

**Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien
für PEM Brennstoffzellen
und
Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken
mittels Inkjet-Printing-Techniken**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Maximilian Weber

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums: 27.05.2016

Dekan: Prof. Dr. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Stöwe

Prof. Dr. Guido Kickelbick

Vorsitz: Prof. Dr. Andreas Speicher

Akad. Mitarbeiter: Dr. Andreas Rammo

*A Mind is like a Parachute.
It doesn't work,
if it is not open*

Frank Zappa

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom März 2011 bis Juni 2014 an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken, am Lehrstuhl für Technische Chemie in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier, unter der Leitung von Prof. Dr. Klaus Stöwe.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Stöwe für die Überlassung der interessanten Themengebiete, der Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen, seine Diskussionsbereitschaft und sein reges Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Wilhelm F. Maier danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und seine Großzügigkeit in allen Belangen.

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

Herrn Prof. Dr. Holger Kohlmann und Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick möchte ich ferner für die wissenschaftliche Begleitung während meiner Promotion danken.

Auch möchte ich mich bei unseren Projektpartnern der Umicore AG & Co. KG bedanken. Insbesondere bei Herrn Dr. Daniel Herein und Frau Annett Reichl möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit und die hilfreichen und lehrreichen Diskussionen bedanken.

Herrn Dipl.-Ing Jörg Schmauch danke ich für die Aufnahme zahlreicher REM- und TEM-Bilder.

Herrn Dr. Markus Koch danke ich für die REM-Aufnahmen der gedruckten ITO-Filme.

Herrn Jonas Sander danke ich für die ICP-MS-Messungen.

Frau Marion Roth möchte ich für die vielen hilfreichen Diskussionen bezüglich den Leitfähigkeitsmessungen danken.

Herr Dr. Simon Swislocki möchte ich für die Hilfe bei den Messungen am Gasphasenreaktor danken.

Dr. Robert Haberkorn möchte ich für seine stete Diskussionsbereitschaft und die Hilfestellung bei den Realbauanalysen bedanken.

Den Festangestellten des Arbeitskreises bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Bei Rudolf Richter möchte ich mich für alle Konstruktionen, Reparaturen und die einfache und schnelle Anfertigung von Konstruktionszeichnungen bedanken. Bei Heike Hölzgen möchte ich mich für die Einweisung in die RFA, ihre stete Hilfsbereitschaft und die vielen Tipps aus den Bereichen Labor u. Analytik bedanken. Auch hatte sie in der letzten Zeit immer ein offenes Ohr für alle meine Belange. Elisabeth Fünfrohen möchte ich für ihren offenen und warmherzigen Umgang danken, ihre gute Laune und nicht zu vergessen, die fabelhafte Organisation der Skiausflüge. Susanne Kern-Schuhmacher sei gedankt für die Hilfestellung bei sämtlichen organisatorischen

Abläufen und die tollen Gespräche am Mittagstisch. Es hat mir eine wahnsinnige Freude gemacht, mit euch zusammenzuarbeiten! Bei Christof Thome möchte ich mich für die Hilfe bei der Anfertigung der LabVIEW-Programme bedanken.

Herrn Joachim Kriesamer gebührt mein Dank für alle Spezialanfertigungen und alle seine Verbesserungsvorschläge meiner Ideen. Ausserdem sei ihm für die unzähligen Photographien und die köstlichen Essen gedankt.

Ein großer Dank geht auch an alle ehemaligen Mitarbeiter des Arbeitskreises für das hervorragende Arbeitsklima, die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die gute Laune, auch wenn mal alles nicht so lief. Besonders möchte ich mich hier bei Cennet Dogan, Frank Welsch, Markus Hammes, Simon Swislocki, Marion Roth, Stephan Roos, Adrian Gärtner und Martin Valtchev bedanken. Es war mir eine Freude mit euch zusammenzuarbeiten und ist mir immer wieder eine Freude, wenn wir uns treffen. Danke für die schönen Jahre!

Auch bei den „jüngeren“ Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die schöne Zeit und vor allem die daraus entstandenen Freundschaften bedanken. Dies gilt für unsere ehemaligen Bachelor-Kandidaten Lars-Arne Meyer und Anna Zimmermann, für meine beiden Vertiefungsstudenten Alexandra Paul und Marcel Lambert, meine „HiWinesse“ Isabel Filbrich und zu guter letzt Andreas Giehr, der sich doch tatsächlich unter meiner Obhut durch eine Bachelor- und eine Masterarbeit gequält hatte. Danke für die Bereicherung unserer Arbeitsgruppe, die gute Laune und die Zeit, die wir ausserhalb der Uni als Freunde verbracht haben und verbringen werden!

Auch möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kommilitonen bedanken, es war eine sehr schöne Zeit. Auch wenn wir uns nicht mehr so häufig sehen, fühlt man sich bei jedem der Treffen nocheinmal direkt an die alte Zeit erinnert. Hier möchte ich mich insbesondere bei Björn „Ray Fincle“ Finkler, Minh Anh-Hyunh, Lisa „LKay“ Karmann, Julia „Julka“ Krez, Dominik „Brownie“ Becker, Daniel Meidlinger, Marcel Wirtz, Lisa „Liz Power“ Dejon und Manuel Klos bedanken. Es waren viele unvergessene Jahre und ich hoffe, dass noch viele weitere dazukommen!

Zu guter Letzt geht ein Riesendank an die drei Muske(l)tiere Eric Kavelius, Jure Malenica und Viktor Wolf. Vielen Dank für die Hilfe und Unterstützung sowohl auf fachlicher, wie auch privater Seite. Ohne Euch hätte diese Arbeit nicht begonnen und erst recht nicht zu Ende geführt werden können. Vielen Dank für alles aus tiefstem Herzen!

Auf der privaten Seite möchte ich mich bei meinem alten Grundschulfreund Micha Gratz bedanken, für all seine Unterstützung und Hilfe, egal wie schlecht die Zeiten waren. Ohne dich wäre ich heute nicht da, wo ich jetzt bin! Auch möchte ich mich bei meinem ehemaligen Mitbewohner, Mitmusiker, jetzigen (quasi-)Nachbar und natürlich langjährigen Freund Benjamin Behringer für seine Hilfe und Unterstützung bedanken. Ich freue mich schon auf die nächsten Jahre in unserer „Erwachsenen-WG“ und alles, was noch kommen mag. Das Ganze gilt natürlich auch für deine bessere Hälfte, die Dame des Hauses und Sportikone Mariele. Danke für alles!

Bei Johannes möchte ich mich für all das bedanken, was uns beide zu Brüdern macht. Danke für alle Gespräche, das Vertrauen und die Unterstützung in jeglichen Belangen! Ein großer Dank richtet sich natürlich auch an meine Oma Rosie, die mich seither in allen erdenklichen Situationen unterstützt hat, genau wie Charlotte

Klee, die mir durch ihre Hilfe viele Dinge erst ermöglicht hatte. Danke für alles!

Meiner Lebensgefährtin Angela Klein kann ich gar nicht genug danken, insbesondere für die Unterstützung der letzten Jahre, die fantastische, gemeinsame Zeit und ihre Geduld, die sie mit mir hatte. Danke für alles vergangene, alles was noch kommen wird und unsere gemeinsame Zukunft!

Ohne mein größtes Hobby wäre vieles auch nicht in dem Maße möglich gewesen. In diesem Sinne möchte ich mich bei meinen Bandkollegen Christian Heyer, Mathias Rudolph, Alexander Fett und Marcel Lambert für die tolle Zeit und ihre Geduld mit mir bedanken. Stay heavy, my friends!

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit lässt sich in zwei unterschiedliche Themengebiete einteilen. Der erste Teil beschäftigt sich im Rahmen des BMWi-Projektes „NeoKarll“ mit der Suche nach neuartigen, oxidischen Elektrodenmaterialien für Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEMFC) in Kooperation mit der Umicore AG & Co. KG. Hierzu wurde eine hochdurchsatzgeeignete Synthesemethode entwickelt, welche die kombinatorische Darstellung von Mischmetalloxidbibliotheken als dünne Filme über Sol-Gel-Prozesse erlaubt. Weiterhin wurde ein Screeningsystem aufgebaut, welches die automatisierte Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit von Materialbibliotheken ermöglicht. Nach erfolgter Hochdurchsatzsynthese (HTS) und Screening wurden die gefundenen Treffer konventionell synthetisiert und charakterisiert, um so deren potentielle Eignung für die Anwendung in PEMFCs abschätzen zu können.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschreibt die Methodenentwicklung zur Darstellung von diskreten Gradientenbibliotheken mittels Inkjet-Printing-Techniken am Beispiel heterogener Katalysatoren und elektrisch leitfähiger dünner Filme. Neben der Herstellung von geeigneten Materialtinten spielen die Substrate eine herausragende Rolle für die Entwicklung von HTS-Methoden.

Abstract

In this thesis, we discuss two different subjects. First, in the BMWi project „NeoKarll“, we searched for novel, oxidic electrode materials for PEM fuel cells together with Umicore AG & Co. KG. Therefore, we developed a high-throughput synthesis method (HTS) allowing the combinatorial preparation of mixed metal oxide libraries as thin films employing sol-gel processes. In addition, we implemented a screening environment, which allowed us to collect the electrical conductivity of material libraries in an automated manner. After the HTS and screening, we focused on the conventional synthesis and characterisation of the hits to determine their potential of applicability in PEM fuel cells.

Second, we developed a method for the preparation of discrete composition spreads using inkjet printing techniques. As examples, we chose heterogeneous catalysts and electrically conducting thin films. In addition to the development of suitable material inks for the inkjet printing process, the substrates also play a prominent role in the development of HTS methods. For the preparation of materials libraries of heterogeneous catalysts, we prepared and characterized porous substrates. The printing of electrically conducting films necessitated a surface modification, which allowed to create hydrophilic spots in a hydrophobic environment.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
ACCA	tatsächlicher Kontaktwinkel (<i>actual contact angle</i>)
ADCA	Vorzugswinkel (<i>advancing contact angle</i>)
AFC	alkalische Brennstoffzelle (<i>alkaline fuel cell</i>)
APCA	scheinbarer Kontaktwinkel (<i>apparent contact angle</i>)
Appl. Vol.	appliziertes Volumen
ATO	Antimon-dotiertes Zinnoxid (<i>antimony-doped tin oxide</i>)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflexion</i>)
AV	Absperrventil
BE	Basiselement
BET	Stickstoffadsorption nach Brunauer-Emmett-Teller
<i>i</i> -BuOH	<i>iso</i> -Butanol
<i>n</i> -BuOH	<i>n</i> -Butanol
BuSiCl ₃	Butyltrichlorsilan
<i>t</i> -Butyl-SiPh ₂ Cl ₂	<i>tert</i> -Butyldiphenyldichlorsilan
bzw.	beziehungsweise
C ₂ O ₄	Oxalat
<i>n</i> -C ₅ OH	<i>n</i> -Pentanol
C ₁₈ SiCl ₃	Octadecyltrichlorsilan
ca.	circa
CB	Industrieruß (<i>carbon black</i>)
CCD	ladungsgekoppeltes Bauelement (<i>charge coupled device</i>)
CIJ	kontinuierliches Tintenstrahl Druckverfahren (<i>continuous inkjet printing</i>)
CLP	Kontaktlinienpinning (<i>contact line pinning</i>)
CNF	Kohlenstoffnanofasern (<i>carbon nanofibers</i>)
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (<i>carbon nanotubes</i>)
CSD	chemische Lösungsabscheidung (<i>chemical solution deposition</i>)
d. h.	das heißt
DE	Dotierelement
dest.	destilliert
DMF	Dimethylformamid
DoD	drop-on-demand
DWH	Drei-Wege-Hahn
ecIRT	emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie (<i>emissivity-corrected infrared thermography</i>)
ECSA	elektrochemisch aktive Oberflächen (<i>electrochemical active surface area</i>)
EDX	energiedisperse Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EG	Ethylenglykol
engl.	englisch
Et ₂ SiCl ₂	Diethyldichlorsilan
etc.	etcetera

EtOH	Ethanol
EtSiCl ₃	Ethyltrichlorsilan
ex-MMT	exfoliertes Montmorillonit
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>extended X-ray absorption fine structure</i>)
FA	Ameisensäure (<i>formic acid</i>)
Fl.	Flüssigkeit
FPA	<i>focal plane array</i>
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid (<i>fluorine-doped tin oxide</i>)
GC	Gaschromatographie
GDL	Gasdiffusionsschicht (<i>gas diffusion layer</i>)
geschm.	geschmolzene
ggf.	gegebenenfalls
HAc	Essigsäure (<i>acetic acid</i>)
HTS	Hochdurchsatzsynthese (<i>highthroughput synthesis</i>)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (<i>inductive coupled plasma</i>)
ICSD	<i>International Crystal Structure Database</i>
IJP	Inkjet Printing
IR	Infrarot
ITO	Indium-dotiertes Zinnoxid (<i>indium-doped tin oxide</i>)
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
Konz.	Konzentration
KZ	Koordinationszahl
LSM	La _{0,8} Sr _{0,2} MnO _{3-δ}
MAS	Rotation im magischen Winkel (<i>magic angle spinning</i>)
MCFC	geschmolzene Carbonat-Brennstoffzelle (<i>molten carbonate fuel cell</i>)
MDK	Mikrodosierkopf
ME	2-Methoxyethanol
Me ₂ SiCl ₂	Dimethyldichlorsilan
Me ₃ SiCl	Trimethylchlorsilan
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (<i>membrane electrode assembly</i>)
MEMS	Mikrosystemtechnik (<i>microelectromechanical system</i>)
MFC	Massendurchflussregler (<i>mass-flow controller</i>)
MPA	3-Mercaptopropionsäure (<i>3-mercapto propionic acid</i>)
MeSiCl ₃	Methyltrichlorsilan
MS	Massenspektroskopie
MTW	Makro Tools Works
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
o. ä.	oder ähnliche
OA	Oleylamin
OAc	Acetat
OCV	offene Zellspannung (<i>open cell voltage</i>)
OEt	Ethoxid

OLED	organische Leuchtdiode (<i>organic light-emitting diode</i>)
OMC	geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (<i>ordered mesoporous carbons</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (<i>oxygen reduction reaction</i>)
ÖS	Ölsäure
OTS	Octadecyltrichlorsilan
P	Peripherie des Tropfens
P123	Polyethylenglykol-block-polypropylenglykol-block-polyethylenglykol
PAc	Propionsäure (<i>propionic acid</i>)
PADCA	praktischer Vorzugswinkel (<i>practical advancing contact angle</i>)
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (<i>phosphoric acid fuel cell</i>)
PANI	Polyanilin
PCBM	Mono(1-[3-(methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl)-[6,6]C ₆₁
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b]dithiophen)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazol)]
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PEEK	Polyetheretherketon
PEG	Polyethylenglykol
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle (<i>polymer electrolyte membrane fuel cell</i>)
PFC ₁₀ Me ₂ SiCl	1H,1H,2H,2H-Perfluordecyldimethylchlorsilan
PFC ₁₂ SiCl ₃	1H,1H,2H,2H-Perfluordodecyltrichlorsilan
Ph ₂ SiCl ₂	Diphenyldichlorsilan
Ph ₃ SiCl	Triphenylchlorsilan
PPY	Polypyrrolidon
PRCA	praktischer Rückzugswinkel (<i>practical receding contact angle</i>)
<i>i</i> -Pro	<i>iso</i> -Propoxid
<i>i</i> -PrOH	<i>iso</i> -Propanol
<i>n</i> -Pro	<i>n</i> -Propoxid
PSBTBT	Poly[(4,4'-bis-(2-ethylhexyl)-dithieno(3,2-b;2',3'-d)silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl]
PVA	Polyvinylalkohol
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat (<i>lead zirconate titanate</i>)
RCA	Rückzugswinkel (<i>receding contact angle</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rel.	relativ
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RG	Raumgruppe
RHE	reversible Wasserstoffelektrode (<i>reversible hydrogen electrode</i>)
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
SAM	selbstorganisierte Monolage (<i>self-assembled monolayer</i>)
SDC	Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{2-δ}
SMSI	starke Metall-Träger-Wechselwirkung (<i>strong metal-support interaction</i>)
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (<i>solid oxide fuel cell</i>)
TADCA	theoretischer Vorzugswinkel (<i>theoretical advancing contact angle</i>)

Tab.	Tabelle
TE	Thermoelement
TFT	Dünnschichttransistor (<i>thin film transistor</i>)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGS	Thioglyoxylsäure
THF	Tetrahydrofuran
TiO ₂ -NTs	Titanoxidnanoröhren (<i>titania nanotubes</i>)
TR	Temperaturregler
TRCA	theoretische Rückzugswinkel (<i>theoretical receding contact angle</i>)
u. a.	unter anderem
UM	unmodifiziertes Substrat
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
v. a.	vor allem
vgl.	vergleiche
XAFS	Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (<i>X-ray absorption fine structure</i>)
XANES	Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (<i>X-ray absorption near edge structure</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
YCA	Youngscher Kontaktwinkel (<i>Young's contact angle</i>)
Z	Zentrum des Tropfens
z. B.	zum Beispiel
ZAF	Ordnungszahl, Absorption, Fluoreszenz
Zstzg.	Zusammensetzung

Symbolverzeichnis

A	Konstante
β	Konstante
Bo	Bond-Zahl
ΔG	Gibbsche freie Enthalpie [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
ΔH	Enthalpie [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]
d	Dicke der Presslingsschicht [mm]
d_0	Tropfendurchmesser im Flug [μm]
d_a	apikaler Abstand
D_{ab}	Diffusionskoeffizient des Hochsieders im Niedersieder [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$]
d_{con}	Kontaktdurchmesser [μm]
d_e	äquatorialer Abstand
D_i	Durchmesser des Tropfens bei Aufprall [μm]
D_m	maximaler Tropfendurchmesser auf Substrat [μm]?
d_n	Kapillarendurchmesser [μm]
d_{Tropfen}	Tropfendurchmesser [μm]
ϵ	Verzerrungsparameter
E	elektrochemisches Potential [V]
\vec{E}	elektrische Feldstärke [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]
η	dynamische Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]
η	Wirkungsgrad [%]
F	Faraday-Konstante [$96.485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$]
FB	molare Flächenbeladung [$\text{nmol}\cdot\text{mm}^{-2}$]
γ	Oberflächenspannung [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
$\Delta\gamma$	Unterschied der Oberflächenspannung zwischen Peripherie und Zentrum des Tropfens [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]
g	Erdbeschleunigung [$9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$]
h	Stunden
i	Stromdichte [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
I_{AB}	Strom zwischen Kontaktpunkten A und B [A]
$J(r)$	Konvektionsstrom
K_L	Konstante
L	charakteristische Länge [m]
M	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Ma	Marangoni-Zahl
MB	molare Massenbeladung [$\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}$]
n	Anzahl ausgetauschter Elektronen der elektrochemischen Reaktion
Oh	Ohnesorge-Zahl
ρ	Dichte [$\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$]
σ	spezifische Leitfähigkeit
σ_l	Grenzflächenspannung flüssig-gas [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
σ_s	Grenzflächenspannung fest-gas [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
σ_{sl}	Grenzflächenspannung fest-flüssig [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]

θ	gemessener Kontaktwinkel [°]
θ_{eqm}	Gleichgewichtskontaktwinkel [°]
θ_{rec}	Rückzugswinkel [°]
θ_Y	Youngscher Kontaktwinkel [°]
θ^*	statischer Vorzugswinkel [°]
t^*	dimensionslose Zeit
p	Tropfenabstand [μm]
p^*	dimensionsloser Tropfenabstand
ρ	spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]
R_{con}	Kontaktradius [mm]
R	gemessener Widerstand [Ω]
r	radialer Abstand zwischen Tropfenzentren [mm]
$R_{\text{AB,CD}}$	stromloser Widerstand [Ω]
Re	Reynolds-Zahl
S	Formfaktor
t	Zeit [s]
T_{ist}	Ist-Temperatur [°C]
T_{soll}	Soll-Temperatur [°C]
u	Positionsparameter von O^2
U_{CD}	Spannung zwischen Kontaktpunkten C und D [V]
U_T^*	dimensionslose Achsenfahrtgeschwindigkeit
v	Geschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
v_i	Tropfengeschwindigkeit bei Aufprall [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
V_{Tropfen}	Tropfenvolumen [pL]
w	Linienbreite [μm]
W_{el}	geleistete elektrische Arbeit [$\text{W} \cdot \text{s}$]
We	Weber-Zahl
X	Umsatz [%]
ω	spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$]
Z	inverse Ohnesorge-Zahl [Oh^{-1}]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Brennstoffzellen	1
1.2	Die PEMFC	2
1.2.1	Alternative Elektrodenmaterialien für PEMFCs	6
1.3	Inkjet Printing (IJP)	10
1.3.1	Funktionsweise eines piezogetriebenen DoD-Inkjet Printers	12
1.3.2	Der Inkjet-Druck von Flüssigkeiten	15
1.3.2.1	Grundlagen der Gleichgewichtsbenetzung	15
1.3.2.2	Die Bildung von Tropfen	17
1.3.2.3	Tropfenaufrall und Gleichgewichtsbenetzung des Substrates	19
1.3.3	Der Druck von Linien und Flächen	22
1.3.4	Trocknung von Flüssigkeiten auf einem Substrat	25
1.3.5	Inkjet Printing in der kombinatorischen Forschung und Materialentwicklung	28
1.4	Elektrochemische Anodisierung	32
1.5	Eigenschaften von Zinnoxiden	36
1.5.1	Elektronische Eigenschaften von SnO ₂	36
1.5.2	Strukturelle Eigenschaften von SnO ₂	37
1.5.3	Aliovalente Dotierung von SnO ₂	39
1.5.4	Literaturüberblick über aliovalent dotiertes SnO ₂	40
1.6	Zielsetzung	45
2	Eigene Ergebnisse und Diskussion	47
2.1	Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für PEMFCs	47
2.1.1	Grundsätzliche Überlegungen und Vorgehensweise	47
2.1.2	Entwicklung einer Hochdurchsatzsynthese für die Darstellung kombinatorischer Dünnschichtbibliotheken	48
2.1.3	Entwicklung einer Hochdurchsatzscreeningmethode für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	53
2.1.4	Darstellung der ersten Generation	56
2.1.5	Konventionelle Charakterisierung der gefundenen Treffer	59
2.1.5.1	Bestimmung des spezifischen Widerstandes nach van der Pauw ¹	60
2.1.5.2	Ergebnisse der Röntgenpulverbeugungsexperimente	61
2.1.5.2.1	Untersuchung von Nb _x Sn _{1-x}	61
2.1.5.2.2	Untersuchung von Ta _x Sn _{1-x}	64
2.1.5.2.3	Untersuchung von W _x Sn _{1-x}	65

2.1.6	Überarbeitung des Projektplanes und festkörperchemische Untersuchungen dotierter Zinnoxide	67
2.1.6.1	Untersuchung des thermischen Verhaltens dotierter Zinnoxide mittels Röntgenbeugung	69
2.1.6.1.1	Kalzinationsverhalten von Nb_xSn_{1-x}	70
2.1.6.1.2	Kalzinationsverhalten von Ta_xSn_{1-x}	71
2.1.6.1.3	Kalzinationsverhalten von W_xSn_{1-x}	72
2.1.6.2	Untersuchung des Dotierverhaltens der dargestellten Zinnoxide	73
2.1.6.2.1	Dotierverhalten von Sb_xSn_{1-x}	74
2.1.6.2.2	Dotierverhalten von W_xSn_{1-x}	76
2.1.6.2.3	Dotierverhalten von Nb_xSn_{1-x}	79
2.1.6.2.4	Dotierverhalten von Ta_xSn_{1-x}	84
2.1.6.2.5	Vergleich von Me_xSn_{1-x} (Me = Nb, Ta, W)	89
2.1.6.3	Leitfähigkeitsmessungen und dabei auftretende Probleme	90
2.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	91
2.1.8	Ausblick und zukünftige Arbeiten	93
2.2	Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken	94
2.2.1	Allgemeines	94
2.2.2	Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren	95
2.2.2.1	Vorangegangene Arbeiten und überarbeitetes Konzept	95
2.2.2.2	Darstellung und Eignung verschiedener Substrate	101
2.2.2.2.1	Elektrochemische Anodisierung	101
2.2.2.2.2	Spincoating von stabilisierten Suspensionen	107
2.2.2.3	Machbarkeitsversuche mit eCIRT als Screeningmethode	115
2.2.2.4	Oberflächenmodifizierung von porösen Substraten	122
2.2.2.5	Verhalten von wässrigen Metallvorstufenlösungen auf modifizierten Substraten	125
2.2.2.6	IJP diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren am Modellsystem Cu-Mn	133
2.2.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	135
2.2.2.8	Ausblick und zukünftige Arbeiten	136
2.2.3	Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken elektrisch leitfähiger dünner Filme	138
2.2.3.1	Entwicklung eines grundlegenden Konzeptes	138
2.2.3.2	Modifizierung von Sol-Gel-Routen	138
2.2.3.2.1	Anforderungen an Sol-Gel Routen	138
2.2.3.2.2	Fluideigenschaften und Druckbarkeit	139
2.2.3.2.3	Entwicklung für den Druck geeigneter Lösungsmittelgemische	141
2.2.3.3	Modifizierung von Substraten	147
2.2.3.3.1	Chemische Oberflächenhydrophobierung	147
2.2.3.3.2	Maskentechniken und Positionierungshilfen	149
2.2.3.3.3	Modifizierte Variante der chemischen Oberflächenstrukturierung	151
2.2.3.4	Applikation dünner Filme mittels Inkjet Printing	152
2.2.3.5	Versuche zur Darstellung von Bibliotheken	155
2.2.3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	157
2.2.3.7	Ausblick und zukünftige Arbeiten	159

3	Experimenteller Teil	160
3.1	Synthesen	160
3.1.1	Synthese dünner Filme über chemische Lösungsabscheidung	160
3.1.2	Kombinatorische Hochdurchsatzsynthese von Dünnschichtmaterialbibliotheken	161
3.1.3	Konventionelle Sol-Gel-Synthesen	161
3.1.3.1	Darstellung der Nb- und Ta-dotierten Zinnoxide	162
3.1.3.2	Darstellung der W-dotierten Zinnoxide	163
3.1.3.2.1	Versuche zur Darstellung geeigneter Wolframvorstufen	163
3.1.3.2.2	Versuche zur Verwendung von W-Vorstufen in der Acetatroute	164
3.1.3.2.3	Versuche zur Verwendung von Sn-Vorstufen in der Pechini-Route	165
3.1.3.2.4	Darstellung W-dotierter Zinnoxide über die Glyoxylsäure-Route	165
3.1.4	Herstellung von heterogenen Cu-Mn-Oxidkatalysatoren	165
3.1.4.1	Nassimprägnierung von Aeroxide® P25 mit Cu-Mn-Lösungen	165
3.1.4.2	Pechini-Route zur Darstellung von Cu ₂₀ Mn ₈₀	166
3.1.5	Darstellung von Materialien mittels IJP-Techniken	166
3.1.5.1	Bestimmung des Tropfenvolumens	170
3.1.5.2	Programmierung zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken	172
3.1.5.3	Synthese heterogener Katalysatoren mittels IJP	177
3.1.5.4	Synthese dünner, elektrisch leitfähiger Filme mittels IJP	177
3.1.6	Darstellung von Substraten für IJP	177
3.1.6.1	Anodisierung von Ti-Folien	177
3.1.6.2	Darstellung und Spincoating von stabilisierten P25-Suspensionen	179
3.1.7	Oberflächenmodifizierung von porösen und unporösen Substraten	180
3.1.7.1	Imprägnierung TiO ₂ -NTs	180
3.1.7.2	Oberflächenmodifizierung von porösen P25-Substraten	181
3.1.7.3	Oberflächenmodifizierung von unporösen Substraten	181
3.1.8	Versuche zur Darstellung von SnO ₂ -basierten Presslingen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach van der Pauw ¹	182
3.2	Angewandte Methoden	183
3.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD)	183
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	184
3.2.3	Leitfähigkeitsmessungen nach van-der-Pauw ¹	184
3.2.4	Aufbau des Screenings zur automatisierten Bestimmung der Leitfähigkeit	184
3.2.5	Kontaktwinkelmessungen	187
3.2.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	187
3.2.7	Bestimmung der katalytischen Aktivität im Gasphasenströmungsreaktor	187
3.2.8	Emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie (eciRT)	188
4	Anhang	190
4.1	Verwendete Chemikalien	190
4.2	Verwendete Geräte und Software	193
4.3	LFK-Daten von ITO auf Rundgläsern	195
4.4	TGA-Kurven dotierter Zinnoxide	197
4.5	REM-Aufnahmen gedruckter ITO-Filme	200
4.6	Technische Zeichnungen	203

5	Abbildungsverzeichnis	206
6	Tabellenverzeichnis	216
7	Literaturverzeichnis	221

1 Einleitung

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf absehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

So schrieb Jules Verne im Jahre 1870 in seinem berühmten Werk „Die geheimnisvolle Insel“ (Originaltitel „L'Île mystérieuse“). Die Entdeckung der Brennstoffzelle, auf welche der berühmte Science-Fiction Author hier anspielt, kann dem englischen Wissenschaftler Sir William Grove und dem deutsch-schweizerischem Wissenschaftler Christian Friedrich Schönbein zugesprochen werden. Beide veröffentlichten die Ergebnisse ihrer Untersuchungen im selben Jahr 1839². Wilhelm Ostwald erkannte 1887 das Potential der Brennstoffzelle und kündigte, auch aufgrund des hohen, von ihm berechneten theoretischen Wirkungsgrades von 83 %, mit den Worten:

„Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert [...], dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Denken wir nur, wie [...] sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! Kein Rauch, kein Ruß, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr[...]“

eine technologische Revolution der Großindustrie an. Seine Arbeiten führten zu Beginn des 20. Jahrhunderts zu einer Vielzahl an Konstruktionsvorschlägen, um die Anwendbarkeit der Brennstoffzelle zu realisieren. Unlösbare Werkstoffprobleme und das damalige Unvermögen der Wissenschaft, die chemischen Vorgänge in einer Brennstoffzelle zu klären, führten jedoch zu keinen bahnbrechenden Fortschritten. Die Idee rückte infolgedessen aus dem Zentrum naturwissenschaftlicher und ingenieur-technischer Forschung und Entwicklung heraus². Erst im Laufe der letzten 20–30 Jahre kam es, aufgrund der Umweltproblematik und den daraus resultierenden Versuchen, alternative Methoden zur Energieumwandlung und -speicherung zu etablieren, erneut zu einem wissenschaftlichen und technologischen Aufschwung in der Entwicklung von Brennstoffzellen.

1.1 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie, welche in einem Brennstoff gespeichert ist, direkt in elektrische Energie um. Im Gegensatz zu Batterien ist die bei der chemischen Reaktion freiwerdende Energie nicht in dem System selbst gespeichert, sondern wird von außen kontinuierlich über einen sogenannten Brennstoff hinzugeführt. Bei diesem handelt es sich beispielsweise um molekularen Wasserstoff, welcher mit Sauerstoff als Oxidationsmittel in einer elektrochemischen Reaktion abreagiert. Durch die kontinuierliche Zufuhr der Brennstoffe von außen wird ein wesentliches Problem der Batterientechnologie umgangen, nämlich die dort auftretende geringe spezifische Energiedichte².

Es wird zwischen verschiedenen Brennstoffzellentypen unterschieden, wobei der grundsätzliche Aufbau allen gemein ist. Sie bestehen aus zwei Elektroden, an denen die jeweiligen Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse ablaufen. Die beiden Elektroden sind durch eine semipermeable Membran bzw. einen Elektrolyten voneinan-

der getrennt. Die Membran ist lediglich für eine der beiden Komponenten, welche bei der elektrochemischen Reaktion entstehen, durchlässig und undurchlässig für die andere bzw. für die bei der Reaktion frei werden den Elektronen. Unterschieden wird zwischen der alkalischen Brennstoffzelle (AFC, engl. *alkaline fuel cell*), der Polymerelektrolytbrennstoffzelle (auch Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle, PEMFC, engl. *polymer electrolyte fuel cell* bzw. engl. *proton exchange membrane fuel cell*), der Phosphorsäurebrennstoffzelle (PAFC, engl. *phosphoric acid fuel cell*), der Schmelzcarbonatbrennstoffzelle (MCFC, engl. *molten carbonate fuel cell*) und der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC, engl. *solid oxide fuel cell*). Spezifische Charakteristika dieser unterschiedlichen Typen sind in Tab. 1.1 aufgeführt³.

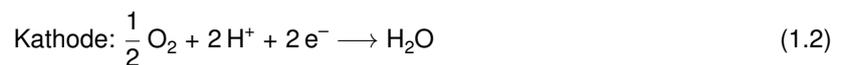
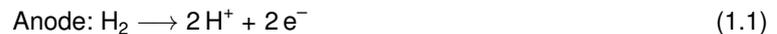
Tab. 1.1: Übersicht über unterschiedliche Brennstoffzellentypen mit ihren jeweiligen Charakteristika (η = Wirkungsgrad)³.

Parameter	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
$T_{\text{Operation}}$ [°C]	60–120	60–120	160–220	600–800	800–1000
η [%]	45–60	40–60	40–45	45–55	40–65
Elektrolyt	KOH	PEM	H ₃ PO ₄	geschm. Carbonate	O ²⁻ -leitende Keramik
Empfindlichkeit	CO ₂ , CO, S	S, CO	S	S	S

Der Fokus soll im Folgenden auf der PEMFC liegen, da sich diese Arbeit mit der Suche nach Elektrodenmaterialien und deren Charakterisierung für diesen Typ beschäftigt. Die beschriebenen Sachverhalte können zumindest teilweise auch auf andere Brennstoffzellentypen übertragen werden.

1.2 Die PEMFC

Bei Verwendung von molekularem Wasserstoff als Brennstoff laufen in sauren Elektrolyten folgende Reaktionen ab⁴:



An der Anode wird Wasserstoff zu Protonen unter Abgabe von Elektronen oxidiert, wohingegen an der Kathode eine Reduktion des Sauerstoffs zu Oxyanionen erfolgt, welche unmittelbar mit den durch die Membran diffundierten Protonen zu Wasser abreagieren. Insgesamt läuft folgende Reaktion ab:



Die Reaktionen finden an der Grenzfläche zwischen ionisch leitendem Elektrolyten und elektrisch leitender Elektrode statt. Die erzeugte maximale elektrische Energie W_{el} entspricht der Gibbsschen freien Enthalpie ΔG nach⁵

$$W_{el} = -\Delta G \quad (1.4)$$

Das theoretische Potential der Brennstoffzelle E entspricht dann

$$E = \frac{-\Delta G}{nF}, \quad (1.5)$$

wobei n den übertragenen Elektronen der ablaufenden Reaktion entspricht und F der Faraday-Konstante ($96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Da alle benötigten Parameter der diskutierten Reaktion bekannt sind, kann das theoretische Potential der Brennstoffzelle berechnet werden nach:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,340 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96.485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V}. \quad (1.6)$$

Dieser Wert gilt bei einer Temperatur von 298,15 K und einem Druck von 1,013 mbar. Unter der Annahme, dass die gesamte im System vorhandene freie Enthalpie in elektrische Energie umgewandelt werden kann, berechnet sich der thermodynamisch maximal mögliche Wirkungsgrad η der Brennstoffzelle aus dem Verhältnis der Gibbsschen freien Enthalpie ΔG und dem Brennwert ΔH von Wasserstoff⁵.

$$h = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,34}{286,02} = 0,83 \hat{=} 83 \%. \quad (1.7)$$

Im Folgenden wird der grundsätzliche Aufbau und die Funktionsweise einer PEMFC erläutert, bevor auf verschiedene Elektrodenmaterialien konkreter eingegangen wird⁴⁻⁷. Das Kernstück einer PEMFC ist eine Membran, welche idealerweise eine hohe Protonenleitfähigkeit bei minimaler elektrischer Leitfähigkeit und minimaler Permeabilität der Reaktanden aufweist. Neben diesen funktionellen Eigenschaften müssen die Membranen unter den typischen Betriebsbedingungen einer PEMFC eine gute chemische, mechanische, elektrochemische, thermische und hydrolytische Stabilität besitzen⁸. Als Polymere kommen diverse perfluorierte, teilweise fluorierte, nicht fluorierte und Säure-Base-Blends zum Einsatz⁹. Insbesondere das von Dupont entwickelte Nafion[®], ein perfluoriertes Polymer mit funktionellen Sulfonsäuregruppen, ist eines der meistverbreiteten Materialien für die beschriebene Anwendung¹⁰. Die als Elektrolyt dienende Membran befindet sich zwischen Schichten zweier elektrisch leitender, poröser Elektroden, der sog. Gasdiffusionsschicht (GDL, engl. *gas diffusion layer*). Sie dient zur Verteilung der gasförmigen Reaktanden im Katalysatorbett, als Stromabnehmer und als physikalischer Träger der Katalysatorschicht. Zudem ist sie feuchtigkeitsisoliert, um eine Wässerung der Katalysatorschicht zu vermeiden und um einen erhöhten Transport der Reaktanden zu den aktiven Zentren des Katalysators zu sichern^{2,6,11,12}. Die GDL besteht aufgrund dessen hoher Gaspermeabilität und hoher elektrischer Leitfähigkeit meist aus Kohlefaserpapier oder -gewebe. An der Grenzfläche zwischen dieser Elektroden und dem Elektrolyten befindet sich eine dünne Schicht des Katalysator-Elektrodenmaterials, bei welchem es sich meist um Ruß-geträgertes Platin handelt². Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität bzw. der CO-Toleranz kommen auch verschiedene Pt-Legierungen als Katalysatoren in Frage¹³, z. B. Pt-Ru¹⁴⁻¹⁷, Pt-Mo¹⁸⁻²⁰, Pt-Ni²¹ und Pt-Co^{22,23}. Die genannten Einzelkomponenten werden in ihrem Zusammenschluss auch als Membran-Elektroden-Einheit bezeichnet (MEA, engl. *membrane electrode assembly*). Abgeschlossen wird die MEA durch zwei Bipolarplatten (auch Strömungsfeldplatten, engl. *flow field plates*), welche neben der Gaszufuhr der Reaktanden auch den gebildeten Strom, die Wärme und das entstandene Wasser abführen sollen (vgl. Abb. 1.1). Um höhere Spannungen und höhere Ströme zu generieren werden MEAs mit den Bipolarplatten in Serie geschaltet und zu einem Stapel (engl. *stack*) zusammengefügt (vgl. Abb. 1.1)²⁴.

Wasserstoff wird zur Anode der Brennstoffzelle überführt, welcher durch die Gasdiffusionsschicht zu der katalytisch aktiven Schicht diffundiert. Hier erfolgt die Auftrennung von Wasserstoff in Protonen und Elektronen, wobei die Protonen durch die Elektrolytmembran zur Kathode wandern und die Elektronen über einen externen Stromkreislauf abgeführt werden. Analog dazu diffundiert Sauerstoff zur Kathode und wird an der katalytisch aktiven Schicht reduziert, um anschließend mit den durch den Elektrolyten diffundierten Protonen zu reagieren. Das so gebildete Wasser muss wieder abgeführt werden, um die Flutung der Kathodenseite zu verhindern. Für ein besseres Verständnis der ablaufenden Transportprozesse ist eine genauere Betrachtung der gesamten MEA hilfreich. Um eine möglichst hohe Effizienz der Brennstoffzelle zu erreichen, müssen die verschiedenen Transportvorgänge bzw. der gesamte Aufbau der MEA aufeinander abgestimmt werden⁸. Zu

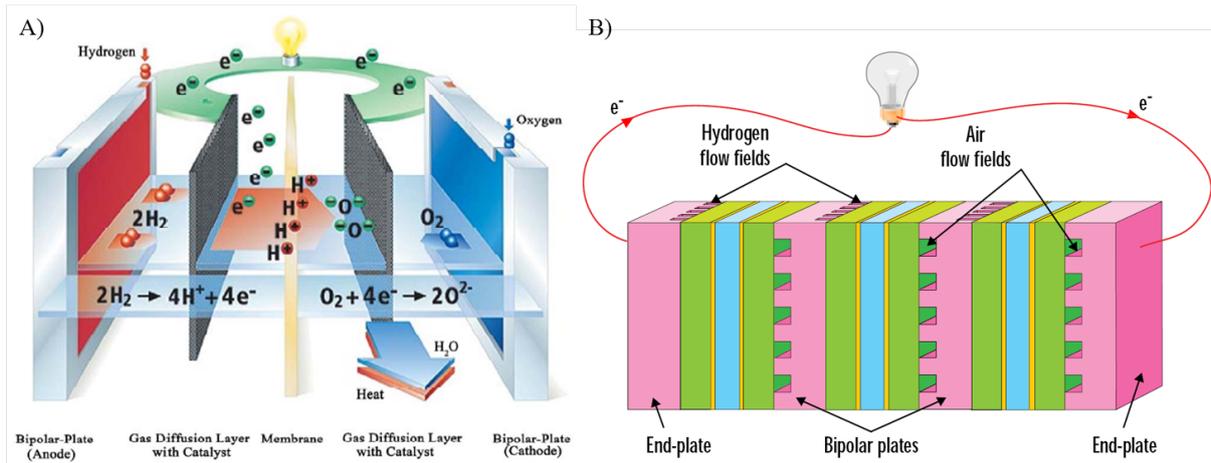


Abb. 1.1: (A) Schematischer Aufbau einer PEMFC mit den ablaufenden Reaktionen an Kathode und Anode⁷ und (B) dem prinzipiellen Aufbau von in Serie geschalteten MEAs und Bipolarplatten zu Erzeugung größerer Spannungen und Ströme²⁴.

diesen Transportprozessen zählen die Diffusion von Protonen aus der Membran zum Katalysator, die Leitung von Elektronen über den Stromkreislauf durch die Gasdiffusionsschicht zum Katalysator und der Transport der Reaktanden und Produkte durch die Gasdiffusionsschicht bzw. die Gaskanäle zu und weg von dem Katalysator (siehe Abb. 1.2).

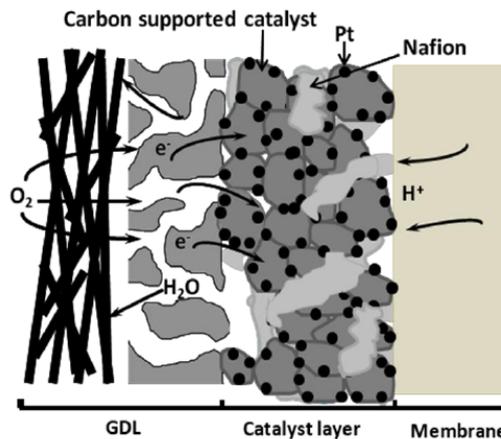


Abb. 1.2: Transportprozesse von Gasen, Protonen und Elektronen in einer PEMFC⁸.

Die drei an der Reaktion beteiligten Spezies Protonen, Elektronen und Gase werden zu den drei Phasen gezählt, welche in der Katalysatorschicht der PEMFC vorliegen²⁵. Die Gesamtheit der hier benannten Transportvorgänge lässt die Wichtigkeit des Kontaktes zwischen den einzelnen Komponenten erahnen. Die Katalysatorschicht muss einen ionischen Kontakt zur Membran und einen elektrischen Kontakt zur Umgebung, neben der Bereitstellung der Reaktanden aufweisen, sodass dieser möglichst vollständig und effizient genutzt werden kann. In die Katalysatorschicht wird bei der Präparation zusätzlich ein Ionomer zugegeben. Hierzu wird eine Art „Tinte“ aus dem Ruß-geträgertem Platin beispielsweise in einer Wasser:*i*-PrOH-Mischung von gelöstem Ionomer hergestellt, welche wahlweise auf die Membran oder die Gasdiffusionsschichten appliziert wird. Die gesamte Einheit aus Gasdiffusionsschichten, Katalysatorschichten und Elektrolyten wird anschließend zu der fertigen MEA verpresst. Das Resultat dieses Prozesses ist ein Elektrokatalysator, welcher einen

elektrischen Kontakt zu der GDL aufweist und durch den dünnen Film des Ionomers auf dessen Oberfläche vollständig ionisch mit der Membran verbunden ist. Dieser dünne Film des Ionomers auf der Katalysatoroberfläche ist zudem essentiell, um bei der Reaktion gebildetes Wasser besser abführen zu können. Andernfalls kann es zu einer Flutung des Katalysators auf der Kathodenseite kommen, wodurch die Diffusion der Reaktanden erschwert ist und die daraus resultierende Transporthemmung zu einem starken Leistungsabfall der Brennstoffzelle im Betrieb führen würde^{4,5}. Das Verhältnis von Ionomer zu Katalysator muss ausgeglichen sein. Ist zu wenig Ionomer in der Katalysatorschicht vorhanden, so ist dieser nicht vollständig ionisch kontaktiert und kann dementsprechend nicht in seiner Gänze genutzt werden. Kommt es im Gegensatz dazu zu einem Überschuss an Ionomer, so ist dieser elektronisch nicht mehr ausreichend kontaktiert und kann ebenfalls nicht vollständig an der Reaktion teilnehmen²⁵.

Die offene Zellspannung (OCV, engl. *open cell voltage*) ist niedriger als die berechnete elektromotorische Kraft und liegt bei Brennstoffzellen im Bereich von 900–1000 mV. Die Ursache für diese Spannungsdifferenz kann auf die Ruhepolarisation zurückgeführt werden, welche beispielsweise durch

- Mischpotentialbildung im H_2O_2 -Pfad ($E_0 = 0,67 \text{ V}$)
- Bildung von Platinoxid bei Potentialen $> 0,8 \text{ V}$
- Diffusion von H_2 durch den Elektrolyten

bedingt sein kann. Praktische Werte der Zellspannung unter Stromlast sind stets, aufgrund von irreversiblen Verlusten, geringer als die beobachtete offene Zellspannung. Spannungsverluste im Betrieb können auf folgende Faktoren zurückgeführt werden:

- Kinetik der elektrochemischen Reaktionen (Aktivierungspolarisation)
- Interne elektrische und/oder ionische Widerstände
- Auftreten einer Massentransportlimitierung
- Vorkommen von internen Leck- oder Kriechströmen
- Diffusion von Reaktanden durch den Elektrolyten

Das wichtigste Leistungscharakteristikum einer Brennstoffzelle ist die sog. Strom-Spannungs-Kennlinie (auch *U-I*-Kennlinie oder Polarisationskurve genannt). Diese ist von einer Vielzahl an Faktoren abhängig, wie der Katalysatorbeladung und -schichtstruktur, Dicke der Membran und dessen Hydratisierungsgrad, dem Design der Kanalstrukturen in den Bipolarplatten, den Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Feuchtigkeit, Flussraten und Konzentration der Reaktanden) und der Homogenität all dieser Faktoren über die gesamte Einheit. In Abb. 1.3 ist eine typische Polarisationskurve, wie sie in PEMFCs zu beobachten ist, dargestellt⁶.

Der starke Abfall der *U-I*-Kennlinie bei kleinen Stromdichten wird hauptsächlich durch die Überspannung der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR, engl. *oxygen reduction reaction*) verursacht. In diesem Zusammenhang wird auch häufig von Aktivierungspolarisation gesprochen. Eine größere Austauschstromdichte führt hier zu geringeren Spannungsverlusten. Ein Ziel in der Katalysatorentwicklung ist daher, die auftretende Überspannung zu verringern, um einen kleineren Spannungsabfall bei niedrigen Strömen erreichen zu können. Bei niedrigen Stromdichten spielen zudem Verluste, welche aufgrund von internen Strömen oder der Diffusion von Reaktanden durch den Elektrolyten zu einem weiteren Abfall der Zellspannung führen, eine gewisse Rolle. Die verwendeten Elektrolytmembranen sind generell undurchlässig für Gase, dennoch kann die Diffusion geringer Mengen an Wasserstoff durch die Membran nicht vollständig unterdrückt werden. Der durch die Membran diffundierte Wasserstoff reagiert direkt mit Sauerstoff auf der Kathodenseite, wodurch kein Übertrag von Elektronen und somit eine Depolarisierung der Kathode stattfindet. Ähnliche Effekte treten auf, wenn durch die Membran ein geringer elektrischer Strom fließen kann. Ein Anstieg der Stromdichte führt zu einer Verarmung von Wasserstoff an der Anode, wodurch die Triebkraft der Wasserstoffdiffusion durch die Mem-

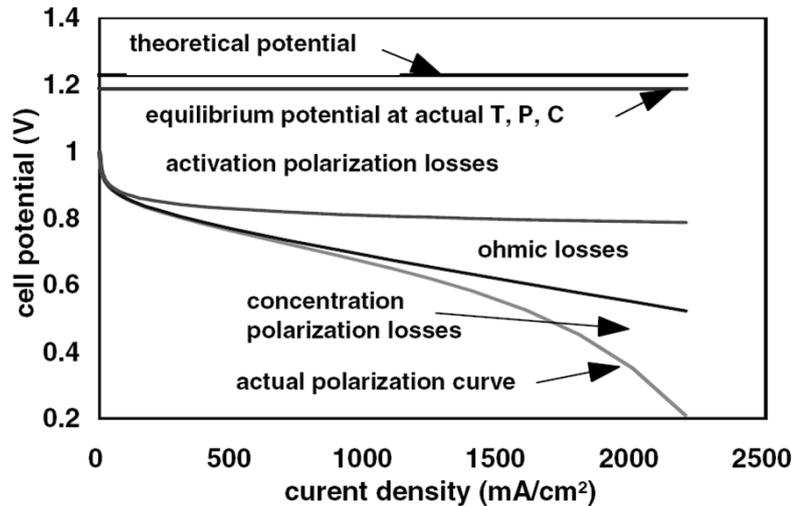


Abb. 1.3: Typische Strom-Spannungs-Kennlinie bzw. Polarisationskurve aufgrund der unter verschiedenen Stromlasten auftretenden Spannungsverluste in PEMFCs⁶.

bran sinkt. Diese Phänomene spielen aufgrund deren um Größenordnungen geringeren Ausmaßes bei höher werdenden Stromdichten keine Rolle mehr. Treten starke Spannungsabfälle bei mittleren Stromdichten auf, so deutet dies oft auf eine defekte bzw. beschädigte Elektrolytmembran hin.

Ein lineares Absinken des Potentials bei steigender Stromdichte kann auf ohmsche Widerstände zurückgeführt werden, wobei drei verschiedene Arten von Widerständen in PEMFCs unterschieden werden können. Hierzu gehört ein elektrischer Widerstand aufgrund des spezifischen elektrischen Widerstands der GDL, der Katalysatorschicht und den verwendeten Bipolarplatten. Ein wesentlichen Beitrag zu den ohmschen Widerständen liefern aber ionische und Kontaktwiderstände. Ionische Widerstände können auf die Diffusion von Protonen durch die Elektrolytmembran zurückgeführt werden. Kontaktwiderstände treten zwischen allen Verbindungen der einzelnen Bauelemente auf, sodass auch ein besonderes Augenmerk auf den Zusammenbau einer gesamten Einheit bzw. eines Stacks gerichtet werden muss. Beide Widerstandsarten liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung⁶ und betragen in etwa $0,1\text{--}0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Das Auftreten einer Konzentrationspolarisation kann bei höheren Stromdichten beobachtet werden und führt allgemein zu einem starken Abfall des Zellpotentials. Bei höher werdender Stromdichte nimmt die Oberflächenkonzentration der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche zunehmend ab. Sobald der Verbrauch der Reaktanden durch die elektrochemische Reaktion größer wird, als diese über diffusive Prozesse durch die GDL nachgeliefert werden können, sinkt deren Oberflächenkonzentration auf einen Wert von näherungsweise null ab. Die Stromdichte, bei welcher dieses Phänomen auftritt, wird auch als Grenzstromdichte bezeichnet. Hieraus resultiert ein starker Abfall des Zellpotentials, die Brennstoffzelle ist nicht mehr in der Lage, die benötigten Stromdichten zu liefern.

1.2.1 Alternative Elektrodenmaterialien für PEMFCs

Typischerweise werden in PEMFCs hauptsächlich spezielle Ruße (CB, engl. *Carbon Blacks*) als Elektrodenmaterialien bzw. Katalysatorträger verwendet. Der günstige Preis und die kommerzielle Verfügbarkeit diverser CBs stellt einen wesentlichen Aspekt dar, die hohen Kosten der PEMFC zu minimieren. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit, hohen spezifischen Oberfläche, einer für den Stofftransport günstigen Porengröße und -verteilung und einer zum Erreichen einer homogenen Platindispersion aufgrund der Oberflächenche-

mie, kommt meist Vulcan XC-72 zur Anwendung²⁶. Die zu niedrige Stabilität der Pt/C-Katalysatoren stellt allerdings ein großes Problem für die Anwendung und somit letztendlich für die Kommerzialisierung dieser Katalysatorsysteme dar, sodass im Laufe der letzten Jahrzehnte intensive Forschung an den verschiedenen Abbaumechanismen betrieben wurde^{27–29}. Als Hauptursache für den Verlust der katalytischen Aktivität gilt die Kohlenstoffkorrosion des Trägers, welche zusätzlich die Ablösung von Pt-Partikeln von der Oberfläche und deren anschließende Aggregation bedingt. Weiterhin spielt die chemische Auflösung kleinerer Pt-Partikel eine Rolle sowie der Wachstum von Pt-Partikeln über Ostwald-Reifung. Dies beinhaltet die Wiederabscheidung löslicher Pt-Spezies auf größeren Partikeln und die Koaleszenz von Pt-Nanopartikeln durch deren Migration auf der Trägeroberfläche. Die verschiedenen Abbaumechanismen sind schematisch in Abb. 1.4 dargestellt³⁰.

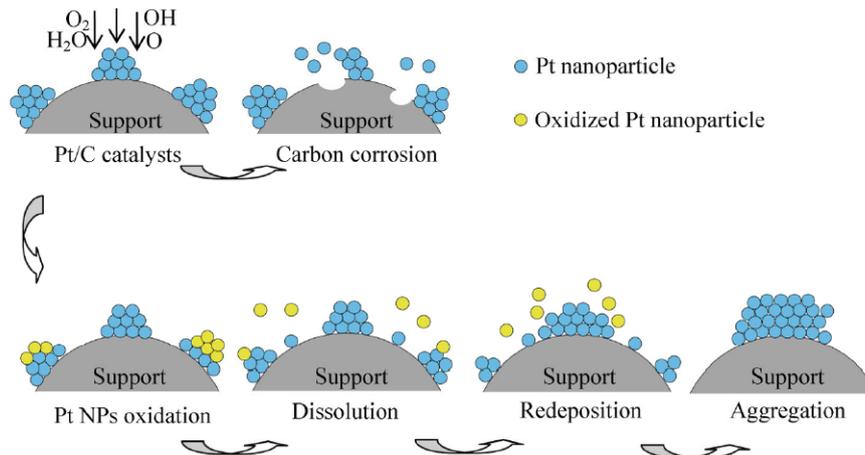


Abb. 1.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Abbaumechanismen von Pt/C-Katalysatoren in PEMFCs³⁰.

Die Korrosion des Kohlenstoffträgers in sauren Elektrolyten kann durch die Gleichung



beschrieben werden³¹. Diese Reaktion kann aus thermodynamischer Betrachtungsweise bereits bei Kathodenpotentialen, wie sie in der PEMFC vorliegen (typischerweise 0,6–1,0 V), ablaufen, ist jedoch aufgrund der kinetischen Hemmung sehr langsam. Insbesondere in mobilen Anwendungen kommt es aber während Start- und Stopp-Vorgängen zu deutlich höheren Potentialen von bis zu 1,5 V, wodurch diese Reaktion stark beschleunigt wird. Der oxidative Abbau des Kohlenstoffträgers führt zudem zu einer Veränderung von dessen Oberflächenchemie. Hierdurch nimmt die Hydrophilität zu, sodass es zu weiteren Massentransportlimitierungen aufgrund der Kondensation von Wasser in den Poren des Trägers kommt³². Eine effektive Methode die Korrosion des Trägers zumindest zu verringern, beruht auf der Aufbringung einer Schutzschicht auf dem Katalysator-Träger-System, um dieses von der korrosiven Umgebung abzusichern. Chen *et al.*³³ entwickelten eine Methode zur Darstellung einer Polyanilin-hülle (PANI) durch Polymerisation eines geeigneten Monomers in einer Dispersion von dem Pt/C-System. Die Schutzhülle zeigt eine gute Stabilität gegenüber den Umgebungsbedingungen, eine hohe elektrische und protische Leitfähigkeit sowie günstige Redox-eigenschaften auf. Die Pt/C@PANI-Katalysatoren wiesen in Versuchen eine hohe katalytische Aktivität und eine hohe Langzeitstabilität auf. Alternativ zu diesem Ansatz zeigen Kohlenstoffmodifikationen mit einem höheren Graphitanteil, z. B. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, engl. *carbon nanotubes*), -fasern (CNFs, engl. *carbon nano fibers*) sowie Graphene eine geringere Korrosionsneigung unter den Umgebungsbedingungen einer PEMFC³⁴. CNTs sind die am besten untersuchten Materialien, wobei mehrwandige CNTs eine höhere elektrische Leitfähigkeit und einwandige eine höhere spezifische Oberfläche liefern. Um eine bessere Anbindung

von Metallnanopartikeln auf der inerten Oberfläche von CNTs zu erreichen, ist eine Oberflächenfunktionalisierung notwendig. Beispielsweise werden hier zu Erzeugung von Oberflächensauerstoffgruppen meist starke, oxidierende Säuren, wie Schwefel- oder Salpetersäure verwendet³⁵. Im direkten Vergleich zu Pt/Vulcan XC-72 zeigen CNT-basierte Katalysatoren eine höhere Aktivität und eine deutlich höhere elektrochemische Stabilität³⁶. Werden die CNTs zusätzlich mit Polyanilin (PANI) oder Polypyrrol (PPY) beschichtet, so steigt die elektrochemische Aktivität und Stabilität weiter an³⁷. Ein Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme als Funktion der Anzahl der Potentialzyklen zeigt Abb. 1.5.

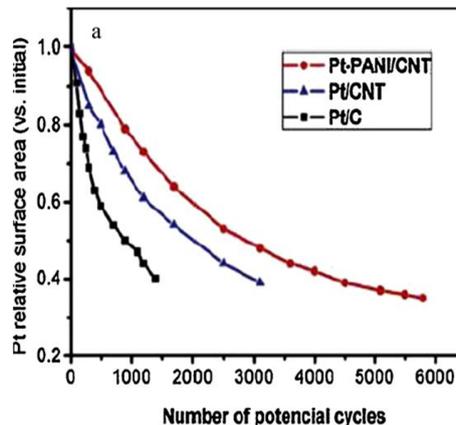


Abb. 1.5: Elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA, engl. *electrochemical surface area*) verschiedener Katalysatorsysteme als Funktion der Anzahl der Potentialzyklen³⁷.

Bei Verwendung von CNFs kann ähnlich wie bei Verwendung von CNTs als Trägermaterial eine erhöhte katalytische Aktivität und Langzeitstabilität trotz geringerer spezifischer Oberfläche und einem geringeren Porenvolumen im Vergleich zu CBs beobachtet werden^{38,39}. Ebenso konnte gezeigt werden, dass der Pt-Katalysator auf verschiedenen CNFs gegenüber einer CO-Vergiftung weniger anfällig ist⁴⁰. Graphen als Supportmaterialien sind insbesondere aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche, der schnellen Elektronentransferkinetik und der hohen elektrischen Leitfähigkeit von großem Interesse⁴¹⁻⁴⁴. Die N-Dotierung von Graphenen führt zu einem weiteren Anstieg der katalytischen Aktivität und Langzeitstabilität⁴⁵⁻⁴⁷. Als letzte Klasse von kohlenstoffbasierten Supportmaterialien soll die Klasse der mesoporösen Kohlenstoffmaterialien genannt werden. Insbesondere geordnete mesoporöse Kohlenstoffmaterialien (OMC, engl. *ordered mesoporous carbons*) sind durch die Bildung dreidimensionaler poröser Netzwerke sehr interessant³⁵ und zeigen deutlich verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen CBs auf⁴⁸.

Aufgrund ihrer elektronischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften sowie der einfachen Herstellung und Verarbeitung stellen elektrisch leitende Polymere ebenfalls eine interessante Alternative als Trägermaterial zu den konventionellen CBs dar⁴⁹. Zu den am besten untersuchten Polymersystemen zählen PANIs, PPYs und die Poly-3,4-ethylendioxythiophene (PEDOT). Grundsätzlich kann die Herstellung von PANI-geträgerten Pt-Nanopartikeln nach zwei unterschiedlichen Verfahren erfolgen. Ausgehend von einer Metallsalzlösung können die Katalysatorpartikel während der Elektropolymerisation eines geeigneten Monomers in-situ auf der Polymeroberfläche erzeugt werden⁵⁰. Alternativ dazu kann die Herstellung auch über Elektrodeposition der Katalysatorpartikel auf dem Polymerfilm aus einer Metallsalzlösung erfolgen⁵¹⁻⁵³. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität und Stabilität der Pt/PANI-Systeme wurde beispielsweise die Modifizierung von PANI mit fluorierten PANIs⁵⁴ sowie die Mischung mit Polystyrolsulfonsäure⁵⁵, Polysulfon⁵⁶, Polyacrylsäure⁵⁷ und Nafion[®]⁵⁸ untersucht. PPY ist aufgrund der hohen chemischen und mechanischen Stabilität, der hohen elektrischen und protischen Leitfähigkeit für die Anwendung als Trägermaterial in PEMFCs von hohem Inter-

esse⁵⁹ und zählen daher zu den attraktivsten potentiellen Trägermaterialien unter den elektrisch leitfähigen Polymeren^{60,61}.

Auch wenn die Verwendung von nanostrukturierten Carbonmaterialien zu einer deutlich höheren Langzeitstabilität als die von herkömmlichen CBs führt, so stellt die immer noch vorhandene Korrosion des Kohlenstoffgerüsts deren praktischer Anwendung im Weg. Ebenso führt die Oberflächenfunktionalisierung der Kohlenstoffmaterialien zur festeren Anbindung der Katalysatorpartikel meist zu einer Verringerung der elektrochemischen Stabilität und somit zu einer erhöhten Degradation des Trägermaterials. Zusätzlich kommt es häufig infolge der Funktionalisierung zu einer Veränderung der Ionomerverteilung im Katalysator-Trägermaterial und hat wirkt sich so auch negativ auf die Protonenleitfähigkeit aus⁶². Es besteht der Bedarf an kohlenstofffreien Trägermaterialien, wobei aufgrund der Inertheit verschiedener oxidischer Trägermaterialien (z. B. TiO_2 oder WO_3) Metalloxide eine interessante Alternative darstellen. Lewera *et al.*⁶³ führten detaillierte XPS-Studien an TiO_2 - und WO_3 - geträgertem Pt durch um das Vorhandensein einer starken Metall-Träger-Wechselwirkung (SMSI, engl. *strong metal support interaction*) zu untersuchen. Hier zeigte sich, dass die Bindungsenergie des Pt 4f Signals auf den oxidischen Trägermaterialien einen signifikant kleineren Wert im Vergleich zu dem entsprechenden Signal von Pt/CB aufweist. Zudem ist ein Anstieg der Signalasymmetrie des Pt 4f Signals auf Oxiden zu beobachten, sodass auf eine höhere Elektronendichte am Pt-Katalysator zurückgeschlossen werden kann. Sie führen diese Beobachtungen auf zwei verschiedene Ursachen zurück. Einerseits kann es zu einer teilweisen Mischkristallbildung zwischen Katalysator und Träger kommen, wodurch es zu einer Veränderung der Gitterenergie der Pt-Kristallite kommt. Andererseits ist auch ein möglicher Ladungstransfer zwischen Träger und Katalysator nicht auszuschließen. Die Ergebnisse der XPS-Studien lassen sich ferner mit der Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität gegenüber der ORR korrelieren⁶³. Andere Untersuchungen weisen ebenso auf eine Erhöhung der elektrochemischen Stabilität von Pt/ TiO_2 im Vergleich zu Pt/C hin^{64,65}. Beispielsweise wurde nach einer Betriebsdauer von 80 h das Wachstum der Pt-Partikel auf CB von ursprünglich 2,5 nm auf 11,5 nm festgestellt. Im Vergleich hierzu wurde für die Pt-Partikel auf TiO_2 lediglich ein Wachstum von anfänglich 6,2 auf 7,8 nm ermittelt. Kim *et al.*⁶⁶ untersuchten die Verwendung von TiO_2 als Trägermaterial für Pt, insbesondere die Möglichkeit zur Modifizierung von TiO_2 über eine Hydrothermalbehandlung mit den verschiedenen Additiven Harnstoff, Thioharnstoff und Flußsäure. Dabei hat sich gezeigt, dass die verwendeten Additive einen Einfluss auf die Morphologie der TiO_2 -Partikel, als auch auf die Dispersion der Pt-Nanopartikel auf der TiO_2 -Oberfläche aufweisen. Bei der Verwendung von Flußsäure als Additiv konnte die höchste relative Intensität von Ti^{2+} - und Ti^{3+} -Zuständen im XPS beobachtet werden. Weiterhin konnten sie feststellen, dass sich Flußsäure am besten als Additiv eignet, gefolgt von Thioharnstoff, Harnstoff und zuletzt die Hydrothermalbehandlung ohne Additiv⁶⁶. Gegen die Verwendung von TiO_2 spricht die geringe intrinsische elektrische Leitfähigkeit dieses Materials und dem damit einhergehenden hohen Zellwiderstand in der PEMFC. Um dieses Problem zu umgehen, wurden diverse Magnéli-Phasen des Titanoxids als Katalysatorträger untersucht. So hat beispielsweise die Verwendung von Ti_4O_7 als Träger und die Erzeugung von Metallpartikeldispersionen von Pt, Ru und Ir auf dessen Oberfläche zu einer hohen Aktivität und elektrochemischen Stabilität geführt⁶⁷. Die elektrochemische Stabilität ist dabei um ein Vielfaches höher als die von kommerziellem Pt/XC-72⁶⁸. Allerdings neigt nichtstöchiometrisches Titanoxid unter den Umgebungsbedingungen der PEMFC zu einer Reoxidation und somit letztendlich zu der Ausbildung einer elektrisch isolierenden TiO_2 -Schicht an der Dreiphasengrenzfläche^{67,69}. Alternativ ist die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von TiO_2 durch Dotierung möglich. So untersuchten Hwang *et al.*⁷⁰ die Dotierung mit Mo und die anschließende Dispersion von Pt auf dessen Oberfläche. Als vielversprechendstes Katalysatorsystem stellte sich dabei Pt/ $\text{Mo}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ mit einer spezifischen Oberfläche von $232 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und einer spezifischen Leitfähigkeit von $2,8\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ heraus, welches nach 5.000 Zyklen unter sauren, oxidierenden Bedingun-

gen keinen signifikanten Verlust der katalytischen Aktivität zeigte. Kumar und Ramani⁷¹ konnten analog zu den Ergebnissen von Hwang *et al.* zeigen, dass 20 wt-% Pt/Ta_{0,3}Ti_{0,7}O₂ gegenüber 20 wt-% Pt/C in den elektrochemischen Kenngrößen ECSA, Austauschstromdichte und Massenaktivität deutlich überlegen ist. Sie beobachteten nach 10.000 Zyklen in einem Spannungsbereich von 1,0–1,5 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE, engl. *reversible hydrogen electrode*) nur einen geringen Verlust der elektrochemischen Aktivität von 23 mV im Vergleich zu 330 mV für den Pt/C-Katalysator. Ebenso zeigte das Katalysatorsystem Pt/Nb_{0,1}Ti_{0,9}O₂ im Vergleich zu Pt/C und Pt/Ti₄O₇ eine deutlich höhere Aktivität und Stabilität gegenüber der ORR⁷². Für Brennstoffzellenanwendungen wurden weiterhin zinnoxidbasierte Materialien als Träger untersucht^{73,74}. Beispielsweise zeigten platinierter SnO₂-Oberflächen neben einer hohen CO-Toleranz eine hohe katalytische Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Methanol⁷⁵. Auch hier wurde zur Erhöhung der niedrigen intrinsischen Leitfähigkeit von SnO₂ eine mögliche Dotierung des Wirtsgitters untersucht. Die in der Literatur gut beschriebene Dotierung von SnO₂ mit Sb hat beispielsweise gezeigt, dass eine sehr gute Pt-Dispersion auf dessen Oberfläche erreichbar ist und sowohl eine hohe elektrochemische Aktivität gegenüber der Elektrooxidation von Methanol⁷⁶, als auch eine höhere elektrochemische und thermische Stabilität im Vergleich zu Pt/C⁷⁷ erreichbar ist. Durch Dotierung von SnO₂ mit Ru konnte weiterhin für das Katalysatorsystem Pt/Ru-SnO₂ eine erhöhte Aktivität und Stabilität im Vergleich zu Pt/SnO₂ bei einem optimalen molaren Verhältnis von Sn:Ru von 75:1 erzielt werden⁷⁸. Yi *et al.*⁷⁹ und Zhang *et al.*⁸⁰ berichteten von der Verwendung hydrophiler SiO₂-Partikel als Komponente zur Darstellung von sich selbst befeuchtenden Membranen, welche bei der Reaktion entstehendes Wasser absorbieren und so auch einem evtl. auftretenden Austrocknen der Membran entgegenwirken können. Seger *et al.*⁸¹ konnten Pt/SiO₂-Kern-Schale-Nanopartikel herstellen, welche eine bessere katalytische Aktivität als kommerziell erhältliches Pt/CB aufweisen. Eine neue interessante Materialklasse wurde von Wei *et al.* beschrieben^{82,83}. Durch Exfoliation von Montmorillonit (ex-MMT) konnten sie ein Material entwickeln, welches neben einer hohen Ionenaustauschfähigkeit und einer hohen spezifischen Oberfläche eine poröse Netzwerkstruktur aufweist. Während des Exfoliationsvorgangs kommt es zu einer Defektbildung an der Oberfläche einzelner Montmorillonitschichten, welche letztendlich eine starke Anbindung und Wechselwirkung von Katalysatorpartikeln mit dem Träger ermöglichen. Ebenso konnten sie zeigen, dass Pd/ex-MMT annähernd die gleiche Aktivität wie Pt/C gegenüber der ORR aufweist und dass dieses auch nach 800 Zyklen von 0–1,0 V keinen signifikanten Verlust der katalytischen Aktivität erleidet.

1.3 Inkjet Printing (IJP)

Das Phänomen der Bildung gleichförmiger Tropfen ausgehend von einem Flüssigkeitsstrom aus einer Mündung wurde erstmalig von Savart 1833 beobachtet⁸⁴ und von Lord Rayleigh 1878^{85,86} sowie Weber⁸⁷ mathematisch beschrieben.

Wird eine Flüssigkeit unter Druck durch eine schmale Mündung (Durchmesser 50–80 µm) ausgestoßen, entstehen durch Verstärkung von Kapillarwellen Tropfen mit einem gleichmäßigen Durchmesser und gleichmäßigen Abstand voneinander. Die Verstärkung der Kapillarwellen wird durch ein elektromechanisches Bauteil (z. B. ein vibrierender Piezokristall) auf den Flüssigkeitsstrahl übertragen, wodurch es aufgrund der dabei auftretenden Druckschwankungen zu der Bildung gleichmäßiger Tropfen kommt. Über ein Ladefeld wird den Tropfen eine elektrostatische Ladung auferlegt, sodass über ein dahinter liegendes Ablenkkfeld ihre Trajektorie beeinflusst und somit ihre Position auf dem Substrat gesteuert werden kann^{88,89}. Werden auf dem Substrat keine Tropfen benötigt, werden sie in einen Container überführt und können dann als Abfall entsorgt oder der Kapillare erneut hinzugeführt werden⁹⁰. Es handelt sich somit um ein kontinuierliches Verfahren (CIJ, engl. *continuous mode inkjet*). Die Tropfen weisen üblicherweise den doppelten Durchmesser der Kapillaröff-

nung (ca. 150 μm) auf mit typischen Tropfenbildungsfrequenzen von 80–100 kHz in kommerziellen Systemen (Frequenzen bis 1 MHz in Spezialfällen möglich)⁹¹. In Abb. 1.6 (A) ist der schematische Aufbau eines CIJ-Systems dargestellt, in Abb. 1.6 (B) die Bildung von gleichmäßigen Tropfen aus einem Flüssigkeitsstrom⁹¹.

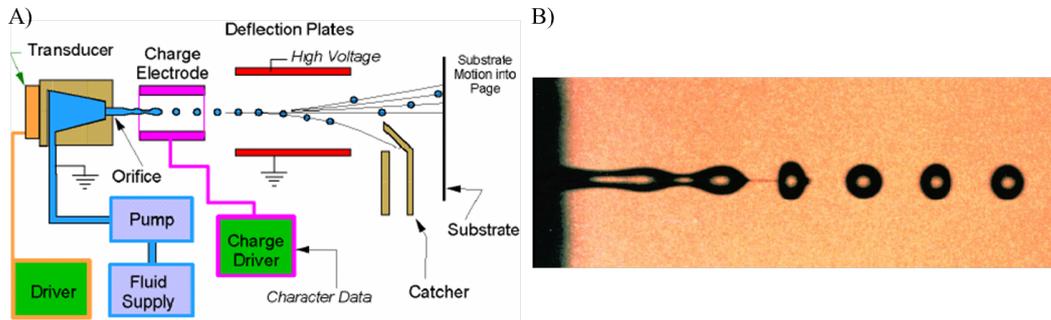


Abb. 1.6: (A) Schematischer Aufbau eines CIJ-Systems. (B) Tropfenbildung mit einem Durchmesser von 100 μm aus einem 50 μm breitem Flüssigkeitsstroms. Die Tropfenbildungsfrequenz liegt bei 20 kHz⁹¹.

In den 1950er Jahren wurde von Hansell⁹² die Bildung von Tropfen durch die Erzeugung von elektromechanisch induzierten Druckwellen untersucht. Volumetrische Änderungen innerhalb der Flüssigkeit, welche durch Anlegen eines Spannungsimpulses an ein piezoelektrisches Material erzeugt werden, führen zu der Bildung von gleichmäßigen Tropfen. Der piezoelektrische Signalgeber ist entweder direkt oder indirekt mit der Flüssigkeit verbunden^{93–95}. Dieses Verfahren wird auch als DoD-Verfahren bezeichnet (engl. *drop-on-demand*), da eine Spannung nur angelegt wird, wenn Tropfen ausgestoßen werden sollen. Der so erhaltene Tropfendurchmesser besitzt ungefähr die gleiche Größe wie die Kapillaröffnung⁹⁶. Die maximal möglichen Tropfenbildungsfrequenzen sind deutlich niedriger im Vergleich zu CIJ-Systemen und liegen bei ca. 2 kHz. Der schematische Aufbau eines DoD-Inkjet Printers ist in Abb. 1.7 (A) dargestellt. In Abb. 1.7 (B) ist die Bildung von Tropfen (Tropfendurchmesser 50 μm) mit Hilfe eines DoD-Systems bei einer Tropfenbildungsfrequenz von 2 kHz gezeigt⁹¹.

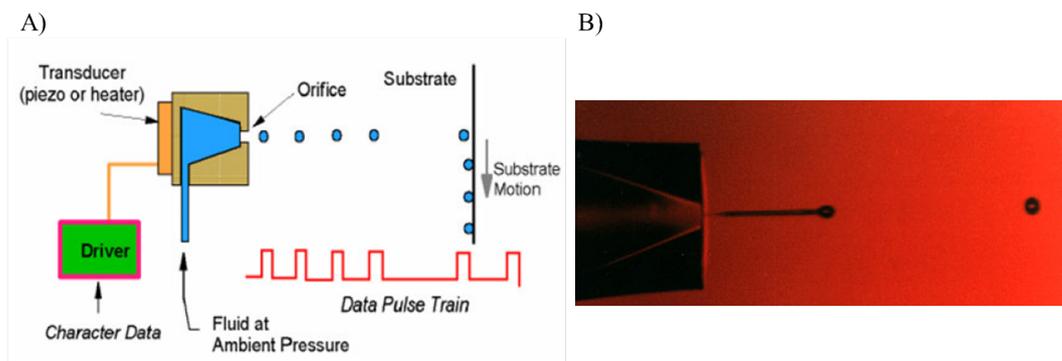


Abb. 1.7: (A) Schematische Funktionsweise des DoD-Verfahrens. (B) Erzeugung von Tropfen mit einem Durchmesser von 50 μm bei einer Frequenz von 2 kHz über ein DoD-System⁹¹.

Neben den beiden hier beschriebenen Verfahren wurden mehrere verschiedene Methoden zur Tropfenbildung entwickelt. Eine Übersicht über die entwickelten Systeme findet sich in Abb. 1.8⁹⁷.

Bei allen verschiedenen IJP-Verfahren handelt es sich um Nichtkontaktverfahren⁹⁸, d. h. die auftragende Einheit kommt im Gegensatz zu Auftragslötten oder Auftragschweißen⁹⁹ nicht in Kontakt mit dem Substrat, wodurch die Gefahr einer Kontamination stark minimiert ist. Über eine entsprechende Computersteuerung ist es zudem möglich, komplexe Muster auf Substraten zu erzeugen, sodass IJP-Techniken in der Literatur auch

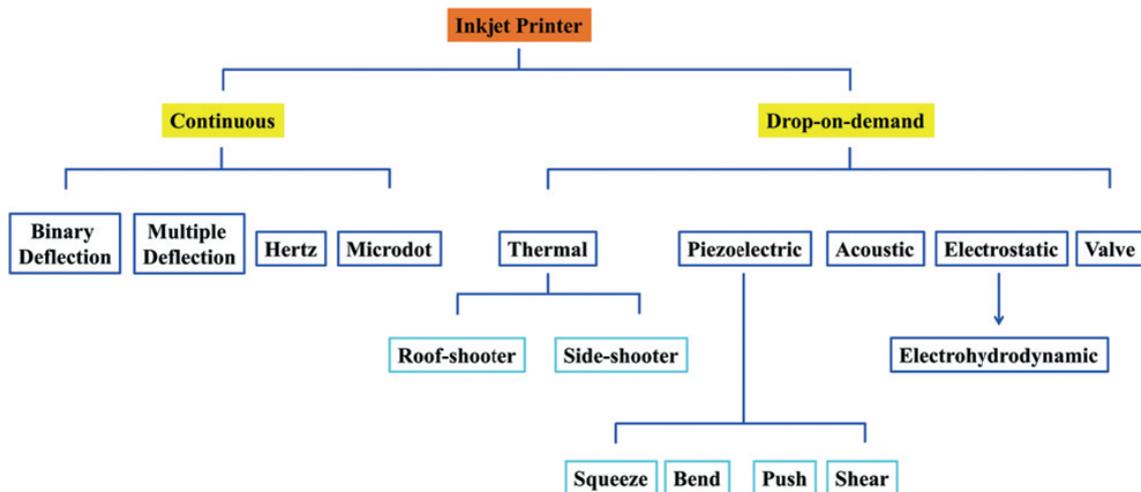


Abb. 1.8: Übersicht über die verschiedenen Typen von Inkjet Printern⁹⁷.

häufig als Direktschreibverfahren (engl. *direct-write*) betitelt werden¹⁰⁰. Diese Fähigkeit ist von großem Vorteil gegenüber klassischen Maskenverfahren¹⁰¹ oder kostspieligen, zeitaufwendigen Lithographieprozessen¹⁰², da hier Materialien effizienter genutzt werden. Zudem eignen sich IJP-Methoden wegen den hier aufgeführten Vorteilen zu einer vereinfachten und schnelleren Prototypentwicklung¹⁰³. Die Erweiterung der IJP-Verfahren auf den Druck von Materialien kann seit der Jahrtausendwende anhand der Anzahl der erschienenen Veröffentlichungen beobachtet werden.

1.3.1 Funktionsweise eines piezotriebenen DoD-Inkjet Printers

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Inkjet Printer handelt es sich um ein piezotriebenes System, daher werden im Folgenden der Aufbau, die Funktionsweise und die verschiedenen Dosierkopftechnologien erläutert. Die Tropfenbildung bei piezotriebenen DoD-Verfahren setzt sich aus mehreren physikalischen Teilaspekten zusammen (vgl. Abb. 1.9), welche in unterschiedliche Phasen (grün) mit den darin wirkenden Einflussparametern und Wirkungen (blau) unterteilt werden können. Der Transport und Verlauf der Energie ist in rot unterlegt¹⁰⁴.

Ein Spannungsgeber gibt einen Rechteckimpuls auf den Piezoaktor, wobei höhere Spannungen zu einer größeren Auslenkung des Piezoaktors führen. Ein Großteil der zugeführten elektrischen Energie wird durch Reibung in Wärme umgewandelt, lediglich ein Bruchteil der dem Piezoaktor zugeführten Energie (ca. 1/20000) findet sich in der kinetischen Energie und der Oberflächenspannung des abgegebenen Tropfens wieder. Höhere Ansteuerspannung führen zu einer Erhöhung der kinetischen Energie abgegebener Tropfen. Ist diese zu gering, werden gerade abgegebene Tropfen unmittelbar hinter dem Kapillarausgang von der benetzten Düse angezogen, sodass es zu einem Druckausfall oder der Ablenkung applizierter Tropfen in x- bzw. y-Richtung kommt¹⁰⁴. Übersteigt die kinetische Energie einen bestimmten Wert wird das Aufplatzen (engl. *splashing*) der Tropfen auf der Substratoberfläche beobachtet. Eine Minderung der Druckqualität bzw. des Druckbildes ist die Folge⁹⁸. Der Anstieg der angelegten Spannung führt des Weiteren zu einem Längerwerden des Flüssigkeitsfadens des sich bildenden Tropfens, bevor dieser abreißt und sich mit dem Haupttropfen verbindet, wodurch es zur Bildung von Satellitotropfen kommt. Die Bildung von Satellitotropfen ist ab einer spezifischen, von den physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit abhängigen, Spannung zu beobachten. Eine geringere Oberflächenspannung der verwendeten Tinte führt zu einem späteren Abreißen des Flüssigkeits-

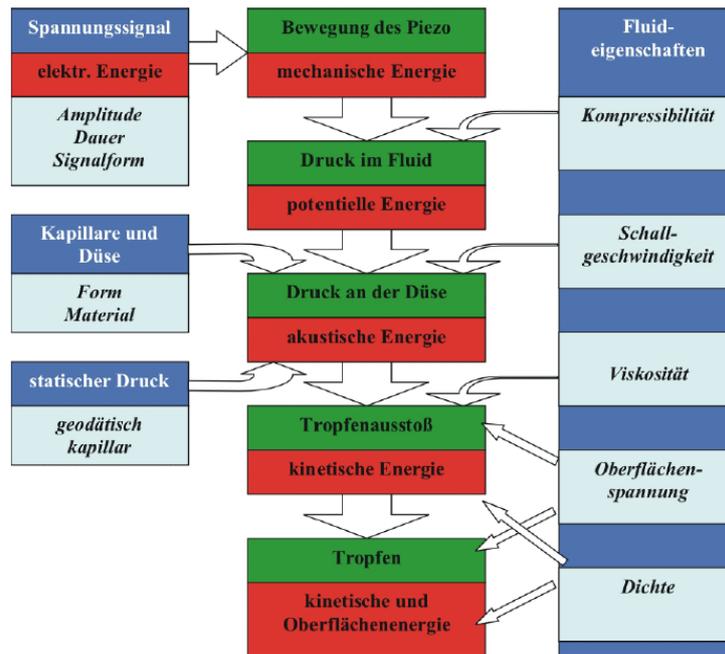


Abb. 1.9: Einflussparameter und ihre Wirkungsweise auf die verschiedenen Phasen der Tropfenbildung eines piezogetriebenen DoD-Druckers¹⁰⁴.

faden, sodass bereits geringere Spannungen die Bildung von Satellitentropfen induzieren¹⁰⁴. Werden alle Parameter konstant gehalten weist das Volumen und die Geschwindigkeit abgegebener Tropfen eine lineare Abhängigkeit von der angelegten Spannung auf¹⁰⁵. Der Einfluss der Pulsdauer auf das resultierende Tropfenbildungsverhalten ist schwieriger zu deuten als der Einfluss der Ansteuerspannung. Hier zeigt lediglich die Tropfengeschwindigkeit ein Maximum in Abhängigkeit der Pulsdauer, welches bei verschiedenen Spannungen konstant bleibt¹⁰⁶. Die maximal mögliche Frequenz der Tropfenbildung wird maßgeblich durch die Viskosität der zu druckenden Tinte vorgegeben. Je höher deren Viskosität, desto schneller ist die Dämpfungsrate der infolge des Piezoimpulses gebildeten Druckwellen und desto höhere Frequenzen sind möglich^{93,107}.

Es wird zwischen vier Klassen an Piezoaktoren in Abhängigkeit des Druckmodus unterschieden: dem Squeeze-, Bend-, Push- und Shear-Modus. Im Squeeze-Modus werden radial polarisierbare Piezokeramikröhren verwendet. Diese Röhren haben einen Durchmesser in der Größenordnung von 1 mm, in welche eine Glaskapillare eingebracht ist. Die Elektroden sind auf der inneren und äußeren Seite der Röhre aufgedampft. Durch die Polarität des Spannungsimpulses kann eine Kontraktion oder Expansion der Röhre induziert werden. In beiden Fällen wird durch die plötzliche Volumenveränderung eine akustische Welle erzeugt, aus welcher ein Tropfenausstoß resultieren kann. Im Bend-Modus befindet sich hinter dem Düsenausgang ein dehnbare Diaphragma mit aufgebracht Piezokeramik. Durch Anlegen einer Spannung drückt das Diaphragma in die Flüssigkeitskammer, sodass es durch den Druckaufbau zum Ausstoß von Tropfen kommt. Im Push-Modus werden piezoelektrische Stäbe verwendet, welche bei Anlegen einer Spannung einen Druck in der Kammer aufbauen. Auch hier ist zwischen Piezoelement und Druckmedium ein Diaphragma gespannt, um chemische Wechselwirkungen zwischen der Tinte und der Piezokeramik zu vermeiden¹⁰⁸. Die drei Betriebsmodi Squeeze, Bend und Push von Piezoaktoren sind schematisch in Abb. 1.10 dargestellt.

In Abb. 1.11 ist der schematische Aufbau eines im Shear-Modus betriebenen Druckkopfes gezeigt. Im linken Teil der Abb. sind die einzelnen Komponenten des Aktors dargestellt und in der rechten oberen Hälfte das zusammengesetzte Modul. Die rechte untere Abb. zeigt schematisch die Funktionsweise dieser Einheit. Die

1.3. Inkjet Printing (IJP)

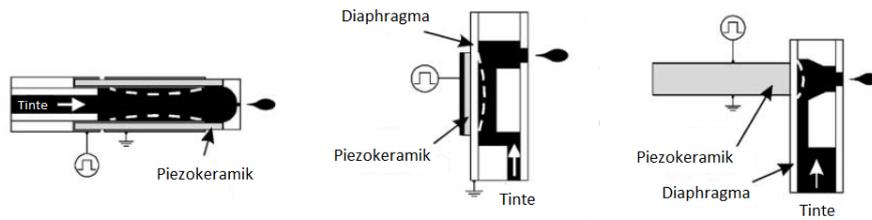


Abb. 1.10: Schematische Darstellung von Squeeze- (links), Bend- (Mitte) und Push-Modus (rechts) von Piezoaktoren¹⁰⁸.

Bodenplatte besteht aus einem Piezomaterial, in welche eine Vielzahl an Kanälen eingebracht ist. Durch ein Spannungssignal verbiegen sich die Wände der einzelnen Kanäle, wobei durch die Volumenverminderung ein Tropfenausstoß resultieren kann (vgl. Abb. 1.11)¹⁰⁸. Als Piezomaterialien werden üblicherweise polykristalline Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken (PZT) verwendet^{109,110}.

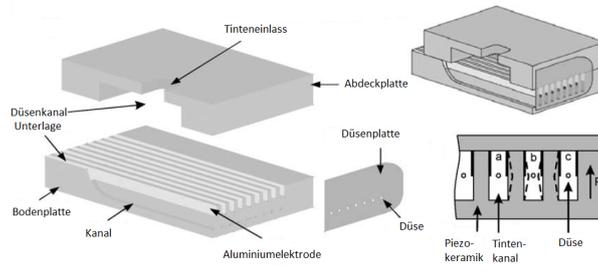


Abb. 1.11: Schematischer Aufbau u. Funktionsprinzip einer im Shear-Modus betriebenen Piezoeinheit¹⁰⁸.

Der Mechanismus der Tropfenbildung lässt sich am einfachsten an der Funktionsweise eines im Squeeze-Modus betriebenen Piezoaktors erklären. Der Tropfenausstoß kann durch Kontraktion oder Expansion des röhrenförmigen Piezoelements induziert werden. Durch Kontraktion der Piezoelements entsteht in der Flüssigkeit eine positive Druckwelle. Sobald die dabei übertragene kinetische Energie die Oberflächenenergie, welche zur Bildung eines Tropfens benötigt wird, übersteigt kommt es zum Tropfenausstoß. Die Geschwindigkeit des ausgestoßenen Tropfen ist dabei u. a. von der übertragenen kinetischen Energie abhängig und sollte mehrere $m \cdot s^{-1}$ überschreiten, um der abbremsenden Wirkung der umgebenden Atmosphäre entgegenzuwirken¹⁰⁰.

Eine Expansion des Piezoelements führt zu einer negativen Druckwelle in der Flüssigkeit (Abb. 1.12 (rechts, 1)). Diese teilt sich in zwei Wellen auf, welche sich mit halber Amplitude zu den gegenüberliegenden Enden der Kapillare bewegen (Abb. 1.12 (rechts, 2)). Nach dem Prinzip der akustischen Wellentheorie kann das Ende, an welchem sich die Düsenöffnung befindet, als geschlossen betrachtet werden, da dessen Durchmesser verhältnismäßig klein zum Innendurchmesser der Kapillare ist. Die sich auf das geschlossene Ende zubewegende Welle wird an der Kapillarwand reflektiert, verbleibt aber in der gleichen Phase. Die Welle, die sich auf das offene Ende der Kapillare bewegt, wird unter Phasenumkehr reflektiert (Abb. 1.12 (rechts, 3)). Der auftretende Spannungsabfall im Piezoelement führt zu dessen Kontraktion, woraus erneut eine positive Druckwelle in der Flüssigkeit gebildet wird. Diese neu gebildete Druckwelle tritt in Wechselwirkung mit den beiden reflektierten Druckwellen halber Amplitude (Abb. 1.12 (rechts, 4)), wobei die reflektierte Welle in umgekehrter Phase vernichtet wird und die reflektierte Welle in gleicher Phase ihre Amplitude verdoppelt (Abb. 1.12 (rechts, 5)). Diese Druckwelle bewegt sich in Richtung der Kapillaröffnung und führt so zu der Bildung eines Tropfens (Abb. 1.12 (rechts, 6))^{100,105}.

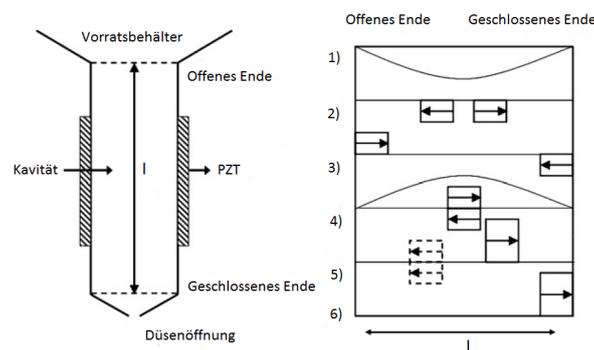


Abb. 1.12: Schematische Darstellung des Tropfenbildungsmechanismus¹⁰⁰.

1.3.2 Der Inkjet-Druck von Flüssigkeiten

Es erscheint sinnvoll, den gesamten Druckvorgang aufgrund seiner Komplexität in verschiedene Phasen zu unterteilen. Hier soll zwischen der Tropfenbildung, dem Tropfenflug bzw. -aufprall und der Gleichgewichtsbenetzung des Substrates unterschieden werden. Bei der Herstellung von Materialien müssen ggf. zusätzliche Schritte beachtet werden, wie beispielsweise eine thermische Behandlung, eine Evaporation von Lösungsmitteln, eine Polymerisation, eine Phasenumwandlung etc.

Die Benetzungseigenschaften von Substraten gegenüber den verwendeten Tinten spielen eine herausragende Rolle im IJP-Prozess. Beginnend mit dem Aufprall des fliegenden Tropfens, über dynamische Spreitvorgänge bis schließlich ein Gleichgewichtszustand der Tinte auf dem Substrat erreicht wird. Alle dabei ablaufenden Prozesse sind für sich genommen komplex und zeigen zudem eine starke Abhängigkeit des verwendeten Substrates, der verwendeten Tinte und den äußeren Bedingungen auf⁹⁰. Um diese verschiedenen Vorgänge besser verstehen zu können sind die Grundlagen der Gleichgewichtsbenetzung auf einem unporösen, homogenen Substrat und einer einfachen Flüssigkeit (nichtflüchtig, keine weiteren gelösten oder dispergierten Stoffe) notwendig. In Kap. 1.3.2.1 werden diese erläutert, bevor in darauf folgenden Abschnitten auf die einzelnen Vorgänge während des Druckprozesses eingegangen wird.

1.3.2.1 Grundlagen der Gleichgewichtsbenetzung

Die Gleichgewichtsbenetzung wird über den Kontaktwinkel θ beschrieben, welcher definiert ist als der Winkel zwischen der Tangente an der flüssig-gasförmig und der Tangente an der flüssig-fest Grenzfläche. Die meisten Oberflächen sind rau und chemisch heterogen, daher muss zwischen dem scheinbaren Kontaktwinkel (APCA, engl. *apparent contact angle*) und dem tatsächlichen Kontaktwinkel (ACCA, engl. *actual contact angle*) unterschieden werden. Der erstgenannte ist experimentell zugänglich, wobei aufgrund der makroskopischen Natur der Messungen die genaue Oberflächenstruktur an der Kontaktlinie nicht berücksichtigt werden kann. Der letztgenannte ist nur begrifflich definiert und kann bisher mit den üblichen Methoden nicht experimentell erfasst werden (vgl. Abb. 1.13).

Auf einer idealen Oberfläche (ideal glatt, chemisch homogen, unelastisch, unlöslich, unreaktiv) ist der APCA und der ACCA per Definition identisch und werden dann als idealer Kontaktwinkel (ICA, engl. *ideal contact angle*) bezeichnet⁹⁰. Nach Young wird die Kontur eines Tropfens auf einer idealen Oberfläche durch die

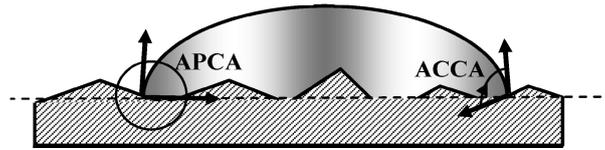


Abb. 1.13: Schematische Darstellung des scheinbaren (APCA) und tatsächlichen (ACCA) Kontaktwinkels auf einer rauhen Oberfläche⁹⁰.

Grenzflächenspannungen und die Schwerkraft bestimmt¹¹¹. Die nach ihm benannte Gleichung

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \quad (1.9)$$

zeigt diesen fundamentalen Zusammenhang auf, wobei θ_Y als Youngscher Kontaktwinkel (YCA, engl. *Young's contact angle*) bezeichnet wird und die Größen σ_s , σ_l und σ_{sl} die Oberflächenspannung des Festkörpers, der Flüssigkeit und die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit angeben. Thermodynamisch betrachtet stellt der YCA das Minimum der freien Gibbschen Energie im vorliegenden fest-flüssig-gasförmig System dar. Wichtig an dieser Stelle ist, dass es bei idealen Oberflächen nur ein Minimum der Gibbschen Energie gibt und daher auch nur einen idealen Kontaktwinkel (ICA, engl. *ideal contact angle*). Die Youngsche Gleichung muss theoretisch für reale Oberflächen, wegen der potentiellen Wechselwirkung der drei verschiedenen Grenzflächenspannungen untereinander, um einen Term erweitert werden. Insbesondere die Wechselwirkung der Oberflächenatome mit der Flüssigkeit könnte zu einer Veränderung der Grenzflächenspannung σ_{sl} führen und deren Wert nahe der Kontaktlinie verändern. Gibbs führte hierzu den Begriff „Linien-spannung“ ein. Deren Einfluss ist nur bei sehr kleinen Tropfen zu beobachten¹¹² und daher bei den üblicherweise durchgeführten makroskopischen Messungen vernachlässigbar ist. Ist die Linien-spannung nicht relevant, so entspricht der ACCA dem YCA¹¹³. Der ACCA und der YCA sind im Gegensatz zum APCA experimentell nicht zugänglich. Daher muss ein Zusammenhang zwischen dem APCA und dem YCA gefunden werden, um Vorhersagen über das Benetzungsverhalten realer Oberflächen treffen zu können. Auf realen Oberflächen wird eine Vielzahl praktisch stabiler APCAs ermittelt. Eine experimentelle Erhöhung des Tropfenvolumens führt zu einer Zunahme des APCAs bei gepinnter Kontaktlinie (gepinnt bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich die Kontaktlinie bzw. die Kontaktfläche nicht verändert; CLP, engl. *contact line pinning*) bis dieser einen Maximalwert erreicht. Der so bestimmte maximale Kontaktwinkel wird dann als Vorzugs- oder Fortschreitwinkel bezeichnet (ADCA, engl. *advancing contact angle*). Bei einer weiteren Erhöhung des Tropfenvolumens kommt es zu einem Fortschreiten der Kontaktlinie. Analog dazu führt die Abnahme des Tropfenvolumens zu einem minimalen Wert des APCAs bei gepinnter Kontaktlinie, welcher als Rückzugswinkel (RCA, engl. *receding contact angle*) bezeichnet wird. Eine weitere Volumenreduktion unterhalb dieses Wertes führt zu einem Rückschreiten der Kontaktlinie. Der Unterschied zwischen Vorzugs- und Rückzugswinkel kann ggf. sehr groß werden und wird als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet. In Abb. 1.14 ist schematisch der Messvorgang der Kontaktwinkelhysterese dargestellt.

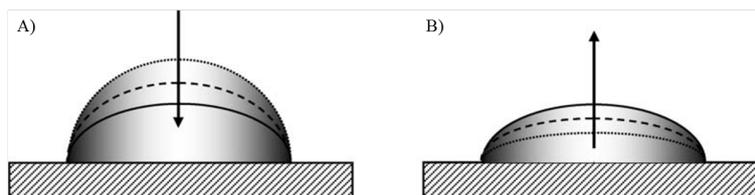


Abb. 1.14: Schematische Darstellung der Kontaktwinkelhysterese. (A) Messungen des Vorzugswinkels (ADCA) und (B) des Rückzugswinkels (RCA)¹¹⁴.

Die Kontaktwinkelhysterese lässt sich darauf zurückführen, dass die Gibbsche Energiekurve eines Tropfens auf einer realen Oberfläche mehrere Minima aufweist^{115,116}. Es existieren daher mehrere metastabile APCAs, wobei das System versucht, das globale Minimum der Gibbschen Energie zu erreichen. Um von einem lokalen Minimum in das nächstgelegene zu gelangen, muss der Tropfen eine Energiebarriere überwinden (definiert als die Energiedifferenz zwischen lokalem Minimum und benachbartem lokalem Maximum). Diese Energiebarrieren werden bei Annäherung an das globale Minimum stets größer. Die Gründe für die Vielzahl metastabiler APCAs kann mit den Eigenschaften realer Oberflächen erklärt werden¹¹⁶. Die Oberflächenspannung eines Festkörpers kann sich lokal aufgrund von chemischen Heterogenitäten und einer unterschiedlichen Inklination, bedingt durch die Oberflächenrauheit, voneinander unterscheiden. Prinzipiell resultiert daraus, dass es an verschiedenen Punkten auf der Oberfläche zu unterschiedlichen Kontaktwinkeln kommt. Der angestrebte thermodynamische Gleichgewichtszustand ist alleine für die vorliegende Betrachtung nicht ausreichend. Der APCA muss ebenfalls konform mit der Form des Tropfens aus einem rein geometrischem Standpunkt sein. Für ein gegebenes Tropfenvolumen bestimmt der Kontaktradius basierend auf der Form des Tropfens einen geometrischen Kontaktwinkel. Nur an Positionen, an welchen der geometrische mit dem thermodynamischen Kontaktwinkel zusammenfällt existiert ein lokales Minimum. Eine solche Gibbsche Energiekurve ist in Abb. 1.15 gezeigt.

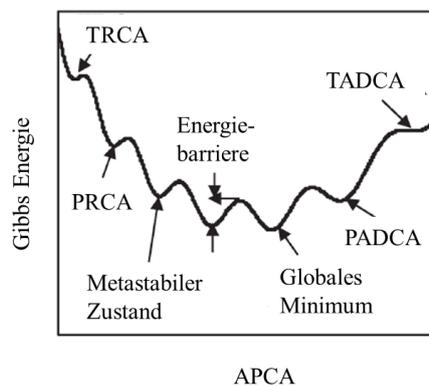


Abb. 1.15: Schematische Darstellung der Gibbschen Energiekurve für reale Benetzungsvorgänge¹¹⁴.

Unter Laborbedingungen ist das System immer einer geringen Energiezufuhr von aussen (z. B. Vibrationen) ausgesetzt, die ausreichend ist um kleinere Energiebarrieren zu überwinden. Daher ist der praktische ADCA (PADCA) immer etwas geringer als der theoretische ADCA (TADCA). Analog dazu ist der praktische RCA (PRCA) etwas höher als der theoretische RCA (TRCA)¹¹⁴.

1.3.2.2 Die Bildung von Tropfen

Für eine stabile Tropfenbildung spielen neben den verwendeten Dosierköpfen verschiedene physikalische Eigenschaften der Tinte eine wesentliche Rolle, wobei hier insbesondere die dynamische Viskosität und die Oberflächenspannung dieser zu nennen sind. Um das Verhalten verschiedener Flüssigkeiten für den IJP-Prozess zu beschreiben dienen dimensionslose Kennzahlen. Zu diesen gehören die Reynolds-Zahl (Re), die Weber-Zahl (We) und die Ohnesorge-Zahl (Oh), welche sich schreiben lassen als^{97,100,117}:

$$Re = \frac{v * \rho * L}{\eta} \quad (1.10)$$

$$We = \frac{v^2 * \rho * L}{\gamma} \quad (1.11)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma * \rho * L)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.12)$$

wobei ρ , η und γ der Dichte, dynamischen Viskosität und Oberflächenspannung der Flüssigkeit entsprechen, v der Geschwindigkeit und L der charakteristischen Länge. Die ersten mechanistischen Untersuchungen zur Tropfenbildung wurden von Fromm¹¹⁸ durchgeführt. Er fasste den Einfluss der Fluideigenschaften mit der inversen Ohnesorgezahl Z zusammen und schlug vor, dass eine Tropfenbildung möglich ist, wenn $Z > 2$.

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{(\gamma * \rho * L)^{\frac{1}{2}}}{\eta} \quad (1.13)$$

Diese Analyse wurde später von Reis und Derby¹⁰⁵ modifiziert. Sie schlugen vor, dass eine Tropfenbildung im Bereich von $1 < Z < 10$ möglich ist, wobei die Untergrenze durch die Viskosität der Flüssigkeit (Dissipation des Druckimpulses) und die Obergrenze durch die Entstehung von Satellitentropfen bestimmt wird. Der Druck von Systemen mit $Z > 10$ kann weiterhin möglich sein, solange sich die Satellitentropfen noch vor Auftreffen auf das Substrat miteinander vereinigen. Schubert *et al.*¹¹⁹ konnten weiterhin zeigen, dass Flüssigkeiten in einem Viskositätsbereich von 0,4–2 mPa*s und Oberflächenspannungen von 23–73 mN*m⁻¹ druckbar sind ($Z \approx 21$ –91). Ein weiterer limitierender Faktor der Tropfenbildung ist der Einfluss der flüssig-gas-Grenzflächenspannung an der Düse. Ein Tropfen muss genügend kinetische Energie aufweisen, um diese Grenze überschreiten zu können. Nach Duineveld *et al.*¹²⁰ muss dieser Tropfen mindestens die Geschwindigkeit

$$v_{\min} = \left(\frac{4 * \gamma}{\rho * d_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

besitzen, wobei d_n dem Düsendurchmesser entspricht. Diese Gleichung kann in Form der We -Zahl umformuliert werden, um einen minimalen Wert der Tropfenbildung zu erhalten:

$$We = v_{\min} * \left(\frac{\rho * d_n}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} > 4. \quad (1.15)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können verschiedene Flüssigkeiten gegeneinander eingestuft werden. Neben der Tropfenbildung spielt das Auftreffen der ausgestoßenen Tropfen auf dem Substrat eine wesentliche Rolle. Um ein qualitativ hochwertiges Druckbild garantieren zu können sollte das Auftreffen eines Tropfens auf dem Substrat zu einem einfachen, kompakten Auftreffpunkt führen. Ein Aufplatzen sollte unbedingt vermieden werden. Ist die Fluggeschwindigkeit der Tropfen zu hoch, kommt es zum Aufplatzen und damit einhergehend zu einer Verschlechterung des Druckbildes. Die Untersuchung zu grundlegenden Bedingungen, unter welchen es zum Aufplatzen der Tropfen kommt und welche unterschiedlichen Mechanismen dafür verantwortlich sind, ist Gegenstand aktueller Forschung¹²¹. Um das Auftreten dieser ungewünschten Eigenschaft abschätzen zu können wurde von Stow und Hatfield¹²² folgende Gruppierung dimensionsloser Kennzahlen vorgeschlagen:

$$We^{\frac{1}{2}} * Re^{\frac{1}{4}} > f(R), \quad (1.16)$$

wobei $f(R)$ eine Funktion der Oberflächenrauigkeit darstellt. Für glatte Oberflächen gilt $f(R) \approx 50$ ¹²³. Zusammenfassend kann mit den hier beschriebenen Gleichungen ein Parameterraum mit den beiden Achsen We und Re definiert werden, welcher die notwendigen Fluideigenschaften für DoD-Printing darstellt (vgl. Abb. 1.16).

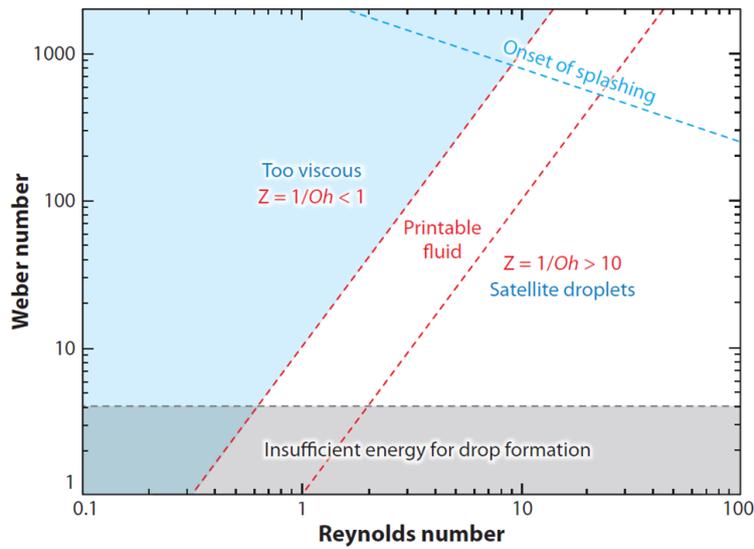


Abb. 1.16: Durch We - und Re -Zahl aufgespannter Parameterraum, in welchem die für den DoD-Druck benötigten Fluideigenschaften in Abhängigkeit dieser beiden dimensionslosen Kennzahlen dargestellt sind¹¹⁷.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die zu druckenden Flüssigkeiten bzw. Tinten ein newtonsches Fließverhalten aufweisen. Beim Druck von Materialien (z. B. Polymerlösungen oder Dispersionen mit höheren Feststoffgehalten) wird häufig nichtnewtonsches Fließverhalten beobachtet, sodass die bisher getroffenen Annahmen und Modelle theoretisch erweitert werden müssen.

1.3.2.3 Tropfenaufprall und Gleichgewichtsbenetzung des Substrates

Die meisten materialwissenschaftlichen Anwendungen von IJP-Techniken beruhen darauf, dass nach der Applikation der flüssigen Vorstufenlösung auf dem Substrat ein Phasenübergang bzw. eine Phasenumwandlung der Tinte zu dem gewünschten Material führt. Bei diesem Vorgang kann es sich in einigen Fällen um eine Trocknung der Vorstufenlösung handeln beispielsweise beim Druck von Polymerlösungen und nanopartikelhaltigen Dispersionen. Zur Fertigstellung des Materials ist ggf. eine thermische Behandlung notwendig. Ebenso kann es sich bei diesem Vorgang, z. B. für den Druck von Sol-Gel-Systemen oder Monomeren, um chemische Reaktionen handeln.

Das Verhalten von Flüssigkeiten beim Aufprall auf ein Substrat wird durch eine Vielzahl verschiedener physikalischer Prozesse bedingt und setzt sich grundsätzlich aus Trägheits-, Kapillar- und Gravitationskräften zusammen. Als dimensionslose Kenngrößen spielen die Re -, We - und Oh -Zahl eine wichtige Rolle. Theoretisch muss zusätzlich die Bond-Zahl (Bo) berücksichtigt werden, sodass die Gravitation mit einbezogen wird:

$$Bo = \frac{\rho * g * L}{\gamma} \quad (1.17)$$

g bezieht sich hier auf die Erdbeschleunigung. Typische Flüssigkeiten, welche im DoD-Druck verwendet werden, weisen eine Dichte von ca. $1 \text{ g} * \text{mL}^{-1}$ auf, eine Oberflächenspannung $< 100 \text{ mN} * \text{m}^{-1}$ und einen Tropfendurchmesser $< 100 \text{ }\mu\text{m}$. Bei diesen Größenordnungen wird $Bo \ll 1$, sodass Gravitationskräfte in erster Näherung vernachlässigt werden können. Dementsprechend sind Trägheits- und Kapillarkräfte für das Verhalten von auf einem Substrat auftreffenden Tropfen verantwortlich. Schiaffino und Sonin¹²⁴ untersuchten

das Verhalten von Flüssigkeiten mit niedrigen We -Zahlen beim Auftreffen auf ein Substrat und fanden heraus, dass das Verhalten eines Tropfens bei Aufprall auf ein Substrat in zwei verschiedene Regime unterteilt werden kann. Entweder zeigen die Tropfen ein aufprallinduziertes Verhalten auf, bei welchem Trägheitskräfte dominieren oder ein kapillarinduziertes, bei welchem die Tropfenfluggeschwindigkeit vernachlässigt werden kann. Die Dynamik des Spreitverhaltens ist hauptsächlich durch We und Z bestimmt. Hohe We -Zahlen führen aufgrund des aufprallinduzierten dynamischen Druckgradienten zu einer Flüssigkeitsbewegung radial nach außen, wobei dies bei niedrigen We -Zahlen wegen auftretenden Kapillarkräften an der Kontaktlinie geschieht. Die Oh -Zahl enthält eine Gegenkraft zum Spreitvorgang. Bei hohen Z ist diese Gegenkraft durch die Viskosität und bei niedrigen Z durch die Trägheitskraft vorgegeben. Aus den unterschiedlichen Kräften kann das Spreitverhalten von Flüssigkeiten in vier unterschiedliche Domänen in Abhängigkeit von We und Z eingeteilt werden (vgl. Tab. 1.2).

Tab. 1.2: Auflistung der unterschiedlichen Domänen, welche bei verschiedenen We - und Z -Zahlen mit den dazugehörigen dominierenden Faktoren beobachtet werden¹²⁴.

Domäne		Triebkraft		Gegenkraft
I	$We > 1$	$Z < We^{\frac{1}{2}}$	aufprallinduziert	Trägheitskraft
II	$We < 1$	$Z < 1$	kapillarinduziert	Trägheitskraft
III	$We < 1$	$Z > 1$	kapillarinduziert	Viskosität
IV	$We > 1$	$Z > We^{\frac{1}{2}}$	aufprallinduziert	Viskosität

Die We - und die Oh -Zahl spannen dann einen Parameterraum auf, in welchem die vier unterschiedlichen Domänen enthalten sind. In Abb. 1.17 ist neben der Beschreibung des Spreitverhaltens von Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der We - und der Oh -Zahl zusätzlich der Bereich gekennzeichnet, in welchem der DoD-Druck möglich ist.

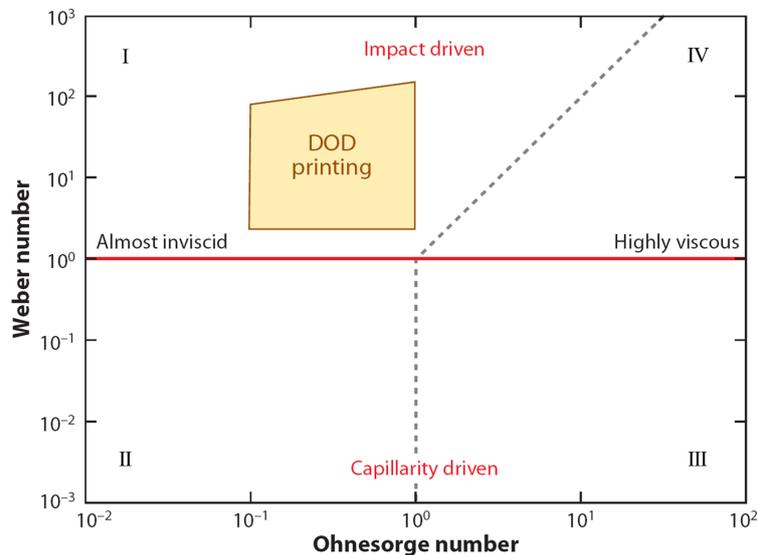


Abb. 1.17: Durch We - und Oh -Zahl beschriebener Parameterraum mit den dazugehörigen Domänen, welche das Spreitverhalten von applizierten Flüssigkeitstropfen beschreiben. Markiert ist zusätzlich der Parameterraum, in welchem der DoD-Druck möglich ist^{117,124}.

Anhand Abb. 1.17 folgt, dass die Wechselwirkung von gedruckten Tropfen und dem Substrat hauptsächlich durch den Aufprall und somit durch die Fluggeschwindigkeit bestimmt wird.

Yarin¹²¹ fasste das Verhalten von aufschlagenden Tropfen auf einem Substrat mit Geschwindigkeiten von 1–30 m*s⁻¹ und Tropfendurchmessern von 100–3000 µm zusammen. Seine Ergebnisse können aufgrund der sehr ähnlichen Größenordnung als Referenz für IJP-Techniken herangezogen werden. Der Tropfenaufprall kann in mehrere verschiedene Zeitskalen eingeteilt werden, welche am besten durch die dimensionslose Zeit t^* beschrieben werden:

$$t^* = t * \left(\frac{v}{d_0} \right). \quad (1.18)$$

d_0 gibt den Tropfendurchmesser im Flug, v dessen Geschwindigkeit und t dessen Flugzeit an¹²⁵. Der Tropfenaufprall ist zu Beginn durch kinematisches Verhalten bestimmt und weist eine Dauer von $t^* = 0,1$ auf (für typische Tropfendurchmesser und Fluggeschwindigkeiten bei Inkjet Printing $< 1 \mu\text{s}$). Im Folgenden kommt es zu einem aufprallinduzierten Spreiten, einem Rückstoßverhalten und daraus resultierenden Oszillationen im Tropfen. Reibungskräfte führen bei geringen Werten von t^* zu einer Dämpfung des Spreitvorgangs und den Oszillationen. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zeigt sich im Wesentlichen für das Verhalten des Tropfens verantwortlich. Für größere Werte von t^* steigt der Einfluss der Kapillarkräfte an, bis diese bei $t^* \approx 10\text{--}100$ (bzw. 0,1–1 ms) das Spreitverhalten dominieren. Der Spreitvorgang schreitet weiter voran bis bei $t^* > 1000$ ein wahrer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Sequenz der ablaufenden Prozesse ist schematisch in Abb. 1.18 dargestellt.

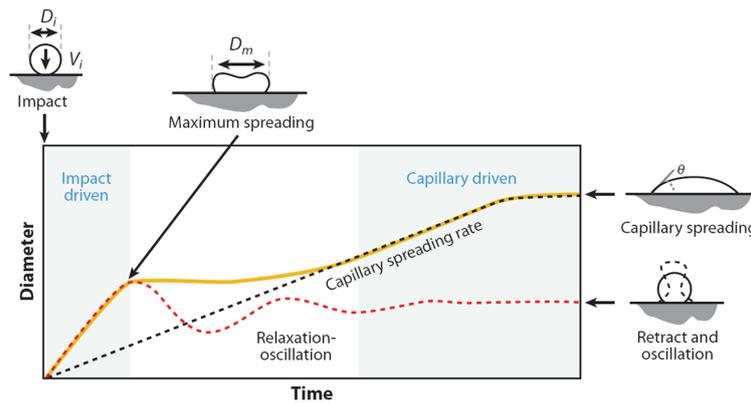


Abb. 1.18: Schematische Darstellung der Sequenz ablaufender Prozesse unmittelbar nach dem Tropfenaufprall¹¹⁷. Es kommt zu einer Reihe von abgedämpften Oszillationen bevor die finale Tropfengeometrie aufgrund der Kapillarkräfte erreicht wird. θ bezeichnet den Kontaktwinkel, D_i den Tropfendurchmesser zu Beginn, D_m den maximalen Tropfendurchmesser und V_i die Tropfengeschwindigkeit beim Aufprall.

Der vollständig gespreitete Tropfen besitzt einen Kontaktdurchmesser d_{con} , welcher durch das Tropfenvolumen und den Gleichgewichtskontaktwinkel θ_{eqm} vorgegeben ist. Für typische Tropfengrößen bei IJP-Verfahren kann der Durchmesser des gespreiteten Tropfens nach

$$d_{con} = d_0 * \sqrt[3]{\frac{8}{\tan \frac{\theta_{eqm}}{2} \left(3 + \tan^2 \frac{\theta_{eqm}}{2} \right)}} \quad (1.19)$$

berechnet werden. Die maximale Auflösung eines Inkjet Printers ist durch die Dimension des Kontaktdurchmessers, welcher selbst eine lineare Funktion vom Tropfendurchmesser im Flug besitzt, festgelegt. Der Kontaktdurchmesser steigt bei abnehmendem Kontaktwinkel und liegt für einen Kontaktwinkel von 10° ungefähr bei $3d_0$. Der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf dem Substrat spielt demnach eine entscheidende Rolle bei der Kontrolle des finalen Druckbildes bzw. -musters. Spreitet ein Tropfen über eine trockene Oberfläche ist eher der statische Vorzugswinkel in Gleichung 1.19 als der Gleichgewichtskontaktwinkel heranzuziehen. Beim

Druck von Flächen und Linien kann es zum gegenseitigen Kontakt von Tropfen auf einer Oberfläche kommen, wobei diese Wechselwirkungen zu einer Strömungsumkehr führen können. In solchen Fällen zeigt sich der Rückzugswinkel verantwortlich für das finale Druckbild. Ebenfalls sind Rückzugswinkel für das Druckbild von Bedeutung, wenn es aufgrund der Evaporation von Flüssigkeit zur Aushärtung des Tropfens kommt. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Evaporation der Flüssigkeit zu einer geringeren Spotfläche auf dem Substrat führt. Oft wird das Vorhandensein von CLP beobachtet, sodass statt der Abnahme der Spotfläche eine Verringerung des Rückzugswinkels erfolgt und dieser gegen 0 strebt. Verschiedene auftretende Phänomene bei Trocknung bzw. Aushärtung von Tropfen werden in Kap. 1.3.4 näher beschrieben.

1.3.3 Der Druck von Linien und Flächen

Im konventionellen Druck von Texten oder Graphiken wird der visuelle Farbeindruck durch die Abgabe von dicht nebeneinander liegenden, voneinander isolierten Tropfen erreicht. Für den Druck von Materialien ist es im Gegensatz dazu notwendig, zusammenhängende Flächen durch Überlappung einzelner, auf der Substratoberfläche applizierter Tropfen zu erzeugen. Linien werden durch sich überlappende Tropfen erzeugt und Flächen durch sich überlappende Linien. Der Druck auf bereits applizierten Schichten führt zur Darstellung von dreidimensionalen bzw. quasi-dreidimensionalen Gebilden. Zahlreiche physikalische Phänomene, welche hier auftreten können, führen zu einem komplexem, mitunter labilem System. Davis¹²⁶ betrachtete die Stabilität von flüssigen Linien und Flächen auf einer flachen Oberfläche unter verschiedenen Grenzbedingungen:

- der Kontaktwinkel an der Kontaktlinie ist konstant und die Kontaktlinie ist beweglich,
- der Kontaktwinkel ist von der Geschwindigkeit der sich bewegenden Kontaktlinie abhängig,
- der Kontaktwinkel ist veränderbar, aber die Kontaktlinie bleibt gleich.

Für die beiden zuerst beschriebenen Fälle kommt es zu einer Rayleigh-Taylor-Instabilität, sodass die Ausbildung von Linien und Flächen nicht möglich ist. Für den zuletzt genannten Fall ist die Ausbildung von Linien und Flächen bei Kontaktwinkeln $< 90^\circ$ realisierbar. Schiaffino und Sonin¹²⁷ konnten die Vorhersagen von Davis experimentell bestätigen. Duineveld¹²⁸ untersuchte das Verhalten von sich gegenseitig überlappenden, über Inkjet Printing applizierten Tropfen auf verschiedenen Substraten mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln und konnte so drei verschiedene Regime der Tropfenkoaleszenz feststellen. Besitzt die Flüssigkeit gegen das Substrat einen konstanten Kontaktwinkel (Vorzugs- und Rückzugswinkel sind nahezu gleich oder identisch), ist die gedruckte Linie instabil. Kommt es im Gegensatz dazu zu einer signifikanten Kontaktwinkelhysterese, ist der Druck von stabilen Linien bei niedrigen Werten für den Rückzugswinkel möglich. Trotzdem ist auch hier der Druck von stabilen, parallelen Linien nicht immer möglich. Stattdessen werden Wölbungen beobachtet, welche untereinander einen regelmäßigen Abstand entlang der gedruckten Linie aufweisen. Das Auftreten dieser Wölbungen ist sowohl eine Funktion vom Tropfenabstand als auch der Geschwindigkeit, mit welcher die Linie gedruckt wurde (beispielsweise die Fahrgeschwindigkeit x-y-Richtung). Duineveld schlug weiterhin einen Mechanismus für das Auftreten dieser Instabilität vor. Die Instabilität resultiert aus der Konkurrenz möglicher Strömungspfade sobald ein neu applizierter Tropfen mit der Strömungsvorderkante bereits applizierter Tropfen wechselwirkt. Ist die durch Kapillarkräfte induzierte Spreitung relativ langsam, besitzt der gerade applizierte Tropfen an der Kante des vorherigen eine größere Krümmung an der flüssig-fest-Grenzfläche. Es entsteht eine Differenz im LaPlace-Druck, welche zu einem Flüssigkeitsstrom vom neu applizierten Tropfen zu den vorher aufgebrachtten führt. Der Übergang vom Druck stabiler Linien zur Ausbildung von Wölbungen tritt auf, wenn die Anzahl applizierter Tropfen pro Sekunde die Geschwindigkeit, bei welcher die Tropfenkrümmung durch die kapillarinduzierte Spreitung abnimmt, übersteigt. Nach dem numerischen Modell von Duineveld¹²⁸

tritt dies bei geringen Tropfenabständen und langsamer Achsenfahrtgeschwindigkeit des Inkjet Printers (bei gleichbleibender Tropfenfrequenz) auf. Nach Smith *et al.*¹²⁹ ergibt sich die Breite von Linien w , unter der Annahme eines konstanten Volumens, aus dem Tropfenvolumen d_0 , dem Tropfenabstand p und dem Kontaktwinkel nach

$$w = \sqrt{\frac{2 * \pi * d_0^3}{3 * p * \left(\frac{\theta^*}{\sin^2 \theta^*} - \frac{\cos \theta^*}{\sin \theta^*} \right)}} \quad (1.20)$$

θ^* entspricht dem statischen Vorzugswinkel und nicht dem Gleichgewichtskontaktwinkel. Die minimale Linienbreite ergibt sich am Schwellenwert für die Tropfenkoaleszenz. Eine weitere Abnahme des Tropfenabstandes führt zu der Zunahme der Linienbreite, bis es schließlich durch den Grenzwert nach Duineveld¹²⁸ zur Bildung von Wölbungen kommt. Analoge Ergebnisse erhielten Soltman und Subramanian¹³⁰ in ihren experimentellen Studien. Weiterhin konnten sie bei erhöhten Substrattemperaturen das Auftreten eines neuen Musters, welches sich am besten als „gestapelte Münzen“ beschreiben lässt, feststellen. Ist die Substrattemperatur so hoch, dass die Evaporationsdauer eines Tropfens geringer ist als die Frequenz der Tropfenabgabe, kommt es unabhängig vom gewählten Tropfenabstand zu einem individuellen Trocknen der Tropfen. Das unterschiedliche Verhalten beim Druck von Linien ist in Abb. 1.19 dargestellt.

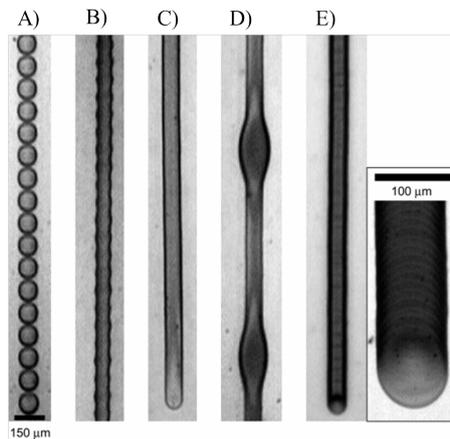


Abb. 1.19: Verhalten beim Druck von Linien bei verschiedenen Druckparametern. (A) Tropfenabstand zu groß für Koaleszenz, (B) Beginnende Tropfenkoaleszenz mit periodisch auftretenden Unregelmäßigkeiten, (C) Parallele Linien bei genügend großem Tropfenabstand, (D) Bildung von Wölbungen bei zu geringem Tropfenabstand, wobei der kritische Abstand durch die Geschwindigkeit der Achsenfahrtbewegung des Inkjet Printers definiert ist, (E) Auftreten von „gestapelten Münzen“ durch individuelle Trocknung der Tropfen¹³⁰.

Stringer und Derby¹³¹ konnten zeigen, dass unter gleichen Annahmen, wie sie bereits für die Herleitung der Gleichung zur Bestimmung des Durchmessers von gespreiteten Tropfen gemacht wurden, auch der Durchmesser von Linien berechenbar ist. Die dimensionslose Darstellung dieses Modells nach d_0 und θ_{eqm} ergibt sich dann nach:

$$\frac{w}{\beta_{eqm} * d_0} = \sqrt{\frac{2 * \pi * d_0}{3 * p * \beta_{eqm}^2 * \left(\left(\frac{\theta_{eqm}}{\sin^2 \theta_{eqm}} \right) - \left(\frac{\cos \theta_{eqm}}{\sin \theta_{eqm}} \right) \right)}} \quad (1.21)$$

mit $\beta_{eqm} = \frac{d_0}{d_{con}}$. Für das Auftreten von CLP ist die minimal mögliche Linienbreite w_{min} gleich dem Gleichgewichtsdurchmesser d_{con} eines einzelnen Tropfens auf dem Substrat. Ein Schwellenwert für p_{max} , bei welchem

flüssige Linien keine parallelen Kontaktlinien aufweisen, kann aus Gleichung 1.21 zu

$$p_{\max} = \sqrt{\frac{2 * \pi * d_0}{3 * \beta_{\text{eqm}}^2 * \left(\left(\frac{\theta_{\text{eqm}}}{\sin^2 \theta_{\text{eqm}}} \right) - \left(\frac{\cos \theta_{\text{eqm}}}{\sin \theta_{\text{eqm}}} \right) \right)}} \quad (1.22)$$

ermittelt werden. Weiterhin konnten sie Duinevels Modell¹²⁸ in eine analytische Form umformulieren. Die Kombination beider von ihnen beschriebenen Modelle ermöglicht es, die Bedingungen, unter welchen der Druck von stabilen Linien auf einem gegebenen Substrat mittels IJP möglich ist, vorherzusagen¹³¹. Diese Grenzen sind durch drei Druckvariablen definiert:

- der dimensionslose Tropfenabstand $p^* = \frac{p}{d_{\text{con}}}$,
- der statische Vorzugswinkel θ^* der Flüssigkeit auf dem Substrat,
- die dimensionslose Achsenfahrtgeschwindigkeit des Inkjet Printers nach $U^*_T = \frac{\eta^* U_T}{\gamma}$.

Als grundlegende Bedingung zum Druck von parallelen Linien muss die Ungleichung

$$U_T^* > g(p^*, \theta^*) \quad (1.23)$$

erfüllt sein, wobei $g(p^*, \theta^*)$ beschrieben wird durch

$$g(p^*, \theta^*) = \frac{4 * \pi * S * \sin \theta^*}{3 * \beta_{\text{eqm}}^3 * K_1} * \frac{1}{(p^*)^2} * \left(\frac{\sqrt{\frac{2 * \pi}{3 * p^* * f(\theta^*)} - 1}}{\sqrt{\frac{2 * \pi}{3 * p^* * f(\theta^*)}}} \right) \quad (1.24)$$

mit S als Formfaktor, K_1 als Konstante und $f(\theta^*) = \beta_{\text{eqm}}^3 * \left(\frac{\theta^*}{\sin^2 \theta^*} - \frac{\cos \theta^*}{\sin \theta^*} \right)$ (die exakte Herleitung findet sich in Stringer und Derby¹³¹). Aus dieser Ungleichung kann ein Diagramm erstellt werden, welches den Parameterraum zur Erzeugung stabiler, paralleler Linien in Abhängigkeit der Stabilitätskriterien Tropfenabstand, Kontaktwinkel und Achsenfahrtgeschwindigkeit des Inkjet Printers anzeigt (vgl. Abb.1.20).

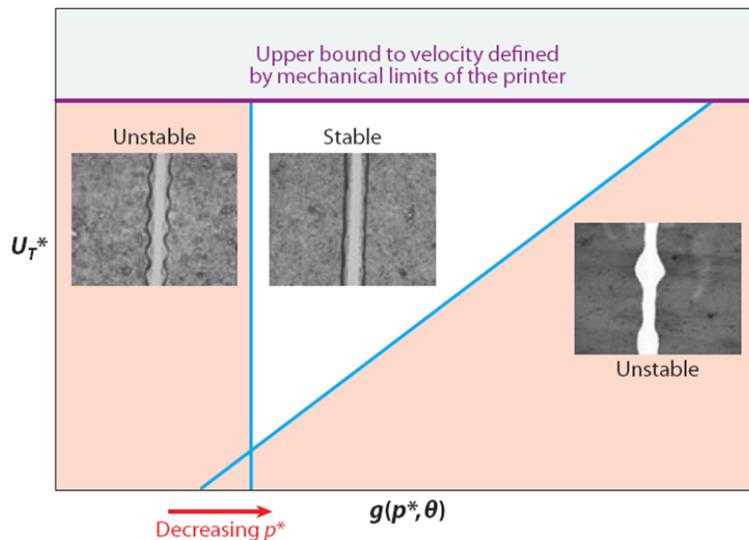


Abb. 1.20: Parameterraum, in welchem der Druck von parallelen Linien auf Basis der Funktion $g(p^*, \theta^*)$ u. der dimensionslosen Achsenfahrtgeschwindigkeit über IJP-Techniken möglich ist^{117,131}.

Die horizontale Linie in Abb. 1.20 gibt die obere, praktische Grenze für den Druck stabiler Linien aufgrund der (je nach verwendetem Inkjet Printer) maximal möglichen Achsenfahrtgeschwindigkeit an. Die Funktion $g(p^*, \theta^*)$ steigt bei abnehmenden Tropfenabständen auf dem Substrat an. Daher gibt die vertikale Linie links

in Abb. 1.20 den maximalen Tropfenabstand wieder, bei welchem noch der Druck von parallelen Linien durch Koaleszenz von Tropfen möglich ist. Aus diesem maximalem Tropfenabstand resultiert auch weiterhin die minimale Linienbreite. Die diagonale Linie markiert das beginnende Auftreten von Wölbungen ab einem kritischen Minimalwert von p^* , welcher selbst eine Funktion der Achsenfahrtgeschwindigkeit ist und definiert so auch die maximal mögliche Linienbreite im vorliegenden System. Die Breite der resultierenden Linien kann anhand Gleichung 1.21 für beliebige p^* auf einem gegebenen Substrat berechnet werden. Die Funktion $g(p^*, \theta^*)$ ist selbst unabhängig vom Kontaktwinkel der zu druckenden Flüssigkeit auf dem Substrat, wohingegen die vertikale Linie eine Funktion des Kontaktwinkels ist und sich bei abnehmenden Kontaktwinkeln nach links verschiebt. Daher ergibt sich aus Stringers Modell, dass bei geringeren Kontaktwinkeln der Druck von parallelen Linien über größere Bereiche der Tropfenabstände möglich ist¹³¹.

1.3.4 Trocknung von Flüssigkeiten auf einem Substrat

Die Aushärtung des zunächst flüssigen Druckbildes zum gewünschten Material stellt den letzten Schritt im Druckprozess dar. Im Allgemeinen kommt es hier meist zu einer Volumenabnahme. Erfolgt die Aushärtung durch Evaporation des Lösungsmittels kommt es im Regelfall zu einer drastischen Volumenabnahme. Die Aushärtemechanismen durch Evaporation spielen beim IJP-Prozess eine zentrale Rolle für verschiedene Anwendungen. Während der Trocknung kommt es häufig aufgrund des sogenannten Kaffeeringeffektes zu einer Anreicherung der gelösten Stoffe an der Peripherie des Druckbildes^{132–134}. Deegan *et al.* konnten eine Erklärung für das beobachtete Phänomen liefern^{132,133}. Als Voraussetzungen für das Auftreten eines Kaffeeringeffektes nennen sie drei Punkte:

- der Kontaktwinkel des Lösungsmittels gegen die Oberfläche ist größer als 0,
- die Kontaktlinie ist gepinnt,
- das Lösungsmittel muss verdampfen können.

Mechanismen, welche sich typischerweise für einen Massentransport verantwortlich zeigen, wie z. B. Gradienten in der Oberflächenspannung, Diffusion, elektrostatische oder gravitative Kräfte, konnten von ihnen experimentell für das Auftreten des Kaffeeringeffektes ausgeschlossen werden. Ebenso scheinen die Umgebungsbedingungen wie die Temperatur, der Druck und die relative Luftfeuchtigkeit keinen wesentlichen Einfluss auf das vorliegende Phänomen aufzuweisen. Als Ursache konnten sie zeigen, dass die Verdampfungsrate an der Peripherie des Tropfens größer als im Tropfenzentrum ist, was auf eine einfachere Diffusion von Lösungsmittelmolekülen in die „trockene“ Umgebung zurückgeführt werden kann. Zum einen ergaben mathematische Berechnungen auf der Basis von Zufallsbewegungen, dass ein Lösungsmittelmolekül an der Peripherie des Tropfens mehr Möglichkeiten hat von der Oberfläche wegzudiffundieren, als ein Lösungsmittelmolekül im Tropfenzentrum, welches einfacher wieder reabsorbiert werden kann (vgl. Abb. 1.21 (D)). Analog dazu wurde experimentell beobachtet, dass eine konkave Krümmung der Oberfläche im Vergleich zu einer konvexen eine stärkere Anreicherung der gelösten Stoffe an der Peripherie bedingt (vgl. Abb. 1.21 (E)). Ebenso zeigen Tropfen, welche simultan nebeneinander trocknen, eine geringere Menge der gelösten Substanz zwischen ihnen im Vergleich zum übrigen Tropfenrand (vgl. Abb. 1.21 (F)).

Das Auftreten von Kontaktlinienpinning führt schließlich dazu, dass der Lösungsmittelverlust durch Evaporation an der Peripherie des Tropfens durch einen konvektiven Strom vom Tropfenzentrum ausgeglichen werden muss. Durch diese Konvektion wird die gelöste Substanz kontinuierlich während der Evaporation an die Tropfenränder transportiert, sodass sich die typischen kreisförmigen Ablagerungen bilden. Deegan *et al.*¹³² stellten eine Gleichung für den durch Verdampfung induzierten Konvektionsstrom als Funktion des radialen

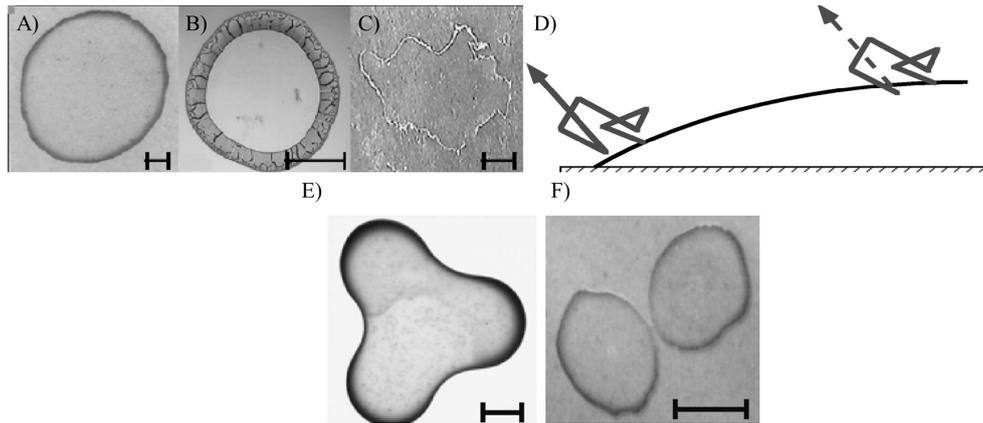


Abb. 1.21: (A) Kaffeering, (B) getrocknete kolloidale Mikrokügelchen, (C) Salzablagerungen, (D) Zufallsbewegung eines verdampfenden Lösungsmittelmoleküls in Abhängigkeit der Position auf dem Tropfen. Befindet sich der Tropfen am Rand, so führt der hier gezeigte Diffusionsweg dazu, dass das Lösungsmittelmolekül entweichen kann. Der gleiche Diffusionsweg führt bei einem Lösungsmittelmolekül, welches sich Tropfenzentrum befindet, zur Reabsorption. (E) Kleeblattförmige Form eines getrockneten Kaffeefleckes. An den konkaven Krümmungen ist der Grad der Ablagerungen gelöster Stoffe größer als an den konvexen. (F) Zwei Tropfen, welche simultan in direkter Nachbarschaft trocknen, zwischen ihnen sind die Ablagerungen geringer als am übrigen Rand. In beiden Fällen (E) und (F) kann die verstärkte Ablagerung auf eine größere Verdampfungsrate zurückgeführt werden¹³³.

Abstandes r vom Tropfenzentrum mit dem Kontaktradius R_{con} auf:

$$J(r) \propto (R_{\text{con}} - r)^{-\lambda} \quad (1.25)$$

mit

$$\lambda = \frac{\pi - 2\theta_{\text{rec}}}{2\pi - 2\theta_{\text{rec}}} \quad (1.26)$$

wobei θ_{rec} dem Rückzugswinkel entspricht. Für fluidophile Oberflächen ($\theta_{\text{rec}} \ll 90^\circ$) wird λ positiv, sodass der Konvektionsstrom bei Annäherung an die Kontaktlinie stärker zunimmt. Der nach außen gerichtete Lösungsmittelfluss nimmt mit der Abnahme von θ_{rec} weiter zu. Ferner weist die Größe suspendierter Partikel einen Einfluss auf die finale Morphologie des Druckbildes nach Trocknungsvorgang auf. Ist der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf dem Substrat kleiner als 90° sind Ablagerungen kleiner Partikel näher an der Kontaktlinie zu finden als größere¹³⁵. Diese Beobachtung kann auf das keilförmige Aussehen des Tropfenrandes während des Trocknungsvorgangs zurückgeführt werden, wodurch die Diffusion größerer Partikel an die Peripherie des Tropfens physikalisch limitiert ist (vgl. Abb. 1.22).

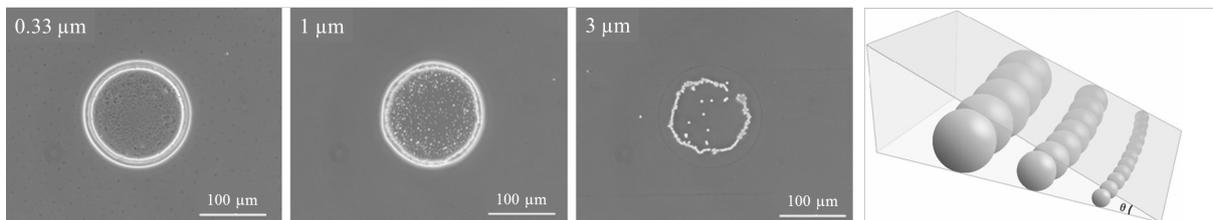


Abb. 1.22: Von links nach rechts: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahmen von Kaffeeringmustern auf Glas, welche bei unterschiedlichen Partikelgrößen beobachtet wurden. Je größer die Partikel sind, desto kleiner und unsymmetrischer wird der zurückbleibende Ring. Schematische Darstellung, warum sich kleinere Partikel näher an der Kontaktlinie ablagern können als größere^{90,135}.

Um die Ausprägung von Kaffeeringmustern zu verringern oder zu unterbinden kommen Techniken zur Anwendung, welche den nach außen gerichteten Fluss während des Trocknungsvorgangs abschwächen bzw. ausgleichen können. Kajiya *et al.* konnten zeigen, dass durch Trocknen einer Dispersion von Polystyrolkugeln bei definierten Dampfdrücken des gleichen Lösungsmittels eine Abschwächung des Kaffeeringeffektes möglich ist, da so der Unterschied der Verdampfungsgeschwindigkeit zwischen Tropfenrand und -zentrum geringer wird. Die daraus resultierende Verlängerung der Trocknungszeit erschwert die praktische Handhabung des Verfahrens. Soltman und Subramanian¹³⁰ beobachteten, dass der Druck von PEDOT-Lösungen auf einem gekühlten Substrat zu einer Reduktion der Ringbildung führt. Der Wärmetransport kann durch den Tropfen am dünneren Rand schneller erfolgen, wodurch sich ein radialer Temperaturgradient ausbildet und so die Unterschiede der Verdampfungsraten zwischen Tropfenrand und -zentrum kleiner werden. Analog dazu führte die Erhöhung der Substrattemperatur zu einer verstärkten Ausprägung des Kaffeeringes. Die Ausprägung des Kaffeeringeffektes kann aber auch, da das Auftreten der ringförmigen Ablagerungen ein diffusionskontrollierter Prozess ist, durch ein beschleunigtes Trocknen des Lösungsmittels vermieden werden¹⁰⁰. Aufgrund der räumlichen Nähe zwischen Dosierkopf und Substrat muss darauf geachtet werden, dass die abgegebene Wärme des Substrates nicht bereits zum Austrocknen der Flüssigkeit an der Düse und somit zu einem Druckausfall führt. Bei Verwendung einer komplexen Lösungsmittelmischung kann der Kaffeeringeffekt ebenfalls unterdrückt werden^{136,137}. Hierzu wird ein Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt und niedrigerer Oberflächenspannung als das Basislösungsmittel mit einem Anteil von 10–20 Vol-% zugegeben. Durch die verstärkte Evaporation am Tropfenrand kommt es zu einer Anreicherung des höher siedenden Lösungsmittels, wodurch sich ebenfalls ein Gradient in der Oberflächenspannung ausbildet. Neben einer Abnahme der Verdampfungsrate am Tropfenrand (durch den größeren Anteil des Hochsieders) ergibt sich gleichzeitig eine nach innen gerichtete Konvektion von Bereichen niedriger zu höherer Oberflächenspannung¹³⁸. Dieser nach innen gerichtete Fluss wird auch als Marangoni-Fluss bezeichnet¹³⁹ und kann durch die Marangoni-Zahl

$$Ma = \frac{\Delta\gamma * L}{\eta * D_{ab}} \quad (1.27)$$

beschrieben werden, wobei L für den Radius des Tropfens, $\Delta\gamma$ für den Unterschied der Oberflächenspannung zwischen Zentrum und Rand des Tropfens, η für die Viskosität der Lösung und D_{ab} für den Diffusionskoeffizienten des hochsiedenden Lösungsmittels im niedrigsiedenden steht¹⁴⁰. Durch die Wahl des Lösungsmittelsystems und dessen Zusammensetzung kann so eine homogene Materialverteilung erreicht werden. Abb. 1.23 zeigt REM-Aufnahmen und das Oberflächenprofil einer getrockneten Al_2O_3 -Tinte, bei welcher Wasser (A) und eine Mischung von Wasser und Dimethylformamid (DMF) (B) als Dispersionsmittel verwendet wurden.

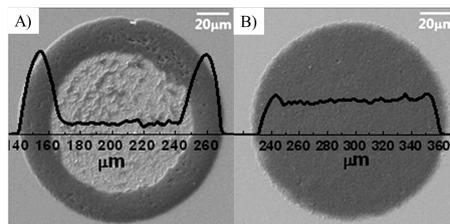


Abb. 1.23: REM-Aufnahmen und Oberflächenprofil einer getrockneten Al_2O_3 -Tinte mit (A) Wasser als Lösungsmittel und (B) Lösungsmittelmischung von Wasser und DMF im Verhältnis 90:10¹³⁷.

Eine Alternative zum Unterdrücken des Kaffeeringeffektes ist der Druck auf Substraten, welche kein CLP zeigen. Beim Druck von Silikamikrokügelchen auf OTS/SAM-modifizierten Siliziumwafern (OTS = Octadecyltrichlorsilan, SAM = selbstorganisierte Monolagen, engl. *self-assembled monolayer*) kann im Gegensatz zu unmodifizierten keine Ringbildung beobachtet werden^{134,141}. Das Nichtauftreten von CLP führt weiterhin zu

einer Abnahme des Kontaktradius während der Trocknung, sodass auf diese Art und Weise das getrocknete Druckbild geringere räumliche Dimensionen als der Tropfen im Flug aufweisen kann. REM-Aufnahmen von Silikamikrokügelchen nach erfolgter Trocknung auf verschiedenen Substraten sind in Abb. 1.24 dargestellt. Der Druck von Linien und Flächen auf solchen Substraten ist jedoch nicht möglich. Eine Lösung für dieses Problem stellt die Verwendung eines gelierenden Polymers dar, welches unverzüglich nach dem Aufprall auf dem Substrat härtet¹⁴².

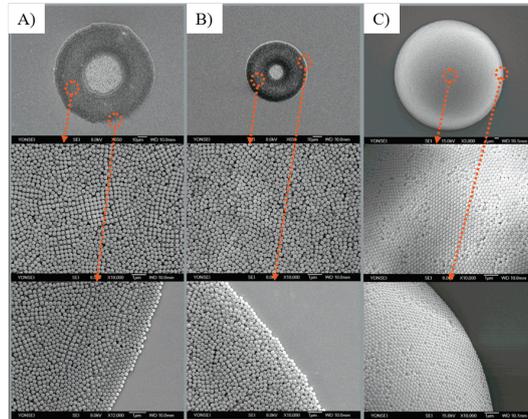


Abb. 1.24: REM-Aufnahmen von Silikamikrokügelchen nach Trocknung auf verschiedenen Substraten; (A) unmodifizierter, (B) Cu-beschichteter und (C) OTS/SAM-modifizierter Siliziumwafer¹⁴¹.

1.3.5 Inkjet Printing in der kombinatorischen Forschung und Materialentwicklung

Neben konventionellem Bilddruck kam es in den letzten 20 Jahren zu einer Vielzahl von alternativen Anwendungsmöglichkeiten für IJP-Methoden. Insbesondere die Möglichkeit der additiven Fertigung von komplexeren Mustern, ohne auf teure Maskentechniken oder lithographische Verfahren zurückgreifen zu müssen, ist von großem Interesse. Die Anwendung dieser Technik erfordert neuartige Methoden zur Herstellung von Tinten, welche nach erfolgtem Druck und ggf. einer systemspezifischen Nachbehandlung die geforderten funktionalen Materialien liefern. Die Tinten können sowohl organischen, anorganischen Ursprungs, als auch eine Kombination von beidem sein. Zum Einsatz kommen echte Lösungen, Dispersionen oder Suspensionen der Vorstufen¹⁰². Als flüssige Trägermedien werden meist lösungsmittelbasierte oder wasserbasierte Systeme verwendet, bei welchen die für den Inkjet Druck geforderten Fluideigenschaften durch Zugabe von Additiven eingestellt werden können¹⁴³. In der Literatur findet sich eine sehr große Vielzahl an Veröffentlichungen, welche sich mit dem Druck unterschiedlichster Materialien beschäftigen. Beispielhaft seien hier der Druck von metallischen Leiterbahnen^{129,144}, (Photo-)Katalysatoren^{145–148}, OLEDs^{149,150}, organischen Solarzellen¹⁵¹, Sensoren^{152,153}, TFTs^{154–157}, 123-Supraleitern^{158–160}, Pigmenten¹⁶¹, SOFC Kathoden¹⁶², thermoelektrischen Kompositmaterialien¹⁶³, Mikrobatterien¹⁶⁴ und PZT-Keramiken^{165,166} genannt.

Eine mit *Scifinder* durchgeführte Suche nach den Begriffen „*Inkjet Printing Materials*“ und „*Inkjet Printing*“ weist neben den aufgeführten Beispielen auf die Entwicklung als auch auf das Potential von IJP-Techniken hin (vgl. Abb. 1.25).

IJP-Techniken sind aufgrund ihrer orts- und volumenpräzisen Abgabe von Flüssigkeiten im pL-Bereich ein ideales Werkzeug für die Darstellung von Materialbibliotheken mit einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen auf einem vergleichsweise kleinem Substrat. In der Literatur hingegen finden sich dennoch vergleichsweise wenig Ansätze, welche die Anwendung von IJP-Techniken beschreiben. Dies lässt sich womöglich

1.3. Inkjet Printing (IJP)

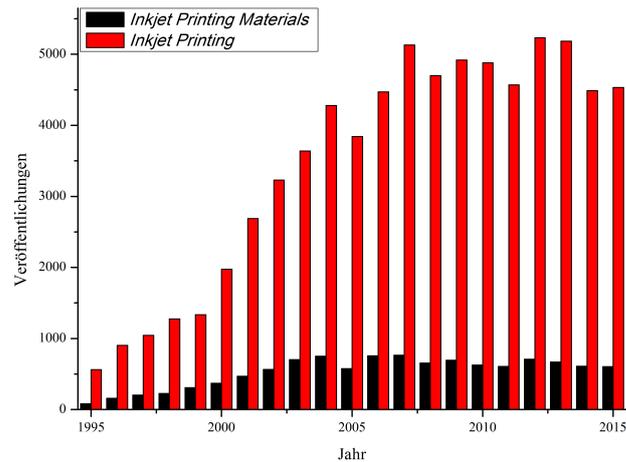


Abb. 1.25: Durchgeführte Suche nach den Begriffen „Inkjet Printing Materials“ und „Inkjet Printing“ mit Scifinder der letzten 20 Jahre (erfasst am 21.01.2016).

auf die komplexe Darstellung von Materialtinten zum Druck als auch durch das komplexe Verhalten applizierter Flüssigkeiten auf einem Substrat zurückführen. Schubert *et al.* untersuchten ausgehend von der fundamentalen Idee und ersten Versuchen zur Darstellung von dünnen Polymerfilmen^{119,136,138,167} die Anwendung dieser Methode zur Erzeugung von lumineszierenden CdTe-Nanopartikel-Polymer-Kompositen¹⁶⁸ und Polymer-Fulleren-Blends für organische Solarzellen^{169–171}. Schubert *et al.*¹⁶⁸ stellten wässrige Dispersionen von CdTe-PVA (Polyvinylalkohol) her und variierten sowohl das CdTe:PVA-Verhältnis, als auch den Durchmesser der CdTe-Partikel und deren Oberflächenagans. So wurden dünne Materialfilme mit Kantenlängen von 5x5 mm² hergestellt und mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Eine Photographie einer solch gedruckten Dünnschichtbibliothek ist in Abb. 1.26 gezeigt.

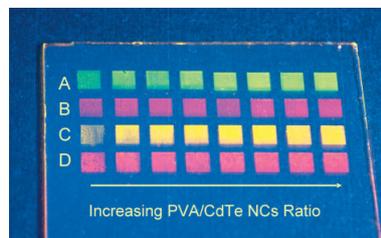


Abb. 1.26: Photographie einer gedruckten Dünnschichtbibliothek von CdTe-PVA-Kompositen. Der PVA-Gehalt wurde zeilenweise von 0–1,4 wt-% in 0,2 wt-% Schritten bei konstantem CdTe-Anteil erhöht. In Zeile A beträgt der Partikeldurchmesser 2,6 nm, in B 3,5 nm, in C 3,0 nm und in D 3,8 nm. Als Oberflächenagans der Nanopartikel wurde in Zeile B Thioglyoxylsäure (TGS) und in allen übrigen 3-Mercaptopropionsäure (MPA) verwendet¹⁶⁸.

Im kombinatorischen Screening von Polymer-Fulleren-Blends für die Anwendung in organischen Solarzellen verwendeten Schubert *et al.*¹⁶⁹ die beiden Polymere PCPDTBT und PSBTBT und kombinierten diese mit zwei unterschiedlichen Fullenderivaten (mono-PCBM, bis-PCBM). Untersucht wurden von ihnen verschiedene Mischungsverhältnisse der Ausgangskomponenten und Lösungsmittel, Konzentrationen und Filmdicken. Morphologische und optische Eigenschaften gedruckter Filme wurden mit Filmen, welche über Spincoating-Techniken präpariert wurden, verglichen. Um die Vielzahl der benötigten Vorstufenlösungen effizient herstellen zu können, verwendeten sie einen Pipettierroboter (vgl. Abb. 1.27).

Analoge Untersuchungen führten sie ebenfalls bei der Optimierung von Materialien für die Anwendung in organischen Solarzellen mit diversen Polymeren durch^{170,171}. Eine einfache Methode zur Darstellung von

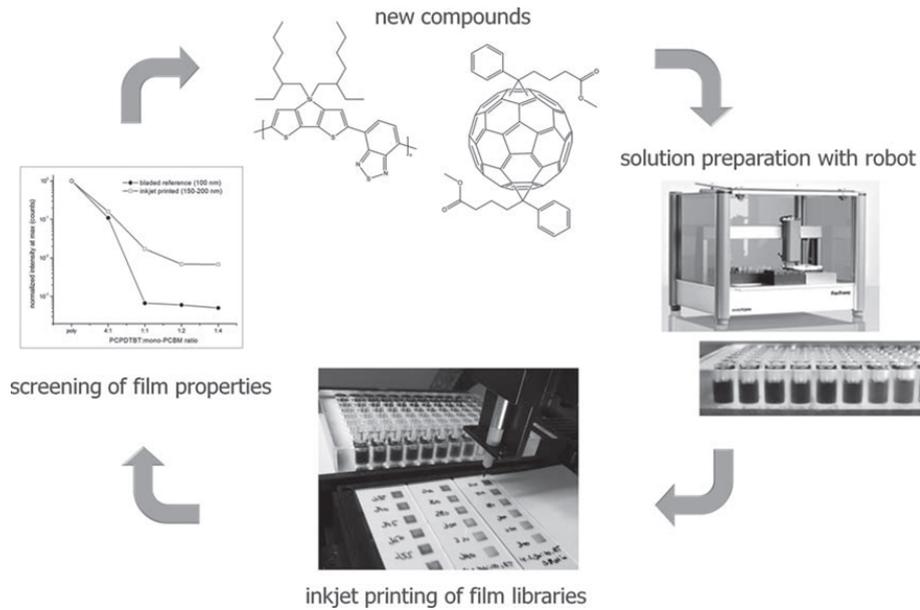


Abb. 1.27: Experimenteller Arbeitsablauf für das kombinatorische Screening nach Donor-Akzeptor-Kombinationen zur Anwendung in organischen Solarzellen¹⁶⁹.

kontinuierlichen Gradientenbibliotheken dünner Polymerfilme wurde von Bradley *et al.*¹⁷² beschrieben. Über einen mehrstufigen Prozess stellten sie rechteckige Spots mit den Kantenlängen $0,5 \times 5 \text{ mm}^2$ in einer ansonsten perfluorosilanisierten Oberfläche auf einem Glassubstrat her. An die Oberfläche der Spots wurde eine Acrylatgruppe gebunden, welche als Anker für die zu synthetisierenden Polyacrylate dienen soll. In die acrylatmodifizierten Spots wurde anschließend an sechs unterschiedlichen Positionen einzelne Punkte mit verschiedenen Verhältnissen der Monomerlösungen aufgedruckt, sodass sich nach Aufpressen einer perfluorosilanisierten Glasscheibe auf dieses Substrat ein linearer Gradient der Zusammensetzung ausbilden kann. Der schematische Arbeitsablauf zur Darstellung von Polymergradientenarrays zeigt Abb. 1.28.

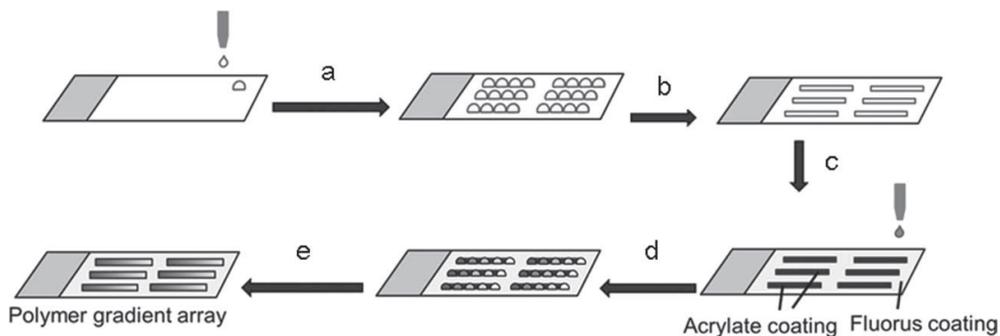


Abb. 1.28: Schematische Darstellung der Polymergradientenarrays. (a) Druck der Zuckermaske aus einer 20 %-igen, wässrigen Lösung, (b) Zuckerspots bilden bei genügend geringem Abstand untereinander Flächen aus, (c) Fluorierung der Glasoberfläche mit (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)-1-dimethylchlorosilan. Nach Entfernen des Zuckers wird das Substrat mit 3-(Trimethoxysilyl)-prop-yl-meth-ac-ry-lat beschichtet. (d) Die Acrylatmonomere werden als einzelne Spots in unterschiedlichen Zusammensetzungen auf diese acrylatmodifizierten Flächen gedruckt. (e) Nach Aufpressen eines hydrophobierten Objektträgers, Belichtung und Tempern wird anschließend die fertige Gradientenbibliothek erhalten¹⁷².

Die Forschungsgruppe um J. R. G. Evans beschäftigt sich bereits seit 2001 mit der Entwicklung von eigens für den kombinatorischen Arbeitsablauf optimierten Inkjet Printern und dem Druck von keramischen Dickfilmmaterialbibliotheken^{109,173–175}. Zum Druck wurden diverse Metalloxiddispersionen bzw. -suspensionen ver-

wendet. Sie beschrieben zwei unterschiedliche Verfahren zur Vermischung der verschiedenen Dispersionen –direkt auf dem Substrat nach erfolgtem Druck oder in einer Kammer, welche erst nach Durchmischung der Dispersionen diese zum Dosierkopf weiter gibt^{174,175}. Eine von Evans *et al.*¹⁷⁵ erzeugte diskrete Gradientenbibliothek im System BaTiO₃-SrTiO₃ ist in Abb. 1.29 unter Variation der Ba:Sr-Verhältnisse aufgeführt.

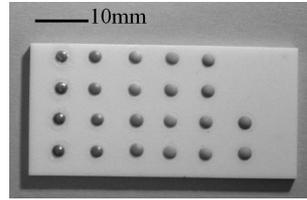


Abb. 1.29: Diskrete Materialbibliothek nach Sintern im BaTiO₃-SrTiO₃-System. Variiert wurde das Verhältnis Ba:Sr¹⁷⁵.

Die größte Herausforderung beim Druck keramischer Dickfilmmaterialbibliotheken stellt aufgrund der hohen benötigten Sintertemperaturen jedoch die Wahl eines Substrates dar, welches sich für alle im kombinatorischen Prozess verwendeten Metalldispersionen eignet¹⁷⁶. Die meisten Substrate reagieren bei Temperaturen von 1550 °C mit einer Vielzahl unterschiedlicher Metalloxide, wobei Silizium- bzw. Bornitride oder -carbide das Risiko einer Kontamination mit glasbildenden Oxiden darstellen. Einen alternativen Ansatz beschrieben Gao *et al.*¹⁷⁷. Sie verwendeten vornehmlich Metallnitrate als Vorstufen in einem Glycerin:Wasser-Lösungsmittelgemisch und dosierten diese in einzelne Mikroreaktorials. Um während der Kalzination eine Kontamination umliegender Spots zu vermeiden, wurde die Mikroreaktorplatte mit einem Kupfernetz abgedeckt und mit einer Maske fixiert. In ihren Untersuchungen variierten sie den Gehalt von Tb³⁺ als Dotierelement für die Herstellung von YAG/Tb_x-Materialien (Yttrium-Aluminium-Granat) und bestimmten anschließend die Lumineszenzeigenschaften unterschiedlicher Dotiergehalte. Im linken Teil der Abb. 1.30 ist eine Fotografie sowie ein Schema ihres Reaktors und im rechten Teil die Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften vom Tb³⁺-Gehalt der von ihnen hergestellten YAG/Tb_x-Materialien bei einer UV-Anregungswellenlänge von 254 nm aufgeführt.

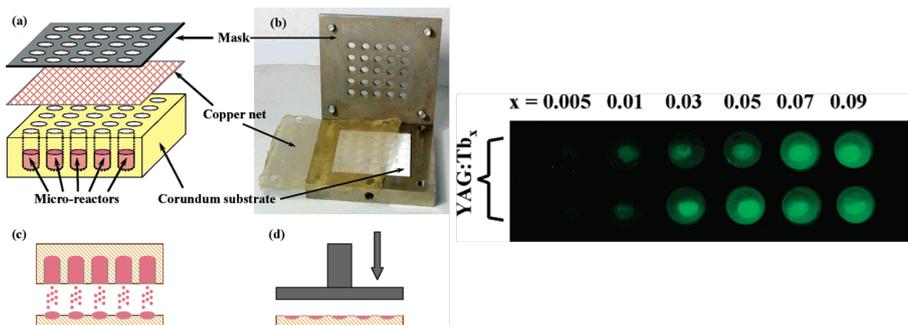


Abb. 1.30: Links: (a) Schematische Darstellung des Mikroreaktorsystems, (b) Fotografie des Mikroreaktorsystems. (c) Zur Bestimmung der Lumineszenzeigenschaften wurde ein Kunststoffsubstrat mit den gleichen Bohrungen wie der aus Korund bestehende Mikroreaktor verwendet. Die hergestellte Materialbibliothek wird durch Umdrehen in das Kunststoffsubstrat überführt und mit Hilfe einer Metallplatte die oxidischen Pulver angepresst (d). Rechts: Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften vom Tb³⁺-Gehalt unter UV-Anregung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ ¹⁷⁷.

Gregoire *et al.*¹⁷⁸ und Stucky *et al.*¹⁷⁹ formulierten geeignete Materialtinten ausgehend von Metallnitraten und einer Lösung des Polymers F127 ($M_w=2000 \text{ g}^* \text{mol}^{-1}$) in einer Alkohol:Essigsäure-Mischung (EtOH oder *i*-PrOH). Die Gruppe von B. A. Parkinson beschäftigt sich ebenfalls seit längerer Zeit mit der Anwendung von IJP-Techniken für kombinatorische Arbeitsabläufe^{180–185}. Ihr Fokus lag insbesondere auf der Entwicklung neuartiger Katalysatoren für die photoelektrische Spaltung von Wasser. Zum Einsatz kamen jeweils wäss-

rige Lösungen von Metallnitraten, welche auf FTO-Gläser (fluordotiertes Zinn(IV)oxid, engl. *fluorine-doped tin dioxide*) als Elektroden überführt wurden. Die Vorstufenlösungen wurden sequentiell als einzelne Spots auf die Substrate gedruckt. Eine nachträgliche Durchmischung der einzelnen Metallvorstufen konnte durch Aufschmelzen der getrockneten Nitrats während des Kalzinationsvorgangs sichergestellt werden. Ihre Arbeiten führten beispielsweise zu der kombinatorischen Optimierung eines Cobaltspinells mit der allgemeinen Summenformel $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)¹⁸⁵ und neuer Photoanoden vom Typ $\text{BiV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ ¹⁸³. Die einzigen Arbeiten, welche sich mit der kombinatorischen Anwendung von IJP-Techniken zur Darstellung von heterogenen Katalysatoren unter Zuhilfenahme poröser Substrate befassten, wurden von Boll *et al.*¹⁸⁶ veröffentlicht. So konnten sie eine mangelhafte Durchmischung sequentiell applizierter Vorstufenlösungen auf porösen Substraten beobachten und hydrophobierten daher diese mit einer Poly-(isobutylencarbonsäure) vor dem Druckprozess. Hierdurch drangen die applizierten Vorstufenlösungen nicht mehr in die poröse Struktur des Substrates ein, sodass eine Vermischung aller Vorstufenlösungen auf diesem Weg gewährleistet werden kann. In Abb. 1.31 sind die Unterschiede, welche sie beim Druck auf hydrophilen bzw. hydrophoben Substratoberflächen beobachten konnten, visualisiert.

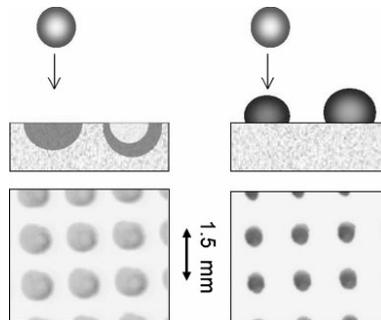


Abb. 1.31: Links: Durch die hydrophile Oberfläche penetrieren die applizierten Vorstufenlösungen unverzüglich in die Porenstruktur der Substrate, wodurch es zu einer chromatographischen Separation der Metallvorstufen kommt. Rechts: Nach Hydrophobierung der Substratoberfläche mit Poly-(isobutylencarbonsäure) können die Vorstufenlösungen nicht mehr in die Porenstruktur eindringen¹⁸⁶.

1.4 Elektrochemische Anodisierung

Für die Darstellung von diskreten Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren mittels IJP-Techniken wurde im Zuge dieser Arbeit die Verwendung von porösen Substraten als sinnvoll erachtet. Zur Erzeugung poröser Substrate kamen zwei verschiedene Methoden zum Einsatz, die elektrochemische Anodisierung von Ti-Folien und die Darstellung von oxidischen Beschichtungen über Spincoating-Verfahren stabilisierter Suspensionen. In diesem Kap. wird aufgrund ihrer Besonderheit die Methode der elektrochemischen Anodisierung beschrieben, um einen besseren Überblick über die durchgeführten Arbeiten gewinnen zu können.

Die gewöhnliche elektrochemische Anodisierung von Titan führt zu kompakten Oxidschichten, deren Struktur, Schichtdicke und Morphologie durch die Prozessparameter Potential, Art und Zusammensetzung des Elektrolyten gesteuert werden kann. An der Anode findet die Oxidation von Ti gemäß



statt. An der Kathode werden im Elektrolyten vorhandene Protonen nach



zu Wasserstoff reduziert^{187,188}.

Die Spannungsdifferenz führt zu einer elektrischen Feldstärke \vec{E} über dem Oxid. Durch die passivierende Wirkung von TiO_2 sinkt die Feldstärke bei wachsender Schicht, wodurch es zu einer Abnahme der Stromdichte i im Laufe der Anodisierung kommt. Ab einer bestimmten Dicke kommt das Wachstum der Schicht zum Erliegen und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Die beiden Gleichungen

$$i = A * \exp(\beta * E_{\text{oxid}}) \quad (1.30)$$

$$E(t) = \frac{\Delta U}{x(t)} \quad (1.31)$$

beschreiben dieses Wachstumsverhalten, wobei A und β als Konstanten fungieren. Abb. 1.32 gibt stark vereinfacht die ablaufenden Reaktionen wieder¹⁸⁹.

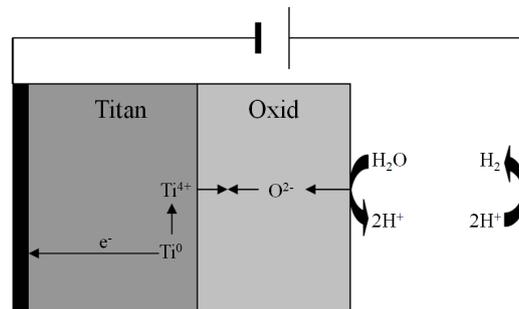
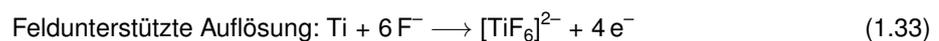
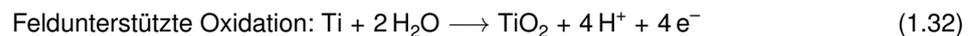


Abb. 1.32: Schematische Darstellung der Bildung einer Oxidschicht auf Ti durch Anodisierung in sauren Elektrolyten¹⁸⁹.

Voraussetzung für das Wachstum von geordneten Nanoröhren ist eine begrenzte Löslichkeit des gebildeten Titanoxids im Elektrolyten. Im Wesentlichen werden als strukturbestimmende Komponenten Fluoride dem Elektrolyten zugegeben. Der gesamte Anodisierungsprozess setzt sich aus mehreren miteinander konkurrierenden, chemischen Reaktionen zusammen^{187,190,191}.



Der Wachstumsmechanismus resultiert aus der stattfindenden Materialneubildung an der Metall-Oxid- und der Elektrolyt-Oxid-Grenzfläche stattfindenden Auflösung des gebildeten Titanoxids. Für die Auflösung des Titanoxids und die Komplexbildung des entstandenen Ti^{4+} sind maßgeblich die im Elektrolyten enthaltenen Fluoride verantwortlich. Deren Einfluss lässt sich an während der Anodisierung gemessenen Strom-Zeit-Kurven nachvollziehen (vgl. Abb. 1.33 (C))¹⁹².

In fluoridfreien Elektrolyten nimmt die Stromstärke über die Zeit aufgrund der passivierenden Eigenschaft der wachsenden Oxidschicht exponentiell ab. Der Verlauf der Strom-Zeit-Kurven fluoridhaltiger Elektrolyte zeigt im Gegensatz dazu drei verschiedene Abschnitte. Der exponentielle Abfall des gemessenen Stromes zu Beginn der Anodisierung (bis ca. 20 s (I)) kann durch die Bildung der passivierenden Oxidschicht als dominierender Prozess erklärt werden. Die Bildung von Poren in der Oxidschicht durch chemische Auflösung von TiO_2 aufgrund von im Elektrolyten vorhandener Fluoride führt zu einem Anstieg der Stromdichte auf der Oberfläche (im Bereich von 20–200 s (II)). Die Prozesse der Oxidbildung und -auflösung laufen in diesem

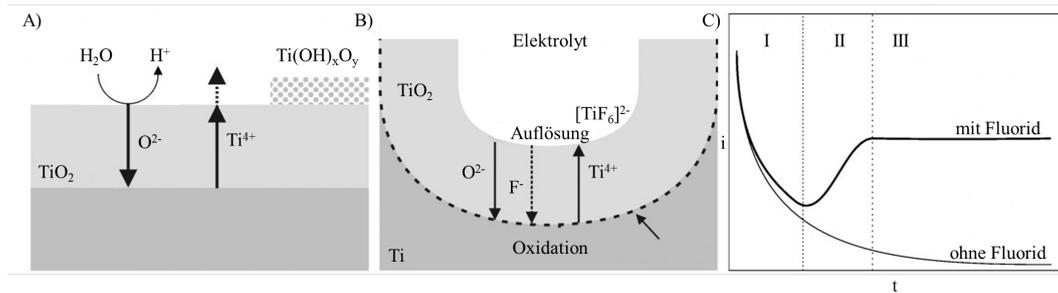


Abb. 1.33: Schematische Darstellung der Transportprozesse, die (A) in fluoridfreien und (B) in fluoridhaltigen Elektrolyten auftreten. (C) Charakteristische Strom-Zeit-Verläufe in fluoridfreien und -haltigen Elektrolyten¹⁹².

Bereich parallel ab. Experimentell wurde nachgewiesen, dass eine Erhöhung der Anodisierungsspannung zu einem geringeren Stromabfall führt, obwohl die Bildung der kompakten Oxidschicht auf diese Weise beschleunigt werden sollte¹⁹³. Hieraus kann geschlossen werden, dass die chemische Auflösung des Oxids ebenfalls durch Erhöhung des angelegten Potentials beschleunigt wird. Die Bildung zufällig angeordneter Poren innerhalb der Oxidschicht führt zu einer Vergrößerung der aktiven Oberfläche und somit zu einem Anstieg der Stromdichte. Die gleichmäßige Verteilung des Anodisierungsstromes auf die einzelnen Poren führt schließlich zu dem selbstorganisierten Wachstum der Nanoröhren (> 200 s (III)). Das Wachstum des Oxides an der Metall-Oxid-Grenzfläche, sowie die Auflösung des Oxides an der Porenboden-Elektrolyt-Grenzfläche bilden einen dynamischen Gleichgewichtszustand^{187,194}. Die Dicke der anfänglichen Barrierschicht bleibt konstant, wandert aber zunehmend unter Wachstum der Poren in das Metallsubstrat weiter. Die nun vorherrschende Stromdichte sinkt kontinuierlich weiter, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand zwischen elektrochemischer Oxidbildung und chemischer Auflösung einstellt. Der gesamte Prozess ist somit selbstlimitierend¹⁹². Aus Abb. 1.33 wird ersichtlich, dass mehrere verschiedene Transportprozesse durch die Oxidschicht stattfinden. Die Diffusion von Ti⁴⁺ durch diese führt zu der Ausbildung weniger kompakter Hydroxidschichten an der Oxid-Elektrolyt-Grenzfläche. Im Gegensatz dazu führt die Diffusion von O²⁻ an die Metall-Oxid-Grenzfläche zur Ausbildung kompakter Oxidschichten. Diese beiden Diffusionsprozesse finden bei allen Anodisierungsprozessen statt. Werden Fluoridionen dem Elektrolyten zugesetzt, diffundieren diese ebenfalls wie O²⁻ an die Metall-Oxid-Grenzfläche. Die Diffusionsrate der Fluoridanionen ist ca. doppelt so hoch wie die der Oxidanionen, sodass sich an der Metall-Oxid-Grenzfläche eine fluoridreiche Grenzschicht bildet. Analog den porösen Aluminiumoxiden ist ein Flussmechanismus wahrscheinlich für die Verteilung der Fluoridanionen an den äußeren Oberflächen der Röhren verantwortlich^{195,196}. Die lokale Anreicherung führt aufgrund der Wasserlöslichkeit der Titanfluoride zu einer chemischen Auflösung an den Aussenseiten der Poren wodurch es zur Ausbildung einer tubularen Morphologie kommt^{192,197}.

Die Einstellung der geometrischen bzw. morphologischen Eigenschaften von Titanoxidnanoröhren (TiO₂-NTs) und ihrer räumlichen Dimensionen ist mittlerweile in einem weiten Rahmen durch Anpassung des Elektrolyten und der Anodisierungsparameter möglich. Geprägt wurde diese Entwicklung von drei entscheidenden Stufen, wobei oft von TiO₂-NTs der ersten, zweiten und dritten Generation gesprochen wird¹⁹². Nanotubulare Oxidschichten der ersten Generation wurden in flusssäurehaltigen, wässrigen Elektrolyten erzeugt, ihre Dicke ist auf maximal 500–600 nm limitiert und ihre Ordnung vergleichsweise gering^{198–200}. Die zweite Generation markiert die Verwendung neutraler, gepufferter Elektrolyte. Hier konnten bereits Längen von 3–4 µm bei weiterer Erhöhung des Ordnungszustandes erreicht werden^{194,201,202}. Der Gebrauch viskoser, organischer Elektrolyte, wie Ethylenglykol (EG) oder Glycerin, mit nur geringen Zusätzen an Wasser führt zu einer Steigerung maximal erreichbarer Längen von bis zu 250 µm. Neben der Darstellung nahezu ideal hexagonal geordne-

ter Arrays entstehen unter diesen Bedingungen auch Röhren mit glatten Wänden^{193,203,204}. REM-Aufnahmen von TiO₂-NTs der unterschiedlichen Generationen sind in Abb. 1.34 aufgeführt.

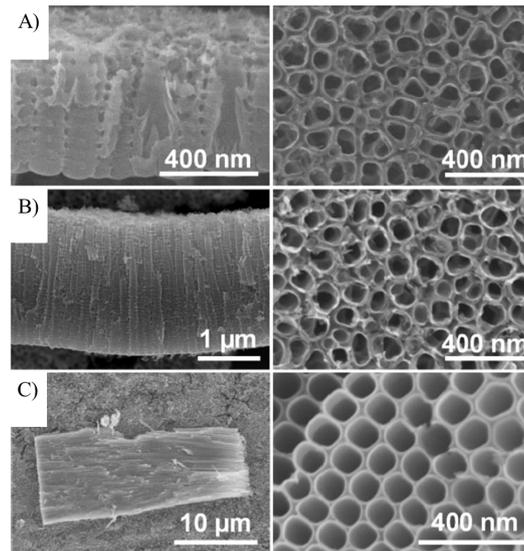


Abb. 1.34: REM-Aufnahmen von TiO₂-NTs unterschiedlicher Generationen, aus (A) flusssäurehaltigen, wässrigen Elektrolyten, (B) wasserbasierten, neutralen Elektrolyten, (C) organischen Elektrolyten mit geringen Zusätzen von Wasser¹⁹².

Zur Steuerung der Morphologie und der Geometrie existieren für viele Elektrolyte ähnliche Zusammenhänge^{187,192}. Beispielsweise besteht zwischen der angelegten Anodisierungsspannung und dem daraus resultierenden Röhrendurchmesser in systemabhängigen Grenzen ein linearer Zusammenhang¹⁹⁷. Bei Verwendung phosphathaltiger Elektrolyte ist der Röhrendurchmesser bei Potentialen von 1–25 V im Bereich von 15–120 nm einstellbar²⁰⁵. Auch führt eine Erhöhung der Spannung zu einer größeren Packungsdichte der Röhren auf dem Substrat¹⁹⁷. Die Länge der Röhren ist im Wesentlichen linear von der Anodisierungsdauer abhängig, die maximal erreichbare Länge aber wiederum vom verwendeten Elektrolyten^{192,198}. Niedrigere Temperaturen führen zu dickeren Röhrenwänden unter Beibehaltung eines konstanten Aussendurchmessers¹⁹¹. Für die Erhöhung der Ordnung solcher Arrays existieren verschiedene Möglichkeiten. Verunreinigungen in dem zur Anodisierung verwendeten Ti-Blech können lokal zu unterschiedlichen Feldstärken führen und dadurch eine gleichmäßige Porenbildung und -verteilung stören. Das gewählte Anodisierungspotential sollte, um eine möglichst hohe Ordnung zu erreichen, für das verwendete Elektrolytssystem so hoch wie möglich gewählt werden (kurz unterhalb der dielektrischen Durchbruchsspannung des Oxids). So kann sich zu Beginn der Anodisierung eine erhöhte Dichte an Löchern im anfänglich entstandenen Barriereoxid bilden, welche zu einer höheren Packungsdichte führt und somit eine hexagonale Röhrenordnung forciert. Höchste Ordnungen werden unter Anwendung von Zwei-Stufen-Anodisierungen erreicht²⁰³. Das durch den Anodisierungsprozess erzeugte TiO₂ ist zunächst amorph²⁰⁶, kann aber durch eine thermische Behandlung im Bereich von 400–500 °C in die kristalline Anatas-Phase überführt werden^{207–209}. Höhere Temperaturen ab ca. 550 °C fördern die Umwandlung von Anatas in Rutil. Aufgrund der damit verbundenen Volumenkontraktion dieser Phasenumwandlung ist es nicht möglich, die TiO₂-NTs vollständig in das Rutil-Gitter zu überführen, sodass es ab einem bestimmten Volumenanteil Rutil zu einem Zusammenbruch der Mesostruktur kommt²⁰³.

1.5 Eigenschaften von Zinnoxiden

Als Grundlage und zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit gefundenen und untersuchten dotierten Zinnoxide soll an dieser Stelle vorab eine kurze Erläuterung des SnO_2 und ein kurzer Einblick in den Rutil-Typ als solcher erfolgen. Auf dieser Basis soll eine mögliche aliovalente Dotierung diskutiert werden, bevor ein Literaturüberblick über Nb-, Ta-, W- und Sb-dotierte Zinnoxide erfolgt.

1.5.1 Elektronische Eigenschaften von SnO_2

SnO_2 gehört mit einer Bandlücke von 3,4–3,6 eV zu der Klasse der oxidischen, transparenten Halbleiter (engl. *wide-bandgap semiconductors*)^{210,211}. Die hohe Leitfähigkeit in einem Bereich von 10^{-4} – $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ von undotiertem SnO_2 kann auf die relativ hohe Ladungsträgerdichte von bis zu 10^{20} cm^{-3} zurückgeführt werden (Ladungsträgerdichten von typischen Halbleitern im Bereich von 10^{17} – 10^{20} cm^{-3})^{210,212}. Es besitzt eine intrinsische n-Leitfähigkeit, wobei über die Ursache dieser Eigenschaft noch immer eine rege Debatte geführt wird. Einigkeit besteht lediglich darin, dass diese aufgrund einer gewissen Nichtstöchiometrie hervorgerufen wird, da stöchiometrisches SnO_2 die Eigenschaften eines Isolators aufweist^{213–215}. Aufgrund der möglichen Bivalenz von Sn und der inversen Abhängigkeit der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks besteht die weitläufige Annahme, dass die Reduktion von Sn^{4+} zu Sn^{2+} im Gitter zur Ausbildung von Sauerstoffdefekten führt, welche für das beobachtete Verhalten verantwortlich sind. Kilic und Zunger²¹² zweifelten dieses Modell an, da die Annahme von Sauerstoffdefekten im Anionenteilgitter viele Frage unbeantwortet lässt:

- Leerstellen im Kristallgitter erzeugen gewöhnlich tiefe, nichtleitende Zustände in der Bandlücke im Fall von Isolatoren (Alkalihalogenide, SiO_2) und im Fall von Halbleitern (Si, GaAs). Daher scheint es überraschend, dass diese Leerstellen für SnO_2 flache, leitfähige Zustände erzeugen sollen.
- Hauptgruppenoxide bilden im Regelfall stöchiometrische Verbindungen (CaO , MgO , SiO_2), das SnO_2 -Gitter muss nach diesem Modell aber eine große Anzahl intrinsischer Fehlstellen tolerieren können. Hier stellt sich die Frage, inwiefern diese strukturelle Toleranz durch die Bivalenz von Sn erklärt werden kann.
- Das Anheben des Fermi-Niveaus in das Leitungsband würde zu einer Absorption von Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums führen und somit die Anregung von Elektronen aus dem Fermi-Niveau in angeregte Zustände innerhalb des Leitungsbandes begünstigen. Infolgedessen würde das Material seine optische Transparenz verlieren und somit opak erscheinen. Dementgegen spricht die hohe Transparenz von elektronenreichem SnO_2 .

Zur Beantwortung dieser Fragen führten sie Ab-initio-Berechnungen von Bildungsenergien und elektronischen Zuständen (Akzeptor und Donor) für verschiedene intrinsische Defekte (Leerstellen im Sauerstoffionenteilgitter V_{O} , Sn auf Zwischengitterplätzen Sn_i , Sn auf Sauerstoffplätzen Sn_{O} , Leerstellen im Zinnionenteilgitter V_{Sn} , O auf Zwischengitterplätzen O_i) in verschiedenen Ladungszuständen und unter verschiedenen chemischen Potentialen durch. Die Ergebnisse der Berechnungen wiesen darauf hin, dass Sn_i eine wesentlichere Rolle spielt als V_{O} . Leerstellen im Sauerstoffionenteilgitter erzeugen Zustände in der Bandlücke, wohingegen Sn auf Zwischengitterplätzen Donorzustände innerhalb des Leitungsbandes erzeugt, welche direkt zu einer vollständigen Donorionisation führen und somit zu der beobachteten Leitfähigkeit. Sn_i weist eine sehr geringe Bildungsenergie auf, welche durch einen Wechsel der Oxidationsstufe von Sn^{4+} nach Sn^{2+} begründet werden kann. Die Bildung von Sn_i erniedrigt die Bildungsenergie von V_{O} um einen signifikanten Betrag, sodass der natürliche Sauerstoffdefizit von SnO_2 erklärt werden kann. Die Abwesenheit einer Absorption in-

nerhalb des Leitungsbandes ergibt sich aus der speziellen Bandstruktur von SnO_2 , wo eine innere Bandlücke im Leitungsband nachgewiesen wurde²¹², sodass keine Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums möglich ist. Van de Walle *et al.*²¹⁶ schlugen einen alternativen Mechanismus vor, der die intrinsische Leitfähigkeit von SnO_2 zu erklären versucht. Ihrer Ansicht nach rührt die intrinsische Leitfähigkeit von Verunreinigungen, welche bei der Synthese im Kristallgitter zurückbleiben, her. Insbesondere die Anwesenheit von verbleibendem Wasserstoff (z. B. aus dem Lösungsmittel von Sol-Gel-Routen bzw. wässrigen Syntheserouten), welcher grundsätzlich schwer zu detektieren ist, soll hierfür verantwortlich sein. Wasserstoff soll zudem neben dem Einbau auf Zwischengitterplätzen auch Sauerstoff im SnO_2 -Gitter ersetzen können, welcher neben einer niedrigen Bildungsenergie in der Lage ist, flach liegende Donorzustände zu erzeugen und sich somit verantwortlich für die beobachtete n-Leitfähigkeit zeigt.

1.5.2 Strukturelle Eigenschaften von SnO_2

Zinn(IV)oxid kristallisiert im Rutil-Typ (Mineralienname: Kassiterit) mit der Raumgruppe $P_{42/m}^2$. Das Sn-Kation besetzt in dieser Aufstellung die Wyckoff-Position 2a mit den Ortskoordinaten 0,0,0 und das O-Anion die 4f Position mit den Ortskoordinaten 0.3071,0.3071,0 (in vielen im Rutil-Typ kristallisierenden Verbindungen liegt der Wert für den Ortsparameter u bei ungefähr 0.3^{217–219}). In dieser Struktur ist Sn oktaedrisch von O koordiniert und O trigonal-verzerrt von Sn. Jedes O-Atom ist mit drei Oktaedern verknüpft, sodass die Beschreibung als $\text{SnO}_{6/3}$ zulässig ist. Es liegen lineare Stränge von kantenverknüpften Oktaedern vor, welche parallel nebeneinander über gemeinsame Ecken verknüpft sind^{218,220}. In Abb. 1.35 sind neben der Elementarzelle des Rutil-Typs der Blick auf die (100)-, (111)- und (001)-Ebene gezeigt.

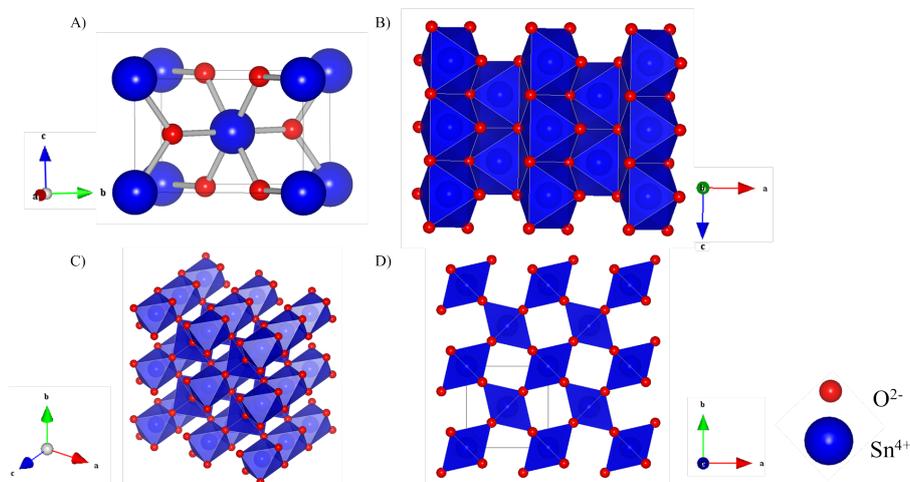


Abb. 1.35: (A) Elementarzelle des Rutil-Typs, Blick auf die (100)-Ebene (B), (111)-Ebene (C) und (001)-Ebene (D).

Im Rutil-Typ bauen die Anionen eine tetragonal-dichte Packung auf, welche mit einer Raumauffüllung von 71,9 % nur knapp unter der Raumauffüllung von dichtesten Packungen mit 74 % liegt. Ein O-Atom ist in dieser Packung mit elf nächsten O-Atomen verknüpft, die dabei entstehenden „hexagonalen“ Schichten sind stark gewellt. Diese Art der Anordnung kann man sich als eine aus Oxidationen aufbauende geometrische Leiter vorstellen, wobei diese mit gleicher Längsausrichtung gegenseitig querstehend aneinander gereiht sind. Die Anionen einer Leiter stehen in den Lücken zwischen den Sprossen der nächsten Leiter. Die Koordinationszahl ergibt sich dann zu 2+4+2 Kugeln aus den drei benachbarten Leitern sowie drei Kugeln der eigenen Leiter. Die Oktaederlücken befinden sich zwischen den Sprossen, eine Leiter an sich zeigt so die kantenverknüpften Oktaederstränge (vgl. Abb. 1.36.)

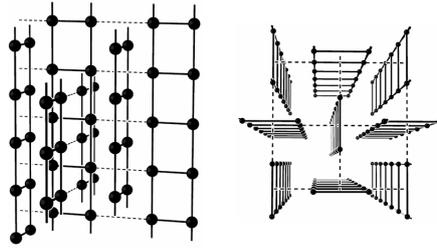


Abb. 1.36: Modellhafte Darstellung der tetragonal-dichten Packung von Oxidionen in Form von nebeneinandergestellten Leitern²²⁰.

Allgemein sind die MO_6 -Oktaeder im Rutil-Typ tetragonal verzerrt, die M-O-Abstände sind folgerichtig nicht alle gleich. Hier wurden unterschiedliche Fälle beobachtet, von einer apikalen Kompression bis hin zu einer apikalen Elongation. Entweder kommt es zu zwei längeren und vier kürzeren M-O-Abständen (2L+4S) oder zu vier längeren und zwei kürzeren (4L + 2S). Zur Beschreibung dieser geometrischen Besonderheit dient das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ und der Ortsparameter u des Anions^{218,221}. In Abb. 1.37 ist der Ortsparameter u von O gegen das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$ für verschiedene im Rutil-Typ kristallisierenden Verbindungen aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade zeigt den Fall einer ideal-symmetrischen oktaedrischen Koordination an, bei der alle M-O-Abstände untereinander gleich sind. Verbindungen, welche oberhalb dieser Gerade liegen weisen eine (2L+4S)-Koordination auf und welche unterhalb liegen eine (4L+2S)-Koordination^{221,222}.

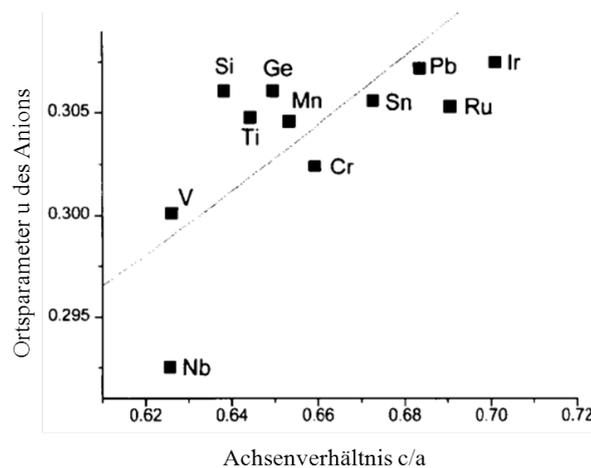


Abb. 1.37: Auftragung des Ortsparameters u von Sauerstoff gegen das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$. Die Gerade entspricht einer ideal-symmetrischen oktaedrischen Koordination mit sechs gleich langen M-O-Abständen, Verbindungen, welche oberhalb dieser liegen besitzen eine (2L+4S)-, welche unterhalb eine (4L+2S)-Koordination²²¹.

Dieser Zusammenhang kann wie folgt erklärt werden²¹⁹: Die Verzerrung des Oktaeders ist von den Strukturparametern a , $\frac{c}{a}$ und u abhängig. Der apikale Abstand d_a ist definiert von der Lage des Metallatoms in $(1/2, 1/2, 1/2)$ und den beiden Anionen mit den Ortsparametern in $(1/2 \pm u, 1/2 \pm u, 1/2)$. Der äquatoriale Abstand d_e bezieht sich auf die Lage des selben Metallatoms mit den Ortsparametern der Anionen in $(1 \pm u, 1 \pm u, 0)$ und $(1 \pm u, 1 \pm u, 1)$. Folglich repräsentieren die beiden Abstände d_a und d_e die Höhe und die quadratische Grundfläche des Oktaeders nach

$$d_a = \sqrt{2} * u * a \quad (1.35)$$

$$d_e = \sqrt{2 \left(\frac{1}{2} - u \right)^2 * a^2 + \left(\frac{c}{2} \right)^2} \quad (1.36)$$

Für ein bestimmtes u^* werden die beiden Abstände d_a und d_e gleich

$$u^* = \frac{1}{4} * \left[1 + \frac{1}{2} * \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right] \quad (1.37)$$

Bei Verwendung von diesem u^* und der entsprechenden Wahl des Verhältnisses der Gitterparameter $\frac{c}{a}$ um eine quadratische Ebene des Oktaeders zu erhalten, ergeben sich die Koordinaten für einen idealen Oktaeder zu

$$d_a = d_e \quad (1.38)$$

und

$$c = \sqrt{2} * (1 - 2u) * a \quad (1.39)$$

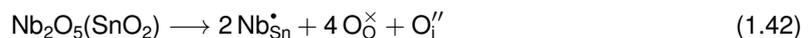
$$u_{\text{ideal}} = \frac{1}{2} * (2 - \sqrt{2}) = 0,293 \quad (1.40)$$

$$\left(\frac{c}{a} \right)_{\text{ideal}} = 2 - \sqrt{2} = 0,586 \quad (1.41)$$

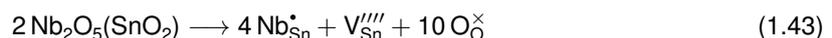
1.5.3 Aliovalente Dotierung von SnO₂

Eine große Rolle für die durchgeführten Arbeiten spielen auch mögliche Kation-Kation-Wechselwirkungen entlang der beiden kristallographischen Achsen des Rutil-Typs. Entlang der a-Achse liegen eckenverknüpfte Oktaeder vor, sodass in dieser Richtung von keinen starken bzw. direkten Kation-Kation-Wechselwirkungen ausgegangen werden kann²²³. Gemäß dieser Überlegung kann vermutet werden, dass der Gitterparameter a als eine Art geometrischer Gitterparameter verstanden werden kann, deren Abhängigkeit von Dotand und Dotiergrad hauptsächlich über die Unterschiede der Kationenradien und die Elektronegativität vom Metallkation des Wirtsgitters und des Dotandes dominiert wird. Die Kantenverknüpfung der Oktaeder entlang der kristallographischen c-Achse ermöglicht die direkte Wechselwirkungen von Metallkationen untereinander. Diese direkte Wechselwirkung kann einerseits durch die Ausbildung von Bändern zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit bei entsprechendem Dotand führen, andererseits kann die direkte Wechselwirkung der Metallkationen in den Lücken auch zu einer Destabilisierung des Kristallgitters führen und somit eine Phasentrennung zwischen Wirt und Dotand induzieren. Für eine aliovalente Dotierung des SnO₂-Gitters mit Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ und W⁶⁺ sind modellhaft drei verschiedene Mechanismen der Ladungskompensation denkbar. Durch den Einbau eines höhervalenten Kations in das Gitter als Sn⁴⁺ ergeben sich dann folgende Kompensationsmechanismen, beispielhaft beschrieben für den Einbau von Nb⁵⁺.

- Einbau von zusätzlichen Sauerstoffanionen auf Zwischengitterplätze



- Erzeugung von Fehlstellen im Kationenteilgitter



- Elektronische Kompensation durch Reduktion von Dotandkation und/oder Wirtskation



Im ersten Mechanismus erfolgt der Ladungsausgleich für die Dotierung von Nb⁵⁺ in das SnO₂-Wirtsgitter durch den Einbau von O-Anionen auf Zwischengitterplätze, wobei für zwei Nb⁵⁺-Kationen ein zusätzliches

O-Anion benötigt wird. Eine andere Möglichkeit besteht in der Erzeugung von Fehlstellen im Kationenteilgitter. Für den Einbau von vier Nb^{5+} -Kationen müssen fünf Sn^{4+} -Kationen aus dem Kationenteilgitter entfernt werden. Für den letzten der möglichen Kompensationsmechanismen muss eine partielle Reduktion der Metallkationen erfolgen. Einerseits kann dies zu einer Reduktion von Nb^{5+} zu Nb^{4+} führen, andererseits ist auch die Reduktion von Sn^{4+} nach Sn^{2+} für den Einbau von zwei Nb^{5+} -Kationen denkbar. Analog der Reduktion der vorhandenen Metallkationen zu niedrigeren Oxidationsstufen ist es auch möglich, dass Elektronen in das Leitungsband eingebaut werden und somit delokalisiert sind. Der erste der hier vorgestellten Ladungskompensationsmechanismen kann in erster Näherung, aufgrund der tetragonal-dichten Sauerstoffanionenpackung im Rutil-Typ als unwahrscheinlich erachtet werden. Der Einbau eines zusätzlichen Anions in dieses Gitter ist nicht ohne eine starke Umstrukturierung der zugrundeliegenden Struktur möglich, sodass ein derartiger Kompensationsmechanismus eine vergleichsweise hohe Bildungsenergie besitzen müsste. Es muss aber beachtet werden, dass bei höheren Dotiergraden und dem Vorhandensein zahlreicher Defekte diese Art der Ladungskompensation ggf. eine Rolle spielen könnte. Die anderen Kompensationsmechanismen sind beide grundsätzlich denkbar, wobei unter den oxidierenden Bedingungen während der Tempervorgänge vermutlich die Bildung von Fehlstellen im Kationenteilgitter wahrscheinlicher ist. Nichtsdestotrotz ist ein elektronischer Kompensationsmechanismus, insbesondere unter reduzierenden Bedingungen, vorstellbar, wobei eine Entscheidung, welches der Metallkationen bevorzugt reduziert wird, schwierig fällt. Auf der einen Seite ist SnO_2 ein intrinsischer n-Halbleiter, dessen Eigenschaften vermutlich auf ein Vorhandensein von Sn^{2+} zurückgeführt werden können. Andererseits führt die Reduktion von Nb^{5+} , Ta^{5+} oder W^{6+} zu Nb^{4+} , Ta^{4+} und W^{4+} , insbesondere für die beiden erst genannten, zu einer Annäherung der Ionenradien im Vergleich zu Sn^{4+} , wodurch die zugrundeliegende Struktur durch den Einbau der Dotanden eine geringere Verzerrung erfahren muss und somit stabiler werden sollte. Ebenso kann diese Reduktion zur Ausbreitung von Bändern entlang der c-Achse und somit zu einer weiteren elektronischen Stabilisierung des Wirtsgitters führen. Das Vorliegen der hier beschriebenen grundlegenden Ideen zur Ladungskompensation kann des Weiteren eine starke Abhängigkeit vom Dotiergrad und der thermischen Behandlung der hergestellten Oxide aufweisen. Neben dem Vorhandensein von verschiedenen Domänen, in denen einer der Kompensationsmechanismen bevorzugt vorliegt, darf auch die partielle Überlagerung dieser nicht vernachlässigt werden. Für eine eingehende elektronische Charakterisierung der verschiedenen erhaltenen Materialien zum experimentellen Nachweis möglicher Kompensationsmechanismen wären beispielsweise Hall-Effekt-Messungen möglich, um diesbezüglich fundierte Ergebnisse zu erhalten.

1.5.4 Literaturüberblick über aliovalent dotiertes SnO_2

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von SnO_2 spielt die Dotierung mit Sb auf der Kationenseite und die Dotierung mit F auf der Anionenseite eine wesentliche Rolle. Zu diesen Materialien findet sich eine Vielzahl an Veröffentlichungen in der wissenschaftlichen Fach- und Patentliteratur. Über die Dotierung von SnO_2 mit den Elementen Nb, Ta und W findet sich relativ wenig. Aufgrund deren Relevanz für die vorliegende Arbeit soll im folgenden ein kurzer Überblick dieser Systeme erfolgen, wobei das Hauptaugenmerk weniger in der Anwendung, sondern auf den festkörperchemischen und elektronischen Eigenschaften dieser Materialklasse liegen soll. Weitere wichtige Aspekte werden ggf. eigens in den dafür spezifischen Kap. im Ergebnisteil dieser Arbeit beschrieben.

Über Sol-Gel-Routen dargestellte Nb-dotierte Zinnoxide findet sich sehr wenig in der Literatur, sodass ein direkter Vergleich mit den in dieser Arbeit synthetisierten Proben schwer fällt. Ein Großteil Fachliteratur beschäftigt sich zudem mit dünnen Filmen oder Schichten, zu Pulvermaterialien gibt es nur vergleichsweise

wenig Informationen. Dennoch soll versucht werden, zumindest einige Kenngrößen grob anzugeben. Briois *et al.*²²⁴ stellten Nb-dotierte Zinnoxide mit einem Dotiergrad von 2 mol-% über klassische Festkörperreaktionen aus den Oxiden SnO₂ und Nb₂O₅ und über Sol-Gel-Routen aus SnCl₄ und NbCl₅ als Vorstufen her und sinterten diese bei einer Temperatur von 600 °C für 4 h. Sie untersuchten mittels EXAFS-Messungen die Koordinationsumgebung von Nb der dargestellten Oxide und konnten so nachweisen, dass es bei Anwendung von Sol-Gel-Techniken zu einer homogeneren Verteilung des Dotierelements im Wirtsgitter kommt. Insbesondere konnten für die Anwendung von Sol-Gel-Techniken für Nb zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen gefunden werden, woraus sie schlussfolgerten, dass es sowohl zu einem substitutionellen Einbau von Nb in das SnO₂-Gitter kommt und sich ein Teil des Dotierelements in den Korngrenzen anreichert. Informationen über die Kristallinität der dargestellten Proben sind nicht veröffentlicht, ebenso keine weiteren Untersuchungen, um ihre These zu untermauern. Inwiefern die von ihnen angestellte Behauptung zutrifft, ist daher nicht gesichert. Insbesondere gilt auch hier zu beachten, dass sie eine homogenere Verteilung des Dotierelements bei einer Kalzinationstemperatur von 600 °C im Vergleich zu einer Kalzinationstemperatur von 300 °C feststellen konnten. Demnach kann ihre Beobachtung vermutlich auch im Zusammenhang mit den in der vorliegenden Arbeit gemachten Erfahrungen auf eine sehr geringe Kristallinität der Pulver zurückgeführt werden, sodass die zweite Koordinationsumgebung von Nb lediglich aus dem Vorliegen einer amorphen Matrix resultiert. Kikuchi *et al.*²²⁵ stellten Nb-dotierte Zinnoxide ausgehend von SnO₂ und Nb₂O₅ über keramische Methoden dar und sinterten bei einer Temperatur von 1500 °C für 3 h. Dabei wurden neben undotiertem SnO₂ vier Verbindungen mit den Dotiergraden von 1–3 wt-% dargestellt. Sie beobachteten das Auftreten einer monoklinen Nb₂O₅-Nebenphase ab einem Dotiergrad von 2 wt-%, durchgeführte Rietveldanalysen der XRD-Daten ergaben laut ihren Ergebnissen einen Nb-Gehalt von ca. 5 mol-%, 10 mol-% und 8 mol-% für die jeweiligen Dotiergrade 1 wt-%, 2 wt-% und 3 wt-%. Derartige Ergebnisse lassen Fehler bei den von ihnen durchgeführten Rietveldanalysen erkennen, sodass auch hier keine zwingend sinnvollen Schlussfolgerungen bezüglich der Dotierung zu ziehen sind. Des Weiteren werden keine Realbauparameter benannt, insbesondere die beiden Gitterparameter *a* und *c* wären von großer Wichtigkeit. Ebenso ist die Schlussfolgerung, dass bei 2 wt-% ein thermodynamisch stabiler, maximaler Dotiergrad erreicht wird, mit Vorsicht zu beurteilen, da keine vergleichenden Diffraktogramme der einfachen Pulvermischungen aufgenommen wurden. Das Nichtvorhandensein einer Nebenphase kann ggf. auch auf eine mangelnde Detektierbarkeit zurückgeführt werden. Turgut *et al.*²²⁶ stellten Nb-dotierte Zinnoxide über Flammenpyrolyse als Beschichtungen bei einer Substrattemperatur von 500 °C her. Neben reinem SnO₂ wurden die Dotiergraden von 1–4 mol-% in 1 mol-% Schritten synthetisiert. Von den dargestellten Proben wurden Röntgenbeugungsdiffraktogramme aufgenommen und die Gitterparameter *a* und *c* anhand der Reflexlagen bestimmt. Die so ermittelten Werte weisen jedoch in Abhängigkeit des Dotiergrades relativ hohe Schwankungen auf, sodass eine sinnvolle Interpretation nicht möglich ist. Weitere Untersuchungen zum festkörperchemischen Verhalten, insbesondere zum Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Dotiergrad, konnten nicht gefunden werden. Der Zusammenhang zwischen Bandlücke und Dotiergrad ist ebenso unklar. Turgut *et al.*²²⁶ ermittelten für reines SnO₂ eine Bandlücke von 3,98 eV, wobei diese bei einer Dotierung bis 4 mol-% Nb auf einen Wert von 3,73 eV fällt. Im Gegensatz dazu ermittelten Brankovic *et al.*²²⁷ eine Bandlücke von 3,49 eV für reines SnO₂ und 3,88 eV für Nb-dotiertes SnO₂ mit einem Dotiergrad von 1 mol-%. Der niedrigste Widerstand in Abhängigkeit des Dotiergrades mehrerer Veröffentlichungen liegt bei 1,5–2 mol-% Nb. So bestimmten beispielsweise Turgut *et al.*²²⁶ einen spezifischen Widerstand von $6,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ bei 2 mol-%, Gokulakrishnan *et al.*²²⁸ bestimmten für 1,5 mol-% einen Wert von $3,8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ und Kikuchi *et al.*²²⁵ einen Wert von $7 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ bei 1,5 mol-% Dotiergrad nach reduktiver Behandlung unter N₂-Atmosphäre bei 300 °C. Stefik *et al.*²²⁹ erhielten ebenso bei einem Dotiergrad von ca. 2 mol-% den geringsten spezifischen Widerstand mit $2,7 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Bei allen hier zitierten Autoren steigen die Widerstände bei einer weiteren Erhöhung des Dotiergrades an. Diese Ergebnisse widersprechen

den in dieser Arbeit enthaltenen Ergebnisse (s. Kap. 2.1.5). Hier wurde bei einem Dotiergrad von 3 mol-% weiterhin eine Abnahme des spezifischen Widerstandes erhalten. Zudem weisen die in dieser Arbeit hergestellten Oxide einen um den Faktor 10^2 – 10^3 höheren spezifischen Widerstand auf. Inwiefern sich hier die Unterschiede zwischen Pulvermaterialien und dünnen Filmen widerspiegeln, ist unklar. Eine Begründung, weshalb die Widerstände bei höheren Dotiergraden als 2 mol-% wieder ansteigen, können die Autoren nicht sicher angeben. Stefik *et al.* gehen zur Erklärung dieses Befunds von der Ausscheidung von Nioboxiden an den Korngrenzen aus. Turgut *et al.* stellen die Vermutung an, dass es bei höheren Dotiergraden zu einer partiellen Reduktion von Nb^{5+} zu Nb^{3+} und einhergehend damit zu einer Verringerung der Ladungsträgerdichte durch Überlagerung von Donor- und Akzeptordotierung kommt. Weiterhin verweisen Kikuchi *et al.*²²⁵ auf die Erniedrigung des spezifischen Widerstandes infolge einer reduktiven Behandlung und vermuten, dass die Ladungsträger nicht durch Substitution von Sn mit Nb entstehen, sondern durch Leerstellen im Sauerstoffionenteilgitter. Der Einbau von Nb in das Wirtsgitter soll zu einer Verzerrung von diesem führen und somit die Bildung von Sauerstoffdefekten begünstigen. Inwiefern der Einbau eines höhervalenten Kations zusätzlich die Bildung von Sauerstoffdefekten begünstigen soll, bleibt jedoch unerwähnt. Seit den letzten Jahren wurden Nb-dotierte Zinnoxide als potentielle Elektrodenmaterialien für die Anwendung in PEMFCs untersucht^{230–235}. Ein besonderes Augenmerk dieser Materialklasse soll dabei auf der hohen Zyklenstabilität liegen, welche die von konventionellen Rußen, wie z. B. Vulcan XC-72, deutlich übersteigt. Zudem zeigen diese Materialien eine ähnlich hohe elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA, engl. *electrochemical active surface area*) als diese Ruße trotz einer deutlich geringeren spezifischen BET-Oberfläche.

Über Ta-dotierte Zinnoxide finden sich lediglich Beispiele für dünne Filme in der Literatur. Toyosaki *et al.*²³⁶ beschrieben einen Isolator-Metall-Übergang bei einem Dotiergrad zwischen 0,04 mol-% und 0,4 mol-% Ta. Den niedrigsten spezifischen Widerstand fanden sie bei einem Dotiergrad von 5 mol-% mit ca. $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Zudem konnten sie zeigen, dass das System sich gemäß dem Modell eines entarteten Halbleiters verhält und bis zu einer Temperatur von ca. 300 K eine temperaturunabhängige Leitfähigkeit gemessen werden kann. Lee *et al.*²³⁷ bestimmen im Gegensatz hierzu den niedrigsten spezifischen Widerstand bei einem Dotiergrad von 3,75 mol-% Ta mit einem Wert von $2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Zusätzlich konnte über Hall-Effekt Messungen nachgewiesen werden, dass ab diesem Dotiergrad die eingebrachten Ta-Kationen im Gegensatz zu geringeren Gehalten an Dotand nicht mehr vollständig ionisiert vorliegen. Demnach kommt es zu einem geringeren Anstieg der Ladungsträgerdichte bei weiterem Einbau von Ta in das SnO_2 -Gitter, wobei sich die Abnahme der Leitfähigkeit durch die geringen Mobilität der Ladungsträger erklären lässt. Erste Versuche, Ta-dotierte Zinnoxide als Elektrodenmaterialien in PEMFCs einzusetzen, wurden 2015 veröffentlicht, wo auf die deutlich erhöhte elektrochemische Stabilität im Vergleich zu kommerziellen Rußen hingewiesen wurde²³⁸.

Die Dotierung von SnO_2 mit W führte bei Dotiergraden von ca. 3 mol-% zu den niedrigsten gemessenen Widerständen, welche im Bereich von $6,7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ²³⁹ bis $5,8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ²⁴⁰ liegen. Über XPS-Messungen wurde mehrfach nachgewiesen, dass es zu einem Einbau von W^{6+} in das SnO_2 -Gitter kommt^{239,241,242}. Auch hier gilt anzumerken, dass es sich bei diesen Proben jeweils um dünne Filme handelt, sodass ein Vergleich mit den in dieser Arbeit dargestellten Pulverproben schwer fällt. Allgemein konnten in der Literatur weder für Nb-, Ta- noch W-dotierte Systeme Untersuchungen zur Abhängigkeit der Gitterparameter vom Dotiergrad gefunden werden.

Um dennoch einen Anhaltspunkt für das Verhalten der beiden Gitterparameter a und c bei aliovalenter Dotierung mit einem höher geladenen Kation als Sn^{4+} zu erhalten, erfolgt ein kurzer Literaturüberblick über deren Verhalten für das besser beschriebene Antimon-Zinn-Oxid-System (ATO, engl. *antimony-doped tin oxide*). Die Dotierung von SnO_2 mit Sb führt bis zu gewissen Dotiergraden zu einer höheren n-Typ Leitfähigkeit im Vergleich zu undotiertem SnO_2 ²⁴³. Berry und Laundry²⁴⁴ konnten mit Hilfe von Mößbauer-Messungen zei-

gen, dass bei geringen Dotiergraden hauptsächlich Sb^{5+} in das SnO_2 -Gitter eingebaut wird, wobei es bei steigenden Dotiergraden vermehrt zu der Bildung von Sb^{3+} kommt. Sb^{3+} fungiert im Gegensatz zu Sb^{5+} als Elektronenakzeptor, wodurch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit erklärt werden kann²⁴⁵. Geraldo *et al.*²⁴⁶ konnten über die Aufnahme von XANES-Spektren zeigen, dass bei einer Kalzinationstemperatur von 550 °C und einem Dotiergrad von 4 mol-% zu der Bildung von Sb^{3+} kommt. Im Gegensatz dazu beobachteten Kleinjan *et al.*²⁴⁷ die Bildung von Sb^{3+} mit Hilfe von XPS-Messungen erst ab einem Dotiergrad von ca. 9 mol-%. Grzeta *et al.*²⁴⁸ fanden bei allen von ihnen untersuchten Dotiergraden einen deutlich größeren Anteil von Sb^{3+} im Vergleich zu Sb^{5+} . So konnten sie mit Hilfe von Mößbauer-Spektroskopie bei einem Dotiergrad von ca. 3 mol-% Sb zeigen, dass hier bereits 2 mol-% Sb^{3+} und nur 1 mol-% Sb^{5+} vorliegen. Die erhaltenen Ergebnisse können vermutlich auf die von ihnen gewählte Hydrothermalsynthese und die damit verbundene niedrige Prozesstemperatur von 250 °C zurückgeführt werden. So wurde bereits mehrfach gezeigt, dass die Bildung von Sb^{5+} erst bei Temperaturen ab 400–500 °C verstärkt erfolgt^{246,249–251}. Ihr Befund zeigt sich bereits an der blassgelben Farbe der von ihnen synthetisierten Sb-dotierten Zinnoxide, welche meist als blau gefärbt beschrieben werden^{247,250–252}. Das Verhalten der Gitterparameter a und c des zugrundeliegenden Rutil-Typs in Abhängigkeit des Sb-Gehaltes wurde mehrfach beschrieben, wobei hier unterschiedliche Verläufe beobachtet wurden. Kikuchi *et al.*²⁵³ stellten Sb-dotierte Zinnoxide über Festkörperreaktionen aus den Oxiden $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ und SnO_2 her. Nach Evaporation von überschüssigem Sb_2O_4 bei 1100 °C wurde bei 1200 °C über 24 h gesintert. Die Dotiergrade erstreckten sich von 0,1–2,3 mol-% Sb, wobei sie eine lineare Zunahme der beiden Gitterparameter a und c feststellen konnten. Begründet wurde dieses Verhalten durch den simultanen Einbau von Sb^{3+} und Sb^{5+} , ohne einen experimentellen Nachweis für diese Annahme anzubringen. Orel *et al.*²⁵⁴ konnten bei einer Temperatur von 1200 °C ebenfalls eine lineare Zunahme der Gitterparameter a und c für Dotiergrade von 0–2,5 mol-% beobachten. Analoge Ergebnisse erhielten Singh *et al.*²⁵⁵ für das Verhalten der Gitterparameter a und c unter Anwendung von Festkörpersyntheserouten aus den Edukten SnO_2 und Sb_2O_3 . Sie sinterten bei einer Temperatur von 1300 °C für 16 h und gaben an, Sb-dotierte Zinnoxide mit Dotiergraden von 10 mol-%, 20 mol% und 30 mol-% herstellen zu können. In ihren Untersuchungen wurde die potentielle Evaporation von Antimonoxiden nicht angesprochen und auch keine Beweise für die molare Zusammensetzung der Zielkomponenten erbracht. Pyke *et al.*²⁵⁰ zeigten dem widersprechend, dass maximal ein Einbau von 4 mol-% Sb in das SnO_2 -Gitter bei hohen Temperaturen möglich ist und geben aufgrund ihrer Untersuchungen diese Zusammensetzung als Grenzwert für eine thermodynamisch stabile Dotierung an. Unter Berücksichtigung dieser experimentellen Befunde erscheinen die Ergebnisse von Singh *et al.*²⁵⁵ fragwürdig, sodass in ihrem Fall von deutlich geringeren, realen Dotiergraden ausgegangen werden kann. Nichtsdestotrotz wurde, wie im Folgenden gezeigt wird, mehrfach gezeigt, dass insbesondere unter Anwendung anderer Synthesetechniken und geringeren Prozesstemperaturen höhere Dotiergrade möglich sind, bei denen keine signifikante Evaporation von Antimonoxiden beobachtet wurde²⁵⁶. Jayakumar *et al.*²⁴⁹ stellten Sb-dotierte Zinnoxide über Kopräzipitationsmethoden durch Auflösen granulierter, metallischer Sb- bzw. Sn-Pulver in $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 und anschließende Fällung mit NH_4OH her und kalzinierten bei Temperaturen von 300–1050 °C für 18 h. Die anschließende Bestimmung der beiden Gitterparameter a und c bei Kalzinationstemperaturen von 800 °C und 1050 °C ergab einen linearen Anstieg in Abhängigkeit des Dotiergrades. Dieses Verhalten wurde ebenfalls mit der Koexistenz von Sb^{3+} und Sb^{5+} im SnO_2 -Gitter begründet. Über ^{119}Sn MAS-NMR-Messungen konnten sie zeigen, dass erst bei einer Kalzinationstemperatur von 600 °C die Peaks im NMR-Spektrum verschwinden, sodass auch erst ab diesen Temperaturen von einer elektrischen Leitfähigkeit ausgegangen werden kann. Wu *et al.*²⁵⁷ stellten aus den beiden Vorstufen SnCl_4 und SbCl_3 über eine Metall-Polymer-Route reines SnO_2 und Sb-dotierte Zinnoxide mit Dotiergraden von 1–10 mol-% her und kalzinierten bei 500 °C für 3 h. Sie konnten für den Gitterparameter a einen asymptotischen Anstieg beobachten, wohingegen c linear zunimmt. Eine lineare Abnahme der Gitterparameter a und c für steigende

Gehalte an Sb wurde von Gupta *et al.*²⁵⁸ beobachtet. Sie stellten Schichten über Spraypyrolyse bei einer Substrattemperatur von 425 °C unter Verwendung der beiden Metallvorstufen SnCl₄ und SbCl₃ mit Dotiergraden von 0,5–1,5 wt-% sowie reines SnO₂ her. Die beobachtete lineare Abnahme von *a* und *c* führten sie auf den Einbau von Sb⁵⁺ in das SnO₂-Gitter zurück. Begründen konnten sie ihre Annahme durch die Vergrößerung der Bandlücke bei steigenden Dotiergraden, was im Einklang mit dem Burstein-Moss-Effekt^{259,260} auf eine n-Dotierung schließen lässt. Liu *et al.*²⁶¹ und Bernardi *et al.*²⁶² fanden ein anderes Verhalten der beiden Gitterparameter *a* und *c* in Abhängigkeit des Dotiergrades. In beiden Veröffentlichungen wurde ein Anstieg beider Gitterparameter, bevor diese bei höheren Dotiergraden wieder linear abnehmen, beobachtet. Die Autoren führen in beiden Fällen an, dass es bei niedrigen Dotiergraden zum Einbau von Sb³⁺ in das SnO₂-Gitter kommt, bevor bei höheren Dotiergraden vermehrt Sb⁵⁺ eingebaut wird. In beiden Fällen fehlt der experimentelle Nachweis ihrer Behauptung. Liu *et al.*²⁶¹ stellten bei ihren Untersuchungen Sb-dotierte Zinnoxide mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 20 mol-% sowie reines SnO₂ über Kopräzipitationsmethoden, ausgehend von metallischem Sn und SbCl₃, her und kalzinierten bei Temperaturen von 500–700 °C. Einen starken Anstieg der Gitterparameter konnten sie so bereits bei einem Dotiergrad von 5 mol-% beobachten. Zudem kam es bei einem Dotiergrad von 20 mol-% wieder zu einem Anstieg der Gitterparameter, was sie auf einen größeren Anteil an Sb³⁺ im SnO₂-Gitter zurückführen. Dementgegen stellten Bernardi *et al.*²⁶² neben undotiertem SnO₂ Dotiergrade von 3 mol-%, 5 mol-%, 7 mol-% und 9 mol-% über eine nicht näher beschriebene Pechini-Route her und kalzinierten bei Temperaturen von 800–1200 °C. Sie beobachteten einen Anstieg der Gitterparameter bereits bei 3 mol-% und eine lineare Abnahme dieser bei einer Temperatur von 800 °C. Zhang *et al.*²⁶³ beobachteten bei den von ihnen hergestellten Sb-dotierten Zinnoxiden eine lineare Zunahme des Gitterparameters *a* ausgehend von undotiertem SnO₂ über Dotiergrade von 1,5–9 mol-%. Der Gitterparameter *c* steigt im Gegensatz dazu bis zu einem Dotiergrad von 5 mol-% an und sinkt anschließend wieder. Eine Begründung für das unterschiedliche Verhalten beider Gitterparameter wird nicht angegeben. Synthetisiert wurden ihre Sb-dotierten Zinnoxide über Kopräzipitation ausgehend von metallischem Zinn und Sb₂O₃, kalziniert wurde bei einer Temperatur von 600 °C über 2 h. Müller *et al.*²⁶⁴ fanden bei ihren Synthesen ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten der beiden Gitterparameter *a* und *c*. Sie beobachteten bei steigenden Dotiergraden eine lineare Abnahme des Gitterparameters *a*, während *c* linear zunimmt. Ausgehend von SnCl₄ und Sb(OAc)₃ wurden ATO-Nanopartikel in Benzylalkohol unter solvothermalen Bedingungen bei 150 °C mit den Dotiergraden 4 mol-%, 10 mol-%, 20 mol-% und 30 mol-% sowie reine SnO₂-Nanopartikel synthetisiert. Interessanterweise konnten sie über durchgeführte XPS-Messungen an den Proben keine unterschiedlichen Verhältnisse von Sb³⁺ zu Sb⁵⁺ über alle von ihnen hergestellten Dotiergrade feststellen, dieses Verhältnis betrug in allen Fällen näherungsweise 60 % Sb⁵⁺ und 40 % Sb³⁺. Über die Aufnahme von Raman-Spektren der dotierten Zinnoxide konnten sie ihren Beobachtungen bezüglich dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Gitterparameter bestätigen. Sie beobachteten die Abnahme der Intensität und eine Verschiebung der A_{1g}- und B_{2g}-Banden, welche Vibrationsschwingungen senkrecht zur kristallographischen c-Achse des Rutil-Typs zugeordnet werden können, zu geringeren Wellenzahlen. Der umgekehrte Fall wurde für die E_g-Bande, welche zu Vibrationsschwingungen parallel zur c-Achse zugeordnet werden kann, beobachtet. Zusammenfassend scheint das Verhalten der beiden Gitterparameter *a* und *c* in Abhängigkeit des Sb-Dotiergrades stark von der gewählten Syntheseroute und durchgeführten Temperaturbehandlung abhängig zu sein. Inwiefern dieses unterschiedliche Verhalten alleine auf verschiedene Verhältnisse von Sb⁵⁺ und Sb³⁺ zurückgeführt werden kann, ist nicht sicher zu beantworten. Oftmals fehlt der experimentelle Nachweis über die im System vorkommenden Oxidationsstufen von Sb. Weiterhin können mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ionenradien von Sb³⁺ und Sb⁵⁺ im Vergleich zu Sn⁴⁺ und das Verhältnis von Sb³⁺ zu Sb⁵⁺ nicht herangezogen werden, um den Verlauf der Gitterparameter zu erklären. Viele der hier zitierten Autoren weisen nicht auf die verschiedenen möglichen Ladungskompensationsmechanismen bei aliovalenter Dotierung und daraus resultierende Folgen

hin, sondern begründen den Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades oft über die Ionenradienverhältnisse von Sb in verschiedenen Oxidationsstufen und Sn^{4+} bzw. durch ein unterschiedliches Verhältnis von Sb^{3+} zu Sb^{5+} .

1.6 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit kann grundsätzlich in zwei unterschiedliche Themenblöcke unterteilt werden. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich im Rahmen des NeoKarII-Projektes mit der Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für die PEMFC. Im zweiten Teil der Arbeit wird der Fragestellung nachgegangen, inwiefern sich IJP-Techniken zur Darstellung von diskreten Gradientenbibliotheken am Beispiel heterogener Katalysatoren und transparenter, leitfähiger dünner Filme eignen können.

Gegenwärtig existieren noch keine kostengünstigen Elektrodenmaterialien für die PEMFC, welche insbesondere den Anforderungen der Langzeitstabilität genügen. Für mobile Anwendungen stellt dies einen kritischen Punkt dar, aufgrund den dort auftretenden dynamischen Belastungen von Brennstoffzellen starke Schwankungen des an dieser anliegenden Potentials und der Stromlast vorkommen. Diese Betriebsweise führt mitunter dazu, dass die meisten der bisher untersuchten Materialien einer (elektro-)chemischen Korrosion unterliegen bzw. deren Langzeitstabilität unter realen Bedingungen angezweifelt werden darf. In der vorliegenden Arbeit sollen Mischmetalloxide auf ihre Tauglichkeit für die potentielle Anwendung untersucht werden. Die Suche nach geeigneten Materialklassen unter den oxidischen Systemen soll unter Anwendung von Hochdurchsatztechniken erfolgen. Im Fokus stand daher zunächst die Entwicklung einer kombinatorischen Hochdurchsatzsynthesemethode, welche die direkte Darstellung von Materialbibliotheken in einer für das Screening der elektrischen Leitfähigkeit geeigneten Form ermöglicht. Als Screeningmethode sollen die Bibliotheken mit Hilfe einer Vier-Punkt-Elektrode nach dem van-der-Pauw-Prinzip¹ abgerastert werden. Hierzu soll für die HTS eine Methode entwickelt werden, welche die kombinatorische Darstellung von Dünnschichtmaterialbibliotheken über Sol-Gel-Prozesse ermöglicht. Nach Optimierung der Filmsyntheseparameter anhand Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Modellsystem sollen dann unter optimierten Synthesebedingungen Dünnschichtmaterialbibliotheken erzeugt und gescreent werden, wobei elektrisch leitfähige Bibliotheksmitglieder im Anschluss verschiedenen Korrosionstests unterworfen werden sollen. Proben, welche nach Korrosionstests immer noch elektrisch leitfähig sind, sollen konventionell als Pulver synthetisiert und anschließend charakterisiert werden. Im Projekt wurden die Elemente Ti, Nb, Ta, Mo und W als Basiselemente und die Elemente Sn und Sb als zusätzliche Stabilisatoren für die kombinatorische Suche nach potentiellen Elektrodenmaterialien für die PEMFC vorgeschlagen. Neben diesen sollen zusätzlich die Elemente Cu, La, Pr, Nd, Sm, Dy, Zr, V und Ru zur Erweiterung des kombinatorischen Parameterraums der HTS mit aufgenommen werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Eignung von IJP-Techniken zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken. Dies soll am Beispiel heterogener Katalysatoren und elektrisch leitfähiger dünner Filme untersucht werden. Für die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren soll die gasphasenkatalysierte CO-Oxidation als Modellreaktion und das Cu-Mn-Oxidsystem als Modellsystem dienen. Hier sollen zunächst geeignete Syntheserouten (Sol-Gel-, Metall-Polymer- oder Imprägnierungstechniken etc.) entwickelt werden. Ein besonderer Fokus soll dabei auf dem verwendeten Substrat liegen. Zur Darstellung poröser Substrate sollen –neben der Suche nach kommerziell erwerbbaaren– Techniken der elektrochemischen Anodisierung und der Schleuderbeschichtung von stabilisierten Suspensionen zur Anwendung kommen. Nach Optimierung von Beschichtungs- und Syntheseparameter soll die Eignung der emissivitätskorrigierten Infrarotthermographie (eIRT) als Screeningmethode untersucht werden. Um die Darstellung von diskreten Gradientenbibliotheken zu ermöglichen ist aufgrund der sequentiellen Betriebsweise des Inkjet

Printers eine chemische Modifizierung der Substratoberflächen notwendig. Das Ziel soll darin bestehen, eine geeignete Methode der Oberflächenmodifizierung zu entwickeln, welche zu hydrophoben Oberflächen führt, damit sequentiell applizierte Vorstufenlösungen nicht in die poröse Oberfläche des Substrates einziehen. In einem weiteren Schritt sollte diese Modifizierung wieder entfernt werden können, sodass die Vorstufenlösungen nach einer vollständigen Durchmischung auf dem Substrat den porösen Träger imprägnieren können. Nach erfolgreicher Entwicklung dieser Prozedur soll der Druck von diskreten Gradientenbibliotheken untersucht und bzgl. der eCI-RT gescreent werden, um die Anwendbarkeit sowohl der Darstellung der Substrate, deren Oberflächenmodifizierung, dem Druck von Gradientenbibliotheken als auch das Screening zu validieren. Für den zweiten Fall soll die Möglichkeit zur Darstellung von Materialbibliotheken dünner Filme über Sol-Gel-Prozesse am Modellsystem ITO untersucht werden. Analog der Synthese diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren mittels IJP-Techniken soll zunächst für die einzelnen Problemstellungen Lösungen erarbeitet werden, welche anschließend zusammenführend getestet und ggf. modifiziert werden müssen. Zu Beginn soll eine geeignete Sol-Gel-Route ausgewählt werden, welche anschließend für den Inkjet Druck und die Darstellung leitfähiger Filme modifiziert werden soll. Als Substrate sollen Flachgläser verwendet werden. Es soll ebenso eine chemische Modifizierungsmethode der Glasoberfläche erarbeitet werden, welche unter den benötigten Synthesebedingungen die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Verfahren ermöglichen kann. Nach erfolgreicher Bearbeitung aller Aspekte soll der Druck einer diskreten Gradientenbibliothek am Modellsystem ITO erfolgen, um die Anwendbarkeit von IJP-Techniken für die Darstellung leitfähiger dünner Filme zu validieren. Für beide Ansätze –sowohl den Druck diskreter Gradientenbibliotheken als auch leitfähiger dünner Filme– muss zusätzlich eine Methode entwickelt werden, welche eine einfache Programmierung des verwendeten Inkjet-Systems zulässt.

2 Eigene Ergebnisse und Diskussion

Für alle im folgenden beschriebenen Metalloxidsysteme wird folgende Nomenklatur verwendet. Es wird immer die molare Zusammensetzung der Metalle untereinander angegeben, Sauerstoff wird aufgrund seines unbekanntem Anteils nicht erwähnt. Weiterhin soll vermerkt werden, dass durch diese Nomenklatur nicht eindeutig definiert ist, ob es sich bei dem jeweiligen System um ein Mischoxid, ein Oxidgemisch oder eine Kombination von beidem handelt. So gibt beispielsweise die Summenformel A_xB_y an, dass es sich bei dem dargestellten Metalloxidsystem um einen Stoff handelt, der x mol-% der Komponente A und y mol-% der Komponente B enthält.

2.1 Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für PEMFCs

2.1.1 Grundsätzliche Überlegungen und Vorgehensweise

Die Anforderungen, welche Elektrodenmaterialien für PEMFCs erfüllen müssen, sind anspruchsvoll und äußerst vielfältig. Neben einer möglichst hohen elektrischen Leitfähigkeit spielt auch insbesondere, aufgrund der Prozess- bzw. Betriebsbedingungen in solchen Systemen, eine hohe Korrosionsstabilität eine entscheidende Rolle. Die in Frage kommenden Materialien müssen sowohl gegenüber einem elektrochemischen Potential (je nach Verwendung des Elektrodenmaterials als Kathode oder Anode gegenüber oxidierenden bzw. reduzierenden Potentialen; für mobile Anwendungen gegenüber verschiedenen Stromlasten) als auch gegenüber einer stark schwefelsauren Umgebung (bedingt durch die Verwendung von Nafion® als Elektrolyt) bei Temperaturen von 60–120 °C beständig sein. Die Anbindung und Dispersion von Pt-Katalysatoren in Form von Nanopartikeln auf der Elektrodenoberfläche muss ebenfalls gewährleistet sein. Für die breite Anwendung von PEMFCs sollten diese Materialklassen keine allzu hohen Kosten verursachen. Von Umicore AG & Co. KG wurde bereits ein Elektrodenmaterial entwickelt, welches die benötigten Eigenschaften erfüllt, eine Kommerzialisierung ist aber wegen den hohen Kosten des IrO_2 -basierten Materials problematisch.

Die Suche nach einer neuen Materialklasse, welche die geforderten Eigenschaften erfüllt, soll unter Anwendung von Hochdurchsatztechniken erfolgen, wobei als Primäreigenschaften der Elektrodenmaterialien deren elektrische Leitfähigkeit und Korrosionsstabilität identifiziert wurden. Die Entwicklung der Hochdurchsatzsynthese und des Hochdurchsatzscreenings basiert daher auf der Bestimmung dieser beiden spezifischen Charakteristika. Ein kritischer Punkt stellt die thermische Behandlung der dargestellten Metalloxidsysteme dar. Zu Beginn der Projektarbeit sollten diese Materialien einer Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt werden, um die elektrische Leitfähigkeit durch Erzeugung von Defekten im Sauerstoffionengitter, der Reduktion von höherwertigen Metallionen zu niedrigerwertigen bzw. allgemein die Bildung von nichtstöchiometrischen Phasen zu induzieren. Die harschen Betriebsbedingungen in PEMFCs, insbesondere unter oxidierenden Potentialen, führen jedoch dazu, dass ein solcher Ansatz nicht erfolgsversprechend ist. Zu Beginn der hier durchgeführten Arbeiten wurden die erhaltenen Materialien daher unter N_2 -Atmosphäre getempert, um ggf. eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit unter mildereren Bedingungen zu erreichen. Weitere interne Arbeiten der Projektpartner führten zu der Erkenntnis, dass das Vorhandensein einer ausreichend hohen

elektrischen Leitfähigkeit ohne thermische Behandlung unter reduktiven Bedingungen gegeben sein muss, um unter oxidierenden bzw. allgemein unter wechselnden Stromlasten eine stabile, elektrische Leitfähigkeit und damit konstante Leistung garantieren zu können.

2.1.2 Entwicklung einer Hochdurchsatzsynthese für die Darstellung kombinatorischer Dünnschichtbibliotheken

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ist beispielsweise mit 4-Punkt-Messungen nach der van-der-Pauw-Methode möglich. Als Probenkörper kommen hierfür Pulverpresslinge oder dünne Filme in Frage. Das Verpressen von oxidischen Pulvern zu Tabletten ist eine zeitaufwendige, nicht automatisierbare Methode und eignet sich daher nicht zur Kombination mit Hochdurchsatztechniken. Erste Versuche, Materialbibliotheken mittels Inkjet-Printing-Techniken auf geeigneten Substraten über Metall-Polymer-Routen darzustellen, lieferten in den hier durchgeführten Ansätzen ebenfalls keine, zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach van-der-Pauw benötigten, kompakten Proben. Aus diesen Gründen sollte die Darstellung von Materialbibliotheken dünner Filme getestet werden. Aufgrund der apparativen Ausstattung des Lehrstuhls sollen hierfür Sol-Gel-Techniken zum Einsatz kommen.

Die Erzeugung dünner Filme über Sol-Gel-Techniken erfolgt meist über sogenannte Schleuder- bzw. Rotationsbeschichtungen (engl. *spincoating*) oder Tauchbeschichtungen (engl. *dipcoating*).

Bei Spincoating-Techniken wird das gewünschte Substrat auf einem Drehteller, dem sog. *Chuck*, platziert und mittels Unterdruck fixiert. Über eine Dosiervorrichtung wird zentral auf diesem Substrat das entsprechende Sol aufgebracht und anschließend bei hohen Drehzahlen (ca. 1.000–5.000 rpm) auf diesem verteilt, wobei das Sol infolge der Kreisbewegung und den dabei auftretenden hohen Beschleunigungs- und Zentripetal Kräften gleichmäßig das Substrat benetzt. Nach anschließender Trocknung und ggf. nach Kalzination werden so unter entsprechenden Prozessparametern kompakte, homogene Filme erhalten. Die daraus resultierende Filmdicke wird maßgeblich von den physikalischen Eigenschaften des Sols (Viskosität, Oberflächenspannung, Trocknungsrate, Konzentration und Art der Metallvorstufen) und den Prozessparametern der Schleuderbeschichtung (Rotationsgeschwindigkeit und -dauer, Beschleunigung) bestimmt. Bei Dipcoating-Techniken wird das Substrat in das Sol eingetaucht und mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit unter Zuhilfenahme eines vibrationsarmen Motors wieder herausgezogen. Durch dieses Herausziehen bleibt ein dünner Film auf dem Substrat zurück. Auch hier sind wie im Falle der Spincoating-Techniken die physikalischen Eigenschaften des Sols ausschlaggebend für die dargestellten Filme. Als prozesstypische Parameter spielen bei dieser Methode die Umgebungstemperatur, der Umgebungsdruck, die Luftfeuchtigkeit, die Geschwindigkeit des Herausziehens sowie der Austauschwinkel eine zentrale Rolle.

Spincoating-Techniken lassen sich nicht ohne einen erheblichen Aufwand an Automation zu HTS-Methoden modifizieren. Analoge Überlegungen gelten für Dipcoating-Techniken, wenn auch der Aufwand diesbezüglich geringer wäre. Die Gemeinsamkeit beider Methoden zur Darstellung dünner Filme beruht darauf, dass sich die filmbildende Flüssigkeit unter Einwirkung von äußeren Kräften gleichmäßig über ein Substrat verteilt. Ein ähnlicher Effekt tritt auf, wenn Flüssigkeiten auf einem Substrat, aufgrund starker Wechselwirkungen mit der Substratoberfläche, spreiten. Die Einflussnahme auf die Filmbildung ist bei solchen Methoden zwar geringer als bei Spincoating- bzw. Dipcoating-Techniken, die Entwicklung einfacher Hochdurchsatzsynthesen scheint aber möglich (CSD, engl. *chemical solution deposition*). Erste Vorversuche wurden auf Mikroskopdeckgläsern durchgeführt. Um eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und den Vorstufenlösungen zu erreichen müssen diese eine hohe Oberflächenenergie aufweisen. Die Erhöhung der Oberflächenenergie kann über verschiedene Prozesse erfolgen, u. a. über ein vorsichtiges Auskochen der Glassubstrate in Per-

oxomonoschwefelsäure, der Vorbehandlung in einem O₂-Plasma oder wie in der hier durchgeführten Arbeit die Behandlung mit Ozon. Eine Quecksilberdampfampe dient zur Erzeugung hochintensiver UV-Strahlung, welche wiederum mit dem Sauerstoff der Umgebung die Bildung von Ozon induziert. Aufgrund der hohen chemischen Reaktivität von Ozon wird die Substratoberfläche von organischen Adsorbaten befreit und gleichzeitig die Dichte an Oberflächenhydroxidgruppen erhöht, welche letztendlich für eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und den üblicherweise in Sol-Gel-Prozessen verwendeten polaren Lösungsmitteln verantwortlich ist. Der Effekt, den eine Ozonbehandlung mit sich bringt, zeigt sich deutlich an der Benetzbarkeit der Substrate mit Wasser. Nach der UV/Ozon-Behandlung wurde der Kontaktwinkel gegen entionisiertes Wasser nach der Methode des liegenden Tropfens auf zehn verschiedenen Substratpositionen ermittelt. Es wurde der linke und der rechte Kontaktwinkel insgesamt 30 mal je Position ermittelt, wobei in Tab. 2.1 der Mittelwert mit der dazugehörigen Standardabweichung der gemessenen Kontaktwinkel nach unterschiedlich langen UV/Ozon-Behandlungen aufgeführt ist.

Tab. 2.1: Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel gegen entionisiertes Wasser nach der Methode des liegenden Tropfens und der Dauer einer UV/Ozon-Behandlung für die verwendeten Objektträger. Angegeben sind der Mittelwert und die Standardabweichung, welche aus jeweils 30 Messungen des linken und rechten Kontaktwinkels auf zehn verschiedenen Substratpositionen ermittelt wurden.

Dauer [min]	θ [°]
0	59 ± 6
5	37 ± 7
10	26 ± 6
15	0 (Fl. spreitet)

Eine 15-minütige UV/Ozon-Behandlung führte zu einem vollständigen Spreiten von Wasser auf den Glassubstraten. Eine 30-minütige Vorbehandlung der Substrate sollte daher für die geplante Anwendung ausreichend sein. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die so vorbehandelten Substrate als aktiviert bezeichnet. Wenn nicht explizit erwähnt, wurde für alle weiteren Vorbehandlungen verschiedener Substrate eine Dauer von 30 min gewählt. Zur HTS stehen verschiedene Pipettierroboter zur Verfügung, wobei der Pipettierroboter Packard Multiprobe II von Perkin Elmer die besten Voraussetzungen besitzt. Neben der Verwendbarkeit von vier statt zwei Pipetten, aus welcher eine deutliche Geschwindigkeitserhöhung der Synthese dünner Filme resultiert, ist ein laut Hersteller dosierbares Minimalvolumen von 0,5 µL ein ausschlaggebender Punkt für dessen Verwendung.

In weiteren Vorversuchen hat sich die Acetatroute²⁶⁵ als erfolgsversprechende Syntheseroute herauskristallisiert. In dieser werden als Lösungsmittel 1:1-Mischungen von *i*-PrOH und Propionsäure (PAC) verwendet. Als mögliche Metallvorstufen dienen v. a. Acetate, Alkoxide und Acetylacetonate, aber auch Chloride u. a. können verwendet werden. Neben einem guten Spreitverhalten und der Bildung optisch zusammenhängender, rissfreier Filme sind zudem auch Vorstufen für die meisten im Projekt geforderten Metalle ohne weiteres zugänglich.

Die Applikation von 0,5 µL der Metallvorstufenlösungen auf aktivierte Deckgläser resultiert in einem Durchmesser des fertigen Filmes von ca. 2 cm. Die maximale Anzahl der auf einer Bibliothek synthetisierbaren Verbindungen wird durch diese Spreitfläche und die abraasterbare Fläche des späteren Leitfähigkeitsscreenings von maximal 200x189 mm² stark begrenzt. Zum Erreichen von höheren Schichtdicken und dem Problem der Ausbildung von Mud-Crack-Strukturen, wie sie in dünnen Filmen über Sol-Gel-Prozesse auftritt, wird eine mehrfache Beschichtung der Substrate notwendig. Die Oberflächenenergie einer neu applizierten Schicht unterscheidet sich aber von der des aktivierten Substrats, sodass das Aufbringen weiterer Lagen jeweils zu

einem unterschiedlichen Spreitverhalten der Vorstufenlösung und somit unmittelbar zu stark inhomogenen Filmen führt. Ebenso ist die Genauigkeit des applizierten Flüssigkeitsvolumens laut Hersteller mit einem Fehler von $\pm 0,2 \mu\text{L}$ behaftet, sodass für das geringe geforderte Applikationsvolumen deutliche Unterschiede auftreten. Die anschließende Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben ist dann nicht mehr sinnvoll durchführbar.

Die durchgeführten Vorversuche weisen auf eine notwendige Überarbeitung dieses Konzepts hin. Die Schaffung räumlich abgegrenzter Bereiche, welche ein Abfließen der Sole über den Rand der Substrate ermöglichen, stellen eine Alternative zur Lösung besagter Probleme dar. Durch die vollständige Benetzung des Substrates mit der Vorstufenlösung sind Unterschiede in den Oberflächenenergien vernachlässigbar, sofern diese auf neu aufgetragenen Schichten spreiten. Weiterhin ist die Bildung homogener Filme durch das mögliche Abfließen über die Ränder der Substrate begünstigt. Für die Realisierung dieser Idee wurden Dünngläser aus Borosilikat mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 0,95–1,05 mm (im weiteren Verlauf der Arbeit als Bibliotheksgläser oder Rundgläser bezeichnet) angefertigt. Diese wurden in ein Edelstahlrack der Kantenlängen $100 \times 110 \text{ mm}^2$ mit Bohrungen von 0,3 mm Tiefe eingesetzt. Auf einem solchen Rack können bis zu 110 verschiedene Systeme dargestellt werden. Zur Fixierung dieses Racks wurde eine Maske aus Aluminium angefertigt, die sowohl auf dem Packard Multiprobe II als auch auf der Plattform des Inkjet Printers für das anschließende Leitfähigkeitsscreening befestigt werden kann. Um das Rack einfach in diese Maske einspannen zu können, kam ein Exzenter zum Einsatz. Eine Aluminiumscheibe wurde dazu mit einer nicht-zentral sitzenden Schraube auf dieser Halterung angebracht, sodass nach Einsetzen des Racks in die Maske durch Drehung dieser Scheibe eine einfache Fixierung möglich ist. Ebenso stimmen für jeden notwendigen Ein- und Ausbau des Racks (z. B. für Zwischentempern oder das spätere Leitfähigkeitsscreening) die Positionsdaten der Bibliotheksmitglieder und eine erneut notwendige Ermittlung dieser entfällt. In Abb. 2.1 sind Photographien der Bibliotheksgläser, des Synthesaufbaus am Packard Multiprobe II Pipettierroboter zur Darstellung von Dünnschichtmaterialbibliotheken sowie die verwendete Kühlvorrichtung dargestellt.

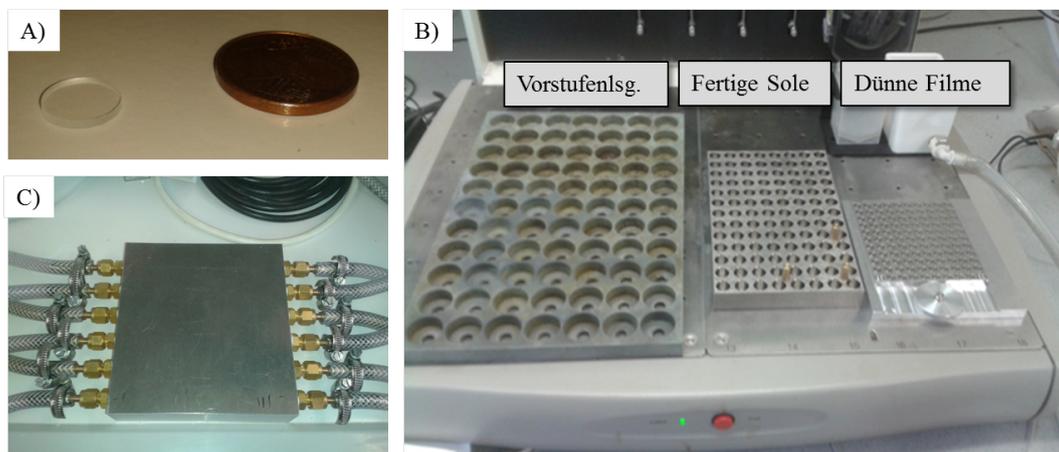


Abb. 2.1: (A) Vergleich der verwendeten Bibliotheksgläser mit 1-Cent-Stück, (B) Synthesaufbau Dünnschichtmaterialbibliotheken am Packard Multiprobe II, das Dünnschichtrack ist auf der Maske mit Exzenter aufgebracht und (C) Vorrichtung zur schnellen Kühlung des Edelstahlracks nach Zwischentempern.

Der Ablauf der Bibliothekssynthese dünner Filme wurde wie folgt geplant (vgl. Abb. 2.1 Teil (B)). Auf der linken Seite vom Probenstisch des Packard Pipettierroboters sollen die für die Hochdurchsatzsynthese benötigten Metallvorstufenlösungen platziert werden. Mit Hilfe der Software *Plattenbau* soll eine Pipettierliste erstellt werden, in welcher die benötigten Pipettierschritte zur Darstellung der Zusammensetzungen stehen. Diese Zusammensetzungen werden in ein entsprechendes Rack, welches sich auf der mittleren Position des

Probentisches befindet, einpipettiert. Nach erfolgreichem Pipettiervorgang wurde dieses Solrack für 30 min auf eine Rüttelplatte zur vollständigen Durchmischung aller Metallvorstufen positioniert. Mit Hilfe von *Plattenbau* wurde ein weiteres Pipettierprogramm geschrieben, welches die fertigen Sollösungen auf die Bibliotheksgläser rechts auf dem Probentisch appliziert. Bei dieser Applikation werden alle vier Pipettenspitzen des Roboters verwendet, um möglichst effizient die Materialbibliothek darzustellen. Nach einem solchen Durchlauf wird das Edelstahlrack auf eine Heizplatte über einen definierten Zeitraum bei einer definierten Temperatur gegeben, anschließend wieder auf Raumtemperatur gekühlt und der nächste Beschichtungsvorgang gestartet. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist, bevor die Materialbibliothek bei der Zieltemperatur kalziniert wird. Da für die Filmbildung nur sehr geringe Volumina der Sole benötigt werden, werden diese nur zu einem geringen Teil verbraucht. Diese Sole können anschließend den für diese Syntheseroute typischen Gelierungs- und Kalzinationsbedingungen ausgesetzt werden, sodass neben den Dünnschichtmaterialbibliotheken in einem Arbeitsschritt auch die Pulvermaterialien erhalten werden. An diesen können nun zusätzliche Untersuchungen oder Experimente durchgeführt werden, z. B. eine strukturelle Charakterisierung mittels XRD, REM, TEM oder wie im weiteren Verlauf der Arbeit die geforderten Korrosionstests.

Zur präzisen Bestimmung experimenteller Parameter wurde in allen folgenden Versuchen Indium-Zinn-Oxid (ITO, gewählte molare Zusammensetzung für alle Proben 90 mol-% In und 10 mol-% Sn) über die Acetatroute unter Verwendung von Indium(III)acetylacetonat ($\text{In}(\text{acac})_3$) und Zinn(IV)acetat ($\text{Sn}(\text{OAc})_4$) als Metallvorstufen mit einer Gesamtkonzentration von $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf Bibliotheksgläsern appliziert. Das Auftragsvolumen betrug jeweils $0,5 \mu\text{L}$, welches manuell mit einer Eppendorfpipette abgegeben wurde. Variiert wurde die Anzahl aufgetragener Schichten und der Einfluss von Temperschritten zwischen einzelnen Beschichtungsvorgängen. Hierzu wurden die Gläser auf dem Edelstahlrack positioniert und für 30 min auf eine Heizplatte bei einer Temperatur von $575 \text{ }^\circ\text{C}$ gegeben. Die Kerntemperatur von $575 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht einer Oberflächentemperatur von $243 \text{ }^\circ\text{C}$ auf den Bibliotheksgläsern. Nach Abkühlen des Racks wurde die nächste Filmschicht aufgebracht und nach Fertigstellung aller Syntheseschritte für 2 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Anschließend wurden nach der van-der-Pauw-Methode mittels 4-Punkt-Messung über ein Multimeter des Typs Keithley 2700 die beschichteten Substrate auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersucht, wobei mindestens 30 Messwerte je Probe aufgenommen wurden. In Tab. 2.2 ist der Zusammenhang zwischen der Anzahl aufgetragener Schichten und dem Einfluss der Tempervorgänge dargestellt. Da keine Informationen über die Dicke der Schichten vorliegen sind die gemessenen Widerstände direkt angegeben. Aufgeführt ist jeweils der Mittelwert aus den erhaltenen Messungen mit der dazugehörigen Standardabweichung. Die Fehlerangabe bezieht sich auf die Dimension der letzten signifikanten Stelle des Messwertes.

Tab. 2.2: Variation der Schichtanzahl und Einfluss von Tempervorgängen auf die elektrische Leitfähigkeit von ITO (Zusammensetzung $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$) auf Bibliotheksgläsern. Appliziert wurden jeweils $0,5 \mu\text{L}$ der Vorstufenlösung auf die Substrate; für den Tempervorgang wurden die Bibliotheksgläser samt Edelstahlrack für 30 min auf eine Heizplatte bei einer Kerntemperatur von $575 \text{ }^\circ\text{C}$ platziert (entspricht $243 \text{ }^\circ\text{C}$ Oberflächentemperatur).

Anzahl Schichten	Widerstand [Ω]	
	ohne Tempern	mit Tempern
2	406 ± 1	$7,0 \pm 0,2$
3	247 ± 4	$28,20 \pm 0,06$
4	154 ± 3	$0,54 \pm 0,03$
5	167 ± 3	$12,60 \pm 0,02$

Anhand der Daten ist ersichtlich, dass der Einfluss von Tempervorgängen zwischen einzelnen Beschichtun-

gen erforderlich ist, um qualitativ hochwertige Filme zu erhalten. Die Abkühlzeit des Edelstahlracks nach Zwischentempnern beträgt mindestens 30 min bei Verwendung eines Eisbades. Daher wurde zusätzlich eine Kühlvorrichtung für das Rack entwickelt (vgl. Abb. 2.1 Teil (C)). Diese besteht aus einem Aluminiumblock mit durchgehenden Bohrlöchern, welche als Kanäle dienen. Diese Kanäle wurden mit Gewebesläuchen untereinander verbunden und die gesamte Vorrichtung direkt an die Kühlwasserversorgung angeschlossen. Durch Verwendung dieser Einheit konnte der Kühlvorgang auf ca. 3 min verkürzt werden. Bei der Übertragung des bis hierhin entwickelten Konzepts auf den Pipettierroboter hat sich herausgestellt, dass dieser auch unter Variation verschiedener Dosierparameter nicht in der Lage ist, ein Volumen von 0,5 μL der ITO-Sole (orts-)präzise abzugeben. In weiteren Versuchen wurde ein reproduzierbar dosierbares Minimalvolumen von 3 μL ermittelt. Zudem wurde anhand einiger der bisher dargestellten Proben ein von der Elektrodenposition abhängiger, gemessener Widerstand beobachtet, der auf eine inhomogene Schichtdicke schließen lässt. Diese Ergebnisse erfordern die Untersuchung eines neuen Parameterraumes, in dem das Applikationsvolumen, die Konzentration an Metallvorstufen und die Anzahl der abgeschiedenen Schichten untersucht werden müssen. Die Zugabe von einem Hochsieder wie EG, um eine langsamere Trocknung des Sols auf dem Substrat und somit eine homogenere Schichtdicke zu erhalten, führte ab einem Volumenanteil von lediglich 5 % zu grobkristallinen Ablagerungen. Um ein Indiz über die Homogenität und Qualität der Filme zu erlangen, musste das Messverfahren ebenso erweitert werden. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde daher zukünftig an fünf unterschiedlichen, definierten Positionen auf dem Substrat durchgeführt. Eine hohe Präzision der Messkoordinaten und eine damit einhergehende bessere Vergleichbarkeit verschiedener Proben untereinander wurde durch die Verwendung der Positioniereinheit MD-P-802 von Microdrop ermöglicht (s. Kap. 3.2.4). Das Applikationsvolumen wurde für die Ermittlung geeigneter Syntheseparameter auf 3 μL bzw. 5 μL festgelegt, die Konzentration der Metallvorstufen auf 0,1 M und 0,25 M. Alle verschiedenen Proben wurden jeweils zweimal hergestellt, um die Reproduzierbarkeit der Dünnschichtbildung beurteilen zu können. In Abb. 2.2 sind die erhaltenen Widerstände der unterschiedlichen experimentellen Parameter aufgetragen, wobei nicht mehr messbare Widerstände nicht angegeben sind. Eine vollständige Auflistung aller erhaltenen Messdaten finden sich in Tab. 4.7 und 4.8.

Eine Anzahl von einer bzw. zwei applizierten Schichten führte in häufigen Fällen zu nicht messbar hohen Widerständen für beide Konzentrationen und beide Applikationsvolumina. Ebenso schwankten die so erhaltenen Messdaten sehr stark, sodass sich unter diesen Bedingungen keine qualitativ hochwertigen Filme präparieren lassen. Bei Verwendung der 0,1 M Vorstufenlösung lassen sich auch für drei bzw. vier Schichten nur für eine Probe messbare Widerstände erhalten, sodass unter diesen Bedingungen ebenfalls von einer mangelnden Reproduzierbarkeit ausgegangen werden kann. Für 0,25 M Lösungen wurden sowohl für 3 μL als auch für 5 μL Applikationsvolumen bei drei bzw. vier Schichten messbare, vergleichsweise niedrige Widerstände erhalten. Zur Identifikation der besten Bedingungen wurde der Mittelwert und die Standardabweichung der gemessenen elektrischen Widerstände auf allen fünf verschiedenen Elektrodenpositionen und für beide unter identischen Bedingungen hergestellten Proben berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnung finden sich für die in Frage kommenden Parameter in Tab. 2.3. Die geringsten Widerstände sowie die geringste Standardabweichung wurden für die Verwendung einer 0,25 M Vorstufenlösung bei einem Applikationsvolumen von 5 μL und einer Anzahl von vier Schichten erhalten.

Zusammenfassend kann durch Erhöhung des Applikationsvolumens auf 5 μL für die Bildung einer einzelnen Schicht der Packard Multiprobe II Pipettierroboter für die kombinatorische Hochdurchsatzsynthese verwendet werden. Als Substrate wurden aktivierte Rundgläser mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von ca. 1 mm aus weißem Kalknatronglas verwendet. Für die HTS wurden 0,25 M Vorstufenlösungen in einer 1:1-Mischung aus *i*-PrOH und PAc genutzt, wobei sequentiell vier Schichten auf die Rundgläser bei einem Ap-

plikationsvolumen von 5 μL aufgebracht wurden. Nach jedem Beschichtungsvorgang wurde das Edelstahlrack für 30 min auf einer Heizplatte bei einer Kerntemperatur von 575 $^{\circ}\text{C}$ (entspricht einer Oberflächentemperatur auf den Rundgläsern von 243 $^{\circ}\text{C}$) platziert. Nach vollständiger Applikation der vier Schichten wurde die Bibliothek bei einer Temperatur von 500 $^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 2 h und einer Aufheizrate von 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ kalziniert.

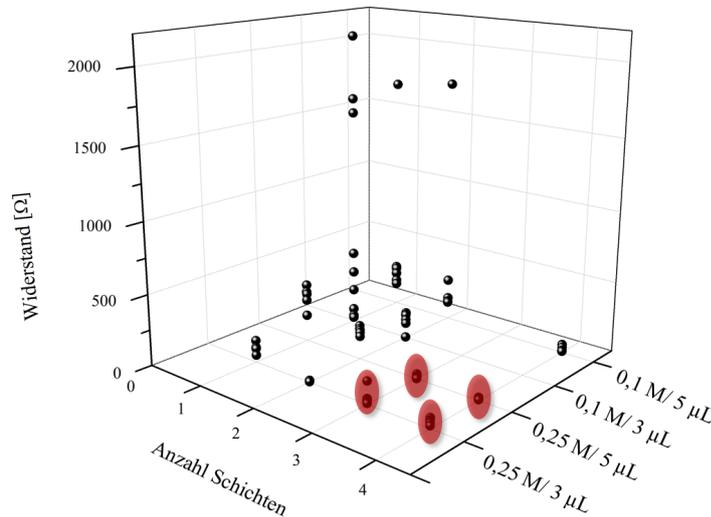


Abb. 2.2: Auftragung der gemessenen Widerstände in Abhängigkeit der Anzahl applizierter Schichten (1–4 Schichten), dem Applikationsvolumen (3 μL und 5 μL) und der Vorstufenkonzentration (0,1 M und 0,25 M) von ITO. Alle Proben wurden unter Zuhilfenahme des Packard Pipettierroboters hergestellt. Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus allen Messungen, wobei nicht mehr messbare Widerstände nicht angegeben sind. Die elektrische Leitfähigkeit wurde an fünf unterschiedlichen Elektrodenpositionen ermittelt, wobei je Position 30 Messpunkte aufgezeichnet wurden. Die besten Ergebnisse wurden bei den mit Rot gekennzeichneten Proben erhalten.

Tab. 2.3: Mittelwert und dazugehörige Standardabweichung der in Rot markierten Proben aus Abb. 2.2 von ITO mit der Zusammensetzung $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$. Zur Berechnung dieser Werte wurden alle gemessenen Widerstände aus den verschiedenen Elektrodenpositionen für beide dargestellten Proben herangezogen, sodass die hier angegebenen Größen eine Mittelung über zwei Proben, fünf unterschiedliche Elektrodenpositionen auf dem Substrat und 30 Messdaten je Elektrodenposition darstellt.

Appl.Vol. [μL]	Anzahl Schichten	Widerstand [Ω]
3	3	36 ± 44
3	4	14 ± 9
5	3	41 ± 18
5	4	12 ± 6

2.1.3 Entwicklung einer Hochdurchsatzscreeningmethode für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes einer Materialbibliothek soll nach der van-der-Pauw-Methode erfolgen¹. Das Messprinzip ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt.

Für die Ermittlung des spezifischen Widerstandes wird ein definierter Strom zwischen den beiden Kontakt-

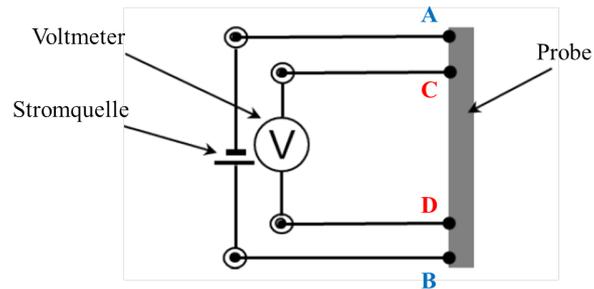


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Messprinzips nach van der Pauw¹.

punkten A und B angelegt und zwischen den beiden Kontaktpunkten C und D die abfallende Spannung gemessen. Hieraus wird analog zum Ohmschen Gesetz nach

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.1)$$

der Widerstand der Probe bestimmt. Für eine quadratische Elektrodenanordnung kann der spezifische Widerstand ω der Probe bei Kenntnis der Dicke d und dem gemessenen Widerstand R nach

$$\omega = \frac{R * \pi * d}{\ln(2)} \quad (2.2)$$

berechnet werden. Die spezifische Leitfähigkeit σ ergibt sich als dessen Kehrwert nach

$$\sigma = \frac{1}{\omega}. \quad (2.3)$$

Um nach dem Prinzip von van der Pauw sinnvolle Messungen durchführen zu können, müssen mindestens vier Bedingungen erfüllt sein¹:

- Die Probe darf keine Löcher besitzen
- die Kontaktfläche zwischen Elektroden und Probe muss möglichst klein, idealerweise punktförmig sein
- die Elektrodenspitzen befinden sich am äußeren Rand der Probe
- die Probe muss eine gleichmäßige Schichtdicke aufweisen

Durch die Optimierung der Filmbildungsparameter und die vollständige Spreitung der Sole auf den verwendeten Bibliotheksgläsern sollten sich im Produkt keine Löcher in der Oberfläche befinden. Der idealerweise punktförmige Kontakt zwischen Elektrode und Probenoberfläche wurde durch Verwendung von Elektroden mit einer kugelförmigen Spitze näherungsweise realisiert. Zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes muss die Schichtdicke sowohl homogen als auch bekannt sein. Dies ist für die im Hochdurchsatz dargestellten Proben aufgrund von Inhomogenitäten in der Schichtdicke bzw. auch mangels einer Methode zur Bestimmung der Schichtdicke über HT-Techniken nicht möglich. Ein gravierendes Problem wird hierdurch jedoch nicht dargestellt. Zum einen wurde für alle im HT-Verfahren hergestellten Bibliotheksmitglieder die gleichen experimentellen Parameter (Konzentration Metallvorstufen, Lösungsmittelmischungen, Auftragsvolumen, Anzahl Schichten; einhergehend damit auch vergleichbare Viskosität, Oberflächenspannung und Spreitverhalten) verwendet. Demnach sollten die Schichtdicken aller Proben ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen, wodurch ermittelte Widerstände grob miteinander verglichen werden können. Die Untersuchung von Gradientenbibliotheken unterschiedlicher Zusammensetzungen einer Zielverbindung ist mit diesem Verfahren auf dem derzeitigen Entwicklungsstand noch nicht möglich. Um die Vergleichbarkeit verschiedener Proben,

welche unter gleichen experimentellen Bedingungen dargestellt werden, weiter zu erhöhen, wurden die Messungen an fünf verschiedenen Positionen auf dem Substrat durchgeführt, wobei je Elektrodenposition zehn Messpunkte aufgenommen wurden.

Zur Kontaktierung der Proben wurden Elektrodenstippen mit Federung verwendet. Die Halterung der vier Elektrodenstippen wurde so angefertigt, dass sie in die Mikrodosierkopfhalterung der Positioniereinheit MD-P-802 eingespannt werden können. Über die x-y-Bewegung des Tisches werden die verschiedenen Positionen auf den Bibliotheken angefahren und über die z-Achse ein definierter Anpressdruck der Elektroden auf den Proben erzeugt. Die Messdatenaufnahme erfolgt über ein Keithley 2700 Multimeter, welches über eine in *LabVIEW* programmierte Software gesteuert wird. Neben diesem Multimeter steht für genauere Messungen ein Keithley 2400 Sourcemeter zur Verfügung, welches ggf. ohne großen Aufwand in das bestehende Screeningsystem eingebunden werden kann. In Abb. 2.4 ist ein Querschnitt dieser Elektrodenhalterung gezeigt, sowie ein Foto der Elektrodenhalterung und ein Foto, wie diese in die Mikrodosierkopfhalterung des Inkjet Printers eingebaut ist. Diese Abb. zeigt zudem die Bestimmung des elektrischen Widerstandes am Beispiel der dargestellten ITO-Proben zur Optimierung der HTS.

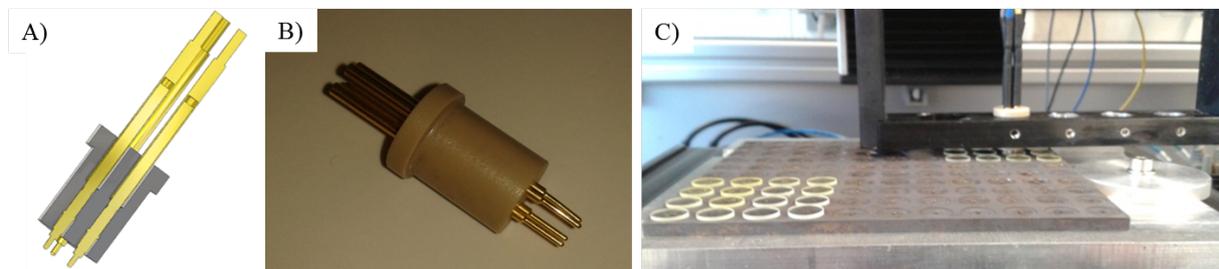


Abb. 2.4: (A) Querschnitt durch die Elektrodenhalterung für elektrische Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw an dünnen Schichten; (B) Foto der Elektrodenhalterung und (C) Einbau der Elektrodenhalterung in die Dosierkopfhalterung des verwendeten Inkjet Printers der Firma Microdrop vom Typ Autodrop Professional Positioning System AD-P-8000, das Bild zeigt die Messung der ITO-Proben zur Optimierung der HTS.

Die Bedienung der Positioniereinheit MD-P-802 ist nur über die firmeneigene Software *Autodrop* möglich, daher wird zusätzlich die Software *Makro Tools Works* benötigt um die beiden Programme *LabVIEW* und *Autodrop* für das HT-Screening zu automatisieren. Ebenfalls wird ein Tabellenkalkulationsprogramm benötigt, in welchem die Positionsdaten der verschiedenen Bibliotheksmitglieder aufgelistet sind. Die Positionsdaten aller Bibliotheksmitglieder werden rechnerisch aus den Ortskoordinaten einer definierten Startposition bestimmt. Diese Ortskoordinaten müssen sehr präzise ermittelt werden, deshalb wurden in das Edelstahlrack zentral an dieser Position vier kleine Vertiefungen eingefräst, die äquivalent dem Abstand der Elektrodenstippen in der Elektrodenkopfhalterung sind. Der x-y-Tisch wird in die Position gebracht, bei der die Elektrodenstippen mit diesen Vertiefungen zur Deckung kommen. Die so erhaltenen Ortsparemeter werden anschließend in das vorgefertigte Templat eingefügt und aus der Kenntnis des Abstandes einzelner Bibliotheksmitglieder untereinander alle absoluten Koordinaten berechnet. Der Einfachheit halber wird zunächst eine gesamte Bibliothek auf einer definierten Position abgerastert, die gesammelten Messdaten der Bibliotheksmitglieder separat gespeichert und in einem weiteren Templat eingelesen. Nach dem Ablauf einer Messreihe werden die Messpositionen versetzt und erneut die Bibliothek abgerastert. Der gesamte Vorgang wird insgesamt fünfmal wiederholt. Der genaue Programmablauf und -code findet sich im experimentellen Teil unter Kap. 3.2.4.

2.1.4 Darstellung der ersten Generation

Im Fokus anwendungsrelevanter Materialien stehen insbesondere solche, die eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit neben einer potentiellen Korrosionsstabilität gegenüber den Bedingungen, welche in der PEMFC, insbesondere auf der Kathodenseite vorliegen, aufweisen. Für die kombinatorische Suche nach neuen Materialien wurden die im Rahmen des Projektes NeoKar II vorgegebenen Elemente Ti, Nb, Mo, Ta, W, Sn, Cu, La, Pr, Nd, Sm, Dy, Zr, V und Ru gewählt. Aufgrund der Schwierigkeiten, einen geeigneten W-Präkursor zur Synthese zu finden, konnte dieses Element in der geplanten HTS nicht berücksichtigt werden (Liste aller zur Synthese verwendeten Metallvorstufen s. exp. Teil, Tab. 3.1).

- **Mo-Bronzen**²⁶⁶

Mo- und W-Bronzen der allgemeinen Summenformel $A_{0,5}BO_3$. Als A-Kation wurden die Elemente Cu, Sn, Ti und diverse Seltenerd-elemente (La, Pr, Nd, Sm und Dy) gewählt, als B-Kation wurde Mo verwendet.

- **Pyrochlore**²⁶⁷

Für Pyrochlore der allgemeinen Summenformel $A_2B_2O_{7-8}$ kamen als A-Kation die Elemente La, Pr, Nd, Sm und Dy und als B-Kation die Elemente Ti, V, Nb, Mo, Zr und Sn in Frage.

- **Aliovalent-dotierte Basisoxide**

In dieser Verbindungsklasse wurden als Basisoxide die Oxide der Elemente Mo, Sn, Nb, Ta und V gewählt. Die Dotierung erfolgte mit aliovalenten Metallen, sodass prinzipiell die Möglichkeit besteht, n-, p- oder metallische Leiter zu generieren. Als mögliche Dotierelemente wurden Ti, V, Nb, Zr, Sn, Ru, Ta und Mo gewählt. Die Konzentration aller Dotanden betrug jeweils 2 mol-%.

- **Weitere Oxidsysteme**

Neben dem rationalen Ansatz möglicher Zielverbindungen wurde weiterhin auf einen explorativen Ansatz zurückgegriffen, um bisher noch unbekannte Materialien zu entdecken. So wurden in dieser ersten Bibliothek bereits diverse ternäre Systeme dargestellt und untersucht. Eine Liste aller dargestellten Materialzusammensetzungen findet sich in Tab. 2.4.

2.1. Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für PEMFCs

Tab. 2.4: Molare Zusammensetzungen der hergestellten Bibliotheksmitglieder der ersten Generation.

Mo ₉₈ Sn ₂	Ta ₉₈ V ₂	Mo ₅₀ La ₅₀	Pr ₅₀ Nb ₅₀	Nb ₆₅ Ti ₈ La ₂₇
Mo ₉₈ Nb ₂	Ta ₉₈ Ti ₂	Sn ₅₀ La ₅₀	Pr ₅₀ V ₅₀	Nb ₆₅ Ti ₈ Nd ₂₇
Mo ₉₈ Ta ₂	Ta ₉₈ Zr ₂	Nb ₅₀ La ₅₀	Pr ₅₀ Ti ₅₀	Nb ₆₅ Ti ₈ Sm ₂₇
Mo ₉₈ V ₂	Ta ₉₈ Ru ₂	V ₅₀ La ₅₀	Pr ₅₀ Zr ₅₀	Nb ₆₅ Ti ₈ Pr ₂₇
Mo ₉₈ Ti ₂	V ₉₈ Mo ₂	Ti ₅₀ La ₅₀	Dy ₅₀ Mo ₅₀	Nb ₆₅ Ti ₈ Dy ₂₇
Mo ₉₈ Zr ₂	V ₉₈ Sn ₂	Zr ₅₀ La ₅₀	Dy ₅₀ Sn ₅₀	Ta ₆₇ Cu ₃₃
Mo ₉₈ Ru ₂	V ₉₈ Nb ₂	Mo ₅₀ Nd ₅₀	Dy ₅₀ Nb ₅₀	Mo ₄₀ Cu ₆₀
Sn ₉₈ Mo ₂	V ₉₈ Ta ₂	Sn ₅₀ Nd ₅₀	Dy ₅₀ V ₅₀	Mo ₅₀ Cu ₅₀
Sn ₉₈ Nb ₂	V ₉₈ Ti ₂	Nb ₅₀ Nd ₅₀	Dy ₅₀ Ti ₅₀	Mo ₈₀ V ₂₀
Sn ₉₈ Ta ₂	V ₉₈ Zr ₂	V ₅₀ Nd ₅₀	Dy ₅₀ Nb ₅₀	Nb ₆₇ Cu ₃₃
Sn ₉₈ V ₂	V ₉₈ Ru ₂	Ti ₅₀ Nd ₅₀	Mo ₅₀ Nb ₅₀	Ti ₂₅ Cu ₇₅
Sn ₉₈ Ru ₂	Sn ₃₃ Mo ₆₇	Zr ₅₀ Nd ₅₀	Mo ₅₀ Ta ₅₀	Sn ₈₈ Nb ₂ Ti ₁₀
Nb ₉₈ Mo ₂	Ti ₃₃ Mo ₆₇	Sm ₅₀ Mo ₅₀	Mo ₅₀ Sn ₅₀	Sn ₈₈ Ta ₂ Ti ₁₀
Nb ₉₈ Sn ₂	Sn ₇₇ Mo ₂ Ti ₁₀	Sm ₅₀ Sn ₅₀	Mo ₃₄ Sn ₃₃ Ta ₃₃	Nb ₆₇ Ti ₃₃
Nb ₉₈ V ₂	Ti ₃₃ Cu ₆₇	Nb ₅₀ Sm ₅₀	Mo ₃₄ Sn ₃₃ Nb ₃₃	Mo ₆₀ Nb ₄₀
Nb ₉₈ Ti ₂	Ti ₃₃ La ₆₇	V ₅₀ Sm ₅₀	Ti ₉₅ Mo ₅	Nb ₃₃ Ti ₃₄ La ₃₃
Nb ₉₈ Zr ₂	Ti ₃₃ Nd ₆₇	Ti ₅₀ Sm ₅₀	Ti ₉₅ Nb ₅	Nb ₃₃ Ti ₃₄ Nd ₃₃
Nb ₉₈ Ru ₂	Ti ₃₃ Sm ₆₇	Zr ₅₀ Sm ₅₀	Ti ₉₅ Ta ₅	Nb ₃₃ Ti ₃₄ Pr ₃₃
Ta ₉₈ Mo ₂	Ti ₃₃ Pr ₆₇	Pr ₅₀ Mo ₅₀	Mo ₁₀ Nb ₁₀ Ti ₈₀	Nb ₃₃ Ti ₃₄ Pr ₃₃
Ta ₉₈ Sn ₂	Ti ₃₃ Dy ₆₇	Pr ₅₀ Sn ₅₀	Mo ₈₀ Sn ₂₀	Nb ₃₃ Ti ₃₄ Dy ₃₃

In Abb. 2.5 ist eine Aufnahme aus der HT-Filmsynthese sowie die Bibliothek nach zweistündigem Kalzinieren bei 500 °C unter Luft und zweistündigem Tempern bei 500 °C unter N₂-Atmosphäre gezeigt.

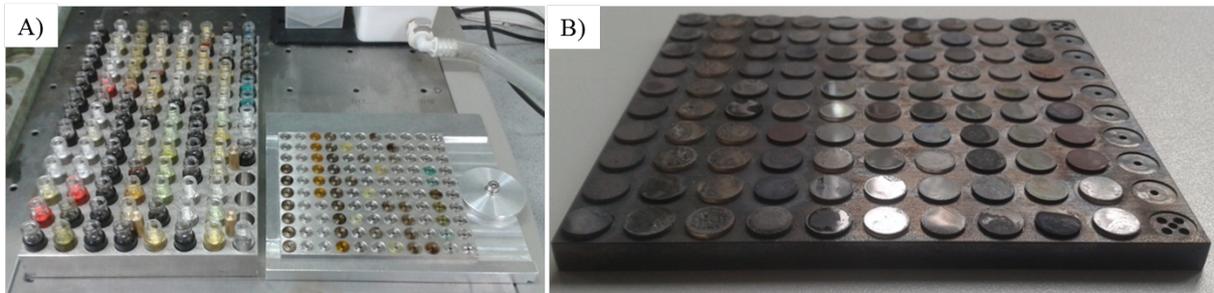


Abb. 2.5: Aufnahme aus der HT-Filmsynthese der ersten Generation (A) und Materialbibliothek nach zweistündigem Kalzinieren bei 500 °C und zweistündigem Tempern bei 500 °C unter N₂-Atmosphäre (B).

Die automatisierte Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde, wie in Kap. 2.1.3 beschrieben, durchgeführt. Insgesamt wurde die Messung an fünf um 0,5 mm versetzten Positionen auf den Bibliotheksgläsern durchgeführt, für jede Probe wurden je Position zehn Messpunkte aufgenommen, insgesamt 50 je Bibliotheksmitglied. In Tab. 2.5 sind alle Verbindungen aufgelistet, welche einen messbaren Widerstand im Screening lieferten, Proben mit nicht mehr messbarem Widerstand sind hier nicht erwähnt. Angegeben ist der Mittelwert des Widerstandes aus den gemessenen Positionen mit dem niedrigsten Gesamtwiderstand.

Bei Nb- und Ta-basierten Systemen wurde weiterhin beobachtet, dass diese Zusammensetzungen unter den Synthesebedingungen keine optisch zusammenhängenden, rissfreien Filme bildeten. Die sinnvolle Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist demnach an diesen Proben nicht möglich. Zur Vermeidung von damit einher-

2.1. Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für PEMFCs

Tab. 2.5: Ergebnisse des HT-Screenings der ersten Bibliothek. Angegeben ist jeweils der niedrigste gemessene Mittelwert der verschiedenen Elektrodenpositionen aus zehn aufgenommenen Messpunkten, wobei die Bibliotheksmitglieder, welcher nicht mehr messbare Widerstände ergaben der Übersichtlichkeit halber nicht angegeben sind. Aufgebracht wurden jeweils vier Schichten der 0,25 M Vorstufenlösungen mit einem Applikationsvolumen von jeweils 5 μL . Zwischen einzelnen Beschichtungsvorgängen wurde für 30 min auf einer Reaktorheizplatte bei einer Kerntemperatur von 575 $^{\circ}\text{C}$ (entspricht 243 $^{\circ}\text{C}$ Oberflächentemperatur) getempert.

Zstzg.	R [Ω]	Zstzg.	R [Ω]	Zstzg.	R [Ω]
$\text{Sn}_2\text{Mo}_{98}$	272	$\text{Nb}_2\text{Sn}_{98}$	$4,6 \cdot 10^4$	$\text{Sn}_{20}\text{Mo}_{80}$	$3,6 \cdot 10^4$
$\text{Nb}_2\text{Mo}_{98}$	$8,3 \cdot 10^3$	$\text{Ta}_2\text{Sn}_{98}$	$5,3 \cdot 10^4$	$\text{V}_{20}\text{Mo}_{80}$	$3,6 \cdot 10^4$
$\text{Ta}_2\text{Mo}_{98}$	$1,9 \cdot 10^4$	V_2Sn_{98}	$2,0 \cdot 10^4$	$\text{Cu}_{50}\text{Mo}_{50}$	$4,7 \cdot 10^3$
V_2Mo_{98}	$1,4 \cdot 10^4$	$\text{Ru}_2\text{Sn}_{98}$	$2,3 \cdot 10^4$	$\text{Cu}_{33}\text{Nb}_{67}$	13
$\text{Zr}_2\text{Mo}_{98}$	$1,4 \cdot 10^4$	$\text{Mo}_5\text{Ti}_{95}$	$1,0 \cdot 10^5$	$\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{67}$	73
$\text{Ru}_2\text{Mo}_{98}$	$5,0 \cdot 10^4$	$\text{Nb}_5\text{Ti}_{95}$	$1,1 \cdot 10^5$	$\text{Nb}_{33}\text{La}_{33}\text{Ti}_{34}$	$1,4 \cdot 10^3$
$\text{Mo}_2\text{Sn}_{98}$	$2,9 \cdot 10^4$	$\text{Ta}_5\text{Ti}_{95}$	$4,1 \cdot 10^4$	$\text{Ti}_8\text{Nd}_{27}\text{Nb}_{65}$	$1,9 \cdot 10^4$

gehenden falsch-negativ-Aussagen wurden diese Verbindungen ebenfalls den Korrosionstests unterworfen und sollen nach Eignung konventionell synthetisiert und charakterisiert werden.

An den gefundenen Treffer wurden nacheinander zwei verschiedene Korrosionstests durchgeführt. Die Dauer, Temperatur und Art der Korrosionslösung sind in Tab. 2.6 aufgelistet.

Tab. 2.6: Versuchsparameter der durchgeführten Korrosionstests.

	Dauer [h]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Korrosionslösung
Korrosionstest I	16	90	1 M H_2SO_4
Korrosionstest II	16	65	1 M H_2SO_4 + 10 wt-% H_2O_2

Nach der Behandlung mit dem Korrosionstest I konnten keine messbaren Widerstände der untersuchten Bibliotheksmitglieder mehr erhalten werden. Dieser Befund widerspricht der optischen Beurteilung der Proben, nach welcher größtenteils keine Auflösung der applizierten Filme zu beobachten war. Über die Ursache dieser Beobachtungen kann zum bisherigen Zeitpunkt nur spekuliert werden, eine oberflächliche Sulfatisierung und ein damit einhergehendes Problem der Probenkontaktierung könnte einen Erklärungsansatz liefern. Die Korrosionsstabilität der gefundenen Hits wurde daher nicht mehr an den Filmen sondern an den parallel synthetisierten Pulvermaterialien untersucht. Zu 1 mL der entsprechenden Korrosionslösung wurden ca. 5 mg des Pulvers gegeben. Im Falle von dem Korrosionstest I lösten sich lediglich die V-basierten Oxidsysteme auf. Für den Korrosionstest II lösten sich alle, ausser Nb-, Ta- und Sn-basierten, Systemen sichtbar auf. In diesen Systemen kann aufgrund der darin vornehmlich enthaltenen Metallkationen keine Färbung der überstehenden Lösung auftreten und da der Gehalt an Dotierelement zu gering für eine optische Beurteilung ist, wurde an diesen eine standardfreie ICP-MS-Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tab. 2.7 dargestellt.

Anhand der Daten ist eine geringfügige Auflösung der Nb- und Ta-basierten Systeme ersichtlich. Diese Instabilität gegenüber dem Korrosionstest beruht aber, wie röntgendiffraktometrische Aufnahmen zeigten, womöglich auf der geringen Kristallinität dieser Materialien unter den hier durchgeführten Kalzinationsbedingungen und dem damit verbundenen hohen Anteil chemisch wenig stabiler Korngrenzen. Diese Verbindungsklassen wurden daher in nachfolgenden Arbeiten auf ihre Eignung in der angestrebten Anwendung näher untersucht.

Tab. 2.7: Ergebnisse der standardfreien ICP-MS-Analyse der überstehenden Korrosionslösung nach Korrosionstest II der Pulver Nb-, Ta- und Sn-basierter Materialien (DE = Dotierelement, BE = Basiselement). Angegeben ist die prozentuale Auflösung des entsprechenden Metallkations im Oxid.

Zstzg.	Auflösung DE	Auflösung BE	Zstzg.	Auflösung DE	Auflösung BE
	[wt-%]	[wt-%]		[wt-%]	[wt-%]
Mo ₂ Nb ₉₈	1	0,2	Mo ₂ Sn ₉₈	40	0
Ru ₂ Nb ₉₈	0,3	1	Nb ₂ Sn ₉₈	0,5	0
V ₂ Nb ₉₈	1	0,4	Ru ₂ Sn ₉₈	1	0
Mo ₂ Ta ₉₈	5	0,1	Ta ₂ Sn ₉₈	0,3	0
Ru ₂ Ta ₉₈	0,4	0,1	V ₂ Sn ₉₈	40	0
V ₂ Ta ₉₈	1	0,1			

Eine strukturchemische Besonderheit innerhalb dieser Oxide schließt jedoch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch aliovalente Dotierung (Stichwort „*infinitely adaptive structures*“^{268,269}), aufgrund derer eine strukturelle Ladungskompensation gegenüber einer elektronischen bevorzugt ist, aus. Zum genaueren Verständnis der hier angesprochenen Tatsachen sei auf die Masterarbeit von Herrn Andreas Giehr verwiesen²⁷⁰. Sn konnte in keiner der überstehenden Lösungen nachgewiesen werden, sodass von einer hohen Stabilität des SnO₂ unter den Korrosionsbedingungen ausgegangen werden kann. Die großen Anteile an V u. Mo in den überstehenden Lösungen lassen darauf schließen, dass diese entweder nicht in das SnO₂-Gitter eingebaut oder aus diesem herausgelöst wurden. In beiden Fällen eignen sich diese Systeme nicht für die Anwendung. Eine Dotierung von Nb, Ta und Ru scheint aufgrund der geringen gemessenen Gehalte in der überstehenden Korrosionslösung zu einem stabilen Mischoxid zu führen, sodass diese Systeme für weitere Untersuchungen in Frage kommen.

2.1.5 Konventionelle Charakterisierung der gefundenen Treffer

Die folgenden Arbeiten zielen auf eine nähere Charakterisierung der gefundenen Treffer ab. Ru-dotierte Zinnoxide sollen aus Kostengründen nicht weiter untersucht werden. Neben Nb- und Ta-dotierten Zinnoxiden wurde ebenfalls ein mögliche Dotierung des SnO₂-Wirtsgitters mit W untersucht. Für die ersten Untersuchungen an W-dotierten Systemen wurde Wolframhexachlorid als Metallvorstufe, trotz dessen hoher Hydrolyseempfindlichkeit und dem potentiellen Einbau von Chloridionen in das spätere Oxidgitter, verwendet.

Untersucht werden soll zunächst die maximal mögliche Konzentration der Dotanden im SnO₂-Gitter und die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Dotiergrades. Eine erhöhte Kristallinität ist für diese Untersuchungen von Vorteil, um bereits geringere Anteile an entstehenden Nebenphasen im Falle einer Übersättigung des Wirtsgitters mittels Röntgenbeugung identifizieren zu können. Zudem erhöht sich die Genauigkeit der über Rietveldverfeinerungen berechneten Realbauparameter. Die Proben wurden als Pulver nach der Acetatroute dargestellt, wobei die gleichen Metallvorstufen wie in der HTS verwendet wurden. Dazu wurden die Proben für 48 h bei einer Temperatur von 700 °C getempert und für 48 h bei 500 °C unter N₂-Atmosphäre behandelt.

Die Dotierung des SnO₂-Wirtsgitters mit den Elementen Nb und Ta erfolgte mit Gehalten von 1–4 mol-%. Um eine mögliche Wechselwirkung zwischen Nb und Ta feststellen zu können, wurde ebenfalls eine Probe mit einem Gehalt von 1,5 mol-% Nb u. 1,5 mol-% Ta dargestellt (gesamt 3 mol-% Dotand). Der Dotiergrad für den Einbau von W erstreckte sich von 1–5 mol-%.

2.1.5.1 Bestimmung des spezifischen Widerstandes nach van der Pauw¹

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte nach der van-der-Pauw-Methode mit Hilfe eines Keithley 2400 Sourcemeters. Die Messungen wurden an Presslingen durchgeführt, als Presslingsträger wurde KBr verwendet. Durch die Verwendung von diesem als Presslingsträger werden einerseits für die Messungen geringere Mengen an Material benötigt, andererseits dient es zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der Presslinge. Für experimentelle Details sei an dieser Stelle auf die Kap. 3.1.8 und 3.2.3 verwiesen. Trotz der Verwendung von KBr als Trägermaterial platzte durch die Belastung während den Leitfähigkeitsmessungen häufig die Materialschicht ab. Eine Ursache hierfür kann in hohen Korngrößen, bedingt durch die längeren Tempervorgänge, liegen und lässt sich teilweise durch Kugelmahlen für eine Stunde beheben. Teilweise bedeutet hier, dass die Schicht oft erst im Laufe der Messung abplatzt und daher zumindest einige Messdaten aufgezeichnet werden konnten. In Tab. 2.8 sind die erhaltenen spezifischen Widerstände der untersuchten Proben aufgelistet. Je Verbindung wurden zehn Messwerte aufgenommen, aus welchen der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet wurden. In manchen Fällen kam es zu einem starken Anstieg des gemessenen Widerstandes im Laufe der Messung, was auf ein Abplatzen bzw. eine Veränderung der aufgedruckten Materialschicht zurückgeführt werden konnte. In diesen Fällen wurden stets die gemessenen Widerstände vor dem drastischen Anstieg in die Berechnung des Mittelwertes eingezogen.

Tab. 2.8: Spezifische Widerstände ω der Nb-, Ta- und W-dotierten Zinnoxide und deren Standardabweichung, welche auf KBr als Presslingsträger aufgedruckt wurden (°) konnte nur ein Messpunkt aufgenommen werden).

Dotiergrad mol-%	ω [Ω^*cm] Nb-dotiert	ω [Ω^*cm] Ta-dotiert	ω [Ω^*cm] W-dotiert	ω [Ω^*cm] Nb,Ta(1:1)-dotiert
1	$2,2 \pm 0,5$	$9,6 \pm 0,3$	$2,93 \pm 0,02$	-
2	$1,74 \pm 0,03$	$1,95 \pm 0,09$	$2,39 \pm 0,04$	-
3	$0,46 \pm 0,09$	$0,8 \pm 0,1$	70 ± 4	$0,64 \pm 0,03$
4	$4,9 \pm 0,2$	$0,82 \pm 0,01$	$8,8 \pm 0,2$	-
5	-	-	$60(^{\circ})$	-

Das von Umicore gelieferte Referenzmaterial ATO ergab bei diesen Messungen einen spezifischen Widerstand von $4 \pm 1 \Omega^*cm$.

Wiesen die Standardabweichungen vergleichsweise hohe Werte auf, so kann aufgrund der hohen Präzision des verwendeten Keithley K2400 Sourcemeters von einer Veränderung der aufgedruckten Materialschicht im Laufe der Messung ausgegangen werden. Hier wurden unterschiedliche Phänomene beobachtet. Platzt die Schicht im Laufe der Messung ab stieg der gemessene elektrische Widerstand sprunghaft an. In anderen Fällen stieg der ermittelte Widerstand im Laufe der Messungen mehr oder weniger schnell an, was auf Veränderungen in der aufgedruckten Schicht schließen ließ. Im Regelfall konnten hier Abdrücke der Elektroden spitzen gefunden werden. Hiervon waren insbesondere die Proben Nb_1Sn_{99} , Ta_1Sn_{99} , W_3Sn_{97} , W_5Sn_{95} und das Referenzmaterial ATO betroffen. Nb-dotierte Zinnoxide zeigten bei einem Dotiergrad von 3 mol-% den niedrigsten Widerstand, was im einfachsten Fall auf einen maximalen Gehalt an Dotand im Wirtsgitter hindeutet. Für den Fall der Ta-dotierten Zinnoxide wurden bei 3 mol-% und 4 mol-% die niedrigsten, spezifischen Widerstände von $0,8 \pm 0,1 \Omega^*cm$ bzw. $0,82 \pm 0,01 \Omega^*cm$ erhalten, sodass hier ein deutlicher Trend wie im Fall der Nb-dotierten Zinnoxide noch nicht erkennbar war. Die Dotierung mit W liefert für 2 mol-% den geringsten spezifischen Widerstand, der hohe Wert für die Probe W_3Sn_{97} lässt sich auf ein Abplatzen der Schicht im Verlauf der Messung zurückführen. Für die Verbindung W_5Sn_{95} konnte auch nach mehreren Versuchen maximal ein Messwert erhalten werden. Konkrete Aussagen über W-dotierte Systeme sind daher

zum bisherigen Zeitpunkt nicht möglich, jedoch rechtfertigen die bisher erhaltenen Daten eine genauere Untersuchung dieses Systems. Der gemessene Widerstand von $\text{Nb}_{1,5}\text{Ta}_{1,5}\text{Sn}_{97}$ liegt zwischen dem spezifischen Widerstand von $\text{Nb}_3\text{Sn}_{97}$ und $\text{Ta}_3\text{Sn}_{97}$. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass es zumindest bei niedrigen Dotierungsgraden zu keiner wesentlichen Wechselwirkung zwischen den beiden Dotierelementen Nb und Ta kommt.

2.1.5.2 Ergebnisse der Röntgenpulverbeugungsexperimente

Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programm *Topas Version 4.2* durchgeführt. Als Referenzmaterial zu den dotierten Verbindungen wurde zusätzlich reines SnO_2 unter identischen Synthese- und Kalzinationsbedingungen dargestellt. Die vorläufige Diskussion der Diffraktogramme erfolgt unter Zuhilfenahme der Ionenradien nach Shannon²⁷¹, welche für die unterschiedlichen Kationen in verschiedenen Koordinationszahlen und Oxidationsstufen in Tab. 2.9 wiedergegeben sind.

Tab. 2.9: Ionenradien nach Shannon²⁷¹ der verschiedenen Kationen in ihrer jeweiligen Oxidationsstufe und Koordinationszahl (KZ).

Kation	KZ	Ionenradius [pm]
Sn(IV)	6	83
Nb(IV)	6	82
Nb(V)	6	78
Ta(IV)	6	82
Ta(V)	6	78
W(IV)	4	80
W(VI)	6	74

Anhand der Ionenradien der unterschiedlichen Oxidationsstufen kann, unter der Annahme eines einfachen ionischen Modells, davon ausgegangen werden, dass die Gitterparameter des Wirtsgitters bei einer erfolgreichen Reduktion von Nb^{5+} bzw. Ta^{5+} zu Nb^{4+} und Ta^{4+} zunehmen sollten. Diese Beobachtungen sollten bei einer Dotierung mit W stärker ausgeprägt sein. In allen hier dargestellten Verbindungen sind in den Diffraktogrammen keine weiteren kristallinen Nebenphasen neben dem im Rutil-Typ kristallisierendem Kassiterit mittels Röntgenbeugung nachweisbar, weder vor noch nach einer reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre bei 500 °C. Als Realbauparameter wurden die Gitterparameter a und c , die Kristallitgröße und der Verzerrungsparameter ε bestimmt.

2.1.5.2.1 Untersuchung von $\text{Nb}_x\text{Sn}_{1-x}$

In Abb. 2.6 sind normierte Diffraktogramme unterschiedlicher Dotiergrade sowie die Reflexlagen von Kassiterit (ICSD-Nr: 98-000-5197) vor und nach der reduktiven Behandlung bei 500 °C unter N_2 -Atmosphäre dargestellt (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N_2 -Atmosphäre getempert).

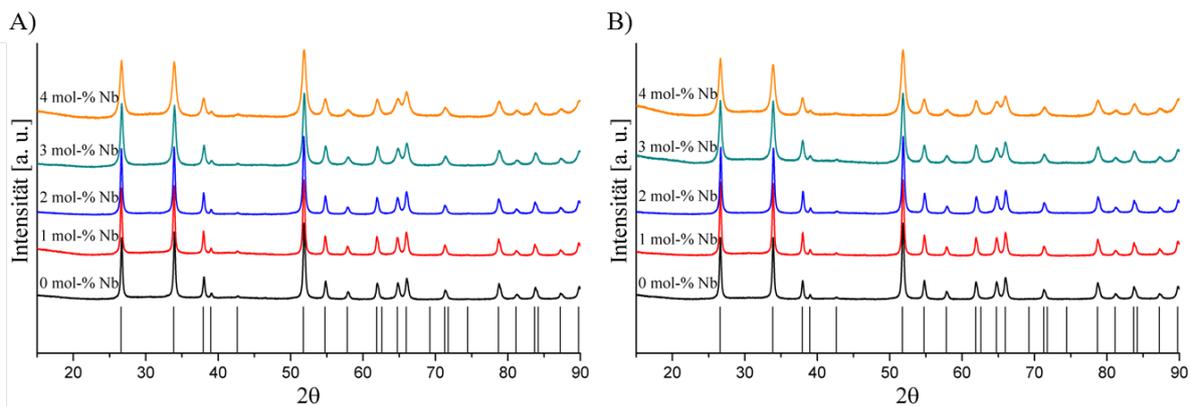


Abb. 2.6: Normierte Diffraktogramme Nb-dotierter Zinnoxide für unterschiedliche Gehalte an Dotierelement, (A) vor und (B) nach reduktiver Behandlung unter Stickstoffatmosphäre.

Deutlich zu erkennen ist die Verbreiterung der Reflexe bei steigendem Anteil an Nb in den untersuchten Systemen. Dies deutet auf eine Abnahme der Kristallitgröße und somit auch in Zusammenhang mit der fehlenden Nachweisbarkeit einer kristallinen Nebenphase auf eine erfolgreiche Dotierung hin. Es sollte es zu einer Abnahme der Gitterparameter bei aliovalenter Dotierung von SnO_2 aufgrund der geringeren Ionenradien von Nb^{5+} im Vergleich zu Sn^{4+} kommen. Eine erfolgreiche Reduktion von Nb^{5+} zu Nb^{4+} sollte dabei aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von Nb^{4+} und Sn^{4+} zu einer geringeren Abnahme der Gitterparameter in Vergleich zur aliovalenten Dotierung mit Nb^{5+} führen bzw. können diese auch nahezu konstant für verschiedene Dotiergrade werden. In diesem Fall kann anhand dem Verhalten der Gitterparameter alleine nicht mehr sicher auf eine erfolgreiche Dotierung zurückgeschlossen werden; eine Abnahme der mittleren Kristallitgrößen bei steigenden Dotiergraden bzw. das Vorhandensein einer vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit lassen eine Interpretation diesbezüglich aber zu. In Abb. 2.7 sind die aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgrößen vor und nach der reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre bei 500 °C gegen den Dotiergrad aufgetragen. Der Gitterparameter a vor der reduktiven Behandlung scheint bis einschließlich zu einem Dotiergrad von 3 mol-% asymptotisch anzusteigen, fällt aber bei einem höheren Dotiergrad von 4 mol-% wieder ab. Ebenso ist zu erkennen, dass bei steigenden Dotiergraden der Unterschied des Gitterparameters a vor und nach der reduktiven Behandlung kleiner werden. Lediglich bei Dotiergraden größer 3 mol-% wird diese Differenz wieder größer mit einem deutlichen Anstieg bei 3 mol-%. Für den Gitterparameter c können andere Phänomene beobachtet werden. So steigt dieser bis zu einem Dotiergrad von einschließlich 2 mol-% auf ein Maximum an, um schließlich wieder auf kleinere Werte zu sinken. Die Differenz des Gitterparameters c vor und nach der reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre nimmt entgegen Gitterparameter a bei steigenden Dotiergraden zu. Eine mögliche Interpretation von diesem Verhalten muss mit großer Vorsicht erfolgen, da die dargestellten Proben bei unterschiedlichen Zeiträumen bei höheren Temperaturen ausgesetzt waren. Für einen besseren Vergleich der Gitterparameter a und c vor und nach reduktiver Behandlung würde es sich empfehlen, Vergleichsproben ebenfalls bei einer Temperatur von 500 °C für 48 h unter Luftatmosphäre zu behandeln und die hier auftretenden Gitterparameter mit denen der Proben unter N_2 -Atmosphäre zu vergleichen. Die geringere Temperatur der reduktiven Behandlung im Vergleich zu der Kalzination an Luft wirkt sich vermutlich geringer auf eine Veränderung der Gitterparameter aus. Dies zeigt sich insbesondere bei Betrachtung der mittleren Kristallitgrößen vor und nach der reduktiven Behandlung, welche sich kaum voneinander unterscheiden. Aufgrund dem unterschiedlichen Verhalten der Gitterparameter a und c in Abhängigkeit des Dotiergrades und des unterschiedlichen Einflusses der reduktiven Behandlung auf die Differenz dieser im direkten Vergleich zu vor und nach reduktiver Behandlung kann von einer anisotropen

Verzerrung der Kristallstruktur ausgegangen werden. Für den Fall der Nb-Dotierung muss weiterhin beachtet werden, dass die Unterschiede der Gitterparameter a und c in Abhängigkeit der Dotierung nur sehr gering sind, so liegen diese für a lediglich bei ca. $\Delta=0,0003 \text{ \AA}$ und für c bei ca. $\Delta=0,0008 \text{ \AA}$. Diese geringen Unterschiede in den Gitterparametern führen letztendlich zu den scheinbar großen ermittelten Fehlern in ihrer Bestimmung. Die gemessenen hohen Werte der spezifischen Leitfähigkeit deuten nichtsdestotrotz auf eine erfolgreiche Dotierung des SnO_2 -Gitters mit Nb hin. Da sich der Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades zwischen vor und nach reduktiver Behandlung qualitativ nicht ändert kann hier zunächst davon ausgegangen werden, dass es zu keiner wesentlichen Reduktion von Nb^{5+} zu Nb^{4+} kommt, eine partielle Reduktion kann aber nicht ausgeschlossen werden. Ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit vor und nach reduktiver Behandlung der synthetisierten Materialien könnte allerdings einen Hinweis liefern, insbesondere wenn diese Messungen auch an reinem SnO_2 durchgeführt werden würden, sodass der Einfluss der reduktiven Behandlung mit und ohne Dotierelement direkt miteinander verglichen werden kann.

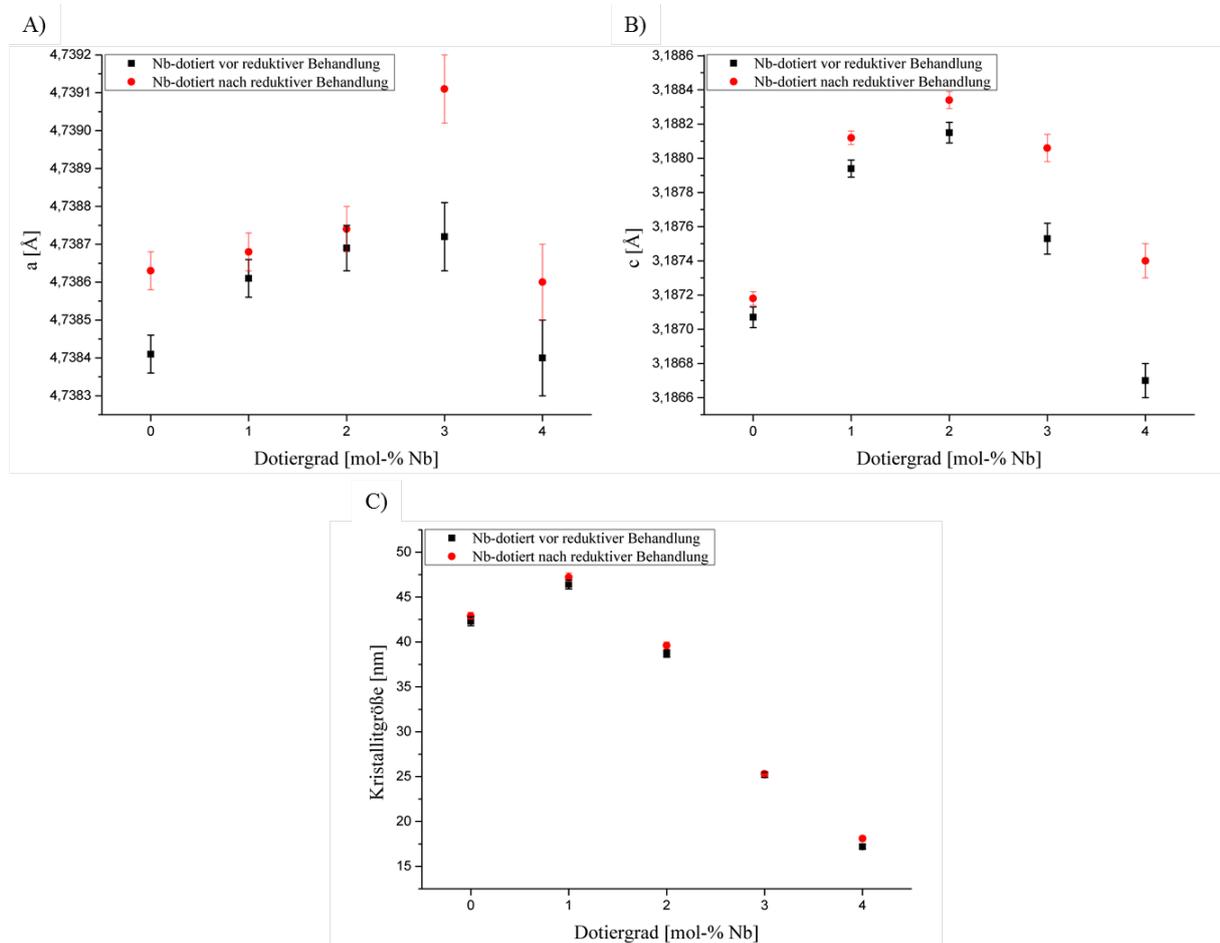


Abb. 2.7: Auftragung der aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades vor und nach der reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre (48 h bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Luft, 48 h bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 -Atmosphäre getempert).

2.1.5.2.2 Untersuchung von $\text{Ta}_x\text{Sn}_{1-x}$

In Abb. 2.8 sind normierte Diffraktogramme unterschiedlicher Dotiergrade sowie die Reflexlagen von Kasserit (ICSD-Nr.: 98-000-5197) vor und nach der reduktiven Behandlung bei 500 °C unter N_2 -Atmosphäre dargestellt.

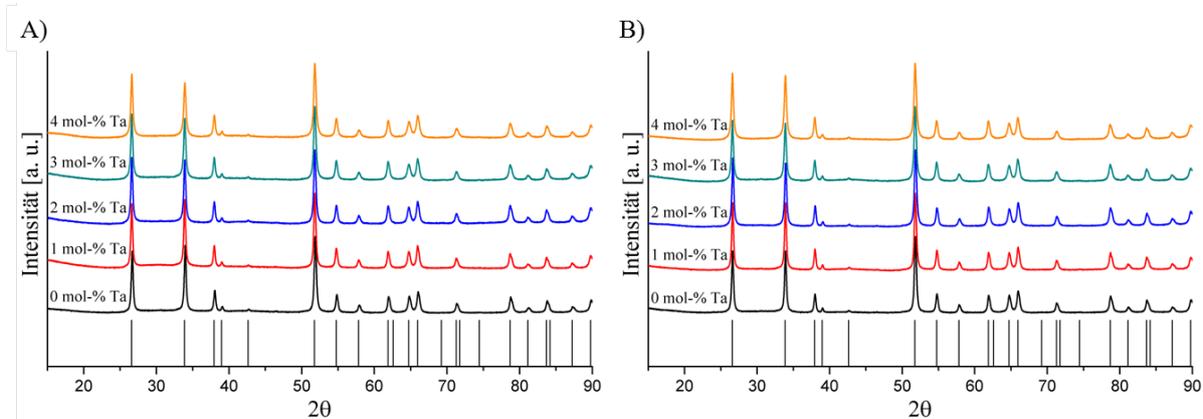


Abb. 2.8: Normierte Diffraktogramme Ta-dotierter Zinnoxide für unterschiedliche Gehalte an Dotierelement, (A) vor und (B) nach reduktiver Behandlung unter N_2 -Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N_2 -Atmosphäre getempert).

Deutlich zu erkennen ist die Verbreiterung der Reflexe bei steigenden Ta-Gehalt. Dies deutet auf eine Abnahme der Kristallitgröße und somit auch in Zusammenhang mit der fehlenden Nachweisbarkeit einer kristallinen Nebenphase auf eine erfolgreiche Dotierung hin. In Abb. 2.9 sind die aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgrößen vor und nach der reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre bei 500 °C gegen den Dotiergrad aufgetragen. Das Verhalten der Gitterparameter a und c weist auch hier, analog den Nb-dotierten Proben, ein ungewöhnliches, aber teilweise unterschiedliches Verhalten. Der Gitterparameter a scheint nach Kalzination asymptotisch gegen einen Grenzwert zu laufen. Der Verlauf des Gitterparameters c verhält sich dementsprechend aber analog dem Verhalten für Nb-dotierte Zinnoxide, auch hier kann ein Maximum bei einem Dotiergrad von 2 mol-% beobachtet werden. Ebenso werden für die beiden Gitterparameter die Unterschiede vor und nach reduktiver Behandlung bei steigendem Dotiergrad größer. Bemerkenswerterweise führt die Dotierung mit Ta zu deutlich größeren Unterschieden, trotz gleicher Ionenradien nach Shannon²⁷¹, in den Gitterparametern, als für die Dotierung mit Nb beobachtet wurde. Hier liegen die Δ -Werte für a bei ca. 0,004 Å und für c bei ca. 0,0017 Å. Auch hat die Dotierung einen geringeren Einfluss auf die Abnahme der mittlere Kristallitgröße im Vergleich zu den Nb-dotierten Systemen, hier wurde eine mittlere Kristallitgröße von ca. 34 nm bei einem Dotiergrad von 4 mol-%, im Gegensatz zu Nb-dotierten Systemen, bei welchen eine mittlere Kristallitgröße von ca. 17 nm beobachtet wurde. Diese unterschiedlichen Befunde des Dotierverhaltens bei Einbau von Nb bzw. Ta in das Wirtsgitter können bisher nicht verstanden werden, deuten aber auf ein unterschiedliches kristallchemisches Verhalten der beiden Elemente hin. Neben den hohen gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten im Zusammenhang mit den ermittelten Gitterparametern kann auch hier von einer erfolgreichen Dotierung des SnO_2 -Gitters mit Ta ausgegangen werden. Analog den Nb-dotierten Zinnoxiden unterscheidet sich qualitativ der Verlauf der beiden Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades nicht, sodass auch hier maximal eine partielle Reduktion von Ta^{5+} zu Ta^{4+} vermutet werden kann.

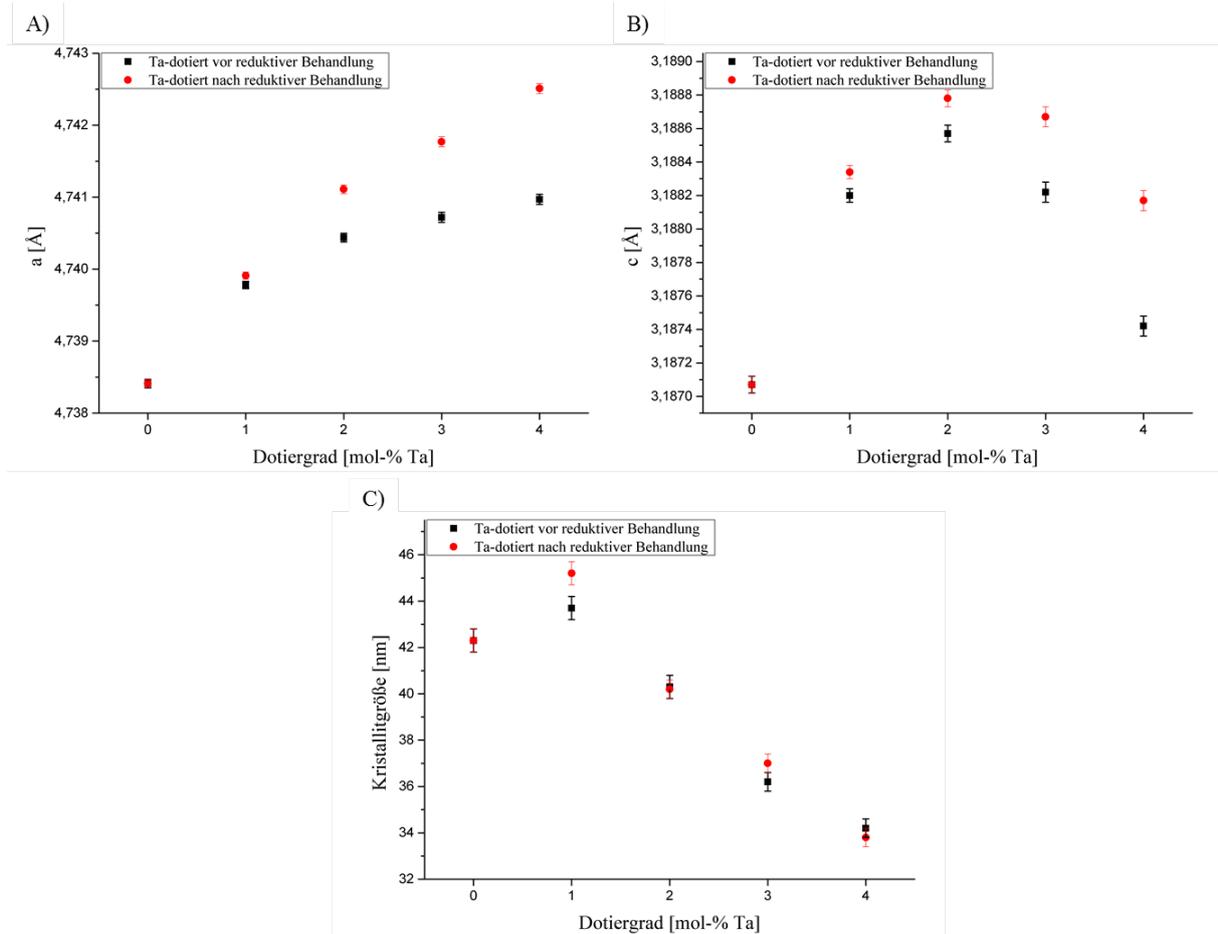


Abb. 2.9: Auftragung der aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades vor und nach der reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N_2 -Atmosphäre getempert).

2.1.5.2.3 Untersuchung von W_xSn_{1-x}

In Abb. 2.10 sind normierte Diffraktogramme unterschiedlicher Dotiergrade sowie die Reflexlagen von Kasserit (ICSD-Nr.: 98-000-5197) vor und nach der reduktiven Behandlung bei 500 °C unter N_2 -Atmosphäre dargestellt.

Hier gelten die analogen Beobachtungen, wie sie für die Nb- bzw. Ta-dotierten Systeme gemacht wurden. Es können keine kristallinen Nebenphasen mittels Röntgenpulverbeugung nachgewiesen werden. Ebenso deutet eine Reflexverbreiterung auf eine erfolgreiche Dotierung hin. Die aus den Rietveldverfeinerungen ermittelten Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades sind in Abb. 2.11 abgebildet. Tendenziell kann für Gitterparameter a eine stetige Abnahme bei steigenden Dotiergraden beobachtet werden. Der unstetige Verlauf dieser Werte lässt sich vermutlich auf die hohe Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Wolfram(VI)-Vorstufe WCl_6 zurückführen. Da die Synthesen unter Laborluft durchgeführt wurden, ist eine teilweise Hydrolyse dieser Vorstufe während der Wägung als wahrscheinlich anzusehen, sodass die Einwaagen für die geforderte hohe Genauigkeit zur Darstellung geringer Dotiergrade nicht eingehalten werden konnten. In den XRD-Aufnahmen konnten keine Nebenphasen des Wolframoxids gefunden werden, sodass dieses ggf. amorph vorliegt.

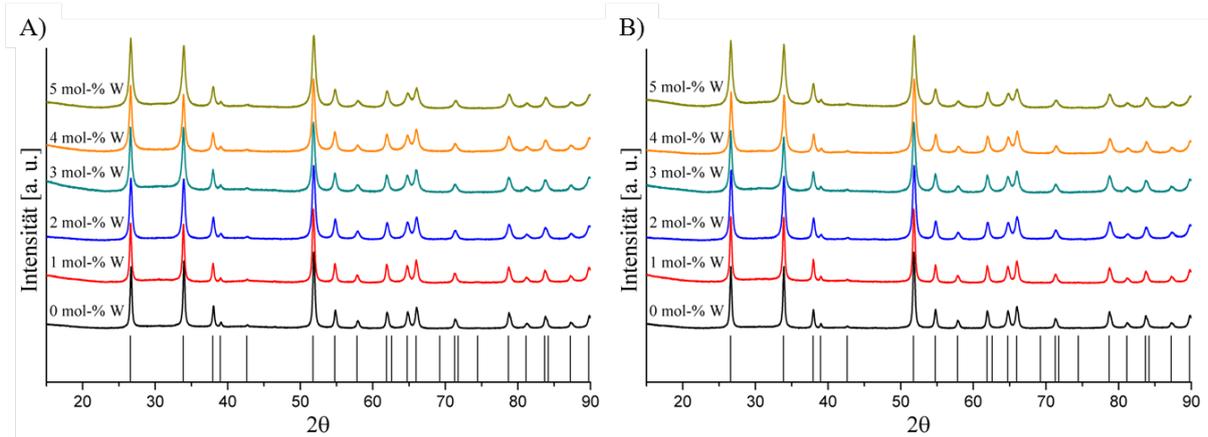


Abb. 2.10: Normierte Diffraktogramme W-dotierter Zinnoxide für unterschiedliche Gehalte an Dotierelement, (A) vor und (B) nach reduktiver Behandlung unter N₂-Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N₂-Atmosphäre getempert).

Die Abnahme der Gitterparameter spricht jedoch für das Verhalten, welches unter Zuhilfenahme der Ionenradien nach Shannon erwartet wurde. So führt die Dotierung mit W⁶⁺ aufgrund der geringeren Ionenradien im Vergleich zu Sn⁴⁺ zu einer Abnahme beider Gitterparameter. Hier zeichnen sich bereits deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Nb- und Ta-dotierten Zinnoxiden ab. So kommt es in diesem System qualitativ zu keinem Unterschied im Verlauf der Gitterparameter *a* und *c* untereinander im Gegensatz zu Nb- und Ta-dotierten Zinnoxiden, bei welchen sich der Verlauf der Gitterparameter voneinander unterscheidet. Der Unterschied beider Gitterparameter zwischen vor und nach der reduktiven Behandlung unter N₂-Atmosphäre ist schwach ausgeprägt, sodass es hier im Vergleich zu den Nb- und Ta-dotierten Zinnoxiden zu einer geringeren partiellen Reduktion des W⁶⁺ kommt bzw. auch von keiner Reduktion dieses Kations ausgegangen werden kann. Die Kristallitgrößen liegen bei einem Dotiergrad von 4 mol-% bei ca. 25 nm und somit ungefähr zwischen den Kristallitgrößen von Nb-dotierten mit 17 nm und von Ta-dotierten mit 34 nm. Analog zu den Nb- und Ta-dotierten Zinnoxiden untermauern die gemessenen Leitfähigkeiten eine erfolgreiche Dotierung des SnO₂-Wirtsgitters.

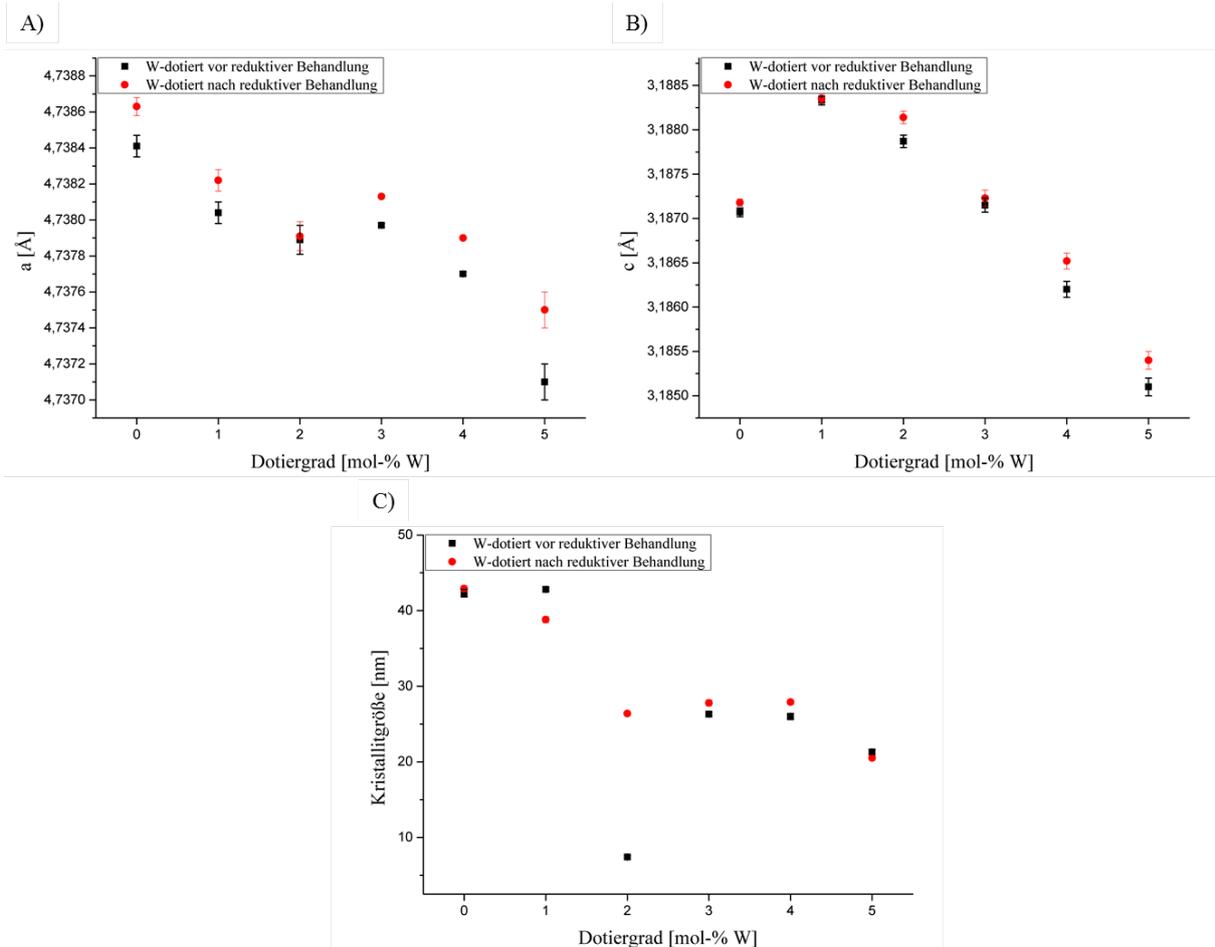


Abb. 2.11: Auftragungen der aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades vor und nach der reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N_2 -Atmosphäre getempert).

2.1.6 Überarbeitung des Projektplanes und festkörperchemische Untersuchungen dotierter Zinnoxide

Die erhaltenen Ergebnisse und interne Untersuchungen des Projektpartners führten zu einer notwendigen Überarbeitung des Projektplanes. Um eine (elektro-)chemische Stabilität potentieller Elektrodenmaterialien unter den Betriebsbedingungen einer PEMFC gewährleisten zu können, müssen diese bereits eine hohe elektrische Leitfähigkeit ohne reduktive Behandlung aufweisen. Demnach wurden die dotierten Zinnoxide im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr unter einer N_2 -Atmosphäre getempert. Zudem soll der Fokus auf dem kristallchemischen Verhalten dotierter Zinnoxide liegen, wobei die Gründe für diese Entscheidung nachstehend erläutert werden. Für die potentielle Anwendung in PEMFCs muss für die Elektrodenmaterialien neben einer möglichst hohen Leitfähigkeit und (elektro-)chemischen Stabilität auch deren Morphologie, Textur, mittlere Porengröße, Porengrößenverteilung und spezifische Oberfläche optimiert werden. Die hier durchgeführten Syntheserouten (Sol-Gel, Metall-Polymer) unterscheiden sich von denen der industriellen Fertigung (Kopräzipitation) deutlich, sodass Optimierungsversuche der Synthese hinsichtlich der Vielzahl unterschiedlicher benötigter Eigenschaften als wenig sinnvoll erscheinen. Auch ist eine derartige Optimierung aller genannten Eigenschaften in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht möglich. Für die Anwendung ein ebenso

wichtiger Prozess besteht in der Aufbringung von dispergierten Pt-Nanopartikeln auf der Oberfläche der potentiellen Elektrodenmaterialien. Dieses Arbeitspaket für sich stellt bereits eine große Herausforderung dar und kann daher ebenfalls in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht sinnvoll bearbeitet werden. Insbesondere deutet das in Kap. 2.1.5 beschriebene Verhalten Nb- und Ta-dotierter Zinnoxide auf ein komplexes kristallchemisches Verhalten der gefundenen Materialklasse hin, dessen eingehenderes Verständnis für die potentielle Anwendung notwendig zu sein scheint. In diesem Zusammenhang soll daher das Dotierungsverhalten der Zinnoxide mit den Elementen Nb, Ta und W näher untersucht werden. Neben maximal erreichbarer Dotiergrade und der thermischen Stabilität soll auch versucht werden, den Mechanismus der aliovalenten Dotierung zu verstehen und die Auswirkungen von diesem auf Verzerrungen der zugrunde liegenden Kristallstruktur zu klären. Weiterhin soll eine alternative Syntheseroute für W-dotierte Zinnoxide gefunden werden, um die Schwierigkeiten, welche bei Verwendung von WCl_6 auftraten, umgehen zu können.

Die beobachteten, sehr geringen Unterschiede der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades bedingt durch die geringen Unterschiede in den Ionenradien und die präzise einzustellenden Dotiergrade von wenigen mol-% erfordern eine möglichst reproduzierbare Darstellung der Proben. Bei allen Vorstufen, insbesondere den Nb- und Ta-Ethoxiden, handelt es sich um hydrolyseempfindliche Verbindungen. Daher wurden Synthesen, welche unmittelbar miteinander im Zusammenhang stehen (z. B. Untersuchungen des Dotierverhaltens) in einem Batch durchgeführt, um so eine bestmögliche Vergleichbarkeit der dargestellten Proben untereinander zu garantieren. Des Weiteren wurden zum Erreichen einer möglichst hohen Präzision des einzustellenden Dotiergrades alle Metallvorstufenlösungen in Messkolben statt in Schnappdeckelgläsern angesetzt. Die Sn-Vorstufenlösungen wurden zur Herstellung der unterschiedlichen Sole über eine Vollpipette zugegeben und das Volumen der entsprechenden Dotierlösungen mit einer Pipette zudosiert. Damit es auch infolge des Gellierungsprozesses der Sol-Gel-Ansätze zu keinen wesentlichen Unterschieden in den erhaltenen Xerogelen kommt, wurden die Gele erst nach vollständiger Trocknung bei den entsprechenden Zieltemperaturen kalziniert bzw. getempert. Weiterhin wurde für alle in einem Batch dargestellten Oxide reines SnO_2 als Referenz unter identischen Bedingungen dargestellt.

Die Suche nach einer geeigneten Syntheseroute zur Darstellung W-dotierter Zinnoxide erwies sich als schwierig. So konnte die Synthese eines Wolframperoxyester nach Cronin *et al.*²⁷² weder mit metallischem W noch mit WO_3 erfolgreich durchgeführt werden. Als Alternative wurde versucht, eine geeignete W-Vorstufe nach Baranwal *et al.*²⁷³, ausgehend von WO_3 , zu synthetisieren. Hier konnte zwar nach Synthese durch Fällung mit Aceton ein hellgelbes, kristallines Pulver erhalten werden, von welchem aber die notwendige Strukturaufklärung nicht ohne weiteres möglich war (zur Synthesevorschrift s. Experimenteller Teil, Kap. 3.1.3.2.1). Schließlich konnte eine geeignete, kommerziell erhältliche W-Vorstufe für eine Synthese nach Hagemeyer *et al.*²⁷⁴ gefunden werden. Für diese Route wurden $Sn(OAc)_4$ und ein Ammoniumwolframat mit der Summenformel $H_{26}N_6O_{41}W_{12}$ in 31 %-iger Glyoxylsäure aq. mit einer Konzentration von 0,56 M gelöst, bei 120 °C für 4 h geliert und bei 400 °C für 4 h kalziniert. Anschließend wurden die erhaltenen Probenpulver bei den entsprechenden Temperaturen und Zeiträumen der unterschiedlichen Experimente getempert.

2.1.6.1 Untersuchung des thermischen Verhaltens dotierter Zinnoxide mittels Röntgenbeugung

Für eine mögliche Anwendung der dargestellten Verbindungen als Elektrodenmaterialien in PEMFCs stellt deren thermodynamische Stabilität eine wichtige Rolle dar. Insbesondere stellt sich die Frage, ob es nach einer bestimmten Betriebszeit zu einer Phasenseparation von Dotierelement und Basisoxid und einem damit einhergehenden Verlust der elektrischen Leitfähigkeit kommen kann. Der Grad der Kristallinität spielt für die elektrische Leitfähigkeit der potentiellen Elektrodenmaterialien ebenso eine große Rolle. Höchstmögliche Werte für diese werden bei einem maximalen Ordnungsgrad der Dotierkomponente erreicht. Dem entgegen steht die als Katalysatorträger benötigte hohe spezifische Oberfläche der Materialien, wodurch es zu einer Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit infolge einer größeren Anzahl an Korngrenzen kommen kann. Demnach ist das Erreichen eines maximalen Ordnungszustandes bei möglichst kurzer Kalzinationsdauer und möglichst niedriger Kalzinationstemperatur ein wesentlicher Aspekt der Materialoptimierung. Die nachfolgenden Versuche sollen daher zusätzlich eine Abschätzung liefern, unter welchen Bedingungen ein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann. Zur Untersuchung des komplexen kristallchemischen Verhaltens der dotierten Zinnoxide spielen zudem auch Synthese- bzw. Prozessparameter eine große Rolle. Eine präzise Bestimmung relevanter Realbauvariablen ist eine notwendige Voraussetzung zum Verständnis dieses Verhaltens. Eine Missinterpretation von Strukturdaten, welche sich aus einem Nichtgleichgewichtszustand der ablaufenden Festkörperreaktionen ergeben, muss unbedingt vermieden werden. Zur Untersuchung dieser Fragen wurden Nb-, Ta- und W-dotierte Zinnoxide mit einem Dotiergrad von 3 mol-% dargestellt und verschiedenen Kalzinationsprogrammen ausgesetzt. Die Nb- und Ta-dotierten Oxide wurden bei Temperaturen von 500 °C, 600 °C und 700 °C über einen Zeitraum von 1–96 h kalziniert. Die Untersuchung der W-dotierten Proben erfolgte bei 500 °C und 700 °C über einen Zeitraum von 8–96 h. Alle Proben wurden aufgrund einer besseren Vergleichbarkeit untereinander jeweils in einem Batch dargestellt und erst nach erfolgter Gelierung und Trocknung den verschiedenen Temperaturprogrammen unterworfen. Jede der dargestellten Proben wurde einzeln (bzw. Nb- und Ta-dotierte Proben, welche der gleichen Temperaturbehandlung ausgesetzt werden sollten, zusammen) in die Öfen gegeben, sodass jede Probe von RT auf die entsprechende Zieltemperatur erhitzt und nach geplantem Zeitraum langsam auf RT abgekühlt wurde. Nach erfolgter thermischer Behandlung wurden XRD-Messungen durchgeführt und die Gitterparameter a und c , sowie die mittlere Kristallitgröße über Rietveldverfeinerungen mit Hilfe von *Topas 4.2* ermittelt.

2.1.6.1.1 Kalzinationsverhalten von $\text{Nb}_x\text{Sn}_{1-x}$

In Abb. 2.12 sind die aus den Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgröße unter den verschiedenen Kalzinationsbedingungen aufgetragen.

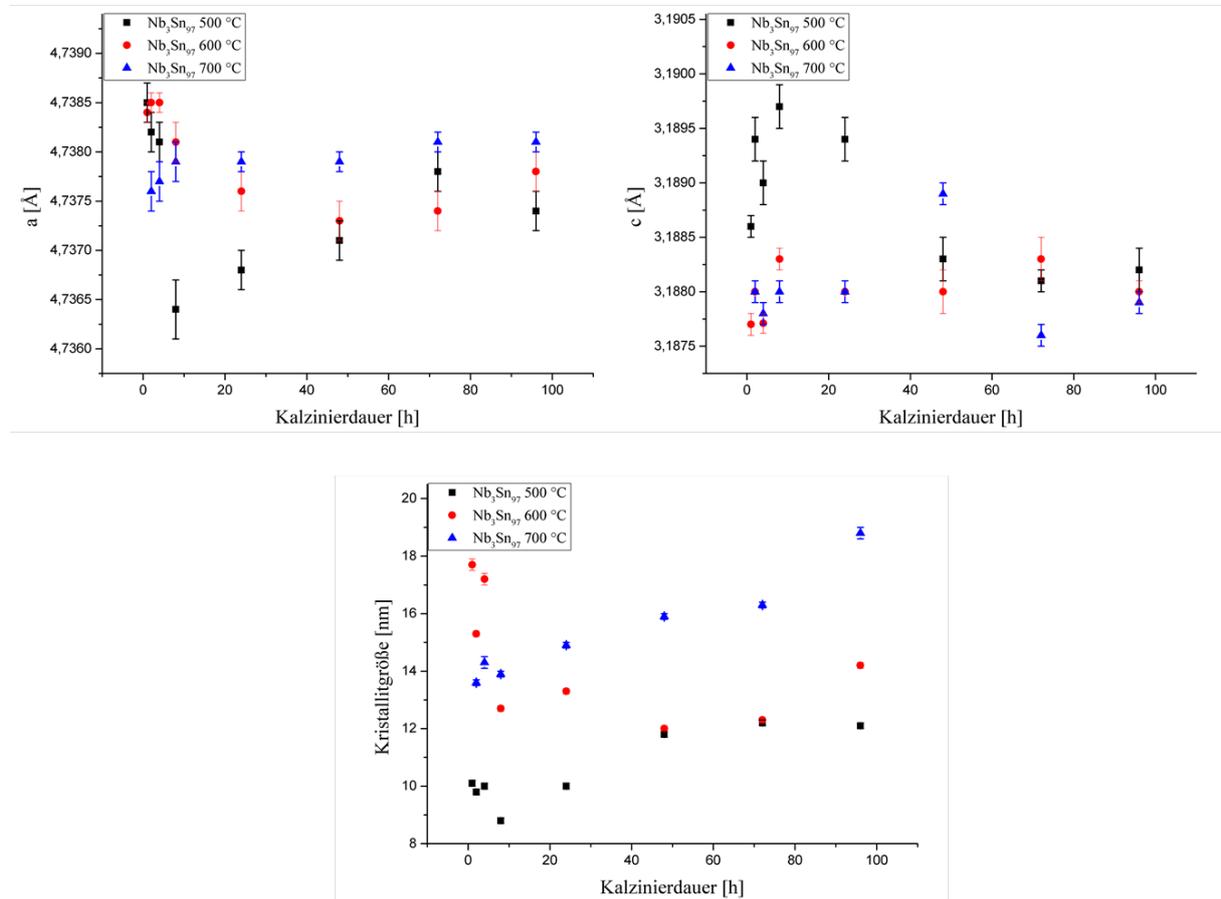


Abb. 2.12: Auftragung der ermittelten Gitterparameter a und c sowie der Kristallitgröße in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und -dauer von $\text{Nb}_3\text{Sn}_{97}$.

Bei kurzen Kalzinationsdauern von weniger als 24 h kann eine starke Schwankung beider Gitterparameter beobachtet werden. Ab einer Kalzinationsdauer von mindestens 24 h kann für den Gitterparameter a bei einer Temperatur von 600 °C bzw. 700 °C das Erreichen eines Grenzwertes beobachtet werden, sodass hier ein temperaturabhängiger Gleichgewichtszustand vermutet werden kann. Für den Gitterparameter c werden im Gegensatz dazu bei Temperaturen von 700 °C keine konstanten Werte beobachtet, es scheint hier für Temperaturen von 500 °C bzw. 600 °C zu einem konstanten Wert dieses Gitterparameters zu kommen. Dieser Befund deutet zunächst auf ein anisotropes kristallchemisches Verhalten hin. Da für beide Gitterparameter keine konstanten Werte erreicht werden und es zu einem von der Temperatur abhängigen, unterschiedlichem Verhalten beider Gitterparameter kommt, kann weiterhin vermutet werden, dass die Ursache für diesen Effekt sowohl einen thermodynamischen, als auch kinetischen Ursprung hat. Zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes in a -Richtung sind höhere Temperaturen notwendig, um die entsprechenden kristallographischen Positionen mit dem Dotierelement zu besetzen. Wurden diese besetzt, so scheint es zumindest für die hier untersuchte Temperatur von 700 °C zu einem thermodynamisch stabilen Besetzungs- und Kristallisations-

grad zu kommen. Im Gegensatz dazu scheint in *c*-Richtung der umgekehrte Fall vorzuliegen. Die Diffusion des Dotierelements im Wirtsgitter scheint bei niedrigeren Temperaturen möglich zu sein, sodass bereits bei niedrigeren Temperaturen ein gewisser Ordnungszustand entlang dieser Achse erreicht wird. Die Erhöhung der Temperatur führt allerdings zu einer möglichen Diffusion entlang dieser Achse, infolge derer es zu einem geringeren Ordnungszustand kommt. Die hier angestellten Erklärungsansätze stellen lediglich einen Versuch dar, dieses ungewöhnliche Verhalten zu verstehen, bedürfen aber unbedingt einer Überprüfung. Die ermittelten Kristallitgrößen verändern sich bei einer Kalzinationstemperatur von 500 °C und einer Dauer von 48 h nicht mehr, bei Kalzinationstemperaturen von 600 °C und 700 °C zeigt sich diesbezüglich nach anfänglichem Konstantwerden der Kristallitgrößen wieder ein Anstieg bei einer Dauer von 96 h. Wodurch dieser Anstieg zustande kommt, ist unklar und kann vermutlich auf einer fehlerhaften Bestimmung zurückgeführt werden. Die konstanten Werte der Kristallitgrößen bei längeren Kalzinationsdauern deuten daher ebenfalls auf das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bei den entsprechenden Temperaturen hin.

2.1.6.1.2 Kalzinationsverhalten von Ta_xSn_{1-x}

In Abb. 2.13 sind die aus den Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter *a* und *c* sowie die Kristallitgröße unter den verschiedenen Kalzinationsbedingungen aufgetragen.

Bei kurzen Kalzinationsdauern ist aufgrund der geringen Kristallinität der dargestellten Proben und der daraus resultierenden Unsicherheit in der Bestimmung der relevanten Realbauvariablen keine Aussage möglich. Ab einer Kalzinationsdauer von 24 h sind jedoch keine wesentlichen Veränderungen der Gitterparameter der dotierten Zinnoxide beobachtbar, sodass vermutlich eine Art Gleichgewichtszustand entlang beiden kristallographischen Achsen erreicht wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass zumindest eine kinetische Stabilisierung der dotierten Oxide erfolgt ist, sodass eine Entmischung von Dotierelement und Basisoxid in dem hier untersuchten Temperatur- und Zeitintervall als unwahrscheinlich einzustufen ist. Für Ta-dotierte Zinnoxide wurden zudem eine temperaturabhängige Variation der Gitterparameter beobachtet, was auf einen von dieser abhängigen Defektbildung o. ä. schließen lässt. Die Kristallitgrößen bei einer Kalzinationstemperatur von 500 °C ab einer Dauer von 48 h ändern sich nicht mehr wesentlich, wobei es hier für Kalzinationstemperaturen von 600 °C bzw. 700 °C noch zu einem geringen Anstieg dieser kommt. Die Gitterparameter selbst ändern sich nicht mehr, daher kann vom Erreichen eines Gleichgewichtszustandes ausgegangen werden. Die höhere Genauigkeit der ermittelten Gitterparameter und die höheren Kristallitgrößen lassen im Fall der Ta-dotierten Zinnoxide im Vergleich zu den Nb-dotierten auf einen höheren Ordnungszustand schließen, obwohl aufgrund der nahezu doppelten Molmasse von Ta im Vergleich zu Nb und einer damit einhergehenden größeren Aktivierungsenergie der Festkörperdiffusion der umgekehrte Fall zu erwarten gewesen wäre. Als mögliche Ursache kann ggf. die unterschiedliche Reaktivität der beiden verwendeten Vorstufen Nb(OEt)₅ und Ta(OEt)₅ herangezogen werden. So konnte in den durchgeführten experimentellen Arbeiten eine deutlich höhere Reaktivität der Nb-Vorstufe im Vergleich zur Ta-Vorstufe beobachtet werden, sodass Unterschiede der zugrundeliegenden Kinetik von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen wahrscheinlich sind. Die höhere Reaktivität der Nb-Vorstufe kann zu einer inhomogeneren Verteilung des Dotierelements im Basisoxid führen, wodurch sich die geringeren Kristallitgrößen und die geringere Veränderung der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Dotiergrad trotz gleichem Ionenradius von Nb⁵⁺ und Ta⁵⁺ erklären lassen.

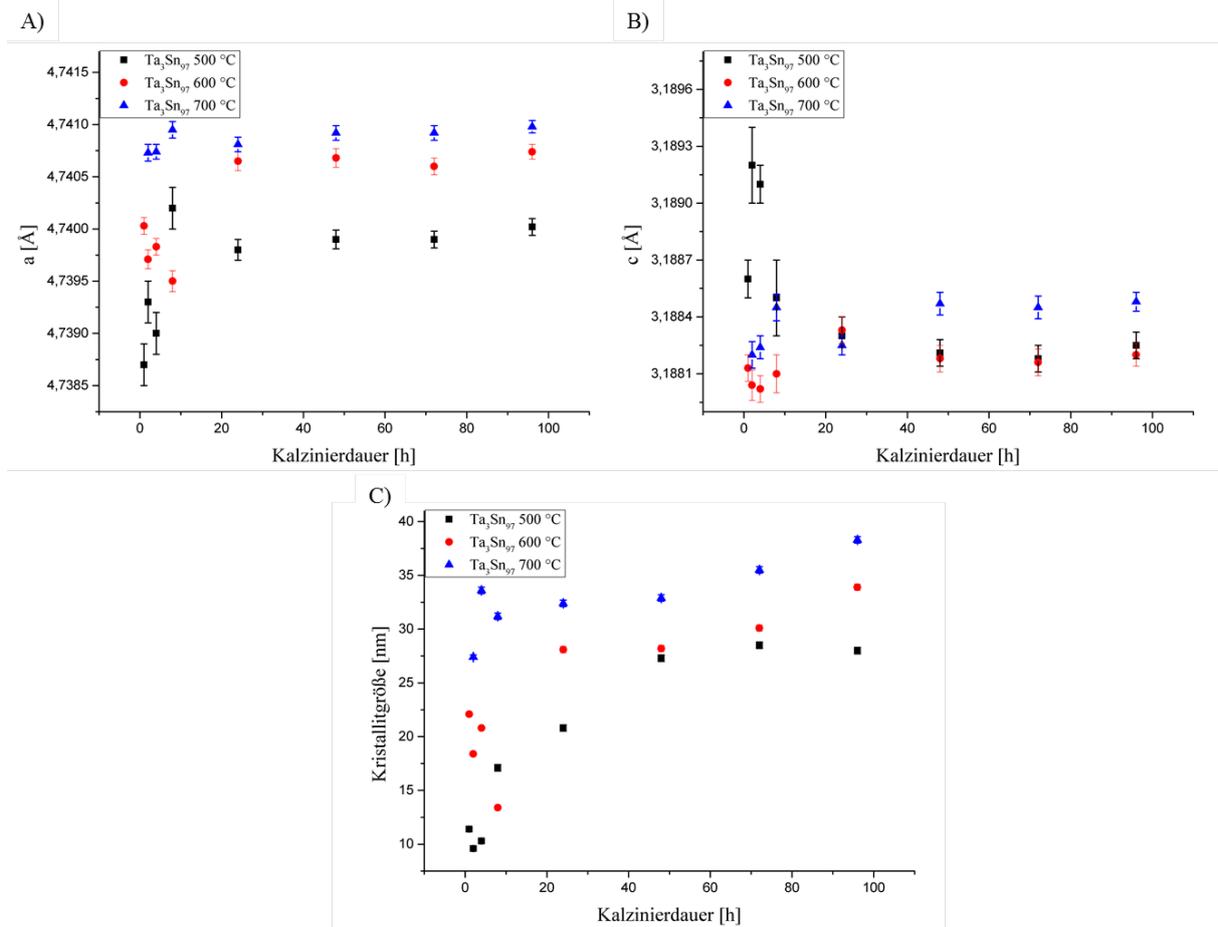


Abb. 2.13: Auftragung der ermittelten Gitterparameter a und c sowie der Kristallitgröße in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und -dauer von $\text{Ta}_3\text{Sn}_{97}$.

2.1.6.1.3 Kalzinationsverhalten von $\text{W}_x\text{Sn}_{1-x}$

In Abb. 2.14 sind die aus den Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die mittlere Kristallitgröße unter den verschiedenen Kalzinationsbedingungen aufgetragen. Bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C und Zeiträumen über 24 h scheint sich auch aufgrund der Konstanz der ermittelten Gitterparameter eine Art Gleichgewicht einzustellen. Im Gegensatz zu den Ta-dotierten Zinnoxiden ist ein solcher Gleichgewichtszustand für Temperaturen bei 500 °C nicht beobachtbar.

Hier können, analog den Ta-dotierten Zinnoxiden, unterschiedliche Defekte bei verschiedenen Temperaturen vermutet werden, wobei auch hier von einer Gleichgewichtseinstellung bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C und einem Zeitraum von 24 h ausgegangen werden kann.

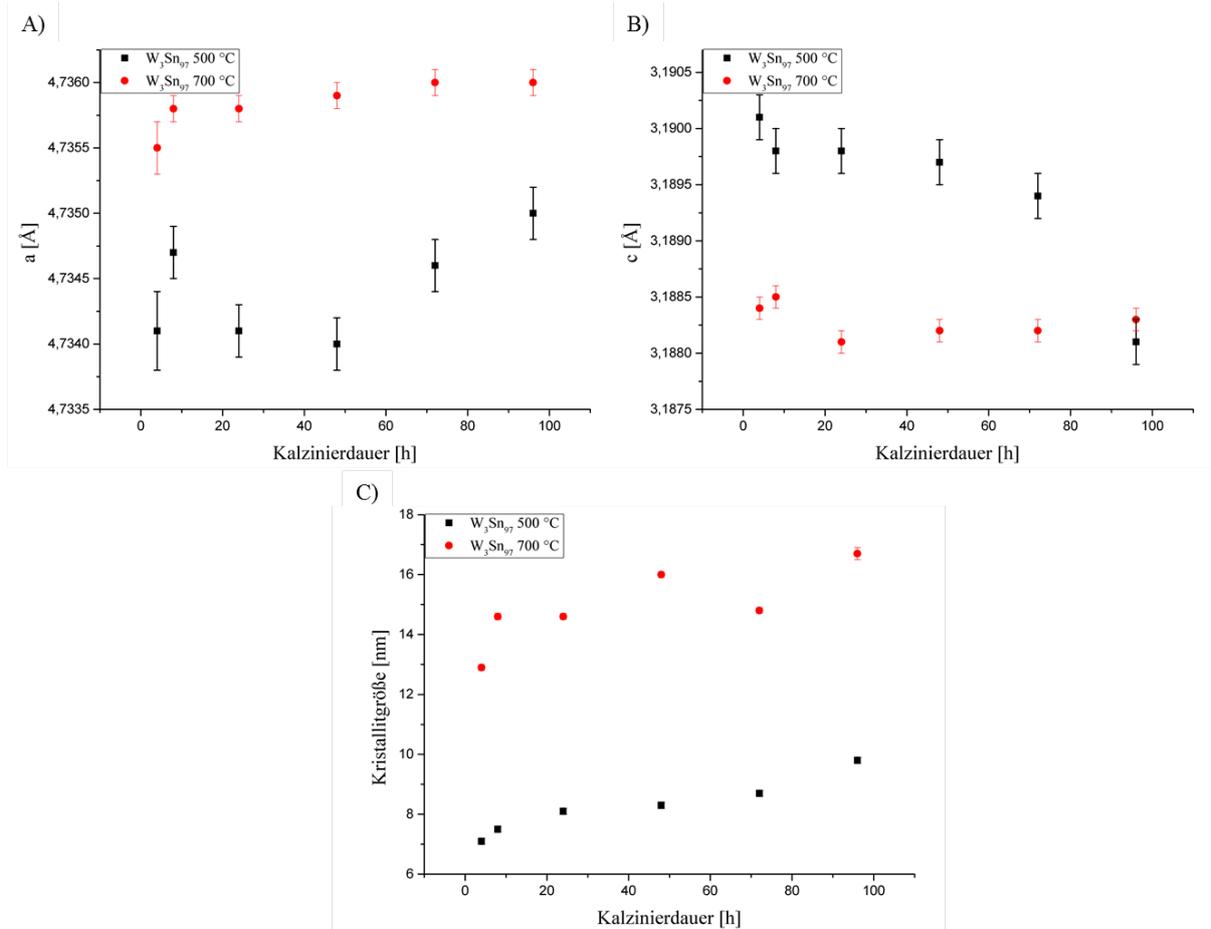


Abb. 2.14: Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie der Kristallitgröße (C) in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und -dauer von W_3Sn_{97} .

2.1.6.2 Untersuchung des Dotierverhaltens der dargestellten Zinnoxide

Aufgrund den Ergebnissen aus den Kalzinationsexperimenten kann davon ausgegangen werden, dass es bei den gewählten Temperaturen zu keiner Entmischung der dotierten Kassiterit-Phase kommt. Zur besseren Vergleichbarkeit der dargestellten Oxide mit unterschiedlichen Dotiergraden und zur Erhöhung der Genauigkeit der Realbauanalysen wurden daher alle untersuchten Verbindungen bei einer Temperatur von 700 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert. Der Dotiergrad erstreckte sich in einer ersten Versuchsreihe für Ta-dotierte Oxide von 1–10 mol-% und wurde in einer weiteren Versuchsreihe auf bis zu 15 mol-% erweitert. Eine Nb- und W-Dotierung erfolgte über einen Dotiergrad von 1–15 mol-%. Ebenso wurde bei Temperaturen von 1100 °C getempert. Um einen weiteren Vergleich für die Abhängigkeit der Gitterparameter vom Dotiergrad der aliovalenten Dotierung zu erhalten und um einen Vergleich zu den in der Einleitung angesprochenen Sb-dotierten Zinnoxide ziehen zu können, wurde weiterhin die Dotierung von SnO_2 mit Sb und den Dotiergraden von 1–10 mol-%, 12 mol-% und 14 mol-% bei verschiedenen Temperaturen dargestellt und untersucht. Zum besseren Verständnis und für darauf aufbauende Diskussionen werden in Kap. 2.1.6.2.1 zunächst die Sb-dotierten Zinnoxide beschrieben, bevor aufgrund ihrer Einfachheit die W-dotierten Zinnoxide angesprochen werden. Abschließend erfolgt eine Diskussion der Nb- und Ta-dotierten Zinnoxide.

2.1.6.2.1 Dotierverhalten von $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}$

Sb-dotierte Zinnoxide wurden unter den gleichen Bedingungen und der gleichen Syntheseroute wie die Nb- und Ta-dotierten Zinnoxide hergestellt. Als Sb-Vorstufe wurde Antimon(III)acetat ($\text{Sb}(\text{OAc})_3$) verwendet. Die Proben wurden, zur Vermeidung der Evaporation von Antimonoxid, bei Temperaturen von 500 °C, 600 °C und 700 °C für jeweils 96 h kalziniert. In Abb. 2.15 sind die aus Rietveldverfeinerungen ermittelten Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgröße bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Der Ionenradius nach Shannon²⁷¹ beträgt für Sb^{3+} 90 pm und für Sb^{5+} 74 pm bei oktaedrischer Koordination.

Für die beiden Gitterparameter a und c wird qualitativ der gleiche Verlauf bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. So zeigt sich für beide das Auftreten eines Maximums bei einem Dotiergrad von 4 mol-%, wobei die Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades einen parabolischen Verlauf aufweisen. Der Gitterparameter c weicht bei einer Kalzinationstemperatur von 500 °C bei höheren Dotiergraden als 4 mol-% von diesem Verlauf ab und kann vermutlich auf das Nichterreichen eines Gleichgewichtszustandes zurückgeführt werden. Bei einem Dotiergrad von 12 bzw. 14 mol-% und einer Kalzinationstemperatur von 700 °C scheinen sich die beiden Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades nicht mehr wesentlich zu ändern, was auf das Erreichen der Löslichkeitsgrenze von Sb im SnO_2 -Gitter bei dieser Temperatur hindeutet. Die Gitterparameter nahmen ab einem Dotiergrad von 4 mol-% wieder ab. Geraldo *et al.*²⁴⁶ konnten bei Dotiergraden ab 4 mol-% Sb das stetige Ansteigen des Sb^{3+} -Gehaltes feststellen. Weiterhin wurde von Pyke *et al.*²⁵⁰ ein thermodynamisch stabiler Dotiergrad von ca. 4 mol-% abgeschätzt und Bernardi *et al.*²⁶² beobachteten ebenfalls einen Anstieg der Gitterparameter bis einschließlich 3 mol-%, bevor diese wieder abnahmen. Im Zusammenhang mit diesen Veröffentlichungen können an dieser Stelle bereits Vermutungen über das Verhalten der Sb-dotierten Zinnoxide angestellt werden. Die gewählten Kalzinationstemperaturen sollten bereits vermehrt zu einem Einbau von Sb^{5+} in das Wirtsgitter führen^{246,249–252}, sodass bei niedrigen Dotiergraden hauptsächlich Sb^{5+} eingebaut wird, bevor verstärkt die Bildung von Sb^{3+} induziert wird^{246,247,275}. Auch die Farbe der Sb-dotierten Zinnoxide deutet auf dieses Verhalten hin, da hier bereits bei niedrigen Dotiergraden eine Blaufärbung auftritt, welche bei höheren Dotiergraden schnell intensiver wird. Ab Dotiergraden von 6 mol-% kann bei diesen Proben eine Veränderung des Farbtones in Richtung schwarz festgestellt werden. Kojima *et al.*²⁴⁵ beobachteten auch eine Schwarzfärbung Sb-dotierter dünner Filme bei höheren Dotiergraden und führten dies auf einen möglichen Charge-Transfer-Prozess zwischen Sb^{3+} und Sb^{5+} zurück. In Anbetracht dieser Beobachtungen kann vermutet werden, dass bis zu Dotiergraden von 4 mol-% Sb^{5+} die dominierende, ins Gitter eingebaute Spezies ist. Ab diesem Dotiergrad kommt es dann vermehrt zum Einbau bzw. zur Bildung von Sb^{3+} . Unter dieser Annahme kann das Verhalten der Gitterparameter a und c in Abhängigkeit des Dotiergrades nicht mehr alleine über die unterschiedlichen Ionenradienverhältnisse, wie meist in der Literatur beschrieben, erklärt werden, sondern bedarf es einer Betrachtung des zugrundeliegenden Ladungskompensationsmechanismus der aliovalenten Dotierung.

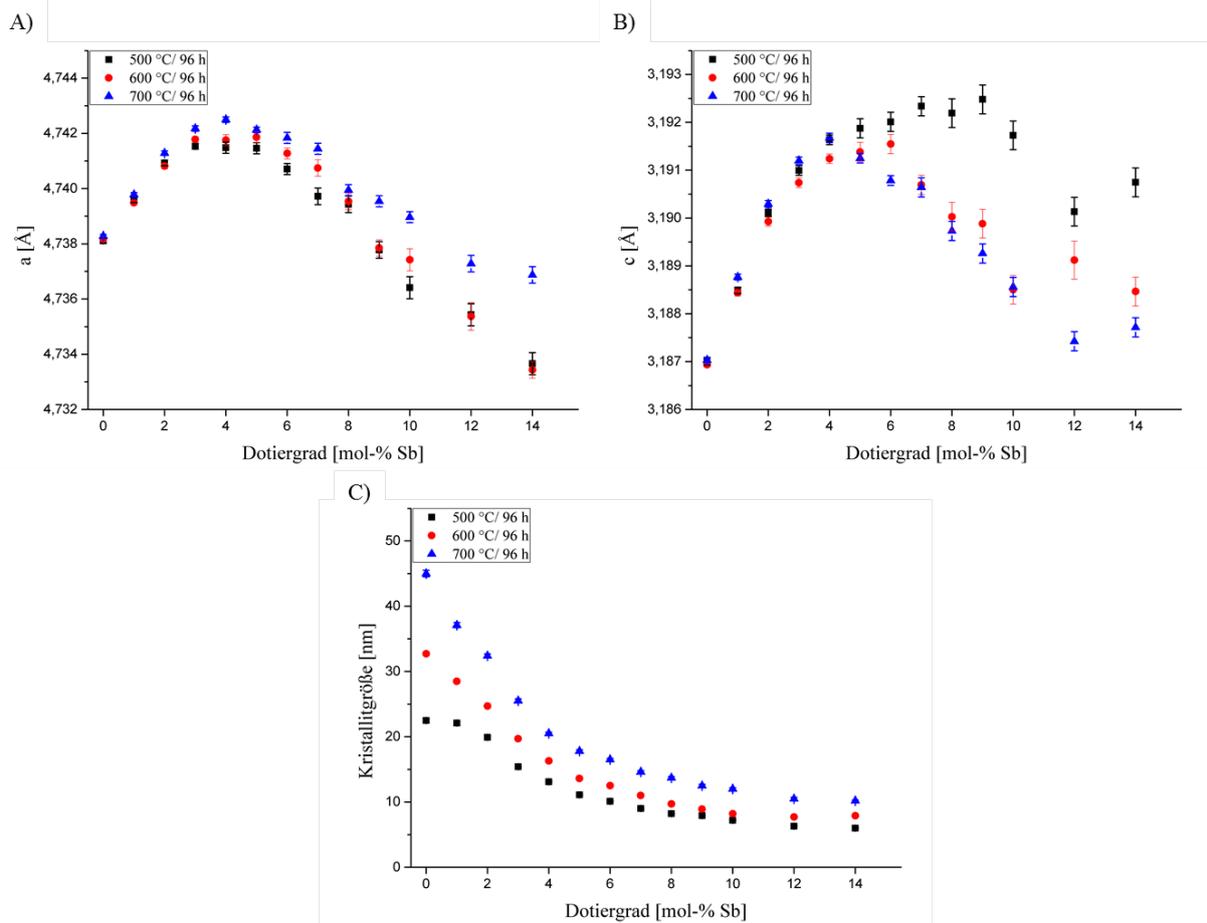


Abb. 2.15: Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie der Kristallitgröße (C) in Abhängigkeit des Dotiergrades von Sb-dotierten Zinnoxiden bei den Temperaturen 500 °C, 600 °C und 700 °C und einer Kalzinationsdauer von jeweils 96 h.

Wie in Kap. 1.5.3 ist aufgrund der tetragonal-dichten Packung der Sauerstoffanionen im Rutil-Typ für den Einbau von Sb⁵⁺ in das Kassiterit-Gitter die Erzeugung von Fehlstellen im Kationenteilgitter nach



als wahrscheinlich anzusehen. Durch die zusätzlichen Leerstellen im Kationenteilgitter kommt es trotz dem Einbau eines Kations mit geringerem Ionenradius als Sn⁴⁺ zu einer Expansion der Elementarzelle aufgrund von einer gestiegenen elektrostatischen Abstoßung. Wird bei höheren Dotiergraden Sb³⁺ vermehrt in das Kristallgitter eingebaut, kommt es zu einem Ausheilen von Defekten im Kationenteilgitter, sodass trotz dem Einbau eines größeren Kations als Sn⁴⁺ das Volumen der Elementarzelle sinkt. Aufgrund des qualitativ gleichen Verlaufes beider Gitterparameter für die verschiedenen untersuchten Kalzinationstemperaturen kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass es zu keiner signifikanten Veränderung des Dotiermechanismus bzw. dem Verhältnis von Sb³⁺:Sb⁵⁺ in Abhängigkeit der Temperatur kommt. In Abb. 2.16 sind Photographien von reinem und Sb-dotierten Zinnoxiden bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C dargestellt.

Die Gitterparameter a und c der Sb-dotierten Zinnoxide weisen beide einen ähnlichen parabolischen Verlauf mit einem Maximalwert bei 4 mol-% auf, sodass wiederum das besondere Verhalten Nb-, Ta- und W-dotierter Zinnoxide betont werden muss.

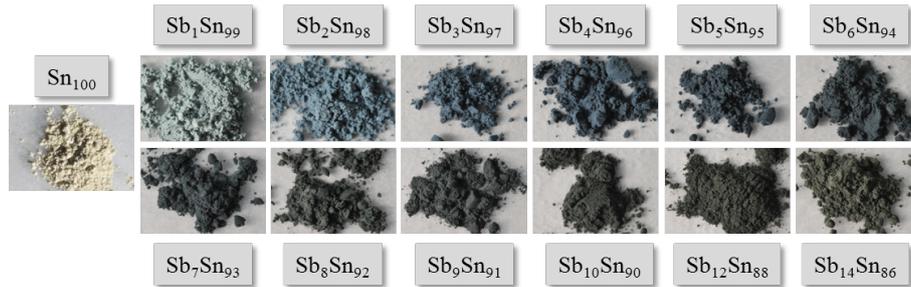


Abb. 2.16: Photographien von reinem und Sb-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C.

2.1.6.2.2 Dotierverhalten von W_xSn_{1-x}

Für die Anpassung der Messdaten wurde in allen Versuchen die Gitterparameter a und c , die Kristallitgröße und die Mikroverzerrung freigegeben. Der thermische Schwingungsfaktor wurde für alle verschiedenen Atomlagen in der Struktur miteinander verknüpft, sodass dieser für alle Atome in der Struktur den selben Wert besitzt. Zusätzlich zu den hier durchgeführten Verfeinerungen wurde versucht, eine bessere Anpassung der Messdaten durch die Erweiterung des ursprünglichen Modells zu generieren. Für alle im kommenden beschriebenen Versuche wurden die zusätzlichen Parameter immer ausgehend von dem verfeinerten „Urmodell“ mit dazugenommen, um deren Einfluss besser abschätzen zu können und um den gleichen Anfangsparametersatz für alle festzulegen. Diese Versuche wurden beispielhaft an reinem SnO_2 und W-dotiertem SnO_2 mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% durchgeführt. In diesen Versuchen wurde die Dotierung von W in das SnO_2 -Wirtsgitter untersucht. Hierzu wurde W^{6+} auf die kristallographische Lage von Sn^{4+} gesetzt und deren Besetzungsgrad miteinander verknüpft. Im ersten Fall wurde Sn^{4+} direkt mit W^{6+} ausgetauscht, d. h. für jedes W^{6+} -Kation, welches in das Gitter eingebaut wird, soll ein Sn^{4+} aus dem Gitter entnommen werden. Analog dazu wurde unter Einhaltung der Ladungsneutralität durch die aliovalente Dotierung für den Einbau von jeweils zwei W^{6+} -Kationen drei Sn^{4+} -Kationen aus dem Gitter entfernt. Die anschließende Verfeinerung der Realbauparameter lieferte für beide Modelle keine signifikant verbesserte Anpassung des Strukturmodells an die Messdaten. Zudem wurde der Ortsparameter u von Sauerstoff freigegeben, wobei auch unter diesen Bedingungen keine signifikante Verbesserung der Anpassung erhalten werden konnte. Wurde dieser für alle dargestellten Dotiergrade freigegeben, so war auch keine Tendenz in dessen Verlauf zu erkennen, da alle Werte um einen Mittelwert schwankten. In Abb. 2.17 sind die aus den Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgröße für Dotiergrade von 0–15 mol-% Wolfram aufgetragen.

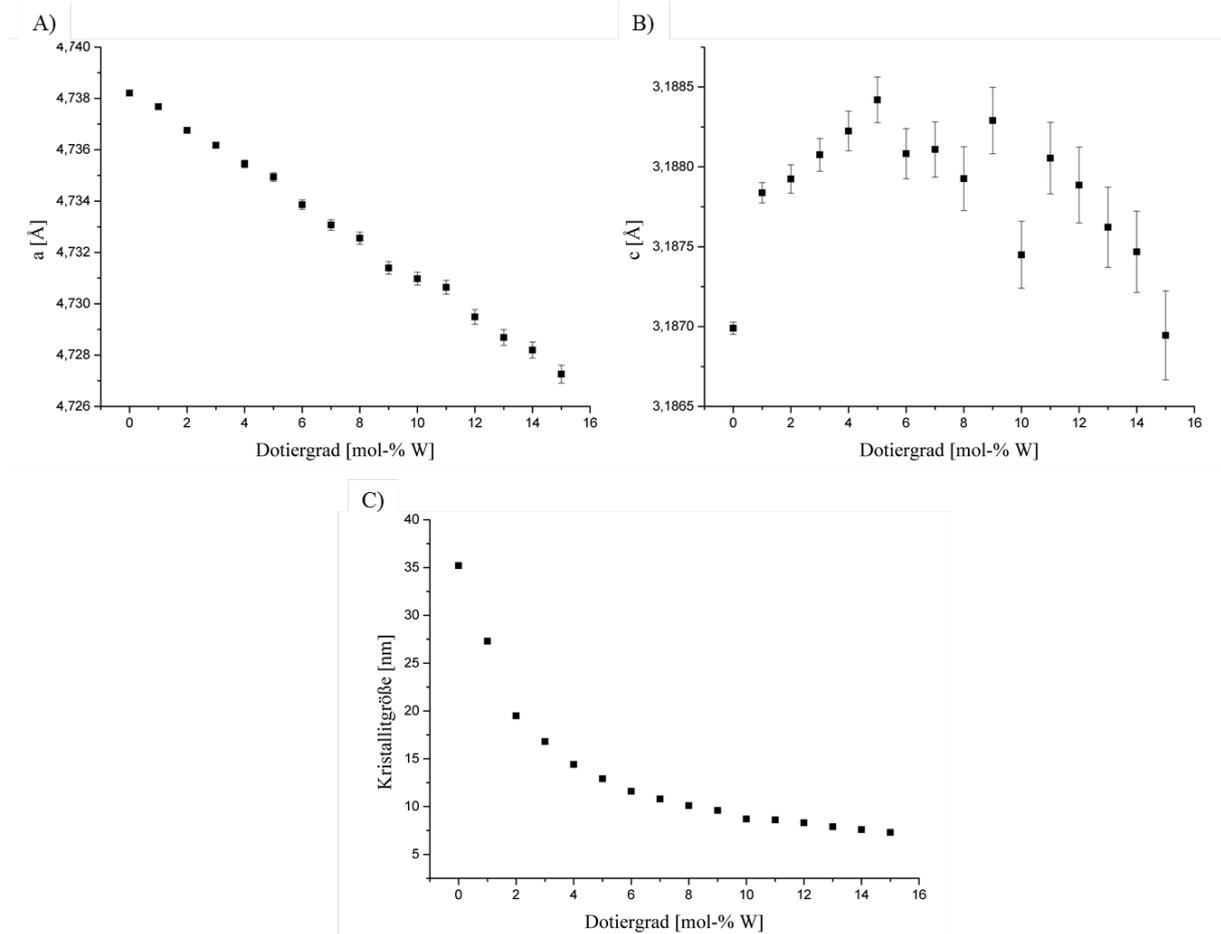


Abb. 2.17: Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie der Kristallitgröße (C) in Abhängigkeit des Dotiergrades W-dotierter Zinnoxide für Dotiergrade von 0–15 mol-% W bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C über 96 h.

Wie anhand Abb. 2.17 ersichtlich ist, zeigt der Gitterparameter a eine lineare Abhängigkeit vom Dotiergrad, wobei dieser bei Einbau des kleineren W^{6+} -Kations im Vergleich zu Sn^{4+} stetig sinkt. Im Gegensatz dazu zeigt der Gitterparameter c keine wesentliche Veränderung in Abhängigkeit des Dotiergrades, der Unterschied von größtem zu kleinstem ermitteltem Wert liegt hier lediglich bei 0,0012 Å, wodurch sich auch die scheinbar hohen Schwankungen in dessen Bestimmung erklären lassen. In Richtung des geometrischen Gitterparameters a , in welcher es zu keiner wesentlichen Wechselwirkung zwischen den Metallionen kommen kann, sinkt a linear aufgrund der Substitution eines größeren Kations mit einem kleineren. In Richtung des Gitterparameters c , in welcher von einer Wechselwirkung der Metallionen untereinander ausgegangen werden kann, tritt keine signifikante Veränderung von diesem auf. Unter der Annahme das W^{6+} in das SnO_2 -Gitter eingebaut wird, können entlang dieser Achse vornehmlich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Metallionen auftreten. In diesem Fall wird ein kleineres, höher geladenes Kation in das Gitter eingebaut, wodurch repulsive Wechselwirkungen entlang dieser Achse auftreten. Ebenso müssen zur Wahrung der Ladungsneutralität für den Einbau von zwei W^{6+} -Kationen drei Sn^{4+} -Kationen aus dem Gitter entfernt werden. Anhand dem Verhalten des Gitterparameters c in Abhängigkeit des Dotiergrades scheint es demnach so, als würden sich diese beiden Effekte gerade kompensieren und es dadurch zu keiner wesentlichen Änderung von c kommt. Dieser Umstand lässt sich auch anhand der auftretenden Farbe der hergestellten Oxide verstehen, da die Dotierung über den gesamten Bereich von einer blassgelben Farbe für reines SnO_2 zu einem leicht bräunlichen Ton führt (siehe Abb. 2.18).

2.1. Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für PEMFCs



Abb. 2.18: Fotografien von reinem und W-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C über 96 h.

In Abb. 2.19 sind beispielhaft die Rietveldverfeinerungen in Abhängigkeit des Dotiergrades für die Dotiergrade von 0 mol-%, 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% dargestellt.

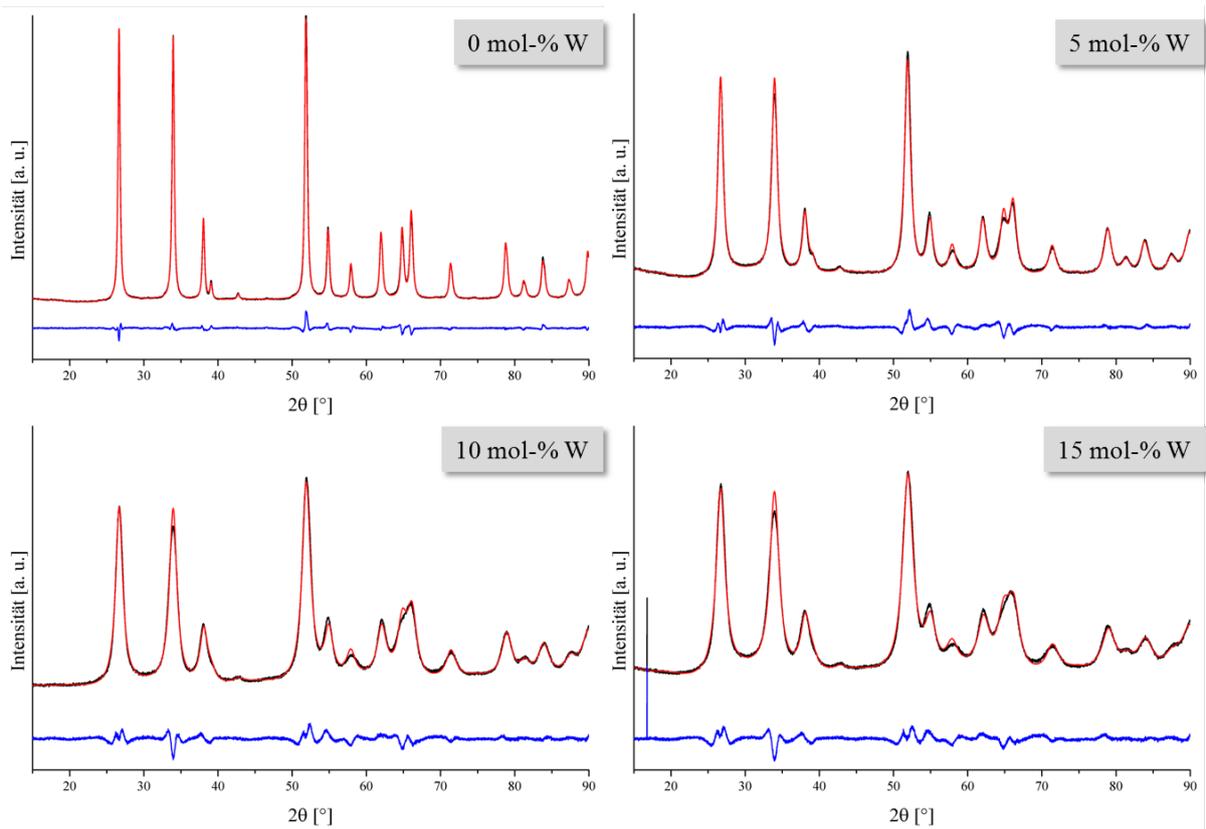


Abb. 2.19: Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO_2 bzw. W-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% (700 °C/96 h).

Der Verlauf des Gitterparameters a zeigt zudem, dass der maximale Dotiergrad von W im SnO_2 -Gitter selbst bei Dotiergraden von 15 mol-% noch nicht erreicht wurde. Ebenso beweist dessen kontinuierlicher Verlauf die Genauigkeit der angewandten Synthese bzw. -techniken, sowie die Präzision der durchgeführten Rietveldverfeinerungen. Dieser Umstand gewinnt insbesondere an Bedeutung bei der Untersuchung Nb- und Ta-dotierter Systeme, welche ein ungewöhnliches Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades aufweisen. Da bisher keine experimentellen Untersuchungen diesbezüglich in der wissenschaftlichen Fachliteratur gefunden werden konnten und somit kein direkter Vergleich der hier synthetisierten Systeme möglich ist, ist der Nachweis des Verhaltens W-dotierter Zinnoxide essentiell für die Abschätzung der Genauigkeit bzw. Präzision der durchgeführten praktischen und theoretischen Arbeiten.

Wurden W-dotierte Zinnoxide bei einer Temperatur von 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert, so kann in den erhaltenen Diffraktogrammen das Auftreten einer Nebenphase bereits ab einem Dotiergrad von 3 mol-% beobachtet werden. Hier können demnach zwei verschiedene Rückschlüsse gezogen werden. Entweder handelt es sich bei dem Einbau von W in das SnO₂-Gitter um eine kinetisch stabile, aber thermodynamisch labile Mischoxidbildung oder das SnO₂-Gitter toleriert nur geringe Mengen des Dotanden. Die entstandene Nebenphase konnte mit Hilfe der ICSD-Datenbank nicht identifiziert werden, wobei nach oxidischen Verbindungen vom Typ W-Sn-O, W-O und Sn-O gesucht wurde. Abb. 2.20 zeigt einen Ausschnitt des Diffraktogramms mit der dazugehörigen Rietveldverfeinerung von W₄Sn₉₆, welche bei 1100 °C für 96 h getempert wurde. Das Auftreten zusätzlicher, nicht angepasster Reflexe kann auf die Bildung einer Nebenphase zurück geführt werden.

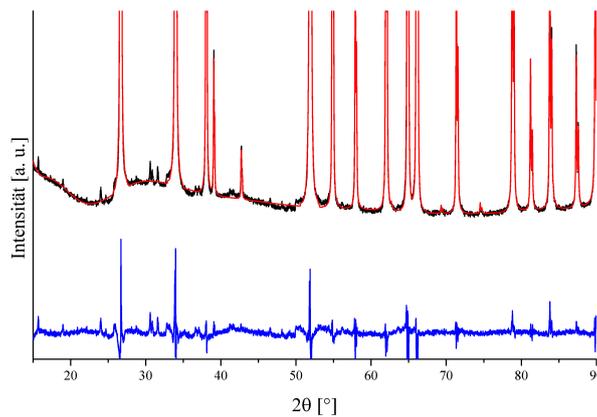


Abb. 2.20: Ausschnitt aus einem Diffraktogramm mit der dazu gehörigen Rietveldverfeinerung von W₄Sn₉₆, welche bei 1100 °C für 96 h getempert wurde. Deutlich zu erkennen ist das Auftreten zusätzlicher Reflexe, was die Bildung einer Nebenphase vermuten lässt.

2.1.6.2.3 Dotierverhalten von Nb_xSn_{1-x}

Für die Untersuchung Nb-dotierter Zinnoxide wurden aufgrund ihrem ungewöhnlichen Dotierverhaltens zwei Synthesereihen mit Dotiergraden von 0–15 mol-% dargestellt und bei 700 °C für 96 h kalziniert. Eine dieser Synthesereihen wurde zusätzlich bei 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert. Die Rietveldverfeinerungen wurden analog den W-dotierten Zinnoxiden durchgeführt, wobei ebenfalls keine signifikante Verbesserung der Anpassung bei einer Substitution von Sn⁴⁺ gegen Nb⁵⁺ bzw. bei der Freigabe des Ortsparameters *u* von Sauerstoff beobachtet wurde. In Abb. 2.21 sind die aus den Realbauanalysen erhaltenen Gitterparameter *a*, *c* und die mittlere Kristallitgröße der beiden Batches, welche bei 700 °C für 96 h getempert wurden, zum Vergleich der Reproduzierbarkeit der Synthesen gegeneinander aufgetragen. Bei niedrigen Dotiergraden ist eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Gitterparameter zwischen beiden Ansätzen festzustellen, wobei bei höheren Dotiergraden die Unsicherheit in deren Bestimmung stark zunimmt und somit Aussagen über die Reproduzierbarkeit schwierig sind. Die berechneten mittleren Kristallitgrößen beider Ansätze in Abhängigkeit des Dotiergrades weisen jedoch nahezu die gleichen Werte über den gesamten Verlauf auf, sodass von einer sehr guten Reproduzierbarkeit ausgegangen werden kann. Der Gitterparameter *a* bleibt näherungsweise bis zu einem Dotiergrad von einschließlich 5 mol-% konstant, was ggf. auf die sehr ähnlichen Ionenradien von Nb⁵⁺ und Sn⁴⁺ zurückgeführt werden kann. Ab einem Dotiergrad von 5 mol-% nimmt *a* tendentiell ab und zugleich nimmt die Unsicherheit in dessen Bestimmung drastisch zu, sodass keine präzisen Aussagen mehr

möglich sind. Ein nahezu konstanter Wert für a bei geringen Dotiergraden entspricht auch den Beobachtungen, welche bei W -dotierten Zinnoxiden gemacht wurden. Die Ionenradien von Nb^{5+} und Sn^{4+} unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander, daher sollte auch entlang den kristallographischen Richtungen, in welchen von keiner bzw. einer nur sehr geringen Wechselwirkung zwischen den Kationen ausgegangen werden kann, keine signifikante Veränderung von a erfolgen. Ab Dotiergraden von 6 mol-% scheint diese Vorstellung nicht mehr zuzutreffen, worauf auch eine sprunghafte Veränderung der Standardabweichung der Rietveldverfeinerung des Gitterparameters a hindeutet. Der Gitterparameter c steigt bis zu einem Dotiergrad von 2 mol-% von ca. 3,187 Å auf 3,188 Å an und sinkt auch hier wieder bis zu einem Dotiergrad von 6 mol-% ab, bevor es bei höheren Dotiergraden zu keiner signifikanten Veränderung mehr kommt. Auch hier steigt die Unsicherheit in dessen Bestimmung, analog von a , ab diesem Dotiergrad stark an.

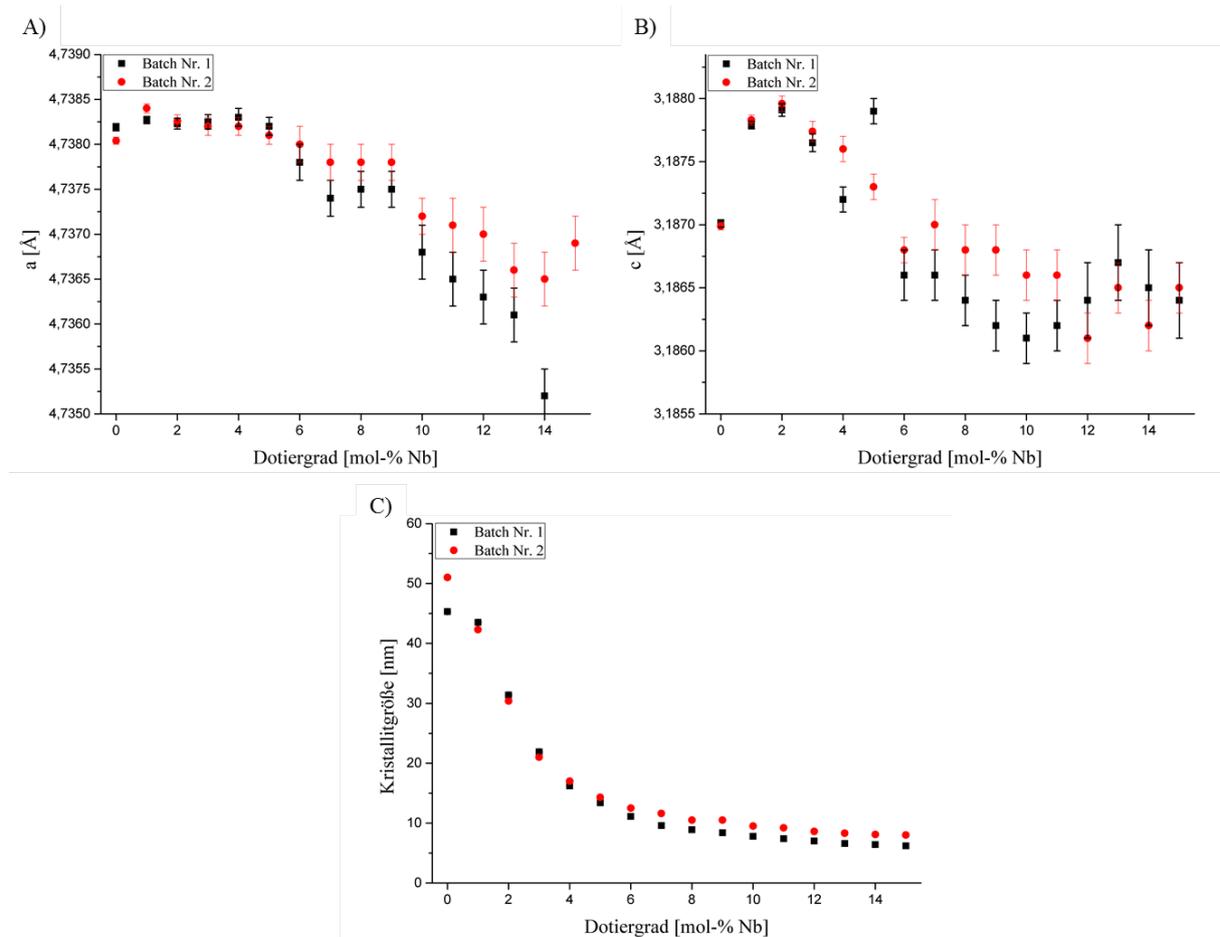


Abb. 2.21: Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades zweier unterschiedlicher Batches des Nb_xSn_{1-x} -Systems von 0–15 mol-% Dotand, welche bei 700 °C für 96 h getempert wurden.

Diese Beobachtungen entlang beider kristallographischer Achsen deuten auf eine kristallchemische Besonderheit hin und lassen eine Veränderung des Dotiermechanismus ab einem Dotiergrad von 6 mol-% als wahrscheinlich erachten. Ab diesen Dotiergraden wurde daher eine weitere Anpassung des zugrundeliegenden Strukturmodells untersucht. Hierfür wurde ein Nb^{5+} -Kation auf Zwischengitterplätze mit den Koordinaten $x = 0$, $y = z = 0,5$ gesetzt und dieses mit dem Besetzungsgrad von Sn^{4+} verknüpft, wie von Berry und Greaves für Sb -dotierte Zinnoxide bereits vorgeschlagen wurde²⁷⁶. Durch diese Modifizierung des Strukturmodells wurde keine signifikante Verbesserung der Verfeinerungsergebnisse erreicht. In einem weiteren Schritt wur-

den die Positionskordinaten von Nb^{5+} ebenfalls freigegeben, aber auch hier konnte keine Verbesserung der Verfeinerung erreicht werden. Der beobachtete Anstieg von c bei Dotiergraden bis einschließlich 2 mol-% ist alleine aus den vorliegenden Daten nicht erklärbar. Bei aliovalenter Dotierung müssen für den Einbau von vier Nb^{5+} Kationen fünf Sn^{4+} aus dem Gitter entfernt werden. Ebenso kommt es durch den Einbau von Nb^{5+} entlang der c -Achse zu einer stärker werdenden elektrostatischen Abstoßung der in dieser Richtung miteinander in Wechselwirkung tretenden Metallkationen, sodass aus diesen beiden Gründen zumindest bei niedrigen Dotiergraden von einer Aufweitung entlang der c -Achse ausgegangen werden kann. Da im Falle der W-Dotierung neben dem Einbau des sechswertigen Kations mehr Sn^{4+} -Kationen aus dem Gitter zur Wahrung der Ladungsneutralität entfernt werden müssen, scheint sich dieser Effekt hier gerade, im Gegensatz zu der Nb-Dotierung, zu kompensieren. Wodurch es im Falle der Nb-Dotierung bei höheren Dotiergraden als 2 mol-% wieder zu einer Kompression des Gitters kommt, ist unklar. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Gitterparameter spiegelt sich ebenfalls bei Dotiergraden mit mehr als 6 mol-% wider. Während der Gitterparameter a ab diesen Dotiergraden tendentiell abnimmt, verändert sich c nicht mehr wesentlich. In Abb. 2.22 sind die Realbauanalysen ausgewählter Nb-dotierter Zinnoxide dargestellt.

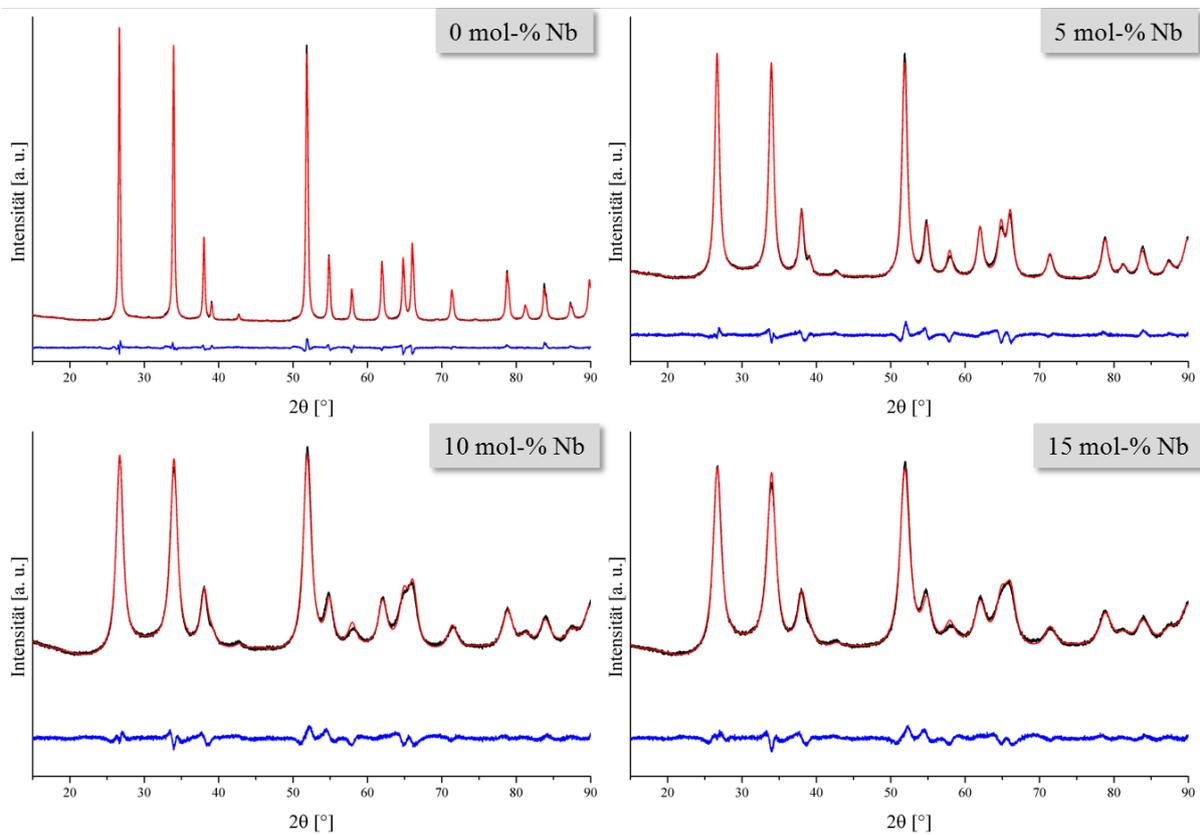


Abb. 2.22: Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO_2 bzw. Nb-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 700 °C für 96 h getempert.

Auch hier kann anhand des Verlaufes der Gitterparameter a und c davon ausgegangen werden, dass der maximale Dotiergrad noch nicht erreicht ist, wobei die größer werdenden Standardabweichungen in deren Bestimmung auf eine starke Verzerrung o. ä. des zugrundeliegenden Kristallgitters hindeuten. In Abb. 2.23 sind Photographien diverser Nb-dotierter Zinnoxide mit ausgewählten Dotiergraden dargestellt.

Bei Nb-dotierten Zinnoxiden ist trotz des offensichtlichen Unterschiedes im Dotierverhalten und insbesondere eines unterschiedlichen Dotierverhaltens in Abhängigkeit des Dotiergrades eine ähnliche Farbgebung wie

2.1. Suche nach neuartigen Elektrodenmaterialien für PEMFCs

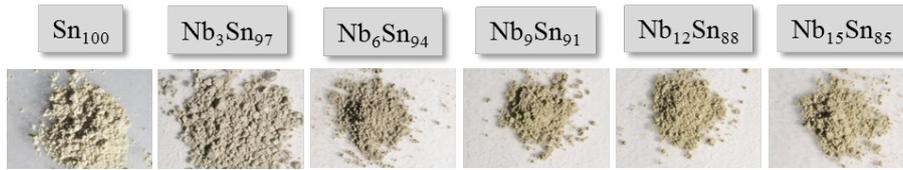


Abb. 2.23: Fotografien von reinem und Nb-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade.

im Falle der W-dotierten Zinnoxide zu beobachten. Bei einem Einbau von Nb^{5+} kommt es zu einem Übergang von einer blaugelben Farbe des reinen SnO_2 zu einer grünbräunlichen Farbe, welcher analog den W-dotierten keine starke Veränderung des Farbtons bzw. der -intensität bei steigendem Anteil an Dotierelement aufweist. In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Nb-dotierten Zinnoxide des zweiten Batches einer thermischen Behandlung von 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h unterzogen und anschließend Realbauanalysen durchgeführt, wobei die Ergebnisse dieser Berechnungen vergleichend mit den Ergebnissen der Temperaturbehandlung bei 700 °C für 96 h in Abb. 2.24 gemeinsam dargestellt sind.

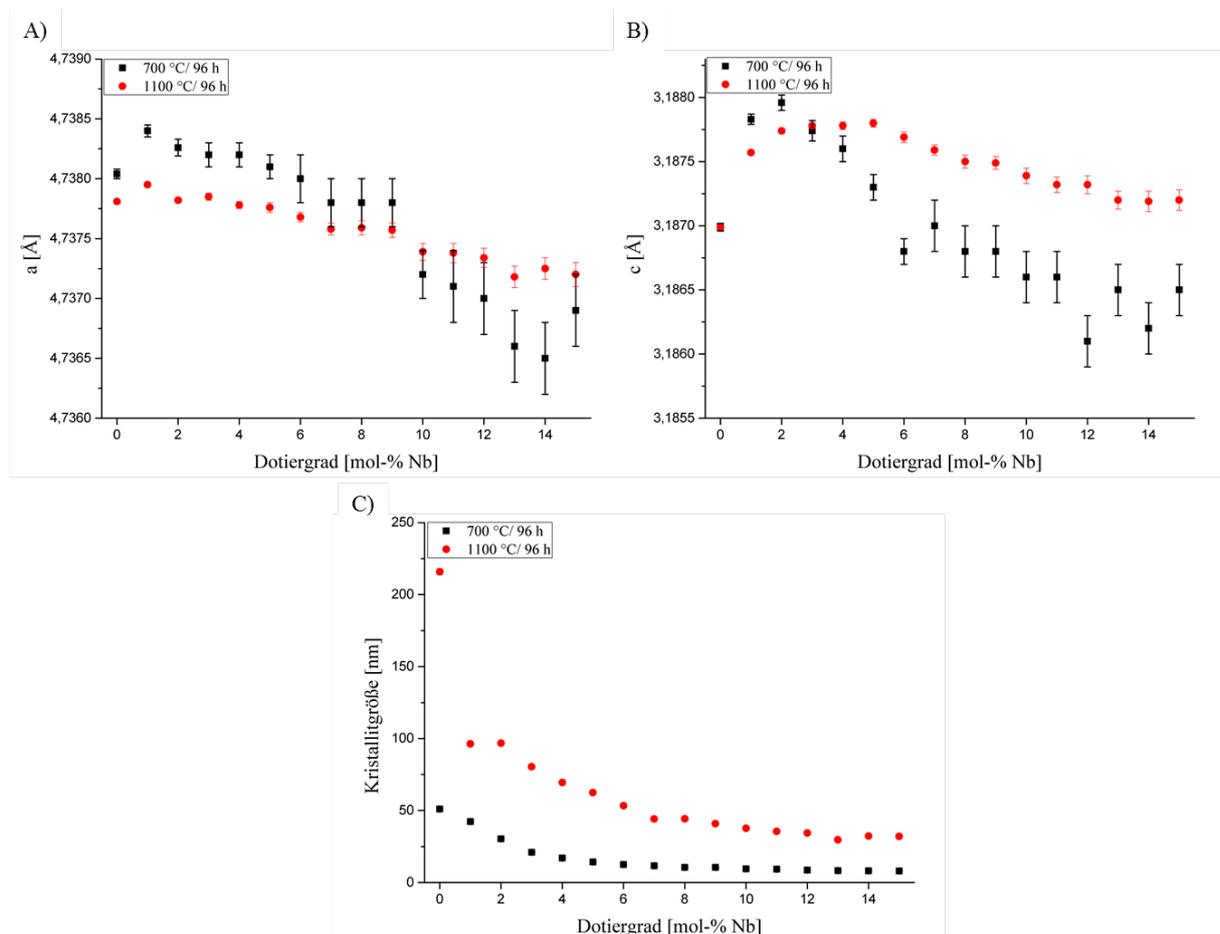


Abb. 2.24: Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades Nb-dotierter Zinnoxide, welche bei einer Temperatur von 700 °C bzw. 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert wurden. Bei beiden handelt es sich um den gleichen Batch, der Dotiergrad erstreckt sich von 0–15 mol-%.

Infolge der thermischen Behandlung der Proben bei 1100 °C kommt es zu einer geringeren Varianz aller Gitterparameter untereinander, ebenso wird die Standardabweichung der Gitterparameterbestimmung aufgrund einer höheren Kristallinität über den gesamten Dotierbereich deutlich kleiner im Vergleich zu den bei 700 °C

getemperten Proben. Im Gegensatz zu den W-dotierten Proben konnte keine Bildung von Nebenphasen, welche auf eine Phasentrennung hindeuten, beobachtet werden. Selbst bei den höchsten hier untersuchten Dotiergraden von 15 mol-% wurden keine Reflexe von Nebenphasen sichtbar. Demnach scheint dieses System eine höhere thermodynamische Stabilität als das W-dotierte System aufzuweisen. Der Gitterparameter a der Nb-dotierten Systeme sinkt bei einer Kalzinationstemperatur von 1100 °C über den gesamten Dotierbereich von ca. 4,7380 Å auf 4,7373 Å nur sehr wenig, was aufgrund der geringen Unterschiede der Ionenradien von Nb^{5+} und Sn^{4+} erwartet werden könnte. Der Gitterparameter c steigt schwach bis zu einem Dotiergrad von einschließlich 5 mol-% an, bevor er anschließend wieder sinkt. Durch die Kalzinationstemperatur von 1100 °C verändert sich der Farbton von der ursprünglichen grünbräunlichen zu einer schwach grauen Farbe, welche sich ebenfalls über den gesamten Dotierbereich nur wenig ändert. In Abb. 2.25 sind Rietveldverfeinerungen Nb-dotierter Zinnoxide ausgewählter Dotiergrade dargestellt.

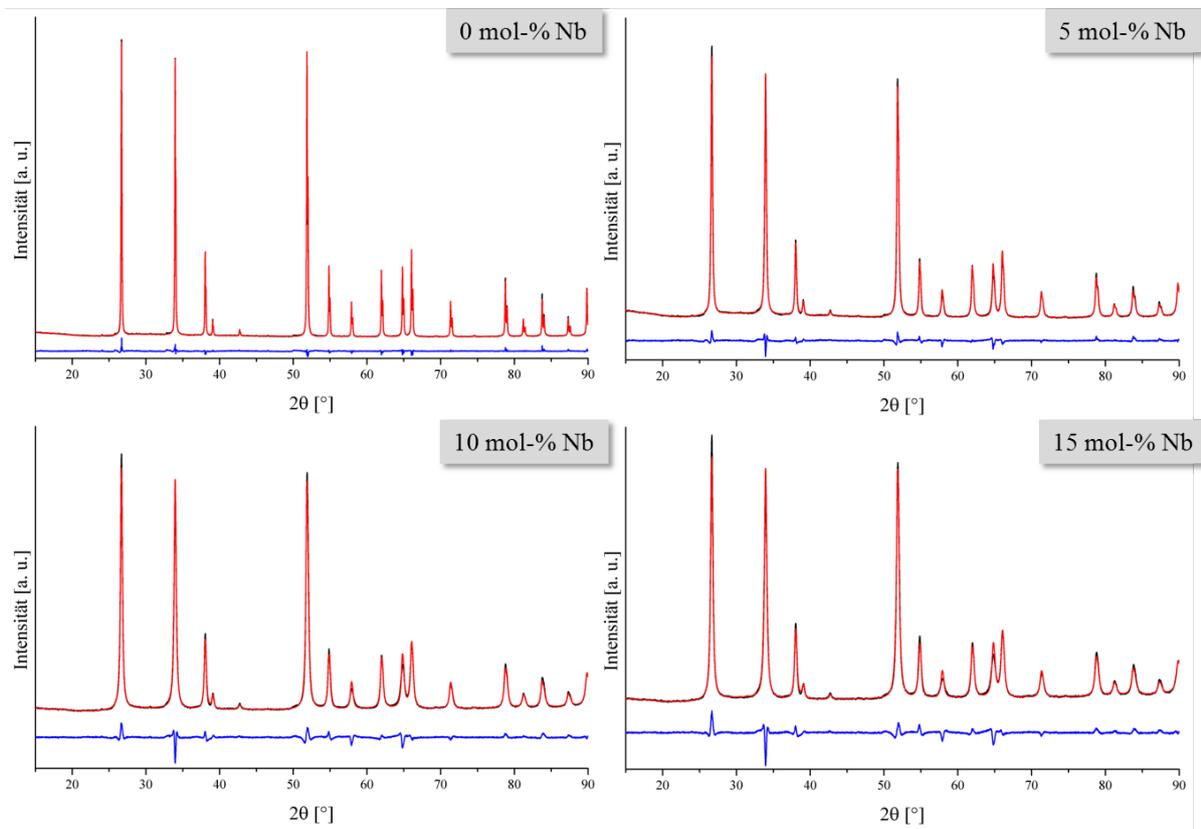


Abb. 2.25: Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO_2 bzw. Nb-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 1100 °C für 96 h getempert.

Auch in diesem Fall hat der Versuch, das zugrundeliegende Strukturmodell zu erweitern, sodass die Substitution von Sn^{4+} gegen Nb^{5+} als auch die Freigabe des Ortsparameters u von Sauerstoff berücksichtigt wurden, zu keiner signifikanten Verbesserung der Verfeinerung geführt. Anhand den Verfeinerungen in Abb. 2.25 zeigt sich, dass die Intensitätsunterschiede diverser Reflexe zwischen Messdaten und Modell bei steigendem Dotiergrad zunehmen. Dies trifft insbesondere auf die Reflexe mit den Millerschen Indizes (011) und (112), wobei hier eine geringere Intensität beobachtet als berechnet wurde. Die Einbeziehung einer Vorzugsorientierung in das Verfeinerungsmodell führte zu keiner signifikanten Verbesserung der Anpassung. Wurde der Dotand neben den im Rutil-Typ vorkommenden Atomlagen 0,0,0 auf die Position mit den Atomlagen 1/2,1/2,0 bzw. 1/2,0,1/2 gesetzt, konnte ebenfalls keine signifikante Verbesserung der Anpassung beobachtet werden.

2.1.6.2.4 Dotierverhalten von Ta_xSn_{1-x}

Analog den Nb-dotierten Zinnoxiden wurden hier ebenfalls zwei voneinander unabhängige Synthesereihen angesetzt, um die Reproduzierbarkeit der Syntheseroute des auch in diesem Fall auftretenden ungewöhnlichen Verhaltens der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades zu überprüfen. In einer ersten Versuchsreihe erstreckten sich die Dotiergrade über einen Bereich von 0–10 mol-% und wurden in einer zweiten Versuchsreihe auf Dotiergrade bis einschließlich 15 mol-% erweitert. Beide Versuchsreihen wurden bei 700 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert und die zweite Versuchsreihe zusätzlich bei 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h. Analog den beiden vorherigen Systemen wurden Realbauanalysen durchgeführt, wobei auch hier versucht wurde, eine bessere Anpassung der Messdaten durch Erweiterung des ursprünglichen Modells zu generieren. In diesem Fall konnte keine signifikante Verbesserung der Güte der durchgeführten Rietveldanalysen durch Substitution von Sn^{4+} gegen Ta^{5+} bzw. durch Freigabe des Ortsparameters u von Sauerstoff erreicht werden, sodass sich alle angegebenen Werte dieser auf das ursprüngliche Modell beziehen. In Abb. 2.26 sind die Gitterparameter a , c und die mittlere Kristallitgröße beider Synthesereihen für eine Kalzinationstemperatur von 700 °C aufgezeigt.

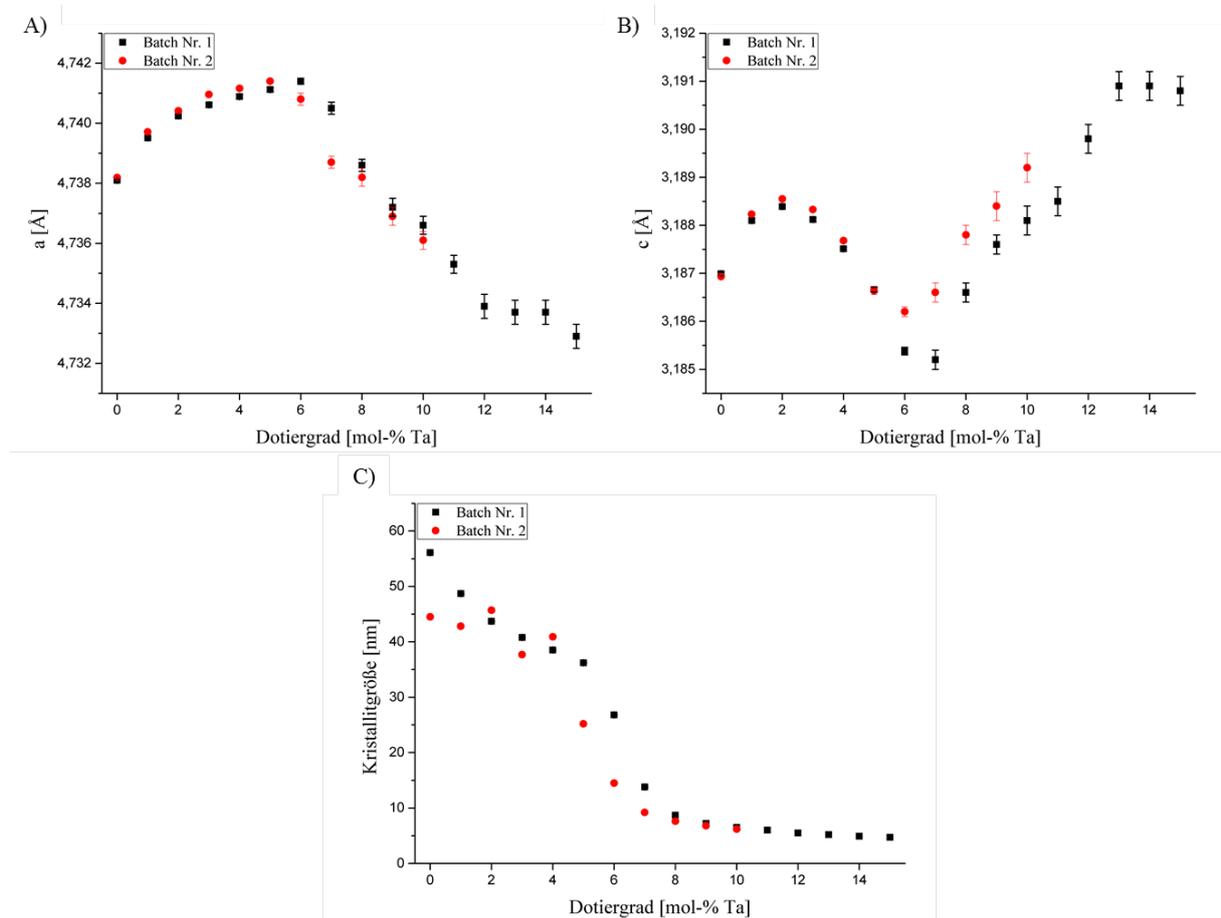


Abb. 2.26: Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades für zwei unterschiedliche Ansatzreihen Ta-dotierter Zinnoxide bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C für 96 h.

Anhand der Abb. 2.26 ist aufgrund der sehr ähnlichen Gitterparameter beider Synthesereihen und dem qualitativ gleichem Verlauf dieser in Abhängigkeit des Dotiergrades auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Syntheseroute zu schließen. Das beobachtete ungewöhnliche Verhalten ist somit nicht auf eine fehlerhafte

Synthese bzw. auf Unsicherheiten in den Realbauanalysen zurückzuführen. Bei dem Gitterparameter a wird ein asymptotischer Anstieg bis einschließlich 6 mol-% gegen einen Grenzwert beobachtet, bevor deren Wert bei höheren Dotiergraden wieder stetig sinkt. Ab 12 mol-% kommt es näherungsweise zu keiner Veränderung mehr von a . Für den Gitterparameter c wird ein ähnliches Verhalten im Vergleich der Nb-dotierten Zinnoxide beobachtet. Auch hier steigt dieser bis zu einem Dotiergrad von einschließlich 2 mol-% auf ein lokales Maximum an, bevor er bis zu einem Dotiergrad von 6 mol-% auf ein Minimum abfällt und bei höheren Dotiergraden wieder stark ansteigt und den erhaltenen Wert bei 2 mol-% schließlich wieder deutlich übertrifft. Ab 12 mol-% bleibt c , wie a , näherungsweise konstant. Diese Konstanz beider Gitterparameter ab Dotiergraden von 12 mol-% lässt vermuten, dass es zu einer Sättigung des Wirtsgitters kommt und es somit zur Bildung einer oder mehrerer Nebenphasen kommen sollte. In den gemessenen Diffraktogrammen wurde jedoch kein Auftreten neuer Reflexe beobachtet. Im Gegensatz zu den Nb-dotierten Zinnoxiden ist die Unsicherheit der Gitterparameterbestimmung insbesondere bei höheren Dotiergraden, trotz qualitativ ähnlichem Verlauf dieser, deutlich geringer ausgeprägt. In der Abb. 2.27 sind die durchgeführten Realbauanalysen ausgewählter Dotiergrade gezeigt.

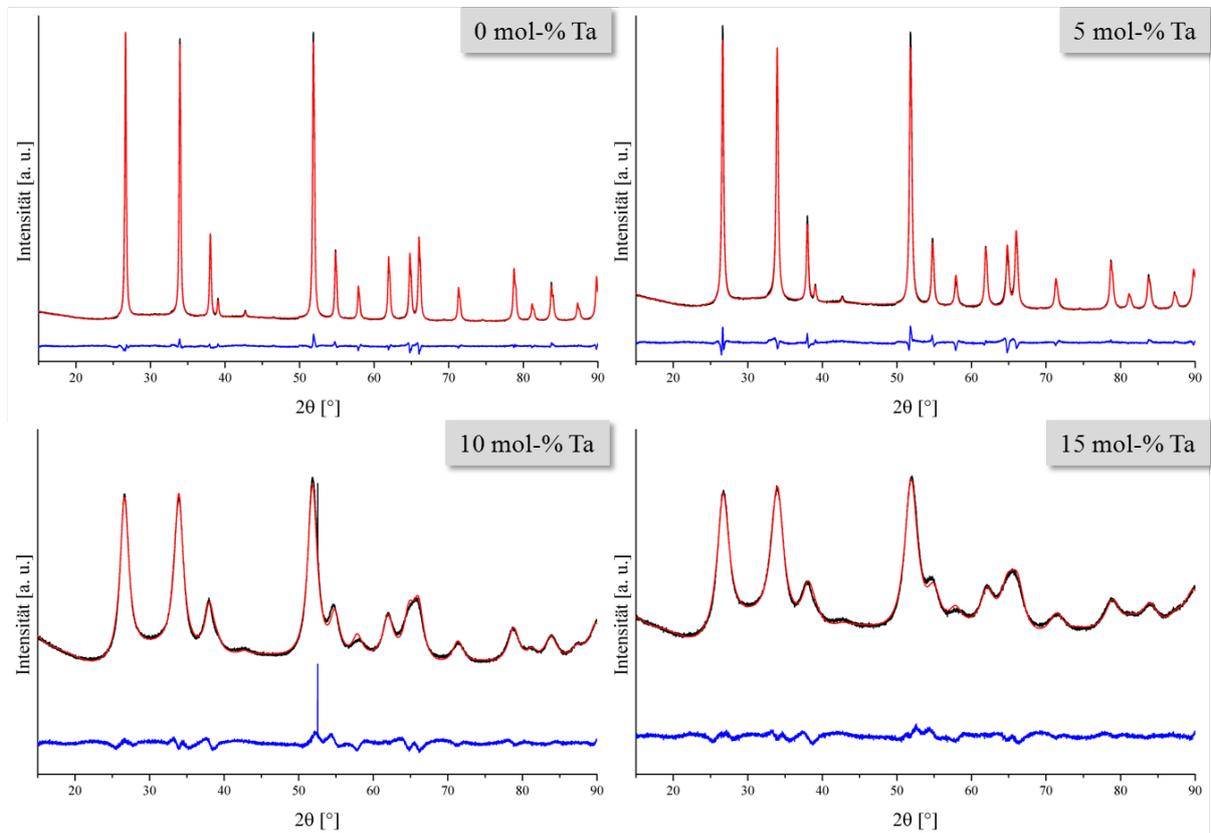


Abb. 2.27: Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO_2 bzw. Ta-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 700 °C für 96 h getempert.

Anhand der Diffraktogramme sind keine zusätzlich auftretenden Reflexe bei einem Dotiergrad von 15 mol-% zu finden, sodass eine Sättigung der SnO_2 -Gitters nicht sicher bestätigt werden kann. Die Farbgebung Ta-dotierter Zinnoxide in Abhängigkeit des Dotiergrades unterscheidet sich drastisch von denen Nb- bzw. W-dotierter Zinnoxide. Hier konnte ein vom Dotiergrad deutlich unterschiedlicher Farbton festgestellt werden. So führte die Dotierung bis einschließlich 3 mol-% zu einer stärker werdenden Blaufärbung der Oxide, bis schließlich zu einem Dotiergrad von 5 mol-% deren Intensität abnimmt und ab 6 mol-% ins grünliche überschlägt.

Ab 8 mol-% verändert sich der Farbton erneut ins gelbliche, bevor das System sich bei höheren Dotiergraden ab 13 mol-% deutlich entfärbt und hier sogar vollständig ins weiße übergeht, wobei reines SnO₂ unter diesen Synthesebedingungen einen leicht gelblichen Farbton aufweist. Dieser Verlauf der Farbgebung ist in Abb. 2.28 bis zu einem Dotiergrad von einschließlich 10 mol-% aufgeführt. Neben den einzelnen Bilder der unterschiedlich dotierten Zinnoxide sind diese noch in einer Reihe aus einem unterschiedlichen Blickwinkel gezeigt, um einen besseren Eindruck dieser Eigenschaft gewinnen zu können.

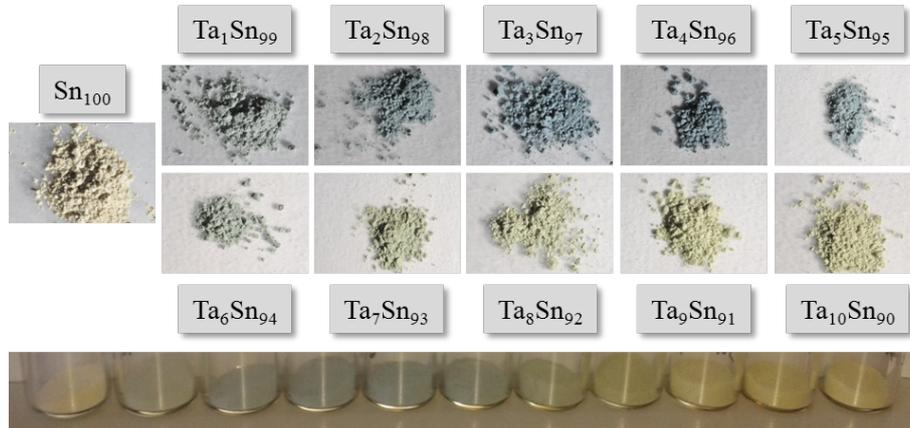


Abb. 2.28: Fotografien von reinem und Ta-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade, welche bei 700 °C für 96 h getempert wurden.

Diese vom Dotiergrad abhängige Farbgebung konnte bei Nb- und W-dotierten Systemen nicht festgestellt werden, sodass auch hier wieder ein Indiz für einen unterschiedlichen Einbau des Dotierelements bzw. für von beiden ersteren abweichenden physikalischen Eigenschaften vermutet werden kann. Insbesondere die Blaufärbung bei niedrigen Dotiergraden ist ein Indiz für das Vorhandensein einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, da ein derartiger Zusammenhang der Farbgebung mit der elektrischen Leitfähigkeit bei Sb-dotierten Zinnoxiden beobachtet werden kann. Die erhaltenen Oxide aus dem zweiten Ansatz wurden zusätzlich bei einer Temperatur von 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert, wobei die über Realbauanalysen ermittelten Gitterparameter und die Kristallitgröße vergleichend mit den gewonnenen Daten bei einer Temperatur von 700 °C in Abb. 2.29 dargestellt sind. Die Gitterparameter der bei 1100 °C getemperten Proben variieren, analog den Nb-dotierten, im Vergleich zu einer Temperatur von 700 °C weniger, wobei sich der qualitative Verlauf nicht ändert. Der Gitterparameter a läuft auch hier auf ein Maximum zu, um anschließend stetig zu sinken. Dieses Maximum ist bei 1100 °C aber zu geringeren Dotiergraden von ca. 4 mol-% verschoben. Der Gitterparameter c verhält sich bis zu einem Dotiergrad von 9 mol-% analog dem bei 700 °C erhaltenem, steigt jedoch bei höheren Dotiergehalten nicht mehr weiter an, sondern bleibt näherungsweise konstant. Auch der vorher beobachtete Effekt einer dotiergradabhängigen Farbgebung verschwindet. Über alle Dotiergrade weisen die hergestellten Verbindungen eine bläuliche Farbe mit geringer Intensität auf. Dies gilt insbesondere für die hohen Dotiergrade bis einschließlich 15 mol-%, welche bei 700 °C weiß wurden. Der ähnliche Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades bei beiden Temperaturen gefolgt von den unterschiedlichen Effekten in der Farbgebung lassen einen Rückschluss auf das kristallchemische Verhalten zu. Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass die ähnlichen Verläufe der Gitterparameter darauf hindeuten, dass es bei beiden Temperaturen zu einem ähnlichen Einbau von Ta⁵⁺ in das SnO₂-Gitter kommt, sodass rein phänomenologisch betrachtet, in beiden Fällen ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Bei einer Temperatur von 700 °C kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass der Ordnungsgrad geringer sein muss als bei 1100 °C, sodass die vorliegende Kristallstruktur zusätzlich durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Defekten

bzw. daraus resultierenden Verzerrungen dominiert wird. Ein Indiz hierfür liefert die deutliche größere Spannweite zwischen niedrigsten und höchsten berechneten Gitterparametern bei 700 °C. Bei einer Temperatur von 700 °C wurde ferner eine vom Dotiergrad abhängige Farbgebung der Oxide von blau → grün → gelb → weiß beobachtet. Nach einer Temperaturbehandlung von 1100 °C wiesen alle Ta-dotierten Zinnoxide unabhängig vom Dotiergrad eine schwach blaue Farbe auf, vermutlich aufgrund dem Ausheilen von Defekten. Es stellt sich die Frage, ob eingebautes Ta⁵⁺ im Laufe der Kalzination unter Luft oder unter milden reduzierenden Bedingungen zu Ta⁴⁺ reduziert wird. Die Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺ in seinen Oxiden erfolgt gewöhnlich erst bei hohen Temperaturen von über 1000 °C unter Wasserstoffatmosphäre, dennoch existieren Hinweise, dass in diesem System entweder bereits bei der gewöhnlichen Abkühlung von der Kalzinationstemperatur auf Raumtemperatur oder bei niedrigen Temperaturen unter reduzierender Atmosphäre eine Reduktion zu Ta⁴⁺ möglich sein könnte. Bei dieser Reduktion vergrößert sich der Ionenradius des Ta-Kations auf einen Wert, der dem von Sn⁴⁺ sehr ähnlich ist (Ta⁴⁺ = 82 pm; Sn⁴⁺ = 83 pm²⁷¹). Durch den geringeren Größenunterschied wird das zugrundeliegende Rutil-Gitter weniger verzerrt und somit stabilisiert. Die partielle (oder vollständige) Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺ verringert weiterhin den Anteil an Defekten, wodurch ggf. auch die geringere Spannweite der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades verstanden werden kann.

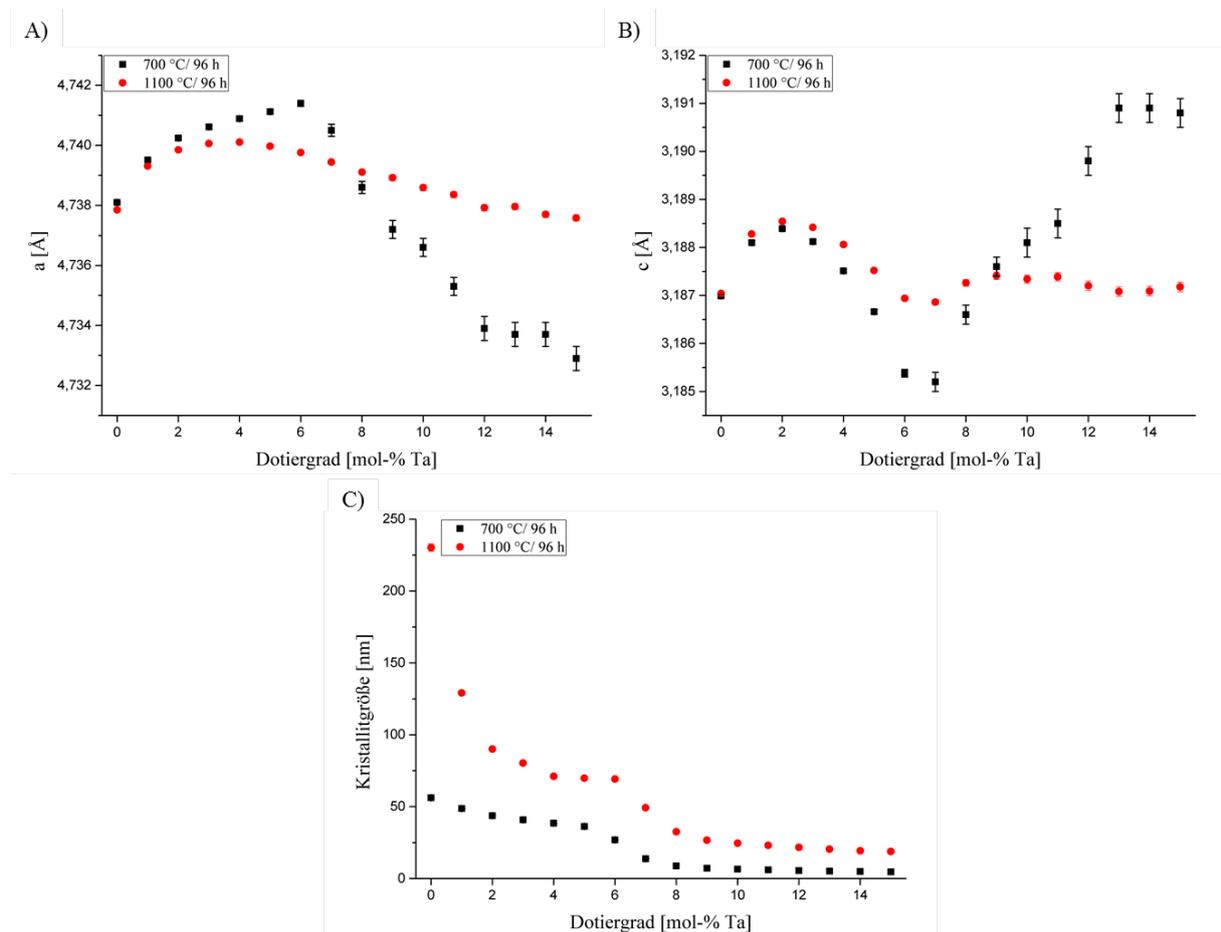


Abb. 2.29: Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades Ta-dotierter Zinnoxide bei einer Temperatur von 700 °C bzw. 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert.

Aus den genannten Gründen wird die Möglichkeit des Vorhandenseins bzw. der Erzeugung von Ta⁴⁺ unter milden reduktiven Bedingungen wahrscheinlich. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden TGA-Messungen von reinem SnO₂ und Ta-dotierten Zinnoxiden mit den molaren Zusammensetzungen Ta₃Sn₉₇, Ta₆Sn₉₄ und

Ta₉Sn₉₁ unter Luft- und N₂-Atmosphäre bis zu Temperaturen von einschließlich 1200 °C aufgenommen und der auftretende Massenverlust ab einer Temperatur von 200 °C aufgezeichnet. In Tab. 2.10 sind die ermittelten Massenverluste der verschiedenen Zinnoxide mit jeweils der theoretisch auftretenden Massenabnahme unter Annahme einer vollständigen Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺ dargestellt. Die dazugehörigen Auftragungen des normierten Massenverlustes gegen die Temperatur finden sich in Kap. 4.4 unter Abb. 4.2–4.5; in Abb. 4.6 sind zudem die erhaltenen normierten Massenverluste der unterschiedlich dotierten Zinnoxide jeweils unter N₂-Atmosphäre in einer Graphik dargestellt, um direkt eine Gegenüberstellung der unterschiedlichen Massenverluste zu zeigen.

Tab. 2.10: Prozentuale Massenverluste aus den TGA-Messungen der verschiedenen Ta-dotierten Zinnoxide unter Luft- bzw. N₂-Atmosphäre sowie die theoretische Massenabnahme unter der Annahme einer vollständigen Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺.

	Synthetische Luft [%]	Stickstoff [%]	theoretisch [%]
Sn ₁₀₀	0,004	0,007	-
Ta ₃ Sn ₉₇	0,006	0,3	0,3
Ta ₆ Sn ₉₄	0,2	0,8	0,6
Ta ₉ Sn ₉₁	0,8	1,4	0,8

Die auftretenden Massenverluste für reines SnO₂ sowohl unter synthetischer Luft, als auch unter N₂-Atmosphäre bewegen sich in der Größenordnung von 0,01 %, sodass die auftretende Massenabnahme für Ta-dotierte Zinnoxide nicht notwendigerweise korrigiert werden muss. Anhand der ermittelten Massenverluste im Vergleich zu den theoretisch auftretenden bei vollständiger Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺ fällt bei steigenden Dotiergraden auf, dass sowohl unter Luft- als auch unter N₂-Atmosphäre diese deutlich zunehmen. Bei einem Dotiergrad von 3 mol-% stimmt der ermittelte Massenverlust unter N₂-Atmosphäre mit dem theoretischen überein, sodass in erster Näherung davon ausgegangen werden kann, dass Ta größtenteils als Ta⁵⁺ in das Gitter eingebaut wird. Ebenso kann daraus geschlossen werden, dass die Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺, welches im Kassiterit-Gitter eingebaut ist, unter vergleichsweise milden reduzierenden Bedingungen möglich ist. Auch wird anhand der Daten ersichtlich, dass der fortlaufende Einbau von Ta in das Kassiterit-Gitter zu einem größeren Grad der Defektbildung beiträgt, da es hier zu immer stärker ansteigenden Massenverlusten kommt, welche bei einem Gehalt von 9 mol-% Ta den theoretischen fast um das doppelte übertreffen.

In Abb. 2.30 sind die Rietveldverfeinerungen ausgewählter Ta-dotierter Zinnoxide, welche bei einer Temperatur von 1100 °C für 96 h getempert wurden, aufgeführt. Analog den Nb-dotierten Zinnoxiden kann auch hier kein Auftreten einer kristallinen Nebenphase beobachtet werden, sodass wahrscheinlich von einer thermodynamisch stabilen Mischoxidbildung ausgegangen werden kann. Die durchgeführten Rietveldanalysen weisen bei steigendem Dotiergrad Diskrepanzen in der gemessenen und der berechneten Beugungsintensität diverser Reflexe auf. Die gleiche Beobachtung wurde bereits bei den Nb-dotierten Zinnoxiden gemacht.

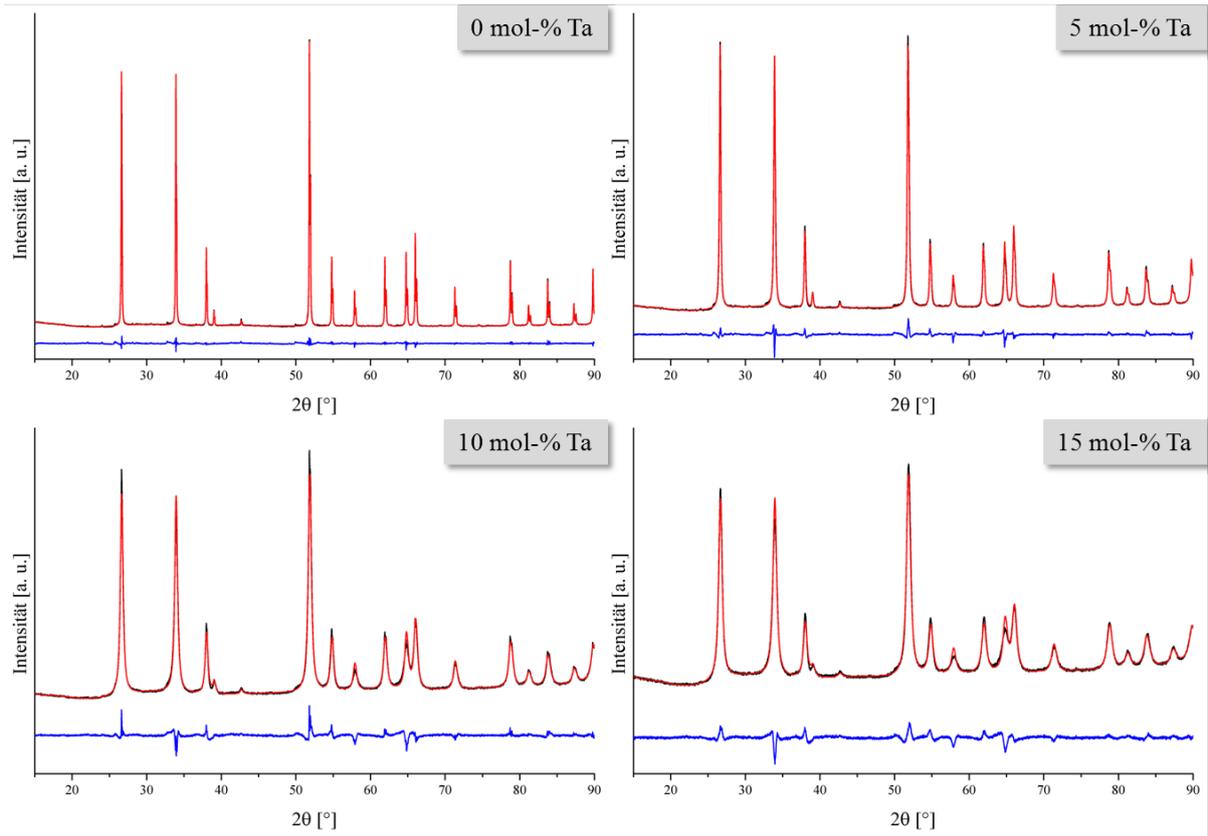


Abb. 2.30: Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO_2 bzw. Ta-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 1100 °C für 96 h getempert.

2.1.6.2.5 Vergleich von $\text{Me}_x\text{Sn}_{1-x}$ (Me = Nb, Ta, W)

W-dotierte Systeme verhalten sich grundsätzlich unterschiedlich im Vergleich zu den Nb- und Ta-dotierten Verbindungen. Hier wird für den Gitterparameter a eine lineare Abnahme bei fortlaufendem Dotiergrad beobachtet, wohingegen der Gitterparameter c sich nicht wesentlich verändert. Die beiden anderen Systeme weisen ein deutlich unterschiedliches Verhalten auf. In Abb. 2.31 sind die ermittelten Gitterparameter a und c sowie die Kristallitgrößen der beiden Dotierreihen von 0–15 mol-% der Nb- und Ta-dotierten Systeme, welchen bei 700 °C und 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert wurden, dargestellt. Anhand Abb. 2.31 wird direkt ersichtlich, dass der Einbau von Ta^{5+} in das Kassiterit-Gitter zu deutlich größeren Veränderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit des Dotiergrades im Vergleich zu Nb^{5+} , trotz theoretisch gleichem Ionenradius, führt. Für den Gitterparameter a kann unter dieser Betrachtung für das Nb-dotierte System ein analoger Verlauf wie im Fall der W-dotierten beobachtet werden. Die geringeren Unterschiede der Ionenradien von Nb^{5+} und Sn^{4+} führen zu einer geringeren Steigung der erhaltenen Gerade in Abhängigkeit der Dotierung. Für die Ta-Dotierung scheint es neben einer stärkeren Ausprägung der dotiergradabhängigen Gitterparameterveränderung von a auch zu anderen Phänomenen zu kommen, da hier keine Kontinuität gefunden werden kann. Beim direkten Vergleich des Gitterparameters c beider Systeme scheint es dementsprechend zu einem ähnlichen Verhalten zu kommen, wobei auch hier die Variationsbreite von c der Ta-dotierten Systeme deutlich größer ist als bei den Nb-dotierten.

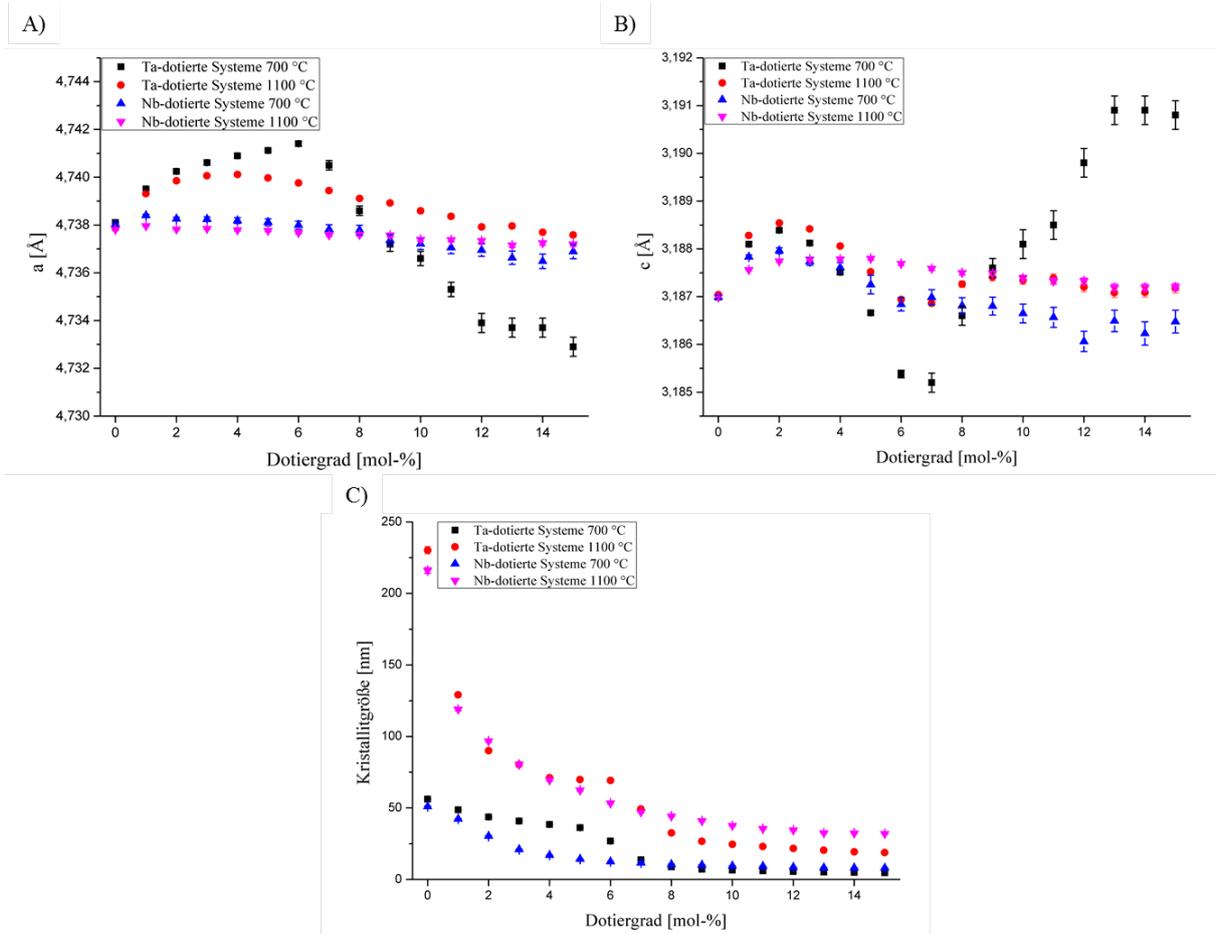


Abb. 2.31: Auftragung der ermittelten Gitterparameter a und c sowie der Kristallitgröße der beiden Dotierreihen von 0–15 mol-% Nb- und Ta-dotierter Systeme für die beiden Kalzinationstemperaturen 700 °C und 1100 °C jeweils für 96 h.

2.1.6.3 Leitfähigkeitsmessungen und dabei auftretende Probleme

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Materialien erwies sich als kritischer Faktor. Erste Probleme traten hier bereits bei der Charakterisierung der Treffer auf, wobei hier nach vielen Versuchen einigermaßen stabile Schichten auf KBr als Presslingsträger erzeugt werden konnten. Wurden die Materialien nach Kalzination keiner reduktiven Behandlung unter N_2 -Atmosphäre mehr ausgesetzt, vergrößerten sich die ursprünglichen Probleme drastisch. Die Verwendung von KBr als Presslingsträger musste zunehmend in Frage gestellt werden, da es während des Pressvorgangs häufig zu einem ungleichmäßigen „Hineinlaufen“ des Materials in den Träger kam und somit die Berechnung des spezifischen Widerstandes nach van der Pauw nicht mehr möglich bzw. stark fehlerbehaftet ist. Diese Vorgänge sind zusätzlich nicht reproduzierbar, sodass ein einfacher relativer Vergleich der Messdaten schnell zu Falschinterpretationen führen kann. Neben diesem Problem erwiesen sich die aufgedruckten Schichten zunehmend als instabil, sodass es sehr häufig zu einem starken Anstieg des elektrischen Widerstandes im Laufe der Messung kam bzw. der Pressling den auftretenden mechanischen Belastungen nicht stand hielt und sich Risse in der Schicht bildeten. In vielen Fällen wurde auch ein komplettes Zerspringen der aufgedruckten Schicht beobachtet. Einige wenige Daten, die aufgrund ihrer Konsistenz untereinander in einem gewissen Rahmen als vertrauenswürdig einzustufen sind, finden sich in Tab. 2.11. Es handelt es sich um Nb-, Ta- und W-dotierte Zinnoxide mit einem Dotiergrad von jeweils 3 mol-%, welche unter verschiedenen Kalzinationstemperaturen über einen Zeitraum von 96 h

getempert wurden.

Tab. 2.11: Ermittelte spezifische Widerstände von Nb-, Ta- und W-dotierten Zinnoxiden mit einem Dotiergrad von jeweils 3 mol-%, welche bei verschiedenen Temperaturen über einen Zeitraum von 96 h getempert wurden. Die Messungen wurden an Pulverschichten auf KBr als Presslingsträger durchgeführt.

	ω [$\Omega \cdot \text{cm}$]		
	500 °C	600 °C	700 °C
$\text{Nb}_3\text{Sn}_{97}$	$1,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,4$
$\text{Ta}_3\text{Sn}_{97}$	$0,41 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,01$
W_3Sn_{97}	$1,7 \pm 0,6$	-	$1,3 \pm 0,6$

Die in Tab. 2.11 aufgeführten Daten stammen aus einer Vielzahl an Versuchen, stabile Schichten für die Messungen zu erhalten, wobei die in Tab. 2.11 aufgelisteten spezifischen Widerstände aufgrund ihrer Konsistenz untereinander als vertrauenswürdig erschienen. Anhand der aufgeführten Daten ist zu erkennen, dass es bei erhöhter Kalzinationstemperatur aufgrund einer erhöhten Kristallinität der dargestellten Materialien geringere spezifische Widerstände erhalten wurden. Diese Messdaten zeigen weiterhin, dass bei Ta-dotierten Zinnoxiden die geringsten Werte gemessen wurden, sodass diese Materialklasse vermutlich am Besten für die potentielle Anwendung geeignet sein wird. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den spezifischen Widerständen, welche bei der Charakterisierung der gefundenen Treffer erhalten wurden. Hier lieferte Nb als Dotierelement höhere Leitfähigkeiten als Ta. Inwiefern dieser Befund auf die dort durchgeführte reduktive Behandlung der Materialien zurückgeführt werden kann, ist unklar. Aber auch hier zeigt sich, dass Nb- und Ta-dotierte Systeme den W-dotierten überlegen sind. Anhand den verschiedenen relativen Standardabweichungen ist zudem erkennbar, dass es insbesondere beim Vermessen der W-dotierten Verbindungen zu vermehrten Problemen kommt. Dies wurde auch bereits bei der Charakterisierung der Treffer beobachtet.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde aufgrund der auftretenden Probleme versucht, Vollmaterialpresslinge herzustellen um die Unsicherheiten, welche bei der Aufpressung auf KBr auftraten, umgehen zu können. Auch diese Versuche blieben größtenteils erfolglos, sodass keine weiteren Ergebnisse bzgl. des spezifischen Widerstandes der unterschiedlichen Verbindungen vorliegen. Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und die dabei aufgetretenen Probleme findet sich in Kap. 3.1.8. Abschließend bleibt zu erwähnen, dass trotz der Vielzahl der aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Ermittlung der spezifischen Widerstände eine nicht unerhebliche Leitfähigkeit der gefundenen und hergestellten Materialien vorliegt, die unbedingt einer weiteren Untersuchung bedarf.

2.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel der Arbeit bestand darin, nach neuartigen Elektrodenmaterialien für die PEMFC zu suchen. Hierfür wurde eine kombinatorische HTS entwickelt über welche Dünnschichtmaterialbibliotheken mit Hilfe eines Pipettierroboters unter Anwendung von Sol-Gel-Routen dargestellt werden konnten. Als Sol-Gel-Route hatte sich aufgrund ihrer guten filmbildenden Eigenschaften und der Zugänglichkeit einer Vielzahl benötigter Metallvorstufen die Acetatroute nach Wessler *et al.*²⁶⁵ bewährt. Als Substrate wurden in der HTS Rundgläser mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet, welche in dazugehörige Vertiefungen einer Edelstahlplatte gesetzt wurden. Die Applikation der Vorstufenlösungen auf diese Rundgläser führt zu vergleichsweise homogenen Filmen mit einer definierten Fläche. Die Optimierung verschiedener Synthese- und Applikationsparameter erfolgte an dem gewählten Modellsystem ITO bevor die erste Bibliothek synthetisiert wurde. Ein weiterer

Aspekt der HT-Techniken bestand in der Entwicklung eines geeigneten Screeningverfahrens zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Materialbibliotheken. Die Messungen basierten auf der 4-Punkt- oder vander-Pauw-Methode. Es wurde eine Elektrodenhalterung angefertigt, in welche vier Elektrodenstippen eingespannt und welche zusätzlich an der Dosierkopfhalterung der Microdrop MD-P-802 Positioniereinheit befestigt werden konnte. Zur Aufnahme der Leitfähigkeitsdaten diente ein Keithley 2700 Multimeter, welches über *LabVIEW* angesteuert wurde. Da die Positioniereinheit MD-P-802 nur von der firmeneigenen Software *Autodrop* bedient werden kann und eine Integration externer Geräte in diese nicht möglich ist, wurde mit der Software *Makro Tools Works* eine passable Lösung gefunden, mit Hilfe derer die beiden Softwarepakete *Autodrop* und *LabVIEW* gemeinsam angesteuert werden konnten. Nach Abschluss der kombinatorischen Synthese der ersten Materialbibliothek und deren Screening wurden die gefundenen Treffer diversen Korrosionstests zur Identifikation potentieller Kandidaten unterworfen. Den Korrosionstests hielten verschiedene SnO₂-basierte Systeme stand, von welchen Nb-, Ta- und W-dotierte Verbindungen im zweiten Teil der Arbeit näher charakterisiert wurden.

Ein großes Problem der SnO₂-basierten Materialien lag in der Durchführung reproduzierbarer und vertrauenswürdiger Leitfähigkeitsmessungen. Die zunächst verwendete Methode, bei der Materialschichten auf KBr als Presslingsträger aufgepresst wurden, führte bestenfalls zu Inhomogenitäten der ermittelten Schichtdicke nach dem Pressvorgang. Oft hielten aber die aufgepressten Materialschichten der mechanischen Beanspruchung während den Leitfähigkeitsmessungen nicht stand. Weitere Versuche beschäftigten sich daher mit der Darstellung von Vollmaterialpresslingen. Auch hier war es nicht möglich, Presslinge mit ausreichender Stabilität für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit herzustellen, sodass gesicherte Aussagen über diese essentielle, anwendungsrelevante Eigenschaft nicht vorliegen. Dennoch lassen die wenigen erhaltenen Ergebnisse diesbezüglich eine potentielle Anwendung vermuten. So wurde in dieser Arbeit der spezifische Widerstand von Nb-Sn (ca. 1 Ωcm), Ta-Sn (ca. 0,1 Ωcm) und W-Sn (ca. 1,5 Ωcm) für einen Dotiergrad von jeweils 3 mol-% und einer Kalzinationstemperatur von 700 °C über 96 h ermittelt. Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag darin, ein besseres kristallchemisches Verständnis der unterschiedlich dotierten Zinnoxide zu erlangen. Hierzu wurden insbesondere Synthesereihen mit Dotiergraden von 0–10 mol-% bzw. 0–15 mol-% Dotand mit einer Auflösung von 1 mol-% dargestellt, mittels Röntgenpulverbeugung vermessen und Realbauanalysen durchgeführt. Hier offenbarte sich insbesondere für die beiden Dotanden Nb und Ta ein ungewöhnliches Verhalten bei der Dotierung von SnO₂. Für den Einbau von W in das SnO₂-Gitter wurde für den Gitterparameter *a* eine lineare Abhängigkeit vom Dotiergrad beobachtet, wohingegen der Gitterparameter *c* sich über den gesamten Dotierbereich nicht signifikant veränderte. Aufgrund der vorliegenden Daten ist davon auszugehen, dass mit allen Dotierelementen höhere Dotiergrade im Kassiterit möglich sind, wobei bei W-dotierten Systemen ab einem Dotiergehalt von 3 mol-% bei 1100 °C über Röntgenbeugung eine Phasentrennung zwischen Dotand und Wirt nachgewiesen werden konnte. Bei Nb- und Ta-dotierten Zinnoxiden konnte selbst bei Dotiergraden von bis zu 15 mol-% und einer Kalzinationstemperatur von 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h keine Entmischung zwischen Dotand und Wirtsgitter beobachtet werden. An dieser Stelle kann vermutet werden, dass W zwar eine nicht unerhebliche Löslichkeit im Kassiterit-Gitter aufweist, aber aufgrund der Entmischung bei höheren Temperaturen die Stabilität dieses Systems als Elektrodenmaterial in der PEMFC kritisch sein könnte. Nb- und Ta-dotierte Zinnoxide scheinen sich im Gegensatz dazu aufgrund einer nicht beobachteten Entmischung bei höheren Temperaturen bis hin zu mindestens 15 mol-% als potentielle Elektrodenmaterialien zu eignen.

Für alle dotierten Zinnoxide kann von einem, zumindest ähnlichen, Ladungskompensationsmechanismus ausgegangen werden, bei welchem die Ladungskompensation durch Erzeugung von Leerstellen im Kationenteilgitter erfolgt. Unterschiede im Dotierverhalten zwischen W- und den Nb- und Ta-dotierten können aufgrund dem Verhalten der Gitterparameter der verschiedenen Systeme zurückgeführt werden. Nb- und Ta-

dotierte Zinnoxide verhalten sich untereinander sehr ähnlich. Im Gegensatz zu einer Nb-Dotierung führt die Ta-Dotierung zu einer vom Ta-Gehalt abhängigen Farbgebung nach einer Kalzinationstemperatur von 700 °C. Für die Dotierung der Zinnoxide mit Ta kann bei Kalzinationstemperaturen von 1100 °C eine partielle Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺ aufgrund der geringeren werdenden Unterschieden der Gitterparameter bei steigenden Dotiergraden angenommen werden. Durchgeführte TGA-Messungen Ta-dotierter Zinnoxide unter Luft- und N₂-Atmosphäre lassen ebenfalls eine partielle Reduktion von Ta⁵⁺ zu Ta⁴⁺ vermuten.

2.1.8 Ausblick und zukünftige Arbeiten

Die verschiedenen Entwicklungen und Erkenntnisse ergeben eine Vielzahl an darauf aufbauenden Arbeiten. Generell birgt die entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von Dünnschichtmaterialbibliotheken ein hohes Potential für zukünftige kombinatorische Suchen nach neuen Materialklassen. Ein wesentlicher Aspekt, der hier in Zukunft beachtet werden sollte, ist die Wahl bzw. Schnelltestung der Vorstufenlösungen vor der HTS. Es sollte überprüft werden, ob die einzelnen Vorstufenlösungen in der Lage sind, kompakte, optisch rissfreie Filme bei der CSD auf dem gewählten Substrat zu bilden. Ist dies nicht der Fall, müssen entweder andere Vorstufen verwendet oder das Lösungsmittel modifiziert werden (z. B. durch die Zugabe von Acetylaceton oder anderen Komplexbildnern). So können vorab Vorstufenlösungen, welche keine Filme bilden, eliminiert oder modifiziert werden, um fehlerhafte Bibliotheksmitglieder und damit einhergehende falsch-negativ-Aussagen zu vermeiden.

Das entwickelte Screeningsystem zur automatisierten Erfassung von Leitfähigkeitsdaten einer Materialbibliothek offenbart viele Möglichkeiten für die Zukunft. Dies muss sich nicht nur auf die Bestimmung der Leitfähigkeit beziehen, sondern vielmehr eignet sich die verwendete Positioniereinheit von Microdrop für eine Vielzahl unterschiedlicher Screeningwerkzeuge, welche zur sequentiellen Abrasterung einer Materialbibliothek genutzt werden könnten. Dies gilt beispielsweise für elektrochemische Zellen oder sog. MEMS-Systeme (engl. *micro-electro-mechanical systems*), wobei eine Vielzahl verschiedener Screeningwerkzeuge hier integriert und genutzt werden kann.

Die gefundene Materialklasse der Nb-, Ta- und W-dotierten Zinnoxiden als potentielle Elektrodenmaterialien für PEMFCs ergibt ebenfalls eine Vielzahl unterschiedlicher Arbeitsrichtungen für die Zukunft. Einerseits kann versucht werden, die gefundenen Materialien über anwendungsrelevante Syntheserouten darzustellen und dementsprechend bezüglich aller benötigten Eigenschaften zu optimieren. Dies beinhaltet neben dem Erreichen einer maximalen Leitfähigkeit auch eine genügend hohe spezifische bzw. elektrochemisch aktive Oberfläche zu generieren. Weiterhin darf unter diesem Aspekt auch die Textur bzw. Morphologie der hergestellten Materialien nicht vernachlässigt werden, bevor schließlich die Anbindung von Pt-Nanopartikeln und deren Stabilisierung auf der Oberfläche untersucht werden muss. Alternativ können verschiedenen dotierten Zinnoxide hinsichtlich ihrer zugrundeliegenden kristallchemischen und -physikalischen Eigenschaften untersucht werden, um ein besseres Verständnis dieser interessanten Materialklasse zu erschließen. Das beobachtete ungewöhnliche Verhalten insbesondere bei Nb- und Ta-Dotierung bedarf einer gründlichen Untersuchung. Für ein tieferes Verständnis dieser Materialien könnten Hall-Effekt-Messungen einen wichtigen Beitrag, wegen der Möglichkeit zur Bestimmung der Art, Anzahl und Mobilität der Ladungsträger, leisten. Zur strukturellen Charakterisierung könnten beispielsweise MAS-NMR- oder XAFS-Messungen zur Unterstützung der XRD-Daten angewendet werden, um ggf. auch einen Nachweis für lokale Defekte, Defektcluster oder Mikrodomänenbildung zu liefern. Die Kombination von strukturellen und elektronischen Charakterisierungsmethoden würde zu einem tieferen, grundlagenversierten Verständnis führen und könnte ggf. einen weiteren Beitrag zur finalen Materialentwicklung für die geplante Anwendung liefern.

2.2 Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken

In den beiden kommenden Kapiteln wird die Methodenentwicklung zur Darstellung von diskreten Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken am Beispiel heterogener Katalysatoren zur CO-Oxidation und leitfähiger, transparenter dünner Filme über Sol-Gel-Prozesse beschrieben. Schwerpunkte, auftretende Probleme sowie mögliche Lösungsansätze sind für beide Themenblöcke gänzlich unterschiedlicher Natur; Gemeinsamkeiten werden im folgenden kurz erläutert.

2.2.1 Allgemeines

Die Arbeiten wurden an einem Autodrop Professional Positioning System AD-P-8000 von Microdrop durchgeführt. Dieses System verfügt über einen x-y-Positionierungstisch, mit welchem eine Fläche von insgesamt 200x200 mm² angefahren werden kann. Durch die Befüll-, Entleer- und Kamerapositionen müssen von der nutzbaren Fläche in y-Richtung ca. 11 mm subtrahiert werden. Wird mit mehreren Mikrodosierköpfen (MDKs) gearbeitet, so verringert sich die Fläche, welche von allen MDKs angefahren werden kann, weiterhin. Für die Verwendung von zwei direkt nebeneinander eingebauten Dosierköpfen sinkt diese auf 182x189 mm², bei drei auf 164x189 mm² etc. Dieser Umstand muss für die Planung zur automatisierten Synthese von Materialbibliotheken stets beachtet werden. Die absolute Positioniergenauigkeit beträgt laut Herstellerangaben in x-y-Richtung $\pm 5 \mu\text{m}$, in z-Richtung $\pm 10 \mu\text{m}$. Zur Verfügung stehen piezogetriebene MDKs vom Typ MD-K-130 und MD-K-150 mit einem Düsendurchmesser von jeweils 50 μm . Der Unterschied beider liegt im Aufbau der Flüssigkeitskapillare. Für den Typ MD-K-150 weist diese unmittelbar hinter der Düsenöffnung eine Verjüngung auf, um eine schnellere Dämpfung der durch den Piezoimpuls erzeugten Flüssigkeitswelle zu erreichen und somit die stabile Dosierung niedrigviskoser Flüssigkeiten zu gewährleisten. Beim MDK vom Typ MD-K-130 besitzt die Kapillare keine Verjüngung und soll sich laut Herstellerangaben für Flüssigkeiten in einem Viskositätsbereich von 0,5–20 mPa*s eignen. Erste Dosierungsversuche haben gezeigt, dass sich die MDKs vom Typ MD-K-150 deutlich besser für die Dosierung alkoholhaltiger und wässriger Lösungsmittelmischungen eignen. Der MDK vom Typ MD-K-130 wurde lediglich für den Druck von Cu₂₀Mn₈₀-Lösungen nach einer modifizierten Pechini-Route verwendet (s. Kap. 2.2.2.1). Die Optimierung der Tropfenbildung erfolgt über die Größe des an das Piezoelement angelegten Spannungsimpulses (in V) und dessen Dauer (in μs). Die Frequenz der Tropfenabgabe kann in einem Bereich von 1–2000 s⁻¹ variiert werden, richtet sich aber auch nach dem verwendeten Lösungsmittelsystem. Für die hier vorliegenden Versuche wurde generell eine Frequenz von 200 s⁻¹ gewählt.

Zur Beobachtung der Tropfenbildung, des -fluges und der -größe steht eine Stroboskopkamera zur Verfügung. Der Zeitpunkt der Bildaufnahme wird über die Verzögerung zwischen Piezoimpuls und Stroboskoplicht eingestellt, sodass die Tropfenentstehung und die Flugbahn beobachtet werden können. Erscheint die Aufnahme der Stroboskopbilder als „Standbild“ so kann von einer stabilen, zeitlich konstanten Tropfenbildung ausgegangen werden. Flackert das Bild bzw. ist unscharf ist die Tropfenbildung zeitlich nicht konstant, die Flüssigkeit und/oder die Dosierparameter müssen optimiert werden. Die Steuerung der Positioniereinheit, der Stroboskopkamera und der Dosierköpfe erfolgt über die Software *Autodrop Version 6.9.0*.

2.2.2 Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren

2.2.2.1 Vorangegangene Arbeiten und überarbeitetes Konzept

In der Literatur finden sich wenige Ansätze zur Darstellung von Materialbibliotheken heterogener Katalysatoren mittels IJP-Techniken. Innerhalb unserer Arbeitsgruppe beschäftigte sich B. Weidenhof²⁷⁷ im Rahmen seiner Dissertation erstmals mit der Entwicklung solcher Methoden zur Anwendung in der kombinatorischen Suche nach neuen Katalysatoren. Sein Ansatz bestand in der Modifizierung der EG-Route (Metall-Polymer-Route) zur Realisierung dieses Vorhabens. Insbesondere setzte er seinen Fokus auf den Reaktionsmechanismus bzw. auf die Unterschiede zwischen konventionell hergestellten und gedruckten Materialien. Eigene Vorarbeiten verwiesen auf Unterschiede, welche im Vergleich zwischen konventioneller Synthese und IJP auftreten. Der Unterschied zwischen beiden Synthesemethoden wird vor allem im direkten Vergleich zwischen gedrucktem Volumen (üblicherweise im Bereich von 10–1000 nL) und dem für konventionelle Synthesen üblichem (1–100 mL) deutlich. Das geringe Volumen, welches im Falle von IJP-Techniken aufgebracht wird, führt zu einem erhöhten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, sodass aufgrund von Trocknungsprozessen die Reaktionen, wie sie in der konventionellen Synthese ablaufen, nicht mehr stattfinden können. Demnach ist die Vergleichbarkeit der über IJP-Techniken dargestellten Materialien mit konventionell synthetisierten eingeschränkt. Weitere Beobachtungen an gedruckten quasi-binären Systemen offenbarten zusätzliche Schwierigkeiten. Je nach Art des verwendeten Metalls kommt es zu einem mehr oder weniger dichten Oxid auf der Substratoberfläche oder zu einer Fragmentierung des gedruckten Systems. Versuche haben gezeigt, dass sich bei Verwendung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ im Fall der modifizierten EG-Route nach B. Weidenhof²⁷⁷ ein kompaktes Oxid auf der Oberfläche ausbildet. Im Gegensatz dazu kommt es bei den Metallvorstufen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ zu einem starken Aufplatzen der Verbindung unter den Kalzinationsbedingungen. Analoges gilt ebenfalls unter Anwendung der Pechini-Route nach Kakihana *et al.*²⁷⁸ und den Vorstufen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, als auch für die Glyoxylsäureroute nach Hagemeyer *et al.*²⁷⁴ mit RuCl_3 und $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ ²⁷⁹. In Abb. 2.32 ist das quasi-binäre Cobalt-Chrom-Oxidsystem, welches über die modifizierte EG-Route gedruckt wurde, zur Veranschaulichung dieser Beobachtungen dargestellt.

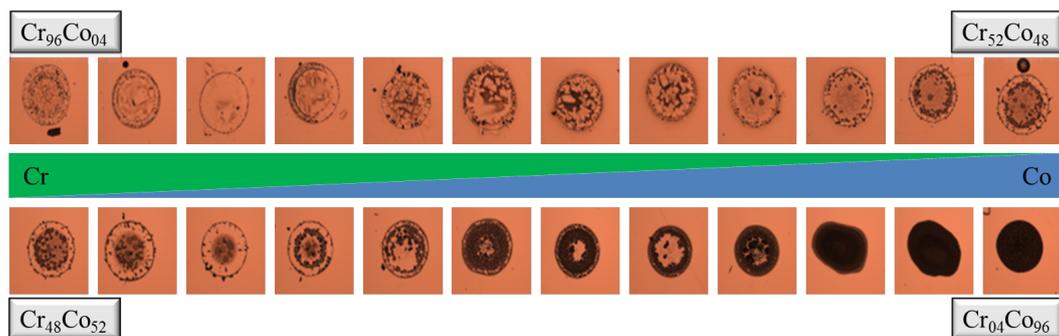


Abb. 2.32: Mikroskopaufnahmen einzelner Zusammensetzungen des quasi-binären Co-Cr-Oxidsystems, welches über IJP-Techniken unter Verwendung der modifizierten EG-Route auf Glas gedruckt wurde. Von links oben nach rechts unten nimmt der Cr-Gehalt in 4 mol-% Schritten ab (obere Zeile: $\text{Cr}_{96}\text{Co}_4$ – $\text{Cr}_{52}\text{Co}_{48}$; untere Zeile: $\text{Cr}_{48}\text{Co}_{52}$ – $\text{Cr}_4\text{Co}_{96}$).

Deutlich zu erkennen ist in Abb. 2.32, dass für den Fall von reinem Cobaltoxid eine kompakte Verbindung entsteht, wohingegen es für reines Chromoxid zu einer starken Fragmentierung auf der Bibliothek kommt. Diese Unterschiede in dem Gelierungs- bzw. Kalzinationsverhalten erschweren ein sinnvolles Screening nach potentiellen Zusammensetzungen. Der Umstand, dass IJP-Techniken vor allem zur Identifikation von neuen, für

eine mögliche Anwendung relevanten Zusammensetzungen in einem bereits bekannten System verwendet werden sollen, führt zu der Schlussfolgerung, dass Sol-Gel-, Metall-Polymer- und Pechini-Synthesen zur Darstellung von Volumenmaterialien über diese Methoden ohne weiteres nicht möglich sind. Eine interessante, wenn auch hier aus Zeitgründen nicht durchgeführte Versuchsreihe, wäre die Darstellung von Materialbibliotheken mit je zwei Metallkationen, die entweder ein kompaktes oder ein zur Fragmentierung neigendes Metalloxid beinhalten. Dies könnte weitere Rückschlüsse im Hinblick auf die zugrunde liegenden Ursachen zulassen. Weidenhof²⁷⁷ untersuchte in seiner Dissertation das Komplexbildungsverhalten der Metallionen Ce^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} in einem Oligoesterharz mittels ATR-FTIR (abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie). Diese Ergebnisse zeigen, dass es im Fall von Ce^{4+} , Co^{2+} und Mn^{2+} zu einer signifikanten Verschiebung von Carbonylschwingungen kommt, die eindeutig auf eine Komplexbildung der untersuchten Metallionen mit dem Oligoester zurückgeführt werden kann. Im Falle des Metallions Cu^{2+} hingegen kann keine derartige Verschiebung festgestellt werden, sodass hier von keiner Komplexbildung auszugehen ist. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass es in den hier durchgeführten IJP-Versuchen sowohl für Co als auch für Mn zu kompakten Oxiden auf Glasoberflächen kommt, jedoch nicht für Cu. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass eine Komplexbildung für das Auftreten kompakter Oxide notwendig ist. Inwiefern diese Aussage jedoch zutreffend ist, kann anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig verifiziert werden und stellt somit lediglich eine Vermutung dar. Die Modifizierung von Metall-Polymer-Routen, welche die Komplexbildung aller zur Synthese verwendeten Metallionen ermöglicht, ist zwar in ihren Grundzügen denkbar, erscheint aber als schwieriges Unterfangen. Als weitere Alternative zu den bisher untersuchten Systemen wurde eine Syntheseroute nach Pechini mit EG und Zitronensäure im IJP getestet²⁷⁸. Hierfür wurde das Cu-Mn-System mit der molaren Zusammensetzung von $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ sowohl über IJP als auch konventionell synthetisiert, mittels Röntgenpulverbeugung vermessen und anschließend einer Realbauanalyse mit *Topas* durchgeführt. Um genügend Material für die XRD-Messung zu erhalten, wurde auf insgesamt 15 Deckgläsern die gewählte Zusammensetzung 25 mal bei einem Applikationsvolumen je Spot von 100.000 pL aufgedruckt. Anschließend wurden die bedruckten Deckgläser sowie der Ansatz im Schnappdeckelglas den gleichen Gelierungs- und Kalzinationsbedingungen ausgesetzt, wobei danach alle gedruckten Proben von den Deckgläsern entfernt und vereint wurden. In Abb. 2.33 sind die Rietveldverfeinerungen der beiden Proben dargestellt.

In den beiden dargestellten Systemen können bereits qualitativ Unterschiede in der Phasenzusammensetzung beobachtet werden. Unter Anwendung von IJP-Techniken zur Darstellung des Cu-Mn-Oxides wurde eine Mn_2O_3 -Phase, welche in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ kristallisiert und eine Cu-Mn-Spinell-Phase, welche in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ kristallisiert, gefunden. Im Gegensatz dazu wurden bei der konventionellen Synthese zwei verschiedene Mn_2O_3 -Phasen, welche in den Raumgruppen $Ia\bar{3}$ und $I2_13$ kristallisieren und eine CuO-Phase, welche in der Raumgruppe $C\frac{2}{c}$ kristallisiert, gefunden. Die Kristallitgrößen aller erhaltenen Phasen weisen grundsätzlich deutlich geringere Werte für die konventionelle Synthese in der Größenordnung von ca. 10–20 nm im Gegensatz zu denen über IJP dargestellten von ca. 80 nm der Mn_2O_3 -Phase auf. Diese vergleichsweise hohe Kristallitgröße deutet darauf hin, dass der Gelierungsprozess nicht stattfinden konnte und stattdessen die Metallvorstufen sequentiell ausfallen. Dementsprechend führt ein Vergleich der Gitterparameter der unterschiedlich synthetisierten Proben ebenfalls zu drastischen Differenzen. Die erhaltenen Beobachtungen führen somit zu der Schlussfolgerung, dass die Unterschiede gedruckter und konventionell synthetisierter Systeme nicht vernachlässigt werden dürfen und somit die Anwendung solcher Synthesemethoden zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken angezweifelt werden darf. Weidenhof²⁷⁷ versuchte in seinen Arbeiten die auftretenden Evaporationsprobleme zu umgehen, indem er das bedruckte Substrat in einer Feuchtekkammer aushärten ließ. Durch Bereitstellen von Flüssigkeitsreservoirs sollte so die Evaporation

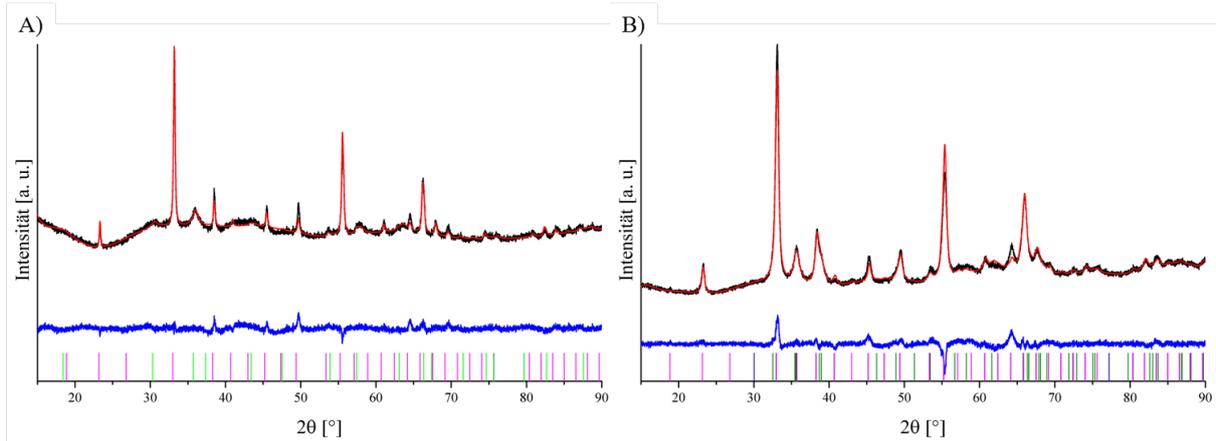


Abb. 2.33: Rietveldverfeinerungen der $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Proben, welche unter Anwendung von Pechini-Routen erzeugt wurden; (A) über IJP und (B) über konventionelle Synthese (schwarz = gemessene Kurve, rot = Anpassung mit Modell, blau = Differenzkurve, magenta = Braggmarker von Mn_2O_3 Bixbyite in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$, PDF-Nummer: 98-005-1567, marineblau = Braggmarker von Mn_2O_3 Bixbyite in der Raumgruppe $I2_13$, PDF-Nummer: 98-001-4184, olivgrün = Braggmarker von CuO Tenorite in der Raumgruppe C_2^2 , PDF-Nummer: 98-004-8676, hellgrün = Braggmarker von CuMn_2O_4 in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, PDF-Nummer: 98-001-0420).

des Lösungsmittels zumindest verlangsamt werden, damit Gelierungs- bzw. Kondensationsprozesse ähnlich der konventionellen Synthese stattfinden können. Neben den hier beobachteten Unterschieden in der qualitativen Phasenzusammensetzung und den Ergebnissen der Realbauanalysen besteht weiterhin das Problem der mangelhaften Adhäsion aufgedruckter Spots und einer von der Zusammensetzung abhängigen Fragmentierung der Metalloxide nach Kalzination. Das gleiche Phänomen wurde ebenfalls im Cu-Mn-System unter Anwendung der eben beschriebenen Pechini-Route festgestellt, wobei ein höherer Cu-Anteil im Mischoxid zu einer verstärkten Fragmentierung führte.

Tab. 2.12: Vergleich der ermittelten Gitterparameter, Kristallitgrößen, qualitativen und quantitativen Phasenzusammensetzungen von $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$, welches über IJP-Techniken dargestellt und konventionell synthetisiert wurde.

Phase	RG	Gitterparameter [\AA]	Kristallitgröße [nm]	Anteil [wt-%]
$\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ Inkjet Printing				
Mn_2O_3	$Ia\bar{3}$	$a = 9,3648(4)$	78(5)	70 %
CuMn_2O_4	$Fd\bar{3}m$	$a = 8,286(2)$	12(1)	30 %
$\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ konventionelle Synthese				
Mn_2O_3	$I2_13$	$a = 9,457(2)$	23(2)	9 %
Mn_2O_3	$Ia\bar{3}$	$a = 9,4003(6)$	23,0(2)	63 %
CuO	C_2^2	$a = 4,684(3); b = 3,434(2); c = 5,116(3)$ $\beta = 98,82(3)^\circ$	8,0(2)	29

Die durchgeführten Arbeiten legen den Schluss nahe, dass das direkte Bedrucken von unporösen Substraten unter Anwendung verschiedener Syntheserouten zur Darstellung von oxidischen Volumenmaterialbibliotheken nicht ohne weiteres möglich ist, wobei die größten Probleme vermutlich die mangelhafte Adhäsion der Proben auf dem Glaträger und der von der Zusammensetzung abhängige Fragmentierungsgrad darstellen. Letztendlich werden Techniken benötigt, die von Gelierungs-, Trocknungs- und Kalzinationsprozessen weitestgehend unabhängig sind. Die Verwendung poröser Substrate mit einer definierten spezifischen Oberfläche

und deren Bedrucken mit einfachen Metallsalzlösungen stellt eine Alternative zu dem oben beschriebenen Ansatz, welcher mit einer Art Imprägnierung/Beschichtung verglichen werden kann, dar. Insbesondere für die Suche nach neuen heterogenen Katalysatoren weist dieses Prinzip einen weiteren entscheidenden Vorteil auf. Bei den meisten kommerziell genutzten Katalysatoren handelt es sich um geträgerte Systeme, welche üblicherweise über Methoden der Nass- bzw. Trockenimprägnierung^{280,281} dargestellt werden. Auch kommen gelegentlich flammenpyrolytische Verfahren zur Anwendung; Sol-Gel-, Metall-Polymer- und Pechini-Routen sind dagegen eher selten anzutreffen. Demnach weisen die im folgenden beschriebenen Techniken zur Darstellung von Materialbibliotheken heterogener Katalysatoren über IJP-Methoden einen relevanteren Bezug zur Praxis auf. Des Weiteren können relativ einfach ganze Materialbibliotheken an einem Tag auf unterschiedlichen Trägersystemen in mehreren sequentiellen, aber automatisierten Schritten synthetisiert werden, um so Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen diversen Substraten und Verbindungen in variierenden Zusammensetzungen erhalten zu können. Dies könnte letztendlich zu einer beschleunigten Suche nach neuartigen, effizienten Katalysator-Träger-Kombinationen führen. Bedingt durch die sequentielle Betriebsweise des Inkjet Printers, gepaart mit der Verwendung poröser Substrate, muss in jedem Fall eine vollständige Durchmischung der Vorstufenlösungen gewährleistet werden. Hierfür sind vier unterschiedliche Ansätze denkbar; eine Durchmischung dieser vor, während oder nach dem Druckvorgang bzw. eine Durchmischung der Vorstufenlösungen im Dosierkopf selbst. Vor dem Druckvorgang bedeutet, dass verschiedene Mischungen der Vorstufenlösungen separat (evt. unter Zuhilfenahme eines Pipettierroboters) angesetzt und anschließend mit einem Dosierkopf gedruckt werden. Obgleich dieses Verfahren eine hervorragende Durchmischung der Vorstufenlösungen garantiert, ist es für den angestrebten HT-Ansatz aufgrund manueller Schritte wie befüllen, Druckvorgang starten, reinigen und Wiederholung der beschriebenen Prozesse bis zur vollständigen Darstellung der gewünschten Materialbibliothek nicht als sinnvoll zu erachten. Eine Alternative zielt auf die Vermischung der Vorstufenlösungen während des Tropfenfluges unmittelbar vor dem Aufprall auf das Substrat, wie von de Gans und Schubert¹⁶⁷ beschrieben, ab. In diesem Fall muss der Winkel, in dem die verschiedenen Dosierköpfe an der Halterung des z-Motors angebracht sind, exakt aufeinander abgestimmt sein, damit ein Zusammenprall der Tropfen in genügend großem Abstand zum Substrat erfolgen kann. Zusätzlich muss die Fluggeschwindigkeit der abgegebenen Tropfen aller Dosierköpfe bekannt und zeitlich konstant sein. Basierend auf diesen Werten muss die jeweilige Ansteuerung der Piezoaktuatoren einzelner Mikrodüsen zeitlich um den Betrag, welcher sich aus individueller Fluggeschwindigkeit und individueller Distanz zu dem Aufprallpunkt ergibt, korrigiert werden. Erst unter Kenntnis und Steuerung all dieser Kenngrößen ist die Erzeugung eines gemeinsamen Tropfens im Flug möglich. Die Variation der Zusammensetzung dieses neuen Tropfens zur Darstellung verschiedener Verbindungen ist in diesem Modus jedoch nicht möglich. Zur Variation der Zusammensetzung steht lediglich die Größe der Tropfen und die Frequenz der Tropfenabgabe zur Verfügung. Die Größe der Tropfen ist, wenn überhaupt, nur in einem äußerst beschränkten Maße über die Treiberspannung und Pulsdauer des Piezoaktors einstellbar. Die Variation der Frequenzen einzelner Dosierköpfe führt zu zwei weiteren Problemen. Zunächst ist beim Auftreffen auf das Substrat bei augenblicklicher Penetration der Flüssigkeit in die Poren eine homogene Mischung aller Metallvorstufen nicht sichergestellt. Ein drastischeres Problem ergibt sich durch die schräge Flugbahn der Tropfen. Zur Erzeugung verschiedener Zusammensetzungen muss sich die Anzahl applizierter Tropfen der beiden Dosierköpfe unterscheiden, wobei demnach Tropfen abgegeben werden müssen, welche während des Fluges nicht mit abgegebenen Tropfen aus der anderen Düse kollidieren. Durch das Auslassen dieser Kollision erfahren diese Tropfen jedoch keinerlei Veränderung ihrer Flugbahn und weichen somit vom zentralen Aufprallpunkt auf dem Substrat ab. Diese Vorgehensweise erscheint somit in keinsten Weise sinnvoll und wird daher nicht verfolgt. Für die Vermischung der Vorstufenlösung im Dosierkopf selbst sind grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze denkbar. In einem ersten Ansatz werden die verschiedenen Vorstufenlösungen in dem für das jeweilige Bibliotheksmitglied ge-

wünschtem Verhältnis separat in einem Behälter miteinander vermischt und die fertige Mischung dann in die Kapillarkammer des Dosierkopfes überführt. Anschließend kann das entsprechende Bibliotheksmitglied auf das Substrat gedruckt werden. Bevor allerdings das nächste Bibliotheksmitglied gedruckt werden kann, muss, um Kreuzkontaminationen zu vermeiden, der Dosierkopf gereinigt werden. Dieses Vorgehen würde somit aufgrund einer Vielzahl benötigter Reinigungsschritte viel Zeit in Anspruch nehmen und ist daher für den Druck größerer Bibliotheken nicht sinnvoll realisierbar. Ein zusätzliches Problem entsteht durch den Gebrauch von sich stets verändernden Vorstufenlösungen, sodass die Bildung stabiler Tropfen nicht für alle Zusammensetzungen des darzustellenden Parameterraumes gewährleistet werden kann. Sogar für den Fall, dass bei allen Zusammensetzungen eine stabile Tropfenbildung möglich sein sollte, so unterscheidet sich dennoch mit hoher Wahrscheinlichkeit deren Tropfenvolumen, was wiederum zu unterschiedlichen Applikationsvolumina der verschiedenen Zusammensetzungen führt und somit die Vergleichbarkeit der Bibliotheksmitglieder untereinander nicht mehr sicher gegeben ist. Ein anderer Ansatz für die Durchmischung der Vorstufenlösungen im Dosierkopf selbst könnte darin bestehen, für den Druck eines binären Systems A-B den Dosierkopf mit der Komponente A zu befüllen und die Komponente B während des Druckvorgangs von außen kontinuierlich nachzudosieren. Diese Variante führt ebenfalls zu Problemen, die nicht ohne erheblichen Aufwand lösbar zu sein scheinen. Die kontinuierliche Zufuhr der Komponente B von außen müsste in dem gleichen Maße erfolgen, wie die Tinte beim Druck verbraucht wird. Die Dosierung derart geringer Flüssigkeitsmengen ist jedoch bisher nur mit IJP-Techniken zu bewerkstelligen, wobei für die Auffüllung des Tintenreservoirs im Dosierkopf Pumpentechniken benötigt werden würden. Weiterhin stellt sich die Frage, inwiefern auch hier eine vollständige und einheitliche Mischung der verschiedenen Vorstufenlösungen in der Kapillarkammer des Dosierkopfes selbst während des laufenden Druckvorgangs sicher gestellt werden kann. Analog zu der erst genannten Variante der Vermischung der Vorstufenlösungen im Dosierkopf würde sich auch hier kontinuierlich die Zusammensetzung und somit die rheologischen Eigenschaften der zu druckenden Lösung verändern, wodurch die gleichen Probleme einer stabilen Tropfenbildung auftreten könnten.

Demzufolge bleibt nur die Vermischung der Vorstufenlösungen nach dem Druckvorgang direkt auf der Substratoberfläche, wobei hier ein anderes Problem adressiert werden muss. Die Tropfen ziehen beim Aufprall unmittelbar in die Porenstruktur des verwendeten Trägermaterials ein. Eine vollständige Durchmischung kann daher nur sichergestellt werden, wenn die applizierten Lösungen erst nach einer gewissen Zeitspanne eindringen. Eine reversible Hydrophobierung der Oberfläche, welche durch einen in- oder externen Stimulus „geschaltet“ werden kann, stellt einen möglichen Lösungsansatz dar. Intern bedeutet in diesem Zusammenhang, dass keine weiteren Prozessschritte mehr notwendig sind, damit die aufgedruckten Lösungen in das Substrat einziehen können. Bei einem externen Stimulus wird die Hydrophobierung durch einen weiteren Arbeitsschritt entfernt. Eine Gegenüberstellung beider Prinzipien ist nachfolgend aufgeführt.

interner Stimulus

- Langsame Auflösung Hydrophobierungsreagenz im Lösungsmittel
- Komplexierung Oberflächenreagenz durch gelöste Metallkationen
- Thermische Zersetzung/Desorption Oberflächenreagenz

externer Stimulus

- Abtrennung Oberflächenreagenz unter sauren/basischen Bedingungen
- Oxidative/reduktive Abspaltung Oberflächenreagenz
- Abtrennung Oberflächenreagenz durch UV-Belichtung oder UV/Ozon-Behandlung

Beiden Verfahren liegen etwaige Vor- und Nachteile zugrunde, die in Abhängigkeit der zu untersuchenden Metalloxydsysteme und zur Verfügung stehenden Substratmaterialien einer Überprüfung hinsichtlich Eignung und Machbarkeit unterzogen werden müssen. Der Vorteil interner Trigger besteht in der Einfachheit der Prozedur; die Notwendigkeit weiterer Prozessschritte entfällt. Für die ersten beiden Fälle, sprich die Auflösung bzw. Komplexierung des Hydrophobierungsreagenz, muss sichergestellt werden, dass die Vorgänge genügend langsam ablaufen, damit eine vollständige Vermischung aller Metallvorstufen auf dem Substrat gewährleistet werden kann. Der Fall der Komplexierung bringt weitere Probleme mit sich, nämlich die Abhängigkeit des Dehydrophilierungsprozesses von der Art und der Konzentration der in der Lösung enthaltenen Metallkationen. Es muss in jedem Fall die Wechselwirkung zwischen den Hydrophobierungsreagentien und den zu druckenden Metallvorstufen untersucht werden. Für den letzten Fall, der thermischen Desorption oder Zersetzung des Oberflächenreagenz (dieser Schritt kann durch Wahl eines geeigneten Kalzinationsprogramms parallel mit der thermischen Behandlung der Materialbibliotheken durchgeführt werden) muss sichergestellt sein, dass die Dehydrophilierung der Substratoberfläche bei genügend niedrigen Temperaturen in einer ausreichend kurzen Zeitspanne erfolgt, um eine Verdunstung des aufgedruckten Lösungsmittels bzw. eine Präzipitation der Metallvorstufen zu vermeiden und somit eine gleichmäßige Penetration in die Porenstruktur des Substrates gewährleisten zu können. Eine externe Triggerung scheint im Gegensatz dazu eine deutlich bessere Kontrolle über die Homogenität der Metallionenverteilung zu ermöglichen, von Nachteil ist der weitere Prozessschritt. Zur Abspaltung des Hydrophobierungsreagenz von der Oberfläche sind verschiedenen Mechanismen denkbar. Die Abspaltung kann beispielsweise unter sauren oder basischen Bedingungen erfolgen, insbesondere wenn es sich bei der Ankergruppe zur Oberfläche um Amine oder Carbonsäuren handelt, bei welchen die Stabilität dativer Bindungen stark vom pH-Wert abhängig ist. Um eine Präzipitation von Metallhydroxiden zu verhindern ist ein saure Lösung zur Destabilisierung des Oberflächenreagenz i. Allg. zu bevorzugen. Ebenso kann eine Spaltung des Oberflächenreagenz unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen erfolgen. Die Oxidations- bzw. Reduktionsmittel müssen dabei so gewählt werden, dass nach Kalzination keine Rückstände oder metallische Verunreinigungen bleiben (dies schließt beispielsweise die Verwendung von KMnO_4 und NaBH_4 aus, Peroxide oder Hydrazine stellen Alternativen dar). Auch sollte ihre Anwesenheit keinen Einfluss auf die zu druckenden Metalloxydsysteme haben. Für den Druck oxidationsempfindlicher Metallkationen sollte eine Dehydrophilierung unter reduzierenden Bedingungen gewählt werden. Beim Druck von Edelmetallkationen sollte unter oxidierenden Bedingungen gearbeitet werden. Eine chemische Veränderung der verwendeten Metallkationen sollte möglichst ausgeschlossen werden, da sonst die Reproduzierbarkeit der Bibliothekssynthese ggf. von den gewählten Synthese- und Druckparametern abhängig ist. Auch schwindet somit deren Vergleichbarkeit mit konventionell synthetisierten Imprägnierkatalysatoren. Es empfiehlt sich hier, das zum Entfernen des Oberflächenmodifikators dienende Reagenz in einem separaten Schritt aufzudrucken, um eine vollständige Durchmischung der Vorstufenlösungen in jedem Fall sicherzustellen. Die Dehydrophilierung des Substrates mittels UV-Licht stellt vermutlich den einfachsten Lösungsansatz dar. Unmittelbar nach dem Druckvorgang werden die Bibliotheken einer UV-Bestrahlung ausgesetzt, welche zu einer Abspaltung der Oberflächenmodifikatoren führt. Geeignete Gruppen wären z.B. Peroxide oder Diazoverbindungen, welche sich unmittelbar nach der Ankergruppe des Modifikatormoleküls befinden.

Zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren muss zunächst für einzelne Gesichtspunkte eine Problemlösung erarbeitet werden, welche bei Eignung zusammenführend getestet und ggf. modifiziert werden müssen. Die folgenden Kapitel befassen sich jeweils mit den einzelnen Fragestellungen, wie Art und Darstellung poröser Substrate, Screening, Oberflächenmodifizierung, Wechselwirkung Oberflächenmodifikator-Vorstufenlösung bis schlussendlich die Darstellung eines binären Systems über die vorgeschlagene Methode erfolgt. Als Modellsystem wurde das quasi-binäre Oxidsystem Cu-Mn untersucht.

Oxidische Cu-Mn-Katalysatoren finden unter dem Namen Hopcalite Anwendung in der Niedertemperaturoxidation von CO zu CO₂. Diese Reaktion eignet sich aufgrund ihrer Exothermie und Einfachheit ideal als Modellreaktion zu grundlegenden Untersuchungen gedruckter Materialbibliotheken. Das Screening soll unter Anwendung der emissivitätskorrigierten Infrarothermographie (eclRT, engl. *emissivity-corrected infrared thermography*) erfolgen.

2.2.2.2 Darstellung und Eignung verschiedener Substrate

Die Wahl der zu bedruckenden Substrate zur Darstellung heterogener Katalysatoren über IJP-Techniken stellt einen wesentlichen Schritt in der Methodenentwicklung dar. Die Suche nach geeigneten, kommerziell erhältlichen Substraten blieb ergebnislos. Über elektrochemische Anodisierung und Spincoating-Techniken von stabilisierten Suspensionen (engl. *slurry*) wurden daher potentiell geeignete Substrate erzeugt und getestet.

2.2.2.2.1 Elektrochemische Anodisierung

Die elektrochemische Anodisierung zur Erzeugung poröser Oxidschichten auf Metallen stellt eine interessante, äußerst vielfältige und vergleichsweise einfache Technik dar. Sie eignet sich insbesondere zur Darstellung von Elektrodenmaterialien, welche direkt als Elektrokatalysatorträger für die experimentelle Forschung verwendet werden können. Dieser Umstand kann mit einer oftmals hohen mechanischen Stabilität, einer einfachen elektrischen Kontaktierung und der Möglichkeit, die Morphologie und Porosität der erhaltenen Materialien durch Variation der Anodisierungsparameter Spannung und Stromstärke sowie der Konzentration und Art der strukturdirigierenden Promotoren innerhalb gewisser systemabhängiger Grenzen zu steuern. Der Fokus lag zunächst auf der Anodisierung von Ti-Folien zur Erzeugung von geordneten TiO₂-NT-Arrays. Zur Darstellung röhrenförmiger Morphologien wurden insbesondere Elektrolytsysteme gewählt, welche auf der Verwendung hochviskoser organischer Elektrolyte, wie EG und Glycerin, sowie auf dem Gebrauch von NH₄F als strukturdirigierendem Promoter beruhen. Die ersten Versuche wurden in einer 0,3 M NH₄F-Lösung in einer Mischung von 2 Vol-% H₂O in EG bei Spannungen von 55 V durchgeführt²⁸². Die Anodisierungsdauer betrug jeweils 2 h. In den Versuchen hat sich gezeigt, dass die Methode empfindlich auf die Kontaktierung der Ti-Folie reagiert. Der zur Kontaktierung verwendete Messingblock führte bei allen Versuchen zu einem Abplatzen der entstandenen Schicht unmittelbar nach der Anodisierung, spätestens nach erfolgter Trocknung. Erst die Verwendung eines Cu-Blechtes zwischen Messingblock und Ti-Folie führte zu anhaftenden Schichten. In weiteren Versuchen wurde daher ein Cu-Block angefertigt, welcher regelmäßig mit Polierwatte von Neverdull gereinigt wurde, um Schwierigkeiten der Reproduzierbarkeit infolge von ungleichmäßigen Kontaktwiderständen vorzubeugen. Anodisierungsversuche dieser Route wurden an Ti-Folien von Goodfellow und Advent Materials über eine Dauer von jeweils 90 min bzw. 3 h durchgeführt. Abb. 2.34 zeigt REM-Aufnahmen dieser Proben.

Bei einer Anodisierungsdauer von 90 min sind unter Verwendung der Ti-Folien von Goodfellow bereits tubulare Strukturen erkennbar, im Falle der Folien von Advent Materials handelt es sich um Gegensatz dazu eher um eine nanoporöse Struktur. Die beobachteten Diskrepanzen können womöglich auf Unterschiede in der Herstellung der Folien zurückgeführt werden. Die Dicke der nativen Oxidschicht kann neben dem Gefüge dieser Ti-Folie einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung der Morphologie nach erfolgter Anodisierung aufweisen. Bei einer Verlängerung der Anodisierungsdauer auf 3 h bilden sich in beiden Fällen tubulare Strukturen aus, welche aber nur eine geringe Ordnung aufweisen. Zudem kommt es in beiden Fällen zu der Ausbildung von porösen, nicht definierbaren Ablagerungen auf den Schichten, welche einer anschließenden Befüllung der Röhren zuwiderlaufen. Alternativ wurde eine Route getestet, die von einer 0,15 M NH₄F-Lösung in einer

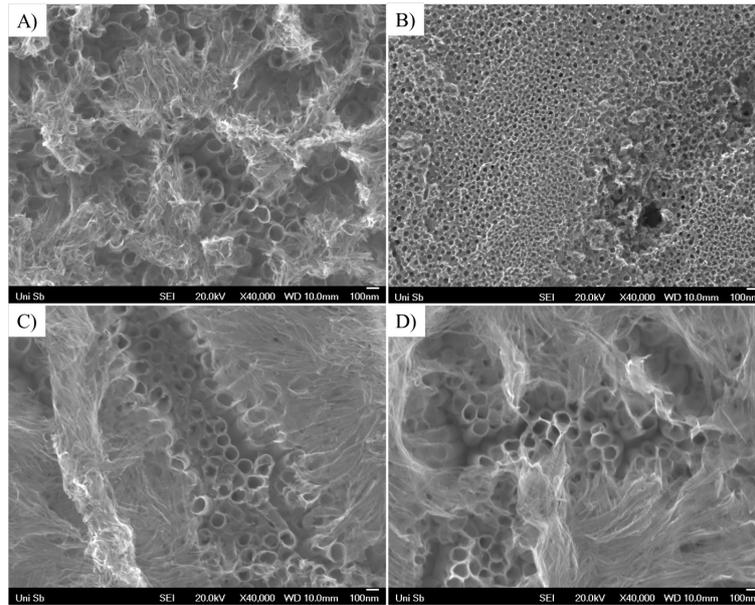


Abb. 2.34: REM-Aufnahmen von TiO_2 -NTs, welche über einen Zeitraum von 90 min bzw. 3 h in einem 0,3 M NH_4F in einem 2 Vol-% H_2O :EG-Gemisch bei einer Spannung von 55 V anodisiert wurden. (A) 90 min, Folien von Goodfellow; (B) 90 min, Folien von Advent Materials; (C) 3 h, Folien von Goodfellow; (D) 3 h, Folien von Advent Materials.

Mischung von EG mit 3 Vol-% H_2O ausgeht^{283,284}. Für beide Folien wurden Anodisierungen bei Spannungen von jeweils 60 V, 80 V und 100 V über einen Zeitraum von 2 h durchgeführt. In Abb. 2.35 sind REM-Aufnahmen der auf diese Weise anodisierten Proben dargestellt.

Auch hier ist ein deutlicher Einfluss der verwendeten Folie auf das erhaltene Produkt erkennbar. Während die Folien von Goodfellow bei einer Anodisierungsspannung von 60 V die typische röhrenförmige Mesostruktur aufweisen, führt eine Erhöhung der Spannung auf 80 V zu einer nanoporösen Struktur bis bei einer Spannung von 100 V eine poröse, defektreiche Struktur entsteht. Für die Folien von Advent Materials ist bei einer Anodisierungsspannung von 60 V eine beginnende Röhrenmorphologie erkennbar. Bei Spannungen von 80 bzw. 100 V entstehen geordnete Nanoröhren, welche sich aber insbesondere in der Dicke ihrer Röhrenwände unterscheiden. Eine höhere Spannung führt hier entgegen den Erwartungen zu einer Zunahme der Dicke der Röhrenwände^{187,192,197,205}. Die Unterschiede, die bei Verwendung der verschiedenen Folien auftreten, lassen sich womöglich auch hier auf eine unterschiedliche Gefügestruktur bzw. Dicke der nativen Oxidschicht zurückführen. In der Literatur werden die Ti-Folien oftmals vor der eigentlichen Anodisierung geschliffen und anschließend poliert^{188,200}. Da ein solches Vorgehen aufgrund der apparativen Ausstattung des Lehrstuhls nicht möglich ist, wurden alternative Routen getestet. Die Verwendung von Elektrolyten, die eine Löslichkeit von dem während der Anodisierung entstehenden $[\text{TiF}_6]^{2-}$ begünstigen, könnten den Einfluss der verwendeten Ti-Folie minimieren. Eine Erhöhung des Wasseranteils im Elektrolyten könnte somit eine mögliche Lösung des Problems darstellen.

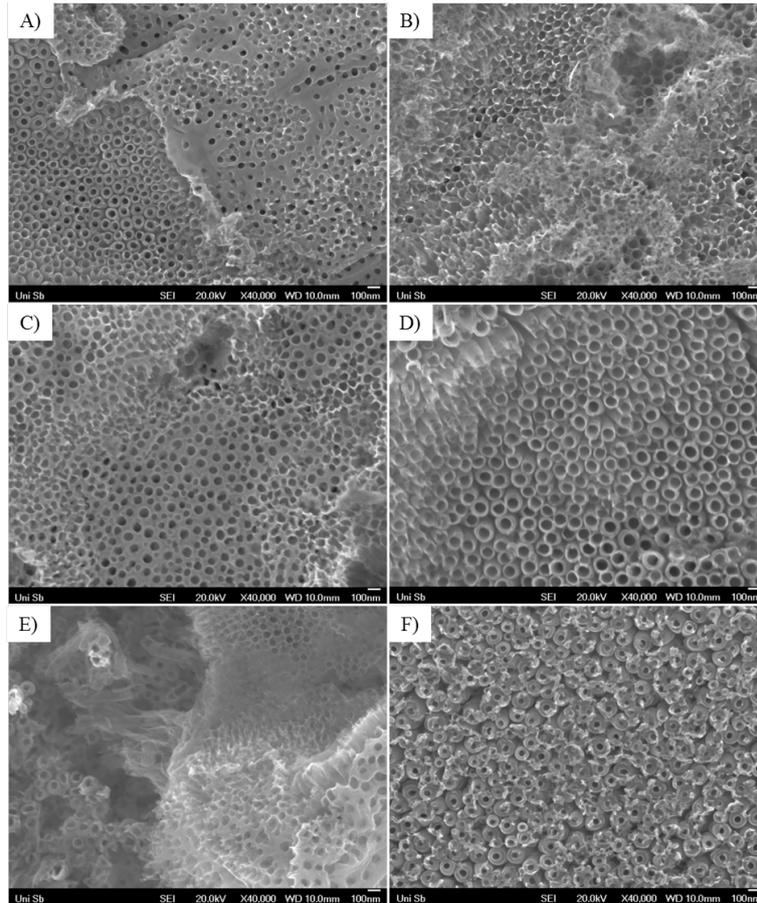


Abb. 2.35: REM-Aufnahmen von TiO_2 -NTs, welche in einem 0,15 M NH_4F 3 Vol-% H_2O :EG-Gemisch über einen Zeitraum von 2 h anodisiert wurden. (A), (C), (E) Ti-Folien von Goodfellow bei 60 V, 80 V und 100 V und (B), (D), (F) Ti-Folien von Advent Materials bei 60 V, 80 V, 100 V anodisiert.

Die folgenden Anodisierungen wurden daher in einer 1:1-Mischung von Glycerin und H_2O und einer NH_4F -Konzentration von 0,135 M durchgeführt²⁰⁷. Über einen Zeitraum von 2 h wurde ein Anodisierungspotential von 20 V für die vergleichenden Versuche zwischen den Folien von Goodfellow und Advent Materials aufgeschlagen. In Abb. 2.36 sind REM-Aufnahmen der dargestellten Mesostrukturen gezeigt. Aus den REM-Aufnahmen ist direkt ersichtlich, dass sich in beiden Fällen eine vergleichbare bzw. sehr ähnliche nanotubuläre Mesostruktur ausbildet, sowohl für die Verwendung der Ti-Folien von Goodfellow als auch für die von Advent Materials. Bei 5000-facher Vergrößerung wird allerdings ein Unterschied zwischen den beiden verwendeten Ausgangsmaterialien ersichtlich. Zeigen Folien von Advent Materials eine vergleichsweise homogene Oberfläche, so treten bei Folien von Goodfellow diverse Höhenunterschiede (erkennbar an Hell-Dunkel-Kontrasten im REM-Bild) auf.

Eine Optimierung der Route wurde daher mit Ti-Folien von Advent Materials durchgeführt. Für die gleiche Elektrolytzusammensetzung wurde das angelegte Anodisierungspotential von 10–25 V bei einer Anodisierungsdauer von jeweils 2 h variiert. Abb. 2.37 zeigt REM-Aufnahmen der erhaltenen TiO_2 -NT-Arrays bei unterschiedlichen Anodisierungsspannungen.

An 20 verschiedenen Punkten wurde mittels der Software *Fiji* der Innendurchmesser sowie die Wandstärke der unter verschiedenen Spannungen erzeugten Nanoröhren bestimmt. Eine Auflistung der auf diese Weise erhaltenen Messdaten findet sich in Tab. 2.13.

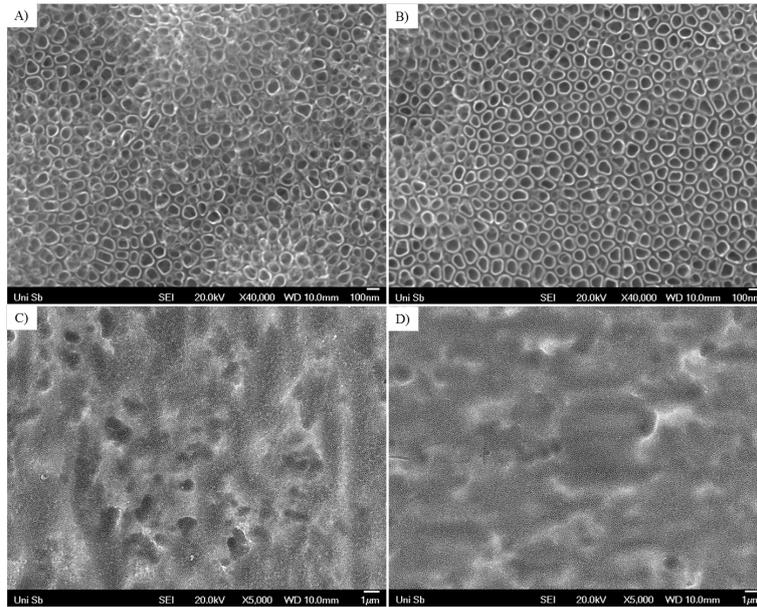


Abb. 2.36: REM-Aufnahmen von TiO_2 -NTs, welche in einer 0,135 M NH_4F 1:1-Mischung H_2O :Glycerin bei einem Potential von 20 V über einen Zeitraum von 2 h anodisiert. (A), (C) Ti-Folien von Goodfellow; (B), (D) Ti-Folien von Advent Materials (obere Reihe 40.000- und untere Reihe 5.000-fache Vergrößerung).

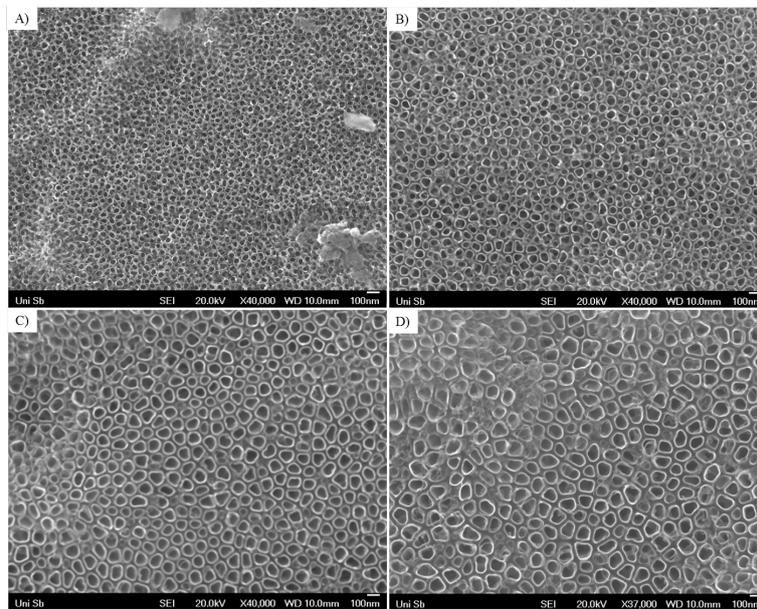


Abb. 2.37: REM-Aufnahmen von anodisierten Ti-Folien in einem Spannungsintervall von 10–25 V unter Verwendung einer 0,135 M NH_4F -Lösung in einer 1:1-Mischung von H_2O und Glycerin. (A) 10 V; (B) 15 V; (C) 20 V und (D) 25 V (40.000-fache Vergrößerung).

Tab. 2.13: Bestimmte Mittelwerte, dazugehörige Standardabweichungen, Minimal- und Maximalwerte des Innendurchmessers und der Wandstärke der unter verschiedenen Potentialen dargestellten Nanoröhren in einem 0,135 M NH_4F Wasser:Glycerin-Elektrolyten, jeweils berechnet aus 20 Messwerten.

Spannung [V]	Innendurchmesser [μm]		Wandstärke [μm]	
	Mittelwert	Min-Max	Mittelwert	Min-Max
10	37 \pm 5	29-45	8 \pm 1	5-10
15	55 \pm 11	38-88	11 \pm 3	8-19
20	70 \pm 15	46-107	16 \pm 2	13-20
25	79 \pm 16	49-116	12 \pm 2	8-16

Anhand Tab. 2.13 ist direkt ersichtlich, dass eine Erhöhung des Anodisierungspotentials zu einer Vergrößerung des Innendurchmessers und bis zu einer angelegten Spannung von einschließlich 20 V auch zu einer Vergrößerung der Wandstärke führt. Ein größerer Innendurchmesser sollte sich positiv auf eine anschließende Befüllung der Röhren auswirken.

Werden die anodisierten Ti-Folien bei einer 5000-fachen Vergrößerung im REM beobachtet, so wird ebenfalls deutlich, dass Potentiale ab 25 V zu einer deutlich inhomogeneren Oberfläche führen (Abb. 2.38). Dieser Umstand könnte sich negativ auf die Reproduzierbarkeit der Anodisierung und negativ auf die Reproduzierbarkeit der Imprägnierung der Röhren und somit auf ein anschließendes Screening nach den katalytischen Eigenschaften auswirken. Um eine mögliche Befüllung der Röhren zu untersuchen wurden für diese Experimente die Anodisierungen bei einer Spannung von 20 V durchgeführt.

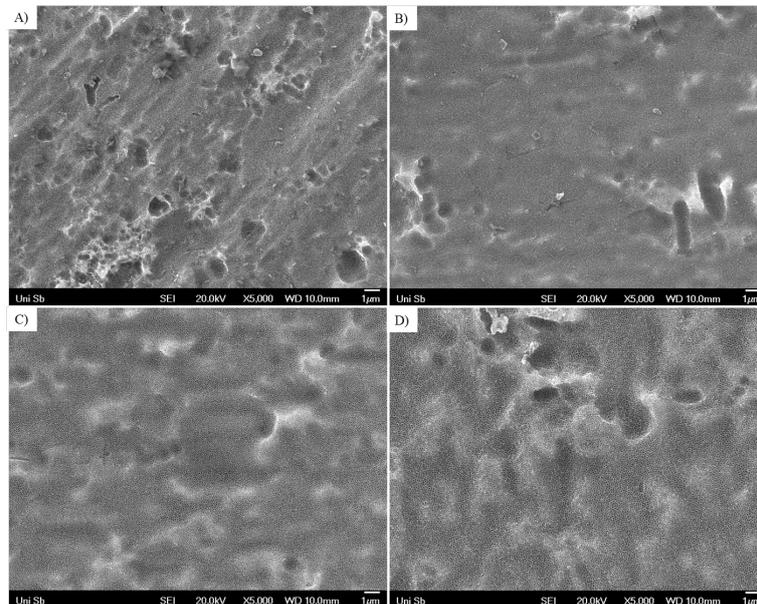


Abb. 2.38: REM-Aufnahmen von anodisierten Ti-Folien in einem Spannungsintervall von 10–25 V unter Verwendung einer 0,135 M NH_4F -Lösung in einer 1:1-Mischung von H_2O und Glycerin. (A) 10 V; (B) 15 V; (C) 20 V und (D) 25 V (5.000-fache Vergrößerung).

TiO_2 -NT-Arrays, welche bei 20 V anodisiert wurden, wurden mit 1 M und 0,1 M wässriger $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bei einem Applikationsvolumen von 25.000 pL bedruckt, bei 500 °C für 4 h kalziniert und anschließend REM-Bilder aufgenommen. Hier zeigen sich in beiden Fällen grobkörnige Ablagerungen auf den anodisierten Flächen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine Befüllung mit der Vorstufenlösung stattgefunden hat. Eine

mögliche Ursache dieses Problemes könnte auf die eindimensionale Mesostruktur zurückgeführt werden. Die Röhren sind vor der Applikation mit Luft gefüllt, welche aufgrund der hier vorliegenden kleinen Dimensionen nicht austreten kann und somit keine Imprägnierung mit der Vorstufenlösung möglich ist. Ggf. ist auch die Konzentration der Metallvorstufen im Lösungsmittel zu hoch, sodass es zu einer Überladung der Nanoröhren kommt. Daher wurde ein Imprägnierungsversuch mit einer 0,01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung im Vakuum durchgeführt. Für diese Versuche wurde die Ti-Folie mit einem ringförmigen Nd-Magneten auf einem darunter liegenden Magneten fixiert und 50 μL der Vorstufenlösung in die zylinderförmige Öffnung gegeben. Diese Probe wurde anschließend in einen Exsikkator gegeben und unter Vakuum gesetzt. Nach wenigen Sekunden konnte die Bildung kleiner Blasen unmittelbar auf der anodisierten Fläche der Ti-Folie beobachtet werden, was obige Annahme in einem gewissen Rahmen bestätigt. Nach vollständiger Trocknung der Vorstufenlösung im Vakuum wurde die Probe bei 500 °C für 4 h kalziniert und im Anschluss daran ein REM-Bild sowie eine EDX-Analyse durchgeführt. In Abb. 2.39 sind die REM-Aufnahmen dieser Befüllungsversuche sowie das EDX-Spektrum gezeigt

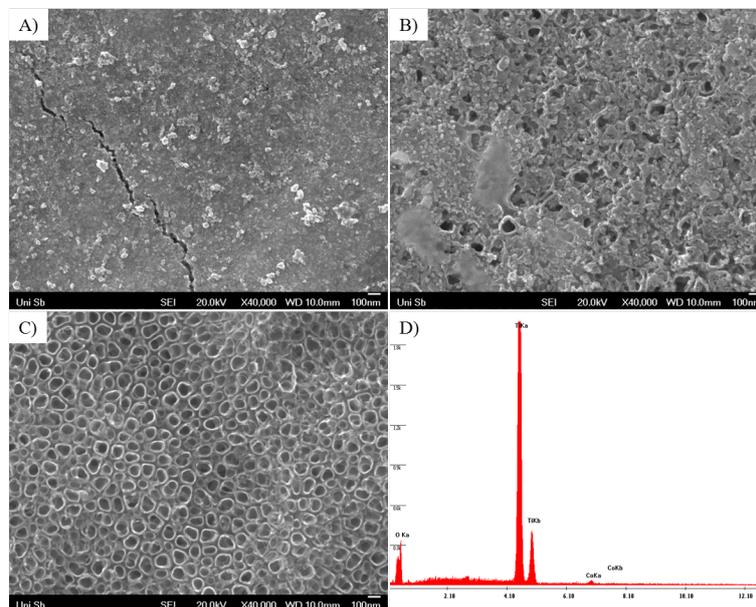


Abb. 2.39: Bedruckte TiO_2 -NT-Arrays bei einem Applikationsvolumen von 25.000 μL für (A) 1 M und (B) 0,1 M wässrige $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. (C) REM-Aufnahme eines Arrays, welches im Vakuum mit einer 0,01 M wässrigen $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung imprägniert wurde (40.000-fache Vergrößerung) und (D) das dazugehörige EDX-Spektrum.

Die Schwierigkeiten, die bei der Imprägnierung von TiO_2 -NTs auftreten, stellen ihre sinnvolle Verwendung als Substrate für den Inkjet-Druck zur Erzeugung von Materialbibliotheken in Frage. Die Imprägnierung der TiO_2 -NT-Arrays im Vakuum scheint jedoch grundsätzlich einen erfolgsversprechenden Ansatz darzustellen. Inwiefern diese Methode allerdings auf die Darstellung von Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken übertragen werden kann, ist noch unklar. Das Problem der Befüllung von Mesostrukturen in der vorliegenden Größenordnung liegt allem Anschein nach in der Eindimensionalität der hier untersuchten Systeme und kann somit vermutlich bei Systemen mit einer höheren Dimensionalität umgangen werden. Nichtsdestotrotz ist es möglich, über Anodisierungstechniken eine Vielzahl unterschiedlicher poröser Morphologien zu erzeugen, die sich insbesondere aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität beispielsweise für Reaktionen in flüssiger Phase oder unter hohen Gasdrücken bewähren könnten. In Abb. 2.40 sind REM-Aufnahmen von auf unterschiedlichen Arten anodisierten Ti-Folien dargestellt.

Die REM-Aufnahmen aus Abb. 2.40 lassen das Potential dieser Methode zur relativ einfachen Erzeugung

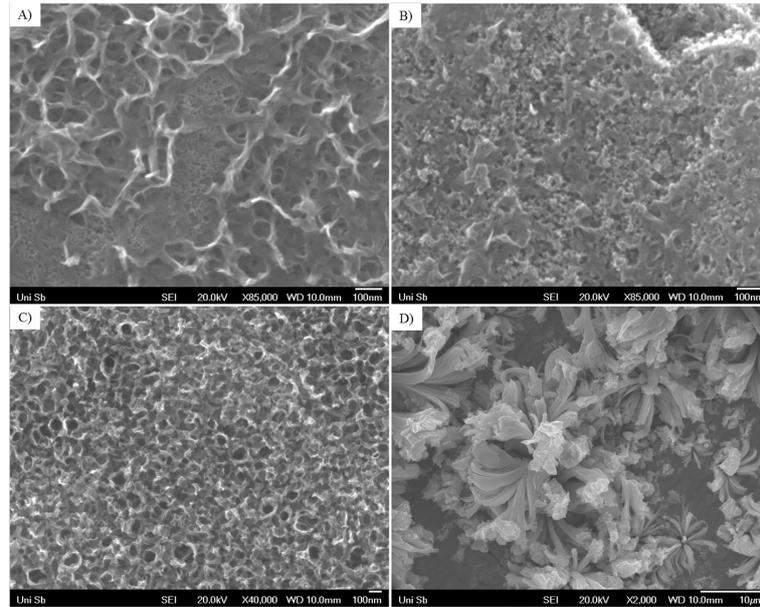


Abb. 2.40: REM-Aufnahmen von anodisierten Ti-Folien zur Erzeugung unterschiedlichster Morphologien. Anodisiert in K_2HPO_4 -haltigem Glycerin (0,804 M) unter einem Potential von 50 V bei (A) 175 °C und (B) 85 °C (nach Lee *et al.*²⁸⁵ und Kim *et al.*²⁸⁶); (C) Glycerin:H₂O 1:1, 0,27 M NH₄F mit 35 V und (D) Ethanol:H₂O 1:1, 0,05 M NaCl und NaClO₄ bei 36 V für 1 min (nach Fahim und Sekino²⁸⁷).

poröser Substrate erkennen. Die Darstellung von Materialien mit gänzlich unterschiedlichen Morphologien gepaart mit der Möglichkeit, diese auf für das zu behandelnde Problem durch einfache Anpassung des Elektrolyten bzw. der Anodisierungsbedingungen zu optimieren, machen diese Methode zu einer interessanten Technik für zukünftige Arbeiten. Aus zeitlichen Gründen und insbesondere aufgrund der Tatsache, dass zu solchen Materialsystemen als Katalysatorträger keine Erfahrungen zugrunde lagen, wurden keine weiteren Bedruckungs- und Screeningversuche an diesen unternommen.

2.2.2.2 Spincoating von stabilisierten Suspensionen

Die rare kommerzielle Verfügbarkeit von für den Inkjet-Druck geeigneten porösen Substraten zur direkten Erzeugung diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren, welche auf bereits bekannten bzw. häufig verwendeten Trägermaterialien beruht, erfordert eine einfache Methode, über welche eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzen für den IJP-Prozess zugänglich gemacht werden können. Als typische Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse kommen häufig verschiedene Siliziumoxide, Zeolithe, Zeolithe, mesoporöse Materialien, Aluminiumoxide (wie $\gamma-Al_2O_3$), Titanoxide (insbesondere kommerzielle Vertreter wie P25 und Hombikat), Zirkoniumoxide, Ceroxide sowie diverse Ruße zum Einsatz²⁸⁰. Zur Darstellung geeigneter Substrate wird daher eine Technik benötigt, welche in der Lage ist, verschiedenste Trägermaterialien über eine vielseitige Route zugänglich zu machen. Die Applikation stabilisierter Suspensionen potentieller Trägermaterialien über Spincoating-Verfahren scheint ein erfolgsversprechender Ansatz zu sein. So wurden beispielsweise PZT-Keramiken ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) als piezoelektrische Filme^{288,289}, YSZ ($Y_xZr_{1-x}O_{2-x}$)²⁹⁰⁻²⁹², NiO-SDC-(NiO-Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9})²⁹³ und LSM-SDC-Keramiken ($La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3-\delta}$)²⁹⁴ als Elektroden für Festoxidbrennstoffzellen über Spincoating-Techniken von stabilisierten Suspensionen dargestellt und untersucht. Die Einflussfaktoren, welche die Dicke einer schleuderbeschichteten Schicht bestimmen, können grob in zwei unterschiedliche Domänen eingeteilt werden - die physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften des Sols/der

Suspension und die Beschichtungsparameter während des Prozesses. Für das Sol bzw. in diesem Fall die Suspension spielen v. a. Eigenschaften wie die Viskosität, die Partikelgröße, die Oberflächenspannung sowie die Natur des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle. Das auf das Substrat applizierte Volumen hat keinen direkten Einfluss auf die Schichtdicke, es muss lediglich ausreichen, um die Oberfläche von diesem vollständig zu benetzen. Eine höhere Feststoffbeladung der verwendeten Suspension führt ebenso wie eine höhere Partikelgröße zu einer dickeren Schicht auf dem Substrat. Ist die Feststoffbeladung zu gering, wird keine zusammenhängende Schicht gebildet und es kommt zur Ablagerung einzelner Partikel auf dem Substrat. Ebenso darf die Beladung nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten eine gleichmäßige Beschichtung des Substrats mit dem aufgebracht Material nicht gewährleistet werden kann. Nimmt die Viskosität der Suspension zu, so wird ebenfalls eine höhere Schichtdicke erreicht. Dies kann beispielsweise durch die Art der verwendeten Lösungsmittelmischung gesteuert werden oder durch die Zugabe von Polymeren bzw. über den Feststoffgehalt. Je höher der Dampfdruck des Lösungsmittels ist, desto stärker steigt die Verdampfungsrate während des Spincoating-Prozesses an, was ebenfalls zu einer Erhöhung der Schichtdicke führt. Weiterhin ist eine gute Benetzung des Substrates wünschenswert, um die applizierte Menge an Suspension und damit den Verbrauch möglichst gering zu halten, wobei die Homogenität der Beschichtung sich dadurch ebenfalls verbessern kann. Eine mangelhafte Benetzung des Substrats mit dem Sol sollte in jedem Fall ausgeschlossen werden. Auf der Seite der Prozessparameter spielt die Rotationsgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle. Nimmt diese zu, sinkt die Schichtdicke. Längere Rotationszeiten führen ebenfalls bis zu einem bestimmten Grad zu einer Abnahme der Schichtdicke, deren Einfluss sich insbesondere bei kurzen Dauern zeigt. Ab einer bestimmten Dauer ist der Einfluss auf die Schichtdicke vernachlässigbar. Daher sollte die Rotationszeit nur lange genug gewählt werden, um eine gute Homogenität und Reproduzierbarkeit der Schichtdicke gewährleisten zu können^{295–298}. Eine wesentliche Voraussetzung zur Abscheidung homogener Schicht wird durch die kolloidale Stabilität der Sole dargestellt. Zumindest über einen Zeitraum von einigen Stunden sollte keine Sedimentation des Feststoffs beobachtbar sein²⁹⁰. Als Kenngröße zur Stabilität kann ebenso das ζ -Potential der suspendierten Partikel herangezogen werden, dieses sollte nicht unterhalb von 40 mV liegen²⁹⁹.

Zur Darstellung stabilisierter Suspensionen wurde zunächst kommerziell verfügbares TiO_2 mit dem Handelsnamen Aeroxide[®] TiO_2 P25 von Evonik Industries verwendet³⁰⁰. Es handelt sich um ein feinkörniges Pulver mit einer Primärpartikelgröße von ca. 20 nm und einer spezifischen Oberfläche von $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Das über kontrollierte Pyrolyse von TiCl_4 nach dem Aerosil-Verfahren hergestellte TiO_2 besteht aus einer Mischung von ca. 30 wt-% Rutil und ca. 70 wt-% Anatas und einem isoelektrischen Punkt im pH-Bereich von 4–6^{301–303}. Zum Erreichen einer elektrostatischen Stabilisierung sollte der pH-Wert der fertigen Suspension unter 3 liegen. Als Polymere wurden Polyethylenglykol (PEG) und Pluronic P123[®] (Polyethylenglykol-block-polypropylenglykol-block-polyethylenglykol) verwendet. Diese sollen neben dem Effekt einer möglichen sterischen Stabilisierung der suspendierten Partikel auch als organischer Binder dienen, welcher als Sinterhilfsstoff nach Kalzination bei 500 °C zu einer erhöhten mechanischen Stabilität der anhaftenden Oxidschicht führen soll. Weiterhin soll der Abbrand des Polymers zu einer Erhöhung der Porosität der Oxidschicht führen, um für die Darstellung von Katalysatorbibliotheken eine höhere spezifische Oberfläche zu liefern. In einigen Veröffentlichungen wird zudem von einem positiven Effekt auf die Homogenität der applizierten Schichten bei Zugabe eines Polymers berichtet^{292,304}.

Als Substrate wurden zunächst Mikroskopdeckgläser mit den Maßen 24x24 mm² verwendet. Später wurden auch Versuche mit Cerangläsern der Kantenlänge 40x40 mm² durchgeführt. Die erhaltenen Suspensionen wurden mittels Spincoating-Techniken auf die Substrate aufgebracht. Die Beurteilung und Planung weiterer Experimente beruht rein auf empirischen Versuchsreihen. Primär spielt hierfür die optische Begutachtung der Beschichtung nach dem Spincoating-Prozess eine wesentliche Rolle. Erscheinen diese nicht homogen,

beispielsweise aufgrund von Ablagerungen größerer Agglomerate, werden je nach Art dieser Erscheinungen die verwendeten Suspensionen und/oder die Prozessparameter variiert, bis schließlich rein optisch eine gute Qualität der Beschichtung erzielt wird. Das applizierte Volumen der Suspension wurde so angepasst, dass grundsätzlich eine vollständige Benetzung der Substrate erfolgt. Das Applikationsvolumen ist vor allem durch die Viskosität der verwendeten Suspensionen definiert; je höher die Viskosität, desto größere Volumina müssen je Beschichtungsvorgang aufgegeben werden. Zur Erhöhung der Benetzbarkeit wurden alle verwendeten Substrate vor der Präparation der TiO₂-Schichten für 30 min einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen. Eine Erhöhung der Benetzbarkeit durch diese Techniken hat sich in Vorversuchen als eine notwendige Vorbehandlung herausgestellt. Wurden die verwendeten Deckgläser vor dem Spincoating-Prozess nur mit Aceton und *i*-PrOH entfettet und gereinigt, so ergaben sich äußerst unregelmäßige Ablagerungen auf einer ansonsten nahezu unbeschichteten Substratfläche. Nach einer UV/Ozon-Behandlung wurde zumindest eine vollständige Beschichtung des Substrates erreicht. Inhomogenitäten konnten, wenn auch nicht so stark ausgeprägt, erst durch weitere Versuche mit anschließender Optimierung aller relevanten Prozessparameter vermieden werden. Ebenso zeigte sich in ersten Vorversuchen, dass bei Verwendung von reinem Wasser als Dispersionsmittel keine gleichmäßige Beschichtung möglich war. Es wurden regelmäßig ringförmige Ablagerungen beobachtet, welche vermutlich infolge hoher benötigter Scherkräfte auf ein ungleichmäßiges Abschleudern der Suspension zurückgeführt werden können. Zur Erniedrigung der Viskosität wurde daher eine 1:1-Mischung von Wasser und *i*-PrOH als Dispersionsmittel gewählt. Ähnliche Berichte zu diesem Problem wurden auch von Doll und Frimmel³⁰⁵ beschrieben. Auf Wasser wurde aufgrund dessen Eigenschaft, elektrische Ladungen zu stabilisieren, nicht vollständig verzichtet, damit von einer guten elektrostatischen Stabilisierung der Partikel ausgegangen werden kann. Der pH-Wert wurde mit Essigsäure auf einen Wert < 3 eingestellt, um die Ausbildung von positiven Ladungen auf der Partikeloberfläche sicherzustellen. Der pH-Wert sollte nicht unter einen Wert von ca. 2 fallen (IEP von Glas³⁰⁵). Besitzen sowohl Partikel als auch Substratoberfläche eine positive Ladung an ihrer Oberfläche, kann von einer inhomogenen Schichtbildung nach dem Spincoating-Prozess ausgegangen werden. Nach Abschluss der Vorversuche wurde für die erste Versuchsreihe Pluronic P123 als Polymer mit einer mittleren Molmasse von 5750 g·mol⁻¹ gewählt, da es als Triblockcopolymer zu einer guten Adsorption und sterischen Stabilisierung der TiO₂-Partikel führen kann. Nach einem Beschichtungsvorgang wurden die Substrate auf einer Reaktorheizplatte bei 400 °C für 15 min getrocknet, nach Abschluss aller Beschichtungsschritte mit einer Aufheizrate von 30 °C·h⁻¹ bei einer Temperatur von 500 °C für 4 h kalziniert. In Tab. 2.14 ist eine Zusammenfassung der durchgeführten Versuche dargestellt. Die Massenanteile von P25 und P123 beziehen sich dabei immer auf den Anteil in der fertigen Suspension. Die Spincoating-Versuche wurden für alle hergestellten Suspensionen und alle relevanten Prozessparameter mehrfach durchgeführt um den Einfluss der untersuchten Parameter besser abschätzen zu können. Analog wurden zusätzlich Mehrfachbeschichtungen der Substrate durchgeführt, um Rückschlüsse über das Verhalten auf bereits applizierten Schichten ziehen zu können.

Der Gehalt an P25 wurde für die erste durchgeführte Versuchsreihe auf 5 wt-% bzw. 9 wt-% bei einem konstanten Polymergehalt von 7 wt-% festgelegt. Das Spincoating erfolgte jeweils bei 2.000 U·min⁻¹ oder 6.000 U·min⁻¹ über eine Dauer von einer Minute und einem Applikationsvolumen von je 600 µL. In allen durchgeführten Versuchen wurden qualitativ die gleichen Ergebnisse erhalten. Bei allen Proben wurde ein ringförmiges Muster beobachtet. Ebenso kam es zu einem Vorhandensein von teilweise grobkörnigen Ablagerungen auf einer Schicht. Tendentiell nahm der Grad der Ringbildung bei einer erhöhten Rotationsgeschwindigkeit von 6.000 U·min⁻¹ im Vergleich zu 2.000 U·min⁻¹ ab. Eine Rotationsgeschwindigkeit von 2.000 U·min⁻¹ führte weiterhin zu Ablagerungen am Rand des Deckglases, welche durch die Erhöhung auf 6.000 U·min⁻¹ nicht mehr auftraten. Die aufgetretene Ringbildung legt den Schluss nahe, dass die Viskosität der verwendeten

Tab. 2.14: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihe zum Spincoating von P25-haltigen Suspensionen mit Pluronic P123 als sterischer Stabilisator bzw. organischer Binder. Als Dispersionsmittel wurde eine 1:1-Mischung von *i*-PrOH und Wasser gewählt, der pH-Wert war in allen Fällen < 3 (US = Ultraschallbehandlung für 30 min unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess).

Name	P25 [wt-%]	P123 [wt-%]	Spincoating [$U \cdot \text{min}^{-1}$]	Appl. Vol. [μL]	US
sc01	5	7	2.000	600	nein
sc02	5	7	6.000	600	nein
sc03	9	7	2.000	600	nein
sc04	9	7	6.000	600	nein
sc05	8	8	6.000	1.000	ja
sc06	17	8	6.000	1.800	ja

Suspension zu hoch ist. Rein qualitativ konnte kein Unterschied zwischen den beiden Beladungen mit 5 wt-% bzw. 9 wt-% P25 festgestellt werden. Die beobachtete Ringbildung kann daher nicht alleine auf die Viskosität der Suspension zurückgeführt werden, da eine 9 wt-%-ige Suspension höher viskos als eine 5 wt-%ige ist. Das Auftreten der grobkörnigen Ablagerungen ist jedoch ein deutliches Indiz für die Bildung von Agglomeraten. Demnach ist zuerst eine Optimierung der Suspensionen notwendig, bevor weitere Versuche durchgeführt werden können. Die Suspensionen wurden bisher wie folgt präpariert: Zuerst wurde eine definierte Menge des Polymers in der Wasser:*i*-PrOH-Mischung gelöst, anschließend der pH-Wert mit Hilfe von Essigsäure auf einen Wert < 3 eingestellt, bevor schließlich eine definierte Menge des P25-Pulvers zugegeben wurde. Die Suspensionen wurden danach über einen Zeitraum von mindestens 4 h vor der Durchführung der Spincoating-Versuche gerührt. Ein Problem, das sich bei dieser Arbeitsweise ergibt, ist die Einstellung des pH-Wertes. Dieser wurde vor der eigentlichen Zugabe von P25 eingestellt, sodass nicht sichergestellt ist, inwiefern sich der pH-Wert aufgrund einer auftretenden Pufferwirkung oder durch Adsorption an der Oberfläche der TiO_2 -Partikel ändert. Daher erfolgte in weiteren Versuchen die Einstellung des pH-Wertes nach der Zugabe von P25 und anschließendem Rühren für 30 min. Des Weiteren wurden die Suspensionen unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess für 30 min einer US-Behandlung zur Beseitigung größerer Agglomerate unterzogen. Die beiden Suspensionen sc05 und sc06 wurden auf diese Weise dargestellt. Für die Probe sc05 mit einem Gehalt von 8 wt-% P25 und 8 wt-% P123 wurde bereits ein größeres Volumen von 1.000 μL benötigt, um eine vollständige Benetzung der Substrate sicherzustellen. Auch unter diesen Bedingungen konnte eine Ringbildung nach der Beschichtung beobachtet werden, wobei der Anteil grobkörniger Ablagerungen auf dem Substrat geringer wurde. Da in einigen Veröffentlichungen Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von ca. 20 wt-%^{290,293,306} oder sogar höher^{288,291,294} verwendet wurden, wurde zusätzlich eine Versuchsreihe mit einem Feststoffgehalt von 17 wt-% P25 dargestellt. Auch hier ist keine Verbesserung der Schichtbildung zu beobachten. Die durchgeführten Versuche legen daher den Schluss nahe, dass sich Pluronic P123 nicht als Tensid zur sterischen Stabilisierung von P25 eignet.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit PEG ($M_n=35.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) als Polymer zur sterischen Stabilisierung von P25 durchgeführt. Die Darstellung der Suspensionen erfolgte analog der Darstellung der P123-haltigen Suspensionen. Als Dispersionsmittel wurde eine 1:1-Mischung von *i*-PrOH und Wasser gewählt, der pH-Wert wurde erst nach der Zugabe von P25 mit Hilfe von Essigsäure auf Werte < 3 eingestellt und alle Suspensionen wurden unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess für 30 min einer US-Behandlung unterzogen. In Tab. 2.15 ist eine Zusammenfassung der durchgeführten Experimente wiedergegeben.

Die Bildung von grobkörnigen Ablagerungen auf der Oberfläche der Substrate konnte durch Verwendung von PEG signifikant reduziert werden, was auf eine deutlich bessere Stabilisierung der TiO_2 -Partikel im Vergleich

Tab. 2.15: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihe zum Spincoating von P25-haltigen Suspensionen mit PEG als sterischer Stabilisator bzw. organischer Binder. Als Dispersionsmittel wurde eine 1:1-Mischung von *i*-PrOH und H₂O gewählt, der pH-Wert war in allen Fällen < 3.

Name	P25 [wt-%]	PEG [wt-%]	Spincoating [Umin ⁻¹]	Appl. Vol. [μL]
sc07	14	10	6.000	2.000
sc08	10	10	6.000	1.000
sc09	4	5	6.000	600
sc10	15	5	6.000	2.000
sc11	6	10	6.000	600
sc12	6,5	10	6.000	600
sc13	7	10	6.000	600
sc14	8	10	6.000	600

zu P123 schließen lässt. Die anschließende Variation des Feststoff- und Polymergehalts zur Suche nach einer geeigneten Zusammensetzung der Suspension wurde nach folgendem Schema durchgeführt: Die Gehalte von P25 wurden auf drei Werte gesetzt (niedrig, mittel und hoch), die des Polymers auf zwei (niedrig und hoch) und anschließend kombiniert, sodass insgesamt sechs unterschiedliche Suspensionen hergestellt wurden. Als Werte wurden Massengehalte von 5 wt-%, 10 wt-% und 15 wt-% gewählt, die geringen Abweichungen in Tab. 2.15 geben die realen Massenanteile an, die sich aufgrund der experimentellen Arbeiten ergaben. Werden hohe Massenanteile an P25 von ca. 15 wt-% verwendet, so wird aufgrund der hohen Viskosität ein Applikationsvolumen von 2.000 μL benötigt, um das Substrat vollständig zu benetzen. Der Einfluss des Polymergehaltes wirkt sich stark auf die erhaltene Schicht aus. Bei einem Anteil von 5 wt-% ist die erhaltene Schicht deutlich inhomogener als bei einem Gehalt von 10 wt-%. Ebenso begünstigen niedrige P25-Gehalte eine höhere Qualität der Beschichtung. Die optisch beste Qualität der Schichten dieser Versuchsreihe wurde bei einem Massenanteil von 6 wt-% P25 und 10 wt-% PEG gefunden. Neben dem Erreichen einer homogenen Schicht bestand das Ziel auch darin, entsprechende Schichtdicken präparieren zu können. Daher wurde ausgehend von dieser Zusammensetzung der P25-Anteil der Dispersion sukzessive erhöht. Rein optisch wurden die besten Ergebnisse schließlich mit einem P25-Gehalt von 6,5 wt-% und einem PEG-Anteil von 10 wt-% erzielt. Bei Anwendung dieser Route muss das Applikationsvolumen ab einer Anzahl von sieben Schichten von 600 μL auf 700 μL erhöht werden, damit eine vollständige Benetzung des Substrates sichergestellt ist. Ursache hierfür ist vermutlich ein partielles Eindringen der Suspension in bereits aufgebrauchte Schichten. In Abb. 2.41 sind REM-Aufnahmen der Bruchkanten ausgewählter Proben dargestellt.

Anhand der REM-Aufnahmen ist deutlich der Einfluss einer US-Behandlung der Suspension unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess erkennbar. Bleibt diese aus, so entstehen inhomogene Schichten (vgl. Abb. 2.41, (C), (D)). Für zwölf Beschichtungsvorgänge wird so eine mittlere Schichtdicke von $7,00 \pm 0,31 \mu\text{m}$ (Bestimmung der Schichtdicke mit dem im REM angegebenen Maßstab und der Software *Fiji*; Mittelwert aus 10 Messungen) erhalten. REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen zeigen die poröse Struktur der so erhaltenen Oberflächen (vgl. Abb. 2.42).

Für die Massenzunahme in Abhängigkeit der Beschichtungsschritte ergibt sich ein linearer Zusammenhang (vgl. Abb. 2.43).

Wurden Ceranglasplatten mit den Maßen 40x40 mm² verwendet, musste die Suspension, um homogene Schichten zu erhalten, angepasst werden. Hier hat sich insbesondere die Viskosität als kritischer Faktor herausgestellt. Wurde der Gehalt an P25 auf 5,2 wt-% und der an PEG auf 8 wt-% gesenkt, ist die Darstellung

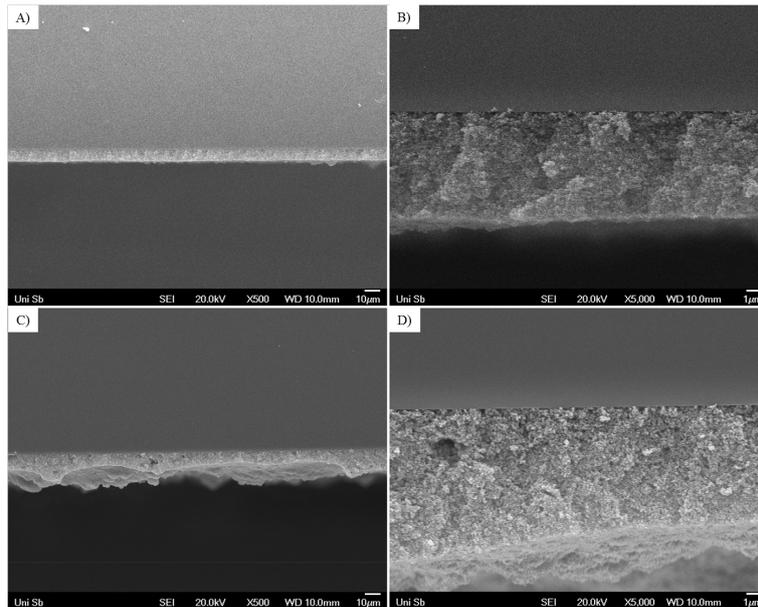


Abb. 2.41: REM-Aufnahmen der Bruchkanten von P25-Beschichtungen aus einer Suspension von 6,5 wt-% P25 und 10 wt-% PEG in *i*-PrOH:H₂O 1:1 bei 6000 U*min⁻¹. Auf beiden Substrate wurden insgesamt zwölf Schichten aufgebracht. (A) und (B) mit und (C) und (D) ohne US-Behandlung der Suspensionen unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess.

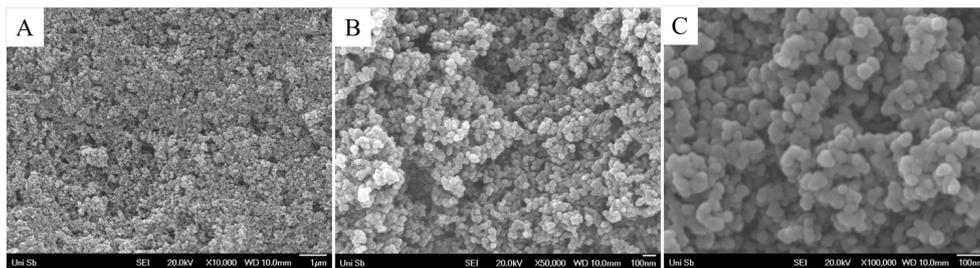


Abb. 2.42: REM-Aufnahmen der P25-Beschichtung aus einer Suspension von 6,5 wt-% P25 und 10 wt-% PEG in *i*-PrOH:H₂O 1:1 bei 6.000 U*min⁻¹ und zwölf aufgetragenen Schichten bei verschiedenen Vergrößerungen. (A) 10.000-, (B) 50.000- und (C) 100.000-fach.

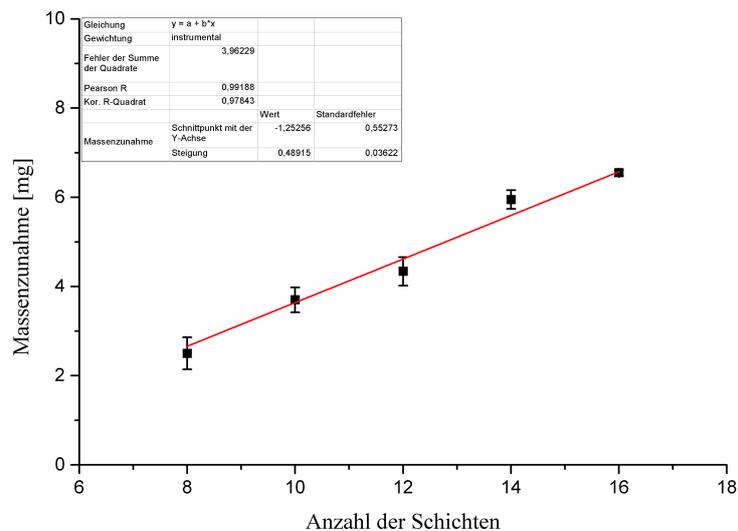


Abb. 2.43: Ermittelte Massenzunahme der Substrate in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungsvorgänge.

einer homogenen Beschichtung möglich. Das Applikationsvolumen bei diesen Versuchen betrug 1.000 μL und muss ab der sechsten Schicht auf 1.500 μL , ab der zehnten auf 2.000 μL erhöht werden, um eine vollständige Benetzung des Substrates mit der Suspension zu garantieren. Weiterhin wurden Versuche unternommen, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ von Degussa über die entwickelte Route auf Gläsern abzuscheiden. Ausgehend von der gleichen Zusammensetzung der Suspension wie die der P25-haltigen wurden diverse Versuche durchgeführt, welche in Tab. 2.16 aufgeführt sind.

Tab. 2.16: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihe zum Spincoating von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Suspensionen mit PEG als sterischer Stabilisator bzw. organischer Binder. Als Dispersionsmittel wurde eine 1:1-Mischung von *i*-PrOH und Wasser gewählt, der pH-Wert war in allen Fällen < 3 .

Name	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [wt-%]	PEG [wt-%]	Spincoating [Umin^{-1}]	Appl. Vol. [μL]
sc15	6,5	10	6.000	400
sc16	10	10	6.000	500
sc17	12,5	10	6.000	500

Bei allen durchgeführten Versuchen wurde eine homogene Beschichtung der Substrate erhalten. Ein höherer Feststoffgehalt in der Suspension führt ebenfalls zu keiner Verschlechterung der Schichthomogenität. Das Applikationsvolumen muss jedoch bei Mehrfachbeschichtungen der Substrate stetig angepasst werden, um eine vollständige Benetzung der Substrate zu garantieren. Beispielsweise wurde bei Proben nach sc15 bereits für die zweite Schicht ein Volumen von 500 μL , für die dritte 700 μL und für die fünfte 1.000 μL benötigt. Für Beschichtungsversuche nach sc16 und sc17 ergab sich für die gleiche Anzahl an Schichten sukzessive ein Volumen von 700 μL , 800 μL und schließlich 1.000 μL .

Bevor die dargestellten Substrate für den Druck von Materialbibliotheken verwendet werden können, wäre eine zerstörungsfreie, einfache Methode zur Bestimmung der Homogenität der Schichtdicke vorteilhaft, um fehlerhafte Präparate identifizieren und aussortieren zu können. REM-Verfahren kommen angesichts dem damit verbundenen experimentellen Aufwand und der nicht zerstörungsfreien Untersuchung nicht in Frage. Durchgeführte ellipsometrische Messungen an den Substraten lieferten aufgrund der porösen Oberfläche und der hohen Streukraft von TiO_2 keine verwertbaren Daten. Erkenntnisse aus Kap. 2.2.2.3 weisen auf die Wichtigkeit einer homogenen Schichtdicke hin, da die Massenbeladung des Katalysators von der Ausbreitungsfläche der Vorstufenlösung und diese wiederum von der Schichtdicke abhängig ist. Die durchgeführten REM-Messungen weisen zwar auf eine homogene Schicht bei sorgfältiger Präparation der Substrate hin, erlauben jedoch keine Rückschlüsse auf die Schichtdickenhomogenität über das gesamte Substrat. Um einen Eindruck dieser wichtigen Eigenschaft erlangen zu können, wurde auf zwei verschiedenen Substraten mit 8 bzw. 12 durchgeführten Beschichtungsvorgängen 50.000 pL einer 1 M wässrigen $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Lösung in Form eines 4x4- bzw. 5x5-Gitters mittels IJP aufgebracht. Nach Kalzination wurde die Fläche aller erhaltenen Katalysatorspots ermittelt und daraus der Mittelwert, sowie die Standardabweichung bestimmt. Aussagen über die Homogenität der Schichtdicke können erlangt werden, wenn die Flächen der inneren Katalysatorspots mit denen der äußeren verglichen werden. Für das Substrat mit einem aufgedruckten 4x4-Gitter werden so die Flächen der inneren vier Spots mit den äußeren zwölf, für das 5x5-Gitter die inneren neun mit den äußeren 16 verglichen. In Abb. 2.44 sind die untersuchten Substrate dargestellt sowie die Spots markiert, welche miteinander verglichen wurden. In Tab. 2.17 sind die ermittelten Mittelwerte der Spotfläche mit dazugehöriger Standardabweichung aufgelistet. Die Bestimmung der Spotflächen erfolgte mit der Software *Fiji*, wobei die Kante des als Substrat verwendeten Deckglases als Maßstab diente.

Inhomogenitäten der Schichtdicke können infolge des Spincoating-Prozesses auftreten, wobei zwischen zwei unterschiedlichen Phänomenen unterschieden werden kann. Im ersten Fall kann es zu einer erhöhten Schicht-

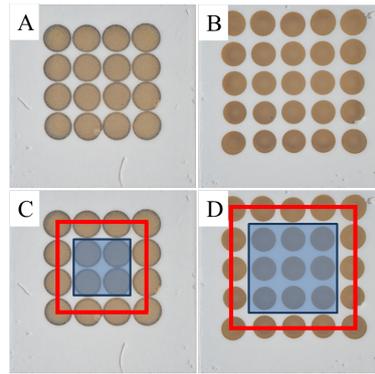


Abb. 2.44: Fotografien der zum Vergleich der Messung von inneren und äußeren Spotflächen verwendeten Substrate. (A) 4x4-Gitter auf P25-Substrat mit 8 Schichten; (B) 5x5-Gitter auf P25-Substrat mit 12 Schichten; (C), (D) Markierte Bereiche zum Vergleich der Spotflächen.

Tab. 2.17: Berechnete Mittelwerte und Standardabweichungen der verschiedenen Spotflächen.

		Fläche [mm ²]
4x4	gesamt	10,736 ± 0,365
	innen	10,739 ± 0,098
	außen	10,735 ± 0,423
5x5	gesamt	8,078 ± 0,530
	innen	7,927 ± 0,278
	außen	8,163 ± 0,622

dicke im Zentrum des Substrates kommen und vergleichsweise niedrigen an den Rändern. Analog dazu kann der umgekehrte Fall auftreten, sodass es am Rand zu einer höheren Schichtdicke kommt. Im direkten Vergleich der erhaltenen Mittelwerte der Spotflächen zwischen den Spots, die sich innen auf dem Substrat und den, die sich am Rand befinden, können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass es im vorliegenden Fall zumindest zu keinen wesentlichen Unterschieden in der resultierenden Schichtdicke in Abhängigkeit der Position der aufgedruckten Spots auf dem Substrat kommt. Dennoch bleibt die Frage offen, wodurch die hohen Standardabweichungen aller Spotflächen verursacht werden. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass die hergestellte P25-Suspension eine sehr breite Partikelgrößenverteilung, hervorgerufen durch unterschiedlich große Anteile an Aggregaten bzw. Agglomeraten, aufweist, wodurch es infolge des Spincoating-Prozesses zu lokalen Inhomogenitäten auf dem Substrat kommt. Diese Inhomogenitäten sollten regellos über die gesamte Substratfläche verteilt sein, sodass keine Tendenzen der Spotflächen in Abhängigkeit ihrer Position auf dem Substrat zu erkennen sind. Einen weiteren Hinweis auf diesen Befund liefert die nicht immer exakte sphärische Ausbreitungsfläche der applizierten Vorstufenlösungen. Eine genauere Charakterisierung der dargestellten Suspensionen, sowie die Optimierung deren Herstellungsprozesses, könnten deren Auftreten weiter verringern. Dennoch gilt auch hier zu sagen, dass ein maximaler, relativer Fehler von 4–8 % in den Spotflächen einen sehr guten Ausgangspunkt für die grundsätzliche Methodenentwicklung der Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren mittels IJP-Techniken liefert.

Im Folgenden sei darauf hingewiesen, dass es sich bei P25 und Degussa γ -Al₂O₃ jeweils um nichtporöse, nanoskalige Oxide handelt. Infolge der Schichtabscheidung jedoch wird eine Porosität durch das zustandekommende Zwischenkornvolumen erreicht, daher werden im weiteren Verlauf diese als poröse Substrate

bezeichnet. Generell kann zusätzlich angemerkt werden, dass auch die Möglichkeit besteht, poröse Pulver als Schichtmaterialien und somit als Katalysatorträger zu verwenden. Es muss dann zwischen der Porosität, die diese Materialien inherent besitzen, und der, welche durch das Zwischenkornvolumen während der Beschichtung erzeugt wird, unterschieden werden. In weiteren Vorversuchen hat sich beispielsweise gezeigt, dass von diversen Zeolithen Suspensionen über Nasskugelmahlen erzeugt, welche über Spincoating-Prozesse auf Gläsern aufgebracht werden können. Hierzu wurden keine weiteren Arbeiten durchgeführt, an dieser Stelle sei lediglich auf die grundsätzliche Darstellung und Anwendbarkeit solcher Suspensionen hingewiesen.

2.2.2.3 Machbarkeitsversuche mit eclRT als Screeningmethode

Ein grundsätzliches Problem der fortschreitenden Miniaturisierung von Synthesetechniken besteht in der anschließenden Testung bzw. dem anschließenden Screening von Materialbibliotheken. Obwohl die eclRT Temperaturunterschiede bis zu ca. 0,1 K an Katalysatoroberflächen detektieren kann ist deren Eignung beim Screening von gedruckten Materialbibliotheken noch unklar. Weidenhof²⁷⁷ führte ebenfalls eclRT-Messungen an gedruckten Katalysatorbibliotheken durch, bei welchen eine poröse α -Al₂O₃-Keramik als Substrat diente. Er konnte bereits zeigen, dass die in seiner Arbeit angewandten eclRT-Methoden in der Lage waren, eine Wärmetönung zu detektieren. Eine weitere Verifizierung der Anwendbarkeit dieser Methode, insbesondere für die in dieser Arbeit erdachte Syntheseroute zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken erscheint dennoch notwendig.

Zur Untersuchung der Anwendbarkeit dieser Methode ist es zunächst von Vorteil, das zu druckende System konventionell zu synthetisieren, auf katalytische Aktivität in einem Gasphasenreaktor zu untersuchen und anschließend die aktivste Zusammensetzung unter verschiedenen Parametern mittels IJP darzustellen. Die unter verschiedenen experimentellen Parametern dargestellten Proben werden dann mit Hilfe der eclRT untersucht, um die besten Druckparameter und Substratmaterialien zu identifizieren. Weiterhin wurden mit Hilfe dieser Proben die Messparameter der eclRT optimiert, um für das zukünftige Screening von Materialbibliotheken die bestmöglichen Ergebnisse zu garantieren. Wie bereits beschrieben, soll der Einfachheit halber die Oxidation von CO zu CO₂ als Modellreaktion dienen. Als Modellsystem soll das bereits bekannte Cu-Mn-Oxidsystem näher untersucht werden. Über P25-geträgerte Cu-Mn-Oxidkatalysatoren liegen bezüglich ihrer Aktivität gegenüber der CO-Oxidation keine Informationen vor, sodass verschiedene Zusammensetzungen dieser Metalloxide über Nassimprägnierungstechniken dargestellt wurden. Als grobe Orientierung soll die Zusammensetzung von kommerziell erhältlichem Hopcalite für die Syntheseplanung herangezogen werden. In Tab. 2.18 sind die Ergebnisse der standardfreien RFA-Analyse aufgeführt.

Tab. 2.18: Ermittelte Zusammensetzung von kommerziell erhältlichem Hopcalite aus der standardfreien RFA.

Metall	Anteil [mol-%]
Mn	57,0 ± 0,2
Cu	40,1 ± 0,3
Ca	2,2 ± 1,4
K	0,4 ± 2,5
Ni	0,2 ± 3

Die Hauptbestandteile des untersuchten Hopcalite ergeben einen Anteil von ca. 57 mol-% Mn und ca. 40 mol-% Cu. Als Nebenbestandteile wurden die Metalle Ca, K und Ni identifiziert, welche für die folgenden Untersuchungen keine Rolle spielen. Krämer *et al.*³⁰⁷ gaben infolge ihrer Untersuchungen als aktivste Zusammensetzung einen Gehalt von 80 mol-% Mn und 20 mol-% Cu an. Aus Gründen der Zeitersparnis und da für die ge-

planten Versuche nicht die aktivste, sondern lediglich eine aktive Zusammensetzung des Katalysatorsystems benötigt wird, wurden Katalysatoren mit den molaren Zusammensetzungen $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mn}_{60}$, $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ und $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$ über Nassimprägnierung von dem als Substratmaterial verwendetem P25 synthetisiert. Die Beladung betrug in allen Fällen $1,39 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ P25 (für experimentelle Details s. Kap. 3.1.4.1). In Röntgenbeugungsversuchen konnte für alle synthetisierten Materialien keine weiteren kristallinen Phasen neben der Anatas- und Rutil-Phase des TiO_2 gefunden werden. Die Bestimmung der katalytischen Aktivität erfolgte an einer konventionellen Gasphasenreaktoranlage, die Quantifizierung des Produktgases geschah durch Integration der Peakfläche der mittels Gaschromatographie (GC) aufgezeichneten Messdaten. Eine detaillierte Zusammenfassung des Messaufbaus und der durchgeführten Messungen findet sich in Kap. 3.2.7. Die katalytischen Messungen wurden bei einer Flussrate von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt mit einer Katalysatormasse von jeweils 20 mg und zur Verdünnung eingesetztem Seesand von jeweils 100 mg. Eine Vorbehandlung erfolgte unter synthetischer Luft bei einer Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 90 min. Die katalytische Aktivität der Materialien wurde bei einer Gaszusammensetzung von 10 Vol-% O_2 , 10,9 Vol-% CO in N_2 als Trägergas bei Temperaturen von $100\text{--}175 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Messdauer betrug pro Temperatur 45 min, bevor die Produktgaszusammensetzung quantifiziert wurde. In Tab. 2.19 sind die ermittelten prozentualen Umsätze von O_2 und CO aufgeführt.

Tab. 2.19: Ermittelte Umsätze X [%] von O_2 und CO bei verschiedenen Temperaturen der über Nassimprägnierung dargestellten Cu-Mn-Oxidkatalysatoren auf P25. Die Messungen wurden im Gasphasenströmungsreaktor bei einer Flussrate von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und der Gaszusammensetzung 10 Vol-% O_2 , 10,9 Vol-% CO in N_2 als Trägergas durchgeführt.

Cu:Mn	100 °C		125 °C		150 °C		175 °C	
	X(CO)	X(O_2)						
$\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$	2,7	1,3	8,0	4,0	26,7	13,2	69,6	34,5
$\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$	2,1	1,3	7,2	3,6	81,5	40,3	90,1	44,7
$\text{Cu}_{40}\text{Mn}_{60}$	1,1	0,3	4,4	1,9	16,6	8,0	56,0	26,8
$\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$	0,6	0,5	2,8	-0,2	8,8	4,5	33,7	16,7

Die höchsten Umsätze liefert der Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ bei einer Temperatur von $175 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem CO-Umsatz von 90,1 %. Die katalytisch aktivste Zusammensetzung der untersuchten Systeme stimmt ungefähr mit der des kommerziellen Hopcalite überein. Der erhaltene $X(\text{O}_2)$ des Katalysators mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ bei einer Temperatur von $125 \text{ }^\circ\text{C}$ deutet auf eine fehlerhafte Messung hin. Bei höheren Temperaturen weisen die Umsätze von CO und O_2 jedoch wieder konsistente Werte auf und da dieses System aufgrund der vergleichsweise niedrigen Umsätze als Modellsystem zur Ermittlung idealer Synthese- und Messparameter nicht in Frage kommt, wurden diese Messungen nicht wiederholt. Für die eCIRT-Messungen wurden mittels IJP bedruckte P25-Substrate mit unterschiedlicher Anzahl applizierter Schichten und zwei unterschiedlichen Konzentrationen der Vorstufenlösungen getestet. Zusätzlich wurde das Volumen der gedruckten Vorstufenlösungen variiert. Über Spincoating wurden so jeweils 8, 10 und 12 Beschichtungsvorgänge durchgeführt. Die Konzentration der beiden Metallvorstufenlösungen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ betrug 1 M bzw. 2 M, die Zusammensetzung entsprach jeweils der aktivsten mit einem Cu-Gehalt von 60 mol-% und Mn-Gehalt von 40 mol-%. Das Auftragsvolumen betrug jeweils 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL. Insgesamt wurden so sechs verschiedene bedruckte Substrate hergestellt und bezüglich ihrer Aktivität gegenüber der CO-Oxidation untersucht. In Abb. 2.45 sind Fotoaufnahmen dieser Präparate aufgeführt.

Anhand dieser Aufnahmen können deutlich Unterschiede zwischen den Präparaten erkannt werden. Die Fläche der verschiedenen Katalysatorspots wurde mit Hilfe der Software *Fiji* bestimmt, als Maßstab diente die

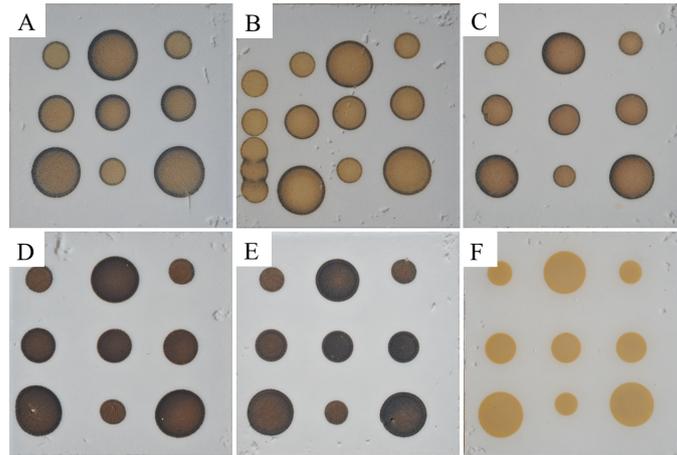


Abb. 2.45: Fotoaufnahmen von P25-Substraten, welche mit $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Lösungen bedruckt wurden. (A)-(C) 1 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen; (A) 8, (B) 10 und (C) 12 Beschichtungsvorgänge; (D)-(F) 2 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen; (D) 8, (E) 10 und (F) 12 Beschichtungsvorgänge. Auf alle Substrate wurde insgesamt je dreimal 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL der Vorstufenlösungen gedruckt. Die Aufhellung der gedruckten Probenspots in Abbildungsteil (F) beruht auf einer Reaktorüberhitzung unter Reaktionsgasbedingungen.

Kantenlänge eines Deckglases mit 24 mm. Die ermittelten Flächen [mm^2] mit ihren relativen Fehlern [%] in Abhängigkeit des Druckvolumens, der Anzahl von P25-Schichten und der jeweiligen Metallionenkonzentration sind in Tab. 2.20 aufgeführt. Ebenso sind in Tab. 2.20 die molare Flächenbeladung [$\text{nmol}\cdot\text{mm}^{-2}$] und die molare Massenbeladung von P25 [$\text{nmol}\cdot\text{mg}^{-1}$] der gedruckten $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösung für die Annahme einer homogenen P25-Beschichtung mit den aufgetragenen Gesamtmassen von 2,50 mg; 3,70 mg und 4,34 mg P25 für die Schichtanzahl von 8, 10 bzw. 12 aufgeführt.

In Abb. 2.46 ist die Spotfläche für die verschiedenen P25-Schichtzahlen und die verschiedenen Konzentrationen gegen das Druckvolumen dargestellt.

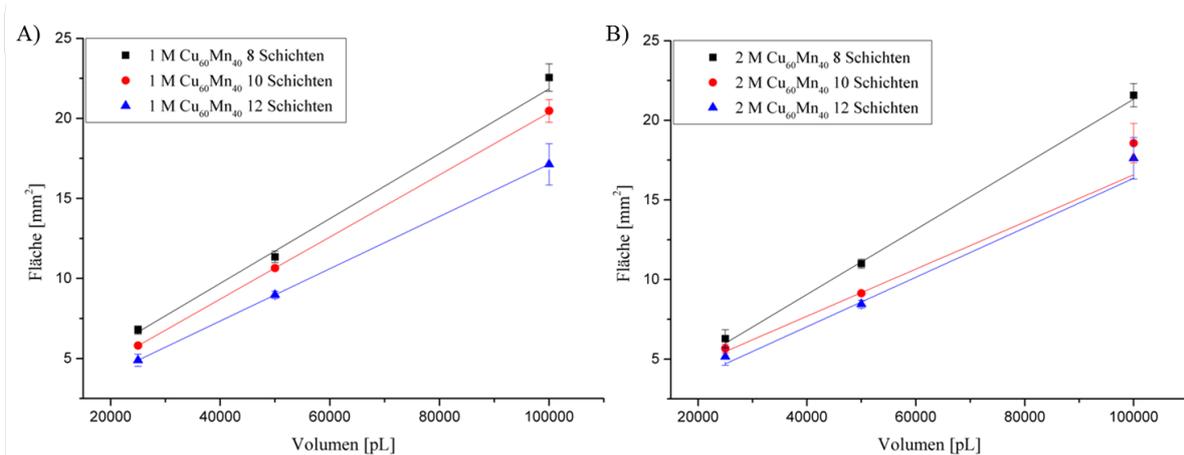


Abb. 2.46: Auftragung und lineare Regression der Spotfläche gegen das Druckvolumen verschiedener P25-Schichtdicken und Metallionenkonzentrationen.

Anhand Abb. 2.46 ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Auftragsvolumen und der daraus resultierenden Spotfläche zu erkennen. Die Dicke der P25-Schicht weist einen weiteren Einfluss auf die resultierende Spotfläche auf. Eine höhere Schichtdicke führt dazu, dass die Vorstufenlösungen tiefer in das Substrat eindringen können, wodurch sich die Ausbreitungsfläche parallel zur Substratoberfläche im Falle einer homogenen

Porenpenetration insgesamt verkleinert. Dieser Umstand macht sich insbesondere in der molaren Flächenbeladung bemerkbar, da diese bei dickeren P25-Schichten und gleich bleibendem Applikationsvolumen der Metallvorstufenlösung stetig steigt. Im Gegensatz dazu sinkt die Massenbeladung bei einer Erhöhung der Schichtanzahl von 8 auf 10, weist aber zumindest bei Verwendung der 1 M Vorstufenlösung keine signifikanten Veränderung bei 12 aufgetragenen Schichten auf.

Tab. 2.20: Ermittelte Spotfläche, molare Flächen- (FB) und Massenbeladung (MB) in Abhängigkeit des Druckvolumens, der Anzahl der P25-Schichten und der Cu₆₀Mn₄₀-Metallionenkonzentration in der Vorstufenlösung.

25.000 pL, 1 M Vorstufenlösungen				
P25 Schichten	Spotfläche [mm ²]	rel. Fehler [%]	FB [nmol*mm ⁻²]	MB [nmol*mg ⁻¹]
8	6,780 ± 0,255	3,8	3,69	850
10	5,806 ± 0,118	2,0	4,31	670
12	4,892 ± 0,380	7,8	5,11	678
50.000 pL, 1 M Vorstufenlösungen				
8	11,342 ± 0,362	3,2	4,41	1.016
10	10,649 ± 0,074	0,7	4,70	731
12	8,977 ± 0,229	2,6	5,57	739
100.000 pL, 1 M Vorstufenlösungen				
8	22,546 ± 0,858	3,8	4,44	1.022
10	20,470 ± 0,710	3,5	4,89	761
12	17,132 ± 1,294	7,6	5,84	775
25.000 pL, 2 M Vorstufenlösungen				
8	6,284 ± 0,561	8,9	7,96	1.833
10	5,663 ± 0,271	4,8	8,83	1.374
12	5,154 ± 0,553	10,7	9,70	1.288
50.000 pL, 2 M Vorstufenlösungen				
8	10,992 ± 0,285	2,6	9,10	2.096
10	9,126 ± 0,111	1,2	10,96	1.706
12	8,453 ± 0,245	2,9	11,83	1.570
100.000 pL, 2 M Vorstufenlösungen				
8	21,579 ± 0,734	3,4	9,27	2.135
10	18,571 ± 1,238	6,7	10,77	1.677
12	17,621 ± 1,302	7,4	11,35	1.506

Die Konzentration der Vorstufen weist keinen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Spotflächen auf. Die berechneten relativen Fehler der Spotflächen scheinen sich regellos über die unter verschiedenen Parametern erzeugten Katalysatorspots zu verteilen und schwanken dabei in einem Intervall von 0,7 % bis zu maximal 10,7 %. Die Verwendung höher konzentrierter Vorstufenlösungen führt, im Rahmen der Genauigkeit, erwartungsgemäß zu einer Verdopplung der Flächen- bzw. Massenbeladung. Die Werte der Regressionsparameter in Abhängigkeit der verschiedenen Systeme sind mit ihrer Standardabweichung in Tab. 2.21 aufgeführt.

Die ermittelte Steigung der verschiedenen Beschichtungsexperimente ist umgekehrt proportional sowohl der Beschichtszahl als auch der Konzentration der Metallvorstufen.

Höhere Konzentrationen der Vorstufenlösungen führen zu einem kräftigeren Farbton der Katalysatorspots

Tab. 2.21: Regressionsparameter der linearen Anpassung der Spotfläche untersuchter Systeme für die Geradengleichung $y = m \cdot x + b$ in Abhängigkeit der Konzentration (1 M bzw. 2 M) und der Anzahl applizierter P25-Schichten (8, 10, 12) aufgeführt.

Konz./Anzahl Schichten	m	b	R^2
1 M 8	$2,03 \cdot 10^{-4} \pm 0,149 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \pm 0,619$	0,98928
1 M 10	$1,941 \cdot 10^{-4} \pm 0,0088 \cdot 10^{-4}$	$0,947 \pm 0,0397$	0,99996
1 M 12	$1,6330 \cdot 10^{-4} \pm 0,0013 \cdot 10^{-4}$	$0,8111 \pm 0,0060$	1,00000
2 M 8	$2,0449 \cdot 10^{-4} \pm 0,09054 \cdot 10^{-4}$	$0,880 \pm 0,492$	0,99609
2 M 10	$1,4808 \cdot 10^{-4} \pm 0,1892 \cdot 10^{-4}$	$1,770 \pm 0,904$	0,96787
2 M 12	$1,5549 \cdot 10^{-4} \pm 0,2375 \cdot 10^{-4}$	$0,812 \pm 1,168$	0,95440

(vgl. Abb. 2.45). Die in Abb. 2.45 Teil (F) beobachtete starke Aufhellung der Aktivkomponente rührt von aufgetretenen Defekten der Heizregelung des eCLRT-Messstandes. Bei den Substraten, welche mit 1 M Lösung bedruckt wurden (Abb. 2.45 Teil (A)-(C)) sind kreisförmige dunkle Ablagerungen an der Peripherie der bedruckten Spots zu erkennen, welche auf ein Auftreten des Kaffeeringeffektes zurückzuführen sind. Solche Effekte sollten ebenfalls, vermieden werden. Neben einer inhomogenen Beladung des Trägers kann es zu unbekanntem Zusammensetzungen in diesen Zonen kommen, welche die Ergebnisse des Aktivitätsscreenings verfälschen könnten. Insbesondere für den Druck von Materialbibliotheken ist dieser Umstand mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet. Zusammensetzungsbedingt kann es zu einer unterschiedlich starken Anreicherung in den Randzonen kommen, welche die Vergleichbarkeit einzelner Bibliotheksmitglieder untereinander in Frage stellt. Zur Beobachtung dieser Randeffekte wurden Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen der mit 1 M bzw. 2 M Vorstufenlösungen bedruckten Substrate bei einer Gesamtzahl von acht P25-Schichten aufgenommen. In Abb. 2.47 sind Photographien der untersuchten Substrate inklusive der Vergrößerung eines Bildausschnittes sowie dazugehörige Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen dargestellt.

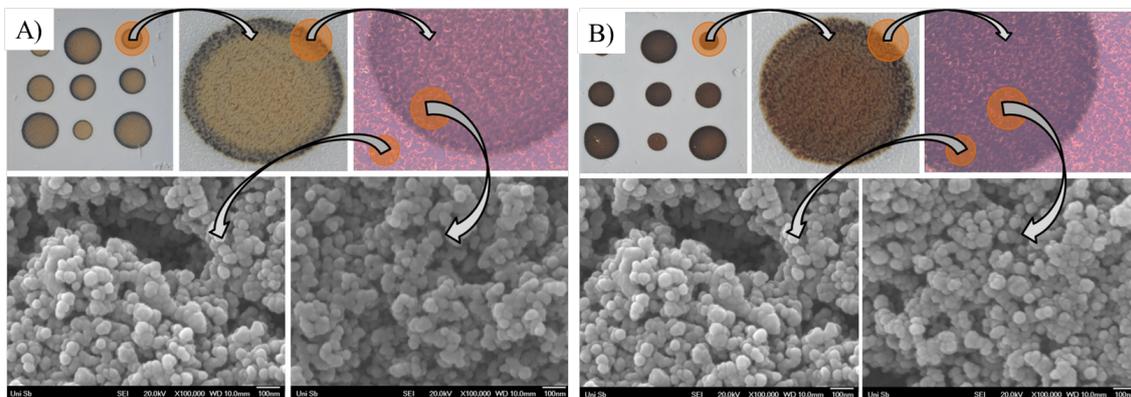


Abb. 2.47: Nahaufnahmen der Fotografien einzelner Spots bedruckter Substrate mit dazugehörigen Mikroskop- und REM-Aufnahmen. (A) für 1 M, (B) für 2 M Vorstufenlösungen. Oben links jeweils Bild des Substrates, oben Mitte Vergrößerung eines Spots. Oben rechts lichtmikroskopische Aufnahmen. Unten ist jeweils eine REM-Aufnahme vom unbeschichteten Substrat (links) und vom beschichteten (rechts) dargestellt.

Anhand aller Aufnahmen sind für die beiden untersuchten Proben die gleichen Rückschlüsse zu ziehen. Sowohl bei der Vergrößerung eines Bildausschnittes, als auch für die Betrachtung unter einem Lichtmikroskop sind keine topologischen Unterschiede für die Beschaffenheit der Substrate an bedruckten und unbedruckten Positionen erkennbar. Dies gilt insbesondere für die Lichtmikroskopaufnahmen. Ebenso zeigen REM-Aufnahmen bei 100.000-facher Vergrößerung keine größeren Ablagerungen der Aktivkomponente. Lediglich

die Farbunterschiede der Katalysatorspots bei verschiedenen Konzentrationen weisen auf eine unterschiedliche Beladung hin.

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden eClRT-Messungen durchgeführt. Das Prinzip der eClRT beruht auf der orts aufgelösten Erfassung von Reaktionswärme mittels einer IR-Kamera, welche bei einer katalytischen Reaktion auftreten kann. Die dabei entstandene Wärme steht idealerweise in direktem Zusammenhang mit dem Umsatz der Reaktion und kann dann mit der katalytischen Aktivität der getesteten Materialien korreliert werden³⁰⁸. Erste Messungen wurden an einer Probe mit 12 aufgetragenen P25-Schichten, welche mit 2 M Vorstufenlösungen bedruckt wurde, durchgeführt. Bei der Inbetriebnahme traten Defekte an der Temperaturregelung der Reaktorheizung auf, welche zu einem Absturz der verwendeten Software *IR Testrig* führten. Aufgrund dieser Defekte stieg die Temperatur des Reaktors auf 400 °C unter Reaktionsgasbedingungen, welches eine Farbänderung der Katalysatorspots auf dem Substrat von dunkelbraun nach hellbraun zur Folge hatte. Auch eine anschließende Temperaturbehandlung dieser Probe bei 500 °C bis zu 48 h unter Luftatmosphäre führte zu keiner reversiblen Farbänderung. Spätere Messungen an dieser Probe unter optimalen Bedingungen ergaben keine messbare Wärmetönung, sodass von einer irreversiblen Desaktivierung oder Veränderung des Katalysators ausgegangen werden kann. In weiteren Versuchen konnten keine sinnvollen Messdaten für diese Probe erhalten werden.

Weitere Versuche zur Optimierung der Messparameter wurden sicherheitshalber an einer Probe durchgeführt, welche als Vorversuch zur Bestimmung diverser Druckparameter gedient hatte. Dieses Testsubstrat wurde mit 1 M Metallvorstufenlösungen und den Applikationsvolumina 50.000 pL, 100.000 pL und 200.000 pL bedruckt. Zur Optimierung der Messbedingungen wurde jeweils die Konzentration der Reaktanden im Eduktgasstrom, die Reaktionstemperatur, die Integrationszeit der Bildaufnahme sowie die Anzahl der aufgenommenen Bilder, variiert, bis für die untersuchte Probe ideale Messparameter gefunden wurden. Mit diesen Messparametern wurden alle weiteren bedruckten Substrate untersucht, um optimierte Syntheseparameter der gedruckten Materialien zu erhalten. Die besten Ergebnisse wurden bei Temperaturen von 200 °C innerhalb der Reaktionskammer erhalten (entspricht Sollwerten an der Heizregelung von ca. 225 °C). Weiterhin musste die Anzahl der aufgenommenen Bilder von 1.000 als Standardwert innerhalb der Arbeitsgruppe auf insgesamt 2.000 Bilder erhöht werden. Die beste Integrationszeit wurde zu 0,313 ms ermittelt. Die Konzentration der Eduktgase betrug jeweils 10 Vol-% O₂ bzw. CO in N₂ als Trägergas. In Abb. 2.48 sind die eClRT-Differenz-Aufnahmen untersuchter Substrate nach einer Reaktionszeit von 30 min bei einer Oberflächentemperatur von 200 °C aufgeführt. Die Farbskala zur visuellen Erfassung der ermittelten Temperaturdifferenzen ist zum direkten optischen Vergleich für alle dargestellten Aufnahmen auf ein Intervall von -1 K bis +2 K gesetzt. Eine quantitative Erfassung der ΔT -Werte für einen räumlich definierten Bereich war in Ermangelung eines entsprechenden Softwarepaketes nicht möglich, sollte mit entsprechender Software aber realisierbar sein.

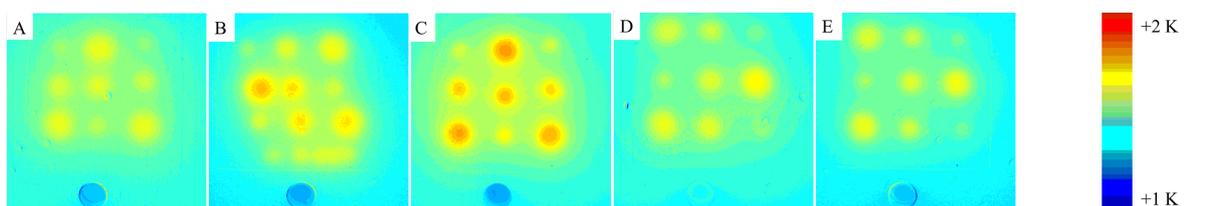


Abb. 2.48: eClRT-Aufnahmen unterschiedlicher bedruckter P25-Substrate nach einer Reaktionszeit von 30 min bei einer Oberflächentemperatur von 200 °C. (A)–(C) 1 M Cu₆₀Mn₄₀-Vorstufenlösungen; Substrat mit (A) 8, (B) 10 und (C) 12 Schichten. (D)–(E) 2 M Cu₆₀Mn₄₀-Vorstufenlösungen; Substrat mit (D) 8 und (E) 10 Schichten. Von beiden Vorstufenlösungen wurden jeweils dreimal 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL aufgedruckt. Farbgebung für alle in einem Intervall von -1 K bis +2 K.

Zusammenfassend können bei Betrachtung dieser Aufnahmen folgende Rückschlüsse gezogen werden, welche für zukünftige Synthesen und Untersuchungen wertvolle Anhaltspunkte liefern. Eine Konzentration der Metallvorstufen von 2 M ergibt eine geringere Temperaturerhöhung in den ΔT -Aufnahmen. Da die Ausdehnung der Vorstufenlösung auf dem Substrat hauptsächlich durch das aufgedruckte Volumen bestimmt wird und deren Konzentration keinen wesentlichen Einfluss auf die Spotgröße zu besitzen vermag, führt die Verwendung höher konzentrierter Lösungen zu einer höheren Beladung des P25-Trägermaterials. Die Beladung des Trägermaterials mit der Aktivkomponente weist einen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität auf. So durchläuft diese in Abhängigkeit der Beladung ein Maximum. Beladungen unterhalb dieses Maximums führen aufgrund einer geringeren katalytisch aktiven Oberfläche zu einer geringeren Aktivität. Überschreitet die Beladung dieses Maximums können verschiedene Effekte für die Abnahme der katalytischen Aktivität verantwortlich sein. So kann es beispielsweise bei der Kalzination aufgrund von Sintervorgängen zu einer Koaleszenz von Katalysatorpartikeln auf der Oberfläche des Trägers wegen ihrer räumlichen Nähe zueinander kommen. Ebenso kann eine Überladung zu einer starken Reduzierung der Oberfläche durch eine zu hohen Füllungsgrad der Poren bzw. Zwischenräume auftreten²⁸⁰. In beiden Fällen ist der Verlust der katalytischen Aktivität auf eine geringere spezifische Oberflächen zurückzuführen. Ferner kann die Ausbildung bestimmter Phasen durch eine Wechselwirkung mit dem Trägermaterial induziert sein, wohingegen bei größer werdenden Beladungen der Grad dieser Wechselwirkungen abnimmt und sich andere, nicht erwünschte Phasen bilden³⁰⁹. Die genannten Effekte führen zu einer geringeren katalytischen Aktivität und daher zu weniger ausgeprägten Wärmetönungen in den ΔT -Aufnahmen. Bei Verwendung der 1 M Vorstufenlösungen wird zudem die Abhängigkeit von der Dicke der porösen Schicht ersichtlich. Eine Zunahme der Schichtdicke führt zu einer stärker ausgeprägten Wärmetönung für alle verschiedenen aufgedruckten Volumina. Die Ursache dieser Beobachtung kann auf zwei unterschiedliche Gründe zurückgeführt werden. Einerseits stellt sich die Frage, bis zu welchen Substrattiefen die heterogen katalysierte CO-Oxidation stattfindet. Demnach könnte aufgrund der Dicke der P25-Schicht von 7 μm davon ausgegangen werden, dass das gesamte durch die poröse Schicht zur Verfügung gestellte Reaktionsvolumen genutzt wird und somit zu einer ausgeprägteren Wärmetönung führt. Die Darstellung von Substraten mit einer erhöhten Schichtdicke liefert somit gleich zwei Vorteile. Einerseits verringert sich die Ausbreitungsfläche der aufgedruckten Vorstufenlösung auf dem Substrat, sodass eine Erhöhung der Probendichte möglich wird. Weiterhin wird die Empfindlichkeit der eclRT-Methode gesteigert, da bis zu einer bestimmten Schichtdicke die messbare Wärmetönung erhöht wird. Welche Schichtdicken letztendlich die besten Ergebnisse liefern werden, kann noch nicht abgeschätzt werden. Die durchgeführten Experimente legen den Schluss nahe, dass eine Erhöhung der Schichtdicke des porösen Trägers die Empfindlichkeit dieser Screeningmethode steigert. Ebenso kann davon ausgegangen werden, dass die Metallionenkonzentration ein Optimum bei einer bestimmten Schichtdicke durchläuft. Anhand der eclRT-Aufnahmen wird ein weiteres Problem der verwendeten Substrate und der Darstellung von Katalysatoren über IJP-Techniken ersichtlich. In den Differenzbildern, insbesondere in Abb. 2.48 (C), ist eine Erwärmung der die Katalysatorspots umgebenden Substratfläche zu beobachten, welche auf die Wärmeleitfähigkeit von TiO_2 und das verwendete Glassubstrat zurückgeführt werden kann. Das Auftreten dieser Wärmeleitung schränkt die maximal erreichbare Probendichte der Materialbibliotheken unter Verwendung dieser Screeningmethode ein. In einem Versuch wurde auf ein Substrat mit 12 Schichten P25 36 mal die Katalysatorzusammensetzung $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ mit einem Volumen von 50.000 pL und einem äquidistanten Abstand der aufgedruckten Spots untereinander dargestellt und mittels eclRT die Wärmetönung aufgezeichnet. Abb. 2.49 zeigt das Differenzbild dieser Messung. Die Aufnahme zeigt deutlich die Probleme, die infolge der Wärmeleitfähigkeit des Substrates auftreten. Nahezu das komplette Substrat zeigt eine sehr ähnliche Wärmetönung, einzelne Katalysatorspots sind nicht mehr zu erkennen. Die maximal erreichbare Probendichte ist somit auf P25-Substraten drastisch eingeschränkt.

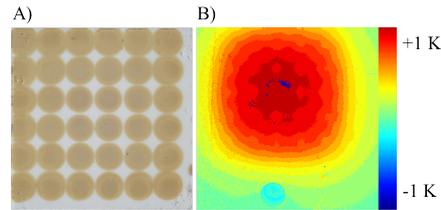


Abb. 2.49: Foto (A) und dazu eClRT-Aufnahmen eines Substrates (B), auf dem 36 mal die Zusammensetzung $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ mit einem Applikationsvolumen von 50.000 pL je Spot gedruckt wurde. Farbgebung in einem Intervall von -1 K bis +1 K.

Erneut auftretende Defekte an der IR-Kamera machten weiterführende, auf den erhaltenen Ergebnissen basierende Studien unmöglich. Der Versuch, die Messungen an einem anderen Gerät durchzuführen, scheiterte an dessen geringerer Detektorempfindlichkeit. Im weiteren Verlauf der Arbeit hergestellte Proben und letztendlich auch Materialbibliotheken konnten daher nicht mehr über eClRT-Messungen untersucht werden. Eine Abschätzung, inwiefern sich die entwickelte Darstellungsmethode von Materialbibliotheken heterogener Katalysatoren mittels IJP-Techniken und dem anschließenden Screening über eClRT eignen wird, gestaltet sich mit dem aktuellen Wissensstand als schwierig. Die bisher erhaltenen Ergebnisse räumen jedoch eine grundsätzliche Anwendbarkeit dieser Methode ein.

2.2.2.4 Oberflächenmodifizierung von porösen Substraten

Wie in Kap. 2.2.2.1 bereits beschrieben wird eine Methode zur Oberflächenhydrophobierung benötigt, welche sich über einen der beschriebenen Mechanismen entfernen lässt und somit ein verzögertes Eindringen der Vorstufenlösungen in die poröse Struktur des Substrates ermöglicht. Tenside, welche aus einer polaren, an die Substratoberfläche koordinierenden Kopfgruppe und einem apolaren Molekülteil bestehen, stellen vermutlich die einfachste Alternative zur Erzeugung einer hydrophoben Oberfläche dar. Die Untersuchung der wasserabweisenden Eigenschaften unterschiedlicher Oberflächenmodifikatoren erfolgte an den über Spincoating-Techniken dargestellten P25-Substraten. Bei der Entwicklung einer Hydrophobierungsprozedur musste die geringe mechanische Stabilität der P25-Substrate beachtet werden. In Vorversuchen wurden die P25-Substrate in verschiedene potentiell geeignete Lösungsmittel getaucht, nach kurzer Immersionszeit herausgenommen und getrocknet. Wurden in diesen Versuchen niedere Alkohole wie EtOH oder *i*-PrOH verwendet, konnte während der Trocknung eine Schlierenbildung der P25-Schicht entlang der sich bewegenden Dreiphasengrenze fest-flüssig-gasförmig beobachtet werden. Die Ursache dieser Schlierenbildung lässt sich vermutlich auf den polar-protischen Charakter der getesteten Lösungsmittel zurückführen. Diese können mit den Oberflächenhydroxidgruppen des TiO_2 stärker wechselwirken als TiO_2 mit der Oberfläche des Glases. Für polar- bzw. apolar-protische Lösungsmittel, wie THF oder CH_2Cl_2 , konnte während der Trocknung keine derartige Inhomogenisierung der P25-Schicht beobachtet werden, sodass diese in weiteren Versuchen als Lösungsmittel der Tenside genutzt wurden. Um die Dichte an Oberflächenhydroxidgruppen des TiO_2 vor der Hydrophobierungsprozedur zu erhöhen, wurden die Substrate einer 60 minütigen UV/Ozon-Behandlung unterzogen.

Als Oberflächenmodifikatoren für erste Versuche wurden Dodecylphosphonsäure ($\text{C}_{12}\text{PO}_3\text{H}_2$), Dodecylcarbonsäure (C_{12}OOH), Ölsäure (ÖS), Octylamin (C_8NH_2) und Oleylamin (OA) gewählt. Die P25-Substrate wurden in eine flache Keramikschale gegeben, die Tensidlösung vorsichtig aufpipettiert und nach kurzer Immersionszeit bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Bei allen modifizierten Substraten wurde eine inhomogene Benetzbarkeit festgestellt. Auf verschiedenen Positionen des Substrates wurden teilweise sehr hohe und sehr niedrige Kontaktwinkel ermittelt. Diese Beobachtung kann auf einen Überschuss des Oberflächenmodifikators

im Vergleich zu koordinierbaren Gruppen auf der Substratoberfläche zurückgeführt werden. Zum Entfernen dieser nicht koordinativ gebundenen Tenside wurden daher die Substrate nach erfolgter Modifizierung mehrfach mit reinem THF gewaschen. Ebenso wurde die Hydrophobierungsprozedur mehrfach durchgeführt, um eine möglichst gleichbleibende Qualität der Benetzbarkeit sicherzustellen. Die Kontaktwinkel wurden an Substraten gemessen, die dreimal mit der Tensidlösung behandelt wurden. Details finden sich in Kap. 3.1.7.2. Aufgrund der Rauigkeit der Substrate ist mit einer großen Kontaktwinkelhysterese zu rechnen. Daher wurden die Kontaktwinkel an insgesamt 15 verschiedenen Positionen auf dem Substrat ermittelt. In Tab. 2.22 findet sich eine Zusammenstellung gemessener Kontaktwinkel gegen Wasser für verschiedene Oberflächenmodifikatoren.

Tab. 2.22: Experimentell ermittelte Kontaktwinkel diverser Tenside auf P25-Substraten. Vor der Hydrophobierungsprozedur wurden die P25-Substrate für 60 min einer UV/Ozon-Reinigung unterzogen. Die Substrate wurden insgesamt dreimal mit den Tensidlösungen behandelt und nach jedem Schritt mit THF gewaschen. Angegeben ist jeweils der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus Messungen an 15 verschiedenen Positionen.

Tensid	θ [°]
$C_{12}PO_3H_2$	-
$C_{12}OOH$	-
ÖS	-
C_8NH_2	148 ± 4
OA	157 ± 9

Die Bestimmung von Kontaktwinkeln gegen die $C_{12}PO_3H_2$ -modifizierte Oberflächen war aufgrund einer äußerst schwach ausgeprägten Adhäsion der Flüssigkeitstropfen nicht möglich. Tropfen, welche über Pipetten auf die Oberfläche appliziert wurden, waren zu groß, um ein Bild mit der CCD-Kamera des Kontaktwinkelometers aufzunehmen. Diese schwach ausgeprägte Adhäsion führt ebenso dazu, dass bereits geringste Erschütterungen oder Vibrationen eine Bewegung der Flüssigkeitstropfen auf dem Substrat induzieren. Eine dermaßen ausgeprägte Beweglichkeit wässriger Lösungen lässt die Darstellung von Materialbibliotheken auf solch modifizierten Substraten als wenig sinnvoll erscheinen. Für die untersuchten Tenside mit einer Carbonsäure als Ankergruppe konnte kein hydrophober Effekt beobachtet und daher keine Kontaktwinkel bestimmt werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass Carbonsäuregruppen nicht oder nur in geringem Maße an der TiO_2 -Oberfläche adsorbieren bzw. leicht durch weitere Waschungen mit THF entfernt werden.

Die beiden Amine C_8NH_2 und OA eignen sich im Gegensatz zu den anderen untersuchten Tensiden zur Oberflächenmodifizierung von TiO_2 . So konnten Kontaktwinkel von ca. 148° für C_8NH_2 und ca. 157° für OA bestimmt werden.

Ebenso wurde ein weiterer für die geplante Anwendung interessanter Effekt beobachtet. Die applizierten Tropfen zeigten eine sehr starke Adhäsion zur Oberfläche, selbst das Drehen des Substrates um 180° oder manuelles Schütteln führten zu keiner Tropfenbewegung. In der Literatur wird das Auftreten einer geringen Benetzbarkeit in Zusammenhang mit einer starken Adhäsion oftmals als *Petal*-Effekt (*Petal*, engl. = Blütenblatt) oder Gecko-Effekt bezeichnet³¹⁰. Das Vorkommen dieser Effekte kann bei mikro- bzw. nanostrukturierten Oberflächen, auf denen eine teilweise Benetzung der Flüssigkeit („Cassie’s impregnating wetting state“) auftritt, beobachtet werden. Dieser Effekt kann im vorliegenden Fall vermutlich auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Neben der hohen spezifischen Oberfläche des Substrates und der hohen Dichte an Oberflächengruppen spielt zusätzlich die Wechselwirkung des Amins mit der Oberfläche selbst eine wesentliche Rolle. Da eine Hydrophobierung mit Phosphonsäuren zu keinem derartigen Verhalten führt, kann die Struktur des Substrates alleine für die Beobachtungen nicht ausschlaggebend sein. Wurden die P25-Substrate vor

der Hydrophobierung mit C_8NH_2 nicht im UV/Ozon-Reiniger aktiviert, war nach anschließender Applikation von Wasser zwar ein deutlich ausgeprägter hydrophober Effekt zu beobachten, allerdings wiesen die Wassertropfen, ähnlich den $C_{12}PO_3H_2$ -modifizierten Substraten, keine starke Adhäsion auf. Für den beobachteten Effekt sind demnach zusätzlich, je nach Anbindungsmechanismus des Amins zur Oberfläche, Ion-Dipol- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verantwortlich. Die Verwendung rauer Substrate erhöht die Anzahl adsorbierter Amine, wodurch in der Summe eine Erhöhung der Kraft attraktiver Wechselwirkung zwischen diesen und Wasser resultiert. Abb. 2.50 zeigt Aufnahmen von Tropfen aus dest. Wasser auf einem C_8NH_2 -modifiziertem P25-Substrat. Trotz Drehung des Substrates um 90° bzw. 180° und manuellem Schütteln bleiben die Tropfen auf ihrer ursprünglichen Position liegen.

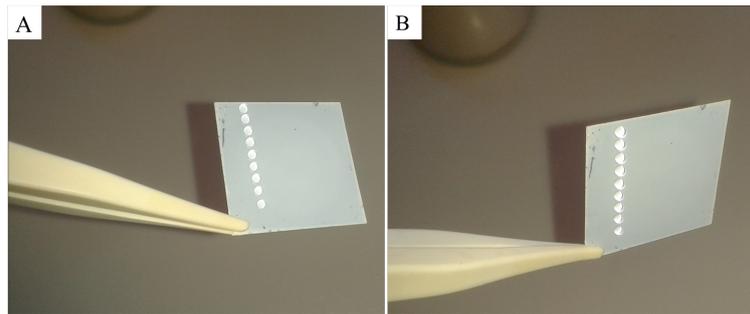


Abb. 2.50: Tropfen von dest. Wasser auf C_8NH_2 -modifiziertem P25-Substrat; (A) Substrat horizontal, (B) Substrat um ca. 90° gedreht.

Ausgehend von der Vorstellung, dass die Aminogruppe mit dem freien Elektronenpaar am N-Atom entweder eine koordinative Bindung zu Ti-Kationen oder zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit OH-Gruppen an der Oberfläche befähigt ist und ebenso ein dynamisches Gleichgewicht der Oberflächenbelegung vorliegt, sollte die Zugabe einer Säure zu einem Zusammenbruch des hydrophoben Effektes führen. Die Zugabe von verdünnter HCl zu einem auf der Oberfläche ruhenden Tropfen führte zu einer augenblicklichen Dehydrophilisierung des Substrates und einem Eindringen der Flüssigkeit in die Porenstruktur. Primäre Amine mit einer Alkylkette stellen somit vielversprechende Oberflächenmodifikatoren dar, wobei für das geplante Vorhaben der Effekt unterschiedlich langer Alkylketten einer Untersuchung bedarf. Analog zu den vorherigen Versuchen wurde der Kontaktwinkel an 15 verschiedenen Positionen auf P25-Substraten untersucht, die Ergebnisse sind in Tab. 2.23 aufgelistet.

Tab. 2.23: Kontaktwinkel von Alkylaminen unterschiedlicher Kettenlänge auf P25-Substraten. Vor der Hydrophobierungsprozedur wurden die P25-Substrate für 60 min einer UV/Ozon-Reinigung unterzogen. Die Substrate wurden insgesamt dreimal mit den Tensidlösungen behandelt und nach jedem Schritt mit THF abgespült. Angegeben ist jeweils der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus Messungen an 15 verschiedenen Positionen.

Amin	θ [°]
C_4NH_2	50 ± 6
C_8NH_2	148 ± 4
$C_{12}NH_2$	145 ± 2
$C_{14}NH_2$	153 ± 9
$C_{16}NH_2$	154 ± 2

Die ermittelten Kontaktwinkel weisen darauf hin, dass eine Oberflächenmodifizierung mit Hilfe von Aminen mit einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen ausreichend ist, um einen ausgeprägten hydrophoben Effekt zu erzielen. Die Verwendung längerer Alkylketten scheint keinen wesentlichen Einfluss auf die gemessenen

Kontaktwinkel zu haben. Die Eignung von Aminen zur reversiblen Hydrophobierung für das IJP diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren ist in Kap. 2.2.2.5 beschrieben.

2.2.2.5 Verhalten von wässrigen Metallvorstufenlösungen auf modifizierten Substraten

Das Kapitel beschreibt das Verhalten von Vorstufenlösungen auf NH_2 -modifizierten Substraten. Als Vorstufenlösungen zur Untersuchung dieses Verhaltens wurden wässrige Lösungen mit der molaren Zusammensetzung $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ verwendet. Die Applikation 1 M Vorstufenlösungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ auf ein C_8NH_2 -hydrophobiertes Substrat führte innerhalb von 1–2 s zu einer vollständigen Penetration der Flüssigkeit in die poröse Struktur der TiO_2 -Schicht. Die Geschwindigkeit von diesem Vorgang schließt die Verwendung von C_8NH_2 als Oberflächenmodifikator aus, da mit hoher Wahrscheinlichkeit die vollständige Durchmischung sequentiell applizierter Vorstufenlösungen nicht garantiert werden kann. Die durch die Metallvorstufen induzierte Dehydrophilierung der NH_2 -modifizierten Oberfläche lässt sich vermutlich durch die Komplexbildung zwischen den Metallkationen und den NH_2 -Gruppen erklären. Um die auftretenden Probleme zu lösen, sind mehrere Szenarien denkbar. Zunächst kann davon ausgegangen werden, dass die Verwendung längererkettiger primärer Amine zu einer Verzögerung der Komplexbildung führen. Die Druckreihenfolge aller verschiedener Metallvorstufenlösungen muss sich auch nach der Geschwindigkeit der durch die Komplexbildung induzierten Dehydrophilierung der Oberfläche richten. Vorstufenlösungen, welche eine schnellere Dehydrophilierung aufweisen, sollten zuletzt appliziert werden. Zeigt nur eines der zum Druck von Gradientenbibliotheken verwendeten Metallkationen eine Komplexbildung mit dem Oberflächenmodifikator muss sichergestellt werden, dass auch an den Rändern des Phasendiagramms eine vollständige Porenpenetration erfolgen kann. Gegebenenfalls muss bei den Fällen, in denen dies nicht sichergestellt werden kann, eine geringe Menge einer Säure zu der am letzten zu dosierenden Vorstufenlösung zugegeben werden. Analog hierzu kann auch nach Fertigstellen der Gradientenbibliothek ein erneuter Druckvorgang mit einer verdünnten Säure erfolgen.

Die weiteren Untersuchungen zielen darauf ab, das für die Anwendung am besten geeignete Amin bzw. die am besten geeignete Mischung von Aminen zu identifizieren. Zunächst wurden die Amine Dodecylamin (C_{12}NH_2), Tetradecylamin (C_{14}NH_2) und Hexadecylamin (C_{16}NH_2) hinsichtlich ihrer Eignung als Oberflächenmodifikatoren untersucht. Hierzu wurde auf Substrate, die mit jeweils einem der Amine beschichtet wurden, wässrige Lösungen mit der molaren Zusammensetzung $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ und einem Gesamtvolumen von jeweils 50.000 pL gedruckt, um die Geschwindigkeit der Dehydrophilierung abschätzen zu können. Es hat sich gezeigt, dass dieser Prozess für C_{12}NH_2 -modifizierte Oberflächen innerhalb weniger Sekunden stattfindet, sodass diese für den Druck von Gradientenbibliotheken nicht verwendet werden können. Für die Oberflächenmodifizierung mit C_{14}NH_2 und C_{16}NH_2 läuft dieser Prozess deutlich langsamer ab. Über einen längeren Zeitraum durchgeführte Kontaktwinkelmessungen gegen eine wässrige 0,5 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ Lösung zeigten für die Modifizierung mit C_{16}NH_2 nach einer Dauer von 1.600 s immer noch θ -Werte von ungefähr $100\text{--}110^\circ$, wohingegen für das Amin C_{14}NH_2 nach 500 s θ -Werte von $20\text{--}30^\circ$ erhalten wurden. Auch die Zugabe von verdünnter HCl führt zu keinen flacheren Kontaktwinkeln. Die Oberflächenmodifizierung mit C_{16}NH_2 ist folglich nur bedingt für den geplanten Prozess geeignet, da nur ein geringer Teil der Vorstufenlösung in die poröse Struktur des Substrates eindringt. Infolge von Trocknungsprozessen kann es zu einer sequentiellen Präzipitation der Vorstufen kommen, sodass die Darstellung von Mischoxiden größtenteils ausbleibt. Weiterhin wurden die C_{16}NH_2 -modifizierten Substrate nach erfolgtem Druck in den UV/Ozon-Reiniger gegeben, um die vollständige Spreitung der applizierten Vorstufenlösungen sicherzustellen. In Abb. 2.51 ist eine Photographie dieses Versuches dargestellt.

Anhand Abb. 2.51 ist deutlich eine unregelmäßige Ausbreitung der Vorstufenlösung auf dem Substrat nach einer 30 minütigen Behandlung im UV/Ozon-Reiniger zu erkennen, welches eine Oberflächenmodifizierung



Abb. 2.51: Mit $C_{16}NH_2$ -modifiziertes Substrat, auf welches ein 5x5-Gitter einer 1 M $Cu_{60}Mn_{40}$ Vorstufenlösungen und einem Applikationsvolumen von 50.000 pL je Spot bedruckt wurde nach einer 30 minütigen Behandlung im UV/Ozon-Reiniger.

mit $C_{16}NH_2$ für den geplanten Prozess ausschließt. Für die Verwendung von $C_{14}NH_2$ läuft der Vorgang der Dehydrophilierung genügend langsam ab, sodass auch für mehrere sequentiell applizierte Vorstufenlösungen eine vollständige Durchmischung sichergestellt werden kann. Weiterhin weisen die niedrigen Kontaktwinkel auf eine gute Porenpenetration mit den Vorstufenlösungen hin, sodass der Prozess der Oberflächenadsorption und Mischkristallbildung ablaufen kann. Für Lösungen der Metallnitrate von Cu^{2+} , Mn^{2+} und Ni^{2+} verläuft der Prozess der Dehydrophilierung mit abnehmender Geschwindigkeit, sodass für den Druck beispielsweise ternärer Systeme zuerst die Ni-, dann die Mn- und zuletzt die Cu-Vorstufenlösung appliziert werden sollten. In Abb. 2.52 ist der Druck eines 20x20-Arrays einer 0,1 M $Cu_{60}Mn_{40}$ -Vorstufenlösung auf einem $C_{14}NH_2$ -modifizierten P25-Substrat und einem Spotvolumen von jeweils 50.000 pL zur Visualisierung des zeitlichen Dehydrophilierungsprozesses dargestellt.

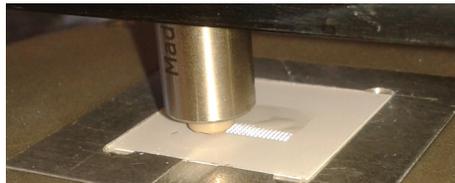


Abb. 2.52: Aufnahme während dem Druck eines 20x20-Arrays einer 0,1 M $Cu_{60}Mn_{40}$ -Lösung auf einem $C_{14}NH_2$ -modifizierten P25-Substrat. Die Aufnahme zeigt deutlich die Verzögerung des Dehydrophilierungsprozesses während dem Druck.

In weiteren Vorversuchen wurde festgestellt, dass sich die Ausbreitungsfläche der Vorstufenlösungen auf hydrophobierten Substraten drastisch von denen unmodifizierter unterscheidet. Das Verhalten von Metallvorstufenlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen musste daher untersucht werden. Hierzu wurden zwei mit $C_{14}NH_2$ -modifizierte Substrate mit einer 1 M, 0,5 M, 0,2 M und 0,1 M $Cu_{60}Mn_{40}$ -Vorstufenlösung und den Applikationsvolumina 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL bedruckt. Auf beide Substrate wurden zwölf Schichten der P25-Suspension aufgebracht. Nach Kalzination bei 500 °C wurden die resultierenden Spotflächen ermittelt (vgl. Abb. 2.53).

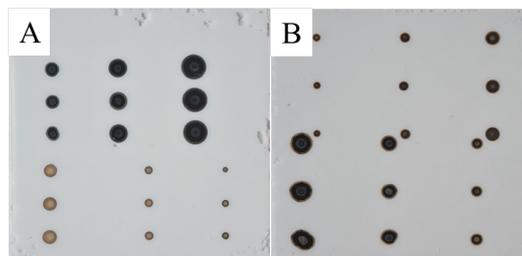


Abb. 2.53: $C_{14}NH_2$ -modifizierte Substrate nach Kalzination bei 500 °C, welche mit jeweils 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL der $Cu_{60}Mn_{40}$ -Vorstufenlösungen bedruckt wurden. (A) 1 M (obere drei Reihen) und 0,1 M (untere drei Reihen); (B) 0,5 M (untere drei Reihen) und 0,2 M (obere drei Reihen) Vorstufenlösungen.

Die Werte der erhaltenen Spotflächen sind in Tab. 2.24 aufgelistet, in Abb. 2.54 sind diese gegen die untersuchten Konzentrationen aufgetragen.

Tab. 2.24: Ermittelte Spotflächen bedruckter C₁₄NH₂-modifizierter Substrate für verschiedene Konzentrationen und unterschiedliche Applikationsvolumina der wässrigen Cu₆₀Mn₄₀-Vorstufenlösungen.

Appl. Vol. [pL]	0,1 M [mm ²]	0,2 M [mm ²]	0,5 M [mm ²]	1 M [mm ²]
25.000	0,272 ± 0,078	0,387 ± 0,043	0,881 ± 0,065	1,289 ± 0,062
rel. Fehler [%]	28,7	11,1	7,4	4,8
50.000	0,453 ± 0,033	0,692 ± 0,047	1,725 ± 0,067	2,240 ± 0,054
rel. Fehler [%]	7,3	6,8	3,9	2,4
100.000	1,199 ± 0,093	1,393 ± 0,067	3,285 ± 0,060	4,077 ± 0,098
rel. Fehler [%]	7,8	4,8	5,2	2,4

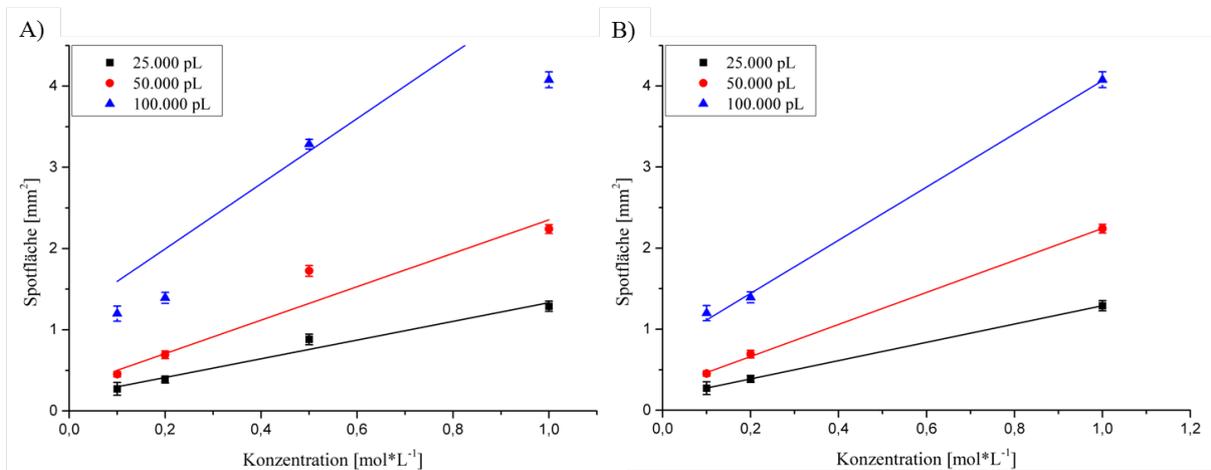


Abb. 2.54: Auftragung der ermittelten Spotflächen bedruckter C₁₄NH₂-modifizierter Substrate in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen und unterschiedlicher Applikationsvolumina. (A) Alle gesammelten Daten; (B) ohne vermuteten „Ausreißer“ der 0,5 M Vorstufenlösung.

Anhand Abb. 2.54 kann ein linearer Zusammenhang zwischen Spotfläche und Vorstufenkonzentration vermutet werden. Bei einer Konzentration von 0,5 mol*L⁻¹ scheint es sich um einen Ausreißer zu handeln, evtl. durch einen Fehler bei der Präparation der Lösungen bedingt. Dieser Befund kann aber auch auf eine andere Ursache zurückgeführt werden. Eine gute Anpassung der Daten kann durch Verwendung einer logistischen Funktion vom Typ

$$f(x) = \frac{a}{1 + \exp(-k * (x - c))} \quad (2.5)$$

erreicht werden, wobei in Abb. 2.55 die erhaltenen Regressionskurven dargestellt sind.

Die so erhaltenen Regressionsparameter der unterschiedlichen Kurven sind in Tab. 2.25 aufgeführt.

Die verwendete logistische Funktion wird u. a. für die Beschreibung von Bakterienwachstum in einem begrenzten Lebensraum bzw. bei begrenzten Ressourcen genutzt. In der Anfangsphase dieses Prozesses sind nur wenige Bakterien vorhanden, wodurch die Wachstumsrate zunächst eher gering ausfällt. Steigt die Population im Laufe der Zeit an, wirkt sich dies auch positiv auf die Wachstumsrate aus. Letztendlich wird ein Stadium erreicht, in welchem der begrenzte Lebensraum bzw. die begrenzten Ressourcen zum Tragen kommen. Ab hier kommt es bedingt durch die Ressourcenknappheit zu einer Verringerung der Wachstumsrate.

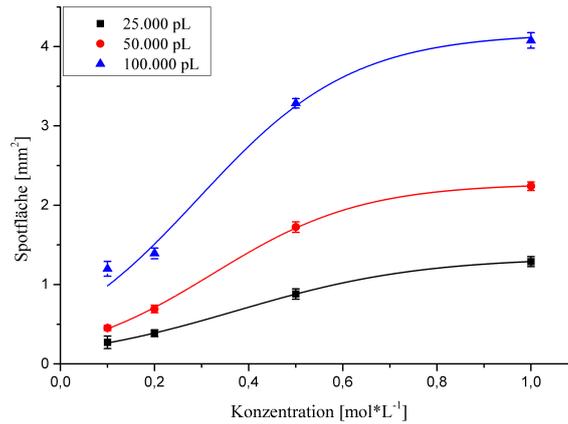


Abb. 2.55: Auftragung der ermittelten Spotflächen bedruckter $C_{14}NH_2$ -modifizierter Substrate in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen und unterschiedlicher Applikationsvolumina wässriger $Cu_{60}Mn_{40}$ -Vorstufenlösungen. Zur Bestimmung der Regressionskurven wurde eine logistische Funktion gewählt.

Tab. 2.25: Regressionsparameter der verwendeten logistischen Funktion zur Untersuchung der Spotfläche in Abhängigkeit der Vorstufenkonzentrationen und des Applikationsvolumens für $C_{14}NH_2$ -modifizierte Substrate.

Appl. Vol. [pL]	R^2	a	c	k
25.000	0,99976	$1,34158 \pm 0,01071$	$0,37439 \pm 0,00551$	$5,12495 \pm 0,11673$
50.000	0,99903	$2,27411 \pm 0,03454$	$0,32402 \pm 0,01041$	$6,33491 \pm 0,29671$
100.000	0,97025	$4,16856 \pm 0,3363$	$0,29261 \pm 0,04255$	$6,09884 \pm 1,24954$

Diese Überlegungen lassen sich auf die durchgeführten Experimente übertragen. Bei niedrigen Metallionenkonzentrationen kommt es infolge der Komplexbildung der Metallkationen mit den Aminen zu deren Verarmung in der Nähe der Phasengrenzfläche fest-flüssig, wodurch der Prozess der Dehydrophilierung eingeschränkt wird. Steigt die Konzentration der Metallionen in der Vorstufenlösung, so können nach und nach mehr Amine von der Oberfläche eine Komplexbildung mit den Metallionen eingehen, welches letztendlich zu einer Vergrößerung der Ausbreitungsfläche führt. Ab einer genügend hohen Metallionenkonzentration kommt letztendlich eine Sättigung zustande, d. h. die Metallionen liegen im Überschuss zu den an der Oberfläche koordinierten Aminen vor. Die Ausbreitungsfläche kann nicht in gleichem Maß weiterwachsen, stattdessen wird ein oberer Grenzwert erreicht. Auch wenn es sich hier nur um eine Annahme handelt, so kann doch die starke Abhängigkeit der Spotfläche von der Metallvorstufenkonzentration erklärt werden, insbesondere bei direkter Gegenüberstellung dieses Zusammenhangs mit den unmodifizierten Substraten. Wäre stets ein Überschuss oder Unterschuss von Metallionen im Vergleich adsorbierten Aminen vorhanden, sollte die Spotfläche für verschiedene Metallionenkonzentrationen näherungsweise gleich groß sein. Um diese Vermutung abzusichern, sind Versuche bei weiteren Vorstufenkonzentrationen notwendig, konnten jedoch aus Zeitgründen nicht untersucht werden. Der relative Fehler der Spotausbreitungsflächen wirkt sich am Stärksten bei niedrig konzentrierten Lösungen und bei niedrigen Applikationsvolumina aus. Insbesondere für die Verwendung einer 0,1 M Vorstufenlösung wurden Fehler im Bereich von 8–28 % beobachtet.

Bei einer genaueren Betrachtung dieser Proben fällt noch eine weitere Besonderheit auf. Wird für den Druck der $Cu_{60}Mn_{40}$ -Lösung auf unmodifizierten P25-Substraten das Vorliegen eines Kaffeeringeffektes beobachtet, so können bei den $C_{14}NH_2$ -modifizierten Substraten andere Phänomene in Abhängigkeit der Vorstufenkonzentration festgestellt werden. In Abb. 2.56 sind Vergrößerungen einzelner ausgewählter Spots neben den Substraten aufgeführt, wobei es sich bei (A) um die 1 M bzw. 0,1 M und bei (B) um die 0,2 M bzw. 0,5 M

Vorstufenlösungen handelt.

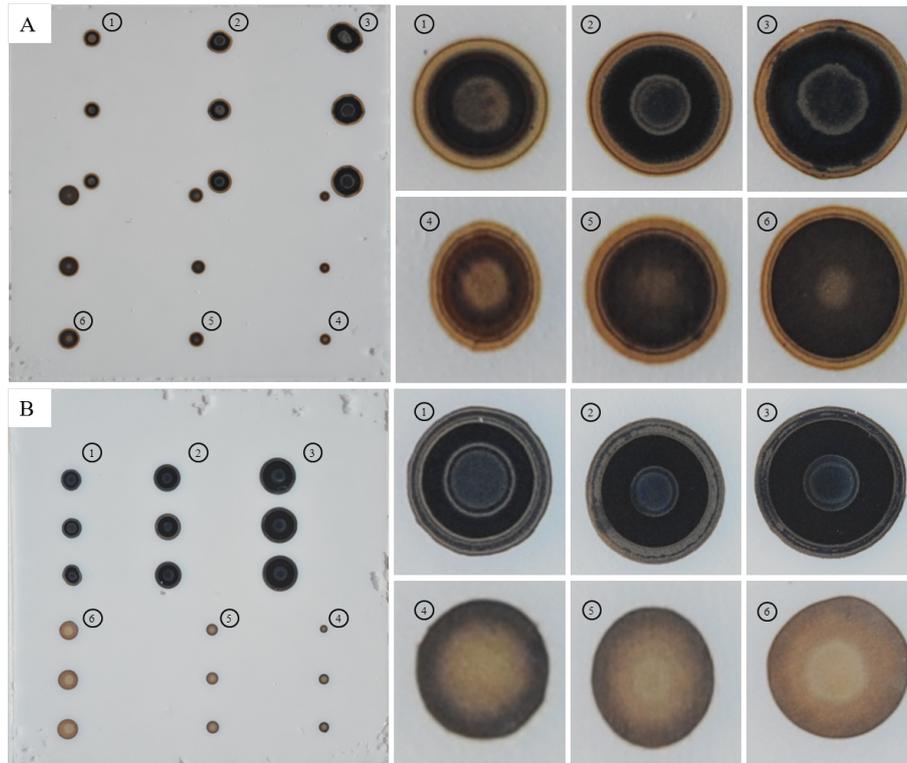


Abb. 2.56: Nahaufnahmen ausgewählter Katalysatorspots für verschiedene Metallvorstufenkonzentrationen. (A) 1–3 0,5 M; 4–6 0,2 M, (B) 1–3 1 M; 4–6 0,1 M der $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen.

Die Konzentration der Vorstufenlösungen weist einen starken Einfluss auf die optische Beschaffenheit der Katalysatorspots auf. Bei Verwendung einer 0,1 M Vorstufenlösung ist eine kontinuierliche Änderung der Farbintensität vom Zentrum eines Spots zu dessen Peripherie hin beobachtbar. Eine steigende Metallionenkonzentration führt zu anderen Effekten. Für 0,2 und 0,5 M Lösungen scheint es aufgrund des deutlichen Farbunterschieds der Spots zu einer Phasentrennung der in diesen enthaltenen Metallionen zu kommen. So ist beim Druck der 0,5 M Vorstufenlösung eine Hellbraunfärbung der Peripherie im Gegensatz zum Zentrum des Spots, welches in einem kräftigen Blau erscheint, zu erkennen. Der Druck der 1 M Lösungen führt wiederum zu einer gesamten Blaufärbung des Spots, wobei auch hier deutlich eine Korona zu erkennen ist. Zusätzlich zu diesen Phänomenen kommt es im Falle der höher konzentrierten Lösungen zu der Ausbildung eines weiteren Kreises im Zentrum des aufgedruckten Spots. Diese Erscheinung lässt sich vermutlich vollständig auf einen auftretenden Kaffeeringeffekt zurückführen. Da es sich bei diesem um einen diffusionskontrollierten Effekt handelt, führt die Verzögerung der Flüssigkeitsausbreitung durch den Dehydrophilierungsprozess zu einem langsamerem Trocknen der Flüssigkeit, wodurch der nach außen gerichtete Fluss stärker zum Tragen kommt. Die Applikation von 0,5 μL reiner 1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - bzw. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen mit Hilfe einer Pipette auf einem P25-Substrat und anschließender Kalzination bei 500 $^\circ\text{C}$ spricht ebenfalls für die Trennung der $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Lösung bei Druck auf ein hydrophobiertes Substrat. Die aufgegebene Cu-Lösung führt zu einer Braunfärbung, wohingegen die Mn-Lösung in einer Blaugraufärbung resultiert. In Anbetracht der Kinetik des Dehydrophilierungsprozesses wurde bereits erwähnt, dass Cu^{2+} -haltige Lösungen schneller in das Substrat einziehen als Mn^{2+} -haltige. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse kann versucht werden, einen Ansatz für die resultierende Farbgebung und optische Beschaffenheit der mit unterschiedlich konzentrierten Vorstufenlösungen bedruckten Substrate zu finden. Zunächst scheint es sinnvoll, die Beobachtungen und die daraus resultieren-

den Phänomene in unterschiedliche Domänen zu unterteilen. In der ersten Domäne beim Druck der 0,1 M Lösungen liegt ein, im Vergleich zum auf die Oberfläche adsorbierten Amin, Unterschuss an Metallionen in der Flüssigkeit vor. Dieser Mangel führt letztendlich dazu, dass der Dehydrophilierungsprozess auf alle in der Lösung vorhandenen Metallionen zurückzuführen ist, wobei ihre chemische Natur eine untergeordnete Rolle spielt. Steigt die Konzentration der Metallionen an, sodass ein Überschuss dieser vorhanden ist, so wird der gesamte Prozess selektiver. In diesem Bereich ist Cu^{2+} das Kation, das größtenteils für die Dehydrophilierung verantwortlich ist und sich somit verstärkt an der Peripherie des aufgedruckten Spots ablagert (vgl. 0,2 M und 0,5 M Lösungen). Eine weitere Konzentrationserhöhung wirkt sich nicht mehr auf den Dehydrophilierungsprozess aus, jedoch führt diese und die daraus resultierende Dunkelfärbung zu einem optischen Eindruck, der eine homogenere Metallionenverteilung über den gesamten Spot „vortäuscht“. Es kann davon ausgegangen werden, dass die geringen Mengen an Metallen, die zu einer vollständigen Komplexierung mit dem verwendeten Amin benötigt werden, lediglich einen Bruchteil aller in der Lösung vorhandenen Metallionen ausmachen, sodass ein optisch homogenerer Eindruck entsteht. Von großem Interesse für weitere Überlegungen ist zusätzlich zu den hier gemachten Beobachtungen und daraus resultierenden Schlussfolgerungen die Flächen- bzw. Massenbeladung der erhaltenen Spots. In Tab. 2.26 sind daher die berechneten Flächen- und Massenbeladungen der unterschiedlichen Experimente, ausgehend von einer Gesamtmasse an P25 je Deckglas von 4,34 mg (entspricht einer Anzahl von zwölf aufgetragenen Schichten über Spincoating-Verfahren nach der optimierten Route), aufgeführt.

Tab. 2.26: Molare Flächen- und Massenbeladungen unterschiedlich konzentrierter $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen, welche auf C_{14}NH_2 -modifizierten P25-Substraten gedruckt wurden. Als Vergleichswerte sind die molaren Flächen- und Massenbeladungen angegeben, welche beim Druck auf unmodifizierten P25-Substraten mit einer wässrigen, 2 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Lösung erhalten wurden (vgl. Tab. 2.20).

Appl. Vol. [pL]	FB [nmol*mm ⁻²]				MB [nmol*mg ⁻¹]			
	0,1	0,2	0,5	1	0,1	0,2	0,5	1
25.000	9,19	12,92	14,19	19,39	1.220	1.715	1.883	2.574
50.000	11,04	14,45	14,49	22,32	1.465	1.918	1.923	2.962
100.000	8,34	14,36	15,22	24,53	1.107	1.906	2.020	3.255
Vgl. mit 2 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ auf unmod. P25-Substrat 12 Schichten			25.000 pL		50.000 pL		100.000 pL	
			FB	MB	FB	MB	FB	MB
			9,70	1.288	11,83	1.570	11,35	1.506

Die erhaltenen Ergebnisse für die molare Flächen- und Massenbeladung erlauben wiederum Rückschlüsse auf die beobachteten Phänomene. Für den Druck der 0,1 M Vorstufenlösungen sind relativ große Schwankungen der Flächen- und Massenbeladung in Abhängigkeit vom applizierten Volumen zu verzeichnen. Bei diesen niedrigen Konzentrationen handelt es sich vermutlich um einen diffusionskontrollierten, unselektiven Prozess, sodass keine eindeutige Tendenz beobachtet werden kann. Weiterhin weisen auch die großen relativen Fehler in der Spotfläche auf diesen Prozess hin. Infolge des IJP kommt es bei der Abgabe mehrere Tropfen zu einer induzierten Konvektion innerhalb des Spots, welche wiederum starken Schwankungen durch den Druckvorgang verschiedener Volumina unterworfen sein kann. Die 0,2 M und 0,5 M Vorstufenlösungen weisen keine signifikanten Unterschiede untereinander auf. Dies gilt sowohl für das applizierte Gesamtvolumen, als auch für die beiden Konzentrationen untereinander, sodass die gemachten Überlegungen Bestätigung finden. Die Werte der Beladungen, die beim Druck der 1 M Lösungen erhalten wurden, zeigen einen starken Anstieg in Abhängigkeit vom Applikationsvolumen an. Werden die erhaltenen Flächen- bzw. Massenbeladungen aus dem Druck C_{14}NH_2 -modifizierter Substraten mit den Werten aus dem Druck auf unmodifizierten miteinander

verglichen, fällt auf, dass die Beladungen beim Druck auf modifizierten Substraten deutlich höher ausfallen. Es zeigt sich bereits beim Druck der 0,1 M Lösung eine ähnliche Flächenbeladung wie im Falle der 2 M Lösung auf unmodifiziertem Substrat (vgl. Tab. 2.20). Da die mittels eclIRT bestimmte katalytische Aktivität der erhaltenen Katalysatoren relativ empfindlich auf die Beladung reagiert, fällt die Wahl der Vorstufenkonzentrationen für die geplante Anwendung zunächst auf niedrige Konzentrationen. Weiterhin scheint es bei den niedrigen Konzentrationen auch zu keiner Phasenseparation der in der Lösung enthaltenen Metallionen während der Dehydrophilierung zu kommen. Der Nachteil niedrig konzentrierter Lösungen liegt in den großen relativen Fehlern der Spotflächen. Des Weiteren muss ein Ausgleich für den auftretenden Kaffeeringeffekt gefunden werden. Um diesen zu vermeiden, wird ein Lösungsmittel mit einem höheren Siedepunkt und einer geringeren Oberflächenspannung als Wasser benötigt. EG ist mit einer Oberflächenspannung von $48 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einem Siedepunkt von $197 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu Wasser mit einer Oberflächenspannung von $73 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einem Siedepunkt von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ³¹¹ dazu geeignet. Die Zugabe von EG zu wässrigen Systemen wirkt sich i. Allg. nicht negativ auf die Tropfenbildung im IJP aus, sodass dieses als Additiv für weitere Versuche verwendet wurde. Zum Abschätzen von dem benötigten Volumenanteil EG wurden weitere Druckversuche mit den Volumina von 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL je Spot auf C_{14}NH_2 -modifizierten Substraten und einer 0,1 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Lösung in einer Mischung von 10 Vol-% bzw. 30 Vol-% EG in H_2O durchgeführt (vgl. Abb. 2.57).

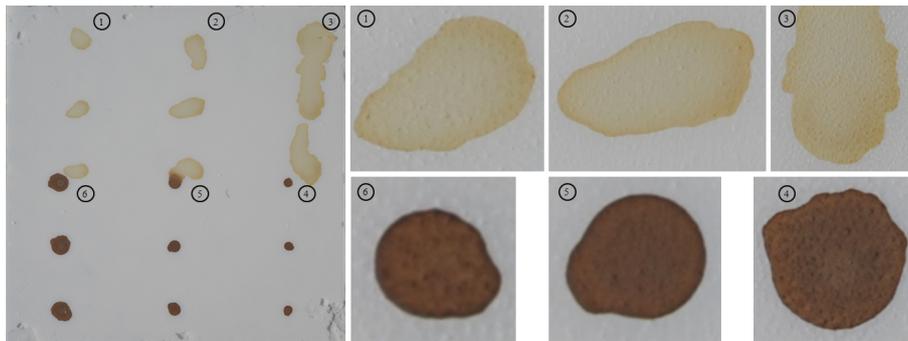


Abb. 2.57: Nahaufnahmen ausgewählter Katalysatorsports EG-haltiger Metallvorstufenlösungen bei verschiedenen Applikationsvolumina. Links: Aufnahme des bedruckten Substrates. Rechts obere Reihe: Anteil EG von 30 Vol-%. Untere Reihe: Anteil EG von 10 Vol-%, wobei das Applikationsvolumen in beiden Fällen von 25.000 pL über 50.000 pL auf 100.000 pL von links nach rechts zunimmt.

Anhand Abb. 2.57 wird direkt deutlich, dass die Verwendung von EG starke Auswirkungen auf die Dehydrophilierung des Substrates aufweist. Ein Anteil von 30 Vol-% führt zu einer starken, ungleichmäßigen Porenpenetration. Bei einem Anteil von 10 Vol-% kommt es nicht mehr zu einer kreissymmetrischen Ausbreitung der Flüssigkeiten auf dem Substrat. Die Bestimmung der Spotflächen wurde daher mit der Polygonfunktion innerhalb der Software *Fiji* durchgeführt. Rein optisch kommt es zu einer homogenen Verteilung der Metalle an sich, als auch der molaren Flächenbeladung über den gesamten Spot. In Tab. 2.27 findet sich eine Zusammenstellung der gemessenen Spotflächen mit den dazugehörigen relativen Fehlern sowie die molare Flächen- und Massenbeladung unter der Annahme einer Gesamtmasse von 4,34 mg P25 auf einem Substrat für eine 10 Vol-%-ige EG-Lösung.

Die Flächen- bzw. Massenbeladungen sind im Vergleich mit 1 M Vorstufenlösungen auf unmodifizierten Substraten etwas höher, sie weisen jedoch niedrigere Werte auf als für den Druck der 0,1 M Lösungen auf modifizierten Substraten. Eine weitere Optimierung der Vorstufenkonzentration ist notwendig, um optimale Bedingungen für eclIRT-Messungen zu erhalten. Die Spotflächen sind etwas größer als für den Druck rein wasserbasierter Systeme, insgesamt werden im Vergleich zum Druck auf unmodifizierten Substraten deutlich

Tab. 2.27: Spotflächen mit den dazugehörigen relativen Fehlern, Flächen- und Massenbeladung für den Druck einer 0,1 M Cu₆₀Mn₄₀-Vorstufenlösung mit 10 Vol-% EG.

Appl. Vol. [pL]	Spotfläche [mm ²]	rel. Fehler [%]	FB [nmol*mm ⁻²]	MB [nmol*mg ⁻¹]
25.000	0,323 ± 0,020	6,2	7,74	1027
50.000	0,636 ± 0,039	6,1	7,86	1043
100.000	1,477 ± 0,059	4,0	6,77	899

kleinere Spotflächen erreicht, sodass sich bei einem geschätzten Abstand von 1 mm zwischen zwei Spots eine Probendichte von ca. 576/Deckglas ergibt. Für den Druck auf unmodifizierten Substraten sind unter gleichen Bedingungen lediglich 36 Proben auf einem Substrat erreichbar. Ein weiterer interessanter Aspekt sind die geringen relativen Fehler der Spotausbreitungsflächen, die im Bereich von 4–6 % liegen und somit deutlich niedriger als die relativen Fehler für den Druck 0,1 M, wässriger Lösungen auf C₁₄NH₂-modifizierten Substraten, sind. Diese geringeren Fehler der Spotflächen lassen einen Einfluss von EG auf Veränderungen im Dehydrophilierungs- bzw. Penetrationsverhalten vermuten.

Die einheitliche Farbgebung der erhaltenen Katalysatorsspots spricht für die Existenz eines Marangoni-Flusses, welche die nach außen gerichtete Konvektion während den Trocknungsvorgängen ausgleicht. Die verstärkte Evaporation von Wasser an der Peripherie des Tropfens führt zu einer Anreicherung von EG an diesen Positionen, wodurch es zu einer lokalen Erniedrigung der Oberflächenspannung kommt. Diese lokale Erniedrigung führt wiederum zu geringeren Kontaktwinkeln der applizierten Flüssigkeit auf dem Substrat, wodurch es zu einer weniger ausgeprägten Grenze im Dreiphasengebiet fest-flüssig-gasförmig kommt. Eine weniger ausgeprägte Dreiphasengrenze eröffnet letztendlich einen größeren Spielraum für den Prozess der Dehydrophilierung. Die Ausbreitung der Vorstufenlösung auf dem Substrat ist nicht mehr kreissymmetrisch, sondern kann, wie im vorliegenden Fall beobachtet wurde, auch deutlich von dieser Symmetrie abweichen. Wurde eine 10 %-ige EG-Lösung ohne darin gelöste Metallvorstufen auf eine C₁₄NH₂-modifizierte Oberfläche gegeben, so drang diese Flüssigkeit nicht in die Poren des Substrates ein. Eine Komplexbildung von den in der Lösung vorhandenen Metallkationen mit EG in einem wässrigen Lösungsmittel bei pH 5–9 kann sicher ausgeschlossen werden. Demnach bestätigt sich die Annahme, dass es bei Verwendung einer 0,1 M Vorstufenlösung zu einem Unterschuss an Metallionen gegenüber den oberflächenadsorbierten Aminen kommt und somit der Dehydrophilierungsprozess wenig selektiv gegenüber den verschiedenen Metallionenspezies ist. Die Beobachtungen beim Druck einer 0,1 M wässrigen Lösung, bei welchen nur ein Intensitätsunterschied in der Farbe vom Zentrum des aufgedruckten Spots zu dessen Peripherie auftrat, kann somit alleine auf das Vorliegen einer nach außen gerichteten Konvektion während der Trocknung zurückgeführt werden. Dennoch bleibt die Frage offen, warum es bei Verwendung einer EG-haltigen wässrigen Lösung und sequentieller Applikation der Metallvorstufenlösungen zu deutlich geringeren Fehlern der Flächenausbreitung aufgedruckter Spots kommt. Die Fehler liegen hier im Bereich zwischen 4–6 % im Gegensatz zu 8–28 % beim Druck der 0,1 M wässrigen Systeme. Zur Klärung dieses Befundes werden im Folgenden die Unterschiede zwischen wässrigem und EG-haltigem Lösungsmittelsystem beschrieben.

Durch die Anreicherung von EG an der Peripherie des aufgedruckten Spots während der Trocknung kommt es zur Ausbildung von Gradienten in der Oberflächenspannung und der Viskosität der Lösung ausgehend vom Zentrum zur Peripherie des Spots. Dies führt zu einem Anstieg der Viskosität und zu der Abnahme der Oberflächenspannung an der Peripherie des aufgedruckten Tropfens. Im Gegensatz dazu sollten diese Eigenschaften beim Druck rein wässriger Lösungen, unter der Vereinfachung, dass ein Anstieg der Metallionenkonzentration durch die nach aussen gerichtete Konvektion keinen wesentlichen Einfluss auf die Viskosität

und die Oberflächenspannung hat, über die gesamte Spotfläche konstant sein. Lediglich die Konzentration der Metallionen sollte vom Zentrum zur Peripherie des Tropfens ansteigen. Signifikante Unterschiede der Geschwindigkeit des Dehydrophilierungsprozesses konnten für beide Systeme nicht beobachtet werden, so dass dies vermutlich eine eher untergeordnete Rolle spielt. Derzeit ist keine sichere Aussage darüber möglich, weshalb es bei der Zugabe von EG im Vergleich zu rein wässrigen Systemen zu geringeren Fehlern in der Flächenausbreitung kommt. Einen kritischen Punkt könnte jedoch die lokale Metallionenkonzentration darstellen, da es sich um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt. Die nach aussen gerichtete Konvektion führt zu einer Anreicherung der Metallionen in den Randzonen des Tropfens, wodurch in diesen Zonen ggf. kein Metallüberschuss im Vergleich zum adsorbierten Amin vorliegt und es somit letztendlich leichter zu Störungen innerhalb der ablaufenden Komplexbildungs- und Dehydrophilierungsprozesse kommt. Eine genaue Untersuchung zur Sicherstellung dieser Vermutung ist unbedingt notwendig, da die vorliegenden Daten keinen eindeutigen Rückschluss zulassen. Der nächste Schritt in der Methodenentwicklung muss demnach auf die Untersuchung der verschiedenen Einflussparameter abzielen, welche eine signifikante Rolle im Trocknungsprozess spielen. An erster Stelle muss der Einfluss der Schichtdicke und die Hydrophobierungsprozedur untersucht werden. Einen stärkeren Einfluss auf die ablaufenden Prozesse der Dehydrophilierung und den daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften des fertigen Katalysators wird vermutlich die Art und Konzentration der in der Lösung vorhandenen Metallvorstufen spielen. Die Untersuchung dieser Parameter ist demnach notwendig, um optimale Bedingungen für die Bibliotheksynthese zu finden. Ferner spielt der EG-Gehalt der Lösungsmittelmischung eine wesentliche Rolle. Dieser sollte, um eine symmetrischere Porenpenetration und eine damit einhergehende leichtere quantitative Erfassung der ΔT -Werte aus dem eCIRT-Screening, möglichst gering sein.

2.2.2.6 IJP diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren am Modellsystem Cu-Mn

Die bisherigen Ergebnisse räumen die grundsätzliche Darstellung von Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren mit den entwickelten Techniken ein. Zur Verifizierung der gesamten Methodenentwicklung soll das Cu-Mn-Oxidsystem gedruckt werden. Der Einfachheit halber wurden lediglich neun verschiedene Zusammensetzungen mit den molaren Zusammensetzungen von $\text{Cu}_{10}\text{Mn}_{90}$ – $\text{Cu}_{90}\text{Mn}_{10}$ gedruckt. Um die verschiedenen Entwicklungsstufen miteinander vergleichen zu können, wurde die verschiedenen Zusammensetzungen unter vier unterschiedlichen Bedingungen dargestellt. Zunächst erfolgt der sequentielle Druck beider Metalle auf einem unmodifizierten, anschließend auf einem C_{14}NH_2 -modifiziertem Substrat, bei welchem für eine Bibliothek zuerst die Mn-, anschließend die Cu-Lösung appliziert wurde und umgekehrt. Das letzte System stellt die entwickelte Methode auf ihrem bis dato erreichten Optimum dar, bei welcher eine 10 Vol-%ige EG-Lösung verwendet wurde. Für alle Systeme wurden 0,1 M Vorstufenlösungen bei einem Gesamtapplikationsvolumen von 50.000 pL je Spot verwendet. In Abb. 2.58 sind alle dargestellten Bibliotheken aufgeführt.

Für den Druck auf unmodifizierten Substraten nehmen die Vorstufenlösungen wie erwartet eine große Fläche ein. Optisch können zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen keine Unterschiede erkannt werden, inwiefern es allerdings zu einer vollständigen Durchmischung der sequentiell aufgetragenen Vorstufenlösungen kommt, kann ohne Aktivitätsmessungen nicht sicher bestätigt werden. Aufgrund der schnellen Penetration der Lösungen in die Poren des Substrates kann jedoch davon ausgegangen werden, dass eine vollständige Durchmischung aller Lösungen unwahrscheinlich ist. In Abb. 2.58 ist der Druck des Cu-Mn-Systems auf C_{14}NH_2 -modifizierten Substraten dargestellt, wobei für (C) die langsamer einziehende Mn- und für (E) die schneller einziehende Cu-Lösung zuerst gedruckt wurde. In beiden Fällen ist deutlich der Einfluss der Metallionenverhältnisse auf die Spotausbreitungsfläche zu erkennen. So kommt es bei niedrigen Cu-Konzentrationen stets zu einer geringen, bei hohen zu einer großen Spotfläche. Dementsprechend

2.2. Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken

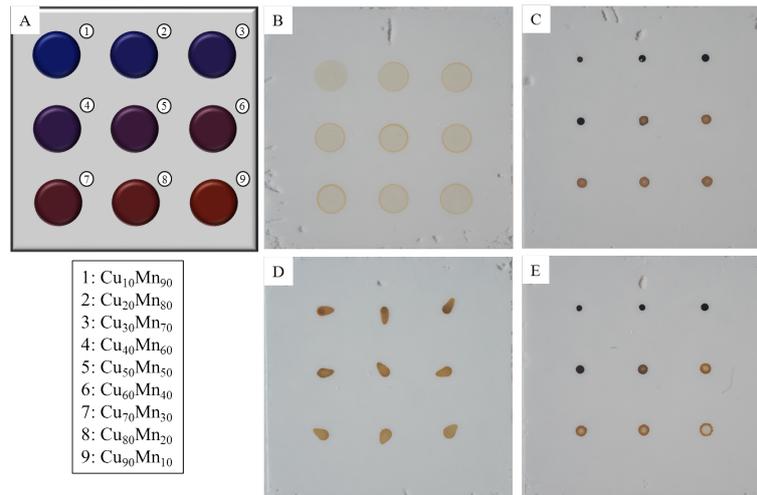


Abb. 2.58: Fotografien der unterschiedlichen erzeugten Gradientenbibliotheken des Cu-Mn-Oxidsystems. (A) Bibliotheksplan der dargestellten Verbindungen; (B) Druck des Systems auf unmodifiziertem Substrat; (C) und (E) Druck der wässrigen Lösung auf C₁₄NH₂-modifizierten Substraten, wobei bei (C) die Mn- und bei (E) die Cu-Lösung zuerst appliziert wurde; (D) Druck der Gradientenbibliothek mit 10 Vol-% EG in der Vorstufenlösung.

unterscheiden sich in diesen Fällen die Massenbeladungen des Substrates stark untereinander, sodass die Vergleichbarkeit der verschiedenen Zusammensetzungen in einem Aktivitätsscreening nicht mehr gegeben ist. Für den Druck der Vorstufenlösungen, die 10 Vol-% EG enthalten, kommt es zu einer asymmetrischen Ausbreitung der Vorstufenlösungen auf dem Substrat. Für alle verschiedenen Zusammensetzungen können so jedoch optisch homogene Oberflächen erhalten werden. In Tab. 2.28 sind die ermittelten Spotflächen aller Katalysatorzusammensetzungen neben dem daraus resultierende Mittelwert und deren Standardabweichung über den gesamten Zusammensetzungsraum aufgeführt.

Tab. 2.28: Auflistung der ermittelten Spotflächen über alle verschiedenen Zusammensetzungen im Oxidsystem Cu-Mn sowie der Mittelwert und die Standardabweichung aller Flächen untereinander (UM = Druck auf unmodifiziertem Substrat, Mn = Manganlösung zuerst, Cu = Kupferlösung zuerst aufgedruckt, EG = Verwendung von EG als Additiv mit einem Anteil von 10 Vol-%).

Zstzg.	UM [mm ²]	Mn [mm ²]	Cu [mm ²]	EG [mm ²]
Cu ₁₀ Mn ₉₀	6,94	0,24	0,27	1,27
Cu ₂₀ Mn ₈₀	6,50	0,37	0,30	1,15
Cu ₃₀ Mn ₇₀	6,54	0,44	0,43	1,21
Cu ₄₀ Mn ₆₀	6,42	0,43	0,53	1,18
Cu ₅₀ Mn ₅₀	6,28	0,65	0,72	1,20
Cu ₆₀ Mn ₄₀	6,36	0,69	0,87	1,17
Cu ₇₀ Mn ₃₀	6,46	0,72	0,88	1,25
Cu ₈₀ Mn ₂₀	6,34	0,75	0,88	1,30
Cu ₉₀ Mn ₁₀	7,33	0,80	1,30	1,37
Mittelwert	6,575 ± 0,342	0,565 ± 0,199	0,685 ± 0,334	1,232 ± 0,071
rel. Fehler [%]	5,2	35,3	48,8	5,8

Der Effekt, den die Verwendung von EG als Additiv mit sich bringt, zeigt sich deutlich anhand der ermittelten Spotflächen. Der relative Fehler aller Spotflächen untereinander beträgt in diesem Fall lediglich 5,8 %,

welcher in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie beim Druck auf unmodifizierten Substraten mit einem relativen Fehler von 5,2 %. Trotz der unterschiedlichen Verhältnisse von Mn und Cu in den Spots lässt sich kaum ein Effekt auf die resultierenden Spotflächen erkennen, insbesondere im Vergleich mit den großen Fehlern von 35 % bzw. 49 %, wie sie in Abhängigkeit der Zusammensetzung beim Druck rein wässriger Systeme auftreten. Diese Beobachtung bestätigt wiederum die bereits angestellte Vermutung, dass es sich beim Druck um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt, bei dem die Anzahl der Metallionen in der aufgedruckten Lösung (zumindest direkt an der Oberfläche des Substrates) einen deutlichen Unterschuss gegenüber den adsorbierten Aminen aufweisen und deren Natur somit für den Prozess der Dehydrophilierung keine wesentliche Rolle spielt. Für den Fall, dass dieser Vorgang nicht diffusionskontrolliert wäre, könnte hier vermutlich auch eine von den Metallionenverhältnissen abhängige Ausbreitung der Spotflächen beobachtbar sein.

2.2.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Druck diskreter Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren mittels IJP-Techniken wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten untersucht²⁷⁷, wobei hier das Augenmerk auf die Entwicklung geeigneter Metall-Polymer-Routen für den Druck gesetzt wurde. Ein grundsätzliches Problem dieser Methode lag in der zusammensetzungsabhängigen Fragmentierung der gedruckten Katalysatoren. Die Entwicklung eines neuartigen Konzepts stellt den Beginn der hier präsentierten Arbeiten dar. Die sehr geringen dosierten Flüssigkeitsmengen im IJP-Prozess erfordern eine Methode, die weitestgehend unabhängig von Gelierungs- und Trocknungsprozessen ist. Die Idee bestand daher darin, wässrige Metallvorstufenlösungen auf poröse Substrate aufzubringen, um somit eine verwandte der häufig genutzten Imprägniertechniken zur Herstellung heterogener Katalysatoren zu entwickeln. Insbesondere die Möglichkeit, die Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität verschiedener Katalysatorzusammensetzungen in Kombination mit einer Vielzahl verschiedener Trägermaterialien zu untersuchen, stellt einen wesentlichen Aspekt der hier entwickelten Methoden dar. Die Wahl und Darstellung geeigneter Substrate für den Inkjet-Druck markiert den ersten Meilenstein dieser Entwicklungen. Zu Beginn wurden Anodisierungstechniken in Betracht gezogen. Geordnete TiO₂-NTs wurden erfolgreich durch einfache Anodisierung von Ti-Folien in organischen, fluoridhaltigen Elektrolyten erzeugt und als potentielle Substratmaterialien getestet. Die immer wiederkehrenden Probleme der mangelhaften Befüllung der Nanoröhren über den IJP-Prozess konnte nicht gelöst werden. Über diese Techniken ist jedoch eine Vielzahl verschiedener Morphologien erzeugbar und stellen daher zukünftig immer noch ein interessantes Arbeitsfeld dar. An dieser Stelle sei insbesondere aufgrund der einfachen Kontaktierung der anodisierten Folien die Entwicklung von Elektrokatalysatoren zu nennen. Um den Erfahrungsschatz der Forschungsgruppe im Bezug auf Gasphasenreaktionen zu nutzen, wurden weitere Arbeiten auf dem Gebiet bekannter Trägermaterialien der heterogenen Gasphasenkatalyse durchgeführt. Als Modellsysteme für die grundsätzliche Methodenentwicklung wurden die beiden häufig verwendeten nanoskaligen Trägermaterialien P25 Titanoxid und γ -Al₂O₃ gewählt. Um eine Beschichtung auf Gläsern herzustellen, welche für das IJP verwendet werden können, wurden stabilisierte Suspensionen hergestellt und mit Spincoating-Techniken auf Deckgläser aufgebracht. Auf P25-Substrate wurden Cu₆₀Mn₄₀-Oxidkatalysatoren unter verschiedenen experimentellen Bedingungen aufgebracht und mit eCIRT-Methoden auf ihre katalytische Aktivität gegenüber der CO-Oxidation untersucht. Anhand der erhaltenen eCIRT-Aufnahmen konnten so Synthese- und Applikationsparameter optimiert werden. Die automatisierte Herstellung von diskreten Gradientenbibliotheken mittels IJP-Verfahren erfordert eine sequentielle Applikation der Metallvorstufenlösungen, sodass eine vollständige Durchmischung aller Vorstufen vor deren Eindringen in die Poren des Substrates sichergestellt werden muss. Langkettige primäre Amine führten sowohl zu einem ausgeprägten hydrophoben Effekt, einer starken Adhäsionskraft und konnten weiterhin durch die Zugabe einer verdünnten Säure oder durch die Komplexbildung mit den in der Lösung

vorhandenen Metallionen wieder von der Substratoberfläche entfernt werden, sodass die Vorstufenlösungen in den porösen Träger einziehen können. Der Druck wässriger Vorstufenlösungen auf C₁₄NH₂-modifizierten Substraten führte zu einer Reihe weiterer Phänomene, die einer Untersuchung bedürfen. So konnte eine starke Abhängigkeit des Druckbildes, sowohl von der Konzentration der verwendeten Metallvorstufen im Lösungsmittel, als auch von der molaren Zusammensetzung der Katalysatorspots beobachtet werden.

Ferner wurde beim Druck von Vorstufenlösungen in einem Konzentrationsbereich von 0,2–0,5 M eine Phasentrennung der Metalloxidsysteme beobachtet. Bei geringeren Konzentrationen wurde das Auftreten des Kaffeeringeffektes bemerkbar, der ebenfalls beim Druck von Gradientenbibliotheken vermieden werden sollte. Durch die Zugabe von 10 Vol-% EG zu einer 0,1 M Vorstufenlösungen konnten die beobachteten Probleme ausgeschlossen werden.

Neben einem Nichtauftreten des Kaffeeringeffektes wurde auch eine nahezu unabhängige Ausbreitungsfläche der Vorstufenlösungen bei wechselnden molaren Zusammensetzungen beobachtet. Im direkten Vergleich unterschiedlicher Systeme konnte so für den Druck auf unmodifizierten P25-Substraten ein Fehler in der Flächenausbreitung applizierter Vorstufenlösungen unterschiedlicher Zusammensetzungen von 5,2 % ermittelt werden, wohingegen beim Druck einfacher wässriger Systeme auf C₁₄NH₂-modifizierten Substraten ein relativer Fehler in Abhängigkeit der Zusammensetzung von bis zu ca. 50 % beobachtet wurde. Wurde beim IJP ein Anteil von 10 Vol-% EG im Lösungsmittel verwendet, so konnte diese Diskrepanz auf einen Wert von 5,8 % gesenkt werden. Bei Anwendung der hier beschriebenen Techniken steigt zudem die maximal erreichbare Probedichte aufgrund geringerer Ausbreitungsflächen applizierter Vorstufenlösungen im Vergleich zu unmodifizierten von maximal 36 Verbindungen je Substrat auf ca. 576 mögliche Verbindungen bei ungefähr gleicher Flächen- bzw. Massenbeladung des Katalysatorträgers.

2.2.2.8 Ausblick und zukünftige Arbeiten

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Techniken zur Darstellung von Gradientenbibliotheken heterogener Katalysatoren über IJP-Techniken ergeben eine Vielzahl an Möglichkeiten für zukünftige Arbeiten, die im Folgenden kurz angesprochen werden. Die Anwendung von Anodisierungstechniken zur Erschaffung poröser Substrate stellt immer noch, trotz den hier aufgetretenen Problemen, eine äußerst vielseitige Technik dar. Neben der Darstellung von Arrays hochgeordneter, eindimensionaler TiO₂-NTs ist die Schaffung einer Vielzahl unterschiedlicher Morphologien möglich, welche insbesondere aufgrund einer einfachen elektrischen Kontaktierung das Potential bergen, Trägermaterialien für Elektrokatalysatoren auf eine einfache und kostengünstige Methode herstellen zu können. Die einfache Steuerung morphologischer Eigenschaften der Substrate durch Variationen der Anodisierungsparameter, wie der angelegten Spannung oder der Elektrolytzusammensetzung, eröffnen hier eine einfache Art und Weise zur Materialoptimierung an die vorliegende Fragestellung. Die alternativ entwickelten Methoden zur Darstellung poröser Substrate über Spincoating-Techniken stabilerer Suspensionen eignen sich im Gegensatz zu den beschriebenen Anodisierungstechniken in besonderem Maße zur HT-Testung heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen. Der große Vorteil liegt in der Möglichkeit, typische Trägermaterialien für Katalysatoren als dünne Schichten auf Glassubstraten aufbringen zu können, welche nach erfolgter Modifizierung bedruckt werden können. Neben den beiden in dieser Arbeit dargestellten Systeme aus P25 TiO₂ und γ -Al₂O₃ bietet es sich an, das Repertoire auf weitere Trägermaterialien, wie z. B. häufig verwendete Ceroxide, mesoporöse Materialien oder gar zeolithische Systeme, zu vergrößern. Inwiefern die Erweiterung des grundlegenden Repertoires oder die Entwicklung von Routen zur gezielten Darstellung gewünschter Substrate für einen bestimmten Prozess forciert wird, unterliegt den angestrebten Zielen. Von besonderem Interesse gilt es hervorzuheben, dass mit den entwickelten Techniken

die einfache Darstellung mehrdimensionaler Gradientenbibliotheken von Imprägnierkatalysatoren möglich ist. Dementsprechend ist es denkbar, gezielt die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Zusammensetzungen von Katalysatorsystemen mit diversen Trägermaterialien zu untersuchen und somit gänzlich neue Katalysator-Träger-Kombinationen in einer kürzeren Zeit zu entwickeln.

2.2.3 Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken elektrisch leitfähiger dünner Filme

2.2.3.1 Entwicklung eines grundlegenden Konzeptes

Die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken dünner Filme unterscheidet sich gegenüber der heterogener Katalysatoren. Als Vorstufenlösungen kommen keine wässrigen Systeme mehr in Frage. Hier werden Sol-Gel-Ansätze benötigt, wie sie in Kap. 2.1.2 beschrieben wurden. Daher muss sich eines der Vorhaben mit der Modifizierung von Sol-Gel-Routen zur Anwendung in IJP-Techniken befassen. Ein weiterer Unterschied besteht in der Beschaffenheit des Substrates. Für die Synthese dünner Filme werden unporöse Glassubstrate benötigt, wobei eine chemische Oberflächenstrukturierung dieser, insbesondere für die geplante Entwicklung und Anwendung von HT-Techniken zur Darstellung von Materialbibliotheken, notwendig ist. Dieser Umstand lässt sich aus den Beobachtungen in Kap. 2.1.2 herleiten. Das Aufbringen einer zweiten Schicht über CSD führt zu einer unterschiedlichen Ausbreitung auf einer bereits beschichteten Oberfläche im Vergleich zu der unbeschichteten. Ursachen hierfür sind neben einer unterschiedlichen Oberflächenenergie zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Substrat auch eine unterschiedliche Rauigkeit, eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit neben einer chemisch inhomogenen Oberfläche des applizierten Filmes. Somit kann insbesondere in dem geplanten kombinatorischen Ansatz eine einheitliche und vollständige Durchmischung der sequentiell aufgedruckten Vorstufenlösungen in keinem Fall garantiert werden. Der Ansatz, welcher in Kap. 2.1.2 zur Lösung dieses Problemes entwickelt wurde, kann für den Fall des sequentiellen Auftrags einzelner Vorstufenlösungen nicht herangezogen werden. Neben einer vergleichsweise komplizierten Handhabung kann ein partielles und nicht reproduzierbares Überlaufen der aufgedruckten Vorstufenlösung über den Rand nicht ausgeschlossen werden. Die damit einhergehende inhomogene chemische Zusammensetzung entlang der Peripherie des Rundglases kann wiederum zur Verfälschung der Messdaten führen. Das geringe Dosiervolumen eines Inkjet Printers erlaubt aber im Gegensatz zu den typischen Dosiervolumina von Pipettierrobotern die effiziente Darstellung von dünnen Filmen auf einfachen Glassubstraten ohne eine große Auftragsfläche zu beanspruchen. Die für den kombinatorischen Ansatz benötigte Strukturierung der Glassubstrate zur Abgrenzung definierter Bereiche einzelner Bibliotheksmitglieder kann durch eine chemische Strukturierung erreicht werden, in denen hydrophile Bereiche von einer hydrophoben Fläche umgeben sind. Lösungen, welche im Grenzbereich hydrophil-hydrophober Regionen appliziert werden, können bei entsprechender Oberflächenmodifikation nicht über diese hinaus fließen. Die applizierten Vorstufenlösungen sind in ihrer Ausbreitung auf diesen Raum beschränkt, sodass grundsätzlich von einer chemisch homogenen Zusammensetzung der Zielverbindungen ausgegangen werden kann.

2.2.3.2 Modifizierung von Sol-Gel-Routen

2.2.3.2.1 Anforderungen an Sol-Gel Routen

Aufgrund den Erfahrungen, die bei der Entwicklung von HT-Synthesen dünner Filme erlangt wurden, bietet sich eine Modifizierung der Acetatroute dank der guten filmbildenden Eigenschaften und der Zugänglichkeit einer Vielzahl von Metallvorstufen an. Um Flüssigkeiten mit einem Inkjet Printer dosieren zu können, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein. Für das vorhandene System soll die dynamische Viskosität dieser in einem Bereich von 0,5–20 mPa*s liegen. Die Oberflächenspannung soll möglichst hoch sein um eine stabile Tropfenbildung zu erreichen, mindestens aber in einer Größenordnung von 25–30 mN*m⁻¹ liegen. Um Verdunstungserscheinungen und eine damit einhergehende Verstopfung der Düse während des

Betriebs zu vermeiden, sollte der Dampfdruck der verwendeten Lösungsmittelmischungen vergleichsweise niedrig mit Siedepunkten von mindestens 100 °C sein. Die verwendeten Metallvorstufen sollten idealerweise, wegen längeren Betriebszeiten und zwischenzeitigen Stillständen, eine hohe Toleranz gegenüber Hydrolysereaktionen besitzen, damit ein stabiles Druckbild über den gesamten Syntheseprozess möglich ist. Die partielle Hydrolyse einer Metallvorstufe führt zu einer Veränderung der Fluideigenschaften, welche wiederum die Tropfenbildung beeinflusst. Eine Beeinflussung der Tropfenbildung resultiert bestenfalls in einer Veränderung des aufgedruckten Tropfenvolumens bzw. der Flugbahn des Tropfens. Ebenso kann es zu einem Ausfall des Dosierkopfes bis hin zu einer Verstopfung der Düse, welche ggf. umständlich gereinigt oder ersetzt werden muss, führen. Insbesondere für den Aufbau größerer Materialbibliotheken gestaltet sich eine Überwachung des Druckvorgangs als schwierig und liegt nicht im Sinne der Entwicklung von HT-Techniken. Neben diesen Eigenschaften, die alleine für die Erzeugung stabiler Tropfen und einen reibungslosen Betrieb zwingend notwendig sind, existieren weitere Bedingungen, welche für die Ausbildung qualitativ hochwertiger Filme vorausgesetzt werden müssen. Dies betrifft neben einem guten Spreitverhalten der Vorstufenlösung auf dem Substrat auch eine kontrollierte Gelierung bzw. Trocknung des Sols, damit es zur Bildung von Mischoxiden kommen kann. Weiterhin müssen bei dem Prozess kompakte Filme entstehen können, die möglichst frei von makroskopischen Rissen und Poren sind. Die Erfüllung aller genannten Eigenschaften neben einer Zugänglichkeit möglichst vieler metallischer Elemente des Periodensystems führt zu einer komplexen Fragestellung.

2.2.3.2 Fluideigenschaften und Druckbarkeit

Der erste Schritt zur Modifizierung von Sol-Gel-Routen liegt in der Wahl und Testung einzelner Lösungsmittelkomponenten, welche ein stabiles Druckbild ermöglichen. Zunächst erscheint es am sinnvollsten, eine geeignete Lösungsmittelmischung aus einem Alkohol und einer Carbonsäure zu finden, welche ggf. durch Additive modifiziert werden kann. In Tab. 2.29 sind die für die geplante Anwendung relevanten physikalischen Eigenschaften diverser Alkohole, Carbonsäuren und möglicher Additive aufgeführt. Die Zugabe der Additive soll entweder der Modifizierung der Fluideigenschaften und/oder der Stabilisierung von Vorstufen dienen, sodass einerseits ein stabiles Druckbild gewährleistet bzw. eine vorzeitige Gelierung oder Präzipitation der in den Lösungen vorhandenen Metallvorstufen verhindert werden kann. Die Siedepunkte niedriger Alkohole, welche typischerweise für Sol-Gel-Prozesse verwendet werden, sind zu gering. Als Alternativen kommen vor allem *n*-BuOH und 2-BuOH mit ihren Siedepunkten von über 100 °C in Frage. Höhere Alkohole sollten, aufgrund der größeren Unterschiede zu *i*-PrOH zunächst nicht getestet werden und stellen somit lediglich mögliche Alternativen dar, falls mit C₄-basierten Alkoholen kein stabiles Druckbild erreicht werden kann. Die Verwendung der niederen Carbonsäuren ist anhand der geforderten physikalischen Eigenschaften als unkritisch anzusehen. Ein besonderes Augenmerk ist auf die Ameisensäure zu richten, welche mit einer Oberflächenspannung von 37,1 mN*m⁻¹ einen vergleichsweise hohen Wert aufweist. Die Entwicklung von HT-Methoden für Dünnschichtmaterialbibliotheken hat bereits gezeigt, dass die Zugabe von Hochsiedern, wie EG, in Vorstufenlösungen zu einer mangelhaften Filmbildung führt (siehe Kap. 2.1.2). Für IJP-Prozesse sind hohe Oberflächenspannungen indes aber notwendig. In frühen Vorversuchen hat sich gezeigt, dass die Zugabe von EG oder Glycerin zu Lösungsmittelmischungen, bestehend aus einem Alkohol und einer Carbonsäure, erst ab relativ hohen Gehalten von mindestens 20 Vol-% zu einer Verbesserung der Tropfenbildung führten. Demnach kann vermutet werden, dass der Einfluss dieser Hochsieder auf die Oberflächenspannung bei Gehalten < 20 Vol-% vergleichsweise gering ist. Diese Beobachtung lässt sich wahrscheinlich auf die unterschiedliche Assoziatbildungs- bzw. Solvatationsenergie von mehrwertigen Alkoholen im Vergleich zu einwertigen zurückführen. Die intermolekularen Wechselwirkungen von mehrwertigen Alkoholen gegenüber

eines polar-protischen Mediums sind aufgrund einer größeren Anzahl von zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigten Hydroxidgruppen im Vergleich zu einwertigen stärker. Mischungen von ein- und mehrwertigen Alkoholen führen daher u. a. zu einem vom molaren Verhältnis abhängigen dynamischen Gleichgewicht der Oberflächenbelegung. In Lösungen mit einem geringeren Anteil mehrwertiger Alkohole kann es, je nach weiteren gleichgewichtsbeeinflussenden Parametern, zu einer Anreicherung einwertiger Alkohole an der Oberfläche kommen. Im Umkehrschluss hierzu kann auch die Frage gestellt werden, wie sich einwertige Alkohole mit einem sterisch anspruchsvollen, apolaren Rest auf die molekulare Belegung der Oberfläche auswirken, analog der Verwendung von Tensiden zur Senkung der Oberflächenspannung von Wasser. Hier ist beispielsweise Cyclohexanol zu nennen, welches einen relativ hohen Wert der Oberflächenspannung von $32,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ aufweist. Lösungen von Alkoholen und Carbonsäuren mit einem Anteil an Cyclohexanol von lediglich 2 Vol-% haben in Vorversuchen bereits einen deutlich positiven Effekt auf die Tropfenbildung gezeigt. Hier konnte in viele Fällen die Bildung von Satellitentropfen, welche oft aufgrund einer zu niedrigen Oberflächenspannung entstehen können, vermieden werden. Die benötigten geringen prozentualen Anteile an Cyclohexanol zur Erhöhung der Oberflächenspannungen machen diese Verbindung zu einem interessanten Additiv. Zur Verbesserung der Löslichkeit und/oder Erhöhung der Stabilität der Metallvorstufen gegenüber Gelierungsprozessen sowie der Möglichkeit zur Erhöhung der Oberflächenspannung könnten die beiden Lösungsmittel 2-Methoxyethanol (ME) und Acetylaceton (Acac) von Interesse sein.

Tab. 2.29: Dynamische Viskositäten η , Oberflächenspannungen γ und Siedepunkte verschiedener Alkohole, Carbonsäuren und möglicher Additive, wenn nicht anders angegeben stammen die Daten aus³¹¹.

Lösungsmittel	η [mPa*s]	γ [mN*m ⁻¹]	Siedepunkt [°C]
Alkohole			
<i>i</i> -Propanol	2,04	20,9	82,3
<i>n</i> -Propanol	1,95	23,3	97,2
<i>n</i> -Butanol	2,54	24,9	117,7
2-Butanol	3,10	22,5	99,5
<i>i</i> -Butanol	4,31	20,0	107,8
<i>n</i> -Pentanol	3,62	25,4	138,0
Carbonsäuren			
Ameisensäure	1,61	37,1	101,0
Essigsäure	1,07	27,1	117,9
Propionsäure	1,03	26,2	141,2
Buttersäure	1,43	26,1	163,8
Additive			
EG	16,10	48,0	197,3
Cyclohexanol	57,50	32,9	160,8
2-Methoxyethanol	1,54 ³¹²	30,8	124,1
Acetylaceton	0,70 ³¹³	30,9 ³¹⁴	138,0

2.2.3.2.3 Entwicklung für den Druck geeigneter Lösungsmittelgemische

Die Entwicklung druckbarer Systeme wurde in mehreren Schritten untersucht. Zunächst erfolgte die Untersuchung der Tropfenbildung binärer Lösungsmittelgemische mit den vorhandenen Dosierköpfen. Anschließend wurden Löseversuche von Metallpräkursoren durchgeführt und im weiteren Verlauf die Druckbarkeit dieser Vorstufenlösungen untersucht. Eine Modifizierung dieser Lösungsmittelsysteme zum Erreichen eines periodisch stabilen Druckbildes neben der Applikation qualitativ hochwertiger Beschichtungen soll den finalen Schritt dieser Untersuchungen darstellen. Zu Beginn lag der Fokus auf der Suche nach einem geeigneten Basissolvensmischung bestehend aus einem Alkohol und einer Carbonsäure. Für die ersten Versuche wurde *n*-Butanol gewählt, von welchem jeweils Mischungen mit 50 Vol-% Ameisensäure (FA), Essigsäure (HAc) und Propionsäure (PAC) hergestellt wurden. Weiterhin wurde eine Mischung von ME bzw. *n*-Pentanol (*n*-C₅OH) mit PAC dargestellt und diese Gemische hinsichtlich ihrer Druckbarkeit getestet. Dabei wurde bei einer konstanten Frequenz von 200 s⁻¹ die Treiberspannung und -pulsdauer variiert, bis eine stabile Tropfenbildung beobachtet werden konnte. In Tab. 2.30 ist der Spannungsbereich bei konstanter Pulsdauer aufgeführt, der eine stabile Tropfenbildung ermöglicht. Es ist der Wert der Pulsdauer angegeben, bei welchem die Variationsbreite zur Erzeugung stabiler Tropfen in der angelegten Spannung maximal wird. Je größer der Spannungsbereich ist, in dem bei gegebener Pulsdauer eine stabile Tropfenbildung möglich ist, desto höher sollte auch die Toleranz gegenüber geringfügigen Veränderungen der Fluideigenschaften sein, welche beispielsweise durch das Lösen von Metallvorstufen oder durch Veränderungen der Umgebungstemperatur bzw. Luftfeuchte induziert werden können.

Tab. 2.30: Spannungsbereiche, welche bei gegebener Pulsdauer ein stabiles Druckbild ermöglichen (*n*-BuOH = *n*-Butanol, FA = Ameisensäure, HAc = Essigsäure, PAC = Propionsäure, *n*-C₅OH = *n*-Pentanol und ME = 2-Methoxyethanol; bei allen handelt es sich um 1:1-Gemische).

Lösungsmittel	Pulsdauer [μs]	Spannungsbereich [ΔV]
<i>n</i> -BuOH:FA	16	6
<i>n</i> -BuOH:HAc	20	5
<i>n</i> -BuOH:PAC	14	33
<i>n</i> -C ₅ OH:PAC	16	4
ME:PAC	14	4

Das Lösungsmittelsystem *n*-BuOH:PAC weist von allen hier getesteten Systemen den größten Spannungsbereich auf, welcher eine stabile Tropfenbildung ermöglicht und wurde somit zur Herstellung erster Vorstufenlösungen verwendet. Als Modellsystem diente eine 0,25 M ITO-Lösung, bei welcher Sn(OAc)₄ und In(acac)₃ als Vorstufen verwendet wurden. Der Druckprozess dieser Präkursorlösung gestaltete sich schwierig. Die Spannungsbreite, in der ein –zumindest kurzfristig– stabiles Druckbild möglich ist, sank bei einer Pulsdauer von 14 μs auf ein ΔV von 4 V (109–113 V). Nach einer Betriebszeit von wenigen Minuten kam es zusätzlich zur Ausbildung von Satellitentropfen, bis schließlich keine Tropfenbildung mehr stattgefunden hat. Eine Variation in der Pulsdauer führte meist zu einer starken Abnahme der Tropfenfluggeschwindigkeit und zu Abweichungen der Tropfenflugbahn. Mögliche Ursachen für das beobachtete Phänomen können auf vielerlei unterschiedliche Mechanismen zurückgeführt werden. Der Einfluss der Metallvorstufen auf Viskosität und Oberflächenspannung, sowie eine mögliche Cluster/Mizellenbildung, welche einen Einfluss auf das Fließverhalten unter hohen Scherbeanspruchungen aufweisen könnte, konnte in Ermangelung der gegebenen apparativen Ausstattung nicht untersucht werden. Da die Vorstufenlösungen über einen Zeitraum von mehreren Tagen nicht gelierten und keine Präzipitation stattfand, kann zumindest von einer gewissen Langzeitstabilität

dieser ausgegangen werden, sodass eine zeitabhängige Veränderung der Viskosität nicht zu den aufgetretenen Problemen führt. Laut Herstellerangaben sind die verwendeten Dosierköpfe in der Lage, Flüssigkeiten im Viskositätsbereich von 0,5–20 mPa*s zu dosieren. Eine dermaßen drastische Veränderung der Viskosität, welche zu einem instabilen Druckbild führt, kann ebenfalls als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Ob die Anwesenheit der Metallvorstufen jedoch einen Übergang von newtonschen zu nichtnewtonschen Fließverhalten unter hohen Scherbeanspruchungen, welche üblicherweise in piezogetriebenen Düsen auftreten, zur Folge hat und somit zum Verlust der Dosierbarkeit führen würde, kann nicht ausgeschlossen werden. Daneben kann die Anwesenheit von Metallpräkursoren auch einen starken Einfluss auf die Oberflächenspannung des Systems haben. Weitere Versuche zielen daher neben einer Erhöhung der Oberflächenspannung auf eine Modifizierung der Solvatationseigenschaften des Lösungsmittelsystems ab. Hierfür kommen primär FA und ME in Frage, welche neben erhöhten Werten der Oberflächenspannung, auch Unterschiede im Komplexierungsverhalten der Metallvorstufen bedingen können. In Tab. 2.31 sind die Ergebnisse der Druckversuche verschiedener Lösungsmittelzusammensetzungen bestehend aus *n*-BuOH, PAc und FA bzw. ME aufgeführt.

Tab. 2.31: Untersuchung des Tropfenbildungsverhaltens verschiedener Lösungsmittelzusammensetzungen für die potentielle Anwendbarkeit im IJP-Prozess.

Zusammensetzung [Vol-%]	Pulsdauer [μ s]	Spannungsbereich [ΔV]
<i>n</i>-BuOH:PAc:FA		
40:50:10	16	2–3
45:45:10	15	5
40:40:20	14	28
35:35:30	-	-
<i>n</i>-BuOH:PAc:ME		
40:50:10	14	22
45:45:10	19	6
40:40:20	-	-
35:35:30	14	10

Die Zugabe von FA bzw. ME zu einer Mischung von *n*-BuOH und PAc führte in beiden Fällen für eine Zusammensetzung von 40 Vol-% *n*-BuOH: 50 Vol-% PAc: 10 Vol-% Additiv zu einem guten Druckbild. Erneut erfolgte die Darstellung einer 0,25 M ITO-Vorstufenlösung in dieser Lösungsmittelmischung und anschließenden Dosierversuchen am Inkjet Printer. Bei Verwendung der FA ist die Bildung einzelner stabiler Tropfen nicht möglich, jedoch existieren viele verschiedene Pulsdauern, unter denen es zur Bildung von mehreren stabilen Tropfen kommt. Wurde ME als Additiv verwendet, gestaltete sich die Erzeugung stabiler Tropfen ebenfalls schwierig. Die Bildung von Satellitentropfen ließ sich hier nicht vermeiden. In beiden Solvenssystemen ist die Bildung einzelner stabiler Tropfen nicht möglich, jedoch lässt sich über einen Zeitraum von mindestens 30 min ein stabiles Druckbild mehrerer Tropfen realisieren. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass es im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Fall ohne die Verwendung der beiden Additive FA bzw. ME zu keiner zeitlichen Veränderung der Vorstufenlösung kommt. Eine Optimierung dieses Systems erscheint daher erfolgsversprechend. Hierzu wurde die Lösungsmittelmischung in dem interessierenden Zusammensetzungsbereich des ternären Phasendiagramms näher untersucht, wobei die Ergebnisse dieser Versuche in Tab. 2.32 dargestellt sind.

Die besten Ergebnisse wurden jeweils bei den Systemen mit der Zusammensetzung 45 Vol-% *n*-BuOH, 50 Vol-% PAc und 5 Vol-% FA bzw. ME erhalten. Erneut wurden 0,25 M ITO-Lösungen dargestellt und auf

Tab. 2.32: Untersuchung des Tropfenbildungsverhaltens verschiedener Lösungsmittelzusammensetzungen zur Optimierung der ternären Lösungsmittelsysteme von *n*-BuOH:PAc:Additiv.

Zusammensetzung [Vol-%]	Pulsdauer [μ s]	Spannungsbereich [Δ V]
<i>n</i>-BuOH:PAc:FA		
40:55:5	21	20
40:45:15	20	18
45:50:5	14	36
45:40:15	15	23
<i>n</i>-BuOH:PAc:ME		
40:55:5	20	8
40:45:15	-	-
45:50:5	14	17
45:40:15	18	2

ihre Tropfenbildung hin untersucht. Die Verwendung von 5 Vol-% FA lieferte eine stabile Tropfenbildung bei Spannungen von 88–98 V und einer Pulsdauer von 14 μ s. Der Einsatz von ME ergab ein zeitlich konstantes Druckbild in einem Spannungsbereich von 65–70 V und einer Pulsdauer von 15 μ s. Für die geplante Anwendung ist zusätzlich eine gewisse Langzeitstabilität bei vielfach wiederholten Start-Stopp-Vorgängen notwendig. Zur Untersuchung dieses Aspekts wurden 0,25 M ITO-Lösungen der beiden Lösungsmittelgemische hergestellt und mit beiden je zehnmals eine 10x10-Matrix bei einer Tropfenanzahl von jeweils 50 Tropfen je Gridpunkt (insgesamt also 5.000 Tropfen je Matrix), gedruckt. Abb. 2.59 zeigt Stroboskopaufnahmen des Tropfenausstoßes vor und nach dem beschriebenen Druck beider Lösungsmittelsysteme.

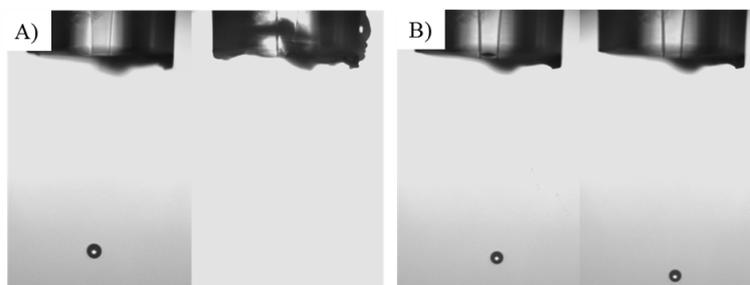


Abb. 2.59: Stroboskopaufnahmen des Tropfenausstoßes der getesteten Lösungsmittelsysteme vor (jeweils linke Aufnahme) und nach (jeweils rechte Aufnahme) zehnfachem Druck einer 10x10-Matrix bei einer Tropfenabgabe von 50 Tropfen je Gridpunkt; (A) *n*-BuOH:PAc:ME 45:50:5 und (B) *n*-BuOH:PAc:FA 45:50:5.

Die Verwendung von ME als Additiv führte bei mehrfachen Start-Stopp-Vorgängen zu Ablagerungen am Dosierkopf und letztendlich zu einer Verstopfung der Düse. Für die Verwendung von FA als Additiv ist ein solcher Effekt nicht zu beobachten, sodass sich dessen Anwendung für die Sol-Gel-Synthese empfiehlt. Diese Beobachtungen zeigen deutlich den Unterschied beider Additive. Während ME aufgrund seiner molekularen Struktur in dem vorhandenen Lösungsmittelgemisch keine wesentliche Komplexbildung mit den in der Lösung vorhandenen Metallvorstufen eingehen kann und sich daher lediglich für die Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittelgemisches verantwortlich zeigt, muss bei FA ein weiterer Aspekt berücksichtigt werden. Der pKs von FA liegt mit einem Wert von 3,75 unter dem von PAc mit einem Wert von 4,87³¹¹. Demnach führt die Zugabe von FA zu der Lösungsmittelmischung der gelösten Metallvorstufen zu

einem zumindest partiellen Austreibens der PAC als Komplexbildner der Metallkationen und übt somit auch chemisch einen Einfluss auf das Sol-Gel-System aus. Dieser Umstand zeigt sich ferner bei der typischen Herstellungsweise der Sol-Gel-Ansätze. Die beiden Metallvorstufen sind nur sehr schwer durch Erwärmen in einer Mischung von *n*-BuOH:PAC(:Additiv) lösbar, daher wurden Vorstufenlösungen doppelter Metallionenkonzentration in reiner PAC angesetzt und erst nach vollständigem Lösevorgang die fehlende(n) Lösungsmittelkomponente(n) hinzugegeben. Wurde zu einer 0,5 M In(acac)₃-Lösung in PAC eine 90:10-Lösung von *n*-BuOH und FA zugegeben, bildete sich augenblicklich ein weißer, feiner Niederschlag, welcher sich nach wenigen Minuten bei gelindem Erwärmen wieder löst. In einer weiteren Testreihe wurden 0,25 M Lösungen der einzelnen Vorstufen In(acac)₃ und Sn(OAc)₄ in *n*-BuOH:PAC:FA 45:50:5 angesetzt und analog den vorher beschriebenen Druckversuchen auf eine stabile Tropfenbildung getestet. Abschließend wurden dünne Filme dieser Syntheseroute über die in Kap. 2.1.2 entwickelten Techniken hergestellt. Hierzu wurden die dort verwendeten Rundgläser einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen und mit Hilfe einer Pipette jeweils 0,5 µL der Vorstufenlösungen appliziert. Nach erfolgter Trocknung der Filmschicht wurden die Gläser bei einer Temperatur von 250 °C auf einer Reaktorheizplatte für 5 min kalziniert. Die Filme wurden nach Fertigstellung aller Beschichtungsvorgänge bei einer Temperatur von 500 °C über einen Zeitraum von 2 h im Muffelofen kalziniert. Bei mehrfacher Beschichtung der Rundgläser fiel auf, dass das Spreitverhalten der Vorstufenlösungen auf bereits applizierten Schichten stetig abnahm und somit können benötigte Mehrfachbeschichtungen nicht dargestellt werden. Bei sequenziellem Auftrag der Vorstufenlösungen kann es neben einer inhomogenen Verteilung auch leicht zu einer mangelhaften Filmqualität durch Rissbildung bzw. zu Unterschieden in der resultierenden Filmdicke kommen, welche sich negativ auf die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auswirken. Wurden Vorstufenlösungen mit einer Konzentration von 0,1 M verwendet, konnte dieses Phänomen nicht beobachtet werden, auch bei zunehmender Schichtanzahl war eine Spreitung der Vorstufenlösungen auf der Oberfläche stets sichergestellt. Durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw ergaben für alle dargestellten Proben bei unterschiedlicher Anzahl applizierter Schichten nicht mehr erfassbare Widerstände. Der Austausch von *i*-PrOH aus der klassischen Acetatroute gegen *n*-BuOH aus der modifizierten, für den Inkjet-Druck geeigneten Variante führt demnach zu deutlichen Unterschieden in deren chemischem Verhalten. Durch Verwendung von *n*-BuOH verringert sich die Verdampfungsrate des Lösungsmittels auf der Substratoberfläche, sodass der Trocknungsprozess mehr Zeit in Anspruch nimmt. Ebenso kann die Verwendung eines längerkettigen Alkohols wie *n*-BuOH im Vergleich zu *i*-PrOH eine Reduktion der Kondensationskinetik und damit einen Einfluss auf das Gelierungsverhalten der Sol-Gel-Synthese aufweisen. Um den Effekt einer zu geringen Kristallinität zu untersuchen wurden die bereits bei 500 °C für 2 h kalzinierten Proben erneut bei 500 °C über einen Zeitraum von 24 h getempert. Erneut durchgeführte Leitfähigkeitsmessungen lieferten keine signifikante Verbesserung der Leitfähigkeiten, jedoch konnte ein deutlicher Anstieg derer Opazität beobachtet werden. Um Unterschiede im Gelierungsverhalten zwischen klassischer Acetatroute und modifizierter Variante zu minimieren, wurde *i*-BuOH als Lösungsmittlersatz für *i*-PrOH getestet, welches aufgrund seiner dem *i*-PrOH ähnlicheren, molekularen Struktur einen geeigneteren Ersatz für *i*-PrOH darstellen könnte. Eine erneute Überprüfung der Druckbarkeit wurde analog dem vorherigen System durchgeführt, wobei sich die quantitative Lösungsmittelzusammensetzung vorerst nicht ändern soll. Hierzu wurden 0,1 M Lösungen von ITO hergestellt und hinsichtlich dieser kritischen Eigenschaft untersucht. Aus den bereits gewonnenen Erfahrungen wurde insbesondere Wert auf die Testung vieler Start-Stopp-Vorgänge gelegt. In allen durchgeführten Versuchen erwies sich der Ersatz von *n*-BuOH gegen *i*-BuOH als unkritisch, sodass mit dieser Lösungsmittelmischung wiederum dünne Filme über konventionelle CSD unter Zuhilfenahme einer Pipette auf Rundgläsern hergestellt wurden. Analog dieser Versuche wurde die Temperatur beim Zwischentempern variiert. Neben einer Probe, bei welcher keine thermische Behandlung zwischen der Applikation einzelner Schichten durchgeführt wurde, wurde bei Temperaturen von 200 °C, 400 °C und 500 °C zwischen einzelnen

Beschichtungsvorgängen kalziniert. In einem weiteren Versuch wurde das System mit *n*-BuOH als Alkohol dargestellt und bei einer Temperatur von 200 °C behandelt. Weiterhin wurden Proben aus einer 1:1-Mischung von *i*-BuOH und PAc bzw. bei Verwendung von ME anstatt FA dargestellt. Für alle unterschiedlichen Lösungsmittelmischungen bzw. thermischen Behandlungsschritte wurden Filme mit insgesamt vier applizierten Schichten dargestellt. In Abb. 2.60 sind REM-Aufnahmen der dargestellten Proben gezeigt, welche die Unterschiede zwischen den verschiedenen experimentellen Parametern verdeutlichen (entsprechende Bilder in größerer Darstellung finden sich im Anhang unter Abb. 4.7–4.12).

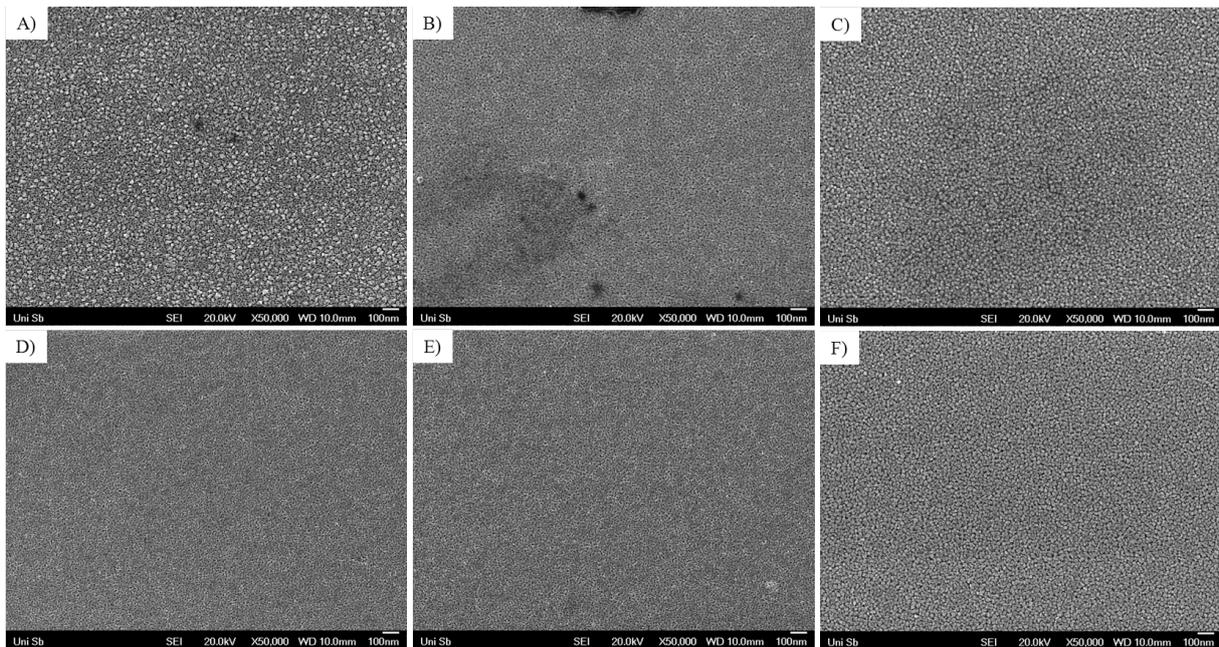


Abb. 2.60: REM-Aufnahmen unterschiedlicher, auf Rundgläsern hergestellter ITO-Filme über konventionelle CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, *i*-BuOH:PAc:FA als Lösungsmittelmischung (A) ohne Zwischentemperrn; (B) bei 200 °C; (D) bei 400 °C; (E) bei 500 °C für 5 min; (C) *n*-BuOH:PAc:FA und (F) *i*-BuOH:PAc:ME als Lösungsmittel bei 200 °C Zwischentemperrn. Alle Aufnahmen zeigen Proben mit jeweils vier applizierten Schichten.

Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen können beim Lösungsmittelsystem *i*-BuOH:PAc:FA deutliche Unterschiede bei verschiedenen thermischen Behandlungsschritten festgestellt werden. Ohne thermische Behandlung zwischen einzelnen Applikationsschritten ist die beobachtete Korngröße deutlich höher als bei Proben mit. Zudem werden vergleichsweise viele Hohlräume und eine mangelnde Verbindung der Körner untereinander beobachtet. Diese Beschaffenheit lässt eine schlechte elektrische Leitfähigkeit vermuten. Bei Erhöhung der Temperatur des Zwischentemperrns sinkt die beobachtete Korngröße stark ab und es kommt aufgrund von Sintervorgängen zu einem Zusammenwachsen zwischen verschiedenen Körnern und einer Abnahme der vorhandenen Hohlräume. Zwischen einer Temperatur von 200 °C und 400 °C ist diese Tendenz deutlich, zwischen 400 °C und 500 °C ist diese nicht mehr zu erkennen. Für die Verwendung von *n*-BuOH oder ME können trotz einer Temperatur des Zwischentemperrns von 200 °C vergleichsweise große Körner mit einer Vielzahl an Hohlräumen gefunden werden, ähnliche Beobachtungen ergaben sich bei der Verwendung von *i*-BuOH ohne Zwischentemperrn. Demnach scheint es hier zu deutlichen Veränderungen im Gelierungsverhalten zu kommen, welche zu den hohen gemessenen elektrischen Widerständen führen. Die Verwendung von *n*-BuOH als Ersatz für *i*-PrOH als auch die Verwendung von ME als Additiv können demnach zur Applikation qualitativ hochwertiger elektrisch leitender Filme im IJP-Prozess nicht genutzt werden. *i*-BuOH scheint sich im Gegensatz dazu als Ersatz für *i*-PrOH zu eignen. An ausgewählten Proben wurden Leitfähigkeitsmessun-

gen durchgeführt um das weitere Vorgehen der Methodenentwicklung planen zu können. Zusätzlich zu den für den IJP-Prozess geeigneten Routen wurden Proben der bereits untersuchten Acetatroute unter den gleichen Bedingungen hergestellt, um die für den IJP-Prozess entwickelte Route bezüglich ihrer Tauglichkeit bzw. Vergleichbarkeit mit der konventionellen Acetatroute zu prüfen. Die Leitfähigkeit wurde, wie vorher bereits beschrieben, an fünf versetzten Positionen auf den Rundgläsern bestimmt. In Tab. 2.33 sind die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Leitfähigkeitsdaten hergestellter Filme aufgelistet. Für alle hier untersuchten Proben wurden insgesamt vier Schichten der jeweiligen Vorstufenlösungen appliziert.

Tab. 2.33: Mittelwert und Standardabweichung gemessener Widerstände (R) von ITO-Proben unterschiedlicher Sol-Gel-Ansätze. In der ersten Spalte sind die enthaltenen Lösungsmittelkomponenten ausser PAC, welche in allen Mischung vorhanden ist, aufgeführt. Die Lösungsmittelzusammensetzung beträgt in den binären Systemen jeweils 1:1 und in den ternären Systemen jeweils 45:50:5 für Alkohol:Carbonsäure:Additiv. Alle Proben wurden ausgehend von einer 0,1 M ITO-Lösung, einem Applikationsvolumen von 0,5 μL und einer Schichtanzahl von vier auf Rundgläsern über konventionelle CSD dargestellt.

LM-Komponenten	T [°C]	R [k Ω]
<i>n</i> -BuOH/FA	200	200 \pm 80
<i>i</i> -BuOH	-	16.000 \pm 18.000
<i>i</i> -BuOH	200	10 \pm 10
<i>i</i> -BuOH	400	0,8 \pm 0,5
<i>i</i> -PrOH	200	180 \pm 100
<i>i</i> -PrOH	400	3 \pm 2
<i>i</i> -BuOH/FA	-	270.000 \pm 150.000
<i>i</i> -BuOH/FA	200	6 \pm 5
<i>i</i> -BuOH/FA	400	2 \pm 1,8
<i>i</i> -BuOH/FA	500	1,3 \pm 0,3

Zunächst muss in Anbetracht der teilweise sehr großen Standardabweichungen darauf hingewiesen werden, dass es wie bereits in Kap. 2.1.2 bereits vermerkt wurde, zu einem von der Elektrodenposition abhängigen elektrischen Widerstand kommt. Eindeutige Tendenzen sind dennoch ersichtlich. Ohne Zwischentempere kommt es bei Verwendung von *i*-BuOH als Alkohol in der Sol-Gel-Route zu einem hohen Anstieg des elektrischen Widerstandes, was bereits anhand der REM-Aufnahmen vermutet werden konnte. Eine höhere Temperatur des Zwischentempere führte in allen Fällen zu geringeren gemessenen Widerständen. Diese sinken beispielsweise bei dem Lösungsmittelsystem *i*-BuOH:FA von ca. 6 k Ω bei 200 °C auf ca. 1,3 k Ω bei 500 °C ab. Wurde *n*-BuOH als Alkohol in der Sol-Gel-Synthese verwendet, wurden deutlich höhere Widerstände im Vergleich zu *i*-BuOH bzw. *i*-PrOH aus der Acetatroute gemessen, sodass *i*-BuOH verglichen mit *n*-BuOH in der Sol-Gel-Synthese für IJP-Techniken deutlich überlegen ist. Die Verwendung von FA als Additiv hat keinen starken Einfluss auf die erhaltenen Widerstände, tendenziell liegen diese mit FA etwas höher als ohne. Der Verzicht von FA wurde in dem Lösungsmittelsystem *i*-BuOH:PAC bezüglich der Eignung in IJP-Techniken untersucht, wobei es ohne FA nach vielen Start-Stopp-Vorgängen erneut zu einer Verstopfung des Dosierkopfes kam. Da der Effekt von FA jedoch nicht zu inhärenten Probleme in den resultierenden Leitfähigkeiten führt, stellt dessen Verwendung die bisherigen Entwicklungen nicht in Frage. Unter diesen Applikationsparametern liefert die klassische Acetatroute höhere Widerstände als die modifizierten Varianten, sodass die erhaltenen Ergebnisse, trotz der in Kap. 2.1.2 ermittelten deutlich niedrigeren Widerstände der ITO-Filme, grundsätzlich für die Anwendbarkeit der modifizierten Acetatroute in IJP-Prozessen sprechen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Sol-Gel-Route für die Anwendung von IJP-Techniken entwickelt wurde, bei welcher 0,1 M Vorstufenlösungen in einer Lösungsmittelmischung von *i*-BuOH:PAC:FA mit dem Mischungsverhältnis

45:50:5 verwendet werden. Um eine höhere Güte der applizierten Filme und somit eine höhere elektrische Leitfähigkeit zu erreichen, müssen die Substrate nach Abschluss eines Beschichtungsvorganges bei einer Temperatur von 500 °C kalziniert werden, bevor die nächste Schicht aufgebracht wird.

2.2.3.3 Modifizierung von Substraten

Der erfolgreichen Suche nach geeigneten Lösungsmittelsystemen muss die Entwicklung geeigneter Substratmodifikationen zur Begrenzung der Spreitfläche der aufgetragenen Volumina auf der Substratoberfläche folgen. Die Idee bestand in der Schaffung hydrophil-hydrophober Bereiche, um lokal definierte, in der Zusammensetzung homogene Bibliotheksmitglieder auf der Oberfläche eines ansonsten planen Substrates darstellen zu können. Die Realisierung dieses Konzepts ist in drei Schritten angedacht:

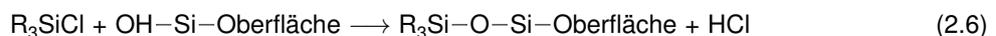
- Chemische Hydrophobierung der Oberfläche
- Anwendung von Maskentechniken
- Rückstandsfreie, selektive Entfernung der Oberflächenmodifikation

Der Arbeitsablauf soll sich wie folgt darstellen: Nach der Aktivierung des Substrates wird dieses chemisch modifiziert. Auf das nun vollständig hydrophobierte Substrat wird eine Maske gesetzt, welche definierte Ausfräsungen enthält. Anschließend wird das Substrat samt Maske einem Prozess unterzogen, welcher die Oberflächenmodifizierung selektiv an den Aussparungen der Maske –idealerweise über eine Belichtung o. ä.– entfernen kann. Das fertige Substrat enthält nun hydrophile Spots auf einer ansonsten hydrophoben Oberfläche.

Die Kap. 2.2.3.3.1 bis 2.2.3.3.3 befassen sich mit den einzelnen Schritten der Methodenentwicklung. Das Kap. 2.2.3.3.3 beschäftigt sich, vorrausgreifend auf die Probleme, welche in weiteren Experimenten auftraten (siehe Kap. 2.2.3.4), mit einer noch vorläufigen, modifizierten Variante der beschriebenen Entwicklung.

2.2.3.3.1 Chemische Oberflächenhydrophobierung

Die Verwendung von Flachgläsern als Substratmaterialien kann neben ihrer Einfachheit und möglichen Diversität v. a. auch auf eine relativ einfache Oberflächenmodifizierung zurückgeführt werden. Zur Einstellung der Oberflächenenergie und somit eines hydrophoben Effektes kommen der Einfachheit halber Chlorsilane in Frage. Die Si-Cl-Bindung reagiert unter Ausbildung einer kovalenten Bindung und Abspaltung von HCl mit Oberflächenhydroxidgruppen des verwendeten Glases.



Durch den kovalenten Charakter dieser Bindung ist eine chemische Wechselwirkung mit applizierten Vorstufenlösungen auszuschließen, sodass eine wohldefinierte Grenzfläche garantiert werden kann. Weiterhin haben Vorversuche gezeigt, dass die Oberflächensilanisierung (mit Butyltrichlorsilan als Reagenz) über eine UV/Ozon-Behandlung wieder entfernt werden kann. Neben diesen einfachen Prozessen zur Modifizierung der Substratoberflächen kann eine große Vielfalt verschiedener Chlorsilane kommerziell erworben werden, wodurch eine Anpassung der Oberflächenenergie in einem gewissen Rahmen ermöglicht wird. Der Einfluss einer UV/Ozon-Behandlung auf Glassubstrate zur Erhöhung der Oberflächenhydroxidgruppensdichte wurde bereits in Kap. 2.1.2 aufgeführt. Daher wurden alle Substrate unmittelbar vor der Hydrophobierung für 30 min einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen. Für die ersten Versuche wurden Objektträger verwendet. Nach erfolgter Immersion, Reinigung und Trocknung der chemisch modifizierten Gläser im N₂-Strom wurden die Kontaktwinkel von Wasser und einer Mischung aus *n*-BuOH:PAc:FA bzw. *n*-BuOH:PAc:ME im Verhältnis 45:50:5

gegen diese bestimmt. Die Messung der Kontaktwinkel auf verschiedenen Positionen des Substrates gibt Rückschlüsse über die lokale Homogenität der Oberflächenmodifizierung, auf welche üblicherweise über den Unterschied von Fortschritt- und Rückzugswinkel geschlossen werden kann. Da diese Messungen mit dem vorhandenen Gerät nicht möglich sind, wurden ersatzweise Messungen an verschiedenen Positionen durchgeführt. Diese werden aber stets kleinere Werte als die reale Kontaktwinkelhysterese aufweisen und sollen nur ggf. als weiteres Auswahlkriterium dienen. Weiterhin wurde als Indikator für die lokale Homogenität der chemisch modifizierten Oberfläche zusätzlich der Unterschied zwischen linkem und rechtem gemessenen Kontaktwinkel aufgeführt.

In Tab. 2.34 ist jeweils der Mittelwert des gemessenen Kontaktwinkels mit dazugehöriger Standardabweichung sowie die Differenz der Mittelwerte von linkem und rechtem Kontaktwinkel für verschiedene Lösungsmittelgemische bei unterschiedlichen verwendeten Silanen zur Oberflächenhydrophobierung aufgeführt.

Tab. 2.34: Mittelwert und Standardabweichung gemessener Kontaktwinkel und Differenz zwischen Mittelwert von linkem (θ_l) und rechtem (θ_r) Kontaktwinkel untersuchter Silane (*n*-Bu = *n*-Butyl-; *t*-Bu- = *tert.*-butyl-; Ph = Phenyl-; Me = Methyl-; Et = Ethyl-; PF = Perfluor-; C_n = Alkylkette mit *n* C-Atomen, * auf Siliziumwafer; Substrat von Dr. M. Lessel erhalten, Darstellungsmethode nach Lessel et al.³¹⁵; auf ozonisierten, unmodifizierten Substraten spreiten alle Lösungsmittelmischungen vollständig; wenn keine θ angegeben sind, spreiten die Flüssigkeiten ebenfalls auf dem Substrat).

Silan	Wasser dest.		<i>n</i> -BuOH:Pac:FA		<i>n</i> -BuOH:Pac:ME	
	θ	$\Delta(\theta_l-\theta_r)$	θ	$\Delta(\theta_l-\theta_r)$	θ	$\Delta(\theta_l-\theta_r)$
BuSiCl ₃	92 ± 2	0,15	20 ± 1	0,42	19 ± 1	0
<i>t</i> -Bu-SiPh ₂ Cl	53 ± 3	0,17	-	-	-	-
Ph ₂ SiCl ₂	77 ± 1	0,05	-	-	-	-
Ph ₃ SiCl	50 ± 1	0,01	-	-	-	-
Me ₂ SiCl ₂	93 ± 1	0,23	28 ± 1	0,31	29 ± 1	0,33
Me ₃ SiCl	77 ± 1	0,04	20 ± 1	0,54	20 ± 1	0,01
MeSiCl ₃	78 ± 5	0,79	-	-	-	-
Et ₂ SiCl ₂	88 ± 2	0,42	-	-	-	-
EtSiCl ₃	76 ± 2	0,25	-	-	-	-
PFC ₁₀ Me ₂ SiCl	96 ± 3	0,11	51 ± 1	0,20	51 ± 1	0,56
PFC ₁₂ SiCl ₃	107 ± 4	0,19	52 ± 3	0,45	52 ± 2	0,32
C ₁₈ SiCl ₃ (*)	105 ± 1	2,43	42 ± 1	0,18	42 ± 1	0,26

Die Verwendung von Silanen zur Einstellung der Oberflächenenergie scheint ein erfolgsversprechender Ansatz zu sein, wobei sich einige der untersuchten Silane nicht für die Anwendung eignen. Neben den phenylbasierten Silanen ist der hydrophobe Effekt auch für Ethylgruppenhaltige nicht genügend ausgeprägt. Die größten Kontaktwinkel konnten bei den langkettigen, perfluorierten Silanen 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyldimethylchlorsilan (PFC₁₀Me₂SiCl) und 1H,1H,2H,2H-Perfluordodecyltrichlorsilan (PFC₁₂SiCl₃) nachgewiesen werden. Die größeren Abweichungen innerhalb der Kontaktwinkel verschiedener Positionen auf dem Substrat lassen auf eine inhomogene Oberflächenbelegung schließen. Insbesondere führte die Verwendung des PFC₁₂SiCl₃ zu größeren Fehlern bei der Bestimmung der Kontaktwinkel. Ursachen hierfür sind neben einem hohen Platzbedarf eines solchen Moleküls auf der Oberfläche und die damit verbundene Schwierigkeit, eine vollständige Belegung zu erreichen, auch ihre hohe Hydrolyseempfindlichkeit. Spuren von Wasser führen zu einer teilweise Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen, welche unter Abspaltung von HCl Perfluorsilankondensate bilden und somit eine einheitliche Oberflächenbelegung stören³¹⁶. Für die geplante Anwendung sind hierdurch keine Nachteile zu verzeichnen, da die Oberflächenenergie lediglich gering genug sein muss, sodass

kein Überlaufen der Vorstufenlösungen über den hydrophil-hydrophoben Grenzbereich stattfindet. Aus diesen Gründen wurden die Perfluorsilan-modifizierte Substrate einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen. Auch nach Belichtungszeiten von mehr als 250 min konnte nahezu kein Unterschied in der Benetzbarkeit nachgewiesen werden, sodass eine Entfernung dieser Silane von der Oberfläche mittels UV/Ozon nicht möglich ist. Alternativ wurde ein SAM von $C_{18}SiCl_3$ ³¹⁵ getestet, da hier ebenfalls vergleichsweise hohe Kontaktwinkel der Lösungsmittelgemische für den Inkjet-Druck von 41–42° gemessen wurden. Zwar ist eine Dehydrophilisierung der Substrate mittels UV/Ozon-Reinigung problemlos möglich, die komplizierte Darstellung dieser SAMs ist aber für die geplante Substratgröße von ca. 110x100 mm² nicht ohne Weiteres möglich. Die nächstgrößeren Kontaktwinkel wurden bei der Verwendung von Me_2SiCl_2 mit Werten von 28–29° bestimmt. Es musste evaluiert werden, inwiefern diese den benötigten Anforderungen entsprechen. Hierzu wurde ein Objektträger entsprechend diesem Verfahren mit Me_2SiCl_2 hydrophobiert. Zur Unterteilung verschiedener Bereiche wurden auf diesem geschnittene Deckgläser in bestimmten Abständen positioniert und die gesamte Anordnung einer UV/Ozon-Behandlung von 30 min unterzogen. Anschließend wurden die verschiedenen Prüfflüssigkeiten Wasser sowie die definierten Mischungen von *n*-BuOH, PAC und FA bzw. ME auf die hydrophil-hydrophobe Grenzfläche appliziert und das Verhalten der Flüssigkeiten beobachtet. Dabei hat sich gezeigt, dass Wasser eine scharfe Kante an dieser Grenzfläche ausbildet, für die beiden anderen fließt diese jedoch über den Rand hinaus, zieht sich aber anschließend wieder vollständig unter Bildung einer scharfen Abgrenzung in den hydrophilen Bereich zurück. Rückstände auf der hydrophoben Fläche konnten nicht festgestellt werden. Zur Sicherstellung dieses Befundes wurde jeweils eine 0,25 M $In(acac)_3$ -Lösung beider Solvenssysteme auf die hydrophil-hydrophobe Grenzfläche gegeben und das Verhalten erneut beobachtet. Auch hier konnten nach Trocknung des Films keine Rückstände auf der hydrophoben Fläche nachgewiesen werden, weder nach optischer Beurteilung mit einem Lichtmikroskop noch nach Aufnahme von Röntgenfluoreszenzspektren. Abschließend wurde getestet, ob die Oberflächenmodifizierung gegenüber der zum Zwischentempern benötigten Temperatur stabil ist. Der modifizierte Objektträger wurde hierzu auf eine Reaktorheizplatte bei ca. 250 °C für 5 min platziert. Nach Abkühlen wurde Wasser auf diesen gegeben und das Verhalten beobachtet, wobei die Oberflächenmodifikation vollkommen intakt schien. Die Verwendung von Me_2SiCl_2 als Reagenz zur chemischen Strukturierung von Oberflächen entspricht demnach den Anforderungen und wurde somit für die Strukturbildung hydrophil-hydrophober Grenzbereiche genutzt.

2.2.3.3.2 Maskentechniken und Positionierungshilfen

Die Planung der Masken richtet sich in erster Linie nach dem verwendeten Screeningsystem. Ein Spot soll die gleiche Größe besitzen wie die in Kap. 2.1.2 genutzten Rundgläser, also ein Durchmesser von 8 mm besitzen, damit elektrische Leitfähigkeitsmessungen mit dem vorhandenen Setup durchgeführt werden können. Neben einer Maske mit runden Löchern wurde auch eine mit quadratischen dargestellt, da so die Programmierung des Inkjet Printers deutlich vereinfacht werden kann. Durch den Fräsprozess in der Herstellung sind die Ecken dieser Quadrate abgerundet (s. Kap. 4.6, Abb. 4.14). Je Bibliothek soll die Möglichkeit bestehen, bis zu 110 verschiedene Verbindungen darstellen zu können. Die Kantenlängen der Substrate besitzen dementsprechend die Maße von 110x100 mm². Das Material, aus dem die Masken bestehen soll, muss einigen wenigen Anforderungen genügen. Neben einer Stabilität gegenüber der UV/Ozon-Behandlung muss dieses formstabil und einfach verarbeitbar sein. Auch sollte die Dicke möglichst gering sein, damit es während den UV/Ozon-Behandlungen nicht zu Schatteneffekten kommt und somit die Ausbildung scharfer hydrophil-hydrophober Grenzflächen gegeben ist. Daher wurden die Masken aus Aluminium gefertigt. Zur Befestigung der Flachgläser kommt erneut die Rackhalterung zum Einsatz, welche bereits in Kap. 2.1.2 beschrieben wurde. Für diese

musste aufgrund geringer Größenunterschiede der verwendeten Flachgläser untereinander ein zweiter Exzenter eingebaut werden, um alle einspannen und fixieren zu können. Um die gleichen Positionskordinaten der hydrophil-hydrophoben Spots auf dem Flachglas sicherstellen zu können, müssen diese für alle Oberflächenmodifizierungen als auch für den Druck dünner Filme immer in der gleichen Orientierung eingebaut werden, da es ansonsten zu geringfügigen Änderungen der Spotkoordinaten wegen den ungleich geschnittenen Flachgläsern kommt. Im Gegensatz zum IJP heterogener Katalysatoren, welches auf homogen benetzbaren Substraten erfolgt, ergibt sich für den Druck dünner Filme auf solchen mit hydrophil-hydrophoben Grenzflächen ein weiteres Problem. Die Positionierung im Falle heterogener Katalysatoren kann nach Kenntnis des Abstands der Dosierköpfe untereinander auf rein visueller Basis erfolgen. Der Druck dünner Filme benötigt im Gegensatz dazu eine genaue Kenntnis der Startposition. Die Verwendung von Positionierungshilfen zur Definition eines Startpunktes ist daher unabdingbar. Hierfür wurde eine Aluminiumplatte mit den gleichen Maßen wie die zu bedruckenden Substrate verwendet. In der linken oberen Ecke dieser Platte wurde ein Loch mit einem definierten Abstand von beiden Rändern gebohrt, welches direkt dem Abstand der Ränder von dem Mittelpunkt des ersten Spots der Maske entspricht. Der Durchmesser dieses Loches entspricht exakt dem Durchmesser der PEEK-Hülle des Dosierkopfes. Die Ausrichtung des Dosierkopfes auf der x- und y-Achse wird diesem Loch angepasst und so die Startkoordinaten der Bibliothekssynthese ermittelt. Alle weiteren Positionsparameter der Bibliothek werden rechnerisch aus diesen Werten bestimmt. In Abb. 2.61 sind Fotografien der modifizierten Rackhalterung, der Positionierungshilfe und der Maske samt Einspannvorrichtung dargestellt. Zusätzlich ist der Effekt von hydrophil-hydrophoben Grenzflächen bei Applikation von Wasser auf das modifizierte Substrat und leichtem Verkippen gezeigt. Durch leichtes Kippen fließt aufgegebenes Wasser von den hydrophoben Flächen ab, wobei es auf den hydrophilen Spots zurückbleibt.

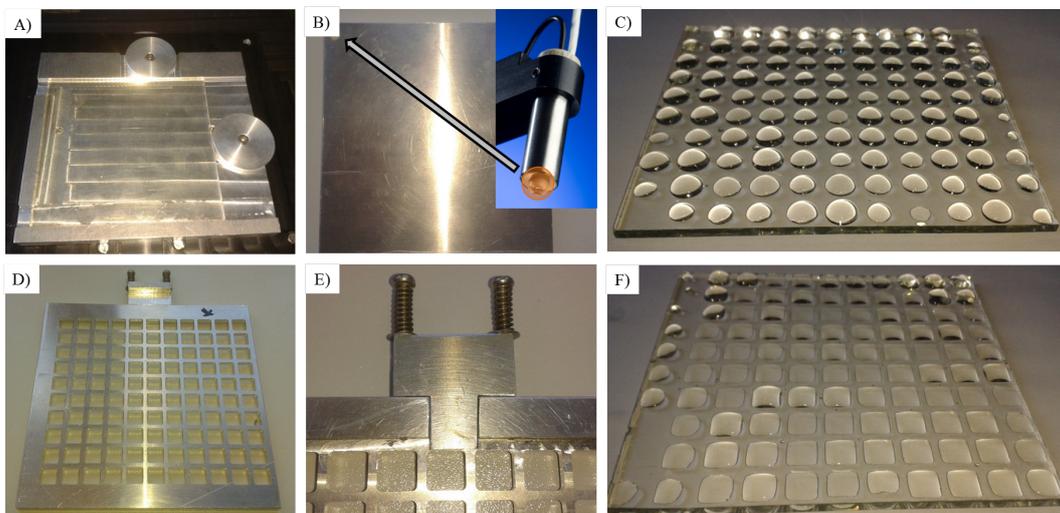


Abb. 2.61: (A) Modifizierte Rackhalterung mit zwei Exzentern, hier gezeigt mit eingespanntem Flachglas; (B) Positionierungshilfe zur Bestimmung der Startposition auf oberflächenmodifizierten Flachgläsern. Gezeigt ist zudem ein MDK, bei welchem die PEEK-Hülle graphisch hervorgehoben ist. (D) Maske mit quadratischen Löchern; (E) Nahaufnahme der Einspannvorrichtung, um die Flachgläser mit den Masken zu fixieren; (C) und (F) Bilder eines oberflächenstrukturierten Flachglases mit runden bzw. quadratischen hydrophilen Spots. Zur Visualisierung der hydrophil-hydrophoben Grenzflächen wurde Wasser auf die Gläser gegeben und das Substrat leicht verkippt.

2.2.3.3.3 Modifizierte Variante der chemischen Oberflächenstrukturierung

Die Darstellung dünner Filme mittels IJP führte, wie in Kap. 2.2.3.4 beschrieben ist, zu weiteren Problemen. Eine Temperatur von 250 °C ist im Gegensatz zu den Routen aus Kap. 2.1.2 nicht mehr ausreichend zur Kalzination zwischen einzelnen Beschichtungs- bzw. Bedruckungsvorgängen. Es werden deutlich höhere Temperaturen von 400–500 °C benötigt. Diesen Bedingungen hält die herkömmliche Hydrophobierung mit Me_2SiCl_2 nicht stand. In weiteren Untersuchungen hat sich gezeigt, dass Perfluorsilane gegenüber diesen Umgebungstemperaturen stabil sind. Da eine Entfernung dieser mittels UV/Ozon-Behandlung nicht möglich ist, muss die Methode der Oberflächenmodifizierung überarbeitet werden.

Benötigt für die Aufgabenstellung wird ein Substrat, welches hydrophile Spots inmitten einer perfluorsilanhydrophobierten Matrix beinhaltet. Dies erfordert eine Erweiterung der einfachen Maskentechniken. Abb. 2.62 verdeutlicht das angewandte Vorgehen zur Darstellung hydrophiler Spots in einer thermisch stabilen hydrophoben Matrix.

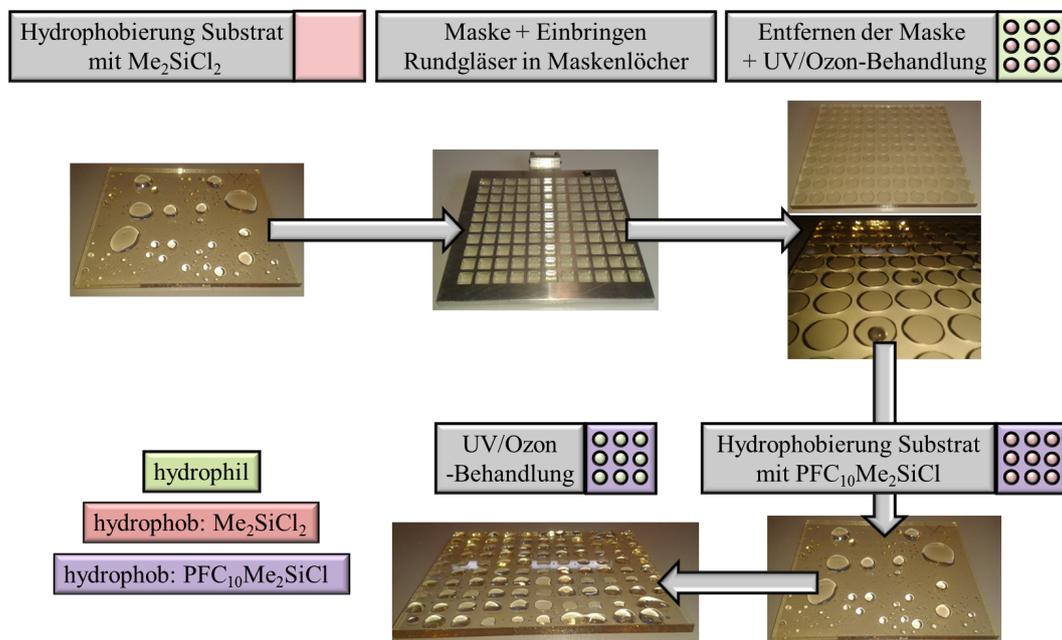


Abb. 2.62: Vorgehensweise zur Darstellung eines thermisch stabilen $\text{PFC}_{10}\text{Me}_2\text{SiCl}$ -hydrophobierten Glassubstrates, welches hydrophile Spots zur Abscheidung dünner Filme enthält. Zusätzlich gezeigt sind Aufnahmen des Glassubstrates während der einzelnen Prozessschritte. Die hydrophil-hydrophobe Beschaffenheit der Oberfläche zeigt sich bei Aufbringen von Wasser auf die Substrate, welches sich augenblicklich in die hydrophilen Bereiche zurückzieht.

Zunächst wurde das Substrat analog der einfachen Hydrophobierung behandelt. Dieses wurde über eine UV/Ozon-Behandlung aktiviert und anschließend mit Me_2SiCl_2 vollständig hydrophobiert. Auf das hydrophobierte Substrat wurde die Lochmaske aufgesetzt. Durch die Abstimmung aller Synthese- und Screeningmethoden untereinander passen die in Kap. 2.1.2 verwendeten Rundgläser genau in die Löcher der Maske. Anschließend wurde die Maske vom Substrat entfernt, wobei darauf geachtet werden muss, dass es zu keiner Versetzung der aufgesetzten Rundgläser kommt. Danach wurde das Substrat ohne die Maske mit den auf den exakten Positionen der Löcher liegenden Rundgläsern erneut einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen. So entstehen hydrophobe Spots inmitten einer ansonsten hydrophilen Matrix. Dieses Substrat wurde dann einer Silanisierung mit $\text{PFC}_{10}\text{Me}_2\text{SiCl}$ unterzogen. Da die Oberflächen innerhalb der Maskenlöcher bereits vollständig mit Me_2SiCl_2 belegt sind, kann hier keine weitere Reaktion stattfinden. Dieses Prozedere führt

letztendlich zu einem Substrat, bei welchem sich Me_2SiCl_2 -hydrophobierte Spots in einer $\text{PFC}_{10}\text{Me}_2\text{SiCl}$ -hydrophobierten Umgebung befinden. Eine darauf folgende UV/Ozon-Behandlung führt zu einer Entfernung des Me_2SiCl_2 innerhalb der Spots unter Erhalt einer thermisch-stabilen hydrophoben Matrix.

In weiteren Versuchen zeigte sich, dass diese Route einer weiteren Optimierung bedarf, da beim Druck oftmals ein mangelndes Spreitverhalten applizierter Vorstufenlösungen beobachtet wurde. Zur Umgehung dieser Probleme wurde die erste UV/Ozon-Behandlung des Glassubstrates auf einen Zeitraum von 60 min erhöht und das Hydrophobierungsprozedere mit Me_2SiCl_2 insgesamt dreimal wiederholt. Durch dieses Vorgehen kann der Grad der Oberflächensilanisierung mit dem über UV/Ozon-Behandlung entfernbarem Silan erhöht werden, sodass es im weiteren Prozessverlauf zu keiner chemischen Reaktion mit den bereits hydrophobierten Flächen und dem verwendeten $\text{PFC}_{10}\text{Me}_2\text{SiCl}$ mehr kommen kann. Die Applikation dünner Filme kann auf diesem Substrat ohne weitere Modifizierung von Sol-Gel-Routen oder Veränderung des Beschichtungsprozesses durchgeführt werden.

2.2.3.4 Applikation dünner Filme mittels Inkjet Printing

Zur Darstellung von diskreten Gradientenbibliotheken muss zuerst eine Optimierung der Applikationsparameter der Filmbildung erfolgen. In Vorversuchen wurde ein minimales Applikationsvolumen von ca. 200.000 pL auf einem hydrophil-hydrophoben Substrat durch Beobachtung des Druckbildes abgeschätzt. Geringere Volumina führten zu einer nicht vollständigen Benetzung der hydrophilen Fläche. Ein Problem der entwickelten Syntheseroute liegt in der hohen benötigten Kalzinationstemperatur zwischen einzelnen Beschichtungsvorgängen, welchen die chemische Strukturierung der Oberflächen nicht standhält. Da zu Beginn dieses Versuchs noch keine modifizierte Oberflächenstrukturierungsprozedur bekannt und die Untersuchung des Verhaltens der entwickelten Sol-Gel-Routen zudem erst nach den ersten Druckversuchen auf modifizierten Substraten erfolgt war, wurde in diesem Versuch bei einer Temperatur von 250 °C für 15 min zwischen einzelnen Beschichtungsvorgängen kalziniert. Das gesamte Substrat wurde nach erfolgter Synthese bei 500 °C für 2 h kalziniert. Dennoch ergaben sich so für die weitere Syntheseplanung bereits wertvolle Rückschlüsse, die im Folgenden aufgezeigt werden. Auf dem Glassubstrat wurden verschiedene Parameter untersucht. Es wurden Matrizen von 2x2–10x10 bei einem Gesamtapplikationsvolumen von 200.000 pL bzw. 400.000 pL je Matrix gedruckt. Zusätzlich wurden 1–3 Schichten nacheinander aufgebracht, um eine ungefähre Abschätzung benötigter Druckzyklen für die HT-Synthese zu erhalten. Zur Synthese verwendet wurden, wie in Kap. 2.2.3.2.3 beschrieben, 0,1 M ITO-Vorstufenlösungen in einer 45:50:5-Mischung von *i*-BuOH:PAC:FA. In Abb. 2.63 sind Photographien des bedruckten Substrates sowie eine REM-Aufnahme dargestellt. Hochauflösende REM-Messungen konnten nicht aufgenommen werden, da ein Zerschneiden des Glassubstrates mit der vorhandenen Ausrüstung nicht möglich war.

Es zeigt sich deutlich der Effekt der hydrophil-hydrophoben Oberflächenmodifizierung des verwendeten Glassubstrates. Alle Ränder der verschiedenen aufgedruckten Matrizen schließen bündig mit der hydrophoben Grenzfläche ab, sodass die erdachte Begrenzungsmöglichkeit der Ausbreitungsfläche applizierter Vorstufenlösungen ein erfolgsversprechender Ansatz für die Bibliothekssynthese ist. Die REM-Aufnahme verdeutlicht diesen Effekt. Auch kommt es in allen Fällen zu einer vollständigen, gleichmäßigen Benetzung der hydrophilen Spots ungeachtet der gewählten Druckmatrix. Zur Ermittlung geeigneter Syntheseparameter wurden Leitfähigkeitsmessungen an allen Spots durchgeführt. Für alle gedruckten Matrizen mit einem Gesamtapplikationsvolumen von 200.000 pL einschließlich bei einem Volumen von 400.000 pL und einer aufgedruckten Schicht wurden Widerstände im Bereich von $10^9 \Omega$ gemessen. Für ein Auftragsvolumen von 400.000 pL bei zwei bzw. drei aufgetragenen Schichten wurden niedrigere Widerstände mit erkennbaren Tendenzen gemessen.

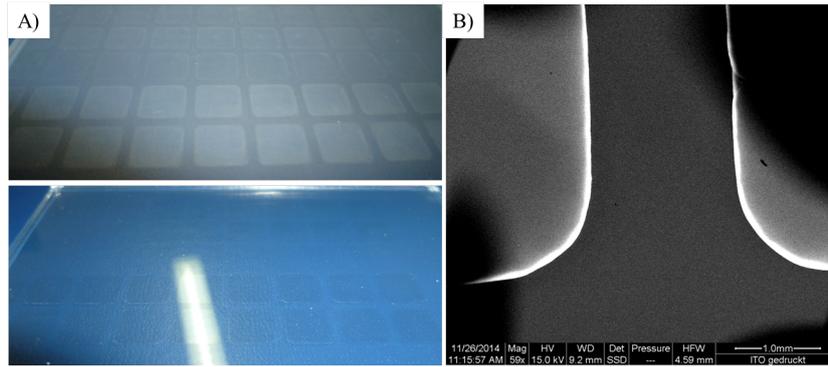


Abb. 2.63: (A) Fotoaufnahmen des mit ITO bedruckten, oberflächenstrukturierten Glassubstrates unter zwei verschiedenen Winkeln zur Visualisierung des erhaltenen Druckbildes. (B) REM-Aufnahme einer gedruckten Matrix zur Verdeutlichung des Effektes der Oberflächenmodifizierung.

sen. In Tab. 2.35 sind die erhaltenen Daten aufgeführt, wobei wieder der Mittelwert und die Standardabweichung über alle auf verschiedenen Elektrodenpositionen erhaltenen Messdaten berechnet wurde. Aufgrund der hohen Widerstände wurden die erhaltenen Werte logarithmiert.

Tab. 2.35: Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) der verschiedenen gedruckten Matrixsysteme bei einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot für zwei bzw. drei Beschichtungsvorgänge und einer Temperatur von 250 °C zum Zwischentempern.

Gitter	$\log(R)$		Gitter	$\log(R)$	
	2 Schichten	3 Schichten		2 Schichten	3 Schichten
2x2	$6,5 \pm 6,8$	$5,1 \pm 4,8$	7x7	$6,8 \pm 6,7$	$4,7 \pm 4,1$
3x3	$6,3 \pm 6,4$	$5,2 \pm 4,5$	8x8	$7,5 \pm 7,0$	$5,5 \pm 4,6$
4x4	$5,8 \pm 6,0$	$5,2 \pm 2,2$	9x9	$8,0 \pm 8,0$	$6,0 \pm 5,6$
5x5	$5,8 \pm 5,6$	$4,9 \pm 4,8$	10x10	$9,1 \pm 7,4$	$7,0 \pm 6,5$
6x6	$6,4 \pm 6,5$	$4,6 \pm 4,3$			

Die Widerstände weisen Werte im Bereich von 10^4 – $10^9 \Omega$ auf, wobei die Ursachen hierfür bereits in Kap. 2.2.3.2.3 erläutert wurden. Nichtsdestotrotz ist deutlich eine Tendenz dieser in Abhängigkeit der Druckparameter erkennbar. Wurden drei Schichten appliziert, so sinken diese Werte um 1–2 Größenordnungen, sodass auch hier von einem positiven Einfluss einer höheren Schichtdicke ausgegangen werden kann. Die niedrigsten Widerstände in Abhängigkeit des aufgedruckten Gitters liegen bei Matrixgrößen von 4x4–6x6, sodass diese für eine modifizierte Variante des gesamten Prozesses in Frage kommen.

Anhand der konventionellen Filmsynthesen in Kap. 2.2.3.2.3 hat sich gezeigt, dass eine höhere Kalzinationstemperatur von 400–500 °C zwischen einzelnen Applikationsschritten notwendig ist, um eine höhere Güte der Filme und somit geringere Widerstände erhalten zu können. Dieser Umstand erforderte eine modifizierte Variante der chemischen Oberflächenstrukturierung, wie sie in Kap. 2.2.3.3.3 beschrieben wurde. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, eine bis über 500 °C thermisch stabile Oberflächenmodifizierung bestehend aus Perfluorsilanen zu erzeugen und somit die benötigten hohen Kalzinationstemperaturen zwischen der Applikation einzelner Schichten ohne thermische Zersetzung der chemische Oberflächenstrukturierung erreichen zu können. Im ersten Versuch unter Anwendung der modifizierten Variante hat sich gezeigt, dass eine Anpassung der einzelnen Arbeitsschritte notwendig sein wird, um das Spreitverhalten applizierter Vorstufenlösungen auf den hydrophilen Spots auch weiterhin gewährleisten zu können. Hierzu wurde die UV/Ozon-Behandlung

des Substrates auf 60 min erhöht und die Silanisierung mit Me_2SiCl_2 erfolgte dreimal. Abb. 2.64 zeigt dabei den Druck eines 5x5-Gitters einer 0,1 M ITO-Lösung auf einem Substrat, welches ohne und, welches mit Anpassung der einzelnen Arbeitsschritte der modifizierten chemischen Oberflächenstrukturierung dargestellt wurde.



Abb. 2.64: Fotoaufnahmen nach dem Druck einer 5x5-Matrix auf einem (A) einfach und (B) dreifach silanisierendem Glassubstrat. In beiden Fällen wurde eine 0,1 M ITO-Vorstufenlösung mit einem Gesamtapplikationsvolumen von 400.000 pL auf einem Spot aufgebracht.

Deutlich zu erkennen anhand Abb. 2.64 ist ein fehlendes Spreitverhalten der Vorstufenlösung auf dem in Bildteil (A) gezeigten Substrates. Größtenteils kam es zu keiner Ausbildung von kompakten Filmen. Stattdessen wurde das Auftreten vieler einzelner Matrixpunkte innerhalb der hydrophilen Spots beobachtet. Aufgrund dieser Beobachtung kann davon ausgegangen werden, dass der Spreitvorgang während der Applikation der Lösungen nicht vollständig stattgefunden hat. Wurden die Arbeitsschritte zur Herstellung der chemischen Oberflächenstrukturierung angepasst, so wurde generell die Ausbildung kompakter Filme beobachtet (s. Abb. 2.64 Teil (B)). Weiterhin muss beachtet werden, dass es sich bei der modifizierten Variante der chemischen Oberflächenstrukturierung bisher nur um eine vorläufige Variante handelt, da Rundgläser in quadratische Aussparungen der Maske gesetzt wurden. Insofern sind die Ränder gedruckter Spots nicht mehr so gut definiert wie bei der ursprünglichen Oberflächenstrukturierung. In Zukunft würde sich die Verwendung von quadratischen Gläsern anbieten, welche mit den Maskenlöchern bündig abschließen, um definierte Zusammensetzungen über den gesamten aufgedruckten Spot garantieren zu können. Auf einem Substrat, welches nach der angepassten chemischen Oberflächenstrukturierung dargestellt wurde, wurden 5x5-Gitter einer 0,1 M ITO-Lösung mit einem Gesamtvolumen von 400.000 pL je Gitter appliziert. Variiert wurde dabei die Anzahl applizierter Schichten von 1–8, um bestmögliche Syntheseparameter für die Bibliothekssynthese identifizieren zu können. Zwischen einzelnen Beschichtungsvorgängen wurde das Substrat in einem vorgeheizten Muffelofen bei einer Temperatur von 500 °C behandelt. In Tab. 2.36 finden sich die erhaltenen logarithmierten Widerstände in Abhängigkeit der Anzahl applizierter Schichten. Auch hier wurden je Spot fünf Messungen auf geringfügig versetzten Elektrodenpositionen aufgenommen.

Tab. 2.36: Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) gedruckter 5x5-Gitter einer 0,1 M ITO-Vorstufenlösung bei einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot für 1–8 Beschichtungsvorgänge und einer Temperatur von 500 °C für das Zwischentempern.

Schichtanzahl	$\log(R)$	Schichtanzahl	$\log(R)$
1	$9,2 \pm 7,5$	5	$3,1 \pm 3,2$
2	$10,2 \pm 10,1$	6	$3,0 \pm 2,6$
3	$3,5 \pm 3,4$	7	$3,1 \pm 3,1$
4	$3,3 \pm 3,2$	8	$3,1 \pm 3,0$

Tendentiell wurden die niedrigsten Widerstände bei 3–8 Schichten gemessen, sodass bei dieser Schichtzahl die Synthese der Bibliotheken erfolgen sollte. Da es auch bei höheren Schichtanzahlen zu keinen signifikanten

Unterschieden in den gemessenen Widerständen kommt, sollten der Einfachheit halber für die Bibliothekssynthesen insgesamt fünf Schichten appliziert werden.

2.2.3.5 Versuche zur Darstellung von Bibliotheken

Um das entwickelte Konzept auf seine Tauglichkeit zu überprüfen, wurde das System In-Sn-Oxid in einem Zusammensetzungsbereich von $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$ mit zwei MDKs sequentiell gedruckt, die Schrittweite zwischen einzelnen Bibliotheksmitgliedern soll 1 mol-% betragen. In der ersten Versuchsreihe betrug das Gesamtapplikationsvolumen je Spot 400.000 pL beim Druck von 5x5-Gittern. Verwendet wurden 0,1 M Lösungen von $\text{In}(\text{acac})_3$ bzw. $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ in *i*-BuOH:PAC:FA mit der Lösungsmittelzusammensetzung 45:50:5. In dieser Versuchsreihe wurden insgesamt vier bzw. sechs Beschichtungsvorgänge durchgeführt, wobei nach jedem Beschichtungsvorgang in einem vorgeheizten Muffelofen bei 500 °C für 5 min kalziniert wurde. Nach Abschluss der Synthese wurde die Bibliothek bei 500 °C für 2 h kalziniert. In Abb. 2.65 sind Fotoaufnahmen der gedruckten Spots nach Kalzination gezeigt.

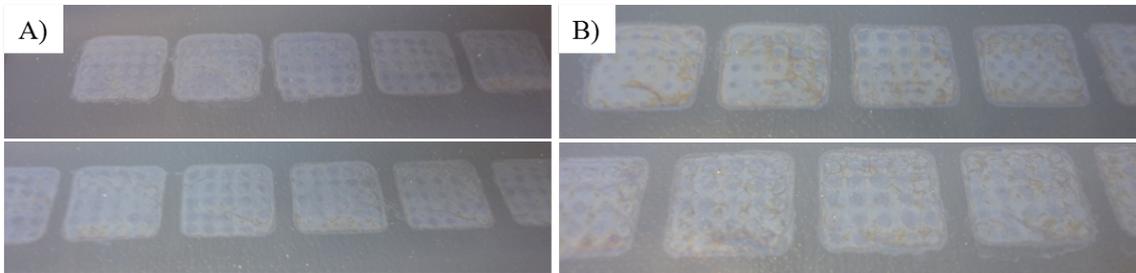


Abb. 2.65: Fotoaufnahmen nach dem Druck des $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x$ -Systems mit einem Zusammensetzungsbereich von $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$. Gedruckt wurde eine 5x5-Matrix mit einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot bei Verwendung 0,1 M Vorstufenlösungen (Applikation von (A) 4 und (B) 6 Schichten).

Die Fotoaufnahmen zeugen deutlich eine mangelhafte Durchmischung der sequentiell aufgetragenen Vorstufenlösungen, sowohl für die Applikation von vier, als auch für die von sechs Schichten. Analog den vorherigen Versuchen wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, wobei die logarithmierten Widerstände in Tab. 2.37 aufgelistet sind.

Tab. 2.37: Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) gedruckter 5x5-Gitter bei einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot bei 4 Beschichtungsvorgängen für die verschiedenen Zusammensetzungen $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$ und einer Temperatur von 500 °C zum Zwischentemperrn.

Zstzg.	$\log(R)$		Zstzg.	$\log(R)$	
	4 Schichten	6 Schichten		4 Schichten	6 Schichten
$\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$	$5,1 \pm 4,7$	$4,9 \pm 4,8$	$\text{In}_{95}\text{Sn}_5$	$5,4 \pm 5,2$	$5,1 \pm 4,5$
$\text{In}_{91}\text{Sn}_9$	$5,0 \pm 4,8$	$5,2 \pm 5,3$	$\text{In}_{96}\text{Sn}_4$	$6,0 \pm 5,7$	$6,1 \pm 6,1$
$\text{In}_{92}\text{Sn}_8$	$5,1 \pm 4,6$	$5,1 \pm 5,2$	$\text{In}_{97}\text{Sn}_3$	$6,1 \pm 6,1$	$6,6 \pm 6,2$
$\text{In}_{93}\text{Sn}_7$	$4,9 \pm 4,7$	$4,9 \pm 4,7$	$\text{In}_{98}\text{Sn}_2$	$6,6 \pm 6,2$	$6,3 \pm 6,1$
$\text{In}_{94}\text{Sn}_6$	$5,2 \pm 5,2$	$4,9 \pm 4,8$	$\text{In}_{99}\text{Sn}_1$	$6,0 \pm 6,0$	$6,3 \pm 6,1$

Die ermittelten Widerstände liegen unabhängig von der Zusammensetzung in einem Bereich von 10^5 – $10^6 \Omega$ sodass, wie bereits anhand den Aufnahmen aus Abb. 2.65 erwartet werden kann, keine Tendenzen bezüglich der Zusammensetzung erkennbar ist. Um eine bessere Durchmischung der Vorstufenlösungen beim sequentiellen Auftrag der Vorstufenlösung zu verbessern, wurden zwei weitere Versuche durchgeführt. Im ersten

Versuch wurde die Konzentration des Dotierelements Sn auf $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ herabgesetzt. Ein Problem, das hierbei entsteht, ist ein von der Zusammensetzung der Bibliotheksmitglieder abhängiges Gesamtapplikationsvolumen, welches ggf. einen Einfluss auf das Gelierungs- und Trocknungsverhalten der Filme aufweisen kann, sodass die Vergleichbarkeit verschiedener Bibliotheksmitglieder untereinander eingeschränkt ist. Bei einem Sn-Gehalt von 1 mol-% kommt es so noch zu keiner wesentlichen Erhöhung des Applikationsvolumens. Bei 10 mol-% Sn verdoppelt sich allerdings das Auftragsvolumen aufgrund der um den Faktor 10 geringeren Konzentration der Sn-Vorstufenlösung. Zusätzlich zu diesem Versuch wurde eine Synthese durchgeführt, bei der neben der Erniedrigung der Sn-Vorstufenkonzentration ein 8x8-Gitter der Dotierlösung und ein 5x5-Gitter der Baseelementlösung gedruckt wurde. In Abb. 2.66 sind Fotoaufnahmen der so dargestellten Systeme gezeigt.

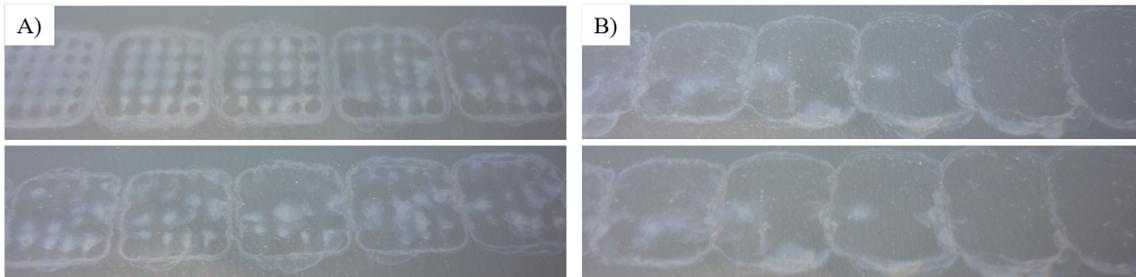


Abb. 2.66: Fotoaufnahmen nach dem Druck des In-Sn-Systems mit einem Zusammensetzungsbereich von $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$. Die Konzentration von $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ in der Vorstufenlösung wurde um den Faktor 10 im Vergleich zu der $\text{In}(\text{acac})_3$ -Lösung verringert. (A) Druck beider Vorstufenlösungen mit einem 5x5-Gitter und (B) Druck der $\text{In}(\text{acac})_3$ -Lösung mit einem 5x5-Gitter und der $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ -Lösung mit einem 8x8-Gitter.

Anhand der Aufnahmen kann aufgrund einer höheren Homogenität im Vergleich zu den Proben aus Abb. 2.65 von einer besseren, aber immer noch nicht vollständigen Mischung der Vorstufenlösungen ausgegangen werden. Dies gilt sowohl für den symmetrischen Druck eines 5x5-Gitters als auch für den asymmetrischen Druck eines 8x8-Gitters auf ein 5x5-Gitter. Bei Betrachtung der Aufnahmen kann zudem ein deutliches Überlaufen der Vorstufenlösungen in die vormals hydrophobe Umgebung auf dem Substrat beobachtet werden. Dieser Umstand ist nicht dem erhöhten Applikationsvolumen geschuldet, sondern weist auf die nicht dauerhafte thermische Stabilität $\text{PFC}_{10}\text{Me}_2\text{SiCl}$ -modifizierter Oberflächen hin. Alle hier beschriebenen Versuche zur Darstellung von Gradientenbibliotheken als auch die letzte Versuchsreihe aus Kap. 2.2.3.4 wurden auf dem gleichen Substrat nacheinander durchgeführt, sodass dieses einer Vielzahl von thermischen Behandlungen ausgesetzt war. Dieser Aspekt muss für zukünftige Entwicklungen beachtet werden, auch wenn es sich in den hier durchgeführten Versuchen um einen Extremfall handelt. Insgesamt eignet sich die entwickelte Methode zur Darstellung thermisch stabiler, chemischer Oberflächenstrukturierung. Analog den obigen Versuchen wurden erneut Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, wobei die Ergebnisse in ihrer logarithmierten Form in Tab. 2.38 aufgeführt sind. Aufgrund eines Kratzers im verwendeten Substrat wurde das Bibliotheksmitglied mit der Zusammensetzung $\text{In}_{94}\text{Sn}_6$ nicht dargestellt.

Auch hier fällt die Abschätzung der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Zusammensetzung schwer. Es wurden hohe Widerstände im Bereich von 10^7 – $10^{10} \Omega$ ermittelt. Die bisher erhaltenen Ergebnisse weisen deutlich auf die Schwierigkeiten hin, welche beim Druck von diskreten Gradientenbibliotheken dünner Filme auftreten, sodass sich diese Methode in der hier beschriebenen Entwicklung nicht für eine solche Aufgabenstellung eignet.

Tab. 2.38: Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) gedruckter Verbindungen in einem Zusammensetzungsintervall von $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$. Die Konzentration der In-Vorstufenlösung betrug $0,1 \text{ mol}^*\text{L}^{-1}$ und der Sn-Vorstufenlösung $0,01 \text{ mol}^*\text{L}^{-1}$. Gedruckt wurde ein symmetrisches 5x5-Gitter mit beiden Vorstufenlösungen und ein asymmetrisches Gitter mit einer 5x5-Matrix der In-Vorstufenlösung und eine 8x8-Matrix der Sn-Vorstufenlösung.

Zstzg.	$\log(R)$		Zstzg.	$\log(R)$	
	5x5	5x5 + 8x8		5x5	5x5 + 8x8
$\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$	$8,6 \pm 8,9$	$9,8 \pm 9,5$	$\text{In}_{95}\text{Sn}_5$	$9,7 \pm 10,0$	$10,0 \pm 9,8$
$\text{In}_{91}\text{Sn}_9$	$9,2 \pm 9,5$	$9,7 \pm 8,8$	$\text{In}_{96}\text{Sn}_4$	$9,7 \pm 9,9$	$6,1 \pm 5,8$
$\text{In}_{92}\text{Sn}_8$	$9,1 \pm 9,3$	$9,2 \pm 7,3$	$\text{In}_{97}\text{Sn}_3$	$10,1 \pm 10,3$	$6,9 \pm 7,0$
$\text{In}_{93}\text{Sn}_7$	$10,1 \pm 10,2$	$9,6 \pm 9,7$	$\text{In}_{98}\text{Sn}_2$	$9,7 \pm 10,1$	$6,7 \pm 6,6$
			$\text{In}_{99}\text{Sn}_1$	$9,7 \pm 10,1$	$6,7 \pm 6,7$

2.2.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Basierend auf den Erfahrungen, welche im Projekt „NeoKarll“ in der kombinatorischen HTS-Entwicklung zur Darstellung dünner Filme gewonnen werden konnten, wurde versucht, dieses Synthesekonzept in seinem grundlegenden Prinzip auf die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken zu übertragen. Ein besonderes Interesse lag primär in der Darstellung dünner Filme einer hohen Güte, um so die Nachteile, welche bei der kombinatorischen Synthese auftraten, umgehen zu können. Somit sollte letztendlich eine modifizierte HT-Filmsynthesemethode kreiert werden, welche es erlaubt, neben den rein qualitativen bzw. halbquantitativen Ergebnissen aus dem kombinatorischen Ansatz, quantitative Resultate zu erhalten. Die Kombination beider automatisierten Synthesetechniken –die kombinatorische Synthese mit einem Pipettierroboter zur Suche nach neuartigen Materialien und die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken zur Optimierung der Materialzusammensetzungen– könnte so einen wichtigen Beitrag in der Materialentwicklung liefern.

Zu Beginn musste eine Syntheseroute gewählt werden, welche entsprechend den Anforderungen von IJP-Techniken, optimiert werden musste. Aufgrund den guten Ergebnissen aus der kombinatorischen HTS-Entwicklung im Rahmen des Projektes „NeoKarll“ und dem bereits vorhandenen Erfahrungsschatz schien die dort verwendete Acetatroute ein erfolgsversprechender Ansatz zu sein. Bei dem in dieser Route üblicherweise verwendetem Lösungsmittelgemisch muss in ersten Überlegungen lediglich *i*-PrOH durch einen Alkohol mit höherem Siedepunkt ersetzt werden, um eine Verstopfung der Dosierköpfe während des Betriebs zu verhindern. In der Wahl verschiedener Lösungsmittel für die ersten Optimierungsschritte wurden niedere Alkohole bzw. niedere Carbonsäuren untersucht, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit zu der konventionellen Acetatroute zu erhalten. Insbesondere muss die Löslichkeit der Metallvorstufen, das Spreit- und Gelierungsverhalten applizierter Lösungen sowie die anschließende Filmtrocknung und -kalzination berücksichtigt werden. In der ersten Versuchsreihe wurden 1:1-Mischungen von *n*-BuOH, *n*-C₅OH und ME mit FA, HAc und Pac hergestellt und hinsichtlich einer möglichen Tropfenbildung im IJP-Prozess untersucht, wobei sich die Mischung von *n*-BuOH und Pac bewährt hatte. Die Darstellung 0,25 M ITO-Vorstufenlösungen und erneute Druckversuche in diesem System wiesen jedoch diverse Probleme auf. So war die Einstellung einer stabilen Tropfenbildung ohne Satellitentropfen schwierig. Zusätzlich wurde nach einigen Minuten Betriebszeit der Ausfall des Dosierkopfes beobachtet. Als mögliche Additive wurden die beiden Lösungsmittel FA und ME untersucht. In erneuten Druckversuchen und Anpassung der Lösungsmittelzusammensetzung im System konnte schließlich eine erfolgsversprechende Mischung mit den Volumenanteilen von 45:50:5 für *n*-BuOH:Pac:Additiv (FA oder ME) gefunden werden. Während dem Druck wurde aufgrund vieler Start-Stopp-

Vorgänge bei FA, im Gegensatz zu ME, als Additiv keine Verstopfung der MDKs beobachtet, was vermutlich auf die komplexbildenden Eigenschaften von FA gegenüber den Metallvorstufen zurückgeführt werden kann.

In der konventionellen Filmsynthese über CSD erwies sich der Einfluss von *n*-BuOH auf das Gelierungsverhalten der Vorstufenlösungen als kritisch, da bei allen dargestellten Proben hohe Widerstände des ITO-Systems im Vergleich zu denen, welche im Rahmen des „NeoKarII“ Projektes dargestellt wurden, gemessen wurden. Bei Verwendung von *i*-BuOH, welches chemisch *i*-PrOH ähnelt, konnten auch diese Probleme deutlich reduziert werden. Anhand von REM-Aufnahmen konnten die Unterschiede bei Verwendung der verschiedenen Alkohole auf die resultierende Filmmorphologie belegt werden. Zudem wurde eine erhöhte Temperatur der Filmtrocknung von 400–500 °C zwischen der Applikation einzelner Schichten als notwendige Bedingung zur Darstellung elektrisch leitfähiger Filme ermittelt.

In einem weiteren Arbeitsschritt musste, basierend auf Erfahrungswerten des „NeoKarII“ Projektes, eine Methode entwickelt werden, welche eine chemische Oberflächenstrukturierung eines Glassubstrates erlaubt. Chemische Strukturierung bedeutet in diesem Zusammenhang das Vorhandensein von hydrophilen Spots, auf welchen später die Applikation der Vorstufenlösungen erfolgen soll, in einer ansonsten hydrophoben Matrix, welche als eine Art „Käfig“ die Metallvorstufenlösungen innerhalb der definierten Flächen halten soll. Dies ist unbedingt in der Entwicklung von HTS-Techniken notwendig, da der sequentielle Auftrag von Vorstufenlösungen auf einem unmodifizierten Substrat zu einer ungerichteten, von der Anzahl der Applikationschritte und der Oberflächenenergie bereits abgeschiedener Filme abhängigen Spreitrichtung bzw. -fläche führt und somit der Darstellung chemisch homogener Filme entgegensteht. Dieses Prinzip konnte bei Verwendung diverser Chlorsilane als Hydrophobierungsreagentien, der Anwendung von Maskentechniken und der einfachen Entfernung kovalent an die Oberfläche des Substrats gebundener Silane über eine UV/Ozon-Behandlung realisiert werden. Hier hatte sich Me_2SiCl_2 , aufgrund der höchsten gemessenen Kontaktwinkel gegen die verwendete Lösungsmittelmischung im Sol-Gel-Prozess und dessen möglicher Entfernung über die beschriebene Technik, bewährt. Folgende Entwicklungen in der Sol-Gel-Route ergaben grundsätzliche Probleme, da es bei der zur Filmtrocknung benötigten hohen Temperatur von 400–500 °C zu einer thermischen Zersetzung des an der Oberfläche gebundenen Silans und somit zum Verlust der „Käfigeigenschaft“ kommt. Für Perfluorsilane konnte zwar eine hohe thermische Stabilität bis mindestens 500 °C nachgewiesen werden, deren Entfernung über eine UV/Ozon-Behandlung war jedoch nicht möglich. Als Lösung dieses Problems wurde das bisher entwickelte Verfahren erweitert und über eine Art Negativ der verwendeten Masken nach Anpassung der Versuchsparameter hydrophile Spots in einer ansonsten thermisch stabilen, hydrophoben Matrix generiert. Auf diesen Systemen wurde somit die Darstellung elektrisch leitfähiger, dünner Filme über IJP-Techniken nach der entwickelten, modifizierten Variante der Acetatroute ermöglicht.

Die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken im Modellsystem ITO erwies sich als kritisch. Durch den sequentiellen Auftrag der Vorstufenlösungen ist keine vollständige Durchmischung der Vorstufenlösungen auf dem Substrat gegeben, sodass es zu chemisch inhomogenen Filmen mit einer hohen Rauigkeit kommt (vgl. Abb. 2.65 und Abb. 2.66). Auch Veränderungen experimenteller Parameter ergaben keine wesentliche Verbesserung dieses Umstandes.

2.2.3.7 Ausblick und zukünftige Arbeiten

Auch wenn die Entwicklung einer HTS-Methode zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken zu keinem direkten Erfolg geführt hat, so müssen wesentliche Aspekte dieser Bestrebungen besonders hervorgehoben werden. Gelungen ist die Modifizierung der Acetatroute zur Anwendung in IJP-Techniken, welche sich bereits in sehr vielen Arbeiten der Forschungsgruppe, insbesondere aufgrund der hohen Diversität zugänglicher Metallvorstufen, bewährt hatte. Diese Entwicklung birgt viel Potential für zukünftige Arbeiten, da so die Darstellung einer Vielzahl verschiedener Mischmetalloxidfilme über IJP-Techniken möglich ist und hieraus weitere grundlagen- oder anwendungsorientierte Forschungsvorhaben gezielt angegangen werden können. Ein besonderes Augenmerk sollte auf einem besseren Verständnis der Filmbildung und Gelierung applizierter Vorstufenlösungen liegen. Auch können die entwickelten Maskentechniken einen Beitrag für zukünftige Arbeiten fernab von Hochdurchsatz und Kombinatorik leisten.

Um ggf. dennoch die Darstellung von diskreten Gradientenbibliotheken zu ermöglichen, seien kurz zwei Lösungsansätze erwähnt, welche auf eine idealerweise vollständige Durchmischung sequentiell applizierter Vorstufenlösungen hinzielen. Eine Benetzung der hydrophilen Spots unmittelbar vor der Applikation der Vorstufenlösungen mit einem niedrig siedenden Alkohol oder gegebenenfalls der Lösungsmittelmischung des verwendeten Sol-Gel-Prozesses führt im Idealfall nicht zu einem direkten Eintrocknen der abgeschiedenen Vorstufenlösungen nach dem Spreiten, sodass generell eine bessere Durchmischung vorstellbar ist. Eine Alternative zu diesem Ansatz könnte die Verwendung zweier verschiedener Oberflächenmodifizierungsreaktionen, deren hydrophober Effekt unterschiedlich stark ausgeprägt ist, darstellen. Es könnten z. B. Reagenzien mit einem vergleichsweise schwach ausgeprägten hydrophoben Effekt in einer Umgebung mit stark ausgeprägtem hydrophoben Effekt liegen. Auf diese weniger hydrophoben Spots werden die Vorstufenlösungen aufgebracht. Um Trocknungsvorgänge während des Druckprozesses zu vermeiden, ist vermutlich ein größeres Applikationsvolumen notwendig. Ferner ist es denkbar, die sequentiell aufgetragenen Vorstufenlösungen nebeneinander als einzelne stehende Tropfen oder übereinander aufzudrücken. Das Reagenz mit dem schwächer ausgeprägtem hydrophoben Effekt muss schließlich über eine UV/Ozon-Behandlung (o. ä.) bei vollständiger Intakthaltung der umgebenden Matrix entfernt werden, wodurch die stehenden Tropfen der sequentiell aufgetragenen Vorstufenlösungen spreiten und sich dadurch miteinander vermischen können. Ein weiterer Ansatz könnte einem ähnlichen Prinzip folgen. Es wird ein kleiner, kreisförmiger hydrophiler Spot, welcher als Reservoir dienen soll, in einer hydrophoben Matrix benötigt. Direkt neben diesem Spot befindet sich ein beispielsweise rechteckiges, hydrophobes Areal, welches aber im Gegensatz zu der übrigen hydrophoben Matrix über eine externe Behandlung entfernt werden kann. Die Vorstufenlösungen werden alle nacheinander auf diesem hydrophilen Spot appliziert und nach einer definierten Zeit das hydrophobe, rechteckige Areal dehydrophiliert. Die Flüssigkeit würde anschließend aus dem hydrophilen Spot in das neue geschaffene Areal spreiten und somit einen Film mit homogener chemischer Zusammensetzung erzeugen. Bei den hier beschriebenen Denkansätzen zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken werden ggf. Lösungsmittelgemische mit einer erhöhten Oberflächenspannung benötigt, damit es zur Ausbildung von stehenden Tropfen kommen kann. Dies ließe sich durch die Verwendung von Cyclohexanol oder ähnlichen Molekülen mit einer polaren Kopfgruppe und einem apolaren, sperrigen Rest in der Lösungsmittelmischung realisieren.

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthesen

3.1.1 Synthese dünner Filme über chemische Lösungsabscheidung

Als Referenzmaterial zur Darstellung elektrisch leitfähiger dünner Filme wurde ITO gewählt. Bei den verwendeten Vorstufen handelte es sich um $\text{In}(\text{acac})_3$ und $\text{Sn}(\text{OAc})_4$, wobei die molare Zusammensetzung der hergestellten Vorstufenlösungen in allen vergleichenden Ansätzen jeweils 90 mol-% In und 10 mol-% Sn betrug. Als Syntheseroute wurde aufgrund der in den Vorversuchen erhaltenen sehr guten filmbildenden Eigenschaften die Acetatroute nach Wessler *et al.*²⁶⁵ gewählt. Als Lösungsmittelmischung diente eine 1:1-Mischung (auf das Volumen bezogen) von *i*-PrOH und PAc. Wenn nicht anders angegeben, betrug die Konzentration der Metallvorstufen 0,25 M. Die Sole wurden in Messkolben angesetzt, um die während des Lösevorgangs der Vorstufen auftretende Volumenexpansion oder -kontraktion berücksichtigen zu können. Ferner mussten die Sole erwärmt werden, damit sich die verwendeten Präkursoren vollständig lösten. Die Messkolben wurden erst nach abgeschlossenem Lösevorgang und Abkühlen auf RT bis zur Markierung aufgefüllt.

Die Sole wurden vor der CSD über einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 5 μm zur Entfernung vorhandener Staubpartikel filtriert, um eine möglichst defektarmer Filmschicht zu erzeugen. Vor der Applikation der Sole wurden die Glassubstrate einer 30 minütigen UV/Ozon-Behandlung unterzogen. Das Spreitverhalten der Vorstufenlösungen stellt einen kritischen Punkt in der Bildung dünner Filme dar. Spreitet das aufgetragene Sol nicht auf der Oberfläche des Substrates, ist die Bildung defektarmer dünner Filme nicht möglich. Die Sole wurden zu Beginn auf Mikroskopdeckgläser aus Borosilikat mit den Kantenlängen 24x24 mm^2 und später auf maßangefertigte Rundgläser der Firma Langenbrinck mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 0,95–1,05 mm mit Hilfe einer Eppendorfpipette appliziert. Das Auftragsvolumen wurde je nach geplantem Versuch zwischen 0,5–5 μL variiert. Nach Applikation des Sols auf das Glassubstrat wurde bis zur vollständigen Trocknung der Vorstufenlösung gewartet, bevor weitere Arbeitsschritte erfolgten. Dieser Aspekt sollte unter keinen Umständen vernachlässigt werden, da er insbesondere für die Qualität der Schicht sowie für die Reproduzierbarkeit der Synthese unabdingbar ist.

Nach einem Beschichtungsvorgang wurden die getrockneten Substrate bei verschiedenen Temperaturen auf einer vorgeheizten Reaktorheizplatte über verschiedene Zeiträume getempert. Nach Abkühlen der Glassubstrate auf RT wurde die nächste Schicht appliziert. Genaue Angaben über Temperaturen, Zeiträume und Anzahl applizierter Schichten finden sich in den entsprechenden Kapiteln. Nachdem die gewünschte Anzahl an Schichten aufgetragen wurde, wurden die Proben mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ im Muffelofen auf die entsprechende Zieltemperatur aufgeheizt und über den entsprechenden Zeitraum getempert. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Proben bei 500 $^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 2 h kalziniert.

3.1.2 Kombinatorische Hochdurchsatzsynthese von Dünnschichtmaterialbibliotheken

Die kombinatorische Synthese der Dünnschichtmaterialbibliotheken erfolgte unter Zuhilfenahme der Acetatroute nach Wessler *et al.*²⁶⁵. Für die Hochdurchsatzsynthese wurden 0,25 M Vorstufenlösungen hergestellt, auftretende Volumenänderungen aufgrund des Lösungsprozesses der Metallvorstufen wurden nicht berücksichtigt. Die vergleichsweise geringen Fehler, die so entstehen, können bei der kombinatorischen Materialsynthese vernachlässigt werden, da aufgrund von Inhomogenitäten der resultierenden Filmdicke eine exakte Bestimmung des elektrischen Widerstandes nicht möglich ist. Die automatisierte Synthese der ersten Bibliothek wurde an einem Packard Multiprobe II Pipettierroboter durchgeführt, wobei die benötigten Pipettierlisten mit Hilfe der Software *Plattenbau*³¹⁷ erstellt wurden. Das Vorgehen zur Darstellung einer kombinatorischen Dünnschichtmaterialbibliothek wird im Folgenden beschrieben. Die Vorstufenlösungen wurden an dem Tag der Synthese frisch angesetzt. Links auf dem Proben­tisch des Pipettierroboters befand sich ein Rack, in welches 20 mL Rollrandgläser der Vorstufenlösungen eingesetzt wurden. In der Mitte des Proben­tisches befand sich ein Edelstahlrack mit darin enthaltenen GC-Vials, in welche die verschiedenen Sole im geforderten Verhältnis pipettiert wurden (vgl. Abb. 2.1). Nach vollständiger Darstellung aller Solmischungen wurde dieses Edelstahlrack auf einer Schüttelplatte befestigt. Um eine vollständige Durchmischung aller pipettierten Vorstufenlösungen zu garantieren, wurde für 30 min auf höchster Stufe geschüttelt. Rechts auf dem Proben­tisch befand sich ein weiteres Edelstahlrack, welches in kleinen Vertiefungen die als Substrate zur Dünnschichtpräparation genutzten Rundgläser enthielt. Die Sole wurden aus dem mittleren Edelstahlrack bei einem Applikationsvolumen von 5 μL je Zielzusammensetzung auf das rechtsliegende Edelstahlrack transferiert. Nach vollständiger Beschichtung aller Rundgläser wurde dieses Dünnschichtrack für 30 min auf einer Reaktorheizplatte bei einer Temperatur von 575 $^{\circ}\text{C}$ getempert. Diese Reaktortemperatur entspricht einer Oberflächentemperatur auf den Rundgläsern von knapp 250 $^{\circ}\text{C}$. Um den Abkühlvorgang zu beschleunigen, wurde das Edelstahlrack nach Temperung für 3–5 min auf einer Kühleinheit mit Wasserkühlung platziert (vgl. Abb. 2.1), bevor der nächste Beschichtungsvorgang erfolgte. Der gesamte Vorgang wurde viermal wiederholt und die Materialbibliothek im Anschluss bei einer Aufheizrate von 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ bei einer Temperatur von 500 $^{\circ}\text{C}$ für 2 h unter Luftatmosphäre kalziniert. Anschließend wurde bei gleichen thermischen Bedingungen unter N_2 -Atmosphäre in einem begasbaren Ofen getempert.

Die bei der kombinatorischen Synthese hergestellten Sole der verschiedenen Zusammensetzungen wurden zur Herstellung der Pulverproben für zwei Tage im Abzug aufbewahrt und anschließend in einen Trockenschrank mit einer Temperatur von 50 $^{\circ}\text{C}$ überführt. Dort wurden sie für 14 Tage belassen, bis alle Sole geliert waren. Das Edelstahlrack mit den gelierten Solen wurde anschließend in einen Muffelofen gegeben und mit einer Aufheizrate von 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf eine Temperatur von 250 $^{\circ}\text{C}$ geheizt, für 5 h bei dieser Temperatur belassen, bei einer Aufheizrate von 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf 500 $^{\circ}\text{C}$ geheizt und über einen Zeitraum von 4 h kalziniert. Die erhaltenen Pulver wurden mit einem Spatel zerkleinert und anschließend bei einer Temperatur von 500 $^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 4 h unter Stickstoffatmosphäre getempert. Die Aufheizrate betrug 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. In Tab. 3.1 sind alle hierzu verwendeten Metallvorstufen aufgeführt.

3.1.3 Konventionelle Sol-Gel-Synthesen

Bei der Synthese der Nb-, Ta- und W-dotierten Zinnoxide muss aufgrund der geringen Dotiergrade, den geringen Unterschieden der einzelnen Proben und um eine möglichst gute Reproduzierbarkeit zu erreichen, muss sowohl bei der Präparation der Vorstufenlösungen und der Darstellung der Sole sorgfältig gearbeitet werden. Die Vorstufenlösungen wurden zur Berücksichtigung von Eigenvolumen bzw. auftretender Volumenexpansion oder -kontraktion in Messkolben angesetzt. Zur Darstellung von Solen mit unterschiedlichen Dotiergehalten

Tab. 3.1: Verwendete Metallvorstufen zur Darstellung der kombinatorischen Dünnschichtmaterialbibliothek ((* 70 wt-% in *n*-PrOH).

Präkursor	Summenformel	Präkursor	Summenformel
Molybdän(II)acetatdimer	Mo ₂ O ₈ C ₈ H ₁₂	Niob(V)ethoxid	NbO ₅ C ₁₀ H ₂₅
Zinn(IV)acetat	SnO ₈ C ₈ H ₁₂	Vanadium(V)isopropoxidoxid	VO ₄ C ₁₂ H ₂₁
Titan(IV)isopropoxid	TiO ₄ C ₁₂ H ₂₈	Tantal(V)ethoxid	TaO ₅ C ₁₀ H ₂₅
Kupfer(II)acetat	CuO ₄ C ₄ H ₆	Zirconium(IV)- <i>n</i> -propoxid(*)	ZrO ₄ C ₁₂ H ₂₈
Ruthenium(III)acetylacetonat	RuO ₆ C ₁₅ H ₂₁	Lanthan(III)acetylacetonat	LaO ₆ C ₁₅ H ₂₁
Neodym(III)acetylacetonat	NdO ₆ C ₁₅ H ₂₁	Samarium(III)isopropoxid	SmO ₃ C ₉ H ₂₁
Dysprosium(III)acetylacetonat	DyO ₆ C ₁₅ H ₂₁	Praseodym(III)isopropoxid	PrO ₃ C ₉ H ₂₁

wurde die Vorstufenlösung des Basiselements (in diesem Fall die Sn-Vorstufenlösung) mit Hilfe einer Vollpipette in Rollrandgläser gegeben und die Vorstufenlösungen des jeweiligen Dotierelements entsprechend dem gewünschten Dotiergrad mit Eppendorfpipetten aufgegeben.

Die Besonderheiten, welche sich bei den beiden verschiedenen Routen bzw. bei der Handhabung der einzelnen Vorstufen ergeben, werden in den beiden Kapiteln 3.1.3.1 und 3.1.3.2.4 erläutert.

3.1.3.1 Darstellung der Nb- und Ta-dotierten Zinnoxide

Zur Darstellung Nb- und Ta-dotierter Zinnoxide wurde die Acetatroute verwendet, bei der 0,25 M Metallvorstufenlösungen zum Einsatz kamen. Als Vorstufen wurden Nb(OEt)₅, Ta(OEt)₅ und Sn(OAc)₄ verwendet. Beim Ansetzen der Vorstufenlösungen der Dotierelemente müssen, aufgrund ihrer starken Hydrolyseanfälligkeit mehrere Punkte berücksichtigt werden. Die Ethoxide wurden in Glasampullen geliefert, welche in einer Handschuhbox oder in einem größeren, mit Argon gefluteten Glasbehälter (z.B. Exsikkatorunterteil) geöffnet wurden. Die flüssigen Präkursoren wurden unter Ar-Atmosphäre in mit Ar gefüllte Schlenkkolben transferiert und verschlossen. Zum Ansetzen der Vorstufenlösungen wurde die Lösungsmittelmischung aus *i*-PrOH und PAc vorgegeben und mit einer Eppendorfpipette das geforderte Volumen für die Präkursorlösung direkt in die Mischung eingespritzt. Zur Berechnung des benötigten Volumens der Präkursoren wurde als Größe für deren Dichte für Ta(OEt)₅ ein Wert von 1,566 g·mL⁻¹ und für Nb(OEt)₅ ein Wert von 1,268 g·mL⁻¹ (bei diesen Werten handelt es sich um Herstellerangaben) verwendet. Der Schlenkkolben, der die Vorstufen enthielt, wurde während des gesamten Vorgangs mit Ar gespült. Nach der Zugabe der Präkursoren wurden die Sole bis zu ihrer Verwendung gerührt. Sn(OAc)₄ ist ebenfalls hydrolyseanfällig, sodass bei dessen Handhabung und Wägung stets ein Ar-Trichter verwendet wurde, wobei sowohl das Vorratsgefäß als auch der verwendete Messkolben mit Schutzgas umspült wurden. Sn(OAc)₄ bildet nadelförmige Kristallite aus, sodass vor Verwendung bereits teilhydrolysiertes Sn(OAc)₄ leicht erkannt und dementsprechend entsorgt werden konnte. Nach Ansetzen der Sn-Vorstufenlösung muss diese für ca. 30 min unter Rühren erwärmt werden, bis sich die Sn-Vorstufe vollständig aufgelöst hat. Wurde nach ca. 2 h Rühren bei erhöhter Temperatur immer noch eine leichte Trübung der Vorstufenlösung beobachtet, wurde der Ansatz verworfen, da das Edukt bereits teilweise hydrolysiert war. Nachdem eine klare Lösung der Sn-Vorstufe durch Erwärmen hergestellt wurde, muss diese langsam wieder auf RT gekühlt werden. Zur Vermeidung einer zu schnellen Abkühlung und einer somit auftretenden Kristallisation von Sn(OAc)₄ wurden Labortücher unter den Kolben gelegt. In manchen Fällen wurde auch unter langsamem Abkühlen die Kristallisation von Sn(OAc)₄ beobachtet. Erst nach vollständiger Abkühlung auf RT wurde der Messkolben bis zur Markierung aufgefüllt. Für die Darstellung der dotierten Zinnoxide wurde die Zinnvorstufenlösung jeweils mit einer Vollpipette aufgegeben und die entsprechenden Mengen der Dotierlösungen zugegeben. In Tab. 3.2 ist exemplarisch eine solche Pipettierliste der Dotierlösungen bei einem

Gesamtvolumen von 6 mL Sn-Vorstufenlösung wiedergegeben.

Tab. 3.2: Pipettierliste für die Dosierung der Dotierlösungen von Nb(OEt)₅ bzw. Ta(OEt)₅ bei einem Gesamtvolumen von 6 mL Sn-Vorstufenlösung mit den Dotiergraden von 1–15 mol-%.

Dotiergrad [mol-%]	V [mL]	Dotiergrad [mol-%]	V [mL]
1	0,0606	9	0,5934
2	0,1224	10	0,6667
3	0,1856	11	0,7416
4	0,2500	12	0,8182
5	0,3158	13	0,8966
6	0,3830	14	0,9767
7	0,4616	15	1,0588
8	0,5217		

Nach 30 minütigem Rühren wurden die Proben zwei Tage unter einem Abzug belassen und anschließend in einen Trockenschrank bei einer Temperatur von 50 °C überführt. Nach Gelierung und vollständiger Trocknung der Gele (ca. 10–20 Tage) wurden diese in einen Muffelofen gegeben und bei einer Aufheizrate von 30 °C·h⁻¹ auf 250 °C aufgeheizt, für 5 h bei dieser Temperatur belassen und wieder auf RT gekühlt. Die erhaltenen braunen Pulver wurden manuell zerkleinert und in Korundtiegel für die abschließende Kalzination gegeben. Die Aufheizrate betrug 30 °C·h⁻¹. Die jeweiligen Zieltemperaturen und Zeiträume sind in den entsprechenden Kapiteln angegeben.

3.1.3.2 Darstellung der W-dotierten Zinnoxide

Es wurden verschiedene Versuche unternommen eine geeignete Syntheseroute für W-dotierte Zinnoxide zu finden. Neben den Darstellungsversuchen verschiedener W-Vorstufen wurde versucht, eine geeignete Route zu finden, welche die Verwendung beider Metalle erlaubt.

3.1.3.2.1 Versuche zur Darstellung geeigneter Wolframvorstufen

Cronin *et al.*²⁷² beschreiben in ihrem Patent die Synthese eines W-Peroxyesters, der in EtOH löslich sein soll. Sie gehen dabei von metallischem Wolfram aus. Bei der Synthese wurden 18,0 mmol des W-Pulvers mit 200 mL (3,50 mol) Eisessig und 6 mL entionisiertes Wasser in einem Dreihalskolben vorgelegt. Der Dreihalskolben wurde in einer Eis:NaCl-Mischung auf Eisbadtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden 150 mL (1,75 mol) einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung (35 %-ig) über einen Tropftrichter langsam zugegeben, sodass eine Temperatur von 25 °C nicht überschritten wurde. Dabei entstand eine gelbe Lösung, welche bei RT für weitere 12 h gerührt und anschließend für 12 h refluxiert wurde. Das Lösungsmittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgetrennt, wobei ein gelbes Pulver erhalten wurde. Das Pulver sollte zur Aufreinigung in EtOH umkristallisiert werden. Trotz mehrfachen Wiederholens der Synthese und der Verwendung von frischem Wolfram oder Wolframoxid konnte kein Produkt erhalten werden, das in EtOH, *i*-PrOH oder einem *i*-PrOH:PAC-Gemisch löslich war.

Baranwal *et al.*²⁷³ beschreiben die Synthese einer hydrolysestabilen Si-Vorstufe ausgehend von Siliziumoxid. Dabei wird Siliziumoxid in EG und Triethanolamin bei 200 °C gekocht und anschließend überschüssiges EG und bei der Reaktion entstandenes Wasser unter Vakuum abdestilliert. Die analogen Versuche wurden mit

WO₃ durchgeführt. Hierzu wurden zu 50 mL EG und 30 mL Triethanolamin 17,39 g WO₃ gegeben und in einem Rundhalskolben unter Ar-Atmosphäre bei 230 °C aufgeköcht. Unter diesen Bedingungen entstand eine dunkelblaue Lösung, aus welcher während des Abkühlvorgangs ein hellgrünes Pulver ausfiel. Durch Zugabe von Aceton wurden weitere Mengen des Pulvers ausgefällt. Von diesem Pulver wurde ein Röntgenpulverbeugungsdiffraktogramm aufgenommen und versucht, die zugrundeliegende Struktur aufzuklären. Eine Indizierung der Reflexe mittels des Programmes *Topas 4.2* konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Abb. 3.1 zeigt das aufgenommene Röntgenpulverbeugungsdiffraktogramm.

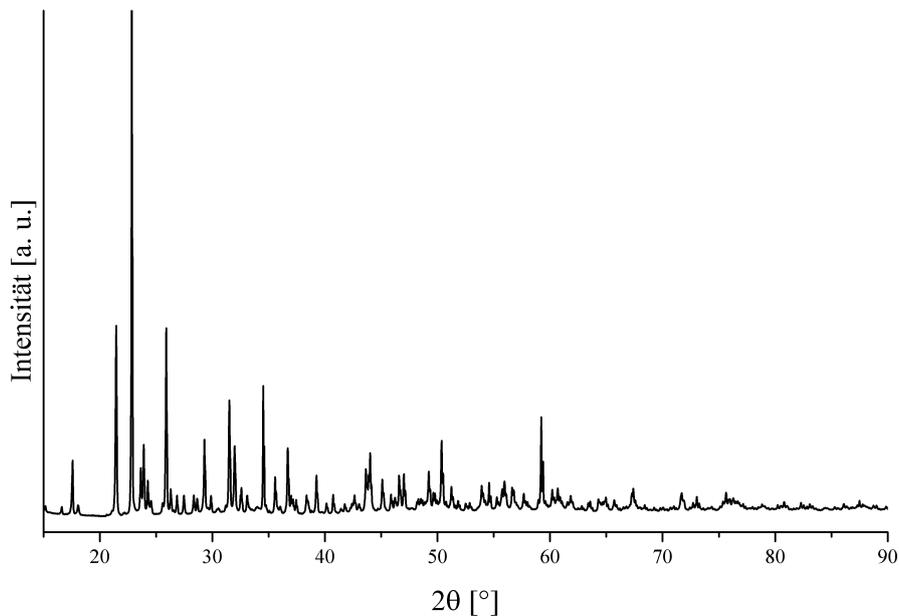


Abb. 3.1: Röntgenpulverbeugungsdiffraktogramm des hergestellten Wolframpräkursors.

Aufgrund einer alternativen Route zur Darstellung von W-dotierten Zinnoxiden (s. Kap. 3.1.3.2.4) wurden keine weiteren Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung dieser Verbindung durchgeführt.

3.1.3.2.2 Versuche zur Verwendung von W-Vorstufen in der Acetatroute

Die potentiellen Wolframvorstufen H₂WO₄, (NH₄)₂WO₄ und WCl₆ wurden auf ihre Tauglichkeit in der Acetatroute getestet. WCl₆ löste sich bereits bei RT in einer 1:1-Mischung von *i*-PrOH und PAc und wurde daher für die Herstellung der ersten W-dotierten Zinnoxide verwendet. Aufgrund dessen hoher Hydrolyseanfälligkeit ist die Darstellung von präzisen Dotiergraden nicht ohne Weiteres möglich, wie sich bei den hier durchgeführten Synthesen herausgestellt hatte. Zudem sollte die Verwendung von chloridhaltigen Vorstufen aufgrund der Gefahr des potentiellen Einbaus von Cl⁻ in das entstandene Oxidgitter und die daraus resultierende Destabilisierung vermieden werden. Von den beiden Wolframvorstufen H₂WO₄ und (NH₄)₂WO₄ konnte auch nach 24 h Kochen unter Rückfluss keine klare Lösung hergestellt werden, sodass für diese Syntheseroute keine Darstellung von W-dotierten Zinnoxiden mit wohldefinierten Dotiergraden möglich war.

3.1.3.2.3 Versuche zur Verwendung von Sn-Vorstufen in der Pechini-Route

Für die Pechini-Route nach Kakihana *et al.*²⁷⁸ stand mit Ammoniumwolframat der Summenformel $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ eine W-Vorstufe zur Verfügung. Als mögliche Sn-Vorstufen wurden die Verbindungen SnO_2 , SnO , $\text{Sn}(\text{acac})_2$, SnC_2O_4 und $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ getestet. Von den verschiedenen Verbindungen wurde versucht, Lösungen mit einer Konzentration von $0,529 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ herzustellen. Sofern nach zweistündigem Rühren keine Löslichkeit festgestellt wurde, wurde die Temperatur auf ca. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Nach 24 h Rühren wurde keine signifikante Löslichkeit der verschiedenen, potentiellen Vorstufen beobachtet. Im Anschluss daran wurde allen Ansätzen konzentrierte Salpetersäure zugesetzt und für erneute 24 h bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ rühren gelassen. Keine der getesteten Vorstufen zeigte eine Auflösung unter diesen Bedingungen. Schließlich wurde versucht, in einem Ansatz das Lösungsmittel Wasser gegen EtOH auszutauschen, um so ggf. $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ auflösen zu können, wobei auch hier keine wesentliche Löslichkeit nach Erwärmen beobachtet werden konnte.

3.1.3.2.4 Darstellung W-dotierter Zinnoxide über die Glyoxylsäure-Route

Die Synthese der W-dotierten Zinnoxide erfolgte nach einer Route von Hagemeyer *et al.*²⁷⁴. Hierfür wurde eine Lösung von 31 wt-% Glyoxylsäure in Wasser hergestellt, als Metallvorstufen dienten $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ und ein Ammoniumwolframat der Summenformel $\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}$ mit einer Konzentration von $0,56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Präparation der Vorstufenlösungen erfolgte in ähnlicher Weise wie die der Nb- und Ta-dotierten Zinnoxide nur, dass sich $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ bereits nach gelindem Erwärmen löste und keine erneute Auskristallisation bei den Synthesen beobachtet werden konnte. Die Darstellung der Sole mit verschiedenen Dotiergraden erfolgte ebenfalls analog den Nb- und Ta-dotierten Systemen. Nach 30 min Rühren wurden die dargestellten Sole bei einer Aufheizrate von $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf eine Zieltemperatur von $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und dort über einen Zeitraum von 4 h zur Gelierung belassen. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf eine Temperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und für 4 h gehalten. Nach Abkühlung wurden die erhaltenen Probenpulver manuell zerkleinert und in Korundtiegel zur abschließenden Kalzination gegeben. Die Aufheizrate betrug für alle Versuche $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Die verschiedenen Zieltemperaturen und Zeiträume sind in den entsprechenden Kapiteln angegeben.

3.1.4 Herstellung von heterogenen Cu-Mn-Oxidkatalysatoren

3.1.4.1 Nassimprägnierung von Aeroxide® P25 mit Cu-Mn-Lösungen

Vor der Synthese wurde die benötigte Wassermenge, um gerade eine flüssige Suspensionen zu erhalten, ermittelt. Auf eine Masse von 1 g P25 wurde so eine Wassermenge von 5 mL bestimmt. Die Beladung des Trägers mit den Aktivkomponenten soll 10 mol-% betragen, sodass bei der gegebenen Wassermenge Vorstufenlösungen mit einer Konzentration von $0,278 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eingesetzt wurden. Als Vorstufen wurden $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ verwendet, welche in der entsprechenden Konzentration in einem Messkolben eingesetzt wurden. Um eine geringere Agglomeratbildung von P25 während der Imprägnierung in der Suspension zu erreichen, wurde der pH-Wert der Vorstufenlösungen mit Essigsäure auf 2,6 eingestellt. Die Vorstufenlösungen wurden vor der Zugabe von P25 miteinander vermischt und erst danach die entsprechenden Mengen der Lösung auf den Träger gegeben. Als Gefäße wurden mit BuSiCl_3 -hydrophobierte Schnappdeckelgläser verwendet, um bei Trocknung der Suspension eine Benetzung der Gefäßwand und somit eine inhomogene Verteilung der Metallvorstufen auf dem Träger zu vermeiden. Die Suspension wurde zwei Tage lang gerührt, bevor sie im Muffelofen mit einer Aufheizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf eine Temperatur von $110 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Nach 12 h auf dieser Temperatur wurde mit einer Aufheizrate von $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf die Zieltemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und die Proben über einen Zeitraum von 4 h kalziniert. Nach erfolgter Kalzination wurden die

Proben gemörsert und für die katalytischen Messungen gesiebt. Hergestellt wurden Proben mit den molaren Zusammensetzungen $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mn}_{60}$, $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ und $\text{Cu}_{80}\text{Mn}_{20}$.

3.1.4.2 Pechini-Route zur Darstellung von $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$

Ungeträgerte Katalysatoren mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ wurden über eine Pechini-Route nach Kikihana *et al.*²⁷⁸ hergestellt. Hierzu wurde eine Lösung bestehend aus 5,55 mol H_2O , 0,416 mol Zitronensäure und 1,11 mol EG hergestellt. In dieser Lösungsmittelmischung wurden die Metallvorstufen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit einer Konzentration von 1 M im entsprechenden Verhältnis gelöst. Nachdem die Lösung über Nacht gerührt wurde, wurde diese in einen Muffelofen gegeben und folgendem Temperaturprogramm unterworfen. Mit einer Aufheizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ wurde auf eine Temperatur von $90\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und über einen Zeitraum von 5 h auf dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf eine Temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht und für 5 h bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde mit einer Aufheizrate von $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ auf eine Temperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, bei welcher über einen Zeitraum von 5 h kalziniert wurde.

3.1.5 Darstellung von Materialien mittels IJP-Techniken

Zum Druck von Materialien wurde ein Inkjet Printer der Firma Microdrop Technologies GmbH verwendet. Dieses System setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Als Positionierungssystem stand eine Einheit vom Typ AD-P-8000 zur Verfügung. Diese Einheit weist in x- und y-Richtung eine Positioniergenauigkeit von $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ und eine Wiederholgenauigkeit der Positionierung von $\pm 1\text{ }\mu\text{m}$ auf. Eine Ausrüstung mit bis zu acht Dosierköpfen ist möglich. Zur Verfügung standen mehrere piezogetriebene Mikrodosierköpfe zweier unterschiedlicher Modelle vom Typ MD-K-150 und MD-K-130. Bei beiden betrug der Kapillardurchmesser der Düse $50\text{ }\mu\text{m}$. Im MD-K-150 weist die Kapillare am Ende eine Verjüngung auf, sodass die Dosierung speziell von wässrigen und niedrigviskosen Lösungsmittelmischungen möglich ist. Laut Herstellerangaben sollen beide Typen in der Lage sein Flüssigkeiten im Viskositätsbereich von $0,4\text{--}20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ zu dosieren, wobei in der vorliegenden Arbeit für alle Druckversuche Mikrodosierköpfe vom Typ MD-K-150 verwendet wurden. Lediglich die Synthese der $\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{80}$ -Katalysatoren über die Pechini-Route geschah unter Zuhilfenahme der Mikrodosierköpfe vom Typ MD-K-130. Die gesamte Einheit wurde mit der firmeneigenen Software *Autodrop 6.2* (im späteren Verlauf *Autodrop Version 6.9*) angesteuert. Mit Hilfe dieser Software kann das Befüllen und Entleeren der Dosierköpfe, die Optimierung der Tropfenbildung über Treiberspannung und Pulsdauer sowie der Druck verschiedenster Muster gesteuert werden. Zusätzlich enthält die Software eine Makrofunktion, mit Hilfe derer eine vollständige Programmierung des Systems möglich ist, um komplexe Druckbilder erzeugen zu können.

Die Dosierköpfe sind zur Befüllung und Entleerung mit einer Membranpumpe verbunden, durch welche ein Überdruck bzw. Unterdruck angelegt werden kann. Zusätzlich wird mit Hilfe dieser ein geringer Unterdruck erzeugt, welcher ein Auslaufen der Düse während des Betriebes verhindern soll. Die Dosierköpfe sind an einer Halterung befestigt, welche in z-Richtung verfahren kann, wobei der Probenstisch selbst in x-y-Richtung verfährt. Die Dosierung aller durchgeführten Versuche erfolgte nach dem Start-Stopp-Prinzip, bei dem ein Dosierkopf auf eine definierte Position fährt und dort eine definierte Anzahl Tropfen appliziert, bevor die nächste Position angefahren wird. Zusätzlich besteht die Möglichkeit im Flug zu drucken, bei welcher die hier gewonnene Geschwindigkeitszunahme zu Lasten der Genauigkeit, sowohl in der Positionierung als auch in der Tropfenabgabe, geht. Für die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken ist dieser Druckmodus nicht geeignet.

Die Tropfenbildung kann mit Hilfe einer Kamera und einer Stroboskopdiode beobachtet werden. Hierzu wird der ausgewählte Dosierkopf auf die Kameraposition gefahren, wobei der zeitliche Verlauf der Tropfenbildung bzw. des Tropfenfluges als Summe vieler Stroboskopbilder wiedergegeben wird. Der Zeitpunkt, zudem eine Bildaufnahme und somit der Fortschritt der Tropfenbildung beobachtet werden kann, erfolgt über die Zeitverzögerung zwischen Impulsgebung des Piezoelements im Dosierkopf und Stroboskoplicht in μs . Hierdurch kann der Prozess der Tropfenbildung und des Tropfenfluges in Abhängigkeit der Zeit beobachtet werden. Erscheinen die Stroboskopbilder als Standbild, ist der ablaufende Tropfenbildungsprozess stabil, flackern die Bilder, ist er instabil. Unter diesen Bedingungen müssen entweder die Piezoparameter des Dosierkopfes optimiert werden oder die Zusammensetzung der zu druckenden Lösung.

Der allgemeine Umgang mit einem Mikrodosierkopf wird im Folgenden beschrieben, bevor das speziellere Vorgehen für den Druck von Gradientenbibliotheken angesprochen wird.

Die zu druckende Flüssigkeit wurde über einen Spritzenfilter mit einem Porendurchmesser von $5\ \mu\text{m}$ langsam, zur Vermeidung von Luftblasen, in den Vorratsbehälter des Dosierkopfes gegeben. Anschließend wurde der Dosierkopf über die Membranpumpe 2–3 mal befüllt, um sowohl Luftblasen innerhalb der Kapillare, als auch eine Benetzung der Düse zu erreichen. Am Ausgang der Düse hängt meist ein Tropfen, welcher vorsichtig mit einem flusenfreien Tuch unter Zuhilfenahme einer Pinzette entfernt werden muss. Der Dosierkopf wurde anschließend in die Kameraposition gefahren, wo die Optimierung der Tropfenbildungsparameter erfolgte. In vielen Fällen war es hierbei ratsam, die Pulsdauer auf einen beliebigen Wert zwischen $10\text{--}20\ \mu\text{s}$ zu setzen und langsam die Treiberspannung zu erhöhen, bis eine Flüssigkeitsbewegung an der Düse festgestellt werden kann. Nun werden diese beiden Parameter konstant gehalten und die Zeitverzögerung des Stroboskoplichtes erhöht, um den weiteren zeitlichen Verlauf der Flüssigkeitsbewegung beobachten zu können. Ragt der Meniskus der Flüssigkeit bei größeren Verzögerungszeiten stärker aus der Düse heraus, so ist oft eine geringe Erhöhung der Treiberspannung ausreichend, um einen Tropfen zu erzeugen. Ist über den gesamten Spannungsbereich keine Flüssigkeitsbewegung am Düsenausgang zu erkennen, sollte die Pulsdauer ein wenig erhöht werden und wie bereits beschrieben, weiter verfahren werden. Wird unter gegebenen Bedingungen eine Tropfenbildung beobachtet, welche zeitlich nicht konstant ist, der Tropfen eine schräge Flugbahn aufweist oder es zur Ausbildung von Satellitentropfen kommt, empfiehlt es sich in kleinst möglichen Schritten die Treiberspannung und/oder die Pulsdauer zu variieren und deren Einfluss auf die Tropfenbildung zu beobachten. In vielen Fällen erwies sich die Veränderung der Treiberspannung als hilfreicher, da deren Einfluss im Regelfall besser abgeschätzt werden kann. Bei einer geringfügigen Veränderung von lediglich $1\text{--}2\ \mu\text{s}$ der Pulsdauer wurde in vielen Fällen, bei einer noch nichtidealen Tropfenbildung, ein vollständiger Ausfall dieser oder eine chaotische Tropfenbildung beobachtet. Dieses Vorgehen führte in vielen Fällen zu einem schnellen Erfolg bei der Optimierung der Tropfenbildung, insbesondere bei ersten Druckversuchen neuer Flüssigkeiten. Wurde ein stabiler Tropfen erhalten, wurde ein Bild von diesem abgespeichert, welches dann zusammen mit einem Größenmaßstab in *ImageJ* zur Bestimmung des mittleren Tropfendurchmessers geladen wurde. Da bei dem Gerät kein Applikationsvolumen angegeben werden kann, sondern lediglich die Anzahl zu applizierender Tropfen, wurde das geforderte Applikationsvolumen durch das Volumen eines Tropfens dividiert, um die benötigte Tropfenanzahl zu erhalten. Dies ist insbesondere für die Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken ein wesentlicher Punkt, da hier aufgrund der unterschiedlichen Tropfenvolumina verschiedener Dosierköpfe die gewünschte Zusammensetzung nicht einfach über eine anteilmäßige Tropfenanzahl hergestellt werden kann. Zudem wäre unter dieser Vorgehensweise die Vergleichbarkeit verschiedener Bibliotheken untereinander nicht mehr gegeben, wohingegen dies bei jeweils gleichem Gesamtapplikationsvolumen (unter der Voraussetzung, dass bei allen Vorstufenlösungen verschiedener Bibliotheken stets die gleichen Präkursorkonzentrationen verwendet werden) grundsätzlich der Fall ist.

Nach dem Einstellen eines stabilen Tropfens muss getestet werden, ob dieser auch über einen längeren Zeit-

raum stabil ist bzw. wurde festgestellt, dass die Durchführung vieler Start-Stopp-Vorgänge sinnvoller ist, da dies eher den realen Bedingungen beim Druck entspricht.

Je nach geplantem Druck muss die Startposition festgelegt werden. Für den Druck heterogener Katalysatoren wurde der Startpunkt durch ungefähres Anfahren der gewünschten Position mit dem Dosierkopf, wobei beim Bedrucken von Substraten mit einer großen Probendichte die Bestimmung der Startposition unter Zuhilfenahme eines Lineals völlig ausreichend war. Für den Druck dünner Filme auf einem Substrat mit präzise definierten hydrophilen Spots innerhalb einer hydrophoben Matrix wurden die Positionskordinaten des ersten Spotmittelpunkts „links oben“ auf dem Substrat durch Verwendung einer Aluminiummaske, welche an der exakt gleichen Position ein Loch enthielt, bestimmt. Der Dosierkopf wurde mit der PEEK-Hülle genau in dieses Loch eingefahren. Die entsprechenden Positionskordinaten müssen für die weitere Verwendung notiert werden.

Nach Fertigstellung des Drucks erfolgt die Reinigung der Dosierköpfe. Zuerst werden diese mit Hilfe der Membranpumpe entleert. Zur Erstreinigung empfiehlt es sich, das gleiche Lösungsmittel bzw. die gleiche Lösungsmittelmischung zu nehmen mit welcher gedruckt wurde. So kann insbesondere bei Reinigung nach dem Druck der Sol-Gel-Ansätze eine Präzipitation der Vorstufen in der Kapillare vermieden werden. In den hier durchgeführten Versuchen hat sich analog dazu auch reine PAc als Reinigungsmittel bewährt. Das Reinigungsmittel muss vor dem Einfüllen in den Vorratsbehälter über einen Spritzenfilter filtriert werden. Eine Reinigung der Dosierköpfe kann beispielsweise mit Hilfe der Makrofunktion innerhalb *Autodrop* durchgeführt werden. Hierzu werden die Befehle „Befüllen“ und „Entleeren“ abwechselnd untereinander eingetragen (ca. 5–7 Befüllungs- und Entleerungsvorgänge), sodass der Dosierkopf mehrfach durchgespült wird. Anschließend wird der Vorratsbehälter entnommen, ausgespült, wieder mit der Reinigungsflüssigkeit befüllt und das Makro erneut gestartet. Der gesamte Vorgang kann ggf. noch einmal wiederholt werden, bevor der Dosierkopf abschließend einmal mit Aceton und einmal mit Luft zum Trocknen durchgespült wird. Insbesondere beim Druck von sauren Flüssigkeiten kommt es im Laufe der Zeit zu einer Veränderung der Oberflächenchemie der Glaskapillare, wodurch sich das Benetzungsverhalten der zu druckenden Flüssigkeiten verändert. Oft wurde dann eine vollständige Benetzung der gesamten Kapillare mit der Flüssigkeit beobachtet, sodass es zu Störungen im Tropfenbildungsverhalten kam. Unter diesen Umständen empfiehlt sich das Befüllen des Dosierkopfes mit 1 M, wässriger NaOH, gefolgt von Ruhelassen für etwa 10–30 min. Nach dieser Rekonditionierung der Oberflächenchemie der Glaskapillare muss der Dosierkopf erneut, wie vorher beschrieben, gereinigt werden. Bei einer Verstopfung der Düse empfiehlt sich folgendes Vorgehen. Hierzu wird eine flache Keramikschale verwendet, welche je nach Art der Verschmutzung mit unterschiedlichen Flüssigkeiten befüllt wird. Bei den hier durchgeführten Sol-Gel-Ansätzen erwies sich PAc oft als hilfreiches Reinigungsmittel. Ansonsten kann verdünnte HCl oder HNO₃ verwendet werden. Diese, mit der Reinigungsflüssigkeit befüllte Schale, wurde auf dem Probenstisch positioniert und der verstopfte Dosierkopf gerade so tief hinein gefahren, dass sich ein Meniskus zwischen Kapillarenboden und Flüssigkeit ausbildet. Anschließend wird die 200 kHz Ultraschallreinigungsfunktion des Systems, je nach Art und Grad der Verstopfung, für 10–60 min eingeschaltet. Es muss darauf geachtet werden, dass genügend Reinigungsflüssigkeit in der Schale vorhanden ist, damit die Düse nicht austrocknet. Insbesondere bei einer länger andauernden Reinigung kann es aufgrund der starken Erwärmung des Dosierkopfes zu Verdunstungserscheinungen kommen, sodass eine vollständige Benetzung nicht mehr gegeben ist. Eine Aussage darüber, inwiefern ein Austrocknen der Kapillare zur Beschädigung der Düse während der US-Behandlung führt, kann nicht sicher getroffen werden; eine Erniedrigung der Lebenszeit des Dosierkopfes erscheint jedoch wahrscheinlich.

Beim Druck mit mehreren Dosierköpfen zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken ergeben sich neben

dem hier beschriebenen Verfahren noch einige zusätzliche Aspekte, die beachtet werden müssen. Vor dem eigentlichen Druckvorgang müssen zuerst die relativen Abstände der verschiedenen Dosierköpfe untereinander bestimmt werden. Hierzu werden die Dosierköpfe nacheinander vor die Stroboskopkamera gefahren und dort, entweder über ein aufgemaltes „X“ auf einer Klarsichtfolie oder in der neueren Softwareversion über ein „X“, welches über das Stroboskopbild projiziert werden kann, mit Hilfe dieser externen Markierung exakt positioniert. Dies betrifft vor allem die x- und y-Richtung. Die z-Richtung kann vernachlässigt werden, da im späteren Prozess aus Sicherheitsgründen immer der gleiche z-Wert für alle Dosierköpfe verwendet wird. Diese „Kameraposition“ wird der Reihe nach für alle Dosierköpfe exakt bestimmt und deren x- und y-Koordinaten in die entsprechenden Felder der vorgefertigten Template zur Darstellung der Gradientenbibliotheken eingefügt. Nach Bestimmung der relativen Positionen der Dosierköpfe untereinander werden mit dem Dosierkopf 1 die Startkoordinaten der Bibliothek angefahren und diese Werte ebenfalls in das entsprechende Feld des vorgefertigten Templates eingetragen. Der Startwert ist innerhalb des Templates mit den relativen Positionskoordinaten der Dosierköpfe untereinander verknüpft, sodass automatisch alle Startpositionen aller Dosierköpfe berechnet werden. Ebenso ist in dem Template die Information über die Größe der gesamten Bibliothek bzw. der Abstand aller Bibliotheksmitglieder untereinander angegeben. Dieser kann für den Druck der heterogenen Katalysatoren variabel sein, ist aber aufgrund der verwendeten Maskentechniken für den Druck dünner Filme fest definiert. Mit Hilfe dieser Werte –Abstand der Bibliotheksmitglieder untereinander sowie Art und Größe der gesamten Materialbibliothek– werden innerhalb des Templates alle daraus folgenden Positionskoordinaten aller Dosierköpfe für jede der darzustellenden Zusammensetzungen automatisch berechnet. Ein weiterer Aspekt der grundsätzlichen Syntheseplanung bezieht sich auf die Art des Drucks einzelner Bibliotheksmitglieder. Im Falle der heterogenen Katalysatoren werden alle verschiedenen Vorstufenlösungen auf einem einzelnen Punkt je Bibliotheksmitglied aufgedruckt, beim Druck dünner Filme ist allerdings die Darstellung von Matrizen einzelner Bibliotheksmitglieder notwendig. Beim Druck von Matrizen auf chemisch strukturierten Substraten sind wiederum die Startkoordinaten sowie der Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander von der Größe eines hydrophilen Spots und von der Wahl des gedruckten Gitters abhängig. Da generell mit Hilfe der Aluminiummaske nur der Mittelpunkt eines Spots bestimmt werden kann, muss der Versatz des Startpunktes genau wie der Abstand der einzelnen Matrixpunkte untereinander berechnet werden. Vorher wird der Mittelpunkt eines Spots in das entsprechende Feld eingetragen und gemäß der gewünschten Matrix der neue, versetzte Startpunkt berechnet. Ebenso enthalten die Template zum Druck von Matrizen weitere Spalten, in welchen die anderen benötigten Parameter zu deren Darstellung enthalten sind. Das Gesamtapplikationsvolumen je Spot wird in diesen Templates zusätzlich durch die Anzahl der Matrixpunkte je Spot dividiert. Hier ergibt sich ein weiteres Problem insbesondere bei großen Matrizengrößen (z. B. 10x10), geringeren Applikationsvolumen je Spot (z. B. 200.000 pL) und geringen Dotiergraden (z. B. 1–2 mol-%). Das Applikationsvolumen des Dotierelements ist dann häufig für einen einzelnen Matrixpunkt geringer als das Volumen eines Tropfens, sodass hier theoretisch keine Flüssigkeit dosiert werden kann. Dieses Problem ist bei einer gegebenen Tropfengröße nicht lösbar. Da diese Verbindungen in den gewünschten geringen Dotiergraden nicht hergestellt werden können, wurde in den entsprechenden Spalten der Template der Befehl hinzugefügt, dass mindestens ein Tropfen je Gitterpunkt dosiert werden muss. Dadurch, dass die Menge an Basiselement sich weiter verändert, werden so weitere Zusammensetzungen mit unterschiedlichen, als den gewollten Dotiergraden hergestellt. Deren genaue Zusammensetzung kann bei Bedarf (falls diese Bibliotheksmitglieder im Screening herausragende Eigenschaften zeigen) problemlos anhand der gespeicherten Template berechnet werden. Um diese Problematik aber generell zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Applikationsvolumen zu erhöhen, ggf. die Druckmatrix zu verkleinern oder falls dies nicht möglich ist, kann auch die Konzentration der Vorstufenlösung des Dotierelements verringert werden. Allerdings schwindet so die Vergleichbarkeit zwischen einzelnen Bibliotheksmitgliedern, da ein vom Dotiergrad abhän-

giges Volumen aufgebracht wird, welches wiederum Einfluss auf das Gelerungs- und Trocknungsverhalten der einzelnen Materialzusammensetzungen aufweisen kann. Welche Parameter schließlich angepasst werden können bzw. müssen, hängt dann von dem geplanten Experiment bzw. der geforderten Aufgabenstellung ab und muss individuell entschieden werden. Weiterhin muss stets der Umstand beachtet werden, dass es gerade bei geringeren Dotiergraden aufgrund von einer Rundungsproblematik schnell zu abweichenden, als den gewollten Zusammensetzungen kommen kann. Eine spätere Berechnung der realen Zusammensetzung ist aber auch hier möglich.

Nach der Wahl des entsprechenden Templats, welches die gewünschten fixen Druckparameter enthält und der Bestimmung der variablen Druckparameter, wird die so berechnete Zahlenliste als *.txt-File gespeichert (Spalten Tab-Stop getrennt) und in ein *LabVIEW*-Programm eingelesen, das diese verschiedenen spaltenabhängigen Zahlenwerte in die Makrosprache des Inkjet Printer Systems übersetzt. Dieses Programm erzeugt ein neues *.txt-File, welches direkt in die Makrofunktion der Autodrop Software kopiert werden kann, um dann den Druck der geplanten Materialbibliothek direkt starten zu können. Bei allen geplanten Druckvorgängen empfiehlt es sich, unmittelbar vor der Synthese auf dem hergestellten Substrat, einen Vorversuch auf einem Testsubstrat durchzuführen, um ggf. Probleme bzw. Fehler vorab identifizieren zu können. Die Verschwendung von präparierten Substraten kann so vermieden werden.

3.1.5.1 Bestimmung des Tropfenvolumens

Die Bestimmung des Tropfenvolumens stellt für die Synthese von Materialbibliotheken einen kritischen Faktor dar. Treten Fehler in dieser Bestimmung auf, stimmt die reale Zusammensetzung einzelner Bibliotheksmitglieder nicht mit der theoretisch erwünschten überein. Unter Umständen wird somit eine nachträgliche Bestimmung der Elementzusammensetzung einzelner Bibliotheksmitglieder notwendig. Die Bestimmung des Tropfenvolumens erfolgte nach der Methode von Weidenhof²⁷⁷ und wird nachstehend kurz erläutert. Zur Bestimmung des Tropfendurchmessers wurde mit Hilfe der verwendeten Stroboskopdiode ein Mikrometermaßstab eingelesen, welcher als Referenz dienen soll. Die Auswertung der Tropfengrößen erfolgte mit der Software *ImageJ*. Nach Optimierung der Tropfenbildung wurde ein Bild aufgezeichnet, maximal vergrößert und entlang von vier Achsen der Durchmesser bestimmt. Aus den so erhaltenen Größen wird der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt, welche für die Berechnung des Tropfenvolumens herangezogen werden (vgl. Abb. 3.2).

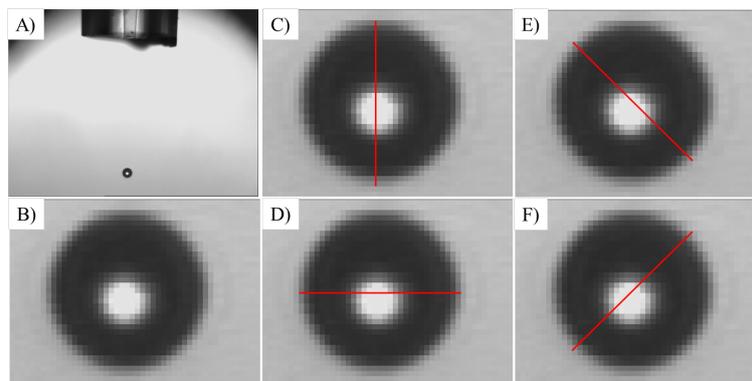


Abb. 3.2: Darstellung zur Ermittlung der Tropfendurchmessers im Flug; (A) Bildaufnahme des Tropfens über die Stroboskopkamera, (B) Vergrößerung zur Ermittlung des Tropfenrandes, (C)-(F) Bestimmung des Tropfendurchmessers entlang der verschiedenen Achsen.

Bei dieser Vorgehensweise treten verschiedene Schwierigkeiten auf. Zunächst stellt sich die Frage, welche Pi-

xel noch für die exakte Bestimmung des Tropfendurchmessers verwendet werden sollen, da die Tropfenränder der aufgezeichneten Bilder keineswegs scharf dargestellt werden. Zudem ist die Auflösung der Stroboskopkamera beschränkt, die Kantenlänge eines Pixels beträgt bereits $2\ \mu\text{m}$, sodass sich für die Bestimmung des Tropfendurchmessers ein Fehler aufgrund dieser Auflösung von bis zu $\pm 4\ \mu\text{m}$ ergeben kann. Das Tropfenvolumen wird mit der Formel

$$V_{\text{Tropfen}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (3.1)$$

berechnet. Durch die dritte Potenz ergibt sich so ein deutlich größerer Fehler für die Berechnung des Tropfenvolumens. In Tab. 3.3 sind exemplarisch für verschiedene relevante Tropfendurchmesser berechnete Tropfenvolumen mit den dazugehörigen Fehlern unter Annahme der vorher beschriebenen Fehlerquellen aufgeführt.

Tab. 3.3: Angabe von Fehlern im berechneten Tropfenvolumen für die beschriebenen Fehlerquellen (V_0 gibt das Tropfenvolumen ohne Berücksichtigung eines Fehlers an, V_1 bezieht sich auf den Fehler infolge der geringen Auflösung der Stroboskopkamera).

$d_{\text{Tropfen}} [\mu\text{m}]$	$V_0 [\text{pL}]$	$V_{1\text{min}} [\text{pL}]$	$V_{1\text{max}} [\text{pL}]$
40	34	24	45
50	65	51	82
60	113	92	137
70	180	151	212
80	268	230	310

Die Fehler in der Bestimmung des Tropfenvolumens können, wie anhand einiger typischer Tropfendurchmesser gezeigt, sehr groß werden, wobei der relative Fehler zudem stark bei kleiner werdendem Tropfendurchmesser ansteigt. Eine präzisere Bestimmung des Tropfendurchmessers ist ausschließlich bei Verwendung einer Stroboskopkamera mit höherer Auflösung möglich. Auch wenn die so berechneten Fehler im Tropfenvolumen hoch erscheinen, muss ebenso davon ausgegangen werden, dass es sich bei dieser Fehlerbetrachtung um maximal mögliche Fehler handelt, welche in der Realität nicht unbedingt zutreffen. Sind die Tropfen nicht kugelsymmetrisch, ergibt sich ein weiterer Fehler in der Berechnung des Tropfenvolumens. Trotz der scheinbar großen Fehler im Tropfenvolumen ist dieser Umstand für die vorliegende Arbeit zunächst von eher geringem Interesse. Das Hauptaugenmerk soll primär in der Methodenentwicklung zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken mittels IJP-Techniken liegen und nicht in der Optimierung von Materialeigenschaften in Abhängigkeit ihrer molaren Zusammensetzung. Für den Druck vollständiger binärer, ternärer oder allg. multivariater Systeme ist der Fehler im Tropfenvolumen in erster Linie vernachlässigbar, es muss jedoch abschließend die molare Zusammensetzung relevanter Verbindungen mit elementanalytischen Methoden bestimmt werden.

3.1.5.2 Programmierung zur Darstellung diskreter Gradientenbibliotheken

Ein wesentlicher Aspekt zur einfachen Darstellung von Materialbibliotheken besteht in der Programmierung des verwendeten Microdrop Systems. Die Software *Autodrop* liefert prinzipiell eine Makrofunktion, mit der die Verwendung mehrerer Dosierköpfe möglich ist. Der Befehlsblock, der für die Dosierung mit einem Dosierkopf benötigt wird, lautet:

```
SET,AKT,mdk
```

```
SET,DRP,mdk,nT
```

```
SET,DIS,t,x,y,z,xrm,yrm,px,py,rv,rm,fd,hd
```

```
DIS
```

Für die Ansteuerbefehle gilt:

- SET,AKT,... Schaltet den mit „mdk“ angesteuerten MDK aktiv und alle anderen inaktiv
- SET,DRP,... Für den aktiven MDK wird die zu applizierende Tropfenanzahl n_T festgelegt
- SET,DIS,... Enthält alle benötigten Informationen über den Druck des aktiven MDK
- DIS Startet den Druckvorgang mit den eingegebenen Druckparameter

Für die variablen Parameter gilt:

- mdk Nummer des aktiven Dosierkopfes
- n_T Tropfenanzahl je Punkt
- t Dosiermuster (1 = Punkt, 2 = Matrix, 4 = Mikrotiterplatte)
- x Startposition in x-Richtung [mm]
- y Startposition in y-Richtung [mm]
- z Startposition in z-Richtung [mm]
- xrm Matrixgröße in x-Richtung [mm]
- yrm Matrixgröße in y-Richtung [mm]
- px Anzahl Punkte in x-Richtung
- py Anzahl Punkte in y-Richtung
- rv Rasterversatz Matrix [mm]
- rm Raster Matrix (1, 2, 3 oder 4) (s. Abb. 3.3 (F)–(I))
- fd Flugdosierung (0 = nein, 1 = ja)
- hd Dosierkopf, auf den sich Startposition bezieht

Die erste Befehlszeile in diesem Block dient der Aktivschaltung des benötigten Dosierkopfes. Der Wert, der hier eingegeben werden muss, richtet sich nach dem Binärcode, sodass für den MDK auf Position 1 der Wert „1“, für den MDK auf Position 2 der Wert „2“, für den MDK auf Position 3 der Wert „4“ usw. angegeben wird. In der zweiten Zeile dieses Befehlsblockes wird der aktiv geschaltete MDK angegeben und die Anzahl an Tropfen, die dieser auf einem Punkt abgeben soll. In der nächsten Zeile werden alle Informationen bezüglich des gewünschten Druckmusters angegeben (zur Veranschaulichung s. Abb. 3.3). Der Parameter „t“ gibt an, ob ein einzelner Punkt aufgedruckt wird oder eine Matrix. Unter Matrix wird in diesem Zusammenhang eine Druckmuster verstanden, bei dem eine definierte Anzahl an Punkten in x- bzw. y-Richtung mit einem definierten Abstand zueinander appliziert wird (s. Abb. 3.3 (A)–(C)). Diese Option wird zum Drucken von Flächen benötigt. Da in der vorliegenden Arbeit lediglich mit MDKs und nicht mit Mikropipetten gearbeitet wurde, spielen Mikrotiterplatten hier keine Rolle. Für „x“, „y“ und „z“ werden jeweils die Positionswerte des verwendeten

Dosierkopfes eingetragen. Diese beziehen sich bei Drucken einer Matrix auf den Startpunkt der kompletten Matrix. „xrm“ und „yrm“ beziehen sich auf den Abstand einzelner Punkte einer Matrix untereinander (s. Abb. 3.3 (D)). Für den Druck einzelner Punkte werden diese Werte auf „0“ gesetzt, für Matrizen werden diese in Abhängigkeit der Matrixgröße gewählt. Die Parameter „px“ und „py“ beziehen sich auf die Anzahl der Punkte, die für eine Matrix in x- bzw. y-Richtung gedruckt werden. Der Parameter „rv“ beschreibt den Versatz der Matrixpunkte, sodass das Drucken von hexagonalen Mustern ermöglicht wird (s. Abb. 3.3 (E)). Über den Parameter „rm“ wird die Art des Rasters festgelegt, d. h. entlang welchen Achsen und entlang welcher Richtung die Tropfenabgabe erfolgt (s. Abb. 3.3 (F)–(I)). Dieser Befehl spielt für den Druck der Matrix eine Rolle. Zur Auswahl stehen vier verschiedene Muster. Der Druckvorgang für alle Muster startet in der rechten oberen Ecke auf dem Substrat. Für die Muster „1“ und „3“ wechselt die Richtung der Tropfenabgabe, für „2“ und „4“ bleibt diese konstant. Analog dazu erfolgt für die Werte „1“ und „2“ eine Dosierung in horizontaler Richtung, für „3“ und „4“ in vertikaler Richtung. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Wert stets auf „2“ gesetzt, d. h. die Dosierung beginnt in der rechten oberen Ecke auf dem Substrat, verläuft horizontal nach links, die zweite Reihe wird horizontal von links nach rechts gedruckt usw. „fd“ schaltet die Flugdosierung ein oder aus, einhergehend mit der größeren Geschwindigkeit des Druckvorgangs folgt auch gleichzeitig eine deutliche Verringerung der Positioniergenauigkeit und der Abgabe einer definierten Anzahl an Tropfen je Positionspunkt, sodass dieser Befehl für die Darstellung von Bibliotheken in der vorliegenden Arbeit auf „0“ gesetzt wurde. Der Dosierkopf, auf den sich die Startposition bezieht wird über den Parameter „hd“ eingegeben. Dieser Wert hat jedoch keinerlei Einfluss auf das Druckbild, sodass dieser im Regelfall auf „0“ oder „1“ gesetzt wurde. Die letzte Zeile des Befehlsblockes gibt den Befehl für das abschließende Drucken des gewählten Musters weiter, sodass der Druckvorgang startet.

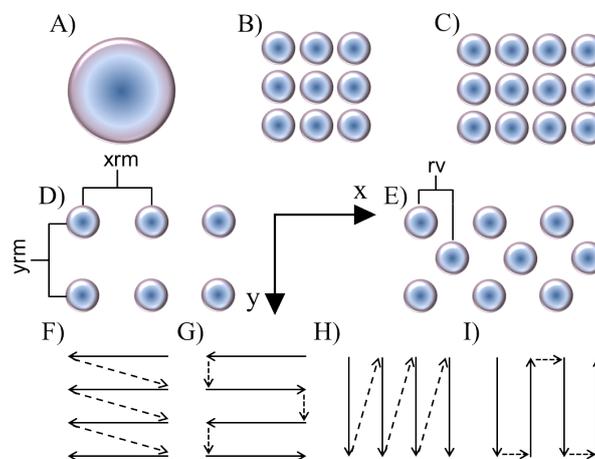


Abb. 3.3: Graphische Darstellung zur Erläuterung diverser Begriffe und Befehle. (A) Einzelner gedruckter Spot, (B) 3x3 Matrix, (C) 4x3 Matrix, (D) Abstandparameter für xrm/yrm, (E) Rasterversatz, (F-I) Druckmuster/Raster, Pfeile geben Fahrtrichtung des Inkjet Printers an, entlang von gestrichelten Pfeilen erfolgt kein Dosiervorgang; von links nach rechts Druckmuster „1-4“.

Zur Erzeugung einer Materialbibliothek wurde in der vorliegenden Arbeit ein einzelner Spot bzw. eine Matrix mit allen verwendeten Vorstufenlösungen gedruckt, bevor die nächste Materialzusammensetzung dargestellt wurde, sodass eine bestmögliche Vermischung aller verschiedenen Vorstufenlösungen garantiert werden kann. Zudem kann so durch die regelmäßige Verwendung eines MDKs das Risiko der Düsenverstopfung minimiert werden. Für den Druck einer Bibliothek werden die einzelnen Befehlsblöcke untereinander kopiert, wobei in jedem Block die spezifischen Daten für den aktiven Dosierkopf, die spezifischen Positionsdaten, die Anzahl der Tropfen und ggf. die Art der Matrix eingetragen werden. Die Zusammensetzung verschiedener

Bibliotheksmitglieder ist durch das dosierte Volumen und die Konzentration der Metallvorstufen variabel. Mit dem vorhandenen System kann kein definiertes Volumen abgegeben werden, sondern nur die Anzahl der Tropfen, die auf dem entsprechenden Spot (einzelner Punkt oder gesamte Matrix) appliziert werden sollen. Das Volumen eines Tropfens muss daher bekannt sein, um über die Tropfenanzahl der verschiedenen zu dosierenden Vorstufenlösungen die Zusammensetzung des entsprechenden Bibliothekmitgliedes einstellen zu können. Eine derartige Programmierung zur Darstellung von Materialbibliotheken ist recht umständlich, da alle Blöcke einzeln von Hand geschrieben werden müssen. Ein weiteres Problem tritt bzgl. der Funktionsweise und dem Aufbau des Inkjet Printers auf. Die Positionsdaten und relativen Abstände der Dosierköpfe verändern sich bei jedem Systemneustart geringfügig, sodass nicht immer von einer ortspräzisen Applikation der Vorstufenlösungen ausgegangen werden kann. Alle Positionsparameter, sowohl für den Startpunkt der Bibliothek als auch für den relativen Abstand der MDKs untereinander, müssen daher bei jedem Start neu bestimmt werden. Zusätzlich ist die Einstellung der Tropfengröße nicht auf einen präzisen, vordefinierten Wert möglich, sondern ergibt sich immer in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der Vorstufen, der Lösungsmittelzusammensetzung, der RT, des verwendeten MDK etc. Die Druckparameter zur Erzeugung eines stabilen, zeitlich konstanten Tropfens müssen vor jedem Druckvorgang optimiert werden. Es hat sich gezeigt, dass diese für die gleiche Vorstufenlösung nicht immer den gleichen Wert aufweisen bzw. dass daraus an verschiedenen Tagen für die gleiche Vorstufenlösung und die gleichen Druckparameter andere Tropfengrößen resultieren. Daher handelt es sich bei den zur Darstellung von Bibliotheken benötigten Programmen um „Einwegprogramme“, bei welchen vor jeder Bibliothekssynthese sowohl Tropfenanzahl und Ortskoordinaten, entsprechend den erhaltenen Parametern, neu eingegeben werden müssen. Ein solches Vorgehen, insbesondere zur Erzeugung von Materialbibliotheken mit einer Vielzahl unterschiedlicher Zusammensetzungen, ist äußerst umständlich. Zur Lösung dieses Problems wurde ein vereinfachtes Verfahren entwickelt mit dessen Hilfe die umständliche Programmierung umgangen werden kann. Der erste Schritt besteht in der Anfertigung eines Templates mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogrammes, über welches, durch Eingabe relevanter Parameter, automatisch alle benötigten Werte berechnet werden, wobei zwischen „fixen“ und „variablen“ Parametern unterschieden werden muss. Unter fixen Parametern werden in diesem Zusammenhang alle Parameter verstanden, die für die eigentliche Bibliothekssyntheseplanung eine Rolle spielen und unter variablen diejenigen, die sich aus den Positionsparametern und den ermittelten Tropfendurchmessern ergeben.

Zu den fixen Parametern zählen:

Gesamtvolumen je Spot/Matrix

Hier wird das gesamte Volumen angegeben, dass auf einem Spot appliziert werden soll. Für Matrizen wird dieses Volumen im Templat durch die Anzahl aller Matrixpunkte geteilt, z. B. ergibt sich bei einem Gesamtvolumen von 50.000 pL für eine 10x10-Matrix ein Volumen von 500 pL je Matrixpunkt .

Druckmuster

Hier wird entschieden, ob ein einzelner Punkt oder eine Matrix gedruckt werden soll bzw. wird die Art der Matrix definiert, z. B. 5x5, 4x8 etc.

Abstand Bibliotheksmitglieder

Hier wird der Abstand zwischen verschiedenen Bibliotheksmitgliedern untereinander bestimmt, z. B. gilt bei einer Angabe von 5 mm, dass die Mittelpunkte einzelner Bibliotheksmitglieder einen Abstand von 5 mm untereinander aufweisen.

Schrittweite der Bibliothek

Hier wird die Schrittweite und somit die Anzahl der einzelnen molaren Zusammensetzung verschiedener Bibliotheksmitglieder definiert, wobei diese Werte in Prozent für die einzelnen Verbindungen angegeben werden. Durch Multiplikation von diesem Wert mit der benötigten Tropfenanzahl für das geforderte Gesamtvolumen wird die erforderliche Tropfenanzahl für die spezifischen Zusammensetzungen berechnet.

Relative Positionen einzelner Bibliotheksmitglieder

Hier wird das gesamte Druckbild der vollständigen Bibliothek wiedergegeben, d. h. wieviele Zeilen bzw. Spalten gedruckt werden sollen, um alle gewünschten Zusammensetzungen darzustellen.

Wie in Kap. 2.2.3.3.2 beschrieben, muss für die Darstellung der Dünnschichtbibliotheken eine exakte Positionierung der Dosierköpfe auf dem Substrat erfolgen, damit sich alle Bibliotheksmitglieder auf definierten Positionen innerhalb der hydrophilen Spots des ansonsten hydrophoben Substrates befinden. Die Kantenlängen eines hydrophilen Spots weisen Werte von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ auf. Für den Druck einer Matrix auf einem solchen Bibliotheksspot muss zusätzlich eine neue Startposition und der Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander in Abhängigkeit des Matrixmusters und der Spotgröße bestimmt werden. Die neue Startposition und der Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander werden so gewählt, dass eine homogene Ausbreitung der Vorstufenlösungen innerhalb eines Spots sichergestellt wird. Der neue Startpunkt wird dabei so berechnet, dass der Abstand von diesem zur hydrophil-hydrophoben Grenzfläche der halben eines applizierten Tropfens zur Verfügung stehenden Ausbreitungsfläche entspricht. Der Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander soll der vollständigen Ausbreitungsfläche der applizierten Flüssigkeit entsprechen, sodass zwei benachbarten Matrixpunkten wiederum die Hälfte dieser Fläche zur Ausbreitung der Flüssigkeit zusteht. In Tab. 3.4 ist der Versatz zum eigentlichen Spotmittelpunkt und der Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander für verschiedene Matrixsysteme aufgelistet. Der Wert der so erhaltenen Startposition muss dann jeweils von der Position des eigentlichen Spotmittelpunktes addiert bzw. subtrahiert werden. Aufgrund der vorgegebenen Fahrtrichtung des Inkjet Printers wird dieser matrixspezifische Wert für die x-Koordinate addiert und für die y-Koordinate subtrahiert. Der Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander wird entsprechend der Matrixgröße direkt in dem Templat vorgegeben. Die verschiedenen Abstandswerte vom zentralen Spotmittelpunkt und der Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander für verschiedene Matrixgitter bei einer quadratischen Spotgröße von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ sind in Tab. 3.4 aufgelistet.

Tab. 3.4: Abstandswerte von dem zentralen Spotmittelpunkt und Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander für verschiedene Matrizen bei einer quadratischen Spotgröße von 8x8 mm².

Matrix	Abstand von zentraler Position [mm]	Abstand Matrixpunkte untereinander [mm]
1	0	-
2x2	2,000	4,000
3x3	2,667	2,667
4x4	3,000	2,000
5x5	3,200	1,600
6x6	3,333	1,333
7x7	3,429	1,143
8x8	3,500	1,000
9x9	3,556	0,889
10x10	3,600	0,800

Zu den variablen Parametern zählen:

Kamerapositionen verwendeter MDKs

Hier wird für alle verwendeten MDKs die ermittelte Kameraposition eingetragen, um den relativen Abstand der Dosierköpfe untereinander zu bestimmen. Aus diesem relativen Abstand untereinander ergeben sich die einzelnen Positionsparameter aller verwendeter MDKs für die verschiedenen Verbindungen. Dieser Wert wird automatisch mit den relativen Positionen einzelner Bibliotheksmitglieder verrechnet, um alle absoluten Positionsparameter zu ermitteln.

Startposition auf dem Substrat

Hier wird der Startpunkt für die Bibliothekssynthese auf dem Substrat ermittelt, dieser Wert bezieht sich immer auf die ermittelte Startposition des MDK1 und wird aus den Relativpositionen der einzelnen Dosierköpfe und der relativen Position einzelner Bibliotheksmitglieder untereinander verrechnet, um absolute Positionskoordinaten zu generieren.

Tropfendurchmesser

Hier wird der ermittelte Tropfendurchmesser der ausgestoßenen Flüssigkeitsmikrotropfen für alle verwendeten MDKs eingetragen. Aus diesem wird das Volumen eines Tropfens ermittelt, um so die Tropfenanzahl für ein vorher definiertes Gesamtapplikationsvolumen zu berechnen. Anschließend wird dieser Wert mit der prozentualen molaren Zusammensetzung des jeweiligen Bibliotheksmitgliedes multipliziert, um die Anzahl zu applizierender Tropfen für diese Zusammensetzung festzusetzen.

Zu Beginn einer Bibliothekssynthese werden die relativen Positionen der MDKs untereinander bestimmt, die Startposition auf dem Substrat mit dem MDK1, anschließend die Tropfendurchmesser nach Optimierung der Tropfenbildung und diese Werte dann in das entsprechende Templat (je nach geplanter Synthese eines der folgenden Template: *Binärer Compositionspread.xlsx*, *Dotierte Binäre Systeme.xlsx*, *Dotierte Ternäre Systeme.xlsx*, *Ternärer Compositionspread.xlsx*. In jedem der genannten Template befindet sich mehrere Tabellenblätter für den Druck verschiedener Matrizen) eingetragen. Anschließend werden alle benötigten Werte aus der so erhaltenen Tabelle als *.txt-File gespeichert (Spalten Tab-Stop getrennt), die Kommata dieser Datei mit Punkten ersetzt (Tabellenkalkulationsprogramm Verwendung von „.“ als Dezimaltrennzeichen; *Autodrop* benötigt „.“) und in ein *Labview*-Programm (je nach Anzahl der Dosierköpfe entweder *Zwei MDK.vi*

oder *Drei MDKbis.vi*. In dem gleichen Ordner muss sich ebenfalls das *SubVI* mit dem Applikationsnamen *ReadV01sub.vi* befinden) eingelesen. Dieses *Labview*-Programm dient dazu, die einzelnen Zahlenwerte zu erfassen und mit dem benötigten Makrobefehlsblock zusammenzufügen. Als Ausgabedatei wird wieder ein *.txt-File erzeugt, welches direkt in die Makrofunktion von *Autodrop* kopiert werden kann. Dieses Vorgehen scheint auf den ersten Blick kompliziert, hat sich jedoch für die geplante Anwendung bewährt. Zunächst ist die Anfertigung neuer Template für verschiedene Bibliotheken bzw. Druckmuster ausgehend von einem Urtemplat sehr schnell und einfach zu verwirklichen, da alle relevanten Werte und Berechnungsschritte innerhalb dieses Urtemplates miteinander verknüpft sind. Weiterhin besteht das Ziel dieser Entwicklungen in der Synthese von diskreten Gradientenbibliotheken, sodass die hohe Diversität, welche in kombinatorischen Hochdurchsatzsynthesen benötigt wird, hier keine Rolle spielt. Es werden lediglich verschiedene Template für binäre, ternäre, quaternäre oder höhere Systeme benötigt, die nach Fertigstellung eine gewisse Allgemeingültigkeit auch für zukünftige Synthesen aufweisen. Zudem kann die Erzeugung neuer Template vollkommen unabhängig von der Synthese erfolgen. Die Automatisierung von Synthesetechniken zur Darstellung von Materialbibliotheken setzt ebenso einen gewissen Grad an Standardisierung aller einzelnen Schritte voraus, sodass sich die beschriebene Methode problemlos in ein Gesamtkonzept übertragen lässt. In den beiden folgenden Kapiteln wird die spezielle Vorgehensweise bzw. die Präparation der Vorstufenlösungen für beide unterschiedlichen Modellsynthesen beschrieben.

3.1.5.3 Synthese heterogener Katalysatoren mittels IJP

Zur Darstellung der wässrigen Cu-Mn-Vorstufenlösungen wurden stets Messkolben verwendet, um vergleichbare Druckergebnisse zu erzielen. Dabei wurden die Cu- und Mn-Lösungen separat angesetzt und anschließend im gewünschten Mischungsverhältnis zusammengegeben. Hierzu wurden Eppendorfpipetten verwendet. Für die Darstellung unterschiedlicher Konzentrationen, welche in einem Experiment miteinander verglichen werden sollen, wurde die höchstkonzentrierte Cu-Mn-Lösung wie beschrieben dargestellt und aus dieser durch Verdünnen die niedriger konzentrierten erhalten. Bei der Darstellung der EG-haltigen Vorstufenlösungen wurde zunächst die entsprechende Mischung von EG und Wasser unter Verwendung geeigneter Vollpipetten oder Eppendorfpipetten hergestellt und die benötigten Cu- bzw. Mn-Lösungen analog mit dieser Mischung in Messkolben angesetzt.

3.1.5.4 Synthese dünner, elektrisch leitfähiger Filme mittels IJP

Die Darstellung der Vorstufenlösungen erfolgte in allen Versuchen stets unter Zuhilfenahme von Messkolben. Die Metallvorstufen wurden, aufgrund ihrer besseren Löslichkeit, mit doppelter Konzentration in reiner PAC gelöst. Nach vollständiger Auflösung der Vorstufe wurde diese dann volumetrisch mit der jeweils benötigten Lösungsmittelmischung unter Verwendung von Vollpipetten zusammengegeben. Bei Verwendung von FA als Additiv und $\text{In}(\text{acac})_3$ bildete sich augenblicklich ein feiner, weißer Niederschlag, der sich nach kurzem, gelinden Erwärmen wieder auflöste. Vor der Weiterverwendung dieser Vorstufenlösung wurde auf RT abgekühlt.

3.1.6 Darstellung von Substraten für IJP

3.1.6.1 Anodisierung von Ti-Folien

Zur Anodisierung wurden Ti-Folien von Goodfellow bzw. Advent Materials getestet. Die Darstellung der Elektrolyte erfolgte durch Lösen der einzelnen benötigten Komponenten, wobei insbesondere bei Verwendung

von NH_4F als Zusatz Kunststoffgefäße verwendet werden mussten. Für die Versuche wurde eine Apparatur aufgebaut, bei welcher Flächen mit einer definierten Größe anodisiert werden können. Zur Auswahl stehen zur Zeit zwei verschiedene aus Teflon gefertigte Gefäße mit unterschiedlichen Anodisierungsflächen (siehe Abb. 3.4). Für einfache Vorversuche zur Eignung verschiedener poröser Oberflächen besitzt ein Gefäß eine Öffnung am Boden mit einem Durchmesser von 5 mm. Das andere Gefäß dient zur Anodisierung größerer Flächen, auf welchen direkt im IJP-Prozess Materialbibliotheken erzeugt werden können. Der Durchmesser dieser Öffnung beträgt 25 mm. Von dem Rand bis zur Öffnung am Boden hat der Behälter einen konischen Verlauf, wobei die Öffnung am unteren Ende gegen einen O-Ring abgedichtet wird. Über vier Innensechskantschrauben wird der Behälter über Metallaufsätze in der Vorrichtung befestigt. Die Kontaktierung der Ti-Folie erfolgte über einen Cu-Block, welcher über eine Stellschraube von unten an den O-Ring im Gefäßboden fixiert wird. Als Gegenelektrode wurde Pd-Folie verwendet. Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, dass die Fläche der Gegenelektrode in etwa der Fläche der Arbeitselektrode entspricht, um Schwankungen in der Stromdichte und daraus resultierende Inhomogenitäten in der Schicht und der Schichtdicke zu minimieren. Zur Anodisierung wird an die Ti-Folie (Arbeitselektrode) der Pluspol, an die Pd-Gegenelektrode der Minuspol der Spannungsquelle (Laborschaltnetzgerät Voltcraft VSP 2653HE) angeschlossen. Die Anodisierung erfolgt je nach Elektrolyt und Ziel der Synthese bei verschiedenen Spannungen, die Stromlast des Laborschaltnetzgerätes wird in jedem Fall auf den maximalen Wert von 3 A für den individuellen Betrieb gesetzt. Weiterhin besteht die Option durch serielle Schaltung des Laborschaltnetzgerätes eine Spannung von bis zu 130 V anzulegen bzw. für den parallelen Betrieb Stromstärken bis 6 A anzulegen. Alle Ti-Folien wurden vor der Anodisierung in einer 1:1-Mischung aus *i*-PrOH und Aceton für mindestens 15 min im US-Bad entfettet und anschließend im N_2 -Strom getrocknet. In Tab. 3.5 sind alle durchgeführten Anodisierungsexperimente aufgeführt.

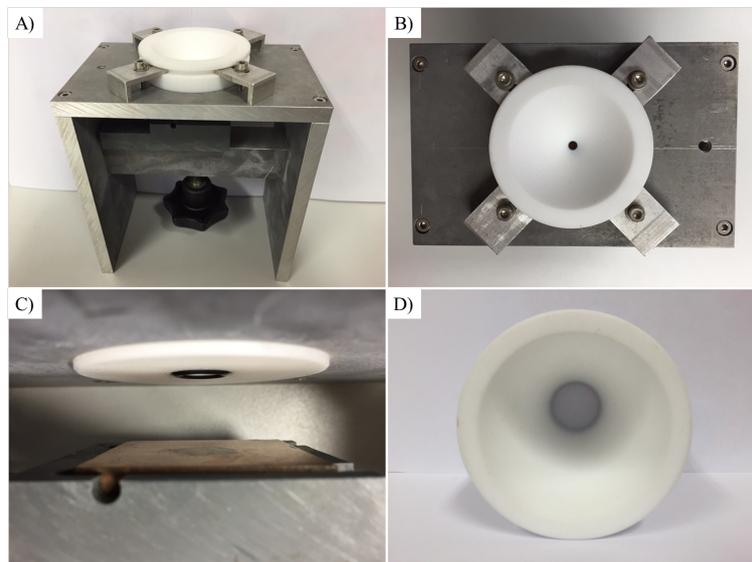


Abb. 3.4: Aufnahmen der Anodisierungsapparatur; (A) Gesamtansicht, (B) Aufsicht, (C) Nahaufnahme der Öffnung mit Dichtring, (D) Behälter für größere Substrate.

Die Ti-Folien, welche in einer 0,804 M K_2HPO_4 -Glycerinlösung anodisiert wurden, wurden nach erfolgter Anodisierung einen Tag in entionisiertem Wasser gelagert und anschließend im US-Bad mit 30 %-iger H_2O_2 -Lösung für 30 min angeätzt. Nach Reinigung mit dest. Wasser und Aceton wurden die anodisierten Ti-Folien im N_2 -Strom getrocknet. Zum Entfernen von eventuell gebildetem „Nanogras“ auf der Oberfläche wurden diese kurz in ein US-Bad getaucht, sodass im Anschluss daran die Befüllungsversuche der Kapillaren in der

TiO₂ Schicht stattfinden konnten.

Tab. 3.5: Versuchsparameter aller durchgeführten Anodisierungsexperimente von Ti-Folien zur Darstellung poröser Oberflächen unterschiedlicher Morphologien.

Elektrolyt	Zusatz/Konz. [mol*L ⁻¹]	Potential [V]	Dauer [h]
EG + 2 Vol-% H ₂ O	NH ₄ F/0,3	55	1,5 + 3
EG + 3 Vol-% H ₂ O	NH ₄ F/0,15	60 + 80 + 100	2
Glycerin:H ₂ O 1:1	NH ₄ F/0,135	10 + 15 + 20 + 25	2
Glycerin:H ₂ O 1:1	NH ₄ F/0,27	35	2
EtOH:H ₂ O 1:1	NaCl + NaClO ₄ /0,05	36	1 min
Glycerin	K ₂ HPO ₄ /0,804	50	2 bei 175 °C/ 8 bei 85 °C

3.1.6.2 Darstellung und Spincoating von stabilisierten P25-Suspensionen

Als Dispersionsmittel wurde eine Mischung von 50 Vol-% Wasser und 50 Vol-% *i*-PrOH verwendet. In dieser Mischung wurde zunächst eines der beiden untersuchten Polymere gelöst (Pluronic P123, M_n=5.750 g*mol⁻¹ bzw. PEG, M_n=35.000 g*mol⁻¹), bevor unter Rühren langsam die entsprechende Menge P25 zugegeben wurde. Der pH-Wert wurde erst nach Zugabe des P25 mit HAc < 3 eingestellt. Die Einstellung der gewünschten Zusammensetzung der P25-Suspension kann im Anschluss ggf. durch Zugabe der entsprechenden Komponente(n) erfolgen, wobei die Kontrolle des pH-Wertes essentiell ist. Nach Fertigstellung der Suspension muss diese für mindestens 24 h bei RT gerührt werden. Unmittelbar vor der Substratbeschichtung mittels Spincoating wurden die Suspensionen für 30 min in ein US-Bad gegeben. Für die Beschichtung wurden die Suspensionen unter Rühren mit Hilfe einer Eppendorfpipette auf das Substrat gegeben und der Spincoating-Prozess nach vollständiger Spreitung auf der Oberfläche gestartet.

Beschichtungen von P25 auf Glas wurden mit einem Spincoater der Firma Laurell Technologies Corporation vom Typ WS-400B-6NPP/LITE hergestellt. Das zu beschichtende Substrat wurde auf dem Chuck des Spincoaters platziert und durch einen Unterdruck, welcher über einen Membranpumpe erzeugt wurde, fixiert. Als Chucks standen verschiedene Aufsätze zur Verfügung, welche je nach verwendetem Substrat zum Einsatz kamen. So können mit dem Originalbauteil größere Substrate ab ca. 40x40 mm² beschichtet werden und mit einem weiteren Aufsatz Substrate bis zu einer Mindestgröße von 10x10 mm². Für kleinere Substrate als 10x10 mm² steht ein zweiter Aufsatz zur Verfügung, sodass auch beispielsweise die Rundgläser beschichtet werden können, welche in der kombinatorischen HT-Filmsynthese zur Anwendung kamen. Weiterhin wurde eine Hülse gefertigt, welche in die Beschichtungsöffnung des Spincoaters eingesetzt wird. Diese dient als Führung der verwendeten Pipettenspitzen, um so eine präzise Applikation der Suspensionen zentral auf dem Glassubstrat zu ermöglichen. In Abb. 3.5 sind die verschiedenen Spincoating-Aufsätze sowie die Führungshülse gezeigt.

Alle Spincoating-Versuche wurden bei maximaler Beschleunigung des verwendeten Gerätes durchgeführt. Die Dauer eines Beschichtungsprozesses wurde ausreichend hoch gewählt, sodass überschüssige Suspension sicher abgeschleudert wurden und die aufgebrauchte Schicht trocken war. In Vorversuchen und der Darstellung erster polymerhaltiger Suspensionen wurden verschiedene Drehgeschwindigkeiten und -programme getestet, wobei die besten Ergebnisse bei 6.000 U*min⁻¹ für 1 min erhalten wurden. Bei allen Beschichtungsvorgängen wurde stets darauf geachtet, dass das Applikationsvolumen der Suspension für eine vollständige Benetzung des verwendeten Substrates ausreichte. Alle verwendeten Substrate wurden unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess, zur Erhöhung der Benetzbarkeit, für 30 min einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen.

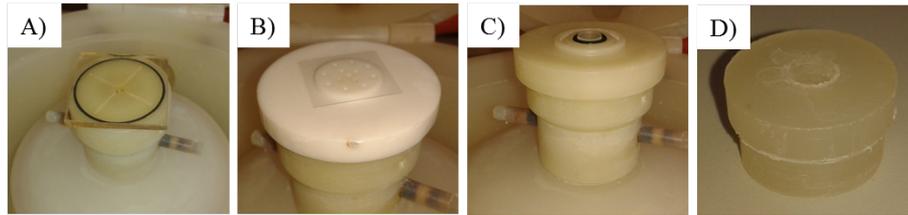


Abb. 3.5: (A) Originalaufsatz des Spincoaters, Aufsatz für (B) Substrate bis zu einer Mindestgröße von $10 \times 10 \text{ mm}^2$, (C) kleinere Substrate als $10 \times 10 \text{ mm}^2$. (D) Führungshülse zur einfacheren und präziseren Applikation der verwendeten Suspensionen.

Nach jeder erfolgten Schichtapplikation wurden die Substrate auf einer Heizplatte bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 15 min getrocknet und nach Fertigstellung aller Beschichtungsvorgänge bei einer Temperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h kalziniert. Die Aufheizrate betrug $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

3.1.7 Oberflächenmodifizierung von porösen und unporösen Substraten

Für die UV/Ozon-Behandlung wurde ein Gerät vom Typ PSD-UV4 der Firma Novascan verwendet, welches mit Hilfe einer Quecksilberdampfampe UV-Strahlung mit den Wellenlängen 185 nm und 254 nm erzeugt und somit die Bildung von Ozon induziert. Neben der Befreiung von organischen Verunreinigungen führt eine UV/Ozon-Behandlung zu einer Erhöhung der Hydrophilität der Oberfläche. Alle Substrate wurde stets unmittelbar vor einer Oberflächenmodifizierung oder vor weiteren Arbeitsschritten einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen.

3.1.7.1 Imprägnierung TiO_2 -NTs

Für die Imprägnierung wurden Ti-Folien von Advent Materials verwendet, welche in einer $0,135 \text{ M NH}_4\text{F}$ und einer 1:1 Mischung von Wasser und Glycerin für 2 h bei 20 V anodisiert werden. Der Innendurchmesser der resultierenden TiO_2 -NTs beträgt $70 \pm 15 \text{ nm}$. Die anodisierte Ti-Folie wurde vor der Imprägnierung für 30 min einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen und anschließend auf einen Nd-Magneten gelegt. Auf die Ti-Folie wurde ein röhrenförmiger Nd-Magnet mit einem Innendurchmesser von 6,5 mm, einem Außendurchmesser von 9,5 mm und einer Stärke von 2 mm platziert, sodass die Ti-Folie durch die beiden Nd-Magnete fixiert wurde. In den röhrenförmigen Nd-Magneten wurden dann $50 \mu\text{L}$ einer $0,01 \text{ M Co}(\text{NO}_3)_2$ wässrigen Lösung gefüllt, der Aufbau in einen Exsikkator gegeben und mit Hilfe einer Membranpumpe ein Vakuum erzeugt. Nach wenigen Sekunden bildeten sich Luftblasen unmittelbar auf der anodisierten Fläche. Nach vollständiger Evaporation des Wassers wurde die imprägnierte Ti-Folie bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ für 4 h und einer Aufheizrate von $30 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ kalziniert. In Abb. 3.6 sind zur Verdeutlichung des Vorgehens unter (A) die einzelnen Komponenten, unter (B) der Zusammenbau und unter (C) eine Nahaufnahme des Aufbaus dargestellt.

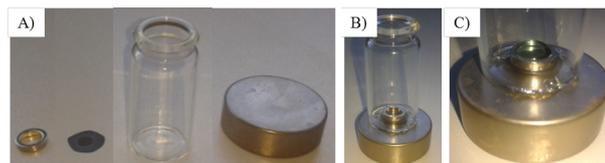


Abb. 3.6: Versuchsaufbau für die Imprägnierung von TiO_2 -NTs. (A) Einzelkomponenten, (B) Zusammenbau und (C) Nahaufnahme.

3.1.7.2 Oberflächenmodifizierung von porösen P25-Substraten

Die untersuchten P25-Substrate wurden unmittelbar vor einer Oberflächenmodifizierung über einen Zeitraum von 60 min einer UV/Ozon-Behandlung unterzogen. Als Lösungsmittel der getesteten Oberflächenmodifikatoren wurde THF verwendet, da niedere Alkohole während der Substrattrocknung zu einer Inhomogenisierung der aufgetragenen P25-Schicht führten. In diesem Lösungsmittel wurden je nach Löslichkeit der verschiedenen Reagenzien unterschiedlich konzentrierte Lösungen angesetzt (siehe Tab. 3.6).

Tab. 3.6: Konzentrationen der verschiedenen Oberflächenmodifikatorlösungen für die Oberflächenmodifizierung von P25-Substraten bei Verwendung von THF als Lösungsmittel.

Oberflächenmodifikator	Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
Dodecylcarbonsäure	0,1
Dodecylphosphonsäure	0,1
Ölsäure	0,1
Oleylamin	1
n-Butylamin	1
Octylamin	1
Dodecylamin	1
Tetradecylamin	0,055
Hexadecylamin	0,055

Die P25-Substrate wurden in eine flache Keramikschaale gegeben und die Lösungen mit den unterschiedlichen Oberflächenreagenzien vorsichtig aufgeschüttet, sodass diese vollständig bedeckt war. Die Keramikschaale wurde über einen Immersionszeitraum von ca. 1–2 min zur besseren Durchmischung und damit einhergehenden Beschleunigung des Adsorptionsprozesses leicht geschüttelt. Anschließend wurde das Substrat vorsichtig mit einer Teflonpinzette entnommen und mehrfach mit reinem THF gewaschen. Der komplette Vorgang der Hydrophobierung und Waschung wurde mindestens dreimal wiederholt, um eine möglichst vollständige Belegung der Oberfläche mit dem Oberflächenreagenz garantieren zu können. Im Anschluss daran wurde das Substrat vorsichtig im N_2 -Strom getrocknet und für 30 min im Trockenschrank bei einer Temperatur von 50 °C aufbewahrt. Die Oberflächenmodifizierung der Substrate sollte insbesondere bei Verwendung der verschiedenen Amine zeitnah zum geplanten Druckprozess erfolgen, um eine photokatalytische Zersetzung dieser durch TiO_2 vorzubeugen.

3.1.7.3 Oberflächenmodifizierung von unporösen Substraten

Zur Identifizierung geeigneter Silane wurden die ersten Hydrophobierungsversuche auf Objektträgern, welche unmittelbar vor der Modifizierung einer 30 minütigen UV/Ozon-Behandlung unterzogen wurden, durchgeführt. Hierzu wurden die Objektträger in flache Keramikschaalen gegeben und mit den verschiedenen Silanen überschichtet. Die langkettigen Perfluorsilane 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyldimethylchlorosilan und 1H,1H,2H,2H-Perfluordodecyltrichlorosilan wurden vorher in Chloroform mit einer Konzentration von $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ gelöst. Während des 1–2 minütigen Immersionsvorgangs wurden die Keramikschaalen vorsichtig geschüttelt. Nach der Immersion wurden die Gläser mit einer Pinzette aus den Keramikschaalen entnommen, nacheinander mit EtOH und Aceton gewaschen und im N_2 -Strom getrocknet. Auf diesen Substraten wurden anschließend Kontaktwinkelmessungen gegen dest. Wasser und die Lösungsmittelmischungen bestehend aus *n*-BuOH:PAC:Additiv (Additiv=FA oder ME) mit einer Zusammensetzung von 45:50:5 Volumenanteilen durchge-

führt.

Zur Darstellung von Substraten für den Inkjet-Druck dünner Filme wurden Cerangläser mit den ungefähren Maßen $100 \times 110 \text{ mm}^2$ mit dem am besten geeigneten Silan Me_2SiCl_2 hydrophobiert. Hierfür wurde eine flache Schale aus Teflon angefertigt, in welche das Substrat vollständig eingelegt werden kann. Die UV/Ozon-Behandlung vor der Hydrophobierung betrug hier zunächst 30 min, wurde aber später auf einen Zeitraum von 60 min verlängert. Die Arbeitsschritte erfolgten weiterhin analog denen bei der Hydrophobierung der Objektträger. Zur Schaffung von hydrophilen Spots in einer hydrophoben Matrix wurden Masken aus Aluminium angefertigt, welche auf das oberflächenmodifizierte Ceranglas aufgesetzt wurden. Um eine vollständige Entfernung des oberflächengebundenen Silans zu erreichen, wurde das Glassubstrat samt Maske einer 60 minütigen UV/Ozon-Behandlung unterzogen. Substrate, welche auf diese Weise erzeugt wurden, wurden in ersten Druckversuchen dünner Filme über IJP-Methoden untersucht.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde eine thermisch stabile Oberflächenhydrophobierung benötigt, welche über eine modifizierte Variante dieser Methode dargestellt werden konnte. Die Darstellung einer mit Me_2SiCl_2 hydrophobierten Oberfläche erfolgte analog den hier beschriebenen Techniken. Nach vollständiger Hydrophobierung wurde die Maske mit den rechteckigen Aussparungen auf das Glas gesetzt und in diese die Rundgläser, welche bei der kombinatorischen HTS verwendet wurden, eingesetzt. Die Maske wurde nun vorsichtig entfernt, sodass es zu keinem Verrutschen der Rundgläser kommt. Bei Bedarf könnten diese Rundgläser auch mit einem lösemittellöslichen Kleber übergangsweise festgeklebt werden. Dieses Substrat, auf dem sich die Rundgläser auf den später erzeugten hydrophilen Spots befinden, wurde anschließend einer 60 minütigen UV/Ozon-Behandlung unterzogen. Durch diesen Prozess entsteht eine hydrophile Matrix, in welcher sich kreisförmige hydrophobe Spots befinden. Das Substrat wurde danach analog dem oben beschriebenen Verfahren mit einer 0,05 M Lösung von $\text{PFC}_{10}\text{Me}_2\text{SiCl}$ in Chloroform hydrophobiert und gereinigt. Das gesamte Substrat wurde im Anschluss daran erneut einer 60 minütigen UV/Ozon-Behandlung unterzogen, um an die Oberfläche gebundenes Dimethylsilan zu entfernen, sodass schließlich eine hydrophobe Matrix mit darin liegenden hydrophilen, kreisförmigen Spots erzeugt wurde.

Weitere Bedruckungsversuche mit einem Inkjet Printer hatten gezeigt, dass genanntes Konzept zur Erzeugung einer thermisch stabilen hydrophoben Matrix weiter modifiziert werden muss, um eine ausreichende Güte der Oberflächenmodifizierung erreichen zu können. Hierzu wurde das Substrat vor der Hydrophobierung mit Me_2SiCl_2 einer 60 minütigen UV/Ozon-Behandlung unterzogen und der Hydrophobierungsprozess mit diesem Reagenz insgesamt dreimal wiederholt. Nach dieser Optimierung steht nun ein geeignetes Verfahren zur Darstellung einer thermisch stabilen, hydrophoben Matrix mit darin enthaltenen hydrophilen Spots zur Verfügung.

3.1.8 Versuche zur Darstellung von SnO_2 -basierten Presslingen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach van der Pauw¹

Die Darstellung mechanisch stabiler Presslinge stellte ein grundlegendes Problem dar, für welches bisher keine Lösung zur Verfügung steht. Im Nachfolgenden sind daher alle Versuche aufgeführt, welche diesbezüglich unternommen wurden.

Alle Proben wurden in einer hydraulischen Presse von Enerpac verpresst, wobei der Presslingsdurchmesser in allen Fällen 8 mm betrug und der Anpressdruck von 20–50 kN variiert wurde. Bei allen Versuchen wurde der jeweilige Druck über einen Zeitraum von mindestens 1 min aufrecht erhalten. Weiterhin wurden die Probenpulver in einer Kugelmühle vom Typ Pulverisette 7 der Firma Fritsch über Zeiträume von 1–8 h vermahlen. Das verwendete Mahlwerkzeug war in allen Fällen aus Achat gefertigt, wobei Mahlkugeln mit einem Durch-

messer von 8 mm bzw. 3 mm zum Einsatz kamen. Bei den größeren Mahlkugeln wurden 2 Stück in einen Mahlbecher gegeben, bei den kleineren 200. Als Dispergiermittel wurde *n*-Pentan verwendet. Bis einschließlich Kap. 2.1.5 wurden Schichten des zu untersuchenden Materials auf KBr als Presslingsträger aufgebracht. Hierzu wurde KBr trocken in der Kugelmühle für 30 min auf mittlerer Stufe vermahlen. Von diesem Pulver wurden je Pressling 195,8 mg (resultiert in einer mittleren Schichtdicke von 1,42 mm) eingewogen und in das Presswerkzeug gegeben. Nach leichtem Anpressen mit einem Stempel wurde 1–2 Spatelspitzen des zu verpressenden Materials aufgegeben und gleichmäßig über dem angepressten KBr verteilt. Anschließend wurde ein Druck von 20 kN über 1 min aufrecht erhalten.

Ab Kap. 2.1.6 wurde versucht, Presslinge vollständig aus dem zu untersuchenden (dotierten) Zinnoxid herzustellen. Da die durchgeführten Versuche zu keinem Erfolg führten, werden diese im Folgenden nur zusammenfassend erläutert, wobei ggf. beobachtete Tendenzen genannt werden.

Die Probenpulver wurden über verschiedene Zeiträume von 1–8 h auf maximaler Stufe der verwendeten Kugelmühle gemahlen. Tendenziell führten längere Mahlzeiten zu stabileren Presslingen. Auch die Verwendung von 200 Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 3 mm im Gegensatz zu 2 Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 8 mm führte zu einem deutlich besseren Ergebnis. So wurde von Pulvern, welche auf diese Weise gemahlen wurden, in einigen Fällen Presslinge erhalten, welche zumindest zerstörungsfrei aus der Presse entfernt werden konnten. Auch schienen die Pulver bei Verwendung von 200 Mahlkugeln nach dem Prozess homogener zu sein. Der Pressdruck wurde in einem Bereich von 20–50 kN variiert, hatte aber keinen signifikanten Einfluss auf die Stabilität der erhaltenen Presslinge. Analog wurde versucht, PVA bzw. PEG als Binder zu verwenden. Hierzu wurden wässrige PVA- bzw. PEG-Lösungen angesetzt und mit einer definierten Menge an Probenpulver vermischt und langsam unter Rühren auf einem Magnetrührer das Lösungsmittel über 1–2 Tage abgedampft. Der Gehalt an Polymer betrug in den Versuchen jeweils 1 wt-% bzw. 5 wt-% der Gesamtmasse. In diesen Fällen konnten zwar vermehrt intakte Presslinge erhalten werden, welche aber spätestens unter den mechanischen Belastungen während den Leitfähigkeitsmessungen zerbrachen. Auch im Anschluss daran durchgeführte Sinterversuche bei einer Temperatur von 1250 °C über einen Zeitraum von 96 h führten weder bei reinen Materialpresslingen, noch bei Polymerbeladenen zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität. Ebenfalls wurden an den getrockneten Gelen dotierter Zinnoxide TGA-Messungen durchgeführt, um die Temperatur des maximalen Massenverlustes zu ermitteln. Anschließend wurden getrocknete Gele knapp oberhalb dieser Temperatur kalziniert, vermahlen und über die oben beschriebenen Techniken verpresst und bei Temperaturen von 700–1250 °C gesintert. Hieraus konnten tendenziell wieder häufiger intakte Presslinge erhalten werden, welche aber ebenfalls den mechanischen Ansprüchen während den Messungen nicht standhielten.

3.2 Angewandte Methoden

3.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenbeugungsdiffraktogramme aller Probenpulver wurden an einem X'Pert Pro von PANalytical aufgenommen. Das Gerät verfügt über ein Theta-Theta-Goniometer. Die Proben wurden als Flachpräparat in Reflexion gemessen. Über eine Cu-Feinfokusröntgenröhre wurde gefilterte Cu-K α -Strahlung mit einem α_1 : α_2 -Dublett erzeugt. Die Schrittweite betrug bei allen Messungen jeweils 0,0131 °/min mit einer Gesamtmessdauer von 2 h. Für die Messungen wurden gemahlene oder gemörserte Probenpulver auf einen PMMA-Probenträger mit einer Vertiefung im Zentrum gegeben und mit Hilfe eines Objektträgers plan gestrichen. Die

qualitativen Phasenanalysen erfolgten mit der Software *X'Pert Highscore Plus Version 2.2c* und die Realbauanalysen wurden mit *Topas 4.2* von Bruker nach der Methode der Fundamentalparameter³¹⁸ durchgeführt. Zur Ermittlung der Geräteparameter des Diffraktometers für die Rietveldanalysen wurde LaB_6 als Referenz verwendet.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Messungen wurden an einem REM JEOL SEM-7000 mit einer JEOL in-lens Schottky-Feldemissions-elektronenquelle im Lehrstuhl für Experimentalphysik der Arbeitsgruppe von Prof. R. Birringer an der Universität des Saarlandes aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung bei allen Messungen betrug jeweils 20 kV bei maximalem Sondenstrom von 200 nA. Elementanalysen wurden mit einem energiedispersivem Röntgenspektrometer Genesis 200 der Firma EDAX durchgeführt. Die Quantifizierung der erhaltenen Signale erfolgte nach der ZAF-Korrektur. Alle Proben wurden auf einem Aluminiumprobeträger mit Kohlenstoffklebefilm befestigt. Die untersuchten Filme auf Rundgläsern wurden mit Hilfe eines klebbaren Kupferdrahtes zu dem Kohlenstofffilm kontaktiert. Die untersuchten P25-Substrate wurden für 60 s mit Gold besputtert und ebenfalls mit klebbarem Kupferdraht zu dem Kohlenstofffilm kontaktiert.

3.2.3 Leitfähigkeitsmessungen nach van-der-Pauw¹

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte nach der 4-Punkt- oder van-der-Pauw-Methode¹. Als Elektrodenstifte wurden goldbeschichtete Messspitzen aus Berylliumkupfer der Firma Bürklin vom Typ F772.11 mit einem Durchmesser von 0,7 mm, einer Federkraft von 150 cN bei einer Vorspannung von 60 cN, verwendet. Diese wurden in einer angefertigten Halterung aus PEEK eingespannt, wobei die Dimension der Halterung so gewählt wurde, dass diese in die Mikrodosierkopfhalterung des verwendeten Autodrop Systems eingebaut werden kann. Zur Messung wurde für das Screening und die Vorversuche ein Keithley 2700 Multimeter verwendet und für alle weiteren Versuche ein Keithley 2400 Sourcemeter. Die Messdatenaufnahme erfolgte über ein gerätegebundenes *LabVIEW*-Programm (je nach verwendetem Gerät: *K2700.vi* oder *K2400.vi*). Das aufgebaute Screeningsystem zu Leitfähigkeitsmessungen orientiert sich an den Arbeiten von M. Roth³¹⁹, welche an der Entwicklung eines Messstandes zur Bestimmung des temperaturabhängigen Widerstandes gearbeitet hatte. Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes von KBr-geträgerten Presslingen wurde wie folgt durchgeführt. Für jede der Proben wurde eine definierte Menge KBr von 195,8 mg eingewogen, deren exakte Dicke für einen standardisierten Druckvorgang (200 bar für 1 min) in Vorversuchen mit Hilfe einer Millimeterschraube bestimmt wurde. Aus der bekannten Dicke des reinen KBr-Presslings kann die Dicke der aufgedruckten Materialschicht anschließend durch einfache Subtraktion beider Werte bestimmt werden. Der spezifische Widerstand des Materials kann mit Hilfe der Formel

$$\omega = \frac{R * \pi * d}{\ln(2)} \quad (3.2)$$

berechnet werden, wobei ω dem spezifischen Widerstand in $\Omega \cdot \text{cm}$, R dem gemessenen Widerstand in Ω und d der Schichtdicke des Materials in cm entspricht.

3.2.4 Aufbau des Screenings zur automatisierten Bestimmung der Leitfähigkeit

Für das entwickelte Screeningsystem werden verschiedene Programme benötigt. Bei diesen handelt es sich um die *LabVIEW*-Software zur Aufnahme der Leitfähigkeitsdaten (je nach verwendetem Gerät: *K2700.vi* oder

K2400.vi), der *Autodrop*-Software zur x-,y-,z-Steuerung der Positioniereinheit, einem Tabellenkalkulationsprogramm (*Positionstemplat Rack LFK.xls*) und der Software *Makro Tools Works (ScreeningLFK.4tw)*, welche zur Verknüpfung der einzelnen Softwarepakete dient. Generell wurde in dieser Arbeit mit zwei unterschiedlichen Methoden zur Erfassung der Leitfähigkeitsdaten gearbeitet. Das Screening der kombinatorischen Dünnfilmbibliothek (s. Kap. 2.1.4) wurde so durchgeführt, dass zuerst von allen Bibliotheksmitgliedern die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und die Messdatei separat abgespeichert wurde, bevor die Leitfähigkeit der gesamten Bibliothek auf einer geringfügig versetzten Elektrodenposition ermittelt wurde. Nach diesem Ablauf wurde die Leitfähigkeit auf insgesamt fünf verschiedenen Elektrodenpositionen ermittelt und anschließend aufgetragen. Dieses Vorgehen empfiehlt sich beim Screening umfangreicherer Bibliotheken aufgrund einer einfacheren Programmierung und Datenaufarbeitung. Für die gedruckten Filme wurde zuerst der elektrische Widerstand je Bibliotheksmitglied aller verschiedener Elektrodenpositionen ermittelt, bevor weiter verfahren wurde.

Zunächst müssen die Startkoordinaten der Messelektrode ermittelt werden. Aufgrund der gleichen Dimensionen der zugrundeliegenden Bibliotheksarchitektur beider HT-Filmsynthesetechniken können die Startkoordinaten der Messelektrode unter Zuhilfenahme der Markierungspunkte des gefertigten, zur Fixierung der Rundgläser verwendeten, Edelstahlracks ermittelt werden. Die x- und y-Koordinaten dieser Position werden anschließend in das entsprechende Templat (*Positionstemplat Rack LFK.xls*) zur Berechnung aller Positionskordinaten eingetragen. Der Wert der z-Koordinate wird separat, zur korrekten Ermittlung an einem beliebigen Bibliotheksmitglied bestimmt und später im entsprechenden Fenster innerhalb der *Autodrop*-Software eingetragen. Das verwendete Positionierungstemplat berechnet alle x-y-Koordinaten einer Bibliothek in zwei separaten Spalten, in welcher die x- und y-Werte aufgeführt sind. So können beispielsweise 100 verschiedene Positionen in einer zweiseitigen Tabelle mit insgesamt 10 Zeilen dargestellt werden, sodass durch Permutation der Werte beider Spalten alle absoluten Koordinaten erfasst sind und eine einfachere Programmierung der MTW-Software möglich ist. Der Programmablauf der MTW-Software ist ebenfalls vorgefertigt und bedarf lediglich einer Anpassung der Gesamtzahl der zu screenenden Bibliotheksmitglieder. Neben der Information über die Anzahl der zu vermessenden Verbindungen benötigt diese Software Informationen über die Dauer einer Leitfähigkeitsmessung auf einer Elektrodenposition. Die Messdauer hängt grundsätzlich von der Anzahl aufzunehmender Messpunkte und dem verwendeten Gerät zur Messdatenerfassung ab. Bei der Verwendung des Keithley 2700 Multimeters werden für einen Messpunkt 5 s benötigt, bei dem Keithley 2400 Multimeter 20 s. Bei dem Keithley 2700 Multimeter muss neben der gewünschten Anzahl an Messpunkten je Elektrodenposition noch ein zusätzlicher Messpunkt angegeben werden, da bei der Datenübertragung vom Gerät zum Computer der erste Messwert aus unbekanntem Gründen immer einen „unendlichen“ Widerstand liefert. So beträgt die Gesamtmessdauer auf einem Bibliotheksmitglied für die Aufnahme von insgesamt 11 Messpunkten 55 s, auf welche zusätzlich 5 s für interne Schaltprozesse des Multimeters addiert werden müssen. Dieser Wert von 60 s muss in alle Zeilen des MTW Programmes, in welchen der Wartebefehl zur Messdatenaufnahme steht, eingetragen werden. Für ein standardisiertes Verfahren bleibt dieser Wert für alle Bibliotheken gleich.

Innerhalb der *Autodrop*-Software wurde zur Positionierung der Elektrode der Reiter „dispensing options“ verwendet. Hier kann das Feld, in welchem die Koordinaten stehen, ausgewählt werden und neue Koordinaten eingetragen werden. Zusätzlich muss der benötigte z-Wert nur einmal eingetragen werden, sofern nach erfolgter Positionierung der „cancel“-Schalter betätigt wird. Weiterhin wird über diese Option zwischen zwei Bewegungen die z-Achse auf höchste Position gesetzt, sodass es grundsätzlich zu keinen Problemen beim Anfahren mehrerer Bibliotheksmitglieder nacheinander kommen kann.

Bei Verwendung der MTW-Software müssen einmalig alle Positionen „auf dem Monitor“ der benötigten Fel-

der ermittelt werden, sofern diese unveränderlich sind. Dies beinhaltet neben der gewählten Auflösung des Monitors zusätzlich die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Programme geöffnet wurden, als auch deren Ausrichtung bzw. Größe auf dem Bildschirm. Hier empfiehlt es sich alle Programme im Vollbildmodus zu öffnen. Weiterhin mussten diese Koordinaten nach einem Softwareupdate der Autodrop Software neu ermittelt werden. Zur Ermittlung der Positionskordinaten empfiehlt sich die Aufnahmefunktion von MTW. Diese wird einfach gestartet und der Benutzer fährt mit der Maus das entsprechende Feld an und stoppt nach kurzer Wartezeit die Aufnahmefunktion. Diese Koordinationsdaten werden anschließend in der MTW-Software dargestellt. So wird verfahren, bis alle möglichen Werte ermittelt sind, welche dann in das Makro an der entsprechenden Stelle eingebunden werden.

Der allgemeine Ablauf des MTW-Programmes ergibt sich somit folgendermaßen:

Kopieren x-Koordinaten aus Templat

```
<wx>(500,0)<mm>(328,1017)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu>
<mm>(390,187)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
<keys><ctrl>c<ctrl><wx>(300,0)<cmds>
```

Einfügen x-Koordinaten in Autodrop

```
<mm>(240,1019)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
<mm>(82,288)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(500,0)
<mm>(603,483)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mm>(539,483)<wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
<keys><ctrl>v<ctrl><wx>(300,0)<cmds>
```

Kopieren y-Koordinaten aus Templat

```
<wx>(500,0)<mm>(328,1017)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
<mm>(499,187)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
<keys><ctrl>c<ctrl><wx>(300,0)<cmds>
```

Einfügen y-Koordinaten in Autodrop

```
<mm>(240,1019)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
<mm>(600,511)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mm>(520,511)<wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
<keys><ctrl>v<ctrl><wx>(300,0)<cmds>
```

Befehl geben zum Anfahren der Position

```
<mm>(582,449)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(10000,0)
<mm>(867,697)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(2000,0)
```

LabVIEW-Programm starten zur Messaufnahme

```
<mm>(487,1007)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(200,0)
```

Warten

```
<mm>(60,69)<wx>(200,0)<mlbd><wx>(200,0)<mlbu><wx>(60000,0)
```

Dieser hier genannte Befehlsblock bezieht sich jeweils auf ein Bibliotheksmitglied, wobei zur Abrasterung einer Materialbibliothek diese Blöcke entsprechend untereinander kopiert werden. Für jeden der Befehlsblöcke muss lediglich die x-y-Position im Templat (*ScreeningLFK.4tw*) angepasst werden, sodass alle Tabellenwerte hier durchpermutiert wurden.

Für alle durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen unter Zuhilfenahme der Positionierungseinheit MD-P-802 wurde diese an fünf, jeweils in x-y-Richtung um 0,5 mm versetzten, Elektrodenpositionen aufgezeichnet. Die Reihenfolge der Positionierung erfolgte in allen Versuchen nach dem gleichen Schema. In Tab. 3.7 ist dieses Schema an einem Beispiel aufgeführt.

Tab. 3.7: Verschiedene Koordinaten auf einem Bibliotheksmitglied, auf welchen Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden.

rel. Position	x-Koordinate	y-Koordinate
center	50	50
++	50,5	50,5
+-	50,5	49,5
--	49,5	49,5
-+	49,5	50,5

3.2.5 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen wurden an einem Tensiometer der Firma KSV instruments vom Typ KSV-CAM100 durchgeführt. Das Gerät dient zur optischen Bestimmung des Kontaktwinkels, wobei mit Hilfe einer Firewire IEEE 1394 Digitalkamera ein Bild des liegenden Tropfens aufgezeichnet wird. Die Kontaktwinkel wurden nach der Methode des liegenden Tropfens durch eine Kurvenfitfunktion nach Young-Laplace bestimmt und anschließend im *.pdf-Format ausgegeben. Die Aufgabe der Tropfen erfolgte über eine Hamiltonspritze mit einem Gesamtvolumen von 1 mL, wobei für alle Messungen stets das gleiche Tropfenvolumen aufgegeben wurde, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der verschiedenen Kontaktwinkel untereinander zu erreichen. Dieses Tropfenvolumen wurde über zwei Markierungslinien innerhalb der Software angepasst und betrug ca. 3 μL . Für die Aufnahme der Messdaten wurden unmittelbar nach Applikation des Tropfens, wenn nicht anders angegeben, 30 Bilder in einem zeitlichen Abstand von 100 ms aufgezeichnet und danach der linke und rechte Kontaktwinkel bestimmt. Diese Messung wurde, wenn nicht anders angegeben, auf 10 verschiedenen Positionen auf dem zu untersuchenden Substrat durchgeführt, um die Homogenität der Oberflächenmodifizierung abschätzen zu können.

3.2.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Bestimmung des Massenverlustes ausgewählter $\text{Ta}_x\text{Sn}_{1-x}$ erfolgte an einer TGA/DSC 1/HT/266 der Firma Mettler Toledo. Die Gase wurden über einen Gascontroller GC10 von Mettler Toledo dosiert, wobei die Messungen bei einer Gesamtflussrate von 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ Waagenspülgas durchgeführt wurden. Als Gasstrom wurde für die Messungen entweder synthetische Luft oder Stickstoff verwendet. Die Aufheizrate aller durchgeführten Experimente betrug 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, wobei die Messungen bis zu einer Temperatur von 1200 $^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden. Die Abkühlrate betrug 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Als Probenbehälter wurden Korundtiegel verwendet. Zur Korrektur des Auftriebs, welche während den Messungen auftrat, wurde vor und nach jeder Messung ein leerer Tiegel unter gleichem Temperaturprogramm und gleicher Gaszusammensetzung vermessen und die hier ermittelten Messdaten von den eigentlichen Messdaten der untersuchten Proben subtrahiert. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *Star^e System Version 12.00a*.

3.2.7 Bestimmung der katalytischen Aktivität im Gasphasenströmungsreaktor

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität imprägnierter P25-Proben bezüglich der CO-Oxidation wurde an einer konventionellen Gasphasenanlage durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abb. 3.7 dargestellt ist³²⁰. Die Trennung und Quantifizierung der Produktgaszusammensetzung erfolgte über einen Mikro-gaschromatograph, die Dosierung der Gase über Massendurchflussregler. Die verwendeten Rohrreaktoren aus Quarzglas hatten eine Länge von 300 mm und einen Innendurchmesser von 6,1 mm. Zur Bestimmung der

Eduktgaszusammensetzung wurde das Reaktionsgas durch einen zweiten mit Quarzsand gefüllten Reaktor geleitet, wobei beide Reaktoren durch einen Messingheizmantel auf Reaktionstemperatur gebracht wurden. Die Temperaturkontrolle erfolgte über einen JUMO iTron 16, wobei die Reaktortemperatur direkt im Katalysatorbett mit Hilfe eines NiCr-Ni Thermoelements erfasst wurde.

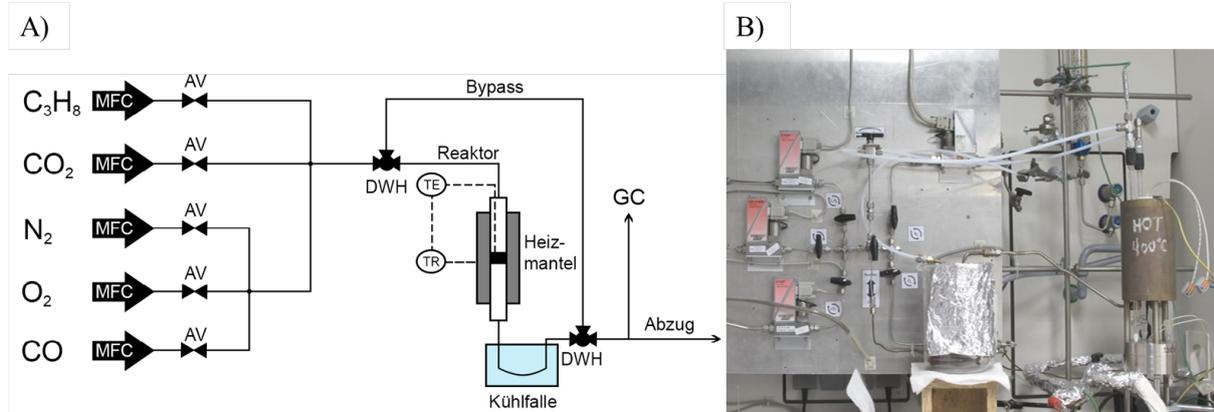


Abb. 3.7: (A) Schematischer Aufbau und (B) Fotografie der verwendeten Gasphasenanlage (MFC = Massendurchflussregler (engl. *mass flow controller*), AV = Absperrventil, DWH = Drei-Wege-Hahn, TE = Thermoelement, TR = Temperaturregler, GC = Zuleitung zum Gaschromatographen)³²⁰.

Für die Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden 20 mg des Katalysators mit 100 mg Quarzsand (jeweils die Siebfraktion von 100–200 μm) miteinander vermischt und auf einem Glaswollenbett innerhalb der Rohrreaktoren positioniert. Die Vorbehandlung der Proben erfolgte bei einer Temperatur von 400 $^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 90 min unter synthetischer Luft. Die Gesamtflussrate betrug bei allen Messungen jeweils 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurde eine Gaszusammensetzung von 10 Vol-% O_2 und 10,9 Vol-% CO in N_2 verwendet. Die Quantifizierung der Analyten erfolgte bei den Temperaturen von 100 $^{\circ}\text{C}$, 125 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ und 175 $^{\circ}\text{C}$, wobei bei allen Temperaturen die Gaszusammensetzung nach 45 min Betriebszeit bestimmt wurde.

3.2.8 Emissivitätskorrigierte Infrarotthermographie (eIIRT)

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität der über IJP-Techniken hergestellten Proben hinsichtlich der CO-Oxidation erfolgte unter Zuhilfenahme der eIIRT. Der experimentelle Aufbau der verwendeten Anlage ist in Abb. 3.8 schematisch dargestellt.

Die Temperierung des Reaktors erfolgte durch ein von unterhalb des Reaktors angebrachtes Heizfeld, welches über einen Temperaturregler vom Typ dTron 16.1 der Firma JUMO gesteuert wurde. Zur Temperaturmessung diente ein NiCr-Ni Thermoelement, welches in eine Vertiefung seitlich des Reaktorblockes eingeführt wurde. Hierdurch ergaben sich Temperaturunterschiede zwischen der gemessenen Soll-Temperatur und der auf der eingebauten Bibliothek vorherrschenden Ist-Temperatur. Diese Unterschiede können mit einer empirisch ermittelten Gleichung nach Weidenhof²⁷⁷ nach

$$T_{\text{ist}} = (0,9107 * T_{\text{soll}} - 4,6429) \quad (3.3)$$

abgeschätzt werden. Die Begasung des runden Reaktorblockes erfolgte durch Gaseinlässe, welche kreisförmig um diesen angeordnet waren, der Gasauslass saß zentral im Reaktorblock. Die Eduktgase wurden über Massendurchflussregler des Typs Mass-Flow (Fa. MKS Instruments) dosiert. Die Reaktionskammer wurde

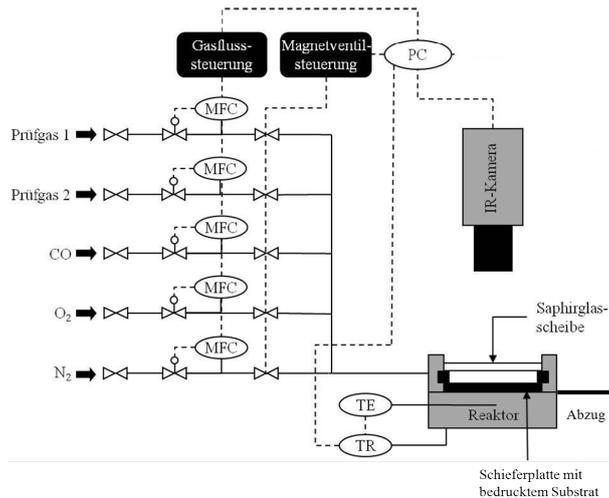


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau des verwendeten ecIRT-Setups²⁷⁷.

nach oben hin mit einer Saphirglasscheibe verschlossen. Zur Abdichtung dienten zwei Graphitringe, welche sich ober- und unterhalb dieser Saphirglasscheibe befanden.

Zur Erfassung der bei der Reaktion gebildeten Wärme wurde eine IR-Kamera von Thermosensirik mit einem PtSi-FPA-Detektor vom Typ PtSi 356 SM verwendet. Als optische Linsen dienten Ge-Linsen mit einer Brennweite von 28 mm, auf welche eine Nahlinse mit einer Brennweite von 170 mm aufgeschraubt wurde. Zur Bildaufnahme mit diesem Setup musste der Abstand zwischen IR-Kamera und Reaktor stark reduziert werden, wobei scharfe IR-Bilder bei einem ungefähren Abstand von ca. 1–2 cm zwischen Linse und Saphirglasscheibe erhalten wurden. Die Steuerung aller Komponenten erfolgte mithilfe der Software *IR Testrig*, sodass eine vollautomatisierte Messung möglich war. IR-Bilder wurden mit der Software *IRCAM* der Firma Thermosensirik aufgezeichnet. Das zu untersuchende, bedruckte Substrat wurde auf einer Schieferplatte mit zentralem Gasauslass positioniert, wobei dieses sowie die Kamera vom Zentrum des Reaktorblocks axial versetzt waren. Die Emissivitätskorrektur und die Temperaturkalibrierung erfolgten in einer Referenzgasatmosphäre bestehend aus 10 Vol-% O₂ in N₂. Hierzu wurde in einem Bereich von -4 K bis +6 K um die Messtemperatur in zehn Schritten ein Bild aufgezeichnet, um später die gemessene Emissivität einer Temperaturveränderung zuordnen zu können. Ebenso wurde nach erfolgter katalytischer Reaktion ein Hintergrundbild aufgenommen, welches bei der Auswertung der Daten von den Bildern während der Reaktion subtrahiert wurde, um so eventuell auftretende, irreversible Veränderungen des Katalysatormaterials erkennen zu können. Die Auswertung aller aufgezeichneten Bilddaten erfolgte mit der Software *IR Testrig*, mit welcher auch nach Einlesen der Kalibrationsdaten ein Differenzbild zwischen aufgenommenem Hintergrund- und Reaktionsbild erzeugt werden konnte. Die katalytischen Messungen wurden nach folgendem Schema durchgeführt, wobei hier lediglich die optimierten Messbedingungen aufgeführt sind. Die Gesamtgasflussrate betrug in allen Versuchen 50 mL·min⁻¹. Die Kalibrierung und das Hintergrundbild wurden bei einer Gaszusammensetzung von 10 Vol-% O₂ in N₂ durchgeführt, wobei zur Bestimmung der katalytischen Aktivität eine Gaszusammensetzung von 10 Vol-% O₂ und 10,9 Vol-% CO in N₂ gewählt wurde. Sowohl die Temperaturkalibrierung als auch das Hintergrundbild wurden nach Testung der katalytischen Aktivität aufgenommen. Alle Messungen wurden bei einer Soll-Temperatur von 225 °C durchgeführt, welches einer Ist-Temperatur von ca. 200 °C entspricht. Die Integrationszeit der Bildaufnahme betrug bei allen Versuchen 0,313 ms. Ebenso wurde bei allen aufgenommenen Bildern über 2000 Einzelbilder gemittelt.

4 Anhang

4.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 4.1: Verwendete Lösungsmittel.

Name	Reinheit	Hersteller
Ethanol	99 %	ZChL
Isopropanol	99,8 % extra dry	Acros Organics
Isopropanol	99,9 %	ZChL
n-Butanol	≥ 99 %	ZChL
Isobutanol	99 %	ABCR
n-Pentanol	≥ 98 %	Fluka
Cyclohexanol	99 %	ZChL
2-Methoxyethanol	99,5 %	Fluka
Ethanolamin	> 99 %	Sigma Aldrich
Triethanolamin	≥ 99 %	Sigma Aldrich
EG	z. Synthese	ZChL
Glycerin	99 %	ZChL
Ameisensäure	≥ 99 %	ZChL
Essigsäure	99,8 %	ZChL
Propionsäure	99 %	ZChL
Glyoxylsäure	50 gew-% in H ₂ O	Sigma Aldrich
Aceton	97 %	ZChL
Dichlormethan	> 99 %	ZChL
Trichlormethan	> 99 %	ZChL
n-Pentan	99 %	ZChL
Salpetersäure	65 % p. a.	ZChL
Salzsäure	37 % p. a.	ZChL
Schwefelsäure	≥ 98 % p. a.	ZChL
Wasserstoffperoxid	35 %	ZChL

4.1. Verwendete Chemikalien

Tab. 4.2: Verwendete Metallvorstufen.

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller
Zinn(IV)acetat	$\text{SnC}_8\text{H}_{12}\text{O}_8$	> 97 %	Alfa Aesar
Zinn(IV)acetat	$\text{SnC}_8\text{H}_{12}\text{O}_8$	-	Sigma Aldrich
Niob(V)ethoxid	$\text{NbC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$	99,999 %	ABCR
Tantal(V)ethoxid	$\text{TaC}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$	99,99 %	ABCR
Titan(IV)n-butoxid	$\text{TiC}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4$	97 %	ABCR
Titan(IV)isopropoxid	$\text{TiC}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4$	97 %	Sigma Aldrich
Yttrium(III)isopropoxid	$\text{YC}_9\text{H}_{21}\text{O}_3$	99,9 %	Lancaster Chemicals
Vanadium(V)triisopropoxidoxid	$\text{VC}_9\text{H}_{21}\text{O}_4$	≥ 98 %	ABCR
Indium(III)acetylacetonat	$\text{InC}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$	99,99 %	Sigma Aldrich
Molybdän(II)acetatdimer	$\text{Mo}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8$	98 %	Sigma Aldrich
Antimon(III)acetat	$\text{SbC}_6\text{H}_9\text{O}_6$	99,99 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)acetat	$\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_4$	> 98 %	Sigma Aldrich
Lanthan(III)acetylacetonat	$\text{LaC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$	99,9 %	ABCR
Neodym(III)acetylacetonat	$\text{NdC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$	-	Sigma Aldrich
Samarium(III)isopropoxid	$\text{SmC}_9\text{H}_{21}\text{O}_3$	-	ABCR
Dysprosium(III)acetylacetonat	$\text{DyC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$	99,9 %	ABCR
Praseodym(III)isopropoxid	$\text{PrC}_9\text{H}_{21}\text{O}_3$	99,9 %	ABCR
Ruthenium(III)acetylacetonat	$\text{RuC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$	97 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)nitrattrihydrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	> 99 %	Merck
Mangan(II)nitratetrahydrat	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\geq 97,0$ %	Sigma Aldrich
Wolframhexachlorid	WCl_6	$\geq 99,9$ %	Sigma Aldrich
Wolfram(VI)oxid	WO_3	99,8 %	VWR
Ammoniumwolframat	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	99,99 %	Sigma Aldrich
Wolframsäure	H_2WO_4	≥ 99 %	Sigma Aldrich
Ammoniummetawolfrathydrat	$\text{W}_{12}\text{N}_6\text{H}_{26}\text{O}_{41}$	≥ 85 % grav.	Fluka
Ammoniumwolframat	$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$	99,99 %	Sigma Aldrich
Nickel(II)nitratsexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 99 %	Merck
Chrom(III)nitratnonahydrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99 %	Sigma Aldrich
Cobalt(II)nitratsexahydrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 98 %	Sigma Aldrich
Wolframpulver, 12 μm	W	99,9 %	Sigma Aldrich
Zinn(II)acetylacetonat	$\text{SnC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	97 %	ABCR
Zinn(II)oxalat	SnC_2O_4	98 %	Sigma Aldrich
Zinn(IV)oxid	SnO_2	99,9 %	Sigma Aldrich
Zinn(II)oxid	SnO	99 %	ABCR

4.1. Verwendete Chemikalien

Tab. 4.3: Verwendete Reagenzien zur Oberflächenmodifizierung.

Name	Reinheit	Hersteller
Diethyldichlorsilan	97 %	ZChL
Dimethyldichlorsilan	99 %	ABCR
Diphenyldichlorsilan	95 %	ABCR
Ethyltrichlorsilan	98 %	ZChL
Methyltrichlorsilan	97 %	ABCR
tert-Butyldiphenylchlorsilan	97 %	ABCR
Trimethylchlorsilan	≥ 99 %	Fluka
Triphenylchlorsilan	97 %	ABCR
Butyltrichlorsilan	≥ 98 %	Sigma Aldrich
1H,1H,2H,2H-Perfluordecyldimethylchlorsilan	95 %	ABCR
1H,1H,2H,2H-Perfluordodecyltrichlorsilan	97 %	ABCR
Oleinsäure	90 %	ABCR
Oleylamin	70 % techn.	ZChL
Dodecylphosphonsäure	95 %	Alfa Aesar
Butylamin	99,5 %	Sigma Aldrich
Octylamin	99 %	Sigma Aldrich
Dodecylamin	98 %	Sigma Aldrich
Tetradecylamin	95 %	Sigma Aldrich
Hexadecylamin	> 99 %	Fluka

Tab. 4.4: Andere verwendete Reagenzien und Materialien.

Name	Reinheit	Hersteller
Ammoniumfluorid	≥ 98 %	Sigma Aldrich
Dinatriumhydrogenphosphat	p. a.	ZChL
Perchlorsäure	Std. für 1 L 0,1 M	Sigma Aldrich
Kaliumbromid	-	Merck
Zitronensäuremonohydrat	99,5 %	ZChL
Natriumchlorid	reinst	ZChL
Titanfolie	≥ 99,6 %	Advent Materials
Titanfolie	99,6 %	Goodfellow
Hopkalit	-	C & CS

4.2 Verwendete Geräte und Software

Tab. 4.5: Verwendete Geräte.

Name/Typ	Hersteller
Autodrop System mit Positionierung MD-P-802	Microdrop Technologies GmbH
Mikrodosierköpfe MD-K-130 und MD-K-150	Microdrop Technologies GmbH
Sourcemeeter K2400	Keithley
Multimeter K2700	Keithley
Tensiometer Theta Lite	Biolin Scientific
Eagle μ -Probe II	Fa. Röntgenanalytik Messtechnik
Röntgendiffraktometer X'Pert Pro	PANalytical
UV/Ozon-Reiniger PSD-UV 4	Novascan Technologies Inc.
Laborschaltnetzgerät VSP 2653 HE	Voltcraft
Lichtmikroskop Optiphot 2	Nikon
Spincoater Model WS-400B-6NPP/LITE	Laurell Technologies Corp.
Orbitalschüttler Titramax 100	Heidolph Instruments
Kugelmühle Pulverisette 7	Fritsch
IR HT-Reaktor	Eigenbau UdS
IR-Pressen P-392/RCS 201	Enerpac
Muffelofen CWF 11/13	Carbolite
Muffelofen N 11/HR	Nabertherm
Muffelofen L/15/12/27	Nabertherm
Schutzgasofen VMK-80-Vac High Term	Linn
Pipettierroboter Packard Multiprobe II ex	Perkin Elmer
REM JSM-7000F	Jeol
energiedisp. Röntgenspektrometer Genesis 2000	EDAX
TGA/DSC 1 Star ^e	Mettler Toledo
Reinstwasseranlage Elga Classic UVF	ELGA Labwater Limited Liability Company
IR-Kamera (Detektor PtSi-FPA)	Thermosensorik GmbH
IR-Nahlinse Ce MWIR f/9,5 f=170 mm	O.S.T. Germany
IR-Objektiv: MWIR f/1.5 f=28 mm	O.S.T. Germany
Temperaturregler dTron 16 und dTron 04	JUMO
8-Kanal-Gasflussregler	MKS Instruments
Auswerte- und Kontrolleinheit	Gesellschaft für Gerätebau GmbH
Micro-GC CP4900	Varian
Thermoelemente	Thermo-Coax
Trockenschrank T 3042	Heraeus

4.2. Verwendete Geräte und Software

Tab. 4.6: Verwendete Software.

Name/Version	Hersteller	Typ
Topas 4.2	Bruker AXS GmbH	Realbauanalyse
Microsoft Excel 2010	Microsoft	Tabellenkalkulation
Autodrop 6.3	Microdrop Technologies GmbH	Steuerung Inkjet
LabView	National Instruments	Programmierung
ImageJ 1.42q	Wayne Rasband	Bildbearbeitung
Fiji/Biovoxxel Version 4.0	Biovoxxel/ Dr. Jan Brocher	Bildbearbeitung
IRCAM 4.5	Thermosensorik GmbH	Steuerung IR Kamera
IR TestRig v. 0.9.16	J. Scheidtmann	Steuerung/Auswertung eclRT
μEye Software	IDS Imaging GmbH	Steuerung Mikroskopkamera
Macro Tools Works	Pitrinec Software	Entwurf/Ausführung von Makros
Origin Pro 9.0.0. b45	Origin LabCorporation	Datenverarbeitung
Vesta 2.1.1	Koichi Momma u. Fujio Izumi	Visualisierung von Strukturdaten
Plattenbau	J. Scheidtmann	Erstellung von Pippettierlisten

4.3 LFK-Daten von ITO auf Rundgläsern

Tab. 4.7: Elektrische Widerstände von ITO-Proben auf Rundgläsern. Präpariert wurden die Proben unter Zuhilfenahme des Packard Multiprobe II Pipettierroboters. Die Konzentration der Vorstufenlösungen betrug 0,1 M, appliziert wurden je zweimal 3 μ L und 5 μ L mit einer Anzahl von 1–4 Schichten. Angegeben sind alle elektrischen Widerstände, welche auf insgesamt fünf verschiedenen, um jeweils 0,5 mm versetzten Elektrodenpositionen ermittelt wurden, wobei je Elektrodenposition 30 Messdaten aufgezeichnet wurden. Nicht mehr messbare, zu hohe Widerstände sind in der Tabelle mit „-“ angegeben.

Schichten	Position	3 μ L/ 0,1 M/ R [Ω]		5 μ L/ 0,1 M/ R [Ω]	
		Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
1	c	1654 \pm 1061	1555 \pm 598	154 \pm 3	1694 \pm 1313
1	++	91 \pm 75	2092 \pm 449	238 \pm 34	-
1	+-	40 \pm 7	377 \pm 477	183 \pm 26	-
1	-	-	24 \pm 213	291 \pm 64	-
1	-+	241 \pm 29	520 \pm 540	277 \pm 23	-
2	c	133 \pm 11	2,6 \pm 4,2	133 \pm 2	1751 \pm 6380
2	++	-	-	-	-
2	+-	-	172 \pm 6	-	-
2	-	186 \pm 3	106 \pm 4	-	124 \pm 4
2	-+	168 \pm 3	-	158 \pm 2	294 \pm 18
3	c	-	-	-	-
3	++	-	-	-	-
3	+-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
3	-+	-	-	-	-
4	c	-	-	-	36,7 \pm 0,8
4	++	-	-	-	55 \pm 2
4	+-	-	-	-	58 \pm 6
4	-	-	-	-	7 \pm 5
4	-+	-	-	-	15 \pm 2

4.3. LFK-Daten von ITO auf Rundgläsern

Tab. 4.8: Elektrische Widerstände von ITO-Proben auf Rundgläsern. Präpariert wurden die Proben unter Zuhilfenahme des Packard Multiprobe II Pipettierroboters. Die Konzentration der Vorstufenlösungen betrug 0,25 M, appliziert wurden je zweimal 3 μL und 5 μL mit einer Anzahl von 1–4 Schichten. Angegeben sind alle elektrischen Widerstände, welche auf insgesamt fünf verschiedenen, um jeweils 0,5 mm versetzten Elektrodenpositionen ermittelt wurden, wobei je Elektrodenposition 30 Messdaten aufgezeichnet wurden. Nicht mehr messbare, zu hohe Widerstände sind in der Tabelle mit „-“ angegeben.

Schichten	Position	3 μL / 0,25 M/ R [Ω]		5 μL / 0,25 M/ R [Ω]	
		Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
1	c	-	95 \pm 9	412 \pm 3	-
1	++	154 \pm 3	49 \pm 3	300 \pm 10	-
1	+-	-	104 \pm 2	344 \pm 2	-
1	-	-	-	362 \pm 2	-
1	-+	-	-	187 \pm 12	-
2	c	-	-	-	238 \pm 2
2	++	-	13 \pm 4	-	218 \pm 3
2	+-	-	3 \pm 1	-	205 \pm 4
2	-	-	6*10 ⁶ \pm 4*10 ⁶	-	162,5 \pm 0,6
2	-+	-	13 \pm 1	-	190 \pm 4
3	c	35 \pm 3	157 \pm 60	3 \pm 1	32 \pm 1
3	++	12 \pm 1	25 \pm 32	13,7 \pm 0,6	19,2 \pm 0,4
3	+-	29,7 \pm 0,1	39 \pm 3	5 \pm 1	20 \pm 2
3	-	8 \pm 2	29 \pm 3	1 \pm 3	13,4 \pm 0,7
3	-+	6 \pm 4	19,1 \pm 0,7	11,6 \pm 0,1	16,7 \pm 0,4
4	c	49 \pm 1	47 \pm 1	6,5 \pm 0,6	21,6 \pm 0,3
4	++	52 \pm 3	18 \pm 2	10,8 \pm 0,9	19,7 \pm 0,8
4	+-	34,6 \pm 0,7	71 \pm 2	10 \pm 2	21 \pm 2
4	-	20 \pm 2	57,8 \pm 0,8	8 \pm 1	8 \pm 1
4	-+	40 \pm 2	19 \pm 2	4,3 \pm 0,1	13,6 \pm 0,7

4.4 TGA-Kurven dotierter Zinnoxide

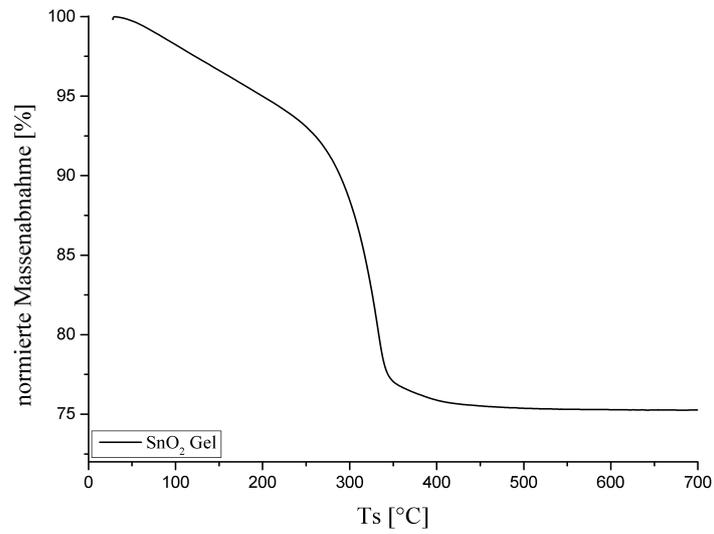


Abb. 4.1: Auftragung des normierten Massenverlustes eines getrockneten SnO₂-Gels unter synthetischer Luft gegen die Temperatur.

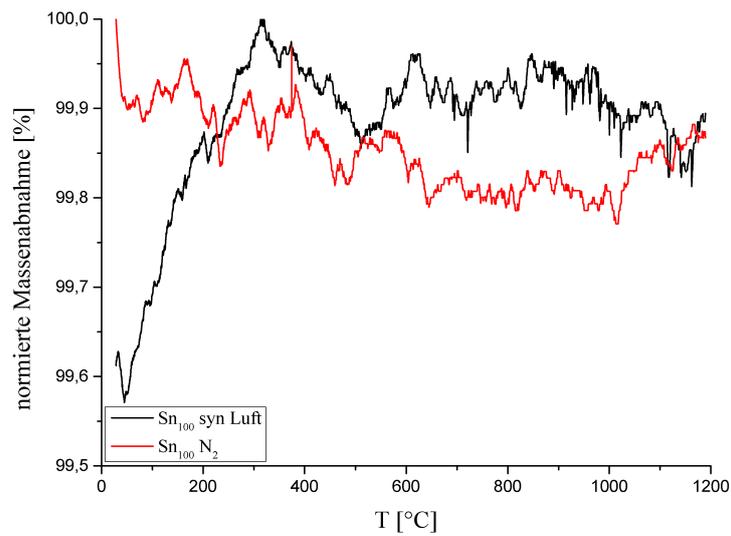


Abb. 4.2: Auftragung des normierten Massenverlustes von Sn₁₀₀ (700°C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.

4.4. TGA-Kurven dotierter Zinnoxide

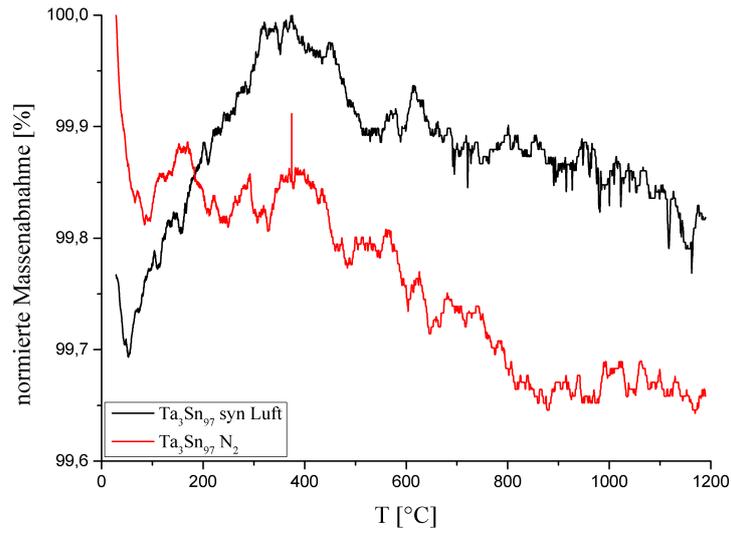


Abb. 4.3: Auftragung des normierten Massenverlustes von Ta₃Sn₉₇ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.

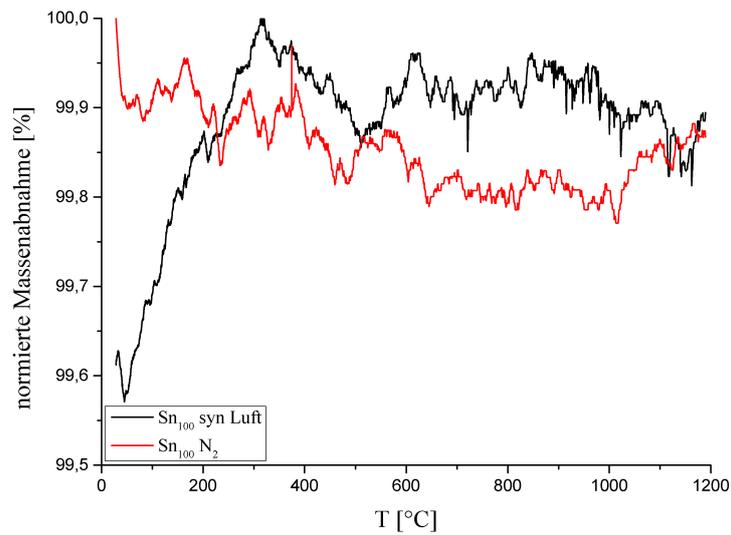


Abb. 4.4: Auftragung des normierten Massenverlustes von Ta₆Sn₉₄ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.

4.4. TGA-Kurven dotierter Zinnoxide

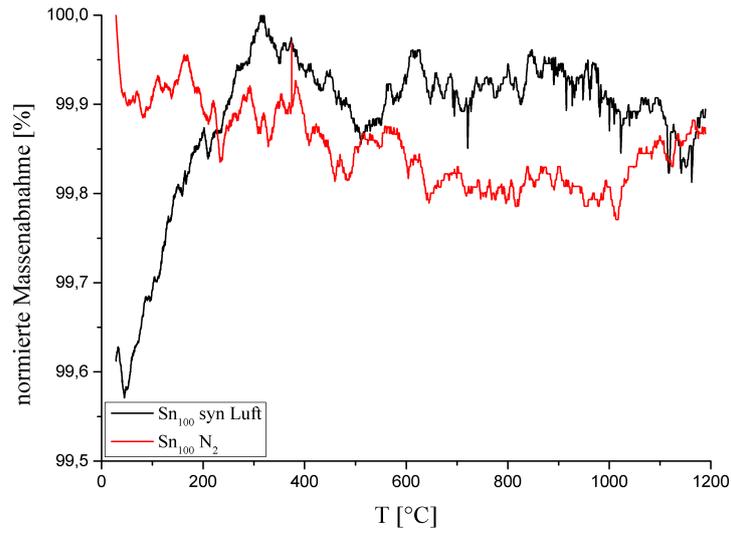


Abb. 4.5: Auftragung des normierten Massenverlustes von Ta₉Sn₉₁ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.

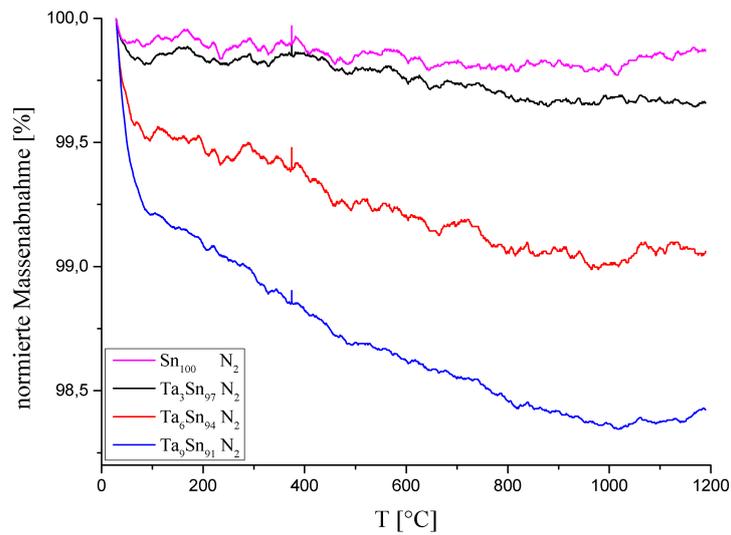


Abb. 4.6: Auftragung des normierten Massenverlustes von Sn₁₀₀, Ta₃Sn₉₇, Ta₆Sn₉₄ und Ta₉Sn₉₁ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter Stickstoffatmosphäre.

4.5 REM-Aufnahmen gedruckter ITO-Filme

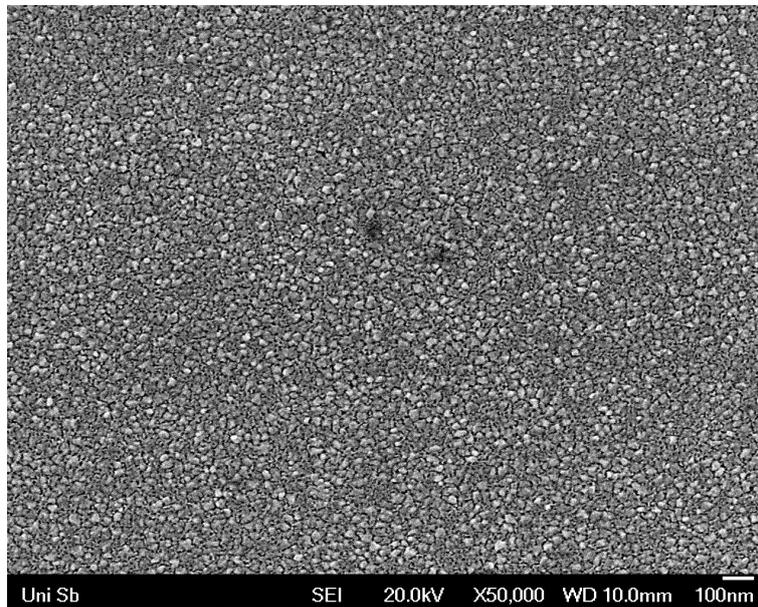


Abb. 4.7: REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, *i*-BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel ohne Zwischentemperrn.

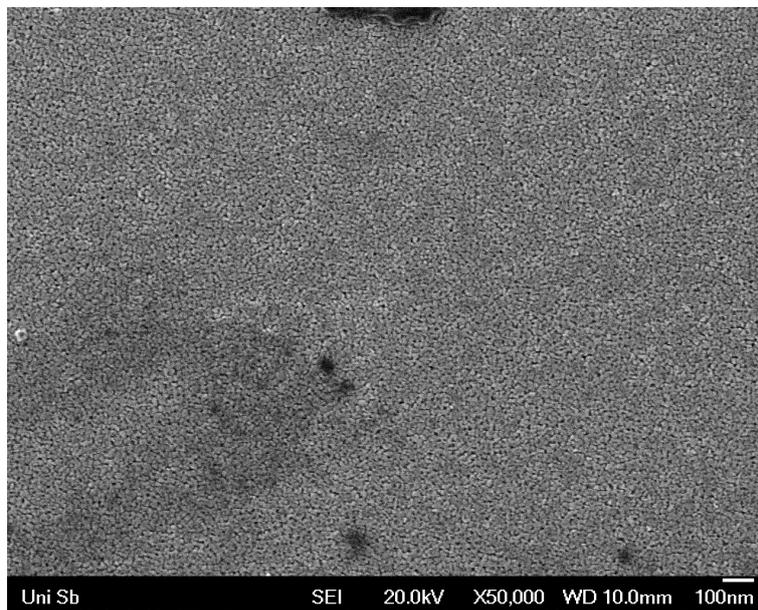


Abb. 4.8: REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, *i*-BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 200 $^{\circ}\text{C}$.

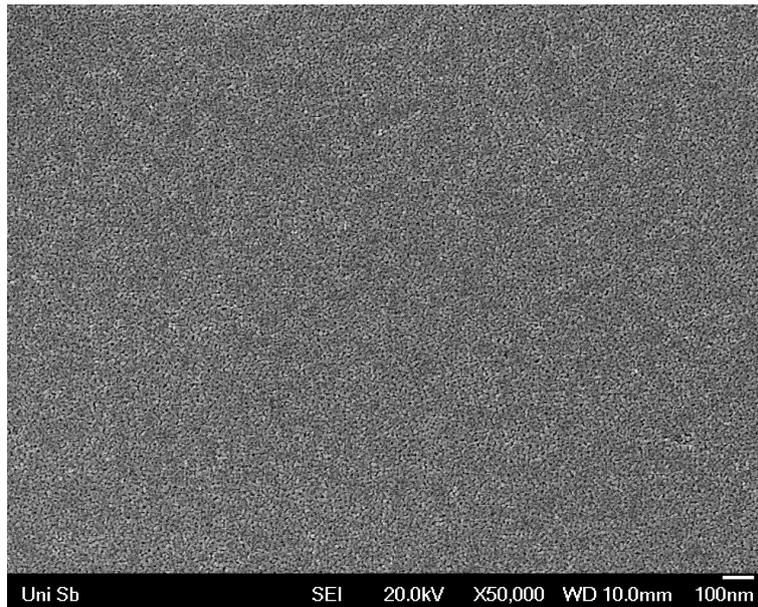


Abb. 4.9: REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, *i*-BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 400 °C.

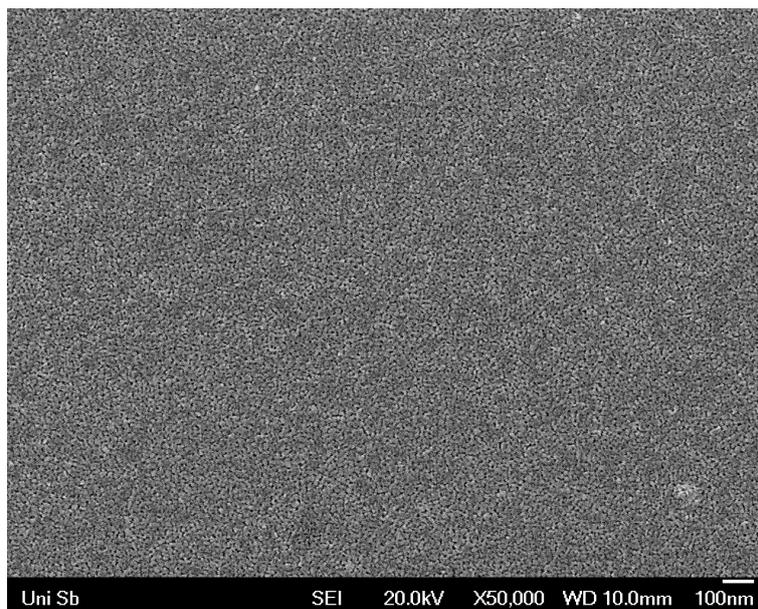


Abb. 4.10: REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, *i*-BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 500 °C.

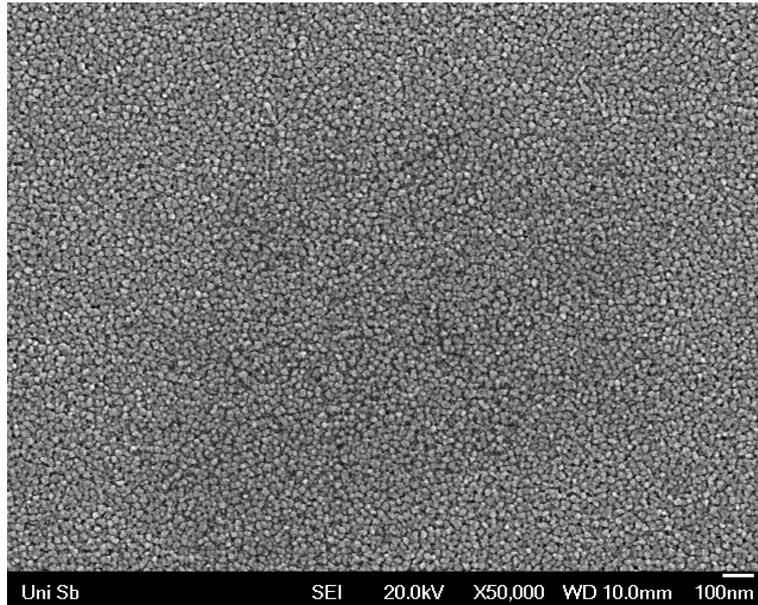


Abb. 4.11: REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, *n*-BuOH:Pac:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 200 °C.

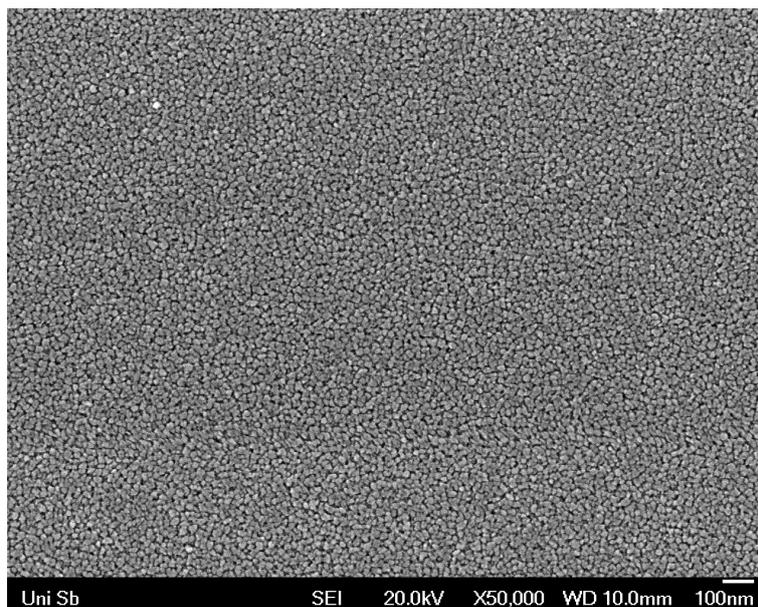


Abb. 4.12: REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, *i*-BuOH:Pac:ME als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 200 °C.

4.6 Technische Zeichnungen

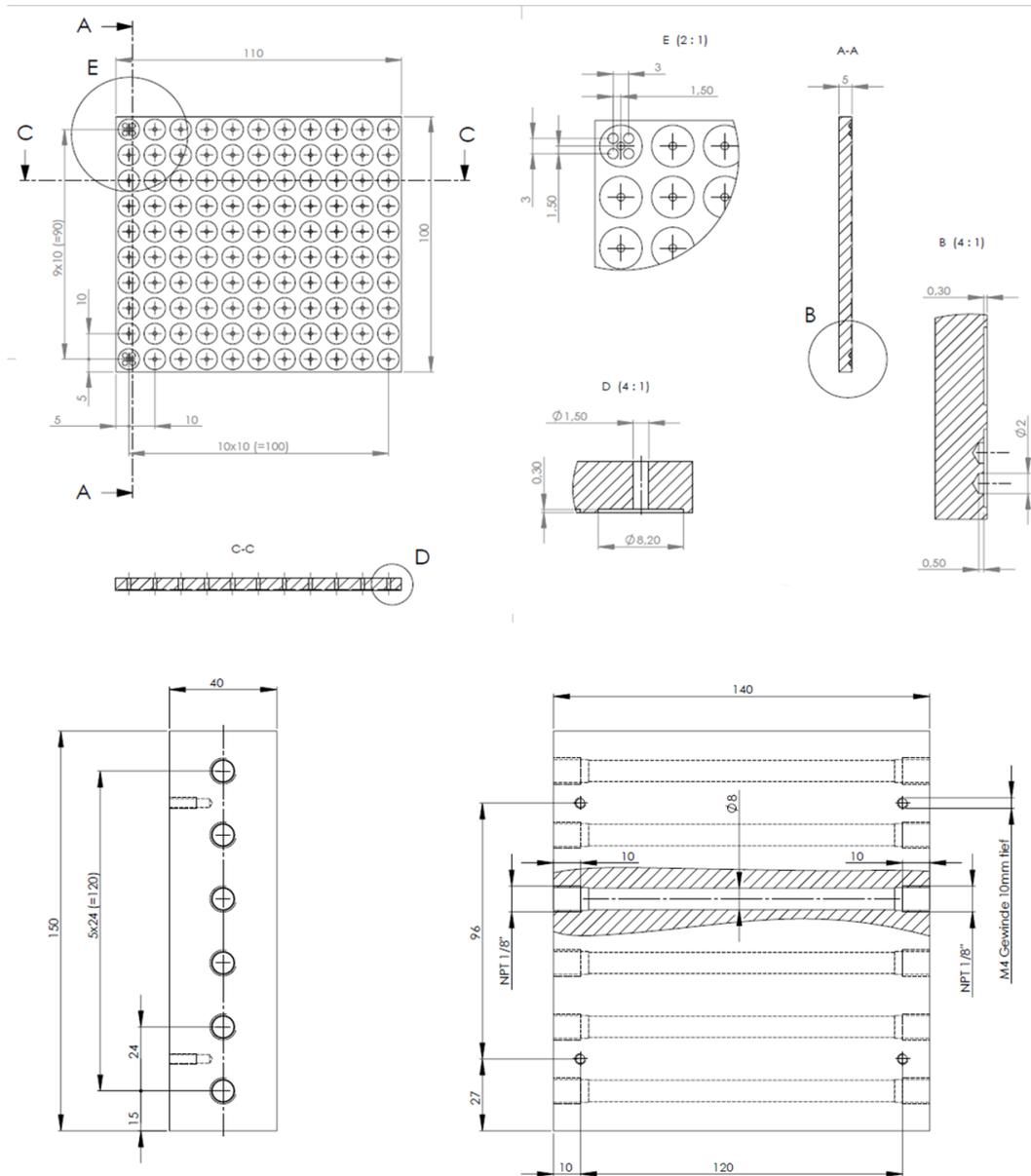


Abb. 4.13: Oben: Edelstahlrack zur Fixierung der Rundgläser für die kombinatorische HT-Filmsynthese. Unten: Kühleinheit zur schnellen Kühlung des Edelstahlracks nach Tempervorgängen; Schläuche und Befestigungsschrauben sind in der technischen Zeichnung nicht dargestellt.

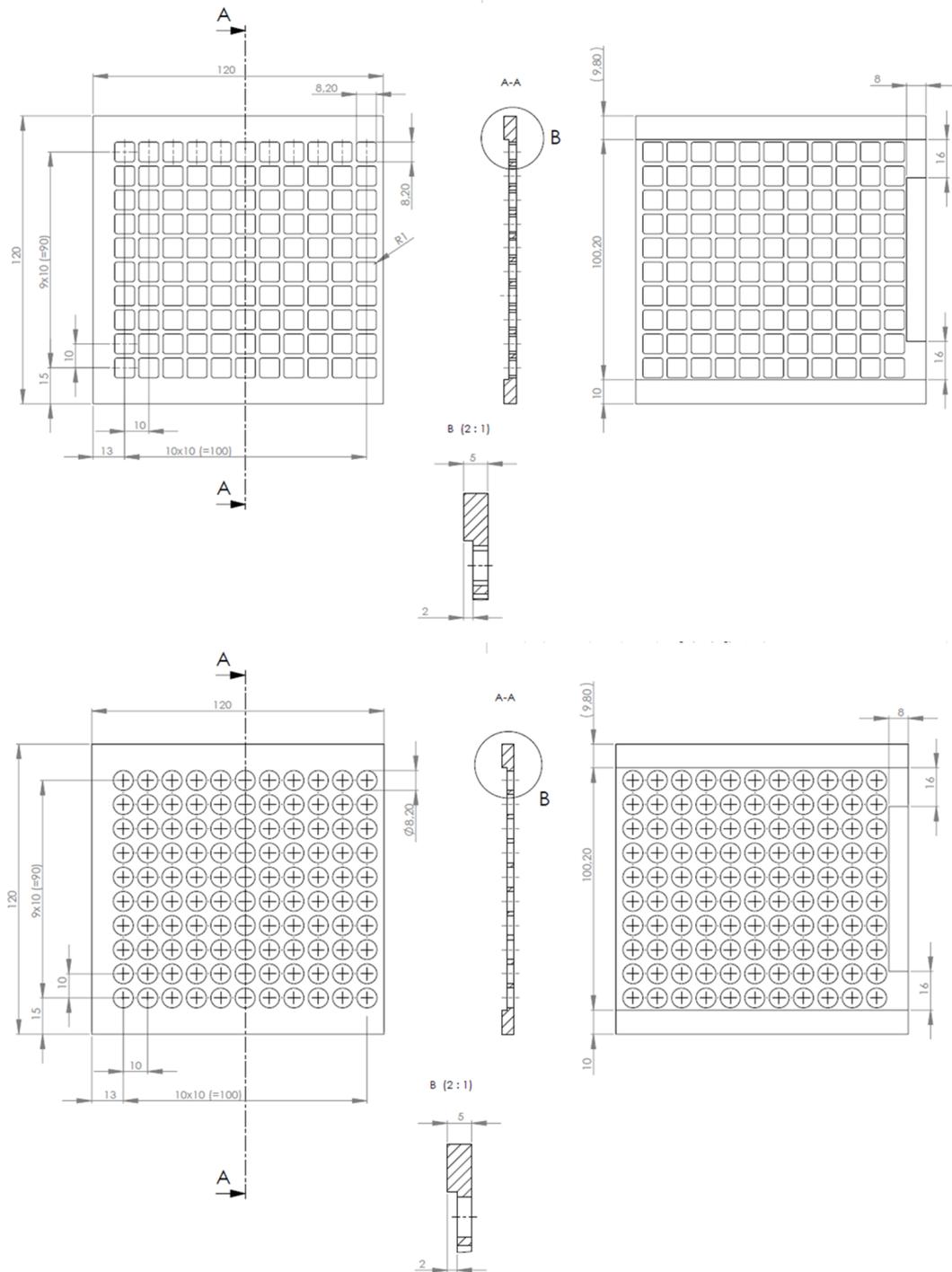


Abb. 4.14: Verwendete Masken zur strukturierten Oberflächenmodifizierung mit verschiedenen Chlorsilanen. Oben: Maske mit rechteckigen Löchern. Unten: Maske mit runden Löchern. Die Einspannvorrichtung der Maske mit den rechteckigen Löchern wurde nachträglich eingebaut.

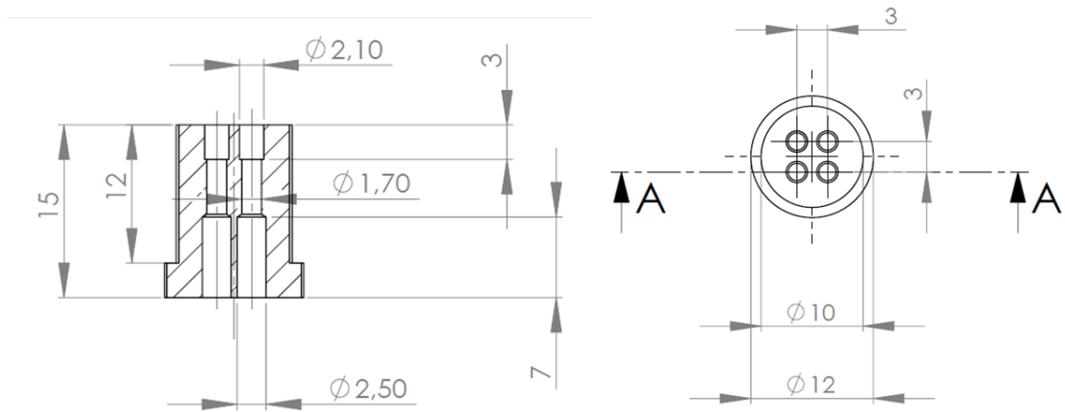


Abb. 4.15: Elektrodenhalterung, welche für das Screening nach der elektrischen Leitfähigkeit verwendet wurde. Die dazugehörigen Elektrodenstifte sind in der technischen Zeichnung nicht dargestellt.

5 Abbildungsverzeichnis

1.1 (A) Schematischer Aufbau einer PEMFC mit den ablaufenden Reaktionen an Kathode und Anode ⁷ und (B) dem prinzipiellen Aufbau von in Serie geschalteten MEAs und Bipolarplatten zu Erzeugung größerer Spannungen und Ströme ²⁴	4
1.2 Transportprozesse von Gasen, Protonen und Elektronen in einer PEMFC ⁸	4
1.3 Typische Strom-Spannungs-Kennlinie bzw. Polarisationskurve aufgrund der unter verschiedenen Stromlasten auftretenden Spannungsverluste in PEMFCs ⁶	6
1.4 Schematische Darstellung der verschiedenen Abbaumechanismen von Pt/C-Katalysatoren in PEMFCs ³⁰	7
1.5 Elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA, engl. <i>electrochemical surface area</i>) verschiedener Katalysatorsysteme als Funktion der Anzahl der Potentialzyklen ³⁷	8
1.6 (A) Schematischer Aufbau eines CIJ-Systems. (B) Tropfenbildung mit einem Durchmesser von 100 μm aus einem 50 μm breitem Flüssigkeitsstroms. Die Tropfenbildungsfrequenz liegt bei 20 kHz ⁹¹	11
1.7 (A) Schematische Funktionsweise des DoD-Verfahrens. (B) Erzeugung von Tropfen mit einem Durchmesser von 50 μm bei einer Frequenz von 2 kHz über ein DoD-System ⁹¹	11
1.8 Übersicht über die verschiedenen Typen von Inkjet Printern ⁹⁷	12
1.9 Einflussparameter und ihre Wirkungsweise auf die verschiedenen Phasen der Tropfenbildung eines piezotriebenen DoD-Druckers ¹⁰⁴	13
1.10 Schematische Darstellung von Squeeze- (links), Bend- (Mitte) und Push-Modus (rechts) von Piezoaktoren ¹⁰⁸	14
1.11 Schematischer Aufbau u. Funktionsprinzip einer im Shear-Modus betriebenen Piezoeinheit ¹⁰⁸	14
1.12 Schematische Darstellung des Tropfenbildungsmechanismus ¹⁰⁰	15
1.13 Schematische Darstellung des scheinbaren (APCA) und tatsächlichen (ACCA) Kontaktwinkels auf einer rauen Oberfläche ⁹⁰	16
1.14 Schematische Darstellung der Kontaktwinkelhysterese. (A) Messungen des Vorzugswinkels (ADCA) und (B) des Rückzugswinkels (RCA) ¹¹⁴	16
1.15 Schematische Darstellung der Gibbsche Energiekurve für reale Benetzungsvorgänge ¹¹⁴	17
1.16 Durch We - und Re -Zahl aufgespannter Parameterraum, in welchem die für den DoD-Druck benötigten Fluideigenschaften in Abhängigkeit dieser beiden dimensionslosen Kennzahlen dargestellt sind ¹¹⁷	19
1.17 Durch We - und Oh -Zahl beschriebener Parameterraum mit den dazugehörigen Domänen, welche das Spreitverhalten von applizierten Flüssigkeitstropfen beschreiben. Markiert ist zusätzlich der Parameterraum, in welchem der DoD-Druck möglich ist ^{117,124}	20

1.18 Schematische Darstellung der Sequenz ablaufender Prozesse unmittelbar nach dem Tropfen-aufprall ¹¹⁷ . Es kommt zu einer Reihe von abgedämpften Oszillationen bevor die finale Tropfen-geometrie aufgrund der Kapillarkräfte erreicht wird. θ bezeichnet den Kontaktwinkel, D_i den Tropfendurchmesser zu Beginn, D_m den maximalen Tropfendurchmesser und V_i die Tropfen-geschwindigkeit beim Aufprall.	21
1.19 Verhalten beim Druck von Linien bei verschiedenen Druckparametern. (A) Tropfenabstand zu groß für Koaleszenz, (B) Beginnende Tropfenkoaleszenz mit periodisch auftretenden Unregel-mäßigkeiten, (C) Parallele Linien bei genügend großem Tropfenabstand, (D) Bildung von Wöl-bungen bei zu geringem Tropfenabstand, wobei der kritische Abstand durch die Geschwindig-keit der Achsenfahrtbewegung des Inkjet Printers definiert ist, (E) Auftreten von „gestapelten Münzen“ durch individuelle Trocknung der Tropfen ¹³⁰	23
1.20 Parameterraum, in welchem der Druck von parallelen Linien auf Basis der Funktion $g(p^*, \theta^*)$ u. der dimensionslosen Achsenfahrtgeschwindigkeit über IJP-Techniken möglich ist ^{117,131} . . .	24
1.21 (A) Kaffeering, (B) getrocknete kolloidale Mikrokügelchen, (C) Salzablagerungen, (D) Zufalls-bewegung eines verdampfenden Lösungsmittelmoleküls in Abhängigkeit der Position auf dem Tropfen. Befindet sich der Tropfen am Rand, so führt der hier gezeigte Diffusionsweg dazu, dass das Lösungsmittelmolekül entweichen kann. Der gleiche Diffusionsweg führt bei einem Lösungsmittelmolekül, welches sich Tropfenzentrum befindet, zur Reabsorption. (E) Kleeblatt-förmige Form eines getrockneten Kaffeefleckes. An den konkaven Krümmungen ist der Grad der Ablagerungen gelöster Stoffe größer als an den konvexen. (F) Zwei Tropfen, welche simul-tan in direkter Nachbarschaft trocknen, zwischen ihnen sind die Ablagerungen geringer als am übrigen Rand. In beiden Fällen (E) und (F) kann die verstärkte Ablagerung auf eine größere Verdampfungsrate zurückgeführt werden ¹³³	26
1.22 Von links nach rechts: Phasenkontrastmikroskopische Aufnahmen von Kaffeeringmustern auf Glas, welche bei unterschiedlichen Partikelgrößen beobachtet wurden. Je größer die Partikel sind, desto kleiner und unsymmetrischer wird der zurückbleibende Ring. Schematische Darstel-lung, warum sich kleinere Partikel näher an der Kontaktlinie ablagern können als größere ^{90,135}	26
1.23 REM-Aufnahmen und Oberflächenprofil einer getrockneten Al_2O_3 -Tinte mit (A) Wasser als Lö-sungsmittel und (B) Lösungsmittelmischung von Wasser und DMF im Verhältnis 90:10 ¹³⁷	27
1.24 REM-Aufnahmen von Silikamikrokügelchen nach Trocknung auf verschiedenen Substraten; (A) unmodifizierter, (B) Cu-beschichteter und (C) OTS/SAM-modifizierter Siliziumwafer ¹⁴¹	28
1.25 Durchgeführte Suche nach den Begriffen „ <i>Inkjet Printing Materials</i> “ und „ <i>Inkjet Printing</i> mit <i>Scifinder</i> der letzten 20 Jahre (erfasst am 21.01.2016).	29
1.26 Photographie einer gedruckten Dünnschichtbibliothek von CdTe-PVA-Kompositen. Der PVA-Gehalt wurde zeilenweise von 0–1,4 wt-% in 0,2 wt-% Schritten bei konstantem CdTe-Anteil erhöht. In Zeile A beträgt der Partikeldurchmesser 2,6 nm, in B 3,5 nm, in C 3,0 nm und in D 3,8 nm. Als Oberflächenagens der Nanopartikel wurde in Zeile B Thioglyoxylsäure (TGS) und in allen übrigen 3-Mercaptopropionsäure (MPA) verwendet ¹⁶⁸	29
1.27 Experimenteller Arbeitsablauf für das kombinatorische Screening nach Donor-Akzeptor-Kom-binationen zur Anwendung in organischen Solarzellen ¹⁶⁹	30

1.28 Schematische Darstellung der Polymergradientenarrays. (a) Druck der Zuckermaske aus einer 20 %-igen, wässrigen Lösung, (b) Zuckerspots bilden bei genügend geringem Abstand untereinander Flächen aus, (c) Fluorierung der Glasoberfläche mit (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)-1-dimethylchlorosilan. Nach Entfernen des Zuckers wird das Substrat mit 3-(Trimethoxysilyl)prop-yl-meth-ac-ry-lat beschichtet. (d) Die Acrylatmonomere werden als einzelne Spots in unterschiedlichen Zusammensetzungen auf diese acrylatmodifizierten Flächen gedruckt. (e) Nach Aufpressen eines hydrophobierten Objektträgers, Belichtung und Tempern wird anschließend die fertige Gradientenbibliothek erhalten ¹⁷²	30
1.29 Diskrete Materialbibliothek nach Sintern im BaTiO ₃ -SrTiO ₃ -System. Variiert wurde das Verhältnis Ba:Sr ¹⁷⁵	31
1.30 Links: (a) Schematische Darstellung des Mikroreaktorsystems, (b) Fotografie des Mikroreaktorsystems. (c) Zur Bestimmung der Lumineszenzeigenschaften wurde ein Kunststoffsubstrat mit den gleichen Bohrungen wie der aus Korund bestehende Mikroreaktor verwendet. Die hergestellte Materialbibliothek wird durch Umdrehen in das Kunststoffsubstrat überführt und mit Hilfe einer Metallplatte die oxidischen Pulver angepresst (d). Rechts: Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften vom Tb ³⁺ -Gehalt unter UV-Anregung bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ ¹⁷⁷	31
1.31 Links: Durch die hydrophile Oberfläche penetrieren die applizierten Vorstufenlösungen unverzüglich in die Porenstruktur der Substrate, wodurch es zu einer chromatographischen Separation der Metallvorstufen kommt. Rechts: Nach Hydrophobierung der Substratoberfläche mit Poly-(isobutylencarbonsäure) können die Vorstufenlösungen nicht mehr in die Porenstruktur eindringen ¹⁸⁶	32
1.32 Schematische Darstellung der Bildung einer Oxidschicht auf Ti durch Anodisierung in sauren Elektrolyten ¹⁸⁹	33
1.33 Schematische Darstellung der Transportprozesse, die (A) in fluoridfreien und (B) in fluoridhaltigen Elektrolyten auftreten. (C) Charakteristische Strom-Zeit-Verläufe in fluoridfreien und -haltigen Elektrolyten ¹⁹²	34
1.34 REM-Aufnahmen von TiO ₂ -NTs unterschiedlicher Generationen, aus (A) flusssäurehaltigen, wässrigen Elektrolyten, (B) wasserbasierten, neutralen Elektrolyten, (C) organischen Elektrolyten mit geringen Zusätzen von Wasser ¹⁹²	35
1.35 (A) Elementarzelle des Rutil-Typs, Blick auf die (100)-Ebene (B), (111)-Ebene (C) und (001)-Ebene (D).	37
1.36 Modellhafte Darstellung der tetragonal-dichten Packung von Oxidionen in Form von nebeneinandergestellten Leitern ²²⁰	38
1.37 Auftragung des Ortsparameters u von Sauerstoff gegen das Achsenverhältnis $\frac{c}{a}$. Die Gerade entspricht einer ideal-symmetrischen oktaedrischen Koordination mit sechs gleich langen M-O-Abständen, Verbindungen, welche oberhalb dieser liegen besitzen eine (2L+4S)-, welche unterhalb eine (4L+2S)-Koordination ²²¹	38
2.1 (A) Vergleich der verwendeten Bibliotheksgläser mit 1-Cent-Stück, (B) Syntheseaufbau Dünnschichtmaterialbibliotheken am Packard Multiprobe II, das Dünnschichtmaterialrack ist auf der Maske mit Exzenter aufgebracht und (C) Vorrichtung zur schnellen Kühlung des Edelstahlracks nach Zwischentempnen.	50

2.2	Auftragung der gemessenen Widerstände in Abhängigkeit der Anzahl applizierter Schichten (1–4 Schichten), dem Applikationsvolumen (3 μ L und 5 μ L) und der Vorstufenkonzentration (0,1 M und 0,25 M) von ITO. Alle Proben wurden unter Zuhilfenahme des Packard Pipettierroboters hergestellt. Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus allen Messungen, wobei nicht mehr messbare Widerstände nicht angegeben sind. Die elektrische Leitfähigkeit wurde an fünf unterschiedlichen Elektrodenpositionen ermittelt, wobei je Position 30 Messpunkte aufgezeichnet wurden. Die besten Ergebnisse wurden bei den mit Rot gekennzeichneten Proben erhalten.	53
2.3	Schematische Darstellung des Messprinzips nach van der Pauw ¹	54
2.4	(A) Querschnitt durch die Elektrodenhalterung für elektrische Leitfähigkeitsmessungen nach van der Pauw an dünnen Schichten; (B) Foto der Elektrodenhalterung und (C) Einbau der Elektrodenhalterung in die Dosierkopfhalterung des verwendeten Inkjet Printers der Firma Microdrop vom Typ Autodrop Professional Positioning System AD-P-8000, das Bild zeigt die Messung der ITO-Proben zur Optimierung der HTS.	55
2.5	Aufnahme aus der HT-Filmsynthese der ersten Generation (A) und Materialbibliothek nach zweistündigem Kalzinieren bei 500 °C und zweistündigem Tempern bei 500 °C unter N ₂ -Atmosphäre (B).	57
2.6	Normierte Diffraktogramme Nb-dotierter Zinnoxide für unterschiedliche Gehalte an Dotierelement, (A) vor und (B) nach reduktiver Behandlung unter Stickstoffatmosphäre.	62
2.7	Auftragung der aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> sowie die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades vor und nach der reduktiven Behandlung unter N ₂ -Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N ₂ -Atmosphäre getempert).	63
2.8	Normierte Diffraktogramme Ta-dotierter Zinnoxide für unterschiedliche Gehalte an Dotierelement, (A) vor und (B) nach reduktiver Behandlung unter N ₂ -Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N ₂ -Atmosphäre getempert).	64
2.9	Auftragung der aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> sowie die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades vor und nach der reduktiven Behandlung unter N ₂ -Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N ₂ -Atmosphäre getempert).	65
2.10	Normierte Diffraktogramme W-dotierter Zinnoxide für unterschiedliche Gehalte an Dotierelement, (A) vor und (B) nach reduktiver Behandlung unter N ₂ Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N ₂ -Atmosphäre getempert).	66
2.11	Auftragungen der aus Rietveldverfeinerungen erhaltenen Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> sowie die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades vor und nach der reduktiven Behandlung unter N ₂ -Atmosphäre (48 h bei 700 °C unter Luft, 48 h bei 500 °C unter N ₂ -Atmosphäre getempert).	67
2.12	Auftragung der ermittelten Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> sowie der Kristallitgröße in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und -dauer von Nb ₃ Sn ₉₇	70
2.13	Auftragung der ermittelten Gitterparameter <i>a</i> und <i>c</i> sowie der Kristallitgröße in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und -dauer von Ta ₃ Sn ₉₇	72
2.14	Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) <i>a</i> und (B) <i>c</i> sowie der Kristallitgröße (C) in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur und -dauer von W ₃ Sn ₉₇	73
2.15	Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) <i>a</i> und (B) <i>c</i> sowie der Kristallitgröße (C) in Abhängigkeit des Dotiergrades von Sb-dotierten Zinnoxiden bei den Temperaturen 500 °C, 600 °C und 700 °C und einer Kalzinationsdauer von jeweils 96 h.	75
2.16	Fotographien von reinem und Sb-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C.	76

2.17 Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie der Kristallitgröße (C) in Abhängigkeit des Dotiergrades W-dotierter Zinnoxide für Dotiergrade von 0–15 mol-% W bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C über 96 h.	77
2.18 Photographien von reinem und W-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C über 96 h.	78
2.19 Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO ₂ bzw. W-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% (700 °C/96 h).	78
2.20 Ausschnitt aus einem Diffraktogramm mit der dazu gehörigen Rietveldverfeinerung von W ₄ Sn ₉₆ , welche bei 1100 °C für 96 h getempert wurde. Deutlich zu erkennen ist das Auftreten zusätzlicher Reflexe, was die Bildung einer Nebenphase vermuten lässt.	79
2.21 Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades zweier unterschiedlicher Batches des Nb _x Sn _{1-x} -Systems von 0–15 mol-% Dotand, welche bei 700 °C für 96 h getempert wurden.	80
2.22 Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO ₂ bzw. Nb-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 700 °C für 96 h getempert.	81
2.23 Photographien von reinem und Nb-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade.	82
2.24 Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades Nb-dotierter Zinnoxide, welche bei einer Temperatur von 700 °C bzw. 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert wurden. Bei beiden handelt es sich um den gleichen Batch, der Dotiergrad erstreckt sich von 0–15 mol-%.	82
2.25 Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO ₂ bzw. Nb-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 1100 °C für 96 h getempert.	83
2.26 Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades für zwei unterschiedliche Ansatzreihen Ta-dotierter Zinnoxide bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C für 96 h.	84
2.27 Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO ₂ bzw. Ta-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 700 °C für 96 h getempert.	85
2.28 Photographien von reinem und Ta-dotierten Zinnoxiden unterschiedlicher Dotiergrade, welche bei 700 °C für 96 h getempert wurden.	86
2.29 Auftragung der ermittelten Gitterparameter (A) a und (B) c sowie (C) die Kristallitgröße in Abhängigkeit des Dotiergrades Ta-dotierter Zinnoxide bei einer Temperatur von 700 °C bzw. 1100 °C über einen Zeitraum von 96 h getempert.	87
2.30 Darstellungen der Rietveldverfeinerungen von reinem SnO ₂ bzw. Ta-dotierten Zinnoxiden mit den Dotiergraden 5 mol-%, 10 mol-% und 15 mol-% bei 1100 °C für 96 h getempert.	89
2.31 Auftragung der ermittelten Gitterparameter a und c sowie der Kristallitgröße der beiden Dotierreihen von 0–15 mol-% Nb- und Ta-dotierter Systeme für die beiden Kalzinationstemperaturen 700 °C und 1100 °C jeweils für 96 h.	90
2.32 Mikroskopaufnahmen einzelner Zusammensetzungen des quasi-binären Co-Cr-Oxidsystems, welches über IJP-Techniken unter Verwendung der modifizierten EG-Route auf Glas gedruckt wurde. Von links oben nach rechts unten nimmt der Cr-Gehalt in 4 mol-% Schritten ab (obere Zeile: Cr ₉₆ Co ₄ –Cr ₅₂ Co ₄₈ ; untere Zeile: Cr ₄₈ Co ₅₂ –Cr ₄ Co ₉₆).	95

2.33 Rietveldverfeinerungen der Cu ₂₀ Mn ₈₀ -Proben, welche unter Anwendung von Pechini-Routen erzeugt wurden; (A) über IJP und (B) über konventionelle Synthese (schwarz = gemessene Kurve, rot = Anpassung mit Modell, blau = Differenzkurve, magenta = Braggmarker von Mn ₂ O ₃ Bixbyite in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$, PDF-Nummer: 98-005-1567, marineblau = Braggmarker von Mn ₂ O ₃ Bixbyite in der Raumgruppe $I2_13$, PDF-Nummer: 98-001-4184, olivgrün = Braggmarker von CuO Tenorite in der Raumgruppe $C\frac{2}{c}$, PDF-Nummer: 98-004-8676, hellgrün = Braggmarker von CuMn ₂ O ₄ in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$, PDF-Nummer: 98-001-0420).	97
2.34 REM-Aufnahmen von TiO ₂ -NTs, welche über einen Zeitraum von 90 min bzw. 3 h in einem 0,3 M NH ₄ F in einem 2 Vol-% H ₂ O:EG-Gemisch bei einer Spannung von 55 V anodisiert wurden. (A) 90 min, Folien von Goodfellow; (B) 90 min, Folien von Advent Materials; (C) 3 h, Folien von Goodfellow; (D) 3 h, Folien von Advent Materials.	102
2.35 REM-Aufnahmen von TiO ₂ -NTs, welche in einem 0,15 M NH ₄ F 3 Vol-% H ₂ O:EG-Gemisch über einen Zeitraum von 2 h anodisiert wurden. (A), (C), (E) Ti-Folien von Goodfellow bei 60 V, 80 V und 100 V und (B), (D), (F) Ti-Folien von Advent Materials bei 60 V, 80 V, 100 V anodisiert. . .	103
2.36 REM-Aufnahmen von TiO ₂ -NTs, welche in einer 0,135 M NH ₄ F 1:1-Mischung H ₂ O:Glycerin bei einem Potential von 20 V über einen Zeitraum von 2 h anodisiert. (A), (C) Ti-Folien von Goodfellow; (B), (D) Ti-Folien von Advent Materials (obere Reihe 40.000- und untere Reihe 5.000-fache Vergrößerung).	104
2.37 REM-Aufnahmen von anodisierten Ti-Folien in einem Spannungsintervall von 10–25 V unter Verwendung einer 0,135 M NH ₄ F-Lösung in einer 1:1-Mischung von H ₂ O und Glycerin. (A) 10 V; (B) 15 V; (C) 20 V und (D) 25 V (40.000-fache Vergrößerung).	104
2.38 REM-Aufnahmen von anodisierten Ti-Folien in einem Spannungsintervall von 10–25 V unter Verwendung einer 0,135 M NH ₄ F-Lösung in einer 1:1-Mischung von H ₂ O und Glycerin. (A) 10 V; (B) 15 V; (C) 20 V und (D) 25 V (5.000-fache Vergrößerung).	105
2.39 Bedruckte TiO ₂ -NT-Arrays bei einem Applikationsvolumen von 25.000 pL für (A) 1 M und (B) 0,1 M wässrige Co(NO ₃) ₂ -Lösung. (C) REM-Aufnahme eines Arrays, welches im Vakuum mit einer 0,01 M wässrigen Co(NO ₃) ₂ -Lösung imprägniert wurde (40.000-fache Vergrößerung) und (D) das dazugehörige EDX-Spektrum.	106
2.40 REM-Aufnahmen von anodisierten Ti-Folien zur Erzeugung unterschiedlichster Morphologien. Anodisiert in K ₂ HPO ₄ -haltigem Glycerin (0,804 M) unter einem Potential von 50 V bei (A) 175 °C und (B) 85 °C (nach Lee <i>et al.</i> ²⁸⁵ und Kim <i>et al.</i> ²⁸⁶); (C) Glycerin:H ₂ O 1:1, 0,27 M NH ₄ F mit 35 V und (D) Ethanol:H ₂ O 1:1, 0,05 M NaCl und NaClO ₄ bei 36 V für 1 min (nach Fahim und Sekino ²⁸⁷).	107
2.41 REM-Aufnahmen der Bruchkanten von P25-Beschichtungen aus einer Suspension von 6,5 wt-% P25 und 10 wt-% PEG in <i>i</i> -PrOH:H ₂ O 1:1 bei 6000 U*min ⁻¹ . Auf beiden Substrate wurden insgesamt zwölf Schichten aufgebracht. (A) und (B) mit und (C) und (D) ohne US-Behandlung der Suspensionen unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess.	112
2.42 REM-Aufnahmen der P25-Beschichtung aus einer Suspension von 6,5 wt-% P25 und 10 wt-% PEG in <i>i</i> -PrOH:H ₂ O 1:1 bei 6.000 U*min ⁻¹ und zwölf aufgetragenen Schichten bei verschiedenen Vergrößerungen. (A) 10.000-, (B) 50.000- und (C) 100.000-fach.	112
2.43 Ermittelte Massenzunahme der Substrate in Abhängigkeit der Anzahl der Beschichtungsvorgänge.	112
2.44 Photographien der zum Vergleich der Messung von inneren und äußeren Spotflächen verwendeten Substrate. (A) 4x4-Gitter auf P25-Substrat mit 8 Schichten; (B) 5x5-Gitter auf P25-Substrat mit 12 Schichten; (C), (D) Markierte Bereiche zum Vergleich der Spotflächen.	114

2.45 Fotoaufnahmen von P25-Substraten, welche mit $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Lösungen bedruckt wurden. (A)-(C) 1 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen; (A) 8, (B) 10 und (C) 12 Beschichtungsvorgänge; (D)-(F) 2 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen; (D) 8, (E) 10 und (F) 12 Beschichtungsvorgänge. Auf alle Substrate wurde insgesamt je dreimal 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL der Vorstufenlösungen gedruckt. Die Aufhellung der gedruckten Probenspots in Abbildungsteil (F) beruht auf einer Reaktorüberhitzung unter Reaktionsgasbedingungen.	117
2.46 Auftragung und lineare Regression der Spotfläche gegen das Druckvolumen verschiedener P25-Schichtdicken und Metallionenkonzentrationen.	117
2.47 Nahaufnahmen der Fotografien einzelner Spots bedruckter Substrate mit dazugehörigen Mikroskop- und REM-Aufnahmen. (A) für 1 M, (B) für 2 M Vorstufenlösungen. Oben links jeweils Bild des Substrates, oben Mitte Vergrößerung eines Spots. Oben rechts lichtmikroskopische Aufnahmen. Unten ist jeweils eine REM-Aufnahme vom unbeschichteten Substrat (links) und vom beschichteten (rechts) dargestellt.	119
2.48 EclRT-Aufnahmen unterschiedlicher bedruckter P25-Substrate nach einer Reaktionszeit von 30 min bei einer Oberflächentemperatur von 200 °C. (A)-(C) 1 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen; Substrat mit (A) 8, (B) 10 und (C) 12 Schichten. (D)-(E) 2 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen; Substrat mit (D) 8 und (E) 10 Schichten. Von beiden Vorstufenlösungen wurden jeweils dreimal 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL aufgedruckt. Farbgebung für alle in einem Intervall von -1 K bis +2 K.	120
2.49 Foto (A) und dazu eclRT-Aufnahmen eines Substrates (B), auf dem 36 mal die Zusammensetzung $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ mit einem Applikationsvolumen von 50.000 pL je Spot gedruckt wurde. Farbgebung in einem Intervall von -1 K bis +1 K.	122
2.50 Tropfen von dest. Wasser auf C_8NH_2 -modifiziertem P25-Substrat; (A) Substrat horizontal, (B) Substrat um ca. 90° gedreht.	124
2.51 Mit C_{16}NH_2 -modifiziertes Substrat, auf welches ein 5x5-Gitter einer 1 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ Vorstufenlösungen und einem Applikationsvolumen von 50.000 pL je Spot bedruckt wurde nach einer 30 minütigen Behandlung im UV/Ozon-Reiniger.	126
2.52 Aufnahme während dem Druck eines 20x20-Arrays einer 0,1 M $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Lösung auf einem C_{14}NH_2 -modifizierten P25-Substrat. Die Aufnahme zeigt deutlich die Verzögerung des Dehydrophilierungsprozesses während dem Druck.	126
2.53 C_{14}NH_2 -modifizierte Substrate nach Kalzination bei 500 °C, welche mit jeweils 25.000 pL, 50.000 pL und 100.000 pL der $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen bedruckt wurden. (A) 1 M (obere drei Reihen) und 0,1 M (untere drei Reihen); (B) 0,5 M (untere drei Reihen) und 0,2 M (obere drei Reihen) Vorstufenlösungen.	126
2.54 Auftragung der ermittelten Spotflächen bedruckter C_{14}NH_2 -modifizierter Substrate in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen und unterschiedlicher Applikationsvolumina. (A) Alle gesammelten Daten; (B) ohne vermuteten „Ausreißer“ der 0,5 M Vorstufenlösung.	127
2.55 Auftragung der ermittelten Spotflächen bedruckter C_{14}NH_2 -modifizierter Substrate in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen und unterschiedlicher Applikationsvolumina wässriger $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen. Zur Bestimmung der Regressionskurven wurde eine logistische Funktion gewählt.	128
2.56 Nahaufnahmen ausgewählter Katalysatorspots für verschiedene Metallvorstufenkonzentrationen. (A) 1–3 0,5 M; 4–6 0,2 M, (B) 1–3 1 M; 4–6 0,1 M der $\text{Cu}_{60}\text{Mn}_{40}$ -Vorstufenlösungen. . . .	129

2.57 Nahaufnahmen ausgewählter Katalysatorsports EG-haltiger Metallvorstufenlösungen bei verschiedenen Applikationsvolumina. Links: Aufnahme des bedruckten Substrates. Rechts obere Reihe: Anteil EG von 30 Vol-%. Untere Reihe: Anteil EG von 10 Vol-%, wobei das Applikationsvolumen in beiden Fällen von 25.000 pL über 50.000 pL auf 100.000 pL von links nach rechts zunimmt.	131
2.58 Photographien der unterschiedlichen erzeugten Gradientenbibliotheken des Cu-Mn-Oxidsystems. (A) Bibliotheksplan der dargestellten Verbindungen; (B) Druck des Systems auf unmodifiziertem Substrat; (C) und (E) Druck der wässrigen Lösung auf C ₁₄ NH ₂ -modifizierten Substraten, wobei bei (C) die Mn- und bei (E) die Cu-Lösung zuerst appliziert wurde; (D) Druck der Gradientenbibliothek mit 10 Vol-% EG in der Vorstufenlösung.	134
2.59 Stroboskopaufnahmen des Tropfenausstoßes der getesteten Lösungsmittelsysteme vor (jeweils linke Aufnahme) und nach (jeweils rechte Aufnahme) zehnfachem Druck einer 10x10-Matrix bei einer Tropfenabgabe von 50 Tropfen je Gridpunkt; (A) <i>n</i> -BuOH:PAC:ME 45:50:5 und (B) <i>n</i> -BuOH:PAC:FA 45:50:5.	143
2.60 REM-Aufnahmen unterschiedlicher, auf Rundgläsern hergestellter ITO-Filme über konventionelle CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 µL je Schicht, <i>i</i> -BuOH:PAC:FA als Lösungsmittelmischung (A) ohne Zwischentemperrn; (B) bei 200 °C; (D) bei 400 °C; (E) bei 500 °C für 5 min; (C) <i>n</i> -BuOH:PAC:FA und (F) <i>i</i> -BuOH:PAC:ME als Lösungsmittel bei 200 °C Zwischentemperrn. Alle Aufnahmen zeigen Proben mit jeweils vier applizierten Schichten.	145
2.61 (A) Modifizierte Rackhalterung mit zwei Exzentern, hier gezeigt mit eingespanntem Flachglas; (B) Positionierungshilfe zur Bestimmung der Startposition auf oberflächenmodifizierten Flachgläsern. Gezeigt ist zudem ein MDK, bei welchem die PEEK-Hülle graphisch hervorgehoben ist. (D) Maske mit quadratischen Löchern; (E) Nahaufnahme der Einspannvorrichtung, um die Flachgläser mit den Masken zu fixieren; (C) und (F) Bilder eines oberflächenstrukturierten Flachglases mit runden bzw. quadratischen hydrophilen Spots. Zur Visualisierung der hydrophil-hydrophoben Grenzflächen wurde Wasser auf die Gläser gegeben und das Substrat leicht verkippt.	150
2.62 Vorgehensweise zur Darstellung eines thermisch stabilen PFC ₁₀ Me ₂ SiCl-hydrophobierten Glassubstrates, welches hydrophile Spots zur Abscheidung dünner Filme enthält. Zusätzlich gezeigt sind Aufnahmen des Glassubstrates während der einzelnen Prozessschritte. Die hydrophil-hydrophobe Beschaffenheit der Oberfläche zeigt sich bei Aufbringen von Wasser auf die Substrate, welches sich augenblicklich in die hydrophilen Bereiche zurückzieht.	151
2.63 (A) Fotoaufnahmen des mit ITO bedruckten, oberflächenstrukturierten Glassubstrates unter zwei verschiedenen Winkeln zur Visualisierung des erhaltenen Druckbildes. (B) REM-Aufnahme einer gedruckten Matrix zur Verdeutlichung des Effektes der Oberflächenmodifizierung.	153
2.64 Fotoaufnahmen nach dem Druck einer 5x5-Matrix auf einem (A) einfach und (B) dreifach silanisiertem Glassubstrat. In beiden Fällen wurde eine 0,1 M ITO-Vorstufenlösung mit einem Gesamtapplikationsvolumen von 400.000 pL auf einem Spot aufgebracht.	154
2.65 Fotoaufnahmen nach dem Druck des In _{1-x} Sn _x -Systems mit einem Zusammensetzungsbereich von In ₉₀ Sn ₁₀ –In ₉₉ Sn ₁ . Gedruckt wurde eine 5x5-Matrix mit einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot bei Verwendung 0,1 M Vorstufenlösungen (Applikation von (A) 4 und (B) 6 Schichten).	155

2.66	Fotoaufnahmen nach dem Druck des In-Sn-Systems mit einem Zusammensetzungsbereich von $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$. Die Konzentration von $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ in der Vorstufenlösung wurde um den Faktor 10 im Vergleich zu der $\text{In}(\text{acac})_3$ -Lösung verringert. (A) Druck beider Vorstufenlösungen mit einem 5x5-Gitter und (B) Druck der $\text{In}(\text{acac})_3$ -Lösung mit einem 5x5-Gitter und der $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ -Lösung mit einem 8x8-Gitter.	156
3.1	Röntgenpulverbeugungsdiffraktogramm des hergestellten Wolframpräkursors.	164
3.2	Darstellung zur Ermittlung der Tropfendurchmessers im Flug; (A) Bildaufnahme des Tropfens über die Stroboskopkamera, (B) Vergrößerung zur Ermittlung des Tropfenrandes, (C)-(F) Bestimmung des Tropfendurchmessers entlang der verschiedenen Achsen.	170
3.3	Graphische Darstellung zur Erläuterung diverser Begriffe und Befehle. (A) Einzelner gedruckter Spot, (B) 3x3 Matrix, (C) 4x3 Matrix, (D) Abstandparameter für xrm/yrm, (E) Rasterversatz, (F-I) Druckmuster/Raster, Pfeile geben Fahrtrichtung des Inkjet Printers an, entlang von gestrichelten Pfeilen erfolgt kein Dosiervorgang; von links nach rechts Druckmuster „1-4“.	173
3.4	Aufnahmen der Anodisierungsapparatur; (A) Gesamtansicht, (B) Aufsicht, (C) Nahaufnahme der Öffnung mit Dichtring, (D) Behälter für größere Substrate.	178
3.5	(A) Originalaufsatz des Spincoaters, Aufsatz für (B) Substrate bis zu einer Mindestgröße von $10 \times 10 \text{ mm}^2$, (C) kleinere Substrate als $10 \times 10 \text{ mm}^2$. (D) Führungshülse zur einfacheren und präziseren Applikation der verwendeten Suspensionen.	180
3.6	Versuchsaufbau für die Imprägnierung von TiO_2 -NTs. (A) Einzelkomponenten, (B) Zusammenbau und (C) Nahaufnahme.	180
3.7	(A) Schematischer Aufbau und (B) Photographie der verwendeten Gasphasenanlage (MFC = Massendurchflussregler (engl. <i>mass flow controller</i>), AV = Absperrventil, DWH = Drei-Wege-Hahn, TE = Thermoelement, TR = Temperaturregler, GC = Zuleitung zum Gaschromatographen) ³²⁰	188
3.8	Schematischer Aufbau des verwendeten eclRT-Setups ²⁷⁷	189
4.1	Auftragung des normierten Massenverlustes eines getrockneten SnO_2 -Gels unter synthetischer Luft gegen die Temperatur.	197
4.2	Auftragung des normierten Massenverlustes von Sn_{100} (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.	197
4.3	Auftragung des normierten Massenverlustes von $\text{Ta}_3\text{Sn}_{97}$ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.	198
4.4	Auftragung des normierten Massenverlustes von $\text{Ta}_6\text{Sn}_{94}$ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.	198
4.5	Auftragung des normierten Massenverlustes von $\text{Ta}_9\text{Sn}_{91}$ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter synthetischer Luft bzw. Stickstoff.	199
4.6	Auftragung des normierten Massenverlustes von Sn_{100} , $\text{Ta}_3\text{Sn}_{97}$, $\text{Ta}_6\text{Sn}_{94}$ und $\text{Ta}_9\text{Sn}_{91}$ (700 °C für 96 h getempert) gegen die Temperatur unter Stickstoffatmosphäre.	199
4.7	REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, <i>i</i> -BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel ohne Zwischentempere.	200
4.8	REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 μL je Schicht, <i>i</i> -BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 200 °C	200

4.9	REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 µL je Schicht, <i>i</i> -BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 400 °C.	201
4.10	REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 µL je Schicht, <i>i</i> -BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 500 °C.	201
4.11	REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 µL je Schicht, <i>n</i> -BuOH:PAc:FA als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 200 °C.	202
4.12	REM-Aufnahme von auf Rundgläsern hergestelltem ITO-Film nach konventioneller CSD bei einem Applikationsvolumen von 0,5 µL je Schicht, <i>i</i> -BuOH:PAc:ME als Lösungsmittel, Kalzination zwischen der Applikation einzelner Schichten bei 200 °C.	202
4.13	Oben: Edelstahlrack zur Fixierung der Rundgläser für die kombinatorische HT-Filmsynthese. Unten: Kühleinheit zur schnellen Kühlung des Edelstahlracks nach Tempervorgängen; Schläuche und Befestigungsschrauben sind in der technischen Zeichnung nicht dargestellt.	203
4.14	Verwendete Masken zur strukturierten Oberflächenmodifizierung mit verschiedenen Chlorsilanen. Oben: Maske mit rechteckigen Löchern. Unten. Maske mit runden Löchern. Die Einspannvorrichtung der Maske mit den rechteckigen Löchern wurde nachträglich eingebaut.	204
4.15	Elektrodenhalterung, welche für das Screening nach der elektrischen Leitfähigkeit verwendet wurde. Die dazugehörigen Elektrodenstifte sind in der technischen Zeichnung nicht dargestellt.	205

6 Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht über unterschiedliche Brennstoffzellentypen mit ihren jeweiligen Charakteristika ($\eta =$ Wirkungsgrad) ³	2
1.2	Auflistung der unterschiedlichen Domänen, welche bei verschiedenen W_e - und Z -Zahlen mit den dazugehörigen dominierenden Faktoren beobachtet werden ¹²⁴	20
2.1	Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel gegen entionisiertes Wasser nach der Methode des liegenden Tropfens und der Dauer einer UV/Ozon-Behandlung für die verwendeten Objektträger. Angegeben sind der Mittelwert und die Standardabweichung, welche aus jeweils 30 Messungen des linken und rechten Kontaktwinkels auf zehn verschiedenen Substratpositionen ermittelt wurden.	49
2.2	Variation der Schichtanzahl und Einfluss von Tempervorgängen auf die elektrische Leitfähigkeit von ITO (Zusammensetzung $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$) auf Bibliotheksgläsern. Appliziert wurden jeweils 0,5 μL der Vorstufenlösung auf die Substrate; für den Tempervorgang wurden die Bibliotheksgläser samt Edelstahlrack für 30 min auf eine Heizplatte bei einer Kerntemperatur von 575 °C platziert (entspricht 243 °C Oberflächentemperatur).	51
2.3	Mittelwert und dazugehörige Standardabweichung der in Rot markierten Proben aus Abb. 2.2 von ITO mit der Zusammensetzung $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$. Zur Berechnung dieser Werte wurden alle gemessenen Widerstände aus den verschiedenen Elektrodenpositionen für beide dargestellten Proben herangezogen, sodass die hier angegebenen Größen eine Mittelung über zwei Proben, fünf unterschiedliche Elektrodenpositionen auf dem Substrat und 30 Messdaten je Elektrodenposition darstellt.	53
2.4	Molare Zusammensetzungen der hergestellten Bibliotheksmitglieder der ersten Generation.	57
2.5	Ergebnisse des HT-Screenings der ersten Bibliothek. Angegeben ist jeweils der niedrigste gemessene Mittelwert der verschiedenen Elektrodenpositionen aus zehn aufgenommenen Messpunkten, wobei die Bibliotheksmitglieder, welcher nicht mehr messbare Widerstände ergaben der Übersichtlichkeit halber nicht angegeben sind. Aufgebracht wurden jeweils vier Schichten der 0,25 M Vorstufenlösungen mit einem Applikationsvolumen von jeweils 5 μL . Zwischen einzelnen Beschichtungsvorgängen wurde für 30 min auf einer Reaktorheizplatte bei einer Kerntemperatur von 575 °C (entspricht 243 °C Oberflächentemperatur) getempert.	58
2.6	Versuchsparameter der durchgeführten Korrosionstests.	58
2.7	Ergebnisse der standardfreien ICP-MS-Analyse der überstehenden Korrosionslösung nach Korrosionstest II der Pulver Nb-, Ta- und Sn-basierter Materialien (DE = Dotierelement, BE = Basiselement). Angegeben ist die prozentuale Auflösung des entsprechenden Metallkations im Oxid.	59
2.8	Spezifische Widerstände ω der Nb-, Ta- und W-dotierten Zinnoxide und deren Standardabweichung, welche auf KBr als Presslingsträger aufgepresst wurden ($(^{\circ})$ konnte nur ein Messpunkt aufgenommen werden).	60

2.9 Ionenradien nach Shannon ²⁷¹ der verschiedenen Kationen in ihrer jeweiligen Oxidationsstufe und Koordinationszahl (KZ).	61
2.10 Prozentuale Massenverluste aus den TGA-Messungen der verschiedenen Ta-dotierten Zinnoxide unter Luft- bzw. N ₂ -Atmosphäre sowie die theoretische Massenabnahme unter der Annahme einer vollständigen Reduktion von Ta ⁵⁺ zu Ta ⁴⁺	88
2.11 Ermittelte spezifische Widerstände von Nb-, Ta- und W-dotierten Zinnoxiden mit einem Dotiergrad von jeweils 3 mol-%, welche bei verschiedenen Temperaturen über einen Zeitraum von 96 h getempert wurden. Die Messungen wurden an Pulverschichten auf KBr als Presslingsträger durchgeführt.	91
2.12 Vergleich der ermittelten Gitterparameter, Kristallitgrößen, qualitativen und quantitativen Phasenzusammensetzungen von Cu ₂₀ Mn ₈₀ , welches über IJP-Techniken dargestellt und konventionell synthetisiert wurde.	97
2.13 Bestimmte Mittelwerte, dazugehörige Standardabweichungen, Minimal- und Maximalwerte des Innendurchmessers und der Wandstärke der unter verschiedenen Potentialen dargestellten Nanoröhren in einem 0,135 M NH ₄ F Wasser:Glycerin-Elektrolyten, jeweils berechnet aus 20 Messwerten.	105
2.14 Übersicht der durchgeführten Versuchsreihe zum Spincoating von P25-haltigen Suspensionen mit Pluronic P123 als sterischer Stabilisator bzw. organischer Binder. Als Dispersionsmittel wurde eine 1:1-Mischung von <i>i</i> -PrOH und Wasser gewählt, der pH-Wert war in allen Fällen < 3 (US = Ultraschallbehandlung für 30 min unmittelbar vor dem Spincoating-Prozess).	110
2.15 Übersicht der durchgeführten Versuchsreihe zum Spincoating von P25-haltigen Suspensionen mit PEG als sterischer Stabilisator bzw. organischer Binder. Als Dispersionsmittel wurde eine 1:1-Mischung von <i>i</i> -PrOH und H ₂ O gewählt, der pH-Wert war in allen Fällen < 3.	111
2.16 Übersicht der durchgeführten Versuchsreihe zum Spincoating von γ -Al ₂ O ₃ -haltigen Suspensionen mit PEG als sterischer Stabilisator bzw. organischer Binder. Als Dispersionsmittel wurde eine 1:1-Mischung von <i>i</i> -PrOH und Wasser gewählt, der pH-Wert war in allen Fällen < 3.	113
2.17 Berechnete Mittelwerte und Standardabweichungen der verschiedenen Spotflächen.	114
2.18 Ermittelte Zusammensetzung von kommerziell erhältlichem Hopcalite aus der standardfreien RFA.	115
2.19 Ermittelte Umsätze X [%] von O ₂ und CO bei verschiedenen Temperaturen der über Nassimpregnierung dargestellten Cu-Mn-Oxidkatalysatoren auf P25. Die Messungen wurden im Gasphasenströmungsreaktor bei einer Flussrate von 50 mL*min ⁻¹ und der Gaszusammensetzung 10 Vol-% O ₂ , 10,9 Vol-% CO in N ₂ als Trägergas durchgeführt.	116
2.20 Ermittelte Spotfläche, molare Flächen- (FB) und Massenbeladung (MB) in Abhängigkeit des Druckvolumens, der Anzahl der P25-Schichten und der Cu ₆₀ Mn ₄₀ -Metallionenkonzentration in der Vorstufenlösung.	118
2.21 Regressionsparameter der linearen Anpassung der Spotfläche untersuchter Systeme für die Geradengleichung $y = m * x + b$ in Abhängigkeit der Konzentration (1 M bzw. 2 M) und der Anzahl applizierter P25-Schichten (8, 10, 12) aufgeführt.	119
2.22 Experimentell ermittelte Kontaktwinkel diverser Tenside auf P25-Substraten. Vor der Hydrophobierungsprozedur wurden die P25-Substrate für 60 min einer UV/Ozon-Reinigung unterzogen. Die Substrate wurden insgesamt dreimal mit den Tensidlösungen behandelt und nach jedem Schritt mit THF gewaschen. Angegeben ist jeweils der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus Messungen an 15 verschiedenen Positionen.	123

2.23 Kontaktwinkel von Alkylaminen unterschiedlicher Kettenlänge auf P25-Substraten. Vor der Hydrophobierungsprozedur wurden die P25-Substrate für 60 min einer UV/Ozon-Reinigung unterzogen. Die Substrate wurden insgesamt dreimal mit den Tensidlösungen behandelt und nach jedem Schritt mit THF abgespült. Angegeben ist jeweils der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus Messungen an 15 verschiedenen Positionen.	124
2.24 Ermittelte Spotflächen bedruckter C ₁₄ NH ₂ -modifizierter Substrate für verschiedene Konzentrationen und unterschiedliche Applikationsvolumina der wässrigen Cu ₆₀ Mn ₄₀ -Vorstufenlösungen.	127
2.25 Regressionsparameter der verwendeten logistischen Funktion zur Untersuchung der Spotfläche in Abhängigkeit der Vorstufenkonzentrationen und des Applikationsvolumens für C ₁₄ NH ₂ -modifizierte Substrate.	128
2.26 Molare Flächen- und Massenbeladungen unterschiedlich konzentrierter Cu ₆₀ Mn ₄₀ -Vorstufenlösungen, welche auf C ₁₄ NH ₂ -modifizierten P25-Substraten gedruckt wurden. Als Vergleichswerte sind die molaren Flächen- und Massenbeladungen angegeben, welche beim Druck auf unmodifizierten P25-Substraten mit einer wässrigen, 2 M Cu ₆₀ Mn ₄₀ -Lösung erhalten wurden (vgl. Tab. 2.20).	130
2.27 Spotflächen mit den dazugehörigen relativen Fehlern, Flächen- und Massenbeladung für den Druck einer 0,1 M Cu ₆₀ Mn ₄₀ -Vorstufenlösung mit 10 Vol-% EG.	132
2.28 Auflistung der ermittelten Spotflächen über alle verschiedenen Zusammensetzungen im Oxid-System Cu-Mn sowie der Mittelwert und die Standardabweichung aller Flächen untereinander (UM = Druck auf unmodifiziertem Substrat, Mn = Manganlösung zuerst, Cu = Kupferlösung zuerst aufgedruckt, EG = Verwendung von EG als Additiv mit einem Anteil von 10 Vol-%).	134
2.29 Dynamische Viskositäten η , Oberflächenspannungen γ und Siedepunkte verschiedener Alkohole, Carbonsäuren und möglicher Additive, wenn nicht anders angegeben stammen die Daten aus ³¹¹	140
2.30 Spannungsbereiche, welche bei gegebener Pulsdauer ein stabiles Druckbild ermöglichen (<i>n</i> -BuOH = <i>n</i> -Butanol, FA = Ameisensäure, HAc = Essigsäure, PAc = Propionsäure, <i>n</i> -C ₅ OH = <i>n</i> -Pentanol und ME = 2-Methoxyetanol; bei allen handelt es sich um 1:1-Gemische).	141
2.31 Untersuchung des Tropfenbildungsverhaltens verschiedener Lösungsmittelzusammensetzungen für die potentielle Anwendbarkeit im IJP-Prozess.	142
2.32 Untersuchung des Tropfenbildungsverhaltens verschiedener Lösungsmittelzusammensetzungen zur Optimierung der ternären Lösungsmittelsysteme von <i>n</i> -BuOH:PAc:Additiv.	143
2.33 Mittelwert und Standardabweichung gemessener Widerstände (R) von ITO-Proben unterschiedlicher Sol-Gel-Ansätze. In der ersten Spalte sind die enthaltenen Lösungsmittelkomponenten ausser PAc, welche in allen Mischung vorhanden ist, aufgeführt. Die Lösungsmittelzusammensetzung beträgt in den binären Systemen jeweils 1:1 und in den ternären Systemen jeweils 45:50:5 für Alkohol:Carbonsäure:Additiv. Alle Proben wurden ausgehend von einer 0,1 M ITO-Lösung, einem Applikationsvolumen von 0,5 μ L und einer Schichtanzahl von vier auf Rundgläsern über konventionelle CSD dargestellt.	146
2.34 Mittelwert und Standardabweichung gemessener Kontaktwinkel und Differenz zwischen Mittelwert von linkem (θ_l) und rechtem (θ_r) Kontaktwinkel untersuchter Silane (<i>n</i> -Bu = <i>n</i> -Butyl-; <i>t</i> -Bu = <i>tert.</i> -butyl-; Ph = Phenyl-; Me = Methyl-; Et = Ethyl-; PF = Perfluor-; C _n = Alkylkette mit n C-Atomen, * auf Siliziumwafer; Substrat von Dr. M. Lessel erhalten, Darstellungsmethode nach Lessel et al. ³¹⁵ ; auf ozonisierten, unmodifizierten Substraten spreiten alle Lösungsmittelmischungen vollständig; wenn keine θ angegeben sind, spreiten die Flüssigkeiten ebenfalls auf dem Substrat).	148

2.35 Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) der verschiedenen gedruckten Matrixsysteme bei einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot für zwei bzw. drei Beschichtungsvorgänge und einer Temperatur von 250 °C zum Zwischentempn.	153
2.36 Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) gedruckter 5x5-Gitter einer 0,1 M ITO-Vorstufenlösung bei einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot für 1–8 Beschichtungsvorgänge und einer Temperatur von 500 °C für das Zwischentempn.	154
2.37 Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) gedruckter 5x5-Gitter bei einem Applikationsvolumen von 400.000 pL je Spot bei 4 Beschichtungsvorgängen für die verschiedenen Zusammensetzungen $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$ und einer Temperatur von 500 °C zum Zwischentempn.	155
2.38 Mittelwert und Standardabweichung der logarithmierten Widerstände (R) gedruckter Verbindungen in einem Zusammensetzungsintervall von $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ – $\text{In}_{99}\text{Sn}_1$. Die Konzentration der In-Vorstufenlösung betrug 0,1 mol*L ⁻¹ und der Sn-Vorstufenlösung 0,01 mol*L ⁻¹ . Gedruckt wurde ein symmetrisches 5x5-Gitter mit beiden Vorstufenlösungen und ein asymmetrisches Gitter mit einer 5x5-Matrix der In-Vorstufenlösung und eine 8x8-Matrix der Sn-Vorstufenlösung.	157
3.1 Verwendete Metallvorstufen zur Darstellung der kombinatorischen Dünnschichtmaterialbibliothek ((*) 70 wt-% in <i>n</i> -PrOH).	162
3.2 Pipettierliste für die Dosierung der Dotierlösungen von Nb(OEt) ₅ bzw. Ta(OEt) ₅ bei einem Gesamtvolumen von 6 mL Sn-Vorstufenlösung mit den Dotiergraden von 1–15 mol-%.	163
3.3 Angabe von Fehlern im berechneten Tropfenvolumen für die beschriebenen Fehlerquellen (V_0 gibt das Tropfenvolumen ohne Berücksichtigung eines Fehlers an, V_1 bezieht sich auf den Fehler infolge der geringen Auflösung der Stroboskopkamera.	171
3.4 Abstandswerte von dem zentralen Spotmittelpunkt und Abstand einzelner Matrixpunkte untereinander für verschiedene Matrizen bei einer quadratischen Spotgröße von 8x8 mm ²	176
3.5 Versuchsparameter aller durchgeführten Anodisierungsexperimente von Ti-Folien zur Darstellung poröser Oberflächen unterschiedlicher Morphologien.	179
3.6 Konzentrationen der verschiedenen Oberflächenmodifikatorlösungen für die Oberflächenmodifizierung von P25-Substraten bei Verwendung von THF als Lösungsmittel.	181
3.7 Verschiedene Koordinaten auf einem Bibliotheksmitglied, auf welchen Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden.	187
4.1 Verwendete Lösungsmittel.	190
4.2 Verwendete Metallvorstufen.	191
4.3 Verwendete Reagenzien zur Oberflächenmodifizierung.	192
4.4 Andere verwendete Reagenzien und Materialien.	192
4.5 Verwendete Geräte.	193
4.6 Verwendete Software.	194
4.7 Elektrische Widerstände von ITO-Proben auf Rundgläsern. Präpariert wurden die Proben unter Zuhilfenahme des Packard Multiprobe II Pipettierroboters. Die Konzentration der Vorstufenlösungen betrug 0,1 M, appliziert wurden je zweimal 3 µL und 5 µL mit einer Anzahl von 1–4 Schichten. Angegeben sind alle elektrischen Widerstände, welche auf insgesamt fünf verschiedenen, um jeweils 0,5 mm versetzten Elektrodenpositionen ermittelt wurden, wobei je Elektrodenposition 30 Messdaten aufgezeichnet wurden. Nicht mehr messbare, zu hohe Widerstände sind in der Tabelle mit „-“ angegeben.	195

4.8 Elektrische Widerstände von ITO-Proben auf Rundgläsern. Präpariert wurden die Proben unter Zuhilfenahme des Packard Multiprobe II Pipettierroboters. Die Konzentration der Vorstufenlösungen betrug 0,25 M, appliziert wurden je zweimal 3 μ L und 5 μ L mit einer Anzahl von 1–4 Schichten. Angegeben sind alle elektrischen Widerstände, welche auf insgesamt fünf verschiedenen, um jeweils 0,5 mm versetzten Elektrodenpositionen ermittelt wurden, wobei je Elektrodenposition 30 Messdaten aufgezeichnet wurden. Nicht mehr messbare, zu hohe Widerstände sind in der Tabelle mit „-“ angegeben. 196

7 Literaturverzeichnis

1. L. J. van der Pauw. a method of measuring the resistivity and the Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Reviews*, 20:220–224, 1958/59.
2. Vielstich W., Lamm A., and H. A. Gasteiger, editors. *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons, 2003.
3. S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni, and C. Munnings. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38:360–399, 2012.
4. K. Scott and A. K. Shukla. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, 3:273–280, 2004.
5. Frano Barbir. *PEM Fuel Cells*, chapter 2, pages 27–51. Springer, 2006.
6. F. Barbir. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier Academic Press, 2005.
7. Daniel Garraín, Yolanda Lechón, and Cristina de la Rúa. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) in automotive applications: Environmental relevance of the manufacturing stage. *Smart Grid and Renewable Energy*, 2:68–74, 2011.
8. T. Maiyalagan and Sivakumar Pasupathi. Components for PEM fuel cells: An overview. *Materials Science Forum*, 657:143–189, 2010.
9. S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:9349–9384, 2010.
10. A. K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, and A. K. Shukla. Nafion and modified-nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. *Bulletin of Material Science*, 32:285–294, 2009.
11. Sehkyu Park and Branko N. Popov. Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance. *Fuel*, 90:436–440, 2011.
12. Minkmas V. Williams, Eric Begg, Leonard Bonville, H. Russell Kunz, and James M. Fentona. Characterization of gas diffusion layers for PEMFC. *Journal of the Electrochemical Society*, 151:A1173–A1180, 2004.
13. Ehteshami. Seyyed Mohsen Mousavi and Siew Hwa Chan. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 93:334–345, 2013.
14. Luis Gustavo S. Pereira, Valdecir A. Paganin, and Edson A. Ticianelli. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, 54:1992–1998, 2009.
15. T. R. Ralph and M. P. Hogarth. Catalysis for low temperature fuel cells part II: The anode challenges. *Platinum Metals Reviews*, 46:117–135, 2002.

16. Andrea E. Russell, Sarah C. Ball, Stephanie Maniguet, and David Thompsett. Unravelling the complexities of CO₂ tolerance at PtRu/C and PtMo/C. *Journal of Power Sources*, 171:72–78, 2007.
17. Olga A. Petrii. Pt-Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12:609–642, 2008.
18. Richard C. Urian, Andrea F. Gullá, and Sanjeev Mukerjee. Electrocatalysis of reformate tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554-555:307–324, 2003.
19. Elisabete I. Santiago, Guiseppa A. Camara, and Edson A. Ticianelli. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. *Electrochimica Acta*, 48:3527–3534, 2003.
20. Zhufang Liu, Jenn E. Hu, Qi Wang, Karen Gaskell, Anatoly I. Frenkel, Gregory S. Jackson, and Bryan Eichhorn. PtMo alloy and MoO_x@Pt core-shell nanoparticles as highly CO-tolerant electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 131:6924–6925, 2009.
21. M. V. Martínez-Huerta, S. Rojas, J. L. Gómez de la Fuente, P. Terreros, M. A. Pen, and J. L. G. Fierro. Effect of Ni addition over PtRu/C based electrocatalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69:75–84, 2006.
22. Maja D. Obradovic, Amalija V. Tripkovic, and Snezana Lj. Gojkovic. Oxidation of carbon monoxide and formic acid on bulk and nanosized Pt-Co alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16:587–595, 2012.
23. Mitsuru Wakisaka, Satoshi Mitsui, Yoshikazu Hirose, Katsura Kawashima, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe. Electronic structures of Pt-Co and Pt-Ru alloys for CO-tolerant anode catalysts in polymer electrolyte fuel cells studied by EC-XPS. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:23489–23496, 2006.
24. Sharon Thomas and Marcia Zalowitz. Fuel cells - green power. Technical report, Los Alamos National Laboratory, 1998.
25. S. Litster and G. McLean. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130:61–76, 2004.
26. Li Li, Linping Hu, Ji Li, and Zidong Wei. Enhanced stability of Pt nanoparticle electrocatalysts for fuel cells. *Nano Research*, 8:418–440, 2015.
27. L. Su, W. Z. Jia, Z. M. Li, and Y. Lei. Mechanisms for enhanced performance of platinum-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *ChemSusChem*, 7:361–378, 2014.
28. Laetitia Dubau, Luis Castanheira, Frédéric Maillard, Marian Chatenet, Olivier Lottin, Gael Maranzana, Jérôme Dillet, Adrien Lamibrac, Jean-Christophe Perrin, Eddy Moukheiber, Assma El Kaddouri, Gilles Deoor, Corine Bas, Lionel Flandin, and Nicolas Caqué. A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *WIREs: Energy & Environmental*, 3:540–560, 2014.
29. Sujan Shrestha, Ying Liu, and William E. Mustain. Electrocatalytic activity and stability of Pt clusters on state-of-the-art supports: A review. *Catalysis Reviews*, 53:256–336, 2011.
30. L. Li, S. G. Chen, Z. D. Wei, Y. Q. Qi, M. R. Xia, and Y. Q. Wang. Experimental and DFT study of thiol-stabilized Pt/CNTs catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14:16581–16587, 2012.

31. Xingwen Yu and Siyu Ye. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC part I. physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172:133–144, 2007.
32. J. C Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, and K. J. J. Mayrhofer. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions. *ACS Catalysis*, 2:832–843, 2012.
33. S. Chen, Z. Wei, X. Qi, L. Dong, Y. G. Guo, L. Wan, Z. Shao, and L. Li. Nanostructured polyaniline-decorated Pt/C@PANI core-shell catalyst with enhanced durability and activity. *Journal of American Chemical Society*, 134:13252–13255, 2012.
34. E. Antolini and E. R. Gonzales. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Solid State Ionics*, 180:746–763, 2009.
35. Surbhi Sharma and Bruno G. Pollet. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts - a review. *Journal of Power Sources*, 208:96–119, 2012.
36. Sehkyu Park, Yuyan Saho, Rong Kou, Vilayanur V. Viswanathan, Silas A. Towne, Peter C. Rieke, Jun Liu, Yuehe Lin, and Yong Wang. Polarization losses under accelerated stress test using multiwalled carbon nanotube supported Pt catalyst in PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 158: B297–B302, 2011.
37. Daping He, Chao Zeng, Cheng Xu, Niancai Cheng, Huaiguang Li, Shichun Mu, and Mu Pan. Polyaniline-functionalized carbon nanotube supported platinum catalysts. *Langmuir*, 27:5582–5588, 2011.
38. Wenzhen Li, Mahesh Waje, Zhongwei Chen, Paul Larsen, and Yushan Yan. Platinum nanoparticles supported on stacked-cup carbon nanofibers as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Carbon*, 48:995–1003, 2010.
39. D. Sebastian, M. J. Lazaro, Suelves, R. Moliner, V. Baglio, A. Stassi, and A. S. Arico. The influence of carbon nanofiber support properties on the oxygen reduction behavior in proton conducting electrolyte-based direct methanol fuel cells. *Journal of Hydrogen Energy*, 37:6253–6260, 2012.
40. Carol A. Bessel, Kate Laubernds, Nelly M. Rodriguez, and R. Terry K. Baker. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:1115–1118, 2001.
41. Navneet Soina, Susanta Sinha Roy, Teck H. Lime, and James A. D. McLaughlina. Microstructural and electrochemical properties of vertically aligned few layered graphene (FLG) nanoflakes and their application in methanol oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 129:1051–1057, 2011.
42. Liangti Qu, Yong Liu, Jong-Beom Baek, and Liming Dai. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 4:1321–1326, 2010.
43. Shaojun Guo, Shaojun Dong, and Erkang Wang. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: Facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation. *ACS Nano*, 4:547–555, 2010.
44. Sheng Liu, Jinqing Wang, Jing Zeng, Junfei Ou, Zhangpeng Li, Xiaohong Liu, and Shengrong Yang. Green electrochemical synthesis of Pt/graphene sheet nanocomposite film and its electrocatalytic property. *Journal of Power Sources*, 195:4628–4633, 2010.

45. Haibo Wang, Thandavarayan Maiyalagan, and Xin Wang. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis*, 2:781–794, 2012.
46. Bhaghavathi P. Vinayan, Rupali Nagar, Natarajan Rajalakshmi, and Sundara Ramaprabhu. Novel platinum-cobalt alloy nanoparticles dispersed on nitrogen-doped graphene as a cathode electrocatalyst for PEMFC applications. *Advanced Functional Materials*, 22:3519–3526, 2012.
47. Daping He, Yulin Jiang, Haifeng Lv, Mu Pan, and Shichun Mu. Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132-133:379–388, 2013.
48. Ruili Liu, Dongqing Wu, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Angewandte Chemie Int Ed*, 49:2565–2569, 2010.
49. Yan-Jie Wang, David P. Wilkinson, and Jiujun Zhang. Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts. *Chemical Reviews*, 111:7625–7651, 2011.
50. H. Laborde, J.-M. Linger, and C. Lamy. Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes part I: Platinum in polyaniline. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24: 219–226, 1994.
51. Evelyn K. W. Lai, Paul D. Beattie, and Steven Holdcroft. Electrocatalytic reduction of oxygen by platinum microparticles deposited on polyaniline films. *Synthetic Metals*, 84:87–88, 1997.
52. Maria Grzeszczuk. Electrochemical study of polyaniline film electrodes and their modifications-impedance spectroscopy measurements on hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 39:1809–1816, 1994.
53. Maria Grzeszczuk and Piotr Poks. The HER performance of colloidal Pt nanoparticles incorporated in polyaniline. *Electrochimica Acta*, 45:4171–4177, 2000.
54. Juliane Niessen, Uwe Schröder, Miriam Rosenbaum, and Fritz Scholz. Fluorinated polyanilines as superior materials for electrocatalytic anodes in bacterial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 6:571–575, 2004.
55. Li-Ming Huang, Wang-Rung Tang, and Ten-Chin Wen. Spatially electrodeposited platinum in polyaniline doped with poly(styrene sulfonic acid) for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 164:519–526, 2007.
56. Z. A. Hu, L. J. Ren, X. J. Feng, Y. P. Wang, Y. Y. Yang, J. Shi, L. P. Mo, and Z. Q. Lei. Platinum-modified polyaniline/polysulfone composite film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, 9:97–102, 2007.
57. L. T. Cai and H. Y. Che. Preparation and electroactivity of polyaniline/poly(acrylic acid) film electrodes modified by platinum microparticles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28:161–166, 1998.
58. Evelyn K. W. Lai, Paul D. Beattie, Francesco P. Orfino, Evelyne Simon, and Steven Holdcroft. Electrochemical oxygen reduction at composite films of nafion, polyaniline and Pt. *Electrochimica Acta*, 44: 2559–2569, 1999.

59. Zhigang Qi, Mark C. Lefebvre, and Peter G. Pickup. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459:9–14, 1998.
60. D. J. Strike, N. F. De Rooij, M. Koudelka-Hep, M. Ulmann, and J. Augustynski. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum microparticles in polypyrrole. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22:922–926, 1992.
61. I. Becerik and F. Kadirgan. Electrocatalytic properties of platinum particles incorporated with polypyrrole films in D-glucose oxidation in phosphate media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 436:189–193, 1997.
62. S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176:444–451, 2008.
63. Adam Lewera, Laure Timperman, Agata Roguska, and Nicolas Alonso-Vante. Metal-support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO_3 and TiO_2) studied using X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:20153–20159, 2011.
64. Sheng-Yang Huang, Prabhu Ganesan, Sehkyu Park, and Branko N. Popov. Development of a titanium dioxide-supported platinum catalyst with ultrahigh stability for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Journal of the American Chemical Society*, 131:13898–13899, 2009.
65. Cheng-Chieh Shih and Jen-Ray Chang. Pt/C stabilization for catalytic wet-air oxidation: Use of grafted TiO_2 . *Journal of Catalysis*, 240:137–150, 2006.
66. Dae-Suk Kim, Essam F. Abo Zeid, and Yong-Tae Kim. Additive treatment effect of TiO_2 as supports for Pt-based electrocatalysts on oxygen reduction reaction activity. *Electrochimica Acta*, 55:3628–3633, 2010.
67. Guoying Chen, Simon R. Bare, and Thomas E. Mallouk. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 149:A1092–A1099, 2002.
68. Tsutomu Ioroi, Hiroshi Senoh, Shin-Ichi Yamazaki, Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, and Kazuaki Yasuda. Stability of corrosion-resistant Magnéli-phase Ti_4O_7 -supported PEMFC catalysts at high potentials. *Journal of the Electrochemical Society*, 155:B321–B326, 2008.
69. Brian E. Hayden, Dzmityr V. Malevich, and Derek Pletcher. Electrode coatings from sprayed titanium dioxide nanoparticles - behaviour in NaOH solutions. *Electrochemistry Communications*, 3:390–394, 2001.
70. Van Thi Thanh Ho, Chun-HJern Pan, John Rick, Wei-Nien Su, and Bing-Joe Hwang. Nanostructured $\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2$ support enhances electron transfer to Pt: High-performance catalyst for oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 133:11716–11724, 2011.
71. Amod Kumar and Vijay Ramani. Strong metal-support interactions enhance the activity and durability of platinum supported on tantalum-modified titanium dioxide electrocatalysts. *ACS Catalysis*, 4:1516–1525, 2014.

72. Kyung-Won Park and Kwang-Su Seol. Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 9:2256–2260, 2007.
73. M. M. P. Janssen and J. Moolhysen. Platinum-tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique, by electrocodeposition and by alloying. *Electrochimica Acta*, 21:861–868, 1976.
74. M. M. P. Janssen and J. Moolhysen. Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 21:869–878, 1976.
75. Takeo Okanishi, Toshiaki Matsui, Tatsuya Takeguchi, Ryuji Kikuchi, and Koichi Eguchi. Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*, 298:181–187, 2006.
76. Andre L. Santos, Demetrius Profeti, and Paulo Olivi. Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films. *Electrochimica Acta*, 50:2615–2621, 2005.
77. Kug-Seung Lee, In-Su Park, Yong-Hun Cho, Dae-Sik Jung, Namgee Jung, Hee-Young Park, and Yung-Eun Sung. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. *Journal of Catalysis*, 258:143–152, 2008.
78. H. L. Pang, X. H. Zhang, X. X. Zhong, B. Liu, X. G. Wei, Y. F. Kuang, and J. H. Chen. Preparation of Ru-doped SnO₂ -supported Pt catalysts and their electrocatalytic properties for methanol oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 319:193–198, 2008.
79. Xiaobing Zhu, Huamin Zhang, Yu Zhang, Yongmin Liang, Xiaoli Wang, and Baolian Yi. An ultrathin self-humidifying membrane for PEM fuel cell application: Fabrication, characterization, and experimental analysis. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:14240–14248, 2006.
80. L. Wang, D. M. Xing, Y. H. Liu, Y. H. Cai, Z.-G. Shao, Y. F. Zhai, H. X. Zhong, B. L. Yi, and H. M. Zhang. Pt/SiO₂ catalyst as an addition to Nafion/PTFE self-humidifying composite membrane. *Journal of Power Sources*, 161:61–67, 2006.
81. Brian Seger, Anusorn Kongkanand, K. Vinodgopal, and Prashant V. Kamat. Platinum dispersed on silica nanoparticle as electrocatalyst for PEM fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621:198–204, 2008.
82. Meirong Xia, Wei Ding, Kun Xiong, Li Li, Xueqiang Qi, Siguo Chen, Baoshan Hu, and Zidong Wei. Anchoring effect of exfoliated-montmorillonite-supported Pd catalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 117:10581–10588, 2013.
83. W. Ding, M.-R. Xia, Z.-D. Wei, S.-G. Chen, J.-S. Hu, L.-J. Wan, X.-Q. Qi, X.-H. Hu, and L. Li. Enhanced stability and activity with Pd-O junction formation and electronic structure modification of palladium nanoparticles supported on exfoliated montmorillonite for the oxygen reduction reaction. *Chemical Communications*, 50:6660–6663, 2014.
84. F. Savart. Memoire sur la constitution des veines liquides lancees par des orifices circulaires ne mince paroi. *Annales de Chimie et de Physique*, 53:337–386, 1833.
85. F. R. S. Rayleigh. On the instability of jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10:4–13, 1878.

86. F. R. S. Rayleigh. On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29: 71–97, 1879.
87. F. R. S. Rayleigh. on the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force. *Philosophical Magazine*, 34:145–154, 1892.
88. K. C. Chaudhary and T. Maxworthy. The non-linear capillary instability of a liquid jet: Part 2 experiments on jet behavior before droplet formation. *Journal of Fluid Mechanics*, 96:275–286, 1980.
89. W. T. Pimbley. Drop formation from a liquid jet: A linear one-dimensional analysis considered as a boundary value problem. *IBM Journal of Research and Development*, 20:148–156, 1976.
90. Shlomo Magdassi, editor. *The Chemistry of Inkjet Inks*. World Scientific Publishing, 2010.
91. Xiaoran Li. Ink-jet patterning of functional materials. *Topmaster in Nanoscience*, 2007.
92. Hansell. Sprayer actuated by supersonic waves, 1950. US 2512743.
93. D. B. Bogy and F. E. Talke. Experimental and theoretical study of wave propagation phenomena in drop-on-demand inkjet devices. *IBM Journal of Research and Development*, 28:314–321, 1984.
94. J. F. Dijksman. Hydrodynamics of small tubular pumps. *Journal of Fluid Mechanics*, 139:173–191, 1984.
95. R. L. Adams and J. Roy. A one dimensional numerical model of a drop-on-demand ink jet. *Journal of Applied Mechanics*, 53:193–197, 1986.
96. D. B. Wallace. A method of characteristics model of a drop-on-demand ink-jet device using an integral method drop formation model. *ASME publication*, pages 89–WA/FE–4, 1989.
97. Jia Li, Fabrice Rossignol, and Joanne Macdonald. Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing. *Lab on a Chip*, 15:2538–2558, 2015.
98. Eric R. Lee. *Microdrop Generation*. CRC Press LLC, 2003.
99. Friedrich-Wilhelm Bach, Andreas Laarmann, Kai Möhwald, and Thomas Wenz, editors. *Moderne Beschichtungsverfahren*. Wiley-VCH, 2004.
100. Emine Tekin, Patrick J. Smith, and Ulrich S. Schubert. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*, 4:703–713, 2008.
101. R. A. Potyrailo and W. F. Maier, editors. *Combinatorial and High-Throughput Discovery and Optimization of Catalysts and Materials*. CRC Taylor & Francis, 2007.
102. Alexander Kamyshny, Matti Ben-Moshe, Shai Aviezer, and Shlomo Magdassi. Ink-jet printing of metallic nanoparticles and microemulsions. *Macromolecular Rapid Communications*, 26:281–288, 2005.
103. Alberto Piqué and Douglas B. Chrisey, editors. *Direct-write Technologies for rapid prototyping applications - sensors, electronics and integrated power sources*. Academic Press Inc, 2002.
104. Ulrike Currel, Dominik Cibis, Gabriele Steinborn, and Klaus Krüger. Der Inkjet-Druck - ein neues Verfahren zum Aufbringen elektrisch leitender Strukturen in der Mikroelektronik. In *IMAPS-Konferenz München*, 2006.

105. Nuno Reis, Chris Ainsley, and Brian Derby. Ink-jet delivery of particle suspensions by piezoelectric droplet ejectors. *Journal of Applied Physics*, 97:09403, 2005.
106. K. A. M. Seerden, N. Reis, J. R. G. Evans, P. S. Grant, J. W. Halloran, and B. Derby. Ink-jet printing of wax-based alumina suspensions. *Journal of American Ceramic Society*, 84:2514–2520, 2001.
107. B. V. Antohe and D. B. Wallace. Acoustic phenomena in a demand mode piezoelectric ink-jet printer. *Journal of Imaging Science and Technology*, 46:409–414, 2002.
108. Jürgen Brünahl and Alex M. Grishin. Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator. *Sensors and Actuators A*, 101:371–382, 2002.
109. Mohammad M. Mohebi and Julian R. G. Evans. A drop-on-demand ink-jet printer for combinatorial libraries and functionally graded ceramics. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 4:267–274, 2002.
110. Herman Wijshoff. The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Physics Reports*, 491:77–177, 2010.
111. Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87, 1805.
112. Abraham Marmur and Boris Krasovitski. Line tension on curved surfaces: Liquid drops on solid micro- and nanospheres. *Langmuir*, 18:8919–8923, 2002.
113. Gershon Wolansky and Abraham Marmur. The actual contact angle on a heterogeneous rough surface in three dimensions. *Langmuir*, 14:5292–5297, 1998.
114. Abraham Marmur. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter*, 2: 12–17, 2006.
115. Abraham Marmur. Contact angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186:40–46, 1994.
116. Abraham Marmur. Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 50:121–141, 1994.
117. Brian Derby. Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution. *Annual Review of Materials Research*, 40:395–414, 2010.
118. J. F. Fromm. Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets. *IBM Journal of Research and Development*, 28:322–333, 1984.
119. B.-J. de Gans, E. Kazancioglu, W. Meyer, and U. S. Schubert. Ink-jet printing polymers and polymer libraries using micropipettes. *Macromolecular Rapid Communications*, 25:292–296, 2004.
120. Paul C. Duineveld, Margreet M. de Kok, Michael Buechel, Aad Sempel, Kees A. H. Mutsaers, Peter van de Weijer, Ivo G. J. Camps, Ton van de Biggelaar, Jan-Eric J. M. Rubingh, and Eliav I. Haskal. Ink-jet printing of polymer light-emitting devices. *Proceedings of the SPIE*, 4464:59–67, 2002.
121. A. L. Yarin. Drop impact dynamics: Splashing, spreading, receding, bouncing. . . *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38:159–192, 2006.

122. C. D. Stow and M. G. Hadfield. An experimental investigation of fluid flow resulting from the impact of a water drop with an unyielding dry surface. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 373: 419–441, 1981.
123. R. Bhole and S. Chandra. Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface. *Journal of Material Science*, 34:4883–4894, 1999.
124. Stefano Schiaffino and Ain A. Sonin. Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers. *Physics of Fluids*, 9:3172–3187, 1997.
125. R. Rioboo, M. Marengo, and C. Tropea. Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces. *Experiments in Fluids*, 33:112–124, 2002.
126. S. H. Davis. Moving contact lines and rivulet instabilities. 1. the static rivulet. *Journal of Fluid Mechanics*, 98:225–242, 1980.
127. Stefano Schiaffino and Ain A. Sonin. Formation and stability of liquid and molten beads on a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 343:95–110, 1997.
128. P. C. Duineveld. The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate. *Journal of Fluid Mechanics*, 477:175–200, 2003.
129. P. J. Smith, D.-Y. Shin, J. E. Stringer, and B. Derby. Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns. *Journal of Materials Science*, 41:4153–4158, 2006.
130. Dan Soltman and Vivek Subramanian. Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect. *Langmuir*, 24:2224–2231, 2008.
131. Jonathan Stringer and Brian Derby. Formation and stability of lines produced by inkjet printing. *Langmuir*, 26:10365–10372, 2010.
132. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389:827–829, 1997.
133. Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greg Huber, Sidney R. Nagel, and Thomas A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical Review E*, 62:756–765, 2000.
134. Jungho Park and Jooho Moon. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir*, 22:3506–3513, 2006.
135. Jolke Perelaer, Patrick J. Smith, Chris E. Hendriks, Antje M. J. van den Berg, and Ulrich S. Schubert. The preferential deposition of silica micro-particles at the boundary of inkjet printed droplets. *Soft Matter*, 4:1072–1078, 2008.
136. Emine Tekin, Berend-Jan de Gans, and Ulrich S. Schubert. Ink-jet printing of polymers - from single dots to thin film libraries. *Journal of Materials Chemistry*, 14:2627–2632, 2004.
137. Yeonjun Oh, Jihoon Kim, Young Joon Yoon, Hyotae Kim, Ho Gyu Yoon, Sung-Nam Lee, and Jonghee Kim. Inkjet printing of Al₂O₃ dots, lines, and films: From uniform dots to uniform films. *Current Applied Physics*, 11:S359–S363, 2011.
138. B.-J. de Gans and U. S. Schubert. Inkjet printing of well-defined polymer dots and arrays. *Langmuir*, 20: 7789–7793, 2004.

139. K. S. Birdi, editor. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. CRC Press LLC, 2003.
140. P. Takhistov and H.-C. Chang. Complex stain morphologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:6256–6269, 2002.
141. Hwa-Young Ko, Jungho Park, Hyunjung Shin, and Jooho Moon. Rapid self-assembly of monodisperse colloidal spheres in an ink-jet printed droplet. *Chemistry of Materials*, 16:4212–4215, 2004.
142. A. M. J. van den Berg, A. W. M. de Laat, P. J. Smith, J. Perelaer, and U. S. Schubert. Geometric control of inkjet printed features using a gelating polymer. *Journal of Materials Chemistry*, 17:677–683, 2007.
143. Xiaonao Liu, Tzyh-Jong Tarn, Fenfen Huang, and Jie Fan. Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides. *Particuology*, 19:1–13, 2015.
144. S.-P. Chen, H.-L. Chiu, P.-H. Wang, and Y.-C. Liao. Inkjet printed conductive tracks for printed electronics. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4:P3026–P3033, 2015.
145. Xi Luo, Zhigang Zeng, Xiaohong Wang, Jinhua Xiao, Zhongxue Gan, Hao Wu, and Zhiyu Hu. Preparing two-dimensional nano-catalytic combustion patterns using direct inkjet printing. *Journal of Power Sources*, 271:174–179, 2014.
146. Fenfen Huang, Shenliang Wang, Wuzhong Yi, Shihui Zou, Changlei Chen, Liping Xiao, Xiaonao Liu, and Jie Fan. Mix and print: fast optimization of mesoporous CuCeZrO_w for catalytic oxidation of n-hexane. *Chemical Communications*, 51:8157–8160, 2015.
147. Melis Arin, Petra Lommens, Nursen Avci, Simon C. Hopkins, Klaartje De Buysser, Ionnis M. Arabatzis, Ionna Fasaki, Dirk Poelman, and Isabel Van Driessche. Inkjet printing of photocatalytically active TiO_2 thin films from water based precursor solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, 31:1067–1074, 2011.
148. Yeonjun Oh, Ho Gyu Yoon, Sung-Nam Lee, Han-Ki Kim, and Jihoon Kim. Inkjet-printing of TiO_2 co-solvent ink: From uniform ink-droplet to TiO_2 photoelectrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Electrochemical Society*, 159:B35–B39, 2012.
149. Jaeheung Ha, Jongjang Park, Jewook Ha, Donghyun Kim, Seungjun Chung, Changhee Lee, and Yongtaek Hong. Selectively modulated inkjet printing of highly conductive and transparent foldable polymer electrodes for flexible polymer light-emitting diode applications. *Organic Electronics*, 19:147–156, 2015.
150. Bong Hoon Kim, M. Serdar Onses, Jong Bin Lim, Sooji Nam, Nuri Oh, Hojun Kim, Ki Jun Yu, Jung Woo Lee, Jae-Hwan Kim, Seung-Kyun Kang, Chi Hwan Lee, Jungyup Lee, Jae Ho Shin, Nam Heon Kim, Cecilia Leal, Moonsub Shim, and John A. Rogers. High-resolution patterns of quantum dots formed by electrohydrodynamic jet printing for light-emitting diodes. *Nano Letters*, 15:969–973, 2015.
151. T. M. Eggenhuisen, Y. Galagan, A. F. K. V. Biezemans, T. M. W. L. Slaats, W. P. Voorthuijzen, S. Kommeren, S. Shanmugam, J. P. Teunissen, A. Hadipour, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. J. J. Coenen, J. Gilot, R. Andriessen, and W. A. Groen. High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:7255–7262, 2015.
152. Chin-Tsan Wang, Kuo-Yi Huang, David T. W. Lin, Wei-Chia Kiao, Hua-Wei Lin, and Yuh-Chung Hu. A flexible proximity sensor fully fabricated by inkjet printing. *Sensors*, 10:5054–5062, 2010.

153. Wenfeng Shen, Yan Zhao, and Caibei Zhang. The preparation of ZnO based gas-sensing thin films by ink-jet printing method. *Thin Solid Films*, 483:382–387, 2005.
154. Dongjo Kim, Youngmin Jeong, Keunkyu Song, Seong-Kee Park, Guozhong Cao, and Jooho Moon. Inkjet-printed zinc tin oxide thin-film transistor. *Langmuir*, 25:11149–11154, 2009.
155. Dongjo Kim, Youngmin Jeong, Chang Young Koo, Keunkyu Song, and Jooho Moon. Thin film transistors with ink-jet printed amorphous oxide semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49:05EB06, 2010.
156. Antonis Olziersky, Anna Vilà, and Juan Ramón Morante. Multicomponent oxide thin-film transistors fabricated by a double-layer inkjet printing process. *Thin Solid Films*, 520:1334–1340, 2011.
157. Doo-Hyoung Lee, Yu-Jen Chang, Gregory S. Herman, and Chih-Hung Chang. A general route to printable high-mobility transparent amorphous oxide semiconductors. *Advanced Materials*, 19:843–847, 2007.
158. Tarek Mouganie, Michelle A. Moram, Joy Sumner, Bartek A. Glowacki, Bart Schoofs, Isabel Van Driessche, and Serge Hoste. Chemical and physical analysis of acetate-oxide sol-gel processing routes for the Y-Ba-Cu-O system. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36:87–94, 2005.
159. T. Mouganie and B. A. Glowacki. Effect of ink properties through various sol-gel synthesis routes for the ink-jet deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting layers. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 860E:LL3.8.1–3.8.6, 2005.
160. Jonas Feys, Pieter Vermeir, Petra Lommens, Simon C. Hopkins, Xavier Granados, Bartek A. Glowacki, Michael Baecker, Elke Reich, Susagna Ricard, Bernhard Holzapfel, Pascal Van Der Voort, and Isabel Van Driessche. Ink-jet printing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting coatings and patterns from aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 22:3717–3726, 2012.
161. A. Atkinson, J. Doorbar, A. Hudd, D. L. Segal, and P. J. White. Continuous ink-jet printing using sol-gel “ceramic” inks. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8:1093–1097, 1997.
162. Theresa Y. Hil, Thomas L. Reitz, Michael A. Rottmayer, and Hong Huang. Controlling inkjet fluid kinematics to achieve SOFC cathode micropatterns. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 4:P3015–P3019, 2015.
163. Angelina Besgan, Volker Zöllmer, Robert Kun, Edit Pàl, Lorenz Walder, and Matthias Busse. Inkjet printing as a flexible technology for the deposition of thermoelectric composite structures. *Procedia Technology*, 15:99–106, 2014.
164. P.-E. Delannoy, B. Riou, T. Brousse, J. Le Bideau, D. Guyomard, and B. Lestriez. Ink-jet printed porous composite LiFePO_4 electrode from aqueous suspension for microbatteries. *Journal of Power Sources*, 287:261–268, 2015.
165. Soichiro Okamura, Rie Takeuchi, and Tadashi Shiosaki. Fabrication of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films with various Zr/Ti ratios by ink-jet printing. *Japan Journal for Applied Physics*, 41:6714–6717, 2002.
166. Osamu Machida, Akira Shimofuku, Ryo Tashiro, Atsushi Takeuchi, Yoshikazu Akiyama, and Eiichi Ohta. Fabrication of lead zirconate titanate films by inkjet printing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51: 09LA11, 2012.

167. Berend-Jan de Gans and Ulrich S. Schubert. Inkjet printing of polymer micro-arrays and libraries: Instrumentation, requirements and perspectives. *Macromolecular Rapid Communications*, 24:659–666, 2003.
168. Emine Tekin, Patrick J. Smith, Stephanie Hoepfener, Antje M. van den Berg, Andrei S. Sussha, Andrey L. Rogach, Jochen Feldmann, and S. Schubert, Ulrich. Inkjet printing of luminescent CdTe nanocrystal-polymer composites. *Advanced Functional Materials*, 17:23–28, 2007.
169. Anke Teichler, Rebecca Eckardt, Stephanie Hoepfener, Christian Friebe, Jolke Perelaer, Alessia Senes, Mauro Morana, Christoph J. Brabee, and Ulrich S. Schubert. Combinatorial screening of polymer:fullerene blends for organic solar cells by inkjet printing. *Advanced Energy Materials*, 1:105–114, 2011.
170. Anke Teichler, Jolke Perelaer, Florian Kretschmer, Martin D. Hager, and Ulrich S. Schubert. Systematic investigation of a novel low-bandgap terpolymer library via inkjet printing: Influence of ink properties and processing conditions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214:664–672, 2013.
171. Anke Teichler, Stefan Hölzler, Jürgen Nowotny, Florian Kretschmer, Cornelia Bader, Jolke Perelaer, Martin D. Hager, Stephanie Hoepfener, and Ulrich S. Schubert. Combinatorial screening of inkjet printed ternary blends for organic photovoltaics: Absorption behaviour and morphology. *ACS Combinatorial Science*, 15:410–418, 2013.
172. Anne Hansen, Rong Zhang, and Mark Bradley. Fabrication of arrays of polymer gradients using inkjet printing. *Macromolecular Rapid Communications*, 33:1114–1118, 2012.
173. Mohammad Masoud Mohebi and Julian R. G. Evans. Combinatorial ink-jet printer for ceramics: Calibration. *Journal of the American Ceramic Society*, 86:1654–1661, 2003.
174. Jian Wang, Mohammad M. Mohebi, and Evans J. R. G. Two methods to generate multiple compositions in combinatorial ink-jet printing of ceramics. *Macromolecular Rapid Communications*, 26:304–309, 2005.
175. L. Chen, Y. Zhang, S. Yang, and J.R.G. Evans. Protocols for printing thick film ceramic libraries using the London University Search Instrument (LUSI). *Review of Scientific Instruments*, 78:072210, 2007.
176. Yong Zhan, Lifeng Chen, Shoufeng Yang, and Julian R. G. Evans. Thick film ceramic combinatorial libraries: The substrate problem. *QSAR and Combinatorial Science*, 26:1036–1045, 2007.
177. Zhen-Lin Luo, Bin Geng, Jun Bao, and Chen Gao. Parallel solution combustion synthesis for combinatorial materials studies. *Journal of Combinatorial Chemistry*, 7:942–946, 2005.
178. Joel A. Haber, Yun Cai, Suho Jung, Chengxiang Xiang, Slobodan Mitrovic, Jian Jin, Alexis T. Bell, and John M. Gregoire. Discovering Ce-rich oxygen evolution catalysts, from high throughput screening to water electrolysis. *Energy & Environmental Science*, 7:682–688, 2014.
179. Xiaonao Liu, Yi Shen, Ruoting Yang, Shihui Zou, Xiulei Ji, Lei Shi, Yihi Zhang, Deyu Liu, Liping Xiao, Xiaoming Zheng, Song Li, Jie Fan, and Galen D. Stucky. Inkjet printing assisted synthesis of multi-component mesoporous metal oxides for ultrafast catalyst exploration. *Nano Letters*, 12:5733–5739, 2012.
180. Michael Woodhouse, G. S. Herman, and B. A. Parkinson. Combinatorial approach to identification of catalysts for the photoelectrolysis of water. *Chemistry of Materials*, 17:4318–4324, 2005.

181. Michael Woodhouse and B. A. Parkinson. Combinatorial discovery and optimization of a complex oxide with water photoelectrolysis activity. *Chemistry of Materials*, 20:2495–2502, 2008.
182. Michael Woodhouse and B. A. Parkinson. Combinatorial approaches for the identification and optimization of oxide semiconductors for efficient solar photoelectrolysis. *Chemical Society Reviews*, 38:197–210, 2009.
183. Cunping Jiang, Ruilin Wang, and B. A. Parkinson. Combinatorial approach to improve photoelectrodes based on BiVO_4 . *ACS Combinatorial Science*, 15:639–645, 2013.
184. David Seley, Katherine Ayers, and B. A. Parkinson. Combinatorial search for improved metal oxide oxygen evolution electrocatalysts in acidic electrolytes. *ACS Combinatorial Science*, 15:82–89, 2013.
185. Paul F. Newhouse and B. A. Parkinson. Combinatorial optimization of spinel $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ $\text{M} = (\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})$ alloyed thin films prepared by ink jet printing: photoelectrochemical, optical, and structural properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 3:5901–5907, 2015.
186. Daniel G. Duff, Arne Ohrenberg, Stephan Völkening, and Matthias Boll. A screening workflow for synthesis and testing of 10,000 heterogeneous catalysts per day - lessons learned. *Macromolecular Rapid Communications*, 25:169–177, 2004.
187. Poulomi Roy, Steffen Berger, and Patrik Schmuki. TiO_2 -Nanoröhren: Synthese und Anwendungen. *Angewandte Chemie*, 123:2956–2995, 2011.
188. A. Jaroenworarluck, D. Regonini, C. R. Bowen, R. Stevens, and D. Allsopp. Macro, micro and nanostructure of TiO_2 anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte. *Journal of Materials Science*, 42:6729–6734, 2007.
189. J. H. Moore and N. D. Spencer, editors. *Encyclopedia of chemical Physics and Physical Chemistry, Volume III: Applications*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2001.
190. R. Stevens, D. Regonini, C. R. Bowen, and A. Jaroenworarluck. Nanosized titania, a smart material or is it just clever? *Advanced Materials Research*, 55-57:23–26, 2008.
191. Gopal K. Mor, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Karthik Shankar, and Craig A. Grimes. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90:2011–2075, 2006.
192. S. Berger, R. Hahn, P. Roy, and P. Schmuki. Self-organized TiO_2 nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Physica status solidi B*, 247:2424–2435, 2010.
193. J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO_2 nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621:254–266, 2008.
194. Jan M. Macak, Hiroaki Tsuchiya, and Patrik Schmuki. TiO_2 -Nanoröhren mit hohem Aspektverhältnis durch Anodisieren von Ti. *Angewandte Chemie*, 117:2136–2139, 2005.
195. Jerrod E. Houser and Kurt R. Hebert. The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films. *Journal of the Electrochemical Society*, 8:415–420, 2009.
196. Kurt R. Hebert and Jerrod E. Houser. A model for the coupled electrical migration and stress-driven transport in anodic oxid films. *Journal of Electrochemical Society*, 156:C275–C280, 2009.

197. C. Ampelli, Rosalba Passalacqua, Siglinda Perathoner, Gabriele Centi, Dangsheng S. Su, and Gisela Weinberg. Synthesis of TiO₂ thin films: Relationship between preparation conditions and nanostructure. *Topics in Catalysis*, 50:133–144, 2008.
198. V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, and M. Aucouturier. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, 27:629–637, 1999.
199. V. Zwillig, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. an electrochemical approach. *Electrochimica Acta*, 45:921–929, 1999.
200. R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6:B12–B14, 2003.
201. Jan M. Macak, Hiroaki Tsuchiya, Luciano Taveira, Saule Aldabergerova, and Patrik Schmuki. Glattwandige anodische TiO₂-Nanoröhren. *Angewandte Chemie*, 117:7629–7632, 2005.
202. J. M. Macak, K. Sirotna, and P. Schmuki. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, 50:3679–3684, 2005.
203. J. M. Macak, S. P. Albu, and P. Schmuki. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes. *physica status solidi (RRL)*, 1:181–183, 2007.
204. S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, and P. Schmuki. 250 µm long anode TiO₂ nanotubes with hexagonal self-ordering. *Physica Status Solidi Rapid Research Letters*, 1:R65–R67, 2007.
205. S. Bauer, S. Kleber, and P. Schmuki. TiO₂ nanotubes: Tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 8:1321–1325, 2006.
206. C. A. Grimes and G. K. Mor. *TiO₂ Nanotube Arrays - Synthesis, Properties, and Applications*. Springer, 2009.
207. J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621:254–266, 2008.
208. Sergiu P. Albu, Hiroaki Tsuchiya, Shinji Fujimoto, and Patrik Schmuki. TiO₂ nanotubes - annealing effects on detailed morphology and structure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010:4351–4356, 2010.
209. Sebastian Bauer, Andreas Pittrof, Hiroaki Tsuchiya, and Patrik Schmuki. Size-effects in TiO₂ nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization. *Electrochemistry Communications*, 13:538–541, 2011.
210. Soumen Das and V. Jayaraman. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66:112–255, 2014.
211. Imtiaz Sirajuddin Mulla, Niranjan Suryakant Ramgir, Young Kyu Hwang, and Jong-San Chang. Semiconductor tin oxide gas sensors: From bulk to thin films. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10:1242–1256, 2004.
212. Cetin Kilic and Alex Zunger. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. *Physical Review Letters*, 88:095501, 2002.

213. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya. Transparent conductors - a status review. *Thin Solid Films*, 102:1–46, 1983.
214. C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan, and J. A. Roger. Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique. *Thin Solid Films*, 263:37–41, 1995.
215. C. Terrier, J. P. Chatelon, and J. A. Roger. Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 295:95–100, 1997.
216. Abhishek Kumar Singh, Anderson Janotti, Matthias Scheffler, and Chris G. Van de Walle. Sources of electrical conductivity in SnO₂. *Physical Review Letters*, 101:055502, 2008.
217. Werner H. Baur and Aijaz A. Khan. Rutile-type compounds iv. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures. *Acta Crystallographica Section B*, 27:2133–2139, 1971.
218. Werner H. Baur. The rutile type and its derivatives. *Crystallography Reviews*, 13:65–113, 2007.
219. Peter I. Sorantin and Karlheinz Schwarz. Chemical bonding in rutile-type compounds. *Inorganic Chemistry*, 31:567–576, 1992.
220. Ulrich Müller. *Anorganische Strukturchemie*. Teubner, 2006.
221. Adrian A. Bolzan, Celesta fong, Brendan J. Kennedy, and Christopher J. Howard. Structural studies of rutile-type metal dioxides. *Acta Crystallographica B*, 53:373–380, 1997.
222. Werner H. Baur. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps. III. zur Gittertheorie des Rutiltyps. *Acta Crystallographica*, 14:209–213, 1961.
223. J. B. Goodenough. Direct cation-cation interactions in several oxides. *Physical Review*, 117:1442–1451, 1960.
224. V. Briois, S. H. Pulcinelli, and C. V. Santilli. EXAFS study of niobium sites in nanocrystalline Nb-doped SnO₂ oxide ceramics. *Journal of Material Science Letters*, 20:555–557, 2001.
225. N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, and A. Kinbara. Electrical and mechanical properties of SnO₂:Nb films for touch screens. *Vacuum*, 66:365–371, 2002.
226. Güven Turgut, Eyüp Fahri Keskenler, Serdar Aydin, Erdal Sönmez, Seydi Dogan, Bahattin Düzgün, and Mehmet Ertugrul. Effect of Nb doping on structural, electrical and optical properties of spray deposited SnO₂ thin films. *Superlattices and Microstructures*, 56:107–116, 2013.
227. G. Brankovic, Z. Brankovic, L. P. S. Santos, E. Longo, M. R. Davolos, and J. A. Varela. Spectroscopic studies of SnO₂ doped with Cr, Co or Nb. *Materials Science Forum*, 416-418:651–657, 2003.
228. V. Gokulakrishnan, S. Parthiban, K. Jeganathan, and K. Ramamurthi. Investigations on the structural, optical and electrical properties of Nb-doped SnO₂ thin films. *Journal of Material Science*, 46:5553–5558, 2011.
229. Morgan Stefik, Maurin Cornuz, Nripan Mathews, Takashi Hisatomi, Subodh Mhaisalkar, and Michael Grätzel. Transparent, conducting Nb:SnO₂ for host-guest photoelectrochemistry. *Nano Letters*, 12: 5431–5435, 2012.

230. Kazunari Sasaki, Fumiaki Takasaki, Zhiyun Noda, Shingo Hayashi, Yusuke Shiratori, and Kohei Ito. Alternative electrocatalyst support materials for polymer electrolyte fuel cells. *ECS Transactions*, 33: 473–482, 2010.
231. F. Takasaki, S. Matsuie, Y. Takabatake, Z. Noda, A. Hayashi, Y. Shiratory, K. Ito, and K. Sasaki. Carbon-free Pt electrocatalysts supported on SnO₂ for polymer electrolyte fuel cells: Electrocatalytic activity and durability. *Journal of the Electrochemical Society*, 158:B1270–B1275, 2011.
232. T. Tsukatsune, Y. Takabatake, Z. Noda, T. Daio, A. Zaitso, S. M. Lyth, A. Hayashi, and K. Sasaki. Platinum-decorated tin oxide and niobium-doped tin oxide PEFC electrocatalysts: Oxygen reduction reaction activity. *Journal of the Electrochemical Society*, 12:F1208–F1213, 2014.
233. Sara Cavaliere, Surya Subianto, Iuliia Savych, Monique Tillard, Deborah J. Jones, and Jacques Roziere. Dopant-driven nanostructured loose-tube SnO₂ architectures: Alternative electrocatalyst supports for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 117:18298–18307, 2013.
234. Yuichi Senoo, Katsuyoshi Kakinuma, Makoto Uchida, Hiroyuki Uchida, Shigehito Deki, and Masahiro Watanabe. Improvements in electrical and electrochemical properties of Nb-doped SnO_{2-δ} supports for fuel cell cathodes due to aggregation and Pt loading. *RSC Advances*, 4:32180–32188, 2014.
235. Katsuyoshi Kakinuma, Yuji Chino, Yuichi Senoo, Makoto Uchida, Takeo Kamino, Hiroyuki Uchida, Shigehito Deki, and Masahiro Watanabe. Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO_{2-δ} support materials with aggregated structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements. *Electrochimica Acta*, 110:316–324, 2013.
236. H. Toyosaki, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Electrical properties of Ta-doped SnO₂ thin films epitaxially grown on TiO₂ substrate. *Applied Physics Letters*, 93:132109, 2008.
237. Sang woo Lee, Young-Woon Kim, and Haydn Chen. Electrical properties of Ta-doped SnO₂ thin films prepared by the metal - organic chemical-vapor deposition method. *Applied Physics Letters*, 78:350–352, 2001.
238. Yuichi Senoo, Koji Taniguchi, Katsuyoshi Kakinuma, Makoto Uchida, Hiroyuki Uchida, Shigehito Deki, and Masahiro Watanabe. Cathodic performance and high potential durability of Ta-SnO_{2-δ}-supported Pt catalysts for PEFC cathodes. *Electrochemistry Communications*, 51:37–40, 2015.
239. Yanwei Huang, Qun Zhang, and Guifeng Li. Transparent conductive tungsten-doped tin oxide polycrystalline films prepared on quartz substrates. *Semiconductor Science and Technology*, 24:015003, 2009.
240. Yanwei Huang, Dezeng Li, Jiahan Feng, Guifeng Li, and Qun Zhang. Transparent conductive tungsten-doped tin oxide thin films synthesized by sol-gel technique on quartz glass substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 54:276–281, 2010.
241. Yanwei Huang, Guifeng Li, Jiahan Feng, and Qun Zhang. Investigation on structural, electrical and optical properties of tungsten-doped tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, 518:1892–1896, 2010.
242. Yanwei Huang, Qun Zhang, Guifeng Li, and Ming Yang. Tungsten-doped tin oxide thin films prepared by pulsed plasma deposition. *Materials Characterization*, 60:415–419, 2009.

-
243. Gabriela B. González. Investigating the defect structures in transparent conducting oxides using X-ray and neutron scattering techniques. *Materials*, 5:818–850, 2012.
244. Frank J. Berry and Brian J. Laundy. Antimony-121 Mössbauer study of the effects of calcination on the structure of tin-antimony oxides. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, pages 1442–1444, 1981.
245. Masahiko Kojima, Hisao Kato, and Mitsuru Gatto. Blackening of tin oxide thin films heavily doped with antimony. *Philosophical Magazine B*, 68:215–222, 1993.
246. V. Geraldo, V. Briois, L. V. A. Scalvi, and C. V. Santilli. Structural characterization of nanocrystalline Sb-doped SnO₂ xerogels by multiedge X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 114:19206–19213, 2010.
247. W. E. Kleinjan, J. C. M. Brokken-Zijp, R. van de Belt, Z. Chen, and G. de With. Antimony-doped tin oxide nanoparticles for conductive polymer nanocomposites. *Journal of Materials Research*, 23:869–880, 2008.
248. B. Grzeta, E. Tkalec, C. Goebbert, M. Takeda, M. Takahashi, K. Nomura, and M. Jaksic. Structural studies of nanocrystalline SnO₂ doped with antimony: XRD and Mössbauer spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63:765–772, 2002.
249. O. D. Jayakumar, V. Sudarsan, and S. K. Kulshreshtha. Metallic nature of Sn_{1-x}Sb_xO_{2±δ} (x = 0.0, 0.10 and 0.20) mixed oxides: Probed by ¹¹⁹Sn MAS NMR. *Physica B*, 392:67–71, 2007.
250. David R. Pyke, Robert Reid, and Richard J. D. Tilley. Structures of tin oxide-antimony oxide catalysts. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 76:1174–1182, 1980.
251. J. Rockenberger, U. zum Felde, M. Tischer, L. Tröger, M. Haase, and H. Weller. Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended X-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂. *The Journal of Chemical Physics*, 112:4296–4304, 2000.
252. Jianrong Zhang and Lian Gao. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by a new hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 87:10–13, 2004.
253. Takeshi Kikuchi and Masakatsu Umehara. Relation between antimony content and lattice parameters of Sb-Sn oxide. *Journal of Materials Science Letters*, 4:1051–1053, 1985.
254. Z. Crnjak Orel, M. Hodoscek, and V. Kaucic. Conductive SnO₂Sb powder: preparation and optical properties. *Journal of Materials Science*, 27:313–318, 1992.
255. Rita Singh, Sushant Gupta, and B Das. Synthesis and structural/microstructural characteristics of antimony doped tin oxide (Sn_{1-x}Sb_xO_{2-δ}). *Condensed Matter*, arXiv:1107.1807v1, 2011.
256. C. A. Cody, L. Dicarolo, and R. K. Darlington. Vibrational and thermal study of antimony oxides. *Inorganic Chemistry*, 18:1572–1576, 1979.
257. Junyan Wu, Fei Chen, Qiang Shen, Julie M. Schoenung, and Lianmeng Zhang. Spark plasma sintering and densification mechanisms of antimony-doped tin oxide nanoceramics. *Journal of Nanomaterials*, pages 1–7, 2013.
-

258. Sushant Gupta, B. C. Yadav, Prbhat K. Dwivedi, and B. Das. Structural/microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. *Condensed Matter: Materials Science*, arXiv1208.4094, 2012.
259. Elias Burstein. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93:632–633, 1954.
260. T. S. Moss. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society of London Series B*, 67:775–782, 1954.
261. Shimin Liu, Weiwei Jiang, Chaoqian Liu, Wanyu Ding, and Weiping Chai. Preparation and characterization of ATO nanoparticles by various coprecipitation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24:594–600, 2013.
262. M. I. B. Bernardi, C. A. C. Feitosa, C. A. Paskocimas, E. Longo, and C. O. Paiva-Santos. Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method. *Ceramics International*, 35:463–466, 2009.
263. Jianrong Zhang and Lian Gao. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications*, 7:91–93, 2004.
264. Vesna Müller, Matthias Rasp, Goran Stefanic, Jianhua Ba, Sebastian Günther, Jiri Rathousky, Markus Niederberger, and Dina Fattakhova-Rohlfing. Highly conducting nanosized monodispersed antimony-doped tin oxide particles synthesized via nonaqueous sol-gel procedure. *Chemistry of Materials*, 21:5229–5236, 2009.
265. B. Wessler, V. Jehanno, W. Rossner, and W. F. Maier. Combinatorial synthesis of thin film libraries for microwave dielectrics. *Applied Surface Science*, 223:30–34, 2004.
266. N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori. *Electronic Conduction in Oxides*. Springer, 2000.
267. J. Feng, B. Xiao, C. L. Wan, Z. X. Qu, Z. C. Huang, R. Zhou, and W. Pan. Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore. *Acta Materialia*, 59:1742–1760, 2011.
268. J. Stuart Anderson. On infinitely adaptive structures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pages 1107–1115, 1973.
269. S. Schmid, R. L. Withers, and J. G. Thompson. The incommensurately modulated (1 - x)ta₂O₅*xwo₃, 0 < x < 0.267 solid solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 99:226–242, 1992.
270. Andreas Giehr. Korrosionsstabile und elektrisch leitfähige Übergangsmetalloxide für Brennstoffzellenanwendungen. Master's thesis, Universität des Saarlandes, 2013.
271. R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32:751–767, 1976.
272. Susan Marie Jenkins. Preparation of peroxy and peroxyester tungsten derivatives, 1999. EP 1163216 B1.
273. Rita Baranwal, Maria P. Villar, Rafael Garcia, and Richard M. Laine. Flame spray pyrolysis of precursors as a route to nano-mullite powder: Powder characterization and sintering behavior. *Journal of American Ceramic Society*, 84:951–961, 2001.

274. Alfred Hagemeyer, Zach Hogan, Marco Schlichter, Birgit Smaka, Guido Streukens, Howard Turner, Anthony Volpe Jr, Henry Weinberg, and Karin Yaccato. High surface area tin oxide. *Applied Catalysis A: General*, 317:139–148, 2007.
275. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, Nicola Pinna, A. R. Phani, M. Passacantando, and S. Santucci. Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70:993–999, 2009.
276. Frank J. Berry and Colin Greaves. A neutron diffraction investigation of the defect rutile structure of tin-antimony oxide. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, pages 2447–2451, 1981.
277. Jens Boris Weidenhof. *Einsatz des Tintenstrahldrucks zur Erzeugung von kombinatorischen Mischoxidbibliotheken unter Verwendung des Sol-Gel-Prozesses*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2013.
278. Masato Kakihana, Momoko Arima, Masahiro Yoshimura, Noriko Ikeda, and Yoshinori Sugitani. Synthesis of high surface area LaMnO_{3+d} by a polymerizable complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, 283:102–105, 1999.
279. Maximilian Weber. Synthese von kombinatorischen Gradientenbibliotheken mittels Inkjet-Printing Techniken und Charakterisierung hinsichtlich derer katalytischer Aktivität. Master's thesis, Universität des Saarlandes, 2011.
280. Robert L. Augustine, editor. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. Marcel Dekker Inc., 1996.
281. Krijn P. de Jong, editor. *Synthesis of Solid Catalysts*. Wiley-VCH, 2009.
282. Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Thomas J. LaTempa, and Craig A. Grimes. High-rate solar photocatalytic conversion of CO_2 and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano Letters*, 9:731–737, 2009.
283. Maggie Paulose, Karthik Shankar, Sorachon Yoriya, Haripriya E. Praksam, Oomman K. Varghese, Gopal K. Mor, Thomas A. Latempa, Adriana Fitzgerald, and Craig A. Grimes. Anodic growth of highly ordered TiO_2 nanotube arrays to 134 μm in length. *Journal of Physical Chemistry B Letters*, 110:16179–16184, 2006.
284. Jing Bai, Jinhua Li, Yanbiao Liu, Baoxue Zhou, and Weimin Cai. A new glass substrate photoelectrocatalytic electrode for efficient visible-light hydrogen production: CdS sensitized TiO_2 nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95:408–413, 2010.
285. Kiyoungh Lee, Doohun Kim, Poulomi Roy, Indhumati Paramasivam, Balaji I. Birajdar, Erdmann Spiecker, and Patrik Schmuki. Anodic formation of thick anatase TiO_2 mesosponge layers for high-efficiency photocatalysis. *Journal of American Chemical Society*, 132:1478–1479, 2010.
286. Doohun Kim, Kiyoungh Lee, Poulomi Roy, Balaji I. Birajdar, Erdmann Spiecker, and Patrik Schmuki. Formation of a non-thickness-limited titanium dioxide mesosponge and its use in dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie Int Ed*, 48:9326–9329, 2009.
287. Narges F. Fahim and Tohru Sekino. A novel method for synthesis of titania nanotube powders using rapid breakdown anodization. *Chemistry of Materials*, 21:1967–1979, 2009.
288. Zhihong Wang, Jianmin Miao, and Weiguang Zhu. Piezoelectric thick films and their application in MEMS. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:3759–3764, 2007.

289. Oliver Huang, Amit Bandyopadhyay, and Susmita Bose. Influence of processing parameters on PZT thick films. *Materials Science and Engineering B*, 116:19–24, 2005.
290. Piotr Jasinski, Sebastian Molin, Maria Gazda, Vladimir Petrovsky, and Harlan U. Anderson. Applications of spin coating of polymer precursor and slurry suspensions for solid oxide fuel cell fabrication. *Journal of Power Sources*, 194:10–15, 2009.
291. Kongfa Chen, Yanting Tian, Zhe Lü, Na Ai, Xiqiang Huang, and Wenhui Su. Behavior of 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal film prepared by slurry spin coating. *Journal of Power Sources*, 186:128–132, 2009.
292. Jiaming Wang, Zhe Lü, Kongfa Chen, Xiqiang Huang, Na Ai, Jinyan Hu, Yaohui Zhao, and Wenhui Su. Study of slurry spin coating technique parameters for the fabrication of anode-supported YSZ films for SOFCs. *Journal of Power Sources*, 164:17–23, 2007.
293. Min Chen, Bok Kee Kim, Qing Xu, Byung Guk Ahn, and Duan Ping Huang. Fabrication and performance of anode-supported solid oxide fuel cells via slurry spin coating. *Journal of Membrane Science*, 360:461–468, 2010.
294. Min Chen, Jing-Li Luo, Karl T. Chuang, and Alan R. Sanger. Fabrication and electrochemical properties of cathode-supported solid oxide fuel cells via slurry spin coating. *Electrochimica Acta*, 63:277–286, 2012.
295. A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics*, 29:858–862, 1958.
296. D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven. Spin coating - one dimensional model. *Journal of Applied Physics*, 66:5185–5193, 1989.
297. D. W. Schubert and T. Dunkel. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research and Innovations*, 7:314–321, 2003.
298. C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer. *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc, 1990.
299. Pasi Mikkola, Erkki Levänen, Jarl B. Rosenholm, and Tapio Mäntylä. Colloidal processing of aluminum oxide powder for membrane applications. *Ceramics International*, 29:393–401, 2003.
300. Evonik Industries. *Produktinformation AEROXIDE TiO₂ P25*, Februar 2007.
301. Komkrit Suttiponparnit, Jingkun Jiang, Manoranjan Sahu, Sirikalaya Suvachittanont, Tawatchai Charinpanitkul, and Pratim Biswas. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Research Letters*, 6:27–35, 2011.
302. Marek Kosmulski. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. *Advances in Colloid and Interface Science*, 99:255–264, 2002.
303. Marek Kosmulski. pH-dependent surface charging and points of zero charge II. update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275:214–224, 2004.
304. C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, and G. Sberveglieri. TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*, 68:189–196, 2000.

305. Tusnelda E. Doll and Fritz H. Frimmel. Development of easy and reproducible immobilization techniques using TiO₂ for photocatalytic degradation of aquatic pollutants. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 32:201–213, 2004.
306. Deock-Soo Cheong, Dong Hun Yun, Dong Hwan Kim, and Kyoung R. Han. Indium tin oxide (ITO) coatings fabricated using nanoparticle slurry and sol. *Journal of Korean Ceramic Society*, 48:516–519, 2011.
307. M. Krämer, T. Schmidt, K. Stöwe, and W. F. Maier. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 302:257–263, 2006.
308. Jonas Loskyll, Klaus Stöwe, and Wilhelm F. Maier. Infrared thermography as a high-throughput tool in catalysis research. *ACS Combinatorial Science*, 14:295–303, 2012.
309. Israel E. Wachs. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catalysis Today*, 100:79–94, 2005.
310. Lin Feng, Yanan Zhang, Jinming Xi, Ying Zhu, Nü Wang, Fan Xia, and Lei Jiang. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir*, 24:4114–4119, 2008.
311. David R. Linde, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor and Francis Group LLC, 2006.
312. Arijit Bhattacharjee and Mahendra Nath Roy. Density, viscosity, and speed of sound of (1-octanol + 2-methoxyethanol), (1-octanol + N,N-dimethylacetamide), and (1-octanol + acetophenone) at temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55:5914–5920, 2010.
313. B. K. Rout, N. C. Mishra, and V. Chakravorty. viscosity and density of binary liquid mixtures of tri-n-butyl phosphate + benzene, + carbon tetrachloride, + isobutyl methyl ketone, + acetyl acetone at 25, 30, 35, 40 and 45 C. *Indian Journal of Chemical Technology*, 1:347–350, 1994.
314. Katerina Habrdova, Stepan Hovorka, and Lidmila Bartovska. Concentration dependence of surface tension for very dilute aqueous solutions of organic nonelectrolytes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49:1003–1007, 2004.
315. M. Lessel, O. Baumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzer, R. Seemann, and K. Jacobs. Self-assembled silane monolayers: A step-by-step high speed recipe for high-quality, low energy surfaces. *Condensed Matter: Materials Science*, 1212:0998, 2012.
316. Jan Genzer, Kirill Efimenko, and Daniel A. Fischer. Formation mechanisms and properties of semifluorinated molecular gradients on silica surfaces. *Langmuir*, 22:8532–8541, 2006.
317. Jens Scheidtmann, Jens W. Saalfrank, and Wilhelm F. Maier. Plattenbau - automated synthesis of catalysts and materials libraries. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 145:13–20, 2003.
318. R. W. Cheary and A. A. Coelho. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 25:109–121, 1992.
319. Marion Roth. mündliche Mitteilung, Universität des Saarlandes, 2012.
320. S. Swislocki. *Entwicklung neuer Katalysatoren für die selektive Propan-Oxidation in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2015.

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quellen gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den

Maximilian Weber