sich diese im Temperaturbereich zwischen 150 und 400 $^{\circ}\text{C}$ unter Bildung von Oxiden bzw. Mischoxiden. Der thermische Abbau der Harze verlief hierbei jedoch zum Teil sehr unterschiedlich. So führte beispielsweise die Kalzinierung von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Harzen ($x = 0$ bis 100 Mol-%) mit hohem Mn Gehalt zur Entstehung von voluminösen oxidischen Schäumen, während sich bei hohem Cu Gehalt eher feine Pulver ausbildeten. Die genaue Ursache hierfür konnte nicht aufgeklärt werden. Es erscheint in diesem Zusammenhang jedoch naheliegend, dass die hergestellten Harze sich teilweise hinsichtlich ihres Gehaltes an thermisch abbaubaren Komponenten sehr deutlich unterschieden. Diese Komponenten zersetzten sich während der Kalzinierung unter Bildung von gasförmigen Abbauprodukten, die durch ihre thermische Ausdehnung und ihren anschließenden Austritt aus dem Harz die beobachtete Schaumbildung hervorgerufen haben könnten. Aufgrund der angesprochenen Unterschiede im Zersetzungsverhalten bildeten sich letztlich sowohl unporöse als auch (meso-)poröse Oxide und Mischoxide aus, deren spezifische Oberfläche sich in einer Größenordnung zwischen 7 und 170 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ bewegte. Die hergestellten Oxide waren

hierbei meist kristallin, wohingegen insbesondere die Mn reichen $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxide einen vergleichsweise hohen amorphen Phasenanteil aufwiesen.

Im Anschluss an diese Versuche wurden die modifizierten Präkursorlösungen zur Abscheidung von Tropfenraster mittels Tintenstrahldruck eingesetzt. Mit jeder Lösung wurde hierbei zunächst eine Serie von Rasterbeschichtungen auf Glas Substraten erzeugt in der das pro Rasterpunkt aufgedruckte Flüssigkeitsvolumen schrittweise von etwa 0,1 auf 80 nl erhöht wurde. Durch eine mikroskopische Vermessung dieser Raster konnte gezeigt werden, dass sich auf dem eingesetzten Substrattyp im genannten Volumenbereich die Benetzungsflächen der Tropfen in einer Größenordnung zwischen 0,1 und 1,2 mm² bewegt. Zudem hatten die Tropfen keine kreisförmigen sondern eher ellipthische Flächen, was vermutlich einerseits durch die Oberflächenbeschaffenheit der eingesetzten Substrate und andererseits durch die Art der Tropfenentstehung hervorgerufen wurde, da diese nicht durch eine einmalige Flüssigkeitsabgabe sondern vielmehr durch sequentielle Abscheidung einer definierten Anzahl von Mikrotropfen aufgebracht wurden. Die erzeugten Raster wurden anschließend ausgehärtet um zu untersuchen, wie sich Größe und Form der Tropfen hierdurch verändern. Die Aushärtung bewirkte in den meisten Fällen eine starke flächenmäßige Schrumpfung der Tropfen. Je nach Art der ausgehärteten Präkursorlösung entstanden hierbei Harze mit sehr unterschiedlicher äußerer Form. So bildeten sich etwa bei der Aushärtung von Tropfen einer Kupfernitrat-Lösung brüchige Hohlstrukturen, die zahlreiche Risse auf ihren Oberflächen besaßen und daher nur vergleichsweise schlecht auf den Glas-Substraten hafteten. Demgegenüber wurde bei der Aushärtung von Tropfen einer Cobaltnitrat-Lösung eine starke Schaumbildung beobachtet, die zur Entstehung von porösen Harzen führte. Bei der Kalzinierung der unterschiedlichen Harze bildeten sich in den meisten Fällen die gleichen kristallinen oxidischen Phasen aus, die auch in den entsprechend konventionell hergestellten Oxiden identifiziert werden konnten.

Um die Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsabscheidung mittels des eingesetzten Tintenstrahldruckers zu überprüfen, wurden mehrere Tropfenraster auf Glas-Substraten erzeugt, bei denen auf allen Rasterpositionen eine Kupfer- und eine Mangannitratlösung in einem konstanten Volumenverhältnis miteinander vermischt wurden. Nach Aushärtung und Kalzinierung der Tropfen wurden die ausgebildeten binären Mischoxid-Raster mittels standardfreier μ -RFA charakterisiert. Aus den hierbei erhaltenen Messdaten konnte anschließend die durchschnittliche Elementzusammensetzung und die zugehörige Standardabweichung für die analysierten Rasterpunkte berechnet werden. Die Standardabweichungen bewegten sich dabei in einer Größenordnung zwischen 0,8 und 1,4 Mol-%, was grundsätzlich für eine gute Reproduzierbarkeit der Flüssigkeitsdosierung mittels des eingesetzten Tintenstrahldruckers spricht. Abgesehen hiervon, wurde jedoch bei allen untersuchten Rastern eine deutliche Abweichung (bis zu 10 Mol-%) zwischen der im Zuge der Beschichtungsabscheidung jeweils einzustellenden Soll- und der mittels μ -RFA bestimmten Ist-Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischoxide festge-

stellt. Die Ursache hierfür lag jedoch vermutlich nicht ausschließlich darin begründet, dass im Zuge der Abscheidung der Tropfenraster das Volumenverhältnis der hierbei auf der Substratoberfläche miteinander vermischten Präkursorlösungen nicht korrekt eingestellt wurde. Vielmehr führte wahrscheinlich auch die geringe Schichtdicke und die uneinheitliche Oberflächenstruktur (Rissbildung) der untersuchten Rasterpunkte zu Analysefehlern.

Substrate aus Glas oder Silizium können aufgrund ihrer glatten Oberfläche relativ gut zur Untersuchung des Aushärtungsverhaltens von aufgedruckten Tropfenrastern eingesetzt werden. Als Träger für heterogene Katalysatoren sind diese Materialien jedoch eher ungeeignet, da sie i.d.R. nicht porös sind und daher keinen wesentlichen Beitrag zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche eines aufgetragenen Katalysators leisten können. Zudem kann die während der Aushärtung eines Tropfens auftretende Rissbildung zur Ablösung von Bruchstücken von der Substratoberfläche führen, was sich hinsichtlich der Stabilität einer aufgetragenen Beschichtung als großes Problem erweist. Daher wurde alternativ zu diesen Substratmaterialien eine makroporöse keramische Folie aus γ - Al_2O_3 mit vergleichsweise rauer Oberfläche hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als Träger für oxidische Katalysatoren bzw. Katalysatorbibliotheken getestet. Um vorab ein gewisses Grundverständnis für die Flüssigkeitsausbreitung und Schichtausbildung auf diesem Substrattyp zu entwickeln, wurden zunächst mehrere dieser Folien in Tauchbäder eingelegt um sie großflächig mit unterschiedlichen Präkursorlösungen zu beschichten bzw. zu imprägnieren. Die Folien wurden anschließend wieder aus den Bädern entnommen, kurz getrocknet, daraufhin ausgehärtet und kalziniert. Hierdurch konnten letztlich relativ homogene kristalline oxidische Beschichtungen mit vergleichsweise gutem Haftvermögen auf den Substraten abgeschieden werden. Die Masse der auf der äußeren und inneren Oberfläche eines Substrates aufgetragenen Beschichtung bewegte sich dabei je nach Art des Oxids in einer Größenordnung zwischen etwa 1,3 und 3,0 Gew.-%. Im Unterschied zu den Substraten aus Glas oder Silizium können auf der Oberfläche einer solchen porösen Folie verschiedene Präkursorlösungen nicht durch sequentielle Abscheidung von Mikrotropfen miteinander vermischt werden, da die Tropfen bereits unmittelbar nach ihrem Auftreffen vollständig von dem porösen Substrat aufgenommen werden. Aufgrund von Kapillarkräften kommt es anschließend ausgehend von der Position der Tropfenabscheidung zu einer radialsymmetrischen Ausbreitung der aufgenommenen Lösung in den Porenhohlräumen des Substrates. Im Zuge der Aushärtung und Kalzinierung einer solchen Rasterbeschichtung bilden sich daher auf der Substratoberfläche meist braun oder schwarz gefärbte runde Punkte aus. Um den Zusammenhang zwischen der flächenmäßigen Ausdehnung eines solchen Punktes und dem jeweils aufgetragenen Lösungsvolumen zu bestimmen, wurden zunächst mit unterschiedlichen Präkursorlösungen Rasterbeschichtungen erzeugt, bei denen das pro Rasterposition abgeschiedene Flüssigkeitsvolumen schrittweise von 0,1 auf 140 nl erhöht wurde. Die Fläche der hierbei nach Aushärtung und Kalzinierung der Beschichtungen ausgebildeten Punkte bewegte sich in einer Größenordnung zwischen 0,1 und 5 mm².

Im direkten Vergleich zu den auf Glas-Substraten abgeschiedenen Beschichtungen hatten die ausgebildeten Punkte meist etwa viermal so große Flächen. Zudem zeigte sich, dass die Größe eines Rasterpunktes nicht nur durch das Flüssigkeitsvolumen, sondern auch durch die rheologischen Eigenschaften der jeweils aufgedruckten Präkursorlösung beeinflusst wird. Lösungen mit vergleichsweise hoher Viskosität (15-20 mPas) breiteten sich in den durchgeführten Beschichtungsversuchen weniger stark aus, was letztlich zur Ausbildung von etwas kleineren Punkten führte.

Nach Abschluss dieser Voruntersuchungen wurde das entwickelte Beschichtungskonzept zur Abscheidung einer kombinatorischen Miniaturbibliothek auf diesem Substratyp eingesetzt. Da der hierbei genutzte Tintenstrahldrucker jedoch nur über einen Druckkopf zur Dosierung unterschiedlicher Präkursorlösungen verfügte, wurde in der hergestellten Bibliothek lediglich ein binärer Zusammensetzungsgradient (engl. Composition-Spread) erzeugt. Dieser konnte durch eine relativ einfache Abfolge von Dosierschritten durch sequentielle Überlagerung von Tropfenrastern hergestellt werden. Um hierbei unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse zwischen den aufgetragenen Präkursoren einzustellen, wurde die Anzahl der an verschiedenen Rasterpositionen aufgedruckten Mikrotropfen schrittweise variiert. Das pro Rasterposition abgeschiedene Gesamtlösungsvolumen (Summe der aufgetragenen Lösungen) wurde jedoch konstant gehalten und bewegte sich in einer Größenordnung von etwa 110 nl. Bei einer Präkursorkonzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ lässt sich aus diesem Volumen pro Rasterpunkt eine Oxidmenge von ca. 10 bis 20 μg erzeugen. Die auf diese Weise hergestellte Bibliothek enthielt 16 unterschiedliche Probenzusammensetzungen, die in Form von quadratischen Feldern (Subrastern) auf dem Substrat abgeschieden wurden. Die Zusammensetzung der Felder wurde dabei bezogen auf die aufgetragenen Metallvorstufen in Schritten von 5 oder 10 Mol-% variiert. Jedes Feld bestand aus insgesamt neun Punkten mit identischer Zusammensetzung. Als Modell für die Bibliothekssynthese wurde das System Cu-Mn ausgewählt, da Mischoxide dieser beiden Übergangsmetalle bereits seit langer Zeit als heterogene Katalysatoren für die CO-Oxidation bei Raumtemperatur eingesetzt werden. Dieses System erschien daher sehr gut geeignet, um die generelle Anwendbarkeit der eingesetzten Beschichtungsmethode zur Herstellung von oxidischen Katalysatorbibliotheken zu überprüfen. Die Oxidation von CO mit Sauerstoff wurde in diesem Zusammenhang hauptsächlich aufgrund ihrer relativ hohen Exothermie als Testreaktion ausgewählt, da die katalytische Aktivität der aufgedruckten Bibliotheksproben bzw. Rasterpunkte anhand einer Visualisierung der freigesetzten Reaktionswärme mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermographie untersucht wurde. Ergänzend zu dem katalytischen Screening wurde auch die Elementverteilung in den einzelnen Feldern der Bibliothek mittels μ -RFA (Elementmapping und Linienanalyse) charakterisiert. Durch diese Analysen konnte eindeutig belegt werden, dass in der hergestellten Bibliothek ein Zusammensetzungsgradient erzeugt werden konnte. Auf den Oberflächen der einzelnen Rasterpunkte der Bibliothek waren die aufgetragenen Elemente jedoch nicht homogen verteilt, da diese in ihrem Zentrum eine erhöhte Mn und im Randbereich eine erhöhte

Cu Konzentration aufwiesen. Die sequentielle Beschichtung des eingesetzten porösen Substrats mit zwei unterschiedlichen Präkursorlösungen führte somit zur Ausbildung von ineinander liegenden Punktrastern. Es kann daher angenommen werden, dass Cu-Mn-Mischoxide nur an solchen Positionen der Beschichtung entstehen konnten, an denen die aufgebrauchten Präkursorlösungen in direktem Kontakt zueinander standen.

Neben der hergestellten Bibliothek wurden zunächst auch die Substrate, die durch Imprägnierung im Tauchbad mit unterschiedlichen Oxiden und Mischoxiden beschichtet wurden, hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität mittels IR-Thermographie getestet. Die Substrate wurden hierzu nacheinander in einem Testreaktor bei einer Temperatur von 50 und 86 °C mit einem CO und O₂ haltigen Gasgemisch überströmt. Bei beiden Reaktionstemperaturen wurde jeweils nach 120 Minuten ein Wärmebild der Substrate aufgezeichnet. Um hierbei die Temperaturänderungen auf der Substratoberfläche besser auflösen zu können, wurde zur Bildaufzeichnung eine IR-Kamera mit aufgesetztem Makroobjektiv eingesetzt. Gleichzeitig wurde auch das aus dem Reaktor austretende Abgas hinsichtlich CO analysiert, um hierdurch den katalytischen Umsatz der beschichteten Substrate bestimmen zu können. Unter den gewählten Testbedingungen konnte insbesondere bei einem Substrat, das mit einem Cu₅₀Mn₅₀-Mischoxid beschichtet wurde, eine deutliche Erwärmung und gleichzeitig einen vergleichsweise hoher CO-Umsatz (ca. 58 % bei 86 °C) festgestellt werden. Im Gegensatz hierzu wurde bei einem mit Cobaltoxid beschichteten Substrat eine starke Abkühlung in den aufgezeichneten Wärmebildern beobachtet. Da diese Probe jedoch bei 86 °C einen CO-Umsatz von etwa 25 % aufwies, konnte eine endotherme Reaktion als Ursache hierfür ausgeschlossen werden. Die im Wärmebild beobachtete Abkühlung wurde sehr wahrscheinlich durch eine Veränderung der Emissivität des beschichteten Substrates während des katalytischen Tests hervorgerufen, die vermutlich auf eine teilweise Reduktion der aufgebrauchten oxidischen Beschichtung durch adsorbiertes CO verursacht wurde.

Auch bei der mittels Tintenstrahldruck erzeugten Cu_xMn_{100-x}-Gradientenbibliothek konnte unter den gewählten Testbedingungen eine Erwärmung einzelner Rasterpunkte bzw. Bibliotheksfelder festgestellt werden. Die Erwärmung war jedoch im Vergleich zu den im Tauchbad beschichteten Substraten deutlich geringer. Um die während des Screenings auftretenden Temperaturänderungen detektieren zu können, musste daher der Abstand zwischen dem Makroobjektiv der IR-Kamera und dem Testreaktor deutlich verringert werden, wodurch die getestete Bibliothek nahezu die gesamte Fläche der aufgezeichneten Wärmebilder belegte. Die eingesetzte Kameraoptik war für diesen Abbildungsmaßstab jedoch nicht optimal ausgelegt, da Abbildungsfehler in den aufgezeichneten Wärmebildern festgestellt wurden. Die Bilder konnten daher lediglich quantitativ ausgewertet werden. Es zeigte sich hierbei, dass in den Bibliotheksfeldern, in denen Formal Probenzusammensetzung mit einem Mn Gehalt zwischen 50 und 80 Mol-% abgeschieden wurden, ein Maximum der Erwärmung bzw. Aktivität auftrat. Da während des gesamten katalytischen Tests der Bibliothek jedoch nur ein sehr geringer CO-

Umsatz (< 5 %) bestimmt wurde, stellte sich die Frage, ob diese Temperaturänderung auf eine tatsächlich katalytische Aktivität der aufgebauten Beschichtung zurückzuführen waren oder eventuell lediglich durch die bereits angesprochenen Abbildungsfehler hervorgerufen wurde. Aufgrund der inhomogenen Elementverteilung auf den Oberflächen der Rasterpunkte kann in diesem Zusammenhang grundsätzlich angenommen werden, dass die in den einzelnen Feldern der Bibliothek im Zuge der Kalzinierung ausgebildeten Mengen unterschiedlicher Mischoxide zu gering waren um einen höheren CO-Gesamtumsatz erreichen zu können. Insgesamt betrachtet sind die Ergebnisse der durchgeführten katalytischen Tests jedoch positiv zu bewerten, da gezeigt werden konnte, dass sowohl die Ethylenglykol-Route als auch der poröse Substrattyp aus γ - Al_2O_3 zur Erzeugung von katalytisch wirkenden Beschichtungen geeignet sind. Die Testergebnisse beweisen zudem, dass die katalytische Aktivität derartiger Beschichtungen mittels emissivitätskorrigierter IR-Thermographie untersucht werden kann. Um in den hierbei aufgezeichneten Wärmebildern Temperaturänderungen quantitativ bestimmen zu können, wird jedoch zusätzlich eine geeignete Software zur Bildanalyse benötigt. Außerdem sollte die Makro-Optik der während eines katalytischen Tests eingesetzten IR-Kamera so angepasst werden, dass bei geringer Gegenstandsweite Wärmebilder ohne Abbildungsfehler aufgezeichnet werden können.

Abschließend kann gesagt werden, dass das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Beschichtungsverfahren zur Herstellung von miniaturisierten kombinatorischen Bibliotheken mittels Tintenstrahldruck noch nicht vollständig ausgereift ist und daher noch nicht standardmäßig als Hochdurchsatz-Synthesemethode im Zuge eines kombinatorischen Arbeitsprozess eingesetzt werden kann. Optimierungsbedarf besteht insbesondere noch hinsichtlich der Abscheidung von homogenen Mischoxid-Rastern auf porösen Substraten. Es sollte daher nach Möglichkeiten gesucht werden, Mikrotropfen unterschiedlicher Präkursorlösungen auf der Oberfläche eines solchen Substrates miteinander zu vermischen ohne dass diese bereits unmittelbar nach ihrem Auftreffen vollständig von den Poren des Substrates aufgenommen werden. Ein denkbarer Ansatz zur Lösung dieses Problems bestünde etwa in einer vorab Versiegelung der Poren durch Auftragung einer Untergrundbeschichtung. Diese Beschichtung sollte sich im Idealfall im Zuge der Aushärtung und Kalzinierung des aufgedruckten Tropfenrasters wieder vollständig zersetzen um hierdurch die Poren des Substrates wieder zu öffnen. Zudem sollten neben den in dieser Arbeit untersuchten Substrattypen auch andere Materialien (z.B. oberflächenmodifizierte nanoporöse Gläser) hinsichtlich ihrer Tauglichkeit als Träger für kombinatorische Katalysatorbibliotheken getestet werden. Auch die während der Aushärtung eines aufgedruckten Tropfens auftretende Schrumpfung, die meist zur Ausbildung von Spannungsrissen auf der Oberfläche des zurückbleibenden Harzes führt, erweist sich im Hinblick auf ein gutes Haftvermögen auf der Substratoberfläche als eher nachteilig. Aus diesem Grund sollten alternativ zur Ethylenglykol- auch andere Sol-Gel-Syntheserouten hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf den Tintenstrahldruck untersucht werden.

5 Literaturverzeichnis

- [1] J. Hagen, *Technische Katalyse - Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim **1996**.
- [2] S. Kureti, W. F. Maier, W. Meier, D. Sell, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, 54, 301.
- [3] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **1997**.
- [4] J. Scheidtmann, P. A. Weiß, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 222, 79.
- [5] J. J. Hanak, *Journal of Materials Science* **1970**, 5, 964.
- [6] J. J. Hanak, *Applied Surface Science* **2003**, 223, 1.
- [7] S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry - Synthesis and Application*, John Wiley & Sons, New York **1997**.
- [8] Á. Furka, F. Sebestyén, M. Asgedom, G. Dibo, *International Journal of Peptide and Protein Research* **1991**, 37, 487.
- [9] F. A. Castillo, J. Sweeney, P. Margl, W. Zirk, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, 24, 38.
- [10] S. Bräse, B. Neuß, *Angewandte Chemie* **2002**, 114, 893.
- [11] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738.
- [12] E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Nature* **1997**, 389, 944.
- [13] J. M. Newsam, F. Schüth, *Biotechnology and Bioengineering* **1998**, 61, 203.
- [14] B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2494.
- [15] T. Bein, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 323.
- [16] W. F. Maier, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 1216.
- [17] F. Gennari, P. Seneci, S. Miertus, *Catalysis Reviews* **2000**, 42, 385.
- [18] A. Hagemeyer, B. Jandeleit, Y. Liu, D. M. Poojary, H. W. Turner, A. F. Volpe, W. H. Weinberg, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 221, 23.
- [19] S. Senkan, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 312.

- [20] M. T. Reetz, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 284.
- [21] T. E. Mallouk, E. S. Smotkin, in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiner), John Wiley & Sons, Chichester **2003**, 334.
- [22] R. J. Hendershot, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 806.
- [23] A. Hagemeyer, P. Strasser, A. F. Volpe, *High-Throughput Screening in Chemical Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [24] R. A. Potyrailo, W. F. Maier, *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials*, CRC Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York **2006**.
- [25] W. F. Maier, K. Stöwe, S. Sieg, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 6016.
- [26] R. Schlögl, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2333.
- [27] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [28] D. Wolf, O. V. Buyevskaya, M. Baerns, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *200*, 63.
- [29] J. M. Serra, A. Corma, D. Farrusseng, L. Baumes, C. Mirodatos, C. Flego, C. Perego, *Catalysis Today* **2003**, *81*, 425.
- [30] G. Kirsten, W. F. Maier, *Applied Surface Science* **2004**, *223*, 87.
- [31] J. W. Saalfrank, W. F. Maier, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2028.
- [32] 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.
- [33] U. Rodemerck, D. Wolf, O. V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns, *Chemical Engineering Journal* **2001**, *82*, 3.
- [34] F. Clerc, M. Lengliz, D. Farrusseng, C. Mirodatos, S. R. M. Pereira, R. Rakotomalala, *Review of Scientific Instruments* **2005**, *76*, 062208.
- [35] A. Corma, J. M. Serra, P. Serna, S. Valero, E. Argente, V. Botti, *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 513.
- [36] S. R. M. Pereira, F. Clerc, D. Farrusseng, J. C. van der Waal, T. Maschmeyer, C. Mirodatos, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, *24*, 45.
- [37] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 2800.

- [38] I. Hahndorf, O. Buyevskaya, M. Langpape, G. Grubert, S. Kolf, E. Guillon, M. Baerns, *Chemical Engineering Journal* **2002**, 89, 119.
- [39] K. Krantz, S. Ozturk, S. Senkan, *Catalysis Today* **2000**, 62, 281.
- [40] S. Ozturk, S. Senkan, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 38, 243.
- [41] M. Richter, M. Langpape, S. Kolf, G. Grubert, R. Eckelt, J. Radnik, M. Schneider, M. M. Pohl, R. Fricke, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 36, 261.
- [42] J. Klein, C. W. Lehmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 3369.
- [43] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37, 609.
- [44] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2891.
- [45] M. A. Kolb, W. F. Maier, K. Stöwe, *Catalysis Today* **2011**, 159, 64.
- [46] J. Urschey, A. Kühnle, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 252, 91.
- [47] D. K. Kim, W. F. Maier, *Journal of Catalysis* **2006**, 238, 142.
- [48] M. Krämer, T. Schmidt, K. Stöwe, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* **2006**, 302, 257.
- [49] S. O. Kwang, D. K. Kim, W. F. Maier, S. I. Woo, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, 10, 5.
- [50] W. J. Stark, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 516
- [51] W. J. Stark, K. Wegner, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **2001**, 197, 182.
- [52] R. Strobel, W. J. Stark, L. Mädler, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **2003**, 213, 296.
- [53] R. Strobel, F. Krumeich, W. J. Stark, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **2004**, 222, 307.
- [54] M. Piacentini, R. Strobel, M. Maciejewski, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Journal of Catalysis* **2006**, 243, 43.
- [55] S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, P. Lienemann, D. Günther, F. Krumeich, S. E. Pratsinis, A. Baiker, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 316, 226.
- [56] B. Weidenhof, M. Reiser, K. Stöwe, W. F. Maier, M. Kim, J. Azurdia, E. Gulari, E. Seker, A. Barks, R. M. Laine, *Journal of American Chemical Society* **2009**, 131, 9207.

- [57] S. Dhumal, T. Daulton, J. Jiang, P. Biswas, B. Khomami, in *2007 AIChE Annual Meeting*, Salt Lake City, UT, **2007**.
- [58] S. Senkan, M. Kahn, S. Duan, A. Ly, C. Leidholm, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 291.
- [59] S. Duan, M. Kahn, S. Senkan, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2007**, *10*, 111.
- [60] M. Kahn, A. Seubsai, I. Onal, S. Senkan, *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 86.
- [61] H. M. Reichenbach, P. J. McGinn, *Journal of Materials Research* **2001**, *16*, 967.
- [62] D. G. Duff, A. Ohrenberg, S. Voelkening, M. Boll, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 169.
- [63] M. Woodhouse, G. S. Herman, B. A. Parkinson, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 4318.
- [64] C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 17.
- [65] F. C. Moates, M. Somani, J. Annamalai, J. T. Richardson, D. Luss, R. C. Willson, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 4801.
- [66] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2644.
- [67] A. Holzwarth, W. F. Maier, *Platinum Metals Review* **2000**, *44*, 16.
- [68] W. F. Maier, J. Saalfrank, *Chemical Engineering Science* **2004**, *59*, 4673.
- [69] T. Schmidt, G. Frenzer, W. F. Maier, in *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials* (Eds.: R. A. Potyrailo, W. F. Maier), CRC Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York **2006**, 173.
- [70] M. Krämer, M. Duisberg, K. Stöwe, W. F. Maier, *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 410.
- [71] N. E. Olong, K. Stöwe, W. F. Maier, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *74*, 19.
- [72] P. Rajagopalan, K. Stöwe, W. Maier, *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 19.
- [73] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350.
- [74] H. Su, E. S. Yeung, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7422.
- [75] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735.
- [76] G. Chen, D. A. Delafuente, S. Sarangapani, T. E. Mallouk, *Catalysis Today* **2001**, *67*, 341.
- [77] O. M. Busch, C. Hoffmann, T. R. F. Johann, H. W. Schmidt, W. Strehlau, F. Schüth, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13527.

- [78] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 483.
- [79] P. Cong, A. Dehestani, R. Doolen, D. M. Giaquinta, S. Guan, V. Markov, D. Poojary, K. Self, H. Turner, W. H. Weinberg, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1999**, 96, 11077.
- [80] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2791.
- [81] P.-A. W. Weiss, J. W. Saalfrank, J. Scheidtmann, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, in *High-Throughput Analysis: A Tool for Combinatorial Materials Science* (Eds.: R. A. Potyrailo, E. J. Amis), Kulwer Academic/ Plenum Publishers, New York **2003**, 125.
- [82] D. K. Kim, K. Stöwe, F. Müller, W. F. Maier, *Journal of Catalysis* **2007**, 247, 101.
- [83] S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2794.
- [84] C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, F. Schüth, *Journal of Catalysis* **2001**, 198, 348.
- [85] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H. W. Schmidt, J. D. Grunwaldt, M. Muhler, F. Schüth, *Journal of Catalysis* **2003**, 216, 110.
- [86] K. S. Oh, Y. K. Park, S. I. Woo, *Review of Scientific Instruments* **2005**, 76, 062219.
- [87] A. Frantzen, D. Sanders, J. Scheidtmann, U. Simon, W. F. Maier, *QSAR & Combinatorial Science* **2005**, 24, 22.
- [88] M. Mentges, S. Sieg, C. Schröter, A. Frantzen, W. F. Maier, *QSAR & Combinatorial Science* **2008**, 27, 187.
- [89] C. Suh, S. C. Sieg, M. J. Heying, J. H. Oliver, W. F. Maier, K. Rajan, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2009**, 11, 385.
- [90] S. C. Sieg, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2007**.
- [91] S. C. Sieg, C. Suh, T. Schmidt, M. Stukowski, K. Rajan, W. F. Maier, *QSAR & Combinatorial Science* **2007**, 26, 528.
- [92] M. Wallin, S. Forser, P. Thormählen, M. Skoglundh, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 7723.
- [93] K. Yaccato, A. Hagemeyer, A. Lesik, A. Volpe, H. Weinberg, *Topics in Catalysis* **2004**, 30-31, 127.
- [94] P. Kern, M. Klimczak, M. Lucas, A. Döring, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 81, 289.

- [95] R. Vijay, R. J. Hendershot, S. M. Rivera-Jiménez, W. B. Rogers, B. J. Feist, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 167.
- [96] R. J. Hendershot, R. Vijay, B. J. Feist, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Measurement Science and Technology* **2005**, *16*, 302.
- [97] R. J. Hendershot, R. Vijay, C. M. Snively, J. Lauterbach, *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 3907.
- [98] C. J. Brinker, W. H. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto **1990**.
- [99] L. L. Hench, J. K. West, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 33.
- [100] R. D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, *Catalysis Today* **1997**, *35*, 293.
- [101] G. Frenzer, W. F. Maier, *Annual Review of Materials Research* **2006**, *36*, 281.
- [102] E. Claus, *Synthese von heterogenen Katalysatoren*, Vortrag im Rahmen des südwestdeutschen Katalyse-Lehrverbunds ConNeCat, Wallerfangen, Deutschland **2008**.
- [103] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2002**.
- [104] E. I. Ko, in *Preparation of Solid Catalysts* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [105] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, *18*, 259.
- [106] D. W. Schaefer, *Science* **1989**, *243*, 1023.
- [107] N. Hüsing, U. Schubert, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 22.
- [108] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 3113.
- [109] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1999**, *72*, 1427.
- [110] M. P. Pechini, *US Patent 3330697*, July 11, **1967**.
- [111] C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140*, 3555.
- [112] H.-G. Elias, *Macromolecules - Volume 1: Chemical Structures and Syntheses*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [113] P. Calvert, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3299.
- [114] S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, J. Moon, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 679.

- [115] E. Tekin, P. J. Smith, U. S. Schubert, *Soft Matter* **2008**, *4*, 703.
- [116] E. I. Haskal, M. Büchel, P. C. Duineveld, A. Sempel, P. v. d. Weijer, *MRS Bulletin* **2002**, *27*, 864.
- [117] E. Tekin, E. Holder, V. Marin, B.-J. de Gans, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 293.
- [118] X. Zhao, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, J. H. Song, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 1987.
- [119] Y. Zhang, S. Yang, J. R. G. Evans, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 2301.
- [120] M. Lee, J. C. Y. Dunn, B. M. Wu, *Biomaterials* **2005**, *26*, 4281.
- [121] B. M. Wu, S. W. Borland, R. A. Giordano, L. G. Cima, E. M. Sachs, M. J. Cima, *Journal of Controlled Release* **1996**, *40*, 77.
- [122] B. J. de Gans, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24*, 659.
- [123] M. A. R. Meier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 21.
- [124] B.-J. de Gans, E. Kazancioglu, W. Meyer, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 292.
- [125] J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, P. V. Coveney, J. Eames, *Journal of the European Ceramic Society* **2001**, *21*, 2291.
- [126] M. M. Mohebi, J. R. G. Evans, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2002**, *4*, 267.
- [127] J. Wang, M. M. Mohebi, J. R. G. Evans, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 304.
- [128] A. V. Lemmo, J. T. Fisher, H. M. Geysen, D. J. Rose, *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 543.
- [129] A. Hudd, in *The Chemistry of Inkjet Inks* (Ed.: M. Shlomo), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, Hackensack, London **2010**, 3.
- [130] S. Tomotika, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1935**, *150*, 322.
- [131] J. F. Dijksman, *Journal of Fluid Mechanics* **1984**, *139*, 173.
- [132] J. E. Fromm, *IBM Journal of Research and Development* **1994**, *28*, 322.
- [133] Betriebsanleitung MD-P-802-D-11-08 für AutoDrop Mikrodosiersystem mit Positionierung, Mikrodrip Technologies GmbH, Norderstedt **2008**.

- [134] N. Reis, C. Ainsley, B. Derby, *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 094903.
- [135] A. Marmur, in *The Chemistry of Inkjet Inks* (Ed.: M. Shlomo), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, Hackensack, London **2010**, 43.
- [136] E. B. Dussan V., *Annual Review of Fluid Mechanics* **1979**, *11*, 371.
- [137] D. B. van Dam, C. Le Clerc, *Physics of Fluids* **2004**, *16*, 3403.
- [138] V. V. Khatavkar, P. D. Anderson, P. C. Duineveld, H. E. H. Meijer, *Journal of Fluid Mechanics* **2007**, *581*, 97.
- [139] L. Xu, W. W. Zhang, S. R. Nagel, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 184505.
- [140] A. Marmur, B. Krasovitski, *Langmuir* **2002**, *18*, 8919.
- [141] G. Wolansky, A. Marmur, *Langmuir* **1998**, *14*, 5292.
- [142] R. N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28*, 988.
- [143] A. B. D. Cassie, *Discussions of the Faraday Society* **1948**, *3*, 11.
- [144] T. S. Meiron, A. Marmur, I. S. Saguy, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *274*, 637.
- [145] Andrieu, C. Sykes, F. Brochard, *Langmuir* **1994**, *10*, 2077.
- [146] E. L. Decker, S. Garoff, *Langmuir* **1996**, *12*, 2100.
- [147] V. M. Starov, S. A. Zhdanov, S. R. Kosvintsev, V. D. Sobolev, M. G. Velarde, *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *104*, 123.
- [148] V. M. Starov, S. R. Kostvintsev, V. D. Sobolev, M. G. Velarde, S. A. Zhdanov, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *252*, 397.
- [149] V. M. Starov, S. R. Kosvintsev, V. D. Sobolev, M. G. Velarde, S. A. Zhdanov, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *246*, 372.
- [150] V. M. Starov, S. A. Zhdanov, M. G. Velarde, *Langmuir* **2002**, *18*, 9744.
- [151] P. J. Smith, in *The Chemistry of Inkjet Inks* (Ed.: M. Shlomo), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, Hackensack, London, **2010**, 55.
- [152] C. Bourges-Monnier, M. E. R. Shanahan, *Langmuir* **1995**, *11*, 2820.
- [153] S. David, K. Sefiane, L. Tadrist, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *298*, 108.
- [154] P. Kavehpour, B. Ovrzyn, G. H. McKinley, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *206*, 409.

- [155] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Physical Review E* **2000**, 62, 756.
- [156] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, 389, 827.
- [157] B.-J. de Gans, U. S. Schubert, *Langmuir* **2004**, 20, 7789.
- [158] E. Tekin, B.-J. de Gans, U. S. Schubert, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 2627.
- [159] J. Park, J. Moon, *Langmuir* **2006**, 22, 3506.
- [160] P. C. Duineveld, *Journal of Fluid Mechanics* **2003**, 477, 175.
- [161] H. M. Reichenbach, P. J. McGinn, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 244, 101.
- [162] W. Meyer, *Inkjet Printing of Bio-Materials, Coatings and Polymers*, Vortrag im Rahmen des DPI Inkjet Workshop, Eindhoven, Niederlande **2007**.
- [163] <http://www.microdrop.de>
- [164] K. A. M. Seerden, N. Reis, J. R. G. Evans, P. S. Grant, J. W. Halloran, B. Derby, *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, 84, 2514.
- [165] E. Tekin, U. S. Schubert, *Soft Matter* **2008**, 4, 703.
- [166] M. Rein, in *Drop-Surface Interactions* (Ed.: M. Rein), Springer Verlag, Wien, New York **2002**, 1.
- [167] A. L. Yarin, *Annual Review of Fluid Mechanics* **2006**, 38, 159.
- [168] E. W. Washburn, *Physical Review* **1921**, 17, 273.
- [169] B. Riecken, *Dissertation, RWTH Aachen, Aachen* **1997**.
- [170] Y. Zhang, L. Chen, S. Yang, J. R. G. Evans, *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, 89, 3858.
- [171] R. M. Hill, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1998**, 3, 247.
- [172] V. M. Starov, S. R. Kosvintsev, M. G. Velarde, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 227, 185.
- [173] M. von Bahr, F. Tiberg, B. V. Zhmud, *Langmuir* **1999**, 15, 7069.
- [174] V. Yaminsky, B. Ninham, M. Karaman, *Langmuir* **1997**, 13, 5979.
- [175] J. Puetz, M. A. Aegerter, in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* (Eds.: M. A. Aegerter, M. Mennig), Kulwer Academic/ Plenum Publishers, New York **2004**, 37.

- [176] D. P. Birnie, in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* (Eds.: M. A. Aegerter, M. Mennig), Kulwer Academic/ Plenum Publishers, New York **2004**, 49.
- [177] S. Biehl, R. Danzebrink, P. Oliveira, M. A. Aegerter, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1998**, *13*, 177.
- [178] GESTIS Stoffdatenbank, abrufbar im Internet unter: www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank
- [179] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Ed. D. R. Lide), 71st Edition, CRC Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York **1990-1991**.
- [180] B. Jo, A. Lee, K. Ahn, S. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2009**, *26*, 339.
- [181] Produktdatenblatt zu Ethylenglykol, MeGlobal **2011**, abrufbar im Internet unter: www.meglobal.biz.
- [182] T. Seibel, *Dissertation, Universität Mainz, Mainz* **2007**.
- [183] P.G. Menon, B. Delmon, in *Preparation of Solid Catalysts* (Eds. G. Ertel, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **1999**, 109.
- [184] J. J. Cooper-White, J. E. Fagan, V. Tirtaatmadja, D. R. Lester, D. V. Boger, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2002**, *106*, 29.
- [185] X. Zhang, O. A. Basaran, *Physics of Fluids* **1995**, *7*, 1184.
- [186] X. D. Shi, M. P. Brenner, S. R. Nagel, *Science* **1994**, *265*, 219.
- [187] B.-J. de Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 203.
- [188] T. Bock, M. Groteklaes, P. Mischke, *Lehrbuch der Lacktechnologie*, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover **2000**.
- [189] Römpp Online. Version 3.18. Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2011**.
- [190] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer Verlag, Heidelberg **2002**.
- [191] H. H. Dunken, *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*, VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig **1980**.
- [192] Stoffdatenbank, Krüss GmbH, Hamburg **2011**, abrufbar im Internet unter: www.kruss.de.
- [193] M. Rein, *Fluid Dynamics Research* **1993**, *12*, 61.
- [194] M. Krämer, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2007**.
- [195] E. Y. Arashiro, N. R. Demarquette, *Materials Research* **1999**, *2*, 23.
- [196] W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. L. Dorough, *Journal of the American Chemical Society* **1930**, *52*, 3292.

- [197] Z. Shiiki, Y. Kawakami, *US Patent* 5688586, Jun 20, **1996**.
- [198] A. Alksnis, D. Deme, J. Surna, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, *15*, 1855.
- [199] H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth, B. Mohr, *Die Makromolekulare Chemie* **1951**, *7*, 82.
- [200] V. H. Batzer, H. Lang, *Die Makromolekulare Chemie* **1955**, *15*, 211.
- [201] A. S. Ueda, Y. Chatani, H. Tadokoro, *Polymer Journal* **1970**, *2*, 387.
- [202] W. Keim, *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [203] *Die Kunststoffe: Chemie, Physik, Technologie* (Eds. G. W. Becker, D. Braun, B. Carlowitz), Carl Hanser Verlag, München Wien **1990**.
- [204] A. Duda, S. Penczek, in *Biopolymers, Vol. 3* (Eds.: M. Hofrichter, A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim **2002**, 371.
- [205] H. Kämmerer, *Angewandte Chemie* **1952**, *64*, 225.
- [206] T. Wolter, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2002**.
- [207] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, modern Synthesemethoden*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2003**.
- [208] S. R. Joshi, K. L. Kataria, S. B. Sawant, J. B. Joshi, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 325.
- [209] D. S. Ross, C.-L. Gu, G. P. Hum, R. Malhotra, *International Journal of Chemical Kinetics* **1986**, *18*, 1277.
- [210] E. J. Strojny, R. T. Iwamasa, L. K. Frevel, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 1171
- [211] Y. Ogata, Y. Sawaki, F. Matsunaga, H. Tezuka, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 2655.
- [212] E. Camera, G. Modena, B. Zotti, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1982**, *7*, 66.
- [213] E. Camera, G. Modena, B. Zotti, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1983**, *8*, 70.
- [214] A. Claus, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1871**, *4*, 140.
- [215] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York **1995**.
- [216] U. Hauptmanns, *Chemie Ingenieur Technik* **1995**, *67*, 179.
- [217] W. L. Semon, V. R. Damerell, *Organic Syntheses* **1930**, *10*, 22.

- [218] W. A. Noyes, *Organic Syntheses* **1936**, 16, 7.
- [219] C. Aellig, C. Girard, I. Hermans, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 12355.
- [220] N. Svetlakov, V. Nikitin, E. Nikolaeva, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2007**, 43, 773.
- [221] W. Mössner, B. Vollmert, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1985**, 6, 527.
- [222] R. Janssen, H. Ruyschaert, R. Vroom, *Die Makromolekulare Chemie* **1964**, 77, 153.
- [223] I. Labádi, L. Horváth, G. Kenessey, G. Liptay, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2005**, 83, 247.
- [224] C. C. Addison, N. Logan, S. C. Wallwork, C. D. Garner, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1971**, 25, 289.
- [225] H. A. El Shayeb, Abd, F. M. El Wahab, D. M. Sultan, *Thermochimica Acta* **1987**, 109, 367.
- [226] Y. Wei, B. Fang, T. Arai, M. Kumagai, *Journal of Applied Electrochemistry* **2005**, 35, 561.
- [227] T. H. Randle, A. T. Kuhn, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1983**, 79, 1741.
- [228] D. Pletcher, E. M. Valdes, *Electrochimica Acta* **1988**, 33, 499.
- [229] B. Sethuram, *Current Science* **1966**, 35, 254.
- [230] D. L. Mathur, G. V. Bakore, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1971**, 44, 2600.
- [231] M. Ardon, *Journal of the Chemical Society* **1957**, 1811.
- [232] A. Meenakshi, M. Santappa, *Journal of Catalysis* **1970**, 19, 300.
- [233] K.-H. Wolf, H. Herlinger, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1977**, 65, 133.
- [234] K.-H. Wolf, B. Küster, H. Herlinger, C.-J. Tschang, E. Schollmeyer, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1978**, 68, 23.
- [235] T. Son, H. Son, W. Kim, D. Lee, K. Kim, J. Jeong, *Fibers and Polymers* **2000**, 1, 6.
- [236] T. Ovchinnikova, I. Zhuravleva, L. Bush, N. Il'in, *Macromolecular Symposia* **1999**, 144, 303.
- [237] K. Holland-Moritz, *Colloid & Polymer Science* **1973**, 251, 906.
- [238] K. Holland-Moritz, D. O. Hummel, *Journal of Molecular Structure* **1973**, 19, 289.
- [239] T. Urbanski, M. Witanowski, *Transactions of the Faraday Society* **1963**, 59, 1039.

- [240] M. Li, X. Guo, F. Li, H. Song, *Chinese Journal of Chemistry* **2009**, 27, 1871.
- [241] D. Wöhrle, in *Handbook of Polymer Synthesis, Vol. 2* (Eds.: H. R. Kricheldorf, O. Nuyken, G. Swift), CRC Press, Boca Raton **2004**.
- [242] Y. Ueba, K. J. Zhu, E. Banks, Y. Okamoto, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1982**, 20, 1271.
- [243] R. M. Joshi, M. M. Patel, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1983**, 19, 919.
- [244] B. M. Rode, H. G. Kraft, *Chemical Physics Letters* **1979**, 61, 410.
- [245] H. G. Kraft, B. M. Rode, *Inorganica Chimica Acta* **1981**, 47, 41.
- [246] D. Cassimatis, B. P. Susz, *Helvetica Chimica Acta* **1960**, 43, 852.
- [247] M. Gruden-Pavlovi , M. Zlatar, C.-W. Schläpfer, C. Daul, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2010**, 954, 80.
- [248] A. Kaplan, W. Sawodny, *Inorganica Chimica Acta* **1987**, 134, 279.
- [249] P. Simonne, C. Duval, *Analytica Chimica Acta* **1947**, 1, 345.
- [250] A. Małecki, R. Gajerski, S. Łabu , B. Prochowska-Klisch, K. Wojciechowski, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2000**, 60, 17.
- [251] K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 603.
- [252] H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65.
- [253] C. Janiak, T. Klapötke, H.-J. Meyer, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin, New York **2003**.
- [254] Z. Cao, X. Cao, L. Sun, Y. He, *Advanced Materials Research* **2011**, 239-242, 2286.
- [255] A. Waskowska, L. Gerward, J. S. Olsen, S. Steenstrup, E. Talik, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, 13, 2549.
- [256] M. von Ardenne, G. Musiol, U. Klemradt, *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*, 3. Auflage, Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch, Frankfurt **2005**.
- [257] www.kerafol.com
- [258] P. F. McMillan, R. L. Remmele, *American Mineralogist* **1986**, 71, 772.
- [259] M. Che, O. Clause, Ch. Marcilly, in *Preparation of Solid Catalysts* (Eds. G. Ertel, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **1999**, 315.
- [260] J. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. John Wiley & Sons, New York **1988**.

- [261] K. Köhler, C. W. Schläpfer, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, 27, 248.
- [262] J. H. Sinfelt, *Annual Review of Materials Science* **1972**, 2, 641.
- [263] B. Müller, U. Poth, *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, 2. Auflage, Vincentz, Hannover **2005**.
- [264] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden*, Vieweg, Braunschweig **1995**.
- [265] A. B. Lamb, W. C. Bray, J. C. W. Frazer, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* **1920**, 12, 213.
- [266] T. H. Rogers, C. S. Piggot, W. H. Bahlke, J. M. Jennings, *Journal of the American Chemical Society* **1921**, 43, 1973.
- [267] J. Scheidtmann, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2003**.
- [268] G. Kirsten, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2002**.
- [269] D. Valechha, S. Lokhande, M. Klementova, J. Subrt, S. Rayalu, N. Labhsetwar, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 3718.
- [270] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews* **1996**, 38, 439.
- [271] Y. Y. Yao, *Journal of Catalysis* **1974**, 33, 108.
- [272] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* **2009**, 458, 746.
- [273] R. Craciun, B. Nentwick, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 243, 67.
- [274] R. Craciun, *Catalysis Letters* **1998**, 55, 25.
- [275] X. Wang, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J.-Y. Kim, J. A. Rodriguez, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 13667.
- [276] G. Centi, S. Perathoner, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 132, 179.
- [277] S. Vep ek, L. Cocke, S. Kehl, H. R. Oswald, *Journal of Catalysis* **1986**, 100, 250.
- [278] B. Dörband, in *Technische Optik in der Praxis* (Ed.: G. Litfin), 3. Auflage, Springer, Berlin, **2005**, 69.
- [279] T. Schmidt, *Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken* **2005**.
- [280] Handbuch zum Viskositätsmessgerät AVS 350 der Fa. Schott
- [281] E. Y. Arashiro, N. R. Demarquette, *Materials Research* **1999**, 2, 23.

- [282] T. Wadewitz, Dissertation, *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg*, Halle (Saale) **1999**.
- [283] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.
- [284] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373.
- [285] L. Gurvitch, *Russian Journal of Physical Chemistry* **1915**, *47*, 805.
- [286] R. W. Cheary, A. A. Coelho, *Journal of Applied Crystallography* **1992**, *25*, 109.
- [287] P. Buckley, P. A. Giguère, *Canadian Journal of Chemistry* **1967**, *45*, 397.
- [288] H. Hollenstein, R. W. Schär, N. Schwizgebel, G. Grassi, H. H. Günthard, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1983**, *39*, 193.
- [289] L. J. Bellamy, R. J. Pace, *Spectrochimica Acta* **1963**, *19*, 435.
- [290] H. Günzer, H. M. Heise, *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.

6 Anhang

6.1 Symbole und Abkürzungen

Symbole

$\varnothing_{\text{Mikro}}$	Mikrotropfendurchmesser
2	Beugungswinkel
A	Fläche
a_K	Gitterparameter
b_K	Gitterparameter
c	Konzentration
$c(\text{Edukt})_{\text{aus}}$	Konzentration des entsprechenden Eduktes am Reaktorausgang der GSA
$c(\text{Edukt})_{\text{ein}}$	Konzentration des entsprechenden Eduktes am Reaktoreingang der GSA
$c(\text{Produkt})_{\text{aus}}$	Konzentration des entsprechenden Produktes am Reaktorausgang der GSA
c_0	Ausgangskonzentration
c_K	Gitterparameter
d	Durchmesser DOD-Dosierkopf
D	Diffusionskoeffizient
d_K	Kristallitgröße
f	Dosierfrequenz
FS	Flugstrecke
$h(t)$	kapillare Steighöhe
h_{Max}	Strukturhöhe
K	Viskosimeter-Konstante
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
L	Radius eines Tropfens auf der Oberfläche eines porösen Substrates
l	Radius des benetzten Kreises auf der Oberfläche eines porösen Substrates
L'	Länge
L_K	Länge der Dosierkopfkapillare
l_V	Korrektionssekunden
M	Molmasse
m	Masse
m_0	Gewicht des leeren Pyknometers mit Stopfen

m_i	Masse des befüllten Pyknometers mit Stopfen
m_f	Endmasse
M_g	Marangoni-Nummer
M_L	Gesamtmassenabnahme (Thermogramm)
$M_L(S)$	Massenabnahme einer Stufe (Thermogramm)
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
m_s	Ausgangsmasse
m_{kalk}	berechnete Masse
M_w	Massenmittel der Molmasse
MW	Mittelwert
n	Stoffmenge
N	Anzahl
N_0	Ausgangsanzahl
n_{ges}	Gesamtstoffmenge
n_{kalk}	berechnete Stoffmenge
n_{Mikro}	Mikrotropfenanzahl
p, p_u	Umsatz der funktionellen Gruppen (Polykondensation)
p/p^0	reduzierter Druck
p_l	Dampfdruck
PL	Pulslänge
P_n	Polymerisationsgrad
Q	Polydispersität
R	Rauheitsverhältnis
r	Porenradius
R^2	Korrelationskoeffizient einer Regressionsgerade
R_a	mittlere Rauheit
r_C	Stoffmengenverhältnis der funktionellen Gruppen (Polykondensation)
r_{Ka}	Kapillarradius
R_{max}	maximale Rautiefe
R_q	quadratische Rauheit
SA	Standardabweichung
SSA_{BET}	spezifische BET-Oberfläche
T	Temperatur
t	Zeit
T_A, T_{Onset}	Anfangstemperatur der Massenabnahme
T_B, T_{Endset}	Endtemperatur der Massenabnahme
T_C	Mittelpunkttemperatur

t_D	Durchlaufzeit
TS	Treiberspannung
T_{Sdp}	Siedetemperatur
V	Volumen
V_{ads}	adsorbiertes N_2 -Volumen
V_{ges}	Gesamtflüssigkeitsvolumen
V_{Mikro}	Mikrotropfenvolumen
v_{Mikro}	Fallgeschwindigkeit des Mikrotropfens
V_P	Pyknometervolumen
V_{Pore}	Porenvolumen
$V_{Tropfen}$	Volumen eines auf einer Substratoberfläche abgeschiedenen Tropfens
VZ	Stroboskop-Verzögerungszeit
$V_{Zylinder}$	berechnetes Zylindervolumen
W	Massenanteil
x	Stoffmengenanteil
x_i	Flächenanteil einer Oberfläche, der durch eine bestimmte Oberflächenchemie i gekennzeichnet ist
x_{kalk}	berechneter Stoffmengenanteil
	große Halbachse der Ellipse
	kleine Halbachse der Ellipse
	Oberflächenspannung
	chemische Verschiebung
H_R^0	Standardreaktionsenthalpie
T	Temperaturänderung
V	berechnete Volumenabnahme durch Tropfenaushärtung
	IR-Bandenverschiebung
	Differenz der Oberflächenspannungen
	Exzentrizität
	dynamische Viskosität
rel	relative Viskosität
	dynamischer Kontaktwinkel des spreitenden Tropfens auf der Oberfläche des porösen Substrates
c	Cassie-Kontaktwinkel
w	Wenzel-Kontaktwinkel
Y	Young-Kontaktwinkel
Y_i	Young-Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche, die durch eine bestimmte Oberflächenchemie i gekennzeichnet ist
	Wellenlänge

	IR-Schwingungsfrequenz
'	kinematische Viskosität
Produkt	stöchiometrischer Koeffizient des Produktes
	spezifische Dichte
c	kritische Oberflächenspannung
l	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
lf	Grenzflächenspannungen zw. Flüssigkeit und Dampf
s	Oberflächenspannung des Feststoffs
sf	Grenzflächenspannungen zw. Feststoff und Dampf
sl	Grenzflächenspannungen zw. Feststoff und Flüssigkeit
	Volumenanteil
	Funktion der Oberflächenspannung
	effektiver Kontaktwinkel des Tropfens innerhalb des porösen Substrates

Abkürzungen

a.u.	engl. arbitrary unit
ACCA	engl. Actual Contact Angle
ADCA	engl. Advancing Contact Angle
anorg.	anorganisch
APCA	engl. Apparent Contact Angle
ATR	engl. Attenuated Total Reflection
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CAD	engl. Computer-aided Design
CCD	engl. Charge-coupled Device
DFT	Dichtefunktionaltheorie
chem.	chemisch
D _{GC}	Detektor-Gaschromatograph
DLATGS	engl. Deuterated L- -Alanine doped TriGlycine Sulphate
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOD	engl. Drop-on-Demand
DoE	engl. Design of Experiment
dpi	engl. dots per inch
DSC	engl. Differential Scanning Calorimetry
Eds.	engl. Editors
EDX	engl. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EG	Ethylenglykol
FH	Fachhochschule

engl.	englisch
FPA	Focal Plane Array
FT	Fourier-Transform
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GC	Gaschromatographie/ Gaschromatograph
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GSA	Gasphasenströmungsanlage
HR	Heizrate
HT	engl. High Throughput
HTE	engl. High Throughput Experimentation
HZ	Haltezeit
ICA	engl. Ideal Contact Angle
IEP	Isoelektrischer Punkt
IPC	engl. In-situ Polymerizable Complex
IR	Infrarot
IUPAC	engl. International Union of Pure and Applied Chemistry
k. A.	keine Angabe
konv.	konventionell
LED	engl. Light-Emitting Diode
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
m	mittel
MCT	engl. Mercury Cadmium Telluride
MFC	engl. Mass Flow Controller
MPTS	Methacryloxipropyl-trimethoxy-silan
MS	Massenspektroskopie
MSAPCA	engl. Most Stable Apparent Contact Angle
NMR	engl. Nuclear Magnetic Resonance
OEO	Oligoethylenoxalat
p. a.	pro analysi
PC	engl. Personal Computer
PCS	engl. Polymer Complex Solution
PEO	Polyethylenoxalat
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSZ	Partly Stabilized Zirconia
PZC	engl. Point of Zero Charge
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
RCA	engl. Receding Contact Angle
REM	Rasterelektronenmikroskop
REMPI	engl. Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse

RLCA	engl. Reaction Limited Cluster Aggregation
RLMC	engl. Reaction Limited Monomer Cluster Growth
ROI	engl. Region of Interest
RT	Raumtemperatur
S	Massenverluststufe
s	stark
SL	synthetische Luft
ss	sehr stark
SSA	engl. Specific Surface Area
TE	Thermoelement
TEGDMA	Tetraethylenglycoldimethacrylat
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TR	Temperaturregler
UdS	Universität des Saarlandes
USB	engl. Universal Serial Bus
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
w	wenig intensiv
WDX	engl. Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy
WHSV	engl. Weight Hourly Space Velocity
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WLI	Weißlichtinterferometrie
XRD	engl. X-ray Diffraction
YCA	engl. Young Contact Angle
ZChL	Zentrales Chemikalienlager (der Universität des Saarlandes)
ZS	Zitronensäure

6.2 Verzeichnis der verwandten Chemikalien

Tabelle 6.1: Übersicht Metallvorstufen

Name	Formel	Reinheit	Hersteller
Cer(III)nitrat-Hexahydrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,90%	Chempur
Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	zur Analyse	Merck
Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>98%	Fluka
Kupfer(II)nitrat-Trihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	reinst	Merck
Mangan(II)nitrat-Tetrahydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	zur Analyse	Merck

Tabelle 6.2: Übersicht sonstige Chemikalien

Name	Formel	Reinheit	Hersteller
Chloroform-d	CCl_3D	k. A.	k. A.
Dimethylsulfoxid-d ₆	$\text{CD}_3\text{S}(\text{O})\text{CD}_3$	k. A.	k. A.
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99%	ZCHL
Ethylenglykol	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$	Zur Synthese	ZCHL
Hopkalit	$\text{Cu}_{40}\text{Mn}_{60}$	k. A.	C&CS
Salpetersäure	HNO_3	65%	ZCHL
Salpetersäure	HNO_3	65%	VWR
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	zur Analyse	k. A.
Kieselgel (Orangeegel)	-	-	Merck

Tabelle 6.3: Übersicht Reinstgase und Prüfgasmischungen

Gas/ Mischung	Typ	Hersteller	Einsatzbereich
CO 2.3	Reinstgas	k. A.	ecIRT/ GSA/ TGA
N ₂ (Hausleitung)	Reinstgas	ZCHL	ecIRT/ GSA/ TGA
O ₂ 4.5	Reinstgas	k. A.	ecIRT/ GSA
CO ₂ 3.7	Reinstgas	k. A.	GSA
He 5.0	Reinstgas	k. A.	GSA
synthetische Luft	Prüfgasmischung	k. A.	GSA/ TGA

6.3 Verzeichnis der verwandten Geräte und Software-Programme

Tabelle 6.4: Übersicht Geräte

Name / Beschreibung	Hersteller
0101-0113 Seifenfilm Flussmesser (1-10-100 ml)	Hewlett-Packard
500 MHz NMR-Spektrometer	Bruker BioSpin
8-Kanal-Gasflussregler 647B	MKS Instruments
Auswerte- und Kontrolleinheit GMA 301	Gesellschaft für Gerätebau mbH
AutoDrop System mit Positionierung MD-P-802	Microdrop Technologies GmbH
Carlo Erba Sorptomatic 1990	Fisons Instrument
Contact Angle System OCA 20	DataPhysics Instruments GmbH
Detektor RI-101	Shodex
Digitaler Multimeter Vc140	Voltcraft
Eagle μ -Probe II	Fa. Röntgenanalytik Messtechnik
energiedispersives Röntgenspektrometer Genesis 2000	EDAX
Feinwaage SI-234	Denver Instruments

Name / Beschreibung	Hersteller
G670	Huber Guinier
GPC-Pumpe VE 1121	Viscothek
GPC-Säule SDV 10 ⁵ 30 x 9 mm mit Vorsäule	Polymer Standard Mainz
Heizband	Electrothermal Engin.
HT-Screeningreaktor	Werkstätten der UdS (Eigenbau)
IR24 Gastransmitter für CO, CO ₂	Gesellschaft für Gerätebau mbH
IR-Kamera (Auflösung: 256x256, Detektor: PtSi-FPA)	Thermosensorik GmbH
IR-Nahlinse: Ce MWIR f/9,5 f=170 mm	O.S.T. Germany
IR-Spektrometer IFS 66v/S	Bruker
IR-Spektrometer Tensor 27	Bruker
IR-Standardobjektiv: MWIR f/1.5 f=28 mm	O.S.T. Germany
Kapillareviskosimeter, Typ 532 01/0a, 532 10/I und 532 13/Ic	Schott
Lichtmikroskop Optiphot 2	Nikon
Magnetventil 9610244 bzw. 9500202	Herion
Magnetventilsteuereinheit	Werkstätten der UdS (Eigenbau)
MFC- Versorgungs- und Auswerteeinheit E-5714 und E-5752 (analog)	Bronkhorst Hi-Tech B. V.
MFC- Versorgungs- und Auswerteeinheit E-7000 (digital)	Bronkhorst Hi-Tech B. V.
MFC: El-Flow	Bronkhorst Hi-Tech B. V.
MFC: Mass-Flo	MKS Instruments
Micro-GC CP4900	Varian
Mikrodosierköpfe: MD-K-130 und MD-K-150-010	Microdrop Technologies GmbH
Muffelofen: CWF 1100	Carbolite
Muffelofen: Program Controller S27	Nabertherm
Probenroboter Endurance (20 µl Probenschleife)	Spark
Pyknometer, Best. Nr. 43305, 5 cm ³	Brand GmbH & Co KG
Raster-Elektronenmikroskop JSM-7000F	Jeol

Name / Beschreibung	Hersteller
Rohrreaktorheizung	Werkstätten der UdS (Eigen-bau)
Schieferbibliotheken	Werkstätten der UdS (Eigen-bau)
Temperaturregler dTron 16 und dTron 04	Jumo
Temperaturregler dTron 16.1, dicon-401	Jumo
TGA/DSC 1	Mettler Toledo
TGA-50	Shimadzu Corp.
Thermoelemente	Thermo-Coax
Thermostat CT52	Schott
Trockenschrank: Function Line	Heraeus
Trockenschrank: T 3042	Heraeus
Viskositätsmessgerät AVS 350 mit Messstativ, Typ AVS/S	Schott
Voltron Leistungssteller	Messner Emtronic
Weißlichtinterferrometer New View 200	Zygo Corporation
wellenlängendispersives Röntgenspektrometer LamdaSpec TEXS	EDAX
X'Pert PRO - Röntgendiffraktometer	PANalytical

Tabelle 6.5: Übersicht Software-Programme

Name/ Beschreibung	Hersteller
ACD/ Spec Manager	Advanced Chemistry Development
Advanced Data Processing v 5.1	Thermo Electron S.P.A.
Autodrop Software	Microdrop Technologies GmbH
Eagle Visions	Fa. Röntgenanalytik Messtechnik
Excel 2002	Microsoft
GMAPC Inerface v 3.50	Gesellschaft für Gerätebau mbH
Graf 2D	R. Haberkorn

Name/ Beschreibung	Hersteller
ImageJ 1.42q	Wayne Rasband
IRCAM 4.5	Thermosensorik GmbH
IRTestRig v 0.9.16	J. Scheidtmann, C. Thome
MATLAB	MathWorks, Inc.
Metro Pro	Zygo Corp.
OPUS 4.2	Bruker Optics
PDFind	R. Haberkorn
PROStation	Varian
Sorptwin V 1.03	Thermo Electron
STAR ^c Excellence	Mettler Toledo AG
TA50 Work Station v 1.01	Shimadzu Corp.
Topas 2.1	Bruker AXS GmbH
WinGPC Unity	PSS Polymer Standards Service GmbH
X'Pert Highscore XRD	PANalytical GmbH
X'Pert Pro	PANalytical GmbH
µEye Software	IDS Imaging Development System GmbH

6.4 Belegungspläne

6.4.1 Mittels Tintenstrahldruck erzeugte Bibliotheken

Tabelle 6.6: Dosierliste und Abmessungen der mittels Tintenstrahldruck auf unterschiedlichen Substratmaterialien erzeugten $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliotheken. Zur Abscheidung der Bibliotheken wurden Präkursurlösungen der Elemente Cu und Mn mit einer Konzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ eingesetzt.

Substrat	Feld	X(Cu) [Mol-%]	X(Mn) [Mol-%]	$\text{O}_{\text{MnO}}(\text{Cu})$ $V_{\text{MnO}}(\text{Cu})$		$\text{O}_{\text{MnO}}(\text{Mn})$ $V_{\text{MnO}}(\text{Mn})$		$V_{\text{ges}}(\text{Cu})$ $n_{\text{MnO}}(\text{Cu})$ $V_{\text{ges}}(\text{Mn})$ $n_{\text{MnO}}(\text{Mn})$		Gitter Abstand		Gitter Größe			
				[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[pl/Punkt]	[Punkt]	[pl]	[Punkt]	x [mm]	y [mm]	x	y
Si (24x24 mm)	1	100	0	51	69	57	97	4848	70	0	0	0,7	0,7	7	7
	2	95	5	51	69	57	97	4606	66	242	3	0,7	0,7	7	7
	3	90	10	51	69	57	97	4364	63	485	5	0,7	0,7	7	7
	4	85	15	51	69	57	97	4121	59	727	8	0,7	0,7	7	7
	5	80	20	51	69	57	97	3879	56	970	10	0,7	0,7	7	7
	6	70	30	51	69	57	97	3394	49	1455	15	0,7	0,7	7	7
	7	60	40	51	69	57	97	2909	42	1939	20	0,7	0,7	7	7
	8	55	45	51	69	57	97	2667	38	2182	23	0,7	0,7	7	7
	9	50	50	51	69	57	97	2424	35	2424	25	0,7	0,7	7	7
	10	40	60	51	69	57	97	1939	28	2909	30	0,7	0,7	7	7
	11	30	70	51	69	57	97	1455	21	3394	35	0,7	0,7	7	7
	12	20	80	51	69	57	97	970	14	3879	40	0,7	0,7	7	7
	13	15	85	51	69	57	97	727	10	4121	43	0,7	0,7	7	7
	14	10	90	51	69	57	97	485	7	4364	45	0,7	0,7	7	7
	15	5	95	51	69	57	97	242	3	4606	48	0,7	0,7	7	7
	16	0	100	51	69	57	97	0	0	4848	50	0,7	0,7	7	7
Al_2O_3 (40x40 mm)	1	100	0	56	92	54	82	110343	1200	0	0	2,5	2,5	3	3
	2	95	5	56	92	54	82	104826	1140	5517	67	2,5	2,5	3	3
	3	90	10	56	92	54	82	99309	1080	11034	134	2,5	2,5	3	3
	4	85	15	56	92	54	82	93791	1020	16551	201	2,5	2,5	3	3
	5	80	20	56	92	54	82	88274	960	22069	268	2,5	2,5	3	3
	6	70	30	56	92	54	82	77240	840	33103	401	2,5	2,5	3	3
	7	60	40	56	92	54	82	66206	720	44137	535	2,5	2,5	3	3
	8	55	45	56	92	54	82	60689	660	49654	602	2,5	2,5	3	3
	9	50	50	56	92	54	82	55171	600	55171	669	2,5	2,5	3	3
	10	40	60	56	92	54	82	44137	480	66206	803	2,5	2,5	3	3
	11	30	70	56	92	54	82	33103	360	77240	937	2,5	2,5	3	3
	12	20	80	56	92	54	82	22069	240	88274	1071	2,5	2,5	3	3
	13	15	85	56	92	54	82	16551	180	93791	1138	2,5	2,5	3	3
	14	10	90	56	92	54	82	11034	120	99309	1204	2,5	2,5	3	3
	15	5	95	56	92	54	82	5517	60	104826	1271	2,5	2,5	3	3
	16	0	100	56	92	54	82	0	0	110343	1338	2,5	2,5	3	3

6.4.2 Probenbibliothek aus Schiefer

Die nachfolgende Seite enthält den Belegungsplan der Probenbibliothek aus Schiefer die im Zuge dieser Forschungsarbeit erzeugt und anschließend mittels IR-Thermographie untersucht wurde. In der aufgeführten Tabelle sind die einzelnen Bibliotheksproben nach ihren x- und y-Koordinaten auf der jeweiligen Schieferplatte geordnet. Mit Hilfe dieser Koordinaten und dem in Abbildung 6.1 gezeigten Muster lässt sich die exakte Position einer Probe in der Bibliothek bestimmen.

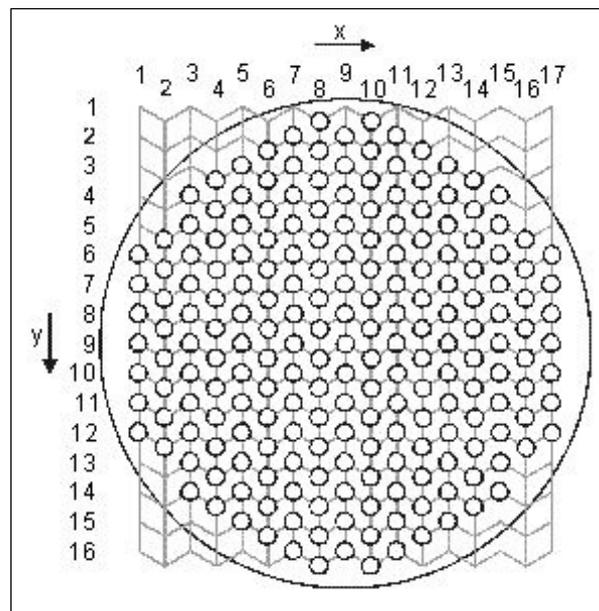


Abbildung 6.1: Lage der verschiedenen (x,y)-Positionen im hexagonalen Muster der Schieferplatte.

Tabelle 6.7: Belegungsplan Probenbibliothek aus Schiefer, Ce₁₀₀, Co₁₀₀ und Cu_xMn_{100-x} mit x = 0, 20, 50, 80 und 100 Mol.-% (a: Kolben/ Ölbad; b: Rollrandglas/ Ofen; c: Tiegel/ Ofen).

X	Y	Probe	X	Y	Probe	X	Y	Probe	X	Y	Probe
1	6	Co ₁₀₀ /c	6	3	Cu ₁₀₀ /a	9	10	leer	13	3	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a
1	7	Mn ₁₀₀ /a	6	4	Co ₁₀₀ /c	9	11	leer	13	4	Ce ₁₀₀ /a
1	8	leer	6	5	leer	9	12	Hopkalit	13	5	Mn ₁₀₀ /c
1	9	Ce ₁₀₀ /a	6	6	leer	9	13	leer	13	6	leer
1	10	leer	6	7	Cu ₁₀₀ /a	9	14	leer	13	7	leer
1	11	leer	6	8	Cu ₁₀₀ /b	9	15	Co ₁₀₀ /a	13	8	leer
1	12	Mn ₁₀₀ /c	6	9	leer	9	16	Cu ₁₀₀ /c	13	9	leer
2	5	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a	6	10	Cu ₁₀₀ /a	10	1	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /b	13	10	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /b
2	6	leer	6	11	leer	10	2	leer	13	11	leer
2	7	Cu ₁₀₀ /b	6	12	leer	10	3	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /c	13	12	Co ₁₀₀ /a
2	8	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /c	6	13	leer	10	4	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a	13	13	Mn ₁₀₀ /a
2	9	leer	6	14	leer	10	5	leer	13	14	leer
2	10	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	6	15	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /b	10	6	leer	13	15	leer
2	11	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /b	7	2	Co ₁₀₀ /a	10	7	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a	14	3	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /b
2	12	Cu ₁₀₀ /a	7	3	leer	10	8	leer	14	4	leer
3	4	Mn ₁₀₀ /b	7	4	leer	10	9	leer	14	5	leer
3	5	leer	7	5	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	10	10	leer	14	6	Ce ₁₀₀ /a
3	6	leer	7	6	leer	10	11	leer	14	7	leer
3	7	Co ₁₀₀ /a	7	7	leer	10	12	leer	14	8	leer
3	8	leer	7	8	leer	10	13	Cu ₁₀₀ /a	14	9	Mn ₁₀₀ /a
3	9	leer	7	9	leer	10	14	leer	14	10	leer
3	10	Co ₁₀₀ /a	7	10	leer	10	15	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /b	14	11	leer
3	11	leer	7	11	leer	10	16	Mn ₁₀₀ /b	14	12	leer
3	12	Mn ₁₀₀ /a	7	12	leer	11	2	Mn ₁₀₀ /a	14	13	leer
3	13	leer	7	13	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a	11	3	Co ₁₀₀ /a	14	14	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a
3	14	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /c	7	14	leer	11	4	leer	15	4	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /c
4	3	Ce ₁₀₀ /a	7	15	Mn ₁₀₀ /a	11	5	leer	15	5	Cu ₁₀₀ /a
4	4	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /b	7	16	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a	11	6	leer	15	6	leer
4	5	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	8	1	leer	11	7	Co ₁₀₀ /a	15	7	leer
4	6	Hopkalit	8	2	leer	11	8	leer	15	8	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a
4	7	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a	8	3	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a	11	9	leer	15	9	Co ₁₀₀ /a
4	8	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a	8	4	leer	11	10	leer	15	10	leer
4	9	leer	8	5	leer	11	11	leer	15	11	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a
4	10	leer	8	6	Ce ₁₀₀ /a	11	12	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	15	12	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /c
4	11	Ce ₁₀₀ /c	8	7	leer	11	13	leer	15	13	leer
4	12	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /b	8	8	Hopkalit	11	14	leer	15	14	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /b
4	13	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a	8	9	leer	11	15	leer	16	5	Mn ₁₀₀ /b
4	14	leer	8	10	leer	11	16	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	16	6	Cu ₁₀₀ /a
5	3	Cu ₁₀₀ /c	8	11	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a	12	2	leer	16	7	Cu ₁₀₀ /b
5	4	leer	8	12	leer	12	3	leer	16	8	leer
5	5	leer	8	13	leer	12	4	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /b	16	9	leer
5	6	leer	8	14	leer	12	5	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	16	10	leer
5	7	leer	8	15	leer	12	6	leer	16	11	leer
5	8	leer	8	16	leer	12	7	leer	16	12	Ce ₁₀₀ /a
5	9	leer	9	2	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	12	8	Cu ₂₀ Mn ₈₀ /a	17	6	Ce ₁₀₀ /c
5	10	Mn ₁₀₀ /a	9	3	leer	12	9	leer	17	7	leer
5	11	leer	9	4	leer	12	10	Ce ₁₀₀ /a	17	8	Hopkalit
5	12	Ce ₁₀₀ /a	9	5	Mn ₁₀₀ /a	12	11	leer	17	9	leer
5	13	leer	9	6	leer	12	12	leer	17	10	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /a
5	14	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /b	9	7	leer	12	13	leer	17	11	Cu ₁₀₀ /b
5	15	Cu ₁₀₀ /a	9	8	leer	12	14	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /a	17	12	Mn ₁₀₀ /b
6	2	Cu ₈₀ Mn ₂₀ /b	9	9	Gasauslass	12	15	Cu ₅₀ Mn ₅₀ /c	-	-	-

6.5 MATLAB-Skript

Das nachfolgende Skript wurde zur Bestimmung von Pixelintensitäten in ecIRT-Aufnahmen eingesetzt.

```

%*****
%* (c) 2007 by Christof Thome for*
% group AK Prof. W.F. Maier *
% Datei: picswos2 *
% Function: reads a number n of *
% pictures and makes ones scale *
% picswos= pictures with one *
% (color) scale) *
% After the first picture all *
% pictures have same masks from *
% the parts of the first picture*
%*****
clc; % Bildschirm löschen
clear all; % Alle Variablen löschen
fns= ' ';
DC= {};
gr_vekt= 0;
vektorx1= [];
vektorx2= [];
vektory1= [];
vektory2= [];
bild_anz= input('Wie viele Bilder möchten Sie auswerten ? : ');
for i=1:bild_anz
[DATEI,PFAD]= uigetfile('*.000','Deltabild öffnen ',0,0);
fname= strcat(PFAD, DATEI);
% fns= strcat(fns,',' ,DATEI);
DC{i}= DATEI;
FID= fopen(fname,'r');
if FID~= -1
[X,count]= fread(FID,inf,'short');
C{i}= X;
fclose(FID);
end;
end; % of for i
minX= 65535;
maxX= 0;
for i=1:bild_anz
for j=1:count
if C{i}(j)<minX
minX= C{i}(j);
end;
if C{i}(j)>maxX
maxX= C{i}(j);
end;
end;
end;
% minX
% maxX
% Matrizen erstellen
for i=1:bild_anz
A{i}= zeros(256,256);
count= 1;
for k=1:256
for l=1:256
A{i}(k,l)= C{i}(count);
count= count+1 ;
end;
end;
end;
minF= 65535;
maxF= 0;
for i=1:bild_anz
for k=1:256
for l= 1:256
if A{i}(k,l)<minF
minF= A{i}(k,l);

```

```

end;
if maxF<A{i}(k,l)
maxF= A{i}(k,l);
end;
end;
end;
end;
% minF
% maxF
% minF= abs(minF);
% for i=1:bild_anz
% mittel{i}= mean(A{i});
% mini{i}= mittel{i} - maxF;
% maxi{i}= mittel{i} + maxF;
% F{i} = limit(A{i},mini{i},maxi{i});
% end
% Ins Positive verschieben:
%for i=1:bild_anz
% for k=1:256
% for l=1:256
% A{i}(k,l)= A{i}(k,l) + abs(minX);
% end;
% end;
% end;
% Minima und Maxima aller Bilder berechnen
for ii=1:bild_anz
minA(ii)= 65535;
maxA(ii)= 0;
for k=1:256
for l=1:256
if minA(ii)>A{ii}(k,l)
minA(ii)= A{ii}(k,l);
end;
if maxA(ii)<A{ii}(k,l);
maxA(ii)= A{ii}(k,l);
end;
end;
end;
end;
% Trick
for i=1:bild_anz
A{i}(1,1)= minF;
A{i}(256,256)= maxF; % + abs(minF);
end;
% Erstes Bild anzeigen
initfig(650,500);
H= GCF;
imagesc(A{1});
Title('Deltabild 1');
xlabel(DC(1));
colorbar;
hold on;
but= 1;
x1= 500;
y1= 500;
while (but==1)
[xi,yi,but]= ginput(1);
x1= round(xi) +1;
y1= round(yi) +1;
if ((x1<1) | (x1>256) | (y1<1) | (y1>256))
but= 1;
end;
str1= strcat('x1= ', num2str(x1));
str2= strcat(' y1= ', num2str(y1));
str3= strcat(str1,str2);
Title(str3);
xlabel(DC(1));
end; % of while
plot(x1,y1,'w-');
but= 1;
x2= 500;
y2= 500;
while (but==1)
[xi,yi,but]= ginput(1);

```

```

x2= round(xi)+1;
y2= round(yi)+1;
if ((x2<1) | (x2>256) | (y2<1) | (y2>256))
but= 1;
end;
str1= strcat('x2= ',num2str(x2));
str2= strcat(' y2= ',num2str(y2));
str3= strcat(str1,str2);
Title(str3);
xlabel(DC(1));
end;
plot(x2,y2,'w-');
% 3 falsche Fälle abarbeiten
if ((x2<x1) & (y2<y1))
% Tauschen
x3= x2;
y3= y2;
x2= x1;
y2= y1;
x1= x3;
y1= y3;
end;
if ((x2>x1) & (y2<y1))
x0= x1;
y0 = y2;
x4= x2;
y4= y1;
x1= x0;
y1= y0;
x2= x4;
y2 = y4;
end;
if ((x2<x1) & (y2>y1))
x0 = x2;
y0 = y1;
x4 = x1;
y4 = y2;
x1= x0;
y1= y0;
x2= x4;
y2= y4;
end;
% Erstes Rechteck auf erstem Bild zeichnen:
for i=x1:x2
xil(i,1)= i;
plot(i,y1,'w-');
plot(i,y2,'w-');
end;
for i=y1:y2
yil(i,1)= i;
plot(x1,i,'w-');
plot(x2,i,'w-');
end;
% Erstes Rechteck in Vektoren merken
gr_vekt= gr_vekt+1;
vektorx1(1,1)= x1;
vektorx2(1,1)= x2;
vektory1(1,1)= y1;
vektory2(1,1)= y2;
xd= x2-x1;
yd= y2-y1;
hold off;
% Minimum, Maximum und Mittelwert des ersten Rechteckes auf dem ersten Bild berechnen
rmin= 65535;
rmax= 0;
anz= 0;
summe= 0;
i= 1;
for k=x1:x2
for l=y1:y2
summe= summe + A{i}(l,k);
anz= anz+1;
if A{1}(l,k)<rmin
rmin= A{1}(l,k);

```

```

end;
if A{1}(1,k)>rmax
rmax= A{1}(1,k);
end;
end;
end;
bmin= 65535;
bmax= 0;
for k=1:256
for l=1:256
if bmin>A{1}(1,k)
bmin= A{1}(1,k);
end
if bmax<A{1}(1,k)
bmax= A{1}(1,k);
end
end
end
strcat('Figur = ',num2str(H))
'Bildnr:1'
DC(1)
strcat('Minimum von Bild1 =',num2str(minA(1)))
strcat('Maximum von Bild1 =',num2str(maxA(1)))
'Rechteck:1'
rmin
rmax
mittelwert= summe/anz
R= input('Wie viele weitere Teile des Bildes möchten Sie auswerten ? ');
% Schleife für gleiches Bild mit verschiedenen ausgewählten Rechtecken
for kk=1:R
% Erstes Bild neu zeichnen
initfig(650,500);
imagesc(A{1});
H= GCF;
TITLE('Deltabild:1');
xlabel(DC(1));
% Title(fnames(1));
colorbar;
hold on;
but= 1;
x5= 500;
y5= 500;
while (but==1)
[xi,yi,but]= ginput(1);
x5= round(xi)+1;
y5= round(yi)+1;
if ((x5<1) | (x5>256-xd) | (y5<1) | (y5>256-yd))
but= 1;
end;
str1= strcat('x1= ',num2str(x5));
str2= strcat(' y1= ',num2str(y5));
str3= strcat(str1,str2);
Title(str3);
xlabel(DC(1));
end;
plot(x5,y5,'w-');
x6= x5 + x2 - x1;
y6= y5 + y2 - y1;
plot(x6,y6,'w-');
x1= x5; % Neu berechnete Koordinaten in x1,y1; x2,y2 schreiben
y1= y5;
x2= x6;
y2= y6;
% Weitere Werte in Vektoren merken
gr_vekt= gr_vekt+ 1;
vektorx1(kk+1,1)= x1;
vektorx2(kk+1,1)= x2;
vektory1(kk+1,1)= y1;
vektory2(kk+1,1)= y2;
% Für erstes Bild die Rechtecke k=2 (1) bis k = R zeichnen
for i=x1:x2
xil(i,1)= i;
plot(i,y1,'w-');
plot(i,y2,'w-');

```

```

end;
for i=y1:y2
yil(i,1)= i;
plot(x1,i,'w-');
plot(x2,i,'w-');
end;
% Minimum, Maximum und Mittelwert weiterer Rechtecke auf dem ersten Bild berechnen
summe= 0;
anz= 0;
rmin= 65535;
rmax= 0;
B= A{1};
for k=x1:x2
for l=y1:y2
anz= anz+1;
summe= summe + B(l,k);
if rmin>B(l,k)
rmin= B(l,k);
end;
if rmax<B(l,k)
rmax= B(l,k);
end;
end;
end;
strcat('Figur = ',num2str(H))
'Bildnr:1'
DC(1)
strcat('Rechteck:',num2str(kk+1))
rmin
rmax
mittelwert= summe/anz
hold off;
end; % of for kk
gr_vekt= size(vektorx1,1);
% Schleife um die restlichen Bilder auszuwerten
for ii=2:bild_anz
B= A{ii};
initfig(650,500);
imagesc(B);
str6= strcat('Deltabild',num2str(ii));
Title(str6);
xlabel(DC(ii));
colorbar;
H= GCF;
hold on;
but= 1;
x5= 500;
y5= 500;
%while (but==1)
%[xi,yi,but]= ginput(1);
%x5= round(xi)+1;
%y5= round(yi)+1;
%if ((x5<1) | (x5>256-xd) | (y5<1) | (y5>256-yd))
% but= 1;
%end;
x5= vektorx1(1);
y5= vektory1(1);
str1= strcat('x1= ',num2str(x5));
str2= strcat(' y1= ',num2str(y5));
str3= strcat(str1,str2);
Title(str3);
xlabel(DC(ii));
%end; % of while
plot(x5,y5,'w-');
x6= x5 + x2 - x1;
y6= y5 + y2 - y1;
plot(x6,y6,'w-');
for i=x5:x6
plot(i,y5,'w-');
plot(i,y6,'w-');
end;
for i=y5:y6
plot(x5,i,'w-');
plot(x6,i,'w-');

```

```

end;
hold off;
% Minimum, Maximum und Mittelwert des ersten Rechteckes auf dem ii-ten Bild berechnen
rmin= 65535;
rmax= 0;
summe= 0;
anz= 0;
for k=x5:x6
for l=y5:y6
summe= summe + B(l,k);
anz= anz +1;
if B(l,k)<rmin
rmin= B(l,k);
end;
if B(l,k)>rmax
rmax= B(l,k);
end;
end;
end;
% end;
strcat('Figur = ',num2str(H))
strcat('Bildnr.:',num2str(ii))
DC(ii)
'Rechteck:1'
strcat('Minimum von Bild ',num2str(ii),' = ',num2str(minA(ii)))
% minA(ii)
strcat('Maximum von Bild ',num2str(ii),' = ',num2str(maxA(ii)))
rmin
rmax
mittelwert= summe/anz
x1= x5;
x2= x6;
y1= y5;
y2= y6;
%R= input('Wie viele weitere Teile des Bildes möchten Sie auswerten ? :');
R= gr_vekt-1; % ?
for kk=1:R
% Bild(er) neu zeichnen
initfig(650,500);
imagesc(B);
str7= strcat('Deltabild:',num2str(ii));
Title(str7);
xlabel(DC(ii));
colorbar;
H= GCF;
hold on;
but= 1;
x5= 500;
y5= 500;
x5= vektorx1(kk+1);
y5= vektory1(kk+1);
%while (but==1)
% [xi,yi,but]= ginput(1);
% x5= round(xi)+1;
% y5= round(yi)+1;
% if ((x5<1) | (x5>256-xd) | (y5<1) | (y5>256-yd))
% but= 1;
% end;
str1= strcat('x1= ',num2str(x5));
str2= strcat(' y1= ',num2str(y5));
str3= strcat(str1,str2);
Title(str3);
xlabel(DC(ii));
% end; % f while
plot(x5,y5,'w-');
x6= x5 + x2 - x1;
y6= y5 + y2 - y1;
plot(x6,y6,'w. ');
x1= x5;
y1= y5;
x2= x6;
y2= y6;
for i= x1:x2
plot(i,y1,'w-');

```

```

plot(i,y2,'w-');
end;
for i= y1:y2
plot(x1,i,'w-');
plot(x2,i,'w-');
end;
summe= 0;
anz= 0;
rmin= 65535;
rmax= 0;
% Mittelwert(e), Minimum (Minima), Maximum (Maxima) des Rechtecks (der Rechtecke)
berechnen
for k=x1:x2
for l= y1:y2
anz= anz+1;
summe= summe + B(l,k);
if rmin> B(l,k)
rmin= B(l,k);
end;
if rmax< B(l,k)
rmax= B(l,k);
end;
end;
end;
% Ausgabe:
strcat('Figur = ',num2str(H))
strcat('Bildnr.:',num2str(ii))
DC(ii)
strcat('Rechteck:',num2str(kk+1))
rmin
rmax
mittelwert= summe/anz
hold off;
end; % of for kk
end; % of for ii

```

6.6 Messdaten

6.6.1 Mit dem AutoDrop-System dosierte Flüssigkeiten und Lösungen

Die nachfolgenden Tabellen enthalten eine Auswahl an Flüssigkeiten und Lösungen, deren Dosierbarkeit im Rahmen dieser Arbeit mit den Dosierkopftypen MD-K-130 und MD-K-150-010 getestet wurden. Neben den für ein Fluid bestimmten Dosierparametern enthalten die Tabellen auch Angaben zur jeweils ermittelten Mikrotropfengröße und der Langzeitstabilität der Tropfenerzeugung.

Tabelle 6.8: Dosierparameter - Dosierkopf MD-K-130

Nitrat	Dosierflüssigkeit			T		Dosierparameter			Strob.	Mikrotropfen			stabil	Satellit
	c _{Nitrat} [mol l ⁻¹]	LM	v(EG) [%]	[°C]	TS [V]	PL [µs]	F [Hz]	Ver. [µs]		O _{Tropfen} [µm]	V _{Tropfen} [pl]	U _{Tropfen} [m s ⁻¹]		
-	0,00	H ₂ O	0,0	23,4	75	15	50	500	72	195	1,72	ja	nein	
-	0,00	H ₂ O	0,0	21,9	74	17	50	500	60	113	0,72	ja	nein	
-	0,00	H ₂ O	0,0	RT	79	60	50	500	67	157	0,51	ja	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	5,0	26,2	124	71	50	884	51	69	1,02	nein	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	20,0	29,1	142	110	50	700	44	45	1,29	nein	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	35,0	30,1	128	145	50	550	68	165	1,64	ja	ja	
-	0,00	EG/H ₂ O	50,0	30,4	104	78	50	500	55	87	1,81	ja	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	65,0	31,0	63	39	50	420	53	78	2,15	ja	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	80,0	31,1	74	44	50	550	49	62	1,64	ja	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	95,0	25,6	138	58	50	600	52	74	1,51	ja	nein	
-	0,00	EG	100,0	RT	170	38	50	400	50	65	2,17	ja	nein	
-	0,00	EG	100,0	26,4	157	49	50	500	56	92	1,77	ja	nein	
-	0,00	EG	100,0	26,3	132	99	50	550	49	62	1,64	ja	nein	
-	0,00	MeOH	0,0	RT	152	53	50	450	66	151	1,73	nein	nein	
-	0,00	EtOH	0,0	RT	142	61	50	500	54	82	1,08	ja	nein	
-	0,00	2-PrOH	0,0	RT	132	106	50	500	48	58	1,12	ja	ja	
Ce(NO ₃) ₃	1,25	EG/HNO ₃	54,9	24,5	112	32	50	500	54	82	1,53	ja	nein	
Co(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	56,8	21,3	100	28	50	500	55	87	1,44	ja	nein	
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	23,5	126	26	50	500	57	97	1,40	ja	nein	
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	23,8	135	26	50	500	55	87	1,56	ja	nein	
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	23,9	122	26	50	500	56	92	1,55	ja	nein	
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	25,2	135	32	50	500	50	65	1,51	ja	nein	
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	24,8	135	32	50	500	51	69	1,70	ja	nein	
Mn(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	24,0	125	30	50	500	53	78	1,57	ja	nein	
Mn(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	24,1	123	26	50	500	54	82	1,59	ja	nein	
Mn(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	22,4	123	26	50	430	57	97	1,98	ja	nein	

Tabelle 6.9 Dosierparameter - Dosierkopf MD-K-150-01

Nitrat	Dosierflüssigkeit			T		Dosierparameter			Strob.	Mikrotropfen			stabil	Satellit
	c _{Nitrat} [mol l ⁻¹]	LM	v(EG) [%]	[°C]	TS [V]	PL [µs]	F [Hz]	Ver. [µs]		O _{Tropfen} [µm]	V _{Tropfen} [pl]	U _{Tropfen} [m s ⁻¹]		
-	0,00	H ₂ O	0,0	RT	75,0	23	50	-	65	144	n. b.	ja	nein	
-	0,00	H ₂ O	0,0	25,0	75,0	23	50	350	66	151	2,11	ja	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	50,0	25,2	68,0	41	50	350	69	172	1,84	ja	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	65,0	25,0	72,0	41	50	500	65	144	1,30	ja	nein	
-	0,00	EG/H ₂ O	80,0	24,2	93,0	33	50	320	38	29	2,61	ja	nein	
-	0,00	EG	100,0	24,5	95,0	37	50	200	36	24	3,54	ja	ja	
-	0,00	MeOH	0,0	23,0	63,0	42	50	500	70	180	1,52	nein	nein	
-	0,00	EtOH	0,0	22,8	65,0	51	50	500	60	113	1,52	ja	nein	
-	0,00	PrOH	0,0	22,3	74,0	51	50	500	60	113	1,20	ja	nein	
-	0,00	EG/HNO ₃	54,9	26,4	91,0	36	50	500	60	113	1,31	ja	ja	
-	0,00	EG/HNO ₃	54,9	27,0	89,0	32	50	500	60	113	0,27	ja	nein	
-	0,00	EG/HNO ₃	54,9	27,0	89,0	32	50	500	55	87	0,55	ja	nein	
-	0,00	EG/HNO ₃	54,9	23,3	88,0	30	50	460	47	54	1,83	ja	nein	
-	0,00	EG/HNO ₃	54,9	21,7	83,0	46	50	385	48	58	2,55	ja	nein	
-	0,00	EG/HNO ₃	54,9	24,1	76,0	49	50	292	56	92	1,39	ja	nein	
Ce(NO ₃) ₃	1,25	EG/HNO ₃	54,9	28,9	76,0	59	50	500	45	48	0,99	nein	nein	
Ce(NO ₃) ₃	1,25	EG/HNO ₃	54,9	24,2	92,0	30	50	500	46	51	1,49	ja	nein	
Ce(NO ₃) ₃	1,25	EG/HNO ₃	54,9	30,0	89,0	38	50	300	35	22	1,87	nein	nein	
Ce(NO ₃) ₃	1,25	EG/HNO ₃	54,9	26,3	92,0	30	50	500	50	65	1,66	ja	nein	
Co(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	56,8	22,9	85,0	37	50	300	37	27	2,05	nein	nein	
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	22,9	75,0	61	50	400	37	27	1,54	nein	ja	
Cu(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	22,3	85,0	41	50	300	41	36	2,57	nein	ja	
Mn(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	22,1	81,0	37	50	300	37	27	2,05	nein	nein	
Mn(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	22,3	190,0	62	50	500	54	82	1,29	ja	nein	
Mn(NO ₃) ₂	1,25	EG/HNO ₃	59,2	25,0	85,0	40	50	265	38	29	3,62	nein	nein	

6.6.2 NMR-Spektren metallfreier Oligoesterharze

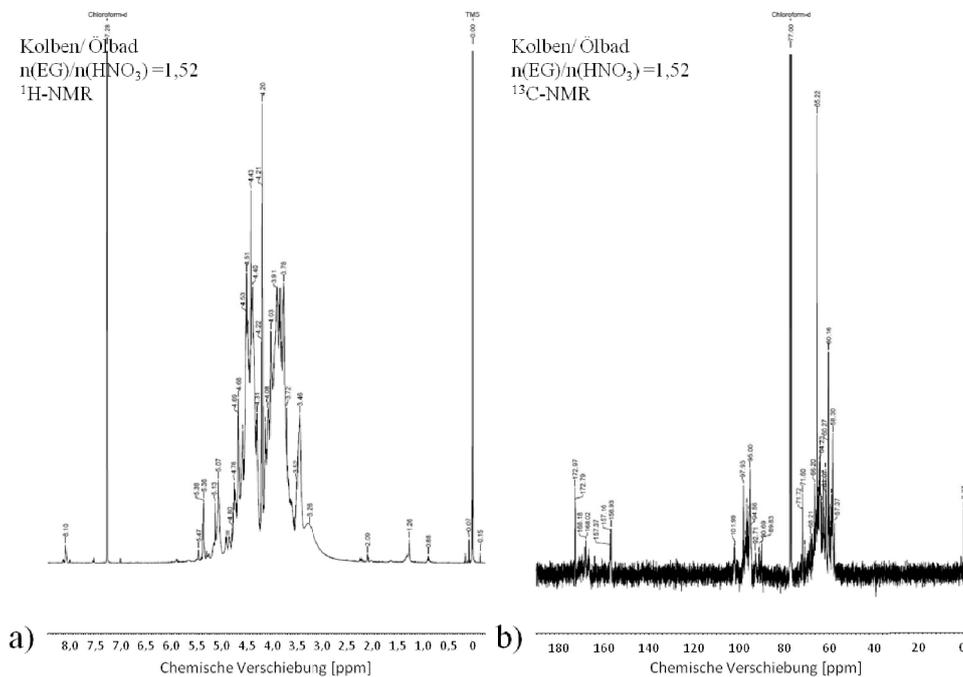


Abbildung 6.2: a) ¹H-NMR und b) ¹³C-NMR Spektrum des metallfreien Oligoesterharzes in CDCl₃. Darstellung erfolgte im Rundkolben bei 130°C ausgehend von einem Gemisch aus Ethylenglykol und 65%iger Salpetersäure (n(EG)/n(HNO₃) = 1,52).

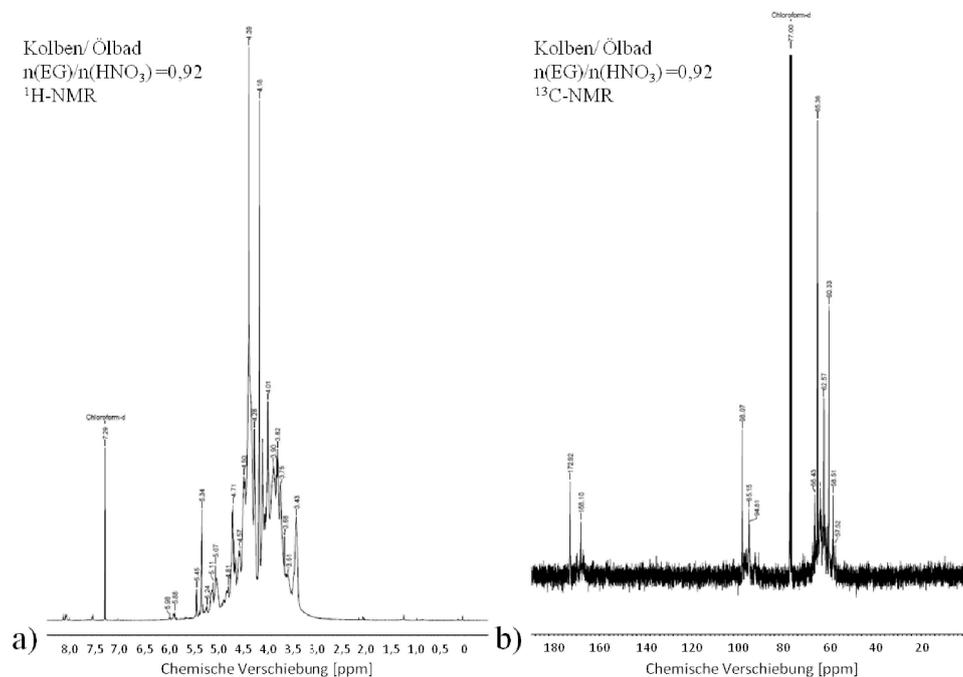


Abbildung 6.3: a) ¹H-NMR und b) ¹³C-NMR Spektrum des metallfreien Oligoesterharzes in CDCl₃. Darstellung erfolgte im Rundkolben bei 130°C ausgehend von einem Gemisch aus Ethylenglykol und 65%iger Salpetersäure (n(EG)/n(HNO₃) = 0,92).

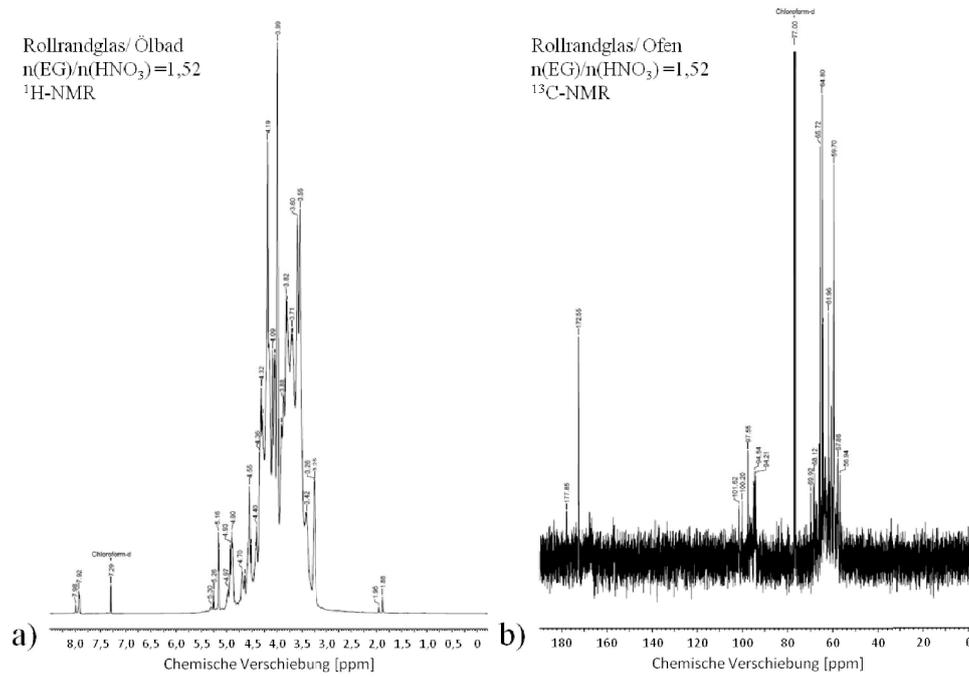


Abbildung 6.4: a) ¹H-NMR und b) ¹³C-NMR Spektrum des metallfreien Oligoesterharzes in CDCl₃. Darstellung erfolgte im Rollrandglas bei 130°C ausgehend von einem Gemisch aus Ethylenglykol und 65%iger Salpetersäure (n(EG)/n(HNO₃) = 1,52).

6.6.3 IR-Spektren und Schwingungsfrequenzen ausgewählter Oligoesterharze

Tabelle 6.10: Vergleich der Infrarot-Schwingungsfrequenzen der im Rundkolben^A (Temperierung im Ölbad) oder Rollrandglas^B (Temperierung im Muffelofen) dargestellten metallfreien Oligoesterharze. Die Zuordnung der Banden erfolgte auf Basis von [237] (ss: sehr stark; s: stark; m: mittel; w: wenig intensiv; EG, Ethylenglykol; PEO, Polyethylenoxalat).

[cm ⁻¹]				Intensität	Zuordnung	Verbindung
n(EG)/n(HNO ₃)						
2,41 ^a	1,52 ^A	1,52 ^B	0,92 ^a			
3467	3486	3453	3480	s	OH-Streckschwingung	EG, H ₂ O
2940	2946	2940	2953	m		
2882	2885	2884	2885	m		
1745	1746	1741	1746	s	C=O-Streckschwingung	PEO
1632	1631	-	1631	m	OH-Deformationsschwingung	H ₂ O
1454	1451	1450	1449	m	CH ₂ -Defomationsschwingung und Gerüststreckschwingungen	PEO, EG
1388	1388	1390	1388	m		
1278	1278	1274	1278	s		
1196	1186	1184	1195	s		
1073	1076	1071	1076	ss		
1034	1032	1032	1034	ss		
912	912	913	914	s		
877	878	876	878	s		
780	782	-	786	w	Deformationsschwingungen des Molekülgerüsts	PEO, EG
706	707	699	710	w		
584	580	571	577	m		

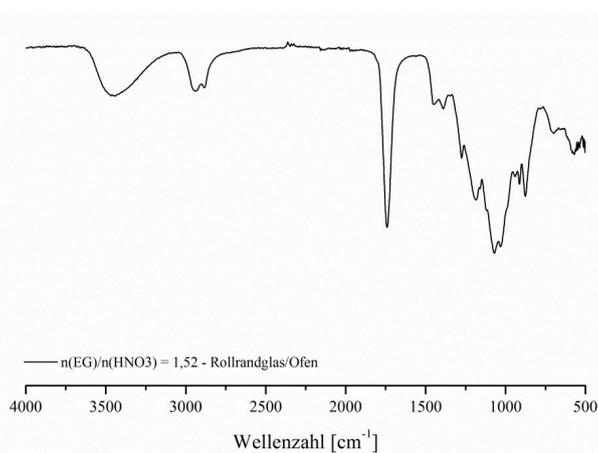


Abbildung 6.5: Infrarotspektrum eines im Rollrandglas (Temperierung im Muffelofen) dargestellten metallfreien Oligoesterharzes zwischen 4000 und 500 cm⁻¹. Zur Synthese wurden Ethylenglykol und Salpetersäure im Molverhältnis 1,52 eingesetzt.

Tabelle 6.11: Experimentell bestimmte Infrarot-Schwingungsfrequenzen von Ethylenglykol, Glykolsäure, Oxalsäure-Dihydrat und Wasser. Die Zuordnung der Banden erfolgte auf Basis der jeweils in der letzten Tabellenspalte angegebenen Referenz (ss: sehr stark; s: stark; m: mittel; w: wenig intensiv).

Verbindung	[cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung	Ref.
Ethylenglykol	3309	s	OH-Streckschwingung CH-Streckschwingung CH ₂ - Deformationsschwingung (scissoring) OH- und CH ₂ -Deformationsschwingung (bending und wagging) CH ₂ -Deformationsschwingung (twisting) CO- und CC-Streckschwingung CH ₂ -Deformationsschwingung (rocking) OH-Deformationsschwingung (torsion)	[287]
	2940	s		
	2876	s		
	1455	w		
	1412	m		
	1332	m		
	1254	w		
	1205	w		
	1084	ss		
	1035	ss		
	882	s		
	861	s		
	606	ss		
	Glykolsäure	3288		
3090		w		
2859		s		
2758		s		
2648		s		
2563		s		
1775		w		
1726		ss		
1697		ss		
1429		m		
1360		w		

Verbindung	[cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung	Ref.
	1251	s	COH- und C=O-Deformationsschwingung (bending und in plane wagging), COH-und CC-Streckschwingung	
	1238	ss	} CH ₂ - und COH-Deformationsschwingung (wagging und bending)	
	1228	s		
	1083	ss	CO-Streckschwingung, COH Deformationsschwingung (bending)	
	1004	m	?	
	931	s	} CC-Streckschwingung, CCO-Deformationsschwingung (scissoring)	
	888	s		
	678	s	} C=O-Deformationsschwingung (in plain wagging), CO-Streckschwingung	
	620	m		
	545	w		
Oxalsäure-Dihydrat	3412	s	OH-Streckschwingung (H ₂ O)	[289]
	2457	w	OH-Streckschwingung (Oxalsäure)	
	1824	w	?	
	1651	s	} C=O-Streckschwingung	
	1612	s		
	1434	w	CC-, OH-Deformationsschwingung, CO-Streckschwingung	
	1230	s	} CO-Streckschwingung	
	1084	s		
	711	w	?	
	567	s	?	
Wasser	3340	ss	OH-Streckschwingung	[290]
	2130	w	-	
	1637	m	OH-Deformationsschwingung	

Verbindung	[cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung	Ref.
	604	ss	-	

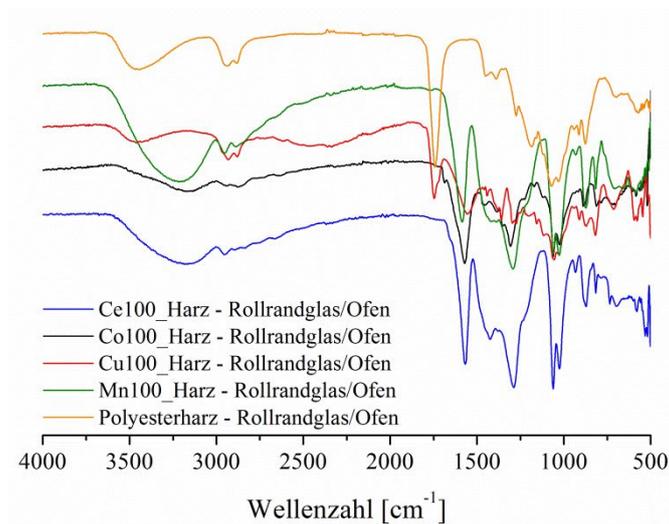


Abbildung 6.6: Vergleich der Infrarotspektren (Frequenzbereich 4000 und 500 cm⁻¹) von vier im Rollrandglas (Temperierung im Muffelofen) dargestellten metallhaltigen Oligoesterharzen. Die zur Herstellung der Harze eingesetzten Präkursorlösungen hatten bezogen auf die gelöste Metallvorstufe eine Konzentration von 1,25 mol l⁻¹.

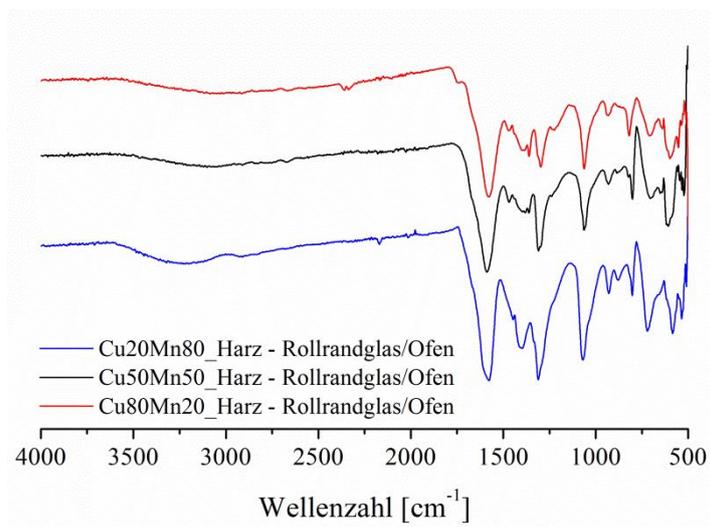


Abbildung 6.7: Vergleich der Infrarotspektren (Frequenzbereich 4000 und 500 cm⁻¹) von drei im Rollrandglas (Temperierung im Muffelofen) synthetisierten Oligoesterharzen die Cu(II) und Mn(II)-Ionen im Mol-Verhältnis 1:4, 1:1 und 4:1 enthielten. Alle Polymerharze wurden ausgehend aus Präkursorlösungen mit einer Metallnitrat-Konzentration von 1,25 mol l⁻¹ erzeugt.

6.6.4 Molmassenverteilung metallfreier Oligoesterharze

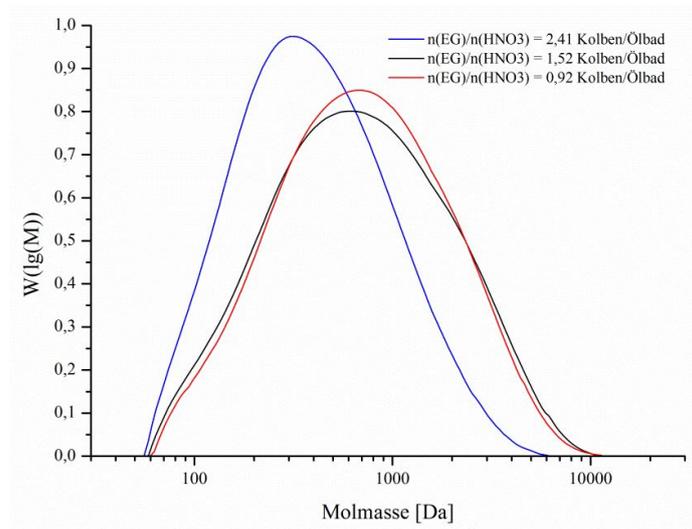


Abbildung 6.8: Mittels GPC bestimmte Molmassenverteilung der im Rundkolben synthetisierten reinen Oligoesterharze ($n(\text{EG})/n(\text{HNO}_3)$ siehe Legende im Diagramm) nach Auflösung in THF.

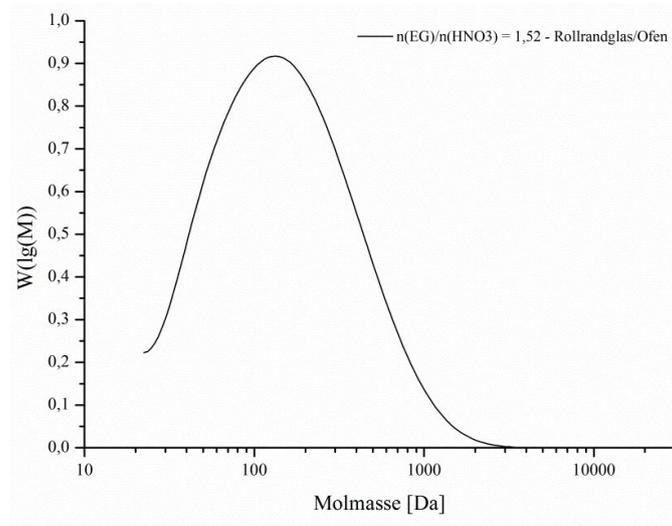


Abbildung 6.9: Mittels GPC bestimmte Molmassenverteilung eines im Rollrandglas synthetisierten metallfreien Oligoesterharzes ($n(\text{EG})/n(\text{HNO}_3) = 1,52$) nach Auflösung in THF.

6.6.5 Thermogramme ausgewählter Oligoesterharze

a) Metallfreie Oligoesterharze

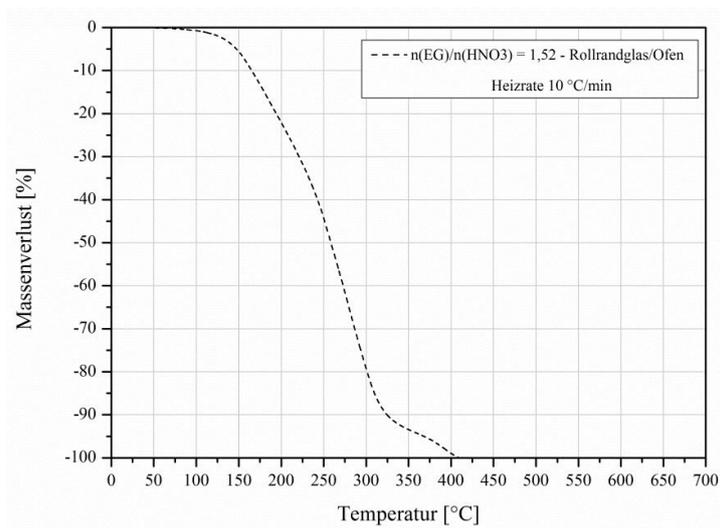


Abbildung 6.10: Thermogramm eines im Rollrandglas synthetisierten metallfreien Oligoethylenoxalatharzes ($n(\text{EG})/n(\text{HNO}_3) = 1,52$). Die Temperierung der untersuchten Probe erfolgte mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} in einem Pt-Tiegel in synthetischer Luft.

Tabelle 6.12: Ergebnisse der TGA-Untersuchung eines im Rollrandglas dargestellten metallfreien Oligoethylenoxalatharzes ($n(\text{EG})/n(\text{HNO}_3) = 1,52$). Die Temperierung der untersuchten Probe erfolgte in einem Pt-Tiegel in synthetischer Luft mit einer Heizrate von entweder 10 °C min^{-1} (S_1 , S_2 , S_3 : Massenverluststufe; T_{Onset} : Starttemperatur des Massenverlustes; T_{Endset} : Endtemperatur des Massenverlustes; $M_L(S)$: Massenverlust der Stufe).

Heizrate:		10 °C min^{-1}		
Parameter	Einheit	S_1	S_2	S_3
T_{Onset}	$^{\circ}\text{C}$	-	185,32	367,67
T_{Endset}	$^{\circ}\text{C}$	-	319,75	410,46
$M_L(S)$	%	-1,712	-92,246	-6,042

b) Metallhaltige Oligoesterharze

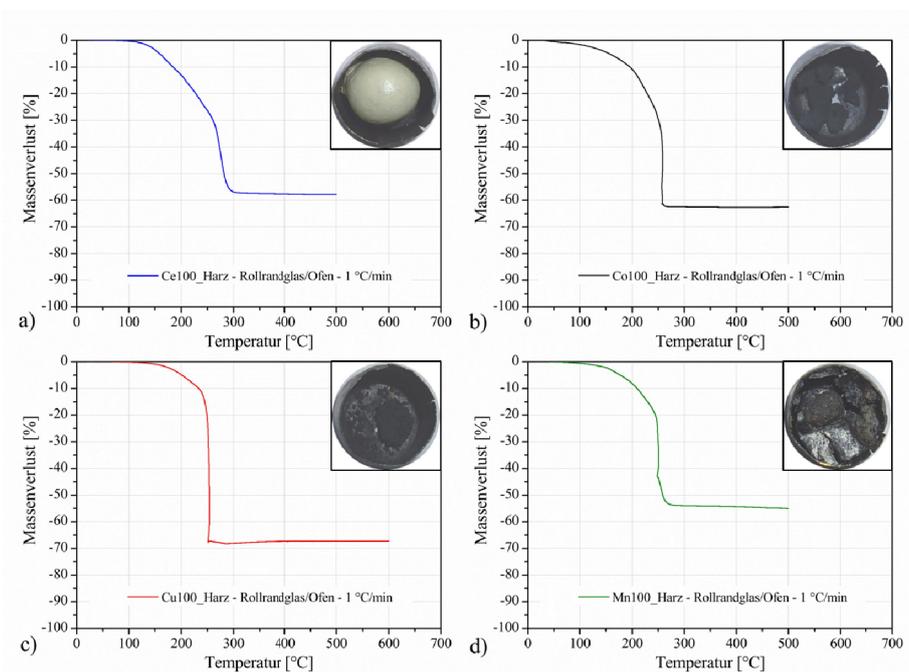


Abbildung 6.11: Gegenüberstellung der Thermogramme von vier Oligoethylenoxalatharzen die a) Ce-, b) Co-, c) Cu- und d) Mn-Ionen enthielten. Alle Harze wurden im Rollrandglas ausgehend von Präkursorlösungen mit einer Metallnitratkonzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ synthetisiert. Die Temperierung der Proben (Ausgangsmasse 15 bis 20 mg) erfolgte in einem Pt-Tiegel, mit einer Heizrate von 1 °C min^{-1} in synthetischer Luft. Die in die Diagramme eingefügten Photographien zeigen jeweils das nach Abschluss einer Messung im Proben Tiegel gebildete Oxid.

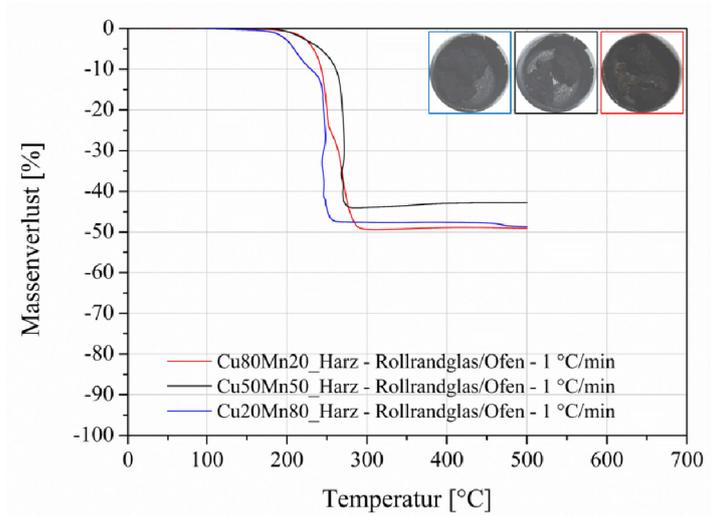


Tabelle 6.13: Vergleich der Thermogramme von drei Oligoethylenoxalatharzen, die Cu und Mn Ionen im Mol-Verhältnis 1:4, 1:1 und 4:1 enthielten. Die untersuchten Harze wurden im Rollrandglas ausgehend von Präkursorlösungen mit einer Metallnitrat-Konzentration von $1,25 \text{ mol l}^{-1}$ dargestellt. Die Temperierung der Proben (Ausgangsmasse 15 bis 20 mg) erfolgte in einem Pt-Tiegel mit einer Heizrate von 1 °C min^{-1} in synthetischer Luft. Die im Diagramm eingefügten Photographien zeigen jeweils das nach Abschluss einer Messung im Proben Tiegel gebildete Oxid.

Tabelle 6.14: Gegenüberstellung der TGA-Ergebnisse der im Rollrandglas erzeugten metallhaltigen Oligoethylenoxalat-Harze. Die aufgeführten Werte beschreiben die Start- (T_{Onset}) und Endtemperatur (T_{Endset}) des im jeweiligen Thermogramm auftretenden Gesamtmassenverlustes M_L .

Heizrate	$1 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$		
	Probe	T_{Onset} [$^\circ\text{C}$]	T_{Endset} [$^\circ\text{C}$]
Ce ₁₀₀ -Harz	145,98	287,56	-57,81
Co ₁₀₀ -Harz	181,75	258,22	-60,26
Cu ₁₀₀ -Harz	182,16	251,09	-67,43
Mn ₁₀₀ -Harz	154,35	255,50	-55,15
Cu ₂₀ Mn ₈₀ -Harz	191,66	251,60	-48,85
Cu ₅₀ Mn ₅₀ -Harz	203,30	272,61	-43,55
Cu ₈₀ Mn ₂₀ -Harz	229,27	281,31	-49,15

c) Metallnitrate

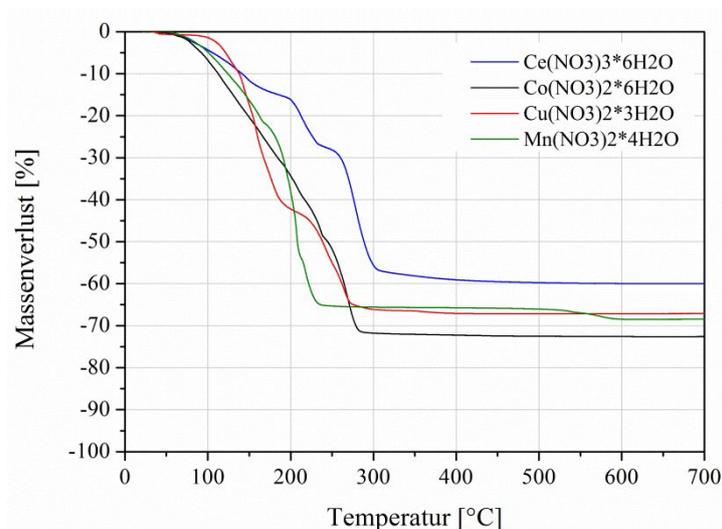


Abbildung 6.12: Vergleich der Thermogramme von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Temperierung der Metallsalze (Ausgangsmasse 15 bis 20 mg) erfolgte in einem Pt-Tiegel mit einer Heizrate von $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ in synthetischer Luft.

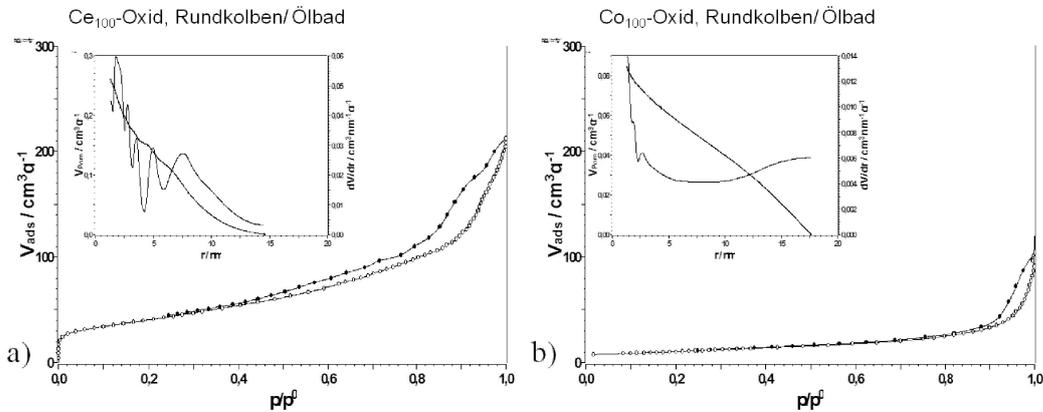
6.6.6 N₂-Physisorptionsisothermen

Abbildung 6.13: N₂-Adsorptions-Desorptions-Isothermen des a) Ce₁₀₀- und b) Co₁₀₀-Oxids, die durch Kalzinierung von im Rundkolben dargestellten metallhaltigen Oligoesterharzen erzeugt wurden. Die eingefügten kleineren Diagramme zeigen die aus den Desorptionsästen der jeweiligen Isothermen bestimmten Porenradienverteilungen nach BJH (V_{ads} : adsorbiertes Volumen, p/p^0 : reduzierter Druck, V_{Pore} : Porenvolumen; r : Porenradius).

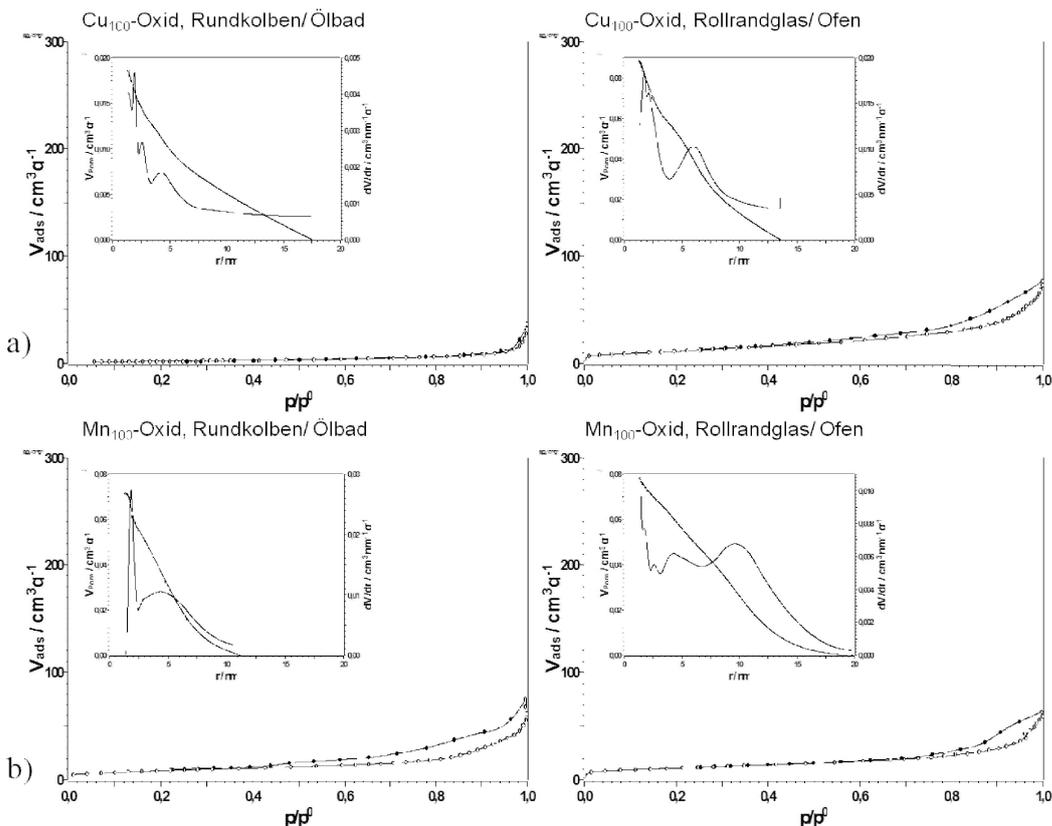


Abbildung 6.14: N₂-Adsorptions-Desorptions-Isothermen der a) Cu₁₀₀- und b) Mn₁₀₀-Oxide, die durch Kalzinierung von metallhaltigen Oligoesterharzen erzeugt wurden, die entweder im Rundkolben oder im Rollrandglas dargestellt wurden. Die eingefügten kleineren Diagramme zeigen die aus den Desorptionsästen der jeweiligen Isothermen bestimmten Porenradienverteilungen nach BJH (V_{ads} : adsorbiertes Volumen, p/p^0 : reduzierter Druck, V_{Pore} : Porenvolumen; r : Porenradius).

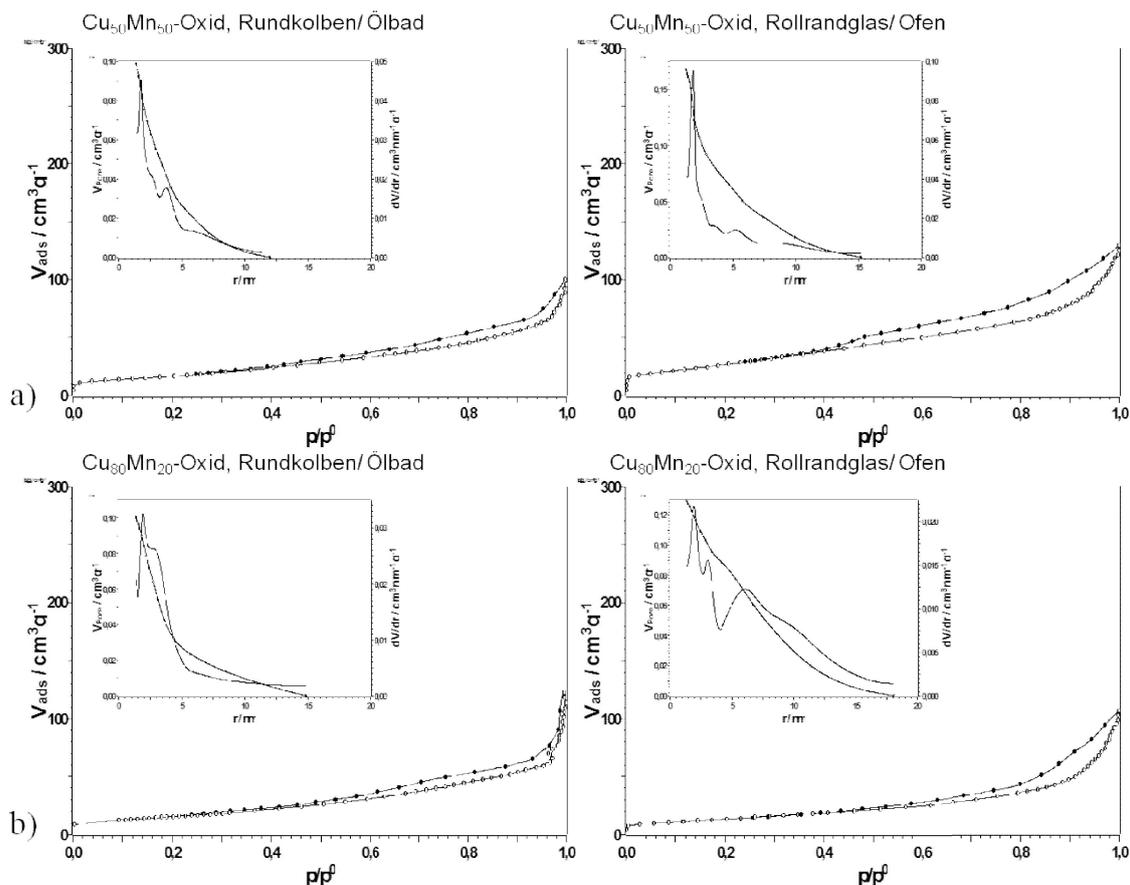


Abbildung 6.15: N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isothermen der a) $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ - und b) $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ -Oxide, die durch Kalzinierung von metallhaltigen Oligoesterharzen erzeugt wurden, die entweder im Rundkolben oder im Rollrandglas hergestellt wurden. Die eingefügten kleineren Diagramme zeigen die aus den Desorptionsästen der Isothermen bestimmten Porenradienverteilungen nach BJH (V_{ads} : adsorbiertes Volumen, p/p^0 : reduzierter Druck, V_{Pore} : Porenvolumen; r : Porenradius).

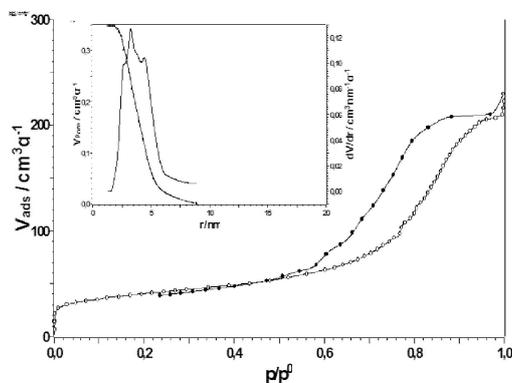


Abbildung 6.16: N_2 -Adsorptions-Desorptions-Isotherme des kommerziellen Referenzkatalysators Hopkalit von C&CS. Das eingefügte kleine Diagramm zeigt die aus dem Desorptionsast der Isotherme bestimmte Porenradienverteilung nach BJH (V_{ads} : adsorbiertes Volumen, p/p^0 : reduzierter Druck, V_{Pore} : Porenvolumen; r : Porenradius).-

6.6.7 Röntgendiffraktogramme

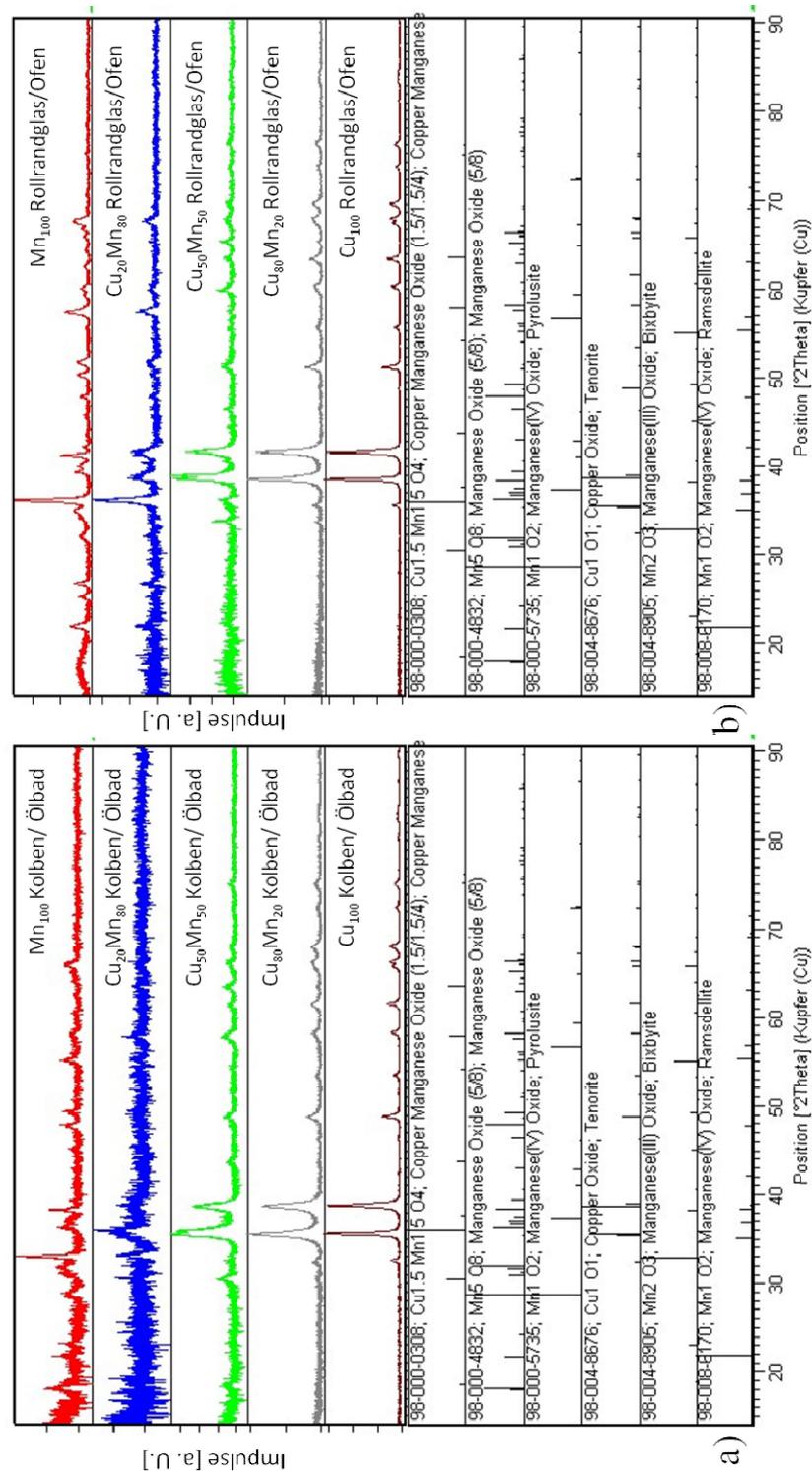


Abbildung 6.17: Röntgendiffraktogramme der $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Oxide die durch Kalzinierung von metallhaltigen Oligoesterharzen erzeugt wurden, die a) im Rundkolben und b) im Rollrandglas dargestellt wurden.

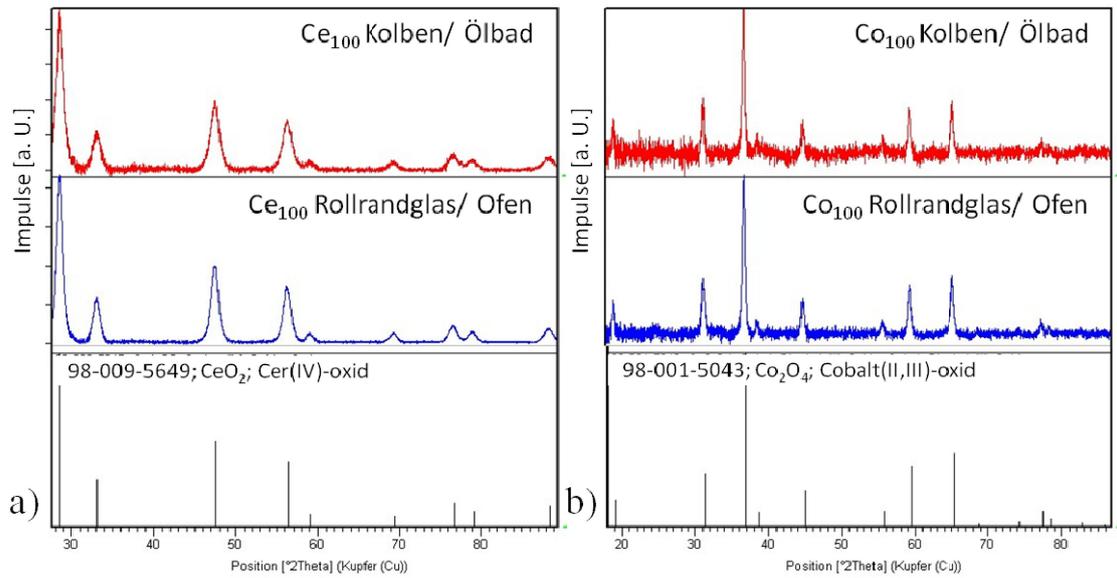


Abbildung 6.18: Röntgenpulverdiffraktogramme der a) Ce_{100} - und b) Co_{100} -Oxiden die durch Kalzinierung von metallhaltigen Oligoesterharzen erzeugt wurden, die entweder im Rundkolben oder im Rollrandglas hergestellt wurden.

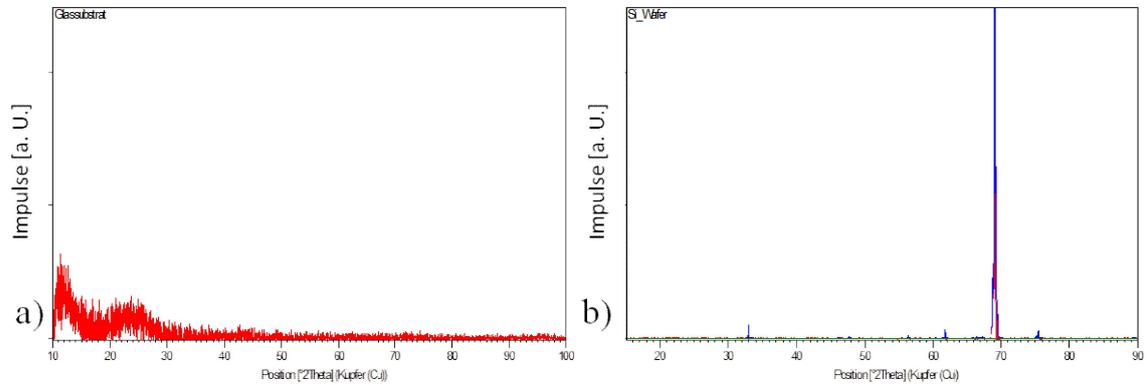


Abbildung 6.19: Röntgendiffraktogramme des a) Glas- (Mikroskop-Abdeckgläschen aus Borosilicatglas) und b) Si-Substrates (polierter Wafer).

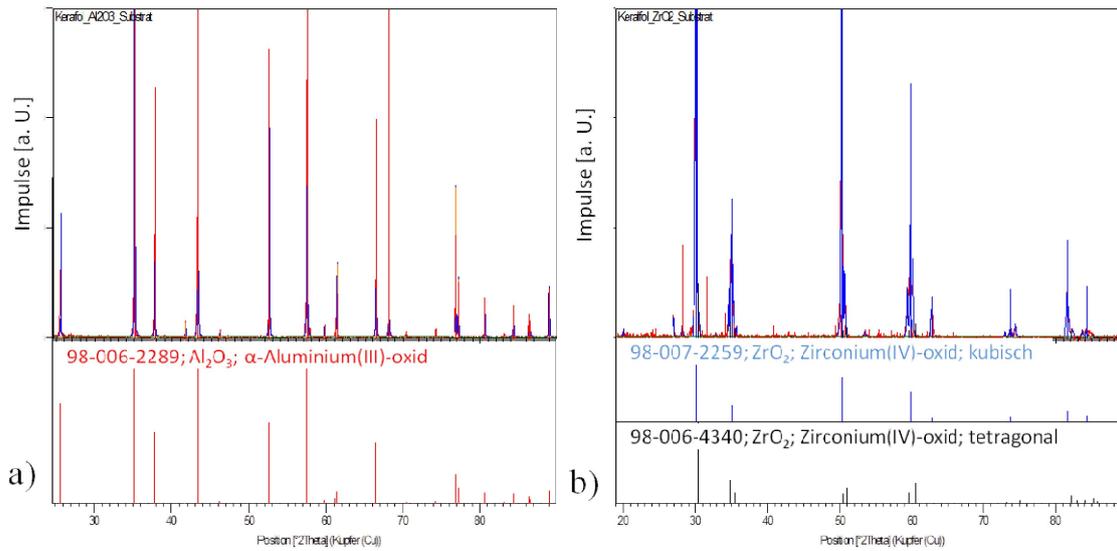


Abbildung 6.20: Röntgendiffraktogramme des a) Aluminiumoxid- (Keralpor 99) und b) Zirkoniumoxid-Substrates (PSZ).

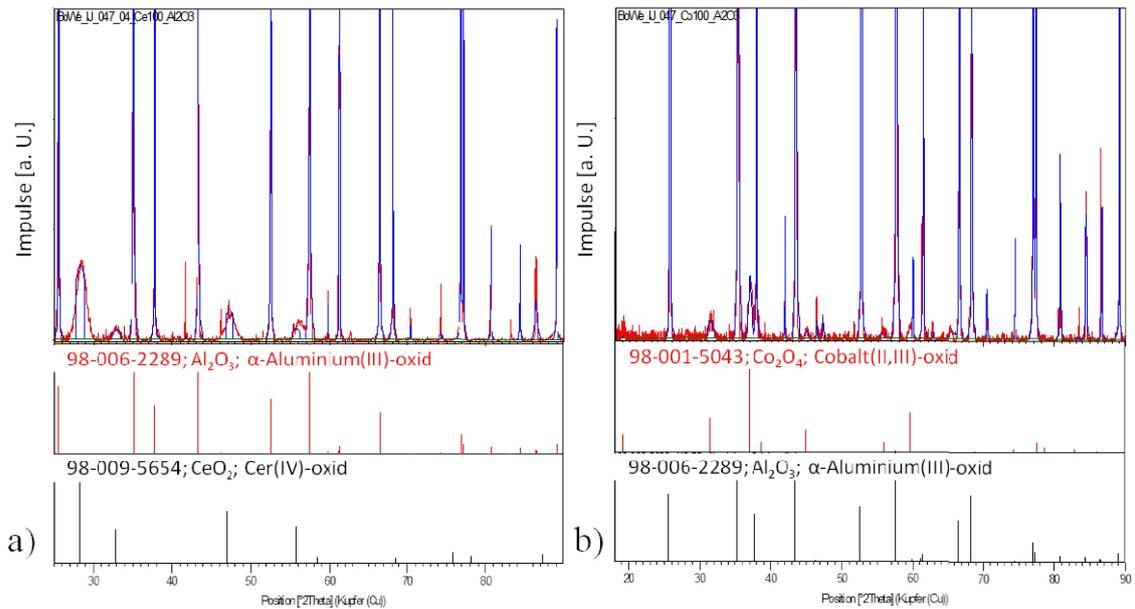


Abbildung 6.21: Röntgendiffraktogramme von Aluminiumoxid-Substraten, die im Tauchbad mit a) Cer- und b) Cobaltoxid beschichtet wurden.

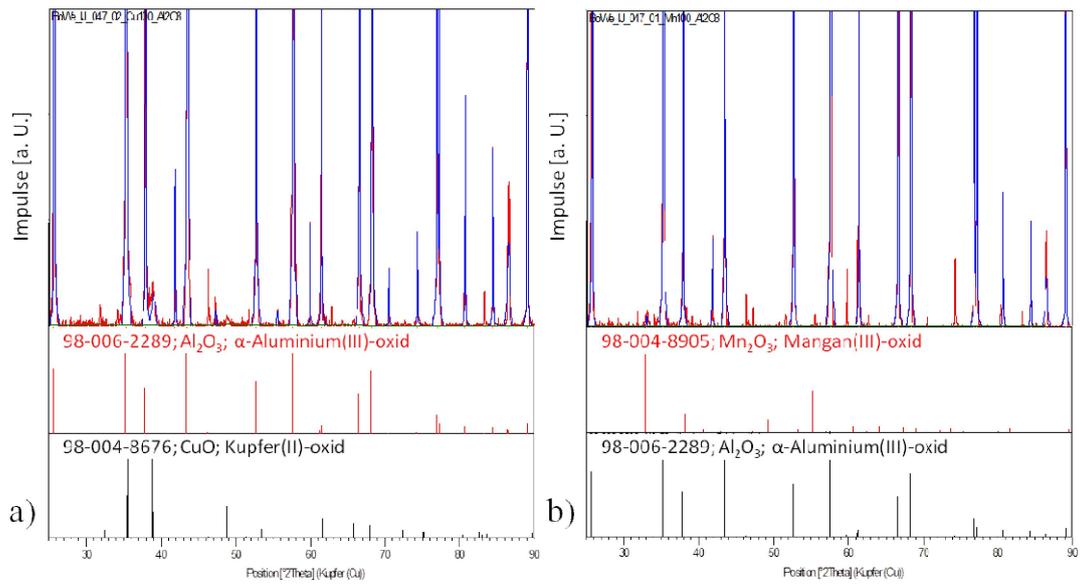


Abbildung 6.22: Röntgendiffraktogramme von Aluminiumoxid-Substraten, die im Tauchbad mit a) Kupfer- und b) Manganoxid beschichtet wurden.

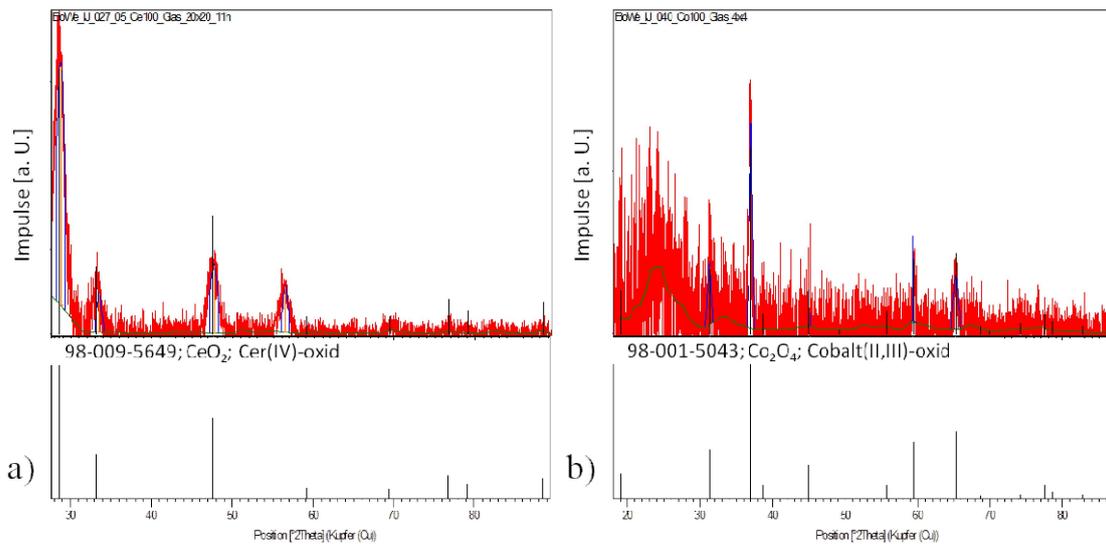


Abbildung 6.23: Röntgendiffraktogramme von Glas-Substraten, die mit einem Punktraster von a) Cer- und b) Cobaltoxid bedruckt wurden.

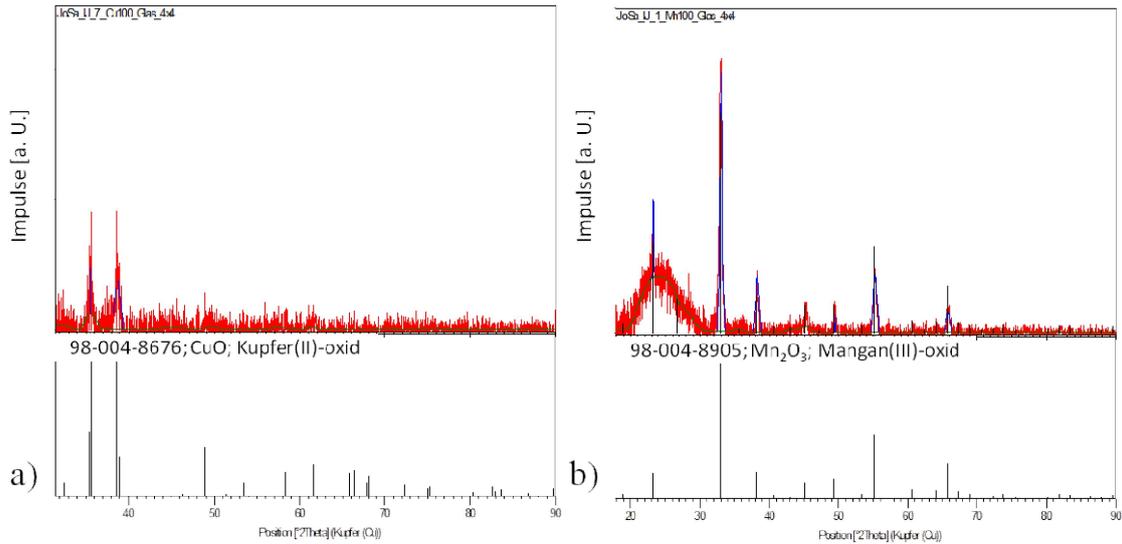


Abbildung 6.24: Röntgendiffraktogramme von Glas-Substraten, die mit einem Punktraster von a) Kupfer- und b) Manganoxid bedruckt wurden.

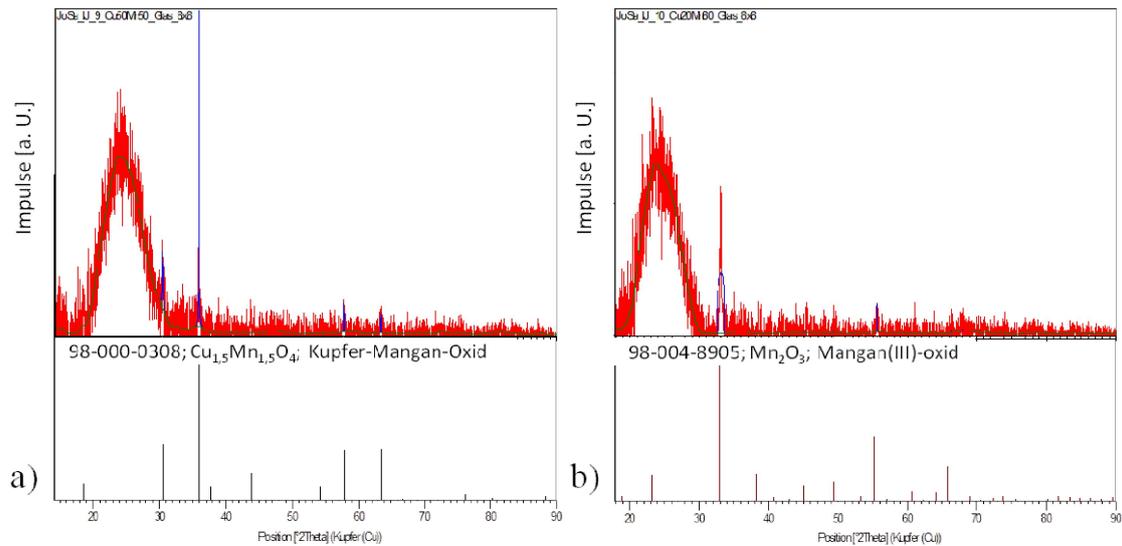


Abbildung 6.25: Röntgendiffraktogramme von Glas-Substraten, die mit einem Punktraster von a) Cu₅₀Mn₅₀- und b) Cu₂₀Mn₈₀-Oxid bedruckt wurden.

6.6.8 RFA-Messdaten

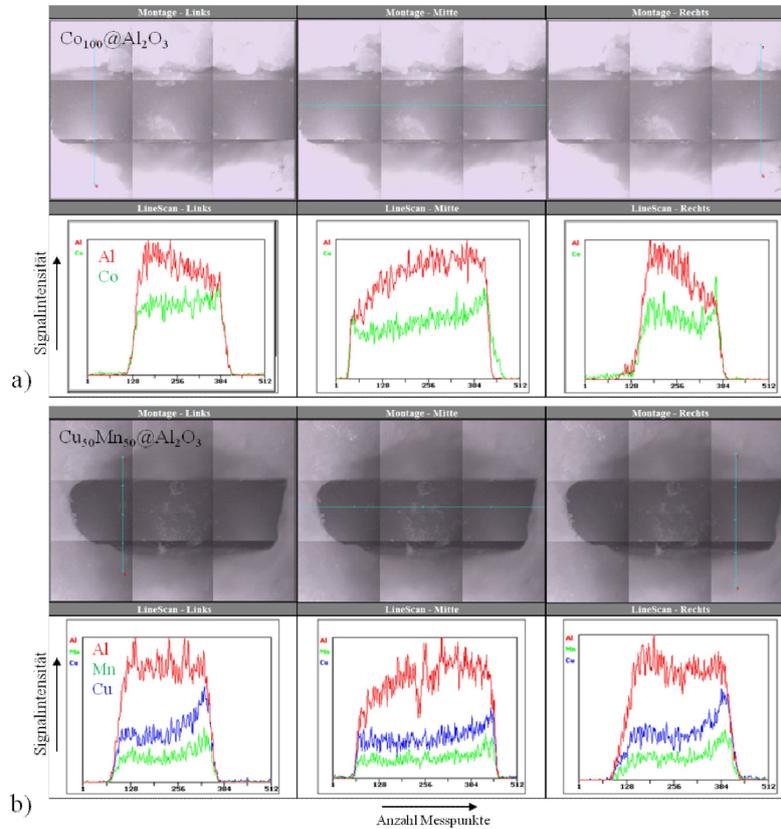


Abbildung 6.26: Ergebnisse der Linienanalysen mittels standardfreier μ -RFA der Bruchkanten von Al_2O_3 -Substraten, die im Tauchbad mit a) Co_{100} - und b) $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Oxid beschichtet wurden. Für die Untersuchung wurden die Substrate bzw. Bruchstücke in Kerzenwachs eingebettet. Die über den Messdiagrammen dargestellten Fotomontagen zeigen die untersuchten Bruchkanten, wobei der jeweils analysierte Bereich durch eine farbige Linie gekennzeichnet wurde.

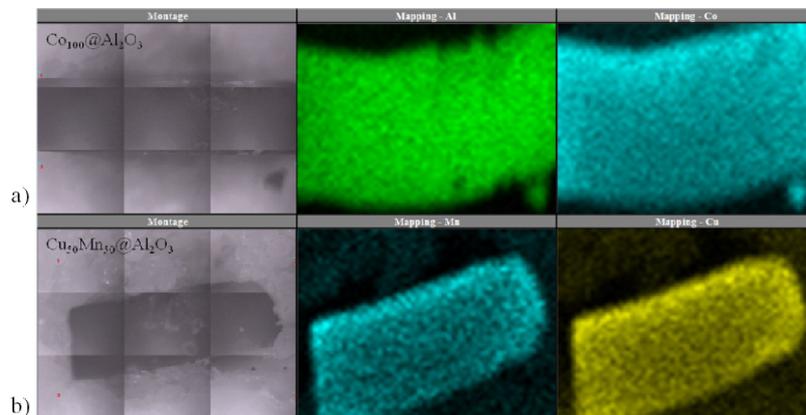
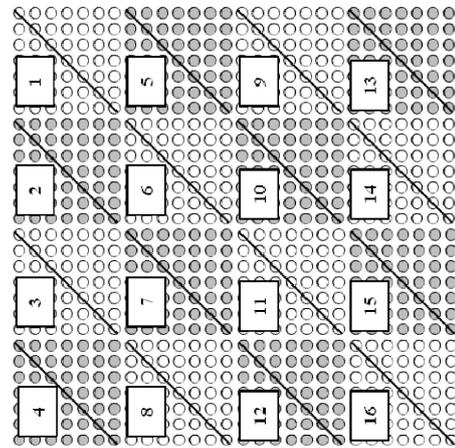
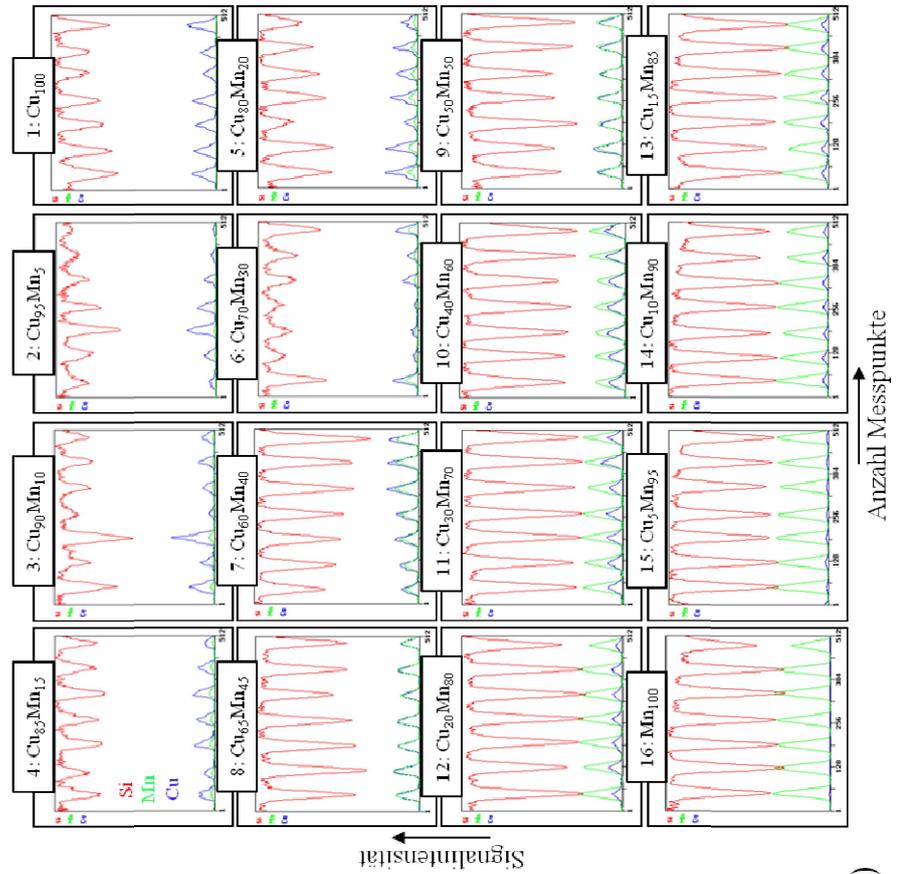


Abbildung 6.27: Ergebnisse des Elementmappings mittels standardfreien μ -RFA der Bruchkanten von Al_2O_3 -Substraten, die im Tauchbad mit a) Co_{100} - und b) $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Oxid beschichtet wurden. Für die Untersuchung wurden die Substrate bzw. Bruchstücke in Kerzenwachs eingebettet. Die links dargestellten Fotomontagen zeigen die untersuchten Bruchkanten.



b)

a)

Abbildung 6.28: Ergebnisse der Linienanalysen mittels standardfreier μ -RFA der auf einem Si-Substrat abgeschiedenen $\text{Cu}_x\text{Mn}_{100-x}$ -Mischoxidbibliothek: a) Lage der untersuchten Linien und b) Vergleich der erhaltenen Messdiagramme.

6.7 Veröffentlichungen

Diplomarbeit

B. Weidenhof, Synthese und Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken für die Schadstoffreduzierung in Abgasen, *Diplomarbeit, Universität des Saarlandes*, **2007**.

Begutachtete Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften

B. Weidenhof, M. Reiser, K. Stöwe, W. F. Maier, M. Kim, J. Azurdia, E. Gulari, E. Seker, A. Barks, R. M. Laine, High-Throughput Screening of Nanoparticle Catalysts Made by Flame Spray Pyrolysis as Hydrocarbon/NO Oxidation Catalysts, *Journal of American Chemical Society* **2009**, *131*, 9207-9219.

++ Highlighted in *Nature Chemistry*: N. Withers, Nanoparticle Catalysis: Found in a Flash, *Nature Chemistry*, **2009**, DOI: 10.1038/nchem.300.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, M. Krämer, W. F. Maier, S. Herminghaus, R. Seemann, Optimized Droplet-based Microfluidics Scheme for Sol-Gel Reactions, *Lab on a Chip* **2010**, *10*, 1700-1705.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, M. Krämer, R. Seemann, S. Herminghaus, W. F. Maier, Template-free Preparation of Mesoporous Silica Spheres through Optimized Microfluidics, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2091-2095.

K. Stöwe, W. F. Maier, B. Weidenhof, High-Throughput Materials Discovery by Inkjet-Printing of Composition Spread Libraries, *MRS Proceedings* **2012**, DOI: 10.1557/opl.2012.203.

Buchbeiträge

B. Weidenhof, A. Speicher, Synthesis of Nedocromil Analogon in *Reactions and Synthesis in the Organic Chemistry Laboratory*, Eds.: L. F. Tietze, T. Eicher, U. Diederichsen, A. Speicher, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland **2007**, 357-365, ISBN: 978-3-527-31223-8.

V. Chokkalingam, R. Seemann, B. Weidenhof, W. F. Maier, Droplet-based Microfluidic Scheme for Complex Chemical Reactions in *Advances in Microfluidics*, Ed.: R. Kelly, Intech, **2012**, 77-96, ISBN: 978-953-51-0106-2.

Patentanmeldung

Patent DE 10 2009 002 182 A1: Katalytische Filter, insbesondere Dieselpartikelfilter, sowie Verfahren zur Herstellung einer katalytischen Zusammensetzung für einen solchen. Angemeldet am 03. April 2009, veröffentlicht am 16. September **2010**, Anmelder: Evonik Degussa GmbH, J. Eberspächer GmbH & Co. KG; Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Universität des Saarlandes, Volkswagen AG, Erfinder: M. Bachmann, H.-R. Volpp, B. Weidenhof, S. C. Zucco, M. Kröll, A. Gorski, K. Stöwe, L. Hensgen, S. Jayavel.

Konferenzbeiträge

G. Frenzer, K. Stöwe, B. Weidenhof, Combinatorial Discovery of Catalysts for the Reduction of Diesel Engine Exhaust Emissions, *40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, Deutschland **2007**.

G. Frenzer, K. Stöwe, B. Weidenhof, Combinatorial Discovery of Catalysts for the Reduction of Diesel Engine Exhaust Emissions, *EuroCombiCat*, Bari, Italien **2007**.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, W. F. Maier, S. Herminghaus, R. Seemann, Synthesis of Silica Microparticles with Step-Emulsification Microfluidics, *12th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS)*, San Diego, USA **2008**.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, W. F. Maier, S. Herminghaus, R. Seemann, Controlled Production of Monodispersed Silica Microspheres using a Double Step-Emulsification Device, *6th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels (ICNMM)*, Darmstadt, Deutschland **2008**.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, W. F. Maier, S. Herminghaus, R. Seemann, Step-Emulsification Microfluidics for Production of Monodispersed High Surface Area Silica Microparticles, *1st European Conference on Microfluidics (MicroFlu'08)*, Bologna, Italien **2008**.

K. Stöwe, L. Hensgen, J. Selvakumar, B. Weidenhof, Combinatorial Discovery of Catalysts for the Reduction of Diesel Engine Exhaust Emissions, *1st International Combinatorial Catalysis Symposium (ICCS)*, Daejeon, Korea **2008**.

B. Weidenhof, K. Stöwe, Combinatorial and High-Throughput Discovery of New Heterogeneous Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Propane, *5th International Conference on Combinatorial and High-Throughput Materials Science*, Kloster Seeon, Deutschland **2008**.

K. Stöwe, L. Hensgen, J. Selvakumar, B. Weidenhof, Combinatorial Discovery of Catalysts for the Reduction of Diesel Engine Exhaust Emissions, *Achema*, Frankfurt, Deutschland **2009**.

B. Weidenhof, L. Hensgen, S. Jayavel, K. Stöwe, A. Gorski, H.-R. Volpp, T. Seemann, V. Zöllmer, D. Kößler, K. Ortner, T. Jung, M. Kröll, S. Calvo Zueco, H. Ferkel, M. Bachmann, Katalytisch aktive Nanowerkstoffe für Oberflächen in Verbrennungsmotoren und im Abgasstrang „NanoKat“, *42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, Deutschland **2009**.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, W. F. Maier, S. Herminghaus, R. Seemann, Platinum Doped Mesoporous Silica Spheres by Optimized Microfluidic Sol-Gel Synthesis Scheme, *8th International ASME Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels (ICNMM)*, Montreal, Kanada **2010**.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, W. F. Maier, S. Herminghaus, R. Seemann, Preparation of Platinum Doped Silica Catalytic Microspheres through Microfluidic Synthesis Route, *14th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (μ TAS)*, Groningen, Niederlande **2010**.

V. Chokkalingam, B. Weidenhof, M. Hein, W. F. Maier, R. Seemann, Template-Free Preparation of Platinum Doped Silica Catalyst Microspheres Through a Microfluidic Scheme, *2nd European Conference on Microfluidics (MicroFlu'10)*, Toulouse, Frankreich **2010**.

K. Stöwe, B. Weidenhof, High-Throughput Materials Discovery by Inkjet-Printing of Composition Spread Libraries Prepared by Sol-Gel Recipes, *International Workshop on Materials Dis-*

covery by Scale-Bridging High-Throughput Experimentation and Modelling, Bochum, Deutschland **2010**.