

# Neue Ansätze zur Präparation und quantitativen elektrochemischen Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken für die Sauerstoffreduktion

der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von Wiebke Clara Schulte, M.Sc. geboren am 11.02.1987 in Leer (Ostfriesland)

Die experimentellen Untersuchungen für diese Dissertationsschrift wurden vom Mai 2012 bis Dezember 2015 an der Carl von Ossietzky Universiät Oldenburg, Fakultät der Mathematik und Naturwissenschaften, Insitut für Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Gunther Wittstock durchgeführt. Ein Großteil der Experimente fand im Rahmen des Teilprojekts "Neue Ansätze zur Präparation und quantitativen elektrochemischen Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken für die Sauerstoffreduktion" im Rahmen des Projekts "Systemintegration Erneuerbarer Energien" statt.

Gutachter:Prof. Dr. Gunther WittstockZweitgutachter:Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 18.03.2019

### Abstract

This thesis addresses the systematic development of an electrochemical method for the combinatorial characterization of catalyst libraries. Such an approach allows an overview of the activity and selectivity of a high amount of potential catalysts. In alkaline solution, the oxygen reduction is characterized by a small overpotential. Thereby many materials are considered to be feasible catalysts. Therefore, it is challenging to identify a catalyst which shows both a high selectivity and a high activity.

The catalysts used were prepared and characterized as a two dimensional array, the so called library, onto glassy carbon and titanium substrates. Different measurement modes of the scanning electrochemical microscopy (SECM) were applied for the characterization. To compare both substrate materials, platinum as an example catalyst was printed onto both materials and characterized with the measurement modes which were validated before. Titanium proved to be more useful. On the glassy carbon a certain activity for the oxygen reduction was detected.

In the next step, oxidic catalysts were prepared on titanium. The catalyst libraries were characterized in 3D and 4D experiment setups using the different SECM modes. In the 4D setup, an experiment, like a cyclic voltammogram or a linear sweep voltammogram was performed at every position of the micro electrode. However, the 4D setup came out to be only suitable for these systems for a limited extent. An oxidic catalyst library with a gradient composition was characterized successfully with different 3D modes.

The last chapter of this thesis describes the characterization of the activity of gas diffusion electrodes for the oxygen reduction using the redox competition mode in combination with a shear force control. Therefore, systems with the same compositions but different overall activities were investigated and compared for the relation between the activity and the distribution of the materials within a gas diffusion electrode. Furthermore, the relation between the activity and homogeneity of the catalyst layer was shown.

## Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der systematischen Weiterentwicklung einer elektrochemischen Methode zur kombinatorischen Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken. Eine solche Herangehensweise erlaubt es, einen Überblick über die Aktivität und Selektiviät einer großen Anzahl potentieller Katalysatoren zu erhalten. In alkalischer Lösung zeichnet sich die Sauerstoffreduktion durch eine geringe Überspannung aus. Dadurch kommen besonders viele günstige Materialien als potentielle Katalysatoren in Frage. Die Herausforderung besteht jedoch darin, einen Katalysator zu identifizieren, der neben einer hohen Aktivität eine möglichst hohe Selektivität ermöglicht.

Die verwendeten Katalysatoren wurden in Form eines zweidimensionalen Arrays, einer sogenannten Bibliothek, auf glasartigen Kohlenstoff und Titan als Substratmaterialien aufgebracht und charakterisiert. Zur Charakterisierung wurden unterschiedliche Messmodi der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM) verwendet. Zum Vergleich der beiden Substrate wurde Platin als Beispielkatalysator in Form einer Bibliothek auf beide Materialien gedruckt und mit den zuvor validierten Messmodi charakterisiert. Titan stellte sich hier als besser geeignet heraus. Bei dem glasartigen Kohlenstoff konnte eine Aktivität für die Sauerstoffreduktion festgestellt werden.

Auf Titan wurden anschließend oxidische Katalysatoren aufgebracht und unter Verwendung unterschiedlicher SECM-Modi in 3D- sowie 4D-Versuchsanordnungen charakterisiert. Bei der 4D-Anordnung wird an jedem Messpunkt, an dem sich die Mikroelektrode befindet, ein Experiment durchgeführt. Dabei stellten sich die 4D-Messmodi für diese Systeme als nur bedingt geeignet heraus. Eine oxidische Katalysatorbibliothek mit gradieller Zusammensetzung konnte anhand unterschiedlicher 3D-Modi erfolgreich charakterisiert werden.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden Gasdiffusionselektroden mittels des 4D-Redox-Konkurrenz-Modus in Kombination mit einer *shear force*-Kontrolle in Bezug auf ihre Aktivität für die Sauerstoffreduktion charakterisiert. Dafür wurden Systeme mit gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Gesamtleistung auf den Zusammenhang zwischen Aktivität und Materialverteilung untersucht und miteinander verglichen. Die geringen Unterschiede in der Aktivität konnten mit diesen Messungen erfolgreich dargestellt werden. Des Weiteren konnte ein Zusammenhang zwischen Aktivität und Homogenität der Katalysatorschicht gezeigt werden.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Brennstoffzellen	4
2.1	Brennstoffzellen als Energiewandler	4
2.2	Alkalische Brennstoffzellen	6
2.3	Sauerstoffreduktion im Alkalischen	8
2.3.1	Sauerstoffreduktion an platinhaltigen Katalysatoren	11
2.3.2	Sauerstoffreduktion an oxidischen Katalysatoren	13
3	Kombinatorische Chemie	14
3.1	Anwendungsgebiete der kombinatorischen Chemie	17
3.2	Bibliotheken auf Basis gradueller Filme	18
3.3	Charakterisierungsmethoden der kombinatorischen Elektrochemie	19
3.4	Bibliotheken auf Basis von zweidimensionalen Punktmustern	22
3.5	Methodenentwicklung	25
4	Substratmaterialien	27
4.1	Verwendung von glasartigem Kohlenstoff als Substratmaterial	27
4.2	Verwendung von Titan als Substratmaterial	28
5	Elektrochemische Rastermikroskopie zur Analyse elektrokatalytischer	
	Reaktionen	29
5.1	Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus	32
5.2	Redox-Konkurrenz-Modus	33
5.3	Tip-Generator/Substrat-Kollektor-Modus	34
5.4	Feedback-Modus	35
5.5	4D-Experimente	37
5.6	SECM mit Abstandskontrolle	39
6	Verwendete Chemikalien	41

7	Katalysatorbibliotheken	.42
7.1	Vorbehandlung der GC-Substrate	.42
7.2	Vorbehandlung der Titansubstrate	.42
7.3	Herstellung der Katalysatorbibliotheken	.43
8	Elektroden	.44
8.1	Herstellung der herkömmlichen Mikroelektroden	.44
8.2	Herstellung von Quarz-Mikroelektroden	.46
8.3	Reversible Wasserstoffelektrode	.48
9	Elektrochemische Charakterisierungen	.49
9.1	Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden mittels SF-SECM	. 50
9.1.1	Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus zur Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden	.51
9.1.2	Redox-Konkurrenz-Modus zur Charakterisierung von	
	Gasdiffusionselektroden	52
9.2	Elektrochemische Charakterisierung der Katalysatorbibliotheken	52
9.2.1	SG/TC-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken	. 52
9.2.2	TG/SC-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken	. 53
9.2.3	RC-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken	.54
9.2.4	FB-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken	.54
10	Validierung der Messmodi	.55
10.1	Validierung des Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus	.55
10.1.1	Validierung des 3D-SG/TC -Modus	.56
10.1.2	Validierung des 4D-SG/TC-Modus	.60
10.1.3	Optimierung des 4D-SG/TC-Modus	.64
10.2	Validierung des Redox-Konkurrenz-Modus	.66
10.2.1	Validierung des 3D-RC-Modus	.66
10.2.2	Validierung des 4D-RC-Modus mit linearer Voltammetrie	. 68

10.2.3	Validierung des 4D-RC-Modus mit Cyclovoltammetrie
10.3	Validierung des Tip-Generator/Substrat-Kollektor-Modus70
10.4	Validierung des Feedback-Modus73
11	Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken74
11.1	Charakterisierung der Substratmaterialien75
11.1.1	Untersuchung der Sauerstoffreduktion an GC-Elektroden75
11.1.2	Untersuchung der Sauerstoffreduktion an Titanelektroden
11.2	Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC82
11.2.1	SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC85
11.2.2	RC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC87
11.2.3	TG/SC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC
11.2.4	FB-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek90
11.3	Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan92
11.3.1	SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan94
11.3.2	4D-SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan98
11.3.3	RC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan100
11.3.4	4D-RC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan 102
11.3.5	Kombinierter 4D-RC-SG/TC-Modus zur Charakterisierung der
	Pt-Testbibliothek auf Titan
11.3.6	TG/SC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan 109
11.3.7	FB-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan111
11.4	Charakterisierung einer Oxid-Bibliothek auf Titan114
11.4.1	SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan 117
11.4.2	RC-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan120
11.4.3	TG/SC-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan 125
11.4.4	FB-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan126
11.5	Charakterisierung einer Mn/Co-Bibliothek auf Titan

11.5.1	SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Mn/Co-Bibliothek auf Titan 131
11.5.2	RC-Modus zur Charakterisierung der Mn/Co-Bibliothek auf Titan
11.5.3	FB-Modus zur Charakterisierung der Mn/Co-Bibliothek auf Titan136
11.6	Zusammenfassung Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken139
12	Elektrochemische Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden mittels
	SF-SECM
12.1	Abstandsabhängige Messungen im SG/TC-Modus143
12.2	Charakterisierung der GDEs im 4D-SF-SG/TC-Modus mit LSV145
12.3	Charakterisierung der GDEs im 4D-SF-RC-Modus148
13	Zusammenfassung und Ausblick151
14	Weiterführende Informationen zur Charakterisierung der GDEs160
15	Abkürzungen161
16	Symbole

#### 1 Einleitung

In Zeiten steigenden Energiebedarfs und begrenzter fossiler Brennstoffe steigt der Ausbaubedarf erneuerbarer Energien.<sup>[1]</sup> Die aus Windkraft oder Photovoltaik gelieferte Energie stellt dabei den Löwenanteil dar, die jedoch lediglich intermittierend anfällt. Daher ist es wichtig, die temporär überschüssige Energie zu speichern und in Zeiten geringerer Produktion wieder in das Netz abzugeben. Nur so kann auf aufwendige Rückfalllösungen unter Nutzung fossiler Energieträger verzichtet werden. Um die Kommerzialisierbarkeit von Speichersystemen anzutreiben, ist es nötig, die Produktion möglichst günstig zu gestalten, indem beispielsweise günstige, aber aktive Katalysatormaterialien zum Einsatz kommen.<sup>[2]</sup> Brennstoffzellen stellen einen effektiven Energiewandler als Bestandteil eines Speicher-/Wandlersystems dar. Ein speicherfähiger Brennstoff, wie Wasserstoff oder Methanol kann bei Bedarf als Energieträger einer Brennstoffzelle zugeführt werden. Dieser wird auf der anodischen Seite des Systems oxidiert und liefert dadurch Elektronen. Sauerstoff dient als Oxidationsmittel und wird auf der kathodischen Seite reduziert. Als Reaktionsprodukt wird Wasser gebildet.<sup>[3]</sup> Bei der ersten praktisch verwendeten Brennstoffzelle handelte es sich um eine alkalische Brennstoffzelle, die bei den Weltraummissionen der NASA Verwendung fand.<sup>[4]</sup> Bei alkalischen Brennstoffzellen besteht ein großes Sparpotential darin, das teure Platin, das bisher als Katalysator für die Sauerstoffreduktion eingesetzt wird, zu ersetzen.<sup>[5]</sup> Anders als in sauren Brennstoffzellen, lösen sich unedle Metalle und deren Oxide in alkalischer Umgebung nicht auf. Die Suche nach alternativen, effektiven Katalysatoren umfasst eine sehr große Zahl möglicher Materialien, da durch die Kombination von zwei oder mehr Metalloxiden noch effektivere Katalysatoren entstehen können.<sup>[5, 6]</sup> Ein grundsätzlicher Ansatz, eine große Menge an möglichen Kombinationen zu charakterisieren, bietet die Kombinatorik.<sup>[7, 8]</sup> Dabei werden beispielsweise potentielle Katalysatoren für eine Reaktion in einer Hochdurchsatz-Synthese hergestellt und anschließend innerhalb einer Messung chararkterisiert. So ergibt sich ein erster Überblick, welche Materialkombinationen vielversprechend sind und weiter untersucht werden sollten. In der Literatur ist diese Methode bisher nicht für die Sauerstoffreduktion im Alkalischen beschrieben. Diese Arbeit befasst sich mit der Fragestellung, wie die kombinatorische Chemie für die Charakterisierung mehrerer Katalysatoren, die in alkalischen Brennstoffzellen eingesetzt werden können, Anwendung finden kann. Ziel dieser Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln, sogenannte Katalysatorbibliotheken herzustellen und mithilfe der elektrochemischen Rastermikroskopie auf ihre Aktivität und Selektivität für die Sauerstoffreduktion im Alkalischen zu untersuchen.

Der Aufbau der Arbeit beschreibt die systematische Herangehensweise an die Methodenentwicklung zur kombinatorischen Herstellung und Charakterisierung oxidischer Katalysatorbibliotheken für die Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium. Für die Herstellung der Bibliotheken wurde ein Materialdrucker verwendet, mit dem Metallsalzlösungen der Katalysatoren auf ein Substrat gedruckt wurden. Zunächst wurden die verwendeten Messmodi vor ihrer Anwendung an Katalysatorbibliotheken an einem Beispielkatalysator aus Gold validiert. Zur Charakterisierung der Katalysatoren wurden unterschiedliche Messmodi der elektrochemischen Rastermikroskopie (scanning electrochemical microscopy, SECM) verwendet.<sup>[9]</sup> Der Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus wurde verwendet, um die Katalysatoren auf ihre Selektivität zu testen. Zur Bestimmung der Aktivität wurden der Tip-Generator/Substrat-Kollektor-Modus, der Redox-Konkurrenz-Modus und der Feedback-Modus eingesetzt. Innerhalb einer Messung können nun die einzelnen Bestandteile der Bibliothek auf ihre Aktivität oder ihre Selektivität bezüglich der Zielreaktion getestet werden. Diese Modi wurden neben der herkömmlichen Art<sup>[10]</sup> auch im sogenannten 4D-Modus durchgeführt, bei dem an jedem Messpunkt ein Einzelexperiment am Substrat oder an der Mikroelektrode durchgeführt wird. Dieses Einzelexperiment kann beispielsweise ein Cyclovoltammogramm sein oder auch ein Chronoamperogramm.

Nachdem Titan und glasartiger Kohlenstoff als Trägermaterialien für die Katalysatorbibliotheken getestet wurden, wurden Pt-Testbibliotheken mit Spots unterschiedlicher Größe auf beiden Substraten hergestellt und mithilfe der SECM-Modi in 3D- und 4D-Anordnung charakterisiert. Anschließend wurden oxidische Katalysator-Spots auf Titan aufgebracht und in den 3D-SECM-Modi charakterisiert.

Nach der Charakterisierung reiner Oxide wurde eine Bibliothek mit gradueller Zusammensetzung auf Titan hergestellt. Dafür wurden zunächst unterschiedliche Mischungen aus Mangan- und Cobaltacetatlösung auf ein Substrat gedruckt und im Ofen prozessiert, sodass eine Bibliothek mit gradueller Zusammensetzung entsteht. Diese Bibliothek wurde im Redox-Konkurrenz-Modus und im Feedback-Modus auf ihre Aktivität untersucht. Mittels Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus wurde die Selektivität der einzelnen Katalysator-Spots bestimmt.

Im folgenden Teil dieser Arbeit wurden Gasdiffusionselektroden mithilfe der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Experimenten im 4D-Redox-Konkurrenz-Modus untersucht. Hier handelt es sich um reale Systeme, die nur einen geringen Unterschied in der lokalen Aktivität aufweisen. Dieser wurde durch Einführung einer *shear force*-Kontrolle und Modifikation der Mikroelektrode dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Homogenität der Katalysatorverteilung wurde ebenfalls untersucht, indem die elektrochemischen Messungen mit der Topographie verglichen wurden. Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Inka Plettenberg durchgeführt und publiziert.<sup>[11]</sup>

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf mögliche weitere Modifikationen zur kombinatorischen Herstellung und Charakterisierung von oxidischen Katalysatorbibliotheken für die Sauerstoffreduktion im Alkalischen.

#### 2 Brennstoffzellen

#### 2.1 Brennstoffzellen als Energiewandler

Bei einer Brennstoffzelle handelt es sich um eine galvanische Zelle, die als Energiewandler dient. Auf der einen Seite wird dem System ein chemischer Brennstoff, wie beispielsweise Wasserstoff, zugeführt. Für andere Systeme werden auch Erdgas, Methan oder Methanol als Brennstoff verwendet.<sup>[3]</sup> Auf der anderen Seite wird Sauerstoff als Reaktionspartner eingeleitet. Die Zellreaktionen der alkalischen Brennstoffzelle (*alkaline fuel cell*, AFC) und der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (*polymer electrolyte fuel cell*, PEFC) sind in Abbildung 1 gezeigt. Je nach Art der Zelle wird das Reaktionsprodukt Wasser auf der anodischen oder der kathodischen Seite gebildet.



Abbildung 1: Zellreaktionen in der AFC und PEFC, angepasst nach Kurzweil.<sup>[3]</sup>

Bei der alkalischen Brennstoffzelle muss dem System reiner Sauerstoff zugeführt werden. Dieser wird an der Kathode reduziert und OH<sup>-</sup> diffuniert durch den alkalischen Elektrolyten. Auf der Anodenseite wird Wasser als Reaktionsprodukt gebildet. Auf die einzelnen Reaktionsschritte innerhalb der AFC wird in Abschnitt 2.3 genauer eingegangen. Durch die Verwendung von reinen Gasen wird vermieden, dass  $CO_2$  in das System gelangt, das schwerlösliche Carbonate bildet, die sich auf dem Katalysator ablagern und die Effizienz des Systems heruntersetzen. Der alkalische Elektrolyt ist korrosiv und

greift auf Dauer einzelne Bestandteile der Zelle an, wodurch diese undicht und die Lebensdauer der AFC begrenzt wird. Die Vorteile der AFC bestehen in der Verwendung von günstigen Katalysatormaterialien und dem besonders hohen Wirkungsgrad.<sup>[3, 12]</sup>

Bei der klassischen sauren Brennstoffzelle handelt es sich um die PEFC bzw. die PEMFC, die als Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (*polymer electrolyte membrane fuel cell*) oder auch als Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (*proton exchange membrane fuel cell*) bezeichnet wird. Der zugeführte Wasserstoff wird an der Anode oxidiert und diffundiert in Form von Protonen durch eine Membran zu der Kathodenseite, wo die Protonen mit Sauerstoff zu Wasser reagieren (Abbildung 1).<sup>[3]</sup> Dieses System zeichnet sich durch eine hohe Stromdichte und ein gutes dynamisches Verhalten aus. Als Sauerstoffquelle kann Luft, statt Reingas verwendet werden und der Elektrolyt ist gegen CO<sub>2</sub> beständig.

Da die freiwerdende Energie direkt in Form von Strom genutzt werden kann, weisen Brennstoffzellen einen hohen Wirkunsgrad auf. Somit eignen sie sich zur Verstromung von chemischen Energieträgern, die gespeichert und dem System zugeführt werden, sodass bei Bedarf kurzfristig elektrische Energie zur Verfügung steht. Die größte Hürde für die Kommerzialisierung stellen neben den hohen Materialkosten wie für Pt, die zum Teil benötigte Reinheit der zugeführten Gase und die hohe Überspannung der Sauerstoffreduktionsreaktion (*oxygen reduction reaction*, ORR) dar.<sup>[4, 5, 13]</sup> Durch die gehinderte Kinetik der ORR an der Kathodenseite wird die Effizienz des gesamten Systems am stärksten begrenzt.<sup>[6, 14]</sup> Wie für viele andere technische Anwendungen, wie die Wasserspaltung oder die Herstellung von Chlor, ist auch für diese Reaktion ein Elektrokatalysator nötig, um die Effizienz der Brennstoffzelle zu erhöhen.<sup>[5]</sup>

Pt ist bisher der effektivste Katalysator für die ORR, da sowohl die Aktivität als auch die Selektivität für den Vierelektronen-Pfad sehr hoch sind. Hierbei handelt es sich jedoch um ein teures und seltenes Material, sodass ein großvolumiger Einsatz von Pt nicht möglich ist.<sup>[6, 15]</sup> Eine Möglichkeit, die Kosten für das Katalysatormaterial zu senken besteht darin, dem Platin ein weiteres, günstiges Metall hinzuzufügen. Dies können Übergangsmetalle wie Chrom, Vanadium, Aluminium oder Wolfram sein, die die ORR-Effizienz erhöhen.<sup>[2, 14, 16, 17]</sup> Diese sind deutlich günstiger als Pt und können in Kombination mit dem Edelmetall sowohl die Aktivität als auch die Selektivität positiv beeinflussen.

#### 2.2 Alkalische Brennstoffzellen

Im Vergleich zum sauren System weist die AFC einige Vorteile auf. Die Überspannung für die ORR ist niedriger als in saurer Lösung,<sup>[18]</sup> daraus resultiert zum einen eine höhere Effizienz, da diese Reaktion weniger gehindert ist. Zum anderen existiert eine deutlich größere Auswahl an potentiellen Katalysatoren, um Pt zu ersetzen.<sup>[4]</sup> Bei sauren Brennstoffzellen sind Edelmetalle erforderlich, da sich Übergangsmetalle oder Übergangsmetalloxide auflösen.<sup>[2, 19]</sup> Im Alkalischen bilden dagegen viele Übergangsmetalle stabile Passivschichten und eröffnen neue Möglichkeiten für die Auswahl von Katalysator durch unedle Metalle und Metalloxide zu ersetzen.<sup>[18]</sup>

In Abbildung 2 ist das detaillierte Schema einer AFC dargestellt. Das System ist von zwei Bipolarplatten eingefasst, die für eine homogene Gasverteilung sorgen, welche für eine gleichmäßige Stromdichteverteilung über die Elektroden nötig ist. Das jeweilige eingeleitete Gas diffundiert auf beiden Seiten durch die Gasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode, GDE), die aus der Gasdiffusionsschicht (gas diffusion layer, GDL) und einer dünnen Katalysatorschicht besteht. Die Anordnung aus beiden GDEs und der Membran bzw. dem Elektrolyten, der sich dazwischen befindet, wird als Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly, MEA) bezeichnet. Auf der anodischen Seite wird dem System Wasserstoff zugeführt. Dieser wird an der Dreiphasengrenze zwischen Katalysator, Elektrolyt und Gasraum zu Protonen oxidiert (Reaktion 1), wobei Elektronen an den Kreislauf abgegeben werden. Die GDE ist daher porös, um eine möglichst große Katalysatoroberfläche darzustellen. Auf der kathodischen Seite wird an der GDE der Sauerstoff reduziert (Reaktion 2). Die dabei gebildeten Hydroxidionen wandern durch die Membran bzw. durch den Elektrolyten, der in diesem Fall aus Natron- oder Kalilauge besteht, auf die anodische Seite und reagieren in der GDE mit den Protonen zu Wasser (Reaktion 3). Dieses muss auf der anodischen Seite des Systems abgeführt werden, was eine Herausforderung an die Zellengeometrie darstellt.<sup>[20]</sup>



Abbildung 2: Schematische Darstellung einer alkalischen Brennstoffzelle, angepasst nach Barbaro.<sup>[20]</sup>

$$H_2 \to 2 H^+ + 2 e^-$$
 (1)

$$0.5 O_2 + H_2 O + 2 e^- \to 2 O H^-$$
(2)

$$2 \operatorname{H}^{+} + 2 \operatorname{OH}^{-} \to 2 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O}$$
(3)

Eine grundsätzliche Herausforderung bei Brennstoffzellen ist die Verwendung von korrosionsbeständigen Materialien, da sich die Lebenszeit der Brennstoffzelle sonst drastisch verringert.<sup>[15]</sup> Durch das Lösen von CO<sub>2</sub> im Elektrolyten, das in den zugeführten Gasen enthalten sein kann, bilden sich unlösliche Carbonate, die die Effizienz der Brennstoffzelle verringern.<sup>[12]</sup> Weiterhin ist die Hydroxid-Leitfähigkeit in alkalischen Membranen zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die Protonenleitfähigkeit in sauren Membranen.<sup>[15, 21]</sup>



Abbildung 3: Schematische Darstellung der Stromdichte-Spannungskennlinie einer alkalischen Brennstoffzelle. Angepasst nach Kurzweil<sup>[3]</sup>, Kapitel 2.

Die Charakterisierung der gesamten Brennstoffzelle erfolgt über eine Kennlinie, bei der die resultierende Zellspannung in Abhängigkeit von der angelegten Last, also der Stromdichte dargestellt wird.<sup>[3, 20]</sup> Abbildung 3 zeigt die Kennlinie einer AFC. Die Zell-

spannung zeigt dabei keinen linearen Verlauf, da sich der Innenwiderstand mit steigendem Strom erhöht. Die Kennlinie lässt sich in drei Bereiche einordnen. Liegt keine Last am System, so wird die resultierenden Zellspannung als Leerlaufspannung (*open circuit potential*, OCP) bezeichnet, welche unter dem theoretischen Wert von 1.23 V liegt. Im Bereich geringer Stromdichten (Abbildung 3, Abschnitt A) kommt es durch die Redoxreaktionen an den Elektrodenoberflächen, bei denen die Elektronen an der Phasengrenze vom Eletrolyten in die Elektrode tunneln, zu einem Spannungsverlust. Dieser Bereich wird als Aktivierungsbereich bezeichnet.

Steigt die Stromdichte an, befindet sich die Brennstoffzelle im Arbeitsbereich (Abbildung 3, Abschnitt B). Durch die Abhängigkeit des Innenwiderstands von der angelegten Stromdichte, kommt es hier zu einem ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten und in den Elektroden, der als IR-Drop bezeichnet wird. Die Verwendung von Elektrolyten bzw. Ionenleitern mit großer Leitfähigkeit, kann diesem Spannungsverlust entgegenwirken.

Im sogenannten Grenzstrombereich (Abbildung 3, Abschnitt C) fällt die Kennlinie stärker ab als im Arbeitsbereich. Durch die hohe Stromdichte kommt es zu einer Limitierung und somit zu einem Spannungsabfall durch den An- und Abtransport von Edukten und Produkten zu/von der Elektrodenoberfläche hin/weg. Eine Minimierung des Konzentrationsgradienten vor der Elekrode kann durch die Verwendung strukturierter GDEs und die Anpassung der Strömungsführung erreicht werden.<sup>[3]</sup>

#### 2.3 Sauerstoffreduktion im Alkalischen

Bei der ORR handelt es sich um eine komplexe Reaktion, die durch die starke O=O Bindung kinetisch gehemmt ist.<sup>[22]</sup> Um die Aktivierungsenergie, in Form der notwendigen Überspannung, für diese Reaktion herabzusetzen, ist es nötig, Katalysatoren zu verwenden, was als Elektrokatalyse bezeichnet wird. Ein effektiver Katalysator zeichnet sich durch die Aktivität, also wie schnell Sauerstoff reduziert wird, die Selektivität, also welcher Reaktionspfad dominiert, und die Stabilität aus.<sup>[23]</sup> Im Allgemeinen wird die katalysierte Reaktion durch die Adsorption des Reaktanden an die Katalysatoroberfläche bestimmt. Zum einen muss der Reaktand, in diesem Fall das O<sub>2</sub>-Molekül ausreichend stark an die Oberfläche gebunden sein, damit die O=O-Bindung dissoziiert. Wird der dissoziierte Sauerstoff zu sehr an die Oberfläche des Katalysators gebunden, steht er für die Weiterreaktion nicht zur Verfügung. Eine zu schwache Bindung lässt das Zwischenprodukt von der Oberfläche desorbieren und in die Lösung diffundieren, sodass eine Weiterreaktion unwahrscheinlich ist. Die Adsorption an die Katalysatoroberfläche darf somit weder zu stark, noch zu schwach sein. Pt zeichnet sich durch eine geeignete Adsorptionsstärke von  $O_2$  aus, sodass zum einen die Reaktionsgeschwindigkeit, als auch die Selektivität geeignet für die ORR sind.

Die ORR ist sowohl im sauren, als auch im alkalischen Medium bekannt, jedoch bis heute in Bezug auf ihren Mechanismus nicht vollständig aufgeklärt.<sup>[6, 10, 24]</sup> Der pH-Wert der Lösung beeinflusst die Spannung, bei der die Reaktion stattfindet. Diese Spannung *E* setzt sich zusammen aus dem Gleichgewichtspotential  $E_{eq}$  und der Überspannung  $\eta$ . Das Verhältnis zwischen den einzelnen Potentialen ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Geraden 1 und 2 beschreiben den Verlauf von  $E_{eq}$  für die Redoxpaare O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> in Abhängigkeit von dem pH-Wert.  $E_{eq}$  beschreibt den thermodynamischen Anteil einer Reaktion,  $\eta$  die kinetische Hemmung (Abbildung 4, Gerade 3). Mit steigendem pH-Wert sinkt die kinetische Hemmung für die ORR, somit nimmt der Abstand zwischen  $\eta$  und  $E_{eq}$  ab. Bei pH = 0 entspricht  $E_{eq}$  dem Standardpotential  $E^0$ . Es ist zu beachten, dass bei einem festen pH-Wert eine geringe Überspannung im Fall der ORR einem größeren Wert der angelegten Spannung *E* entspricht, als eine hohe Überspannung. Warum die ORR in alkalischer Lösung kinetisch weniger gehemmt ist<sup>[15, 18, 25]</sup> und daher schneller abläuft als im Sauren, konnte bisher nicht genau geklärt werden.<sup>[18]</sup>



Abbildung 4: Schematische Darstellung der Überspannung  $\eta$  für die ORR in Abhängigkeit vom pH-Wert. 1:  $E_{eq}$  für das Redoxpaar O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, 2:  $E_{eq}$  für das Redoxpaar H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> und 3: schematische Darstellung des Spannungsverlaufs für die ORR.

Die ORR verläuft nach zwei Reaktionspfaden, dem Vierelektronen-Pfad und dem Zweielektronen-Pfad, die in Abbildung 5 dargestellt sind. Der Vierelektronen-Pfad kann sowohl direkt als auch seriell mit HO<sub>2</sub><sup>-</sup> bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Zwischenprodukt verlaufen.<sup>[18]</sup> Bei diesem Pfad wird Wasser oder im Alkalischen OH als Reaktionsprodukt gebildet, wobei eine Übertragung von vier Elektronen stattfindet. Die Reaktionsprodukte des Zweielektronen-Pfads sind H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. dessen alkalisches Pendant HO<sub>2</sub><sup>-.[26]</sup> Hier werden nur zwei Elektronen gewonnen. Dieses Produkt ist sehr reaktiv und kann Bestandteile der Brennstoffzelle, wie Membranen, Metalle oder Kohlenstoff angreifen und zersetzen. Der Reaktionspfad, über den die ORR verläuft, wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst. Dazu gehören der pH-Wert der Lösung, das Katalysatormaterial, die Sauerstoffkonzentration und das Elektrodenpotential.<sup>[27]</sup> Dadurch werden wiederum die Adsorptionsenergie des Sauerstoffs, die Protonierung des adsorbierten Zwischenprodukts und die Aktivierungsenergie der ORR beeinflusst.<sup>[15]</sup> Der molekulare Sauerstoff adsorbiert zunächst an die Elektrodenoberfläche (O2.ads).<sup>[18]</sup> Im nächsten Schritt kann O2.ads zu  $OH^{-}(k_1)$  oder  $HO_2^{-}(k_2)$ , direkter Vierelektronen-Pfad) reduziert werden. Das  $HO_2^{-}$  ist an dieser Stelle noch an der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Es kann nun weiterreduziert werden zu OH<sup>-</sup> ( $k_3$ , serieller Vierelektronen-Pfad) oder von der Oberfläche desorbieren und vom Lösungsmittel stabilisiert werden.



Abbildung 5: Reaktionspfade der ORRin alkalischer Lösung. Angepasst nach Tarasevich et al. [15]

In alkalischer Lösung stehen zwar deutlich mehr Materialien als potentielle Katalysatoren zur Verfügung, doch besteht hier die Herausforderung vor allem darin, einen selektiven Katalysator zu finden, da oft der Zweielektronen-Pfad bevorzugt wird.<sup>[4, 28-30]</sup> Im alkalischen Medium wird eine geringere Überspannung benötigt als in saurer Umgebung. Das hat Auswirkungen auf das Adsorptionsverhalten der Reaktanden, Zwischenprodukte, Produkte und des Leitelektrolyten, was wiederum den Reaktionspfad beeinflusst.<sup>[31]</sup> Durch das geringere Potential verändert sich die elektrochemische Doppelschicht<sup>[18]</sup> und das Zwischenprodukt HO<sub>2</sub><sup>-</sup> desorbiert schneller.<sup>[31]</sup> Des Weiteren wird  $HO_2^-$  durch die alkalische Umgebung stabilisiert.<sup>[18]</sup> Dadurch wird eine Weiterreaktion zu OH<sup>-</sup> verhindert und der Zweielektronen-Pfad bevorzugt. Im Sauren ist das Gegenteil der Fall. Die höhere Überspannung an der Elektrode verursacht eine stärkere Bindung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an der Oberfläche, wodurch die Wahrscheinlichkeit H<sub>2</sub>O zu bilden, erhöht wird.<sup>[31]</sup>

Ramaswamy et al.<sup>[18]</sup> beschreiben einen weiteren Effekt, mit dem erklärt werden kann, warum der Reaktionspfad im Alkalischen unabhängig vom Elektrodenmaterial zum großen Teil nach dem Zweielektronen-Pfad verläuft. Dabei betrachten sie die innere und äußere Helmholtzschicht in saurer und alkalischer Lösung, die durch die Veränderung des pH-Werts und der damit einhergehenden Verschiebung des Elektrodenpotentials beeinflusst wird. Sie kommen in ihren Untersuchungen zu dem Schluss, dass neben der Reduktion von Sauerstoff über die Adsorption an der Katalysatoroberfläche (innere Helmholtzschicht) ein weiterer Mechanismus vorliegt. Sie beschreiben, dass in der äußeren Helmholtzschicht solvatisierte Sauerstoffmoleküle ohne Adsorption an der Oberfläche reduziert werden, indem über adsorbierte OH-Spezies Elektronen übertragen werden und  $O_2^{\bullet}$  gebildet wird. Bei hohen pH-Werten ist die Überspannung für die Bildung von O<sub>2</sub><sup>-</sup> deutlich geringer als im saurem Medium. Somit reicht die Wechselwirkung zwischen adsorbierten OH-Spezies und dem solvatisierten O2-Molekül aus, um O2<sup>•</sup> zu bilden und somit die ORR zu initiieren. Hier findet eine Reduktion statt, die jedoch nur zu dem Zweielektronen-Reaktionsprodukt führt, da für eine Reduktion zu OH<sup>-</sup> eine Adsorption an der Elektrodenoberfläche notwendig ist und HO<sub>2</sub><sup>-</sup> durch den Elektrolyten, also die Solvathülle stabilisiert wird.

Neben den Adsorptionseffekten durch das geringe Elektrodenpotential im alkalischen Medium, die zu einer Bevorzugung des Zweielektronen-Pfads führen, wird der Reaktionspfad hier also auch durch die Wechselwirkung zwischen adsorbierten OH<sup>-</sup>-Spezies und solvatisierten O<sub>2</sub>-Molekülen beeinflusst und verläuft unabhängig vom Elektrodenmaterial nach dem Zweielektronen-Pfad.<sup>[18]</sup>

#### 2.3.1 Sauerstoffreduktion an platinhaltigen Katalysatoren

Da Pt der am besten geeignete Katalysator für die ORR ist, soll hier die ORR an Platinoberflächen kurz erläutert werden.<sup>[5]</sup> Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Reaktion im alkalischen Medium, wobei die Reaktionspfade im alkalischen und sauren Medium an platinhaltigen Katalysatoren analog sind.<sup>[18, 32, 33]</sup>

Die Reaktionsgeschwindigkeit der ORR an einem Katalysatormaterial wird entscheidend durch die Bildung sauerstoffhaltiger Spezies bestimmt, die aus dem wässrigen Elektrolyten und/oder aus der Reaktion selber entstehen.<sup>[34]</sup> Zunächst müssen die Sauerstoffmoleküle bzw. die sauerstoffhaltigen Spezies an der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Die gebildeten Reaktionsprodukte dürfen nicht zu stark an die Oberfläche gebunden sein, da dadurch die Adsorption neuer Reaktanden und somit das Weiterlaufen der Reaktion an der Oberfläche gehemmt wird. Die optimalen Bedingungen entstehen also aus einem Kompromiss zwischen starker Adsorption der Edukte und schneller Desorption der Produkte.<sup>[34]</sup> In Abbildung 6 sind die unterschiedlichen Adsorptionsmöglichkeiten an einer Platinoberfläche in alkalischer Lösung dargestellt.<sup>[15]</sup> An der Oberfläche adsorbieren molekularer Sauerstoff, sauerstoffhaltige Spezies, sowie Anionen und Kationen (Pt<sub>x</sub>A<sub>y</sub>). Die Adsorption von Anionen im Sauren wird durch die Adsorption von OH<sup>-</sup> (Pt<sub>x</sub>(OH)<sub>v</sub>) bei höheren pH-Werten verdrängt.<sup>[15]</sup> Außerdem wird die Oberfläche im Alkalischen tendenziell weniger beschädigt.<sup>[18]</sup> Dadurch kann insgesamt mehr O2 an der Platinoberfläche adsorbieren und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.<sup>[15]</sup>

Molekularer Sauerstoff adsorbiert in unterschiedlichen Anordnungen (*bridge-type* oder *lateral*), wodurch der Reaktionspfad beeinflusst wird.<sup>[15]</sup> Die Reaktionsprodukte, die von der Oberfläche desorbieren, sind im Sauren H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wenn der pH-Wert steigt, entstehen OH<sup>-</sup> und HO<sub>2</sub><sup>-</sup> als Reaktionsprodukte, da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu HO<sub>2</sub><sup>-</sup> dissoziiert (Gleichung 4).

$$H_2O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O \tag{4}$$

Durch Verunreinigungen, Oxide und Anionen auf der Platinoberfläche wird die Adsorption des  $H_2O_2$  Zwischenprodukts abgesenkt, sodass eine Weiterreaktion an der Katalysatoroberfläche zu  $H_2O$  bzw. OH<sup>-</sup> nicht ablaufen kann.<sup>[18, 35]</sup>



Abbildung 6: Schematische Darstellung der Adsorption von Wasser und der ORR an einer Platinoberfläche, Abbildung angepasst nach Tarasevich et al.<sup>[15]</sup>

Damjanovic et al.<sup>[32, 36, 37]</sup> beschreiben, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ORR an Pt der Übergang eines Elektrons zum adsorbierten molekularen Sauerstoff ist. Dieser kann mit und ohne Protonentransfer ablaufen. Yeager et al.<sup>[38]</sup> kommen in ihren Untersuchungen zu der Folgerung, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ORR an Platinoberflächen eine dissoziative Chemisorption des molekularen O<sub>2</sub> mit oder ohne Elektronentransfer beinhaltet. Demnach beeinflusst der Protonentransfer den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht. Eine Übersicht über mögliche Reaktionsmechanismen wird von Quaino et al.<sup>[4]</sup> und Hsueh et al.<sup>[39]</sup> gegeben.

#### 2.3.2 Sauerstoffreduktion an oxidischen Katalysatoren

Wie bereits erwähnt, bietet die Möglichkeit, unedle Metalle und deren Oxide als günstige Katalysatoren im Alkalischen zu verwenden, eine große Chance zur Kommerzialisierbarkeit. <sup>[6, 15, 40]</sup>

Die Kinetik der ORR verhält sich an oxidhaltigen Oberflächen anders, als an oxidfreien Elektroden.<sup>[18]</sup> Dabei ist nicht geklärt, welche Charakteristika einer oxi-

dischen Oberfläche für den favorisierten Reaktionspfad der ORR verantwortlich sind.<sup>[24]</sup> Gängige Katalysatormaterialien sind reine Oxide, wie unterschiedliche Manganoxide<sup>[41-45]</sup>, Eisenoxide<sup>[28, 46]</sup> oder Cobaltoxide<sup>[24]</sup>. Auch Nickel- und Lithium-haltive Oxide zeigen eine annehmbare Aktivität für die ORR.<sup>[24]</sup> Meist wird dabei jedoch zu einem großen Anteil das unerwünschte Reaktionsprodukt HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet.<sup>[28, 46]</sup>

Die Aktivität wird durch die unterschiedlichsten Faktoren, wie die Struktur der verschiedenen Oxide und die Grenzschicht zwischen Oxid und Elektrolyt beeinflusst.<sup>[28, 46]</sup> Zu den reinen Verbindungen werden auch weitere Elemente hinzugefügt, um die Aktivität zu erhöhen.<sup>[24, 47, 48]</sup> Besonders spinellartige Oxide zeigen eine gute Aktivität.<sup>[46, 49]</sup> Sugawara et al.<sup>[49]</sup> benutzen spinellartige Cobaltoxide zu denen Mangan, das unterschiedliche Oxidationszustände annehmen kann, hinzugefügt wird. Beim Erhitzen der Vorläuferverbindungen, aus denen die Katalysatoren hergestellt werden, entstehen kationische Fehlstellen.<sup>[50]</sup> Durch das Einbringen unterschiedlicher Mangananteile, wird die Aktivität der Katalysatoren erhöht.<sup>[49]</sup>

Die Herstellung der Metalloxide kann durch die Kalzinierung der Vorläuferverbindungen der entsprechenden Metalle erfolgen. Die Wahl der Vorläuferverbindung, sowie der Kalzinierungsprozess haben Einfluss auf die Aktivität des resultierenden Katalysators.<sup>[51]</sup> Im Fall von Cobalt zeigt beispielsweise die Acetatverbindung die höchste Aktivität.<sup>[51]</sup> In der Literatur finden sich unterschiedliche Parameter zur Herstellung von Oxiden. Sugawara et al.<sup>[49]</sup> stellen Mischungen aus Mangan- und Cobaltoxiden bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C in O<sub>2</sub>-Atmosphäre her. Trunov et al.<sup>[24]</sup> nutzen Temperaturen zwischen 360 °C und 800 °C zur Herstellung unterschiedlicher Oxide und deren Mischungen.

#### 3 Kombinatorische Chemie

Die Anzahl möglicher Katalysatoren für die ORR im alkalischen Medium steigt ins Unendliche, da neben den einzelnen Metalloxiden, auch die Kombination von zwei oder mehr Metalloxiden effektive Katalysatoren darstellen können<sup>[23]</sup> und oft sogar noch besser geeignet sind als die reinen Substanzen.<sup>[52]</sup> Dabei ist die Variationsmöglichkeit sehr hoch. Neben der Kombination und der Anzahl der unterschiedlichen Elemente können die Mengenverhältnisse der Komponenten zueinander variiert werden. Aber auch andere Faktoren wie das Herstellungsverfahren können variiert werden, um einen effektiveren Katalysator herzustellen. Um diese Masse an Kombinationsmöglichkeiten zu testen, könnte theoretisch jede Kombination mittels rotierender Ring-Scheibenelek-trode<sup>[28, 49]</sup> einzeln getestet werden. Der Zeitaufwand wird dadurch jedoch enorm.<sup>[23]</sup>

Ein theoretischer Ansatz, die Menge potentieller Katalysatoren zu testen, ist die quantenchemische Berechnung.<sup>[53-56]</sup> Die Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Methoden ist zwar hoch, doch für die Anwendung dieser Methoden ist es nötig, das System möglichst genau zu kennen, das untersucht wird. So wird die Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche, die die Aktivität eines Katalysators beeinflusst, durch viele unterschiedliche Faktoren beeinflusst, die bei theoretischen Modellen nicht berücksichtigt werden.<sup>[23, 55, 57]</sup> Die Vorhersage katalytischer Aktivitäten an Elektroden durch theoretische Ansätze wird dadurch sehr schwierig.<sup>[23]</sup> Die Kombination von realen Experimenten und quantenmechanischen Berechnungen hat das Verständnis der heterogenen Katalyse entscheidend vorangetrieben.<sup>[23, 24]</sup> So beschrieb Sabatier 1911 das Prinzip, dass ein optimaler Katalysator weder eine zu starke, noch eine zu schwache Bindung mit dem Reaktanden oder Zwischenprodukten eingehen darf.<sup>[58]</sup> Daraus ergibt sich, dass die Gesamtaktivität stark mit der Chemisorption der Reaktions- und Zwischenprodukte zusammenhängt und experimentelle Voraussagen gemacht werden können.<sup>[23]</sup> Zagal et al.<sup>[55]</sup> beschreiben unterschiedliche Faktoren, mit der sich die Aktivität eines Katalysator voraussagen lässt. Werte, die mit der Aktivität der von Zagal et al. untersuchten porphyrinbasierten Katalysatoren in Korrelation stehen, sind die Anzahl der d-Elektronen am zentralen Metallatom und die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen diesem und dem Sauerstoff.<sup>[55]</sup> Aus der Auftragung solcher berechneter Werte gegen die gemessene Aktivität ergibt ein sogenanntes Volcano-Diagramm.<sup>[55, 57]</sup>

Norskov et al.<sup>[56]</sup> bestimmen anhand von DFT-Berechnungen die Stabilität von Zwischenprodukten, die während der ORR entstehen und einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsrate und den Reaktionsverlauf der ORR aufweisen. Aus dieser Untersuchung ergibt sich, dass die benötigte Überspannung direkt mit dem Protonen- und Elektronentransfer zu Sauerstoff und Hydroxid, die an die Oberfläche adsorbiert sind, in Verbindung gebracht werden kann.<sup>[56]</sup>

Neben dem Ansatz der quantenchemischen Berechnungen, gibt es einen weiteren Ansatz, der vielversprechend ist, neue effiziente Katalysatoren zu identifizieren.<sup>[14, 23, 59]</sup> Dieser besteht darin, mehrere Kombinationen in einer schnellen Synthese herzustellen, diese innerhalb einer oder mehrerer Messungen funktionell zu charakterisieren und die erhaltenen Daten ohne intensiven Zeitaufwand zu analysieren.<sup>[23]</sup> Die sogenannte kombinatorische Chemie beschreibt die "überlegte Synthese und das Screenen einer großen Anzahl unterschiedlicher Materialien unterschiedlicher Kombinationen.<sup>44[60]</sup> Das Schema in Abbildung 7 beschreibt den Ablauf, nach dem die kombinatorische Analyse durchgeführt wird. Der erste Schritt beinhaltet die Planung einer sogenannten Bibliothek, die ein zweidimensionales Array auf Grund theoretischer Grundlagen und Überlegungen darstellt.<sup>[61]</sup> Auf deren Basis erfolgt die gezielte Herstellung unterschiedlicher Kombinationen in einer einfachen und schnellen Herstellungsmethode (Hochdurchsatz-Synthese). Nach der ersten Charakterisierungsphase, dem sogenannten Hochdurchsatz-Screening, bei der alle Kombinationen in einem Durchlauf getestet werden, erfolgt die Auswertung der Messung bzw. eine weitere Charakterisierung der Bibliothek. Anschließend werden die Daten ausgewertet und interpretiert. Anhand dieser Ergebnisse ergeben sich die weiteren Schritte, wobei der Kreislauf unter Umständen mit einer neuen, angepassten Bibliothek durchgeführt werden muss.



Abbildung 7: Schema zum Ablauf des kombinatorischen Ansatzes, angepasst nach Muster et al.<sup>[14]</sup> und McFarland in "On Solar Hydrogen & Nanotechnology".<sup>[62]</sup>

Die Herstellung von zweidimensionalen Arrays, sogenannten Katalysatorbibliotheken,<sup>[60]</sup> erlaubt die Charakterisierung unterschiedlicher Kombinationen innerhalb einer Messung. Bekannt sind bis zu 25000 Materialien auf wenigen cm<sup>2</sup>.<sup>[63]</sup> Dabei werden beispielsweise Metalloxide, die eine Aktivität für die ORR im Alkalischen aufweisen, miteinander kombiniert. Durch die Charakterisierung ergibt sich zunächst ein Überblick, welche Kombinationen vielversprechend sind und für die eine weitere Charakterisierung lohnenswert erscheint. An diesem Punkt ist es nicht zwingend notwendig, alle Eigenschaften, wie die oxidische Zusammensetzung der einzelnen Katalysatorkombinationen, im Detail zu kennen. Eine aussagekräftige Charakterisierung der vielversprechenden Kombinationen nach den elektrochemischen Messungen ist ausreichend. Hierdurch ergibt sich ein weiterer Punkt, an dem Zeit und Kosten eingespart werden können. Die unterschiedlichen Messmodi liefern unterschiedliche Aussagen über die Katalysatorbibliothek. Durch das Charakterisieren der unterschiedlichen Kombinationen innerhalb einer Messung ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gut, da Parameter, wie die Konzentration des Elektrolyten und die Temperatur, sich nicht stark verändern.

#### 3.1 Anwendungsgebiete der kombinatorischen Chemie

Neben Katalysatoren für Brennstoffzellen werden eine ganze Reihe anderer Materialien mittels kombinatorischer Chemie charakterisiert. Dazu gehören elektronische Bauteile, wie optoelektronische Elemente,<sup>[64, 65]</sup> Supraleiter,<sup>[66]</sup> dielektrische<sup>[67]</sup> und magnetische Materialien,<sup>[68]</sup> die mittels Hochdursatz hergestellt und mithilfe kombinatorischer Methoden charakterisiert werden.

Im pharmazeutischen Bereich findet diese Methodik zur Entwicklung von neuen Wirkstoffen und Wirkstoffkombinationen Anwendung.<sup>[8, 69, 70]</sup> Auch Enzyme werden auf diese Art und Weise effektiv charakterisiert.<sup>[59]</sup> Das systematische Austauschen von funktionellen Gruppen dient der kombinatorischen Variation und Charakterisierung von Farbstoffen in der organischen Chemie.<sup>[71]</sup>

Auch im Bereich der heterogenen und homogene Katalysen kommt die Kombinatorik zum Einsatz.<sup>[72, 73]</sup> Im Bereich der Elektrochemie findet die kombinatorische Chemie Anwendung in der Batterieentwicklung, Elektrokatalyse, Photokatalyse, Korrosionsschutz, Sensorentwicklung, Photovoltaik und in der Entwicklung von lichtemmitierenden Materialien.<sup>[14, 60, 74]</sup>

Neben Wasserstoff finden auch andere Brennstoffe in den unterschiedlichen Brennstoffzelltypen Verwendung. Bei der Verwendung von Methanol wird dieses an Elektrokatalysatoren oxidiert. Zur Identifizierung geeigneter Katalysatoren werden ebenfalls Bibliotheken für diese Reaktion getestet.<sup>[75]</sup>

In den letzten Jahren hat das Gebiet der Wasserspaltung immer weiter an Interesse gewonnen. Bard et al. wenden dabei ihre Methode zur elektrochemischen Charakterisierung von Katalysatoren für die ORR im Sauren<sup>[76-80]</sup> auf die Charakterisierung von wasserspaltenden Katalysatoren<sup>[17, 81-86]</sup> und andere Reaktionen<sup>[87, 88]</sup> an, wobei sie sich ebenfalls gedruckter Katalysatorbibliotheken bedienen.

#### 3.2 Bibliotheken auf Basis gradueller Filme

Bei der Herstellung von Katalysatorbibliotheken kommen unterschiedliche Methoden zum Einsatz.<sup>[14]</sup> Der einfachste Ansatz, Mischungen aus Materialien herzustellen, besteht darin, Gradienten zu formen, die sich konstant verändern und somit den gesamten Bereich der möglichen Zusammensetzungen des Systems bedienen.<sup>[14]</sup>

Bei der Elektrosynthese erfolgt durch das Anlegen einer Spannung oder eines Stroms das Abscheiden eines Films mit gradueller Zusammensetzung oder Schichtdicke. Dabei kommen unterschiedliche Versuchsanordnungen zum Einsatz.

Jayaraman et al.<sup>[89]</sup> beschreiben eine Methode, bei der an zwei Punkten eines Substrats unterschiedliche Spannungen anliegen. Dadurch entsteht am Substrat eine lineare Spannungsverteilung, wodurch sich aus der Lösung ein Platinfilm mit variierender Schichtdicke bildet. Die Aktivität des Platinfilms für Reaktionen wie die Methanoloxidation oder die ORR ist abhängig von der Schichtdicke.

Durch das Gegenüberstellen von zwei Plattenelektroden, die zueinander verkippt sind, entsteht beim Anlegen einer Spannung ein Film auf einer der Elektroden, dessen Dicke vom Abstand zur zweiten Elektrode abhängt. Durch die Verkippung variiert der Abstand und die resultierende Schichtdicke sinkt mit steigendem Abstand. Besteht der Elektrolyt aus zwei Metallsalzen unterschiedlicher Konzentrationen, bildet sich ein Gradient während des Abscheidungsprozesses auf der Elektrode.<sup>[90]</sup>

Eine andere Methode besteht darin, ein Substrat mit einem Gel zu beschichten, das eine homogene Konzentration einer gelösten Vorläuferverbindung enthält. In der Mitte des Substrats befindet sich eine Kapillare in dem Gel, wodurch die Metallsalzlösung eines zweiten Metalls in das Gel hineindiffundiert. Die Abscheidung beider Metalle auf der Oberfläche erfolgt nun durch das Anlegen einer Spannung an das Substrat. Dabei wird von dem ersten Metall überall die gleiche Menge, von dem zweiten Metall eine variierende Menge abgeschieden, sodass sich auf dem Substrat ein Film mit gradueller Zusammensetzung bildet.<sup>[91]</sup> Die Variation der Substrattemperatur bei der Herstellung von Katalysatorfilmen führt ebenfalls zu der Bildung von Gradienten.<sup>[14]</sup> Beispielsweise kann so die Kristallitgröße linear variieren, da die lokale Kalzinierungstemperatur diese beeinflusst.<sup>[92]</sup>

Ein weiteres Herstellungsverfahren von Gradienten besteht in der gleichzeitigen Verdampfung mehrerer Metalle im Vakuum. Durch die Anordnung des Substrats zu den Verdampfungsquellen bildet sich automatisch eine graduelle Zusammensetzung.<sup>[93]</sup> Die Herausforderung dieser Methode besteht in der Reproduzierbarkeit, da sich der Fluss des aufgetragenen Materials nicht konstant verhält.<sup>[14]</sup>

#### 3.3 Charakterisierungsmethoden der kombinatorischen Elektrochemie

Guerin et al.<sup>[94]</sup> und Siu et al.<sup>[95]</sup> bezeichnen die Arbeit von Reddington et al.<sup>[96]</sup> als wahrscheinlich erste elektrochemische kombinatorische Arbeit. Der Schwerpunkt dieser Arbeit, ist die Methodenentwicklung zu kombinatorischen Identifizierung geeigneter Katalysatoren mittels SECM. Dabei wird eine Mikroelektrode, die als Arbeitselektrode (working electrode, WE) fungiert, in lateraler Richtung über eine Katalysatorbibliothek oder katalytisch aktive Schicht, die einen Gradienten aufweist, gefahren. Das Substrat, auf dem sich die Katalysatoren befinden, stellt die zweite WE dar. Der Katalysator kann durch Druckverfahren oder elektrochemische Abscheidung aufgebracht werden. Durch unterschiedliche Messmodi ergeben sich Aussagen über die Aktivität und die Selektivität. Der Tip-Generator/Substrat-Kollektor-Modus (tip generation/substrate collection, TG/SC) und Redox-Konkurrenz-Modus (redox competition, RC) charakterisieren die Aktivität des Katalysators. Mittels Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus (substrate generation/tip collection, SG/TC) lässt sich bestimmen, wie selektiv die lokalen Elemente des Susbtrats sind. Der sogenannte Feedback-Modus (feedback mode, FB) kann nur im alkalischen Medium und unter bestimmten Bedingungen durchgeführt werden.<sup>[97]</sup> Er liefert ebenfalls eine Aussage über die Aktivität der Katalysatoren. Eine genaue Beschreibung der unterschiedlichen Modi ist in Kapitel 5 zu finden.

Neben der rein elektrochemischen Charakterisierung, lassen sich auch weitere Methoden mit elektrochemischen Messungen kombinieren. Beispielsweise kann eine Kombination mit der Fluoreszenz-Detektion erfolgen.<sup>[23, 96]</sup> Das Prinzip dieser Methode, beruht auf der Reaktion von Reaktionsprodukten mit einem Fluoreszenz-Farbstoff. Durch den aktivierten Farbstoff entsteht Fluoreszenz, die als Messsignal aufgezeichnet wird. Diese Methode findet hauptsächlich für die Untersuchung der Oxidation von Methanol und Ethanol Verwendung.<sup>[96, 98-100]</sup> Dabei entsteht neben CO und/oder CO<sub>2</sub> auch H<sup>+</sup> lokal an den Katalysator-Spots (Gleichung 5). Bei einem passenden pH-Wert reagiert H<sup>+</sup> mit dem Indikator Chinin (1-(6-Methoxychinolin-4-yl)-1-(5-vinyl-1-azabicyclo[2.2.2]oct-2-yl)methanol, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Abbildung 8) zu einem Komplex (Gleichung 6), der bei Aufnahme von Strahlung hv angeregt wird und unter der Abgabe der Strahlung hv<sup>+</sup> in den Grundzustand zurückfällt (Gleichung 7). Je mehr H<sup>+</sup> entsteht, desto mehr Fluoreszenz wird dementsprechend gebildet.<sup>[96]</sup>



Abbildung 8: Strukturformel von Chinin.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Charakterisierung der gesamten Bibliothek parallel stattfindet. Neben der Aktivität ergeben sich jedoch keine weiteren Aussagen über die Selektivität der einzelnen Katalysatoren.

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6 H^+ + 6 e^-$$
 (5)

$$H^{+} + C_{20}H_{24}N_{2}O_{2} \rightarrow [C_{20}H_{25}N_{2}O_{2}]^{+}$$
(6)

$$[C_{20}H_{25}N_2O_2]^+ + h\nu \rightarrow [C_{20}H_{25}N_2O_2]^{+*} \rightarrow [C_{20}H_{25}N_2O_2]^+ + h\nu'$$
(7)

Bei der Verwendung einer elektrochromen Gegenelektrode (*counter electrode*, CE) findet die Charakterisierung des gesamten Substrats ebenfalls parallel statt.<sup>[101]</sup> Das bei der Oxidation von Methanol oder Ethanol gebildete H<sup>+</sup>, diffundiert zu der CE, die sich oberhalb des Substrates befindet. Dort reagiert es mit dem WO<sub>3</sub>, das auf der Elektrodenoberfläche aufgebracht ist. Dabei bildet sich ein farbiges Produkt (Gleichung 8), wobei die Farbintensität abhängig von der Menge des gebildeten H<sup>+</sup>, also der Aktivität des Katalysators ist, der sich in direkter Nähe der CE befindet.

$$H^{+} + \frac{1}{x}WO_{3} + e^{-} \rightarrow \frac{1}{x}H_{x}WO_{3}$$
(8)

Eine experimentell aufwendigere, aber dafür exaktere Methode ist das elektrochemische Screening von Bibliotheken mit individuell adressierbaren Spots, unter Verwendung von Potentiostaten mit mehreren Kanälen.<sup>[52]</sup> Dabei stellt jeder einzelne Spot eine WE dar, deren Signal separat eingelesen werden kann. Somit lassen sich die Informationen über die gesamte Bibliothek simultan aufzeichnen und gleichzeitig ergeben sich mehr Informationen über die elektrochemische Reaktion als im Fall der Fluoreszenz-Detektion.<sup>[23]</sup> Dabei lässt sich weiter unterscheiden, ob alle Spots dieselbe CE<sup>[102]</sup> verwenden, oder jedem Spot eine eigene CE<sup>[103]</sup> zugeordnet wird.

Bei der Tropfenzelle handelt es sich um ein herkömmliches Drei-Elektrodensystem, das sich in einer Kapillare befindet, die an einem Positioniersystem befestigt ist.<sup>[5, 104-106]</sup> Diese elektrochemische Zelle bewegt sich in lateraler Richtung über das zu vermessende Substrat, wodurch jeweils nur die Fläche, die sich unterhalb der Kapillaröffnung befindet, in Kontakt mit der Messlösung kommt. Dadurch ergibt sich eine Vermessung jedes einzelnen Spots bzw. jeder einzelnen Zusammensetzung. Die Fläche, an der die Messung des Stroms stattfindet, ist jedoch durch die Kapillaröffnung begrenzt. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass hier im Gegensatz zu den individuell kontaktierbaren Spots kein Potentiostat mit vielen Kanälen nötig ist, die Messanordnung ist also deutlich simpler. Dafür ist keine gleichzeitige Charkterisierung aller Punkte möglich, sondern die Messung der einzelnen Spots erfolgt nacheinander, wodurch der Zeitaufwand deutlich ansteigt.<sup>[23]</sup>

Um neben der Aktivität von Katalysatoren auch deren Selektivität zu bestimmen, ist die Kombination von elektrochemischen Methoden mit chromatographischen<sup>[107, 108]</sup> und spektroskopischen<sup>[109, 110]</sup> Methoden ein vielversprechender Ansatz.<sup>[23]</sup> Bei der Kombination chromatographischer Methoden, wie der HPLC mit elektrochemischen Messungen, wie einem Cyclovoltammogramm (*cyclic voltamogram*, CV) muss die Kombination von zwei unterschiedlichen Zeitskalen erfolgen, da die Messung eines CVs deutlich schneller verläuft, als eine einzelne HPLC-Messung. Kwon et al.<sup>[107]</sup> haben die online Probensammlung mit der offline Probenanalyse mittels HPLC kombiniert. Während des Abpumpens kleiner Volumina oberhalb der Messlösung über eine Kapillare, die sich 10 µm oberhalb der Probe befindet, findet die Messung eines CVs an der Probe statt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die potentialabhängige Selektivität von Katalysatoren zu untersuchen. Bei der Kombination eines CVs mit anschließender Massenspektrometrie befindet sich ein dünner Elektrolytfilm auf der Elektrode. Oberhalb des Films werden die leichtflüchtigen Komponenten gesammelt und dem Massenspektrometer zugeführt.<sup>[109, 111, 112]</sup>

#### 3.4 Bibliotheken auf Basis von zweidimensionalen Punktmustern

Neben der Herstellung von Gradienten gibt es die Möglichkeit, eine Bibliothek, die aus einem zweidimensionalen Punktmuster besteht, herzustellen. Diese bezeichnet man als Array. Diese hergestellten Spots können sich auf einem Substrat befinden und dabei alle mit dem gleichen Potential ansteuerbar sein. Alternativ sind sie einzeln kontaktierbar und damit individuell adressierbar.

Baeck et al.<sup>[60, 61]</sup> beschreiben eine Methode zur Herstellung von Arrays, bei der ein Polypropylen-Block mit einzelnen Auslassungen auf einer Titan-Folie befestigt ist. In jeder der Auslassungen, die eine unabhängige WE darstellt, befindet sich eine Lösung, die Vorläuferverbindungen der gewünschten Katalysatoren in unterschiedlichen Kombinationen enthält. Eine Anordnung aus WE, CE und Referenzelektrode (*reference electrode*, RE) wird über jede einzelne der befüllten Auslassungen bewegt, in der eine kathodische Abscheidung der Katalysatoren stattfindet. Anschließend erfolgt eine Kalzinierung der Bibliothek.

Ein ähnlicher Substrataufbau wird von Jayaraman et al.<sup>[75]</sup> genutzt. Dabei werden Metallsalzlösungen mit Hilfe von gepulsten Potentialen zu Katalysatoren umgesetzt. Dies erfolgt nach dem Bedrucken der einzelnen Auslassungen in einem Polypropylen-Block mit Metallsalzen unterschiedlicher Zusammensetzungen.

Aus der Kombination des Aufsprühens von gelösten Vorläuferverbindungen zur Herstellung von Dünnschichten und der Verwendung einer Maske oder Blende ergibt sich ein Herstellungsverfahren von Arrays mit vielen Spots mit individueller Zusammensetzung. Dabei kommen unterschiedliche Masken für die einzelnen Sprühvorgänge zum Einsatz, um die Zusammensetzung der einzelnen Spots zu steuern. Im Anschluss erfolgt eine Kalzinierung der Spots, um die Metalle oder entsprechenden Oxide herzustellen. <sup>[64, 66, 113]</sup>

Eine weitere, vielseitig anwendbare Methode, Vorläuferverbindungen auf ein Substrat aufzubringen, besteht darin, die Lösung zu drucken. Durch Inkjet-Drucken entstehen Arrays, indem die Vorläuferverbindungen der einzelnen Katalysatorkomponenten aufgebracht werden. Je nach Anzahl der Komponenten, deren Gehalt variiert, ergibt sich eine unterschiedliche Form des Arrays. Bei zwei Komponenten erhält das Array eine rechteckige Form, bei drei Komponenten eine dreieckige Form, wobei sich an jeder Achse des Dreiecks die Menge einer Komponente linear verändert.<sup>[79, 114]</sup> Diese Bibliotheken finden Anwendung in vielen Bereichen der Forschung. Katalysatoren für die unterschiedlichen Reaktionen in Energiewandlern, wie Brennstoffzellen lassen sich mit Hilfe dieser Bibliotheken untersuchen. Dazu gehören die ORR im sauren Milieu,<sup>[79, 115]</sup> in neutraler Lösung<sup>[78]</sup> und an Enzymen<sup>[77]</sup>. Für die Oxidation von Ameisensäure<sup>[88]</sup>, Methanol<sup>[87]</sup> und Ethanol lassen sich ebenfalls Bibliotheken per Druckverfahren herstellen.

In den letzten Jahren hat vor allem die Untersuchung von photoaktiven Katalysatoren zur Wasserspaltung an Bedeutung gewonnen. Hier ist ebenfalls eine Herstellung von Bibliotheken via Druck möglich. <sup>[81-85, 114, 116]</sup> Für farbstoffsensibilisierte Solarzellen können Kombinationen unterschiedlicher Farbstoffe auf ein Substrat gedruckt und mit Hilfe von SECM überprüft werden. Dadurch verringert sich der zeitliche und experimentelle Aufwand.<sup>[17]</sup>

Da diese Methode, Bibliotheken herzustellen in dieser Arbeit zum Einsatz kam, soll das Prinzip im Folgenden genauer erklärt werden. In Abbildung 9 ist der Aufbau des Drucksystems dargestellt. Eine piezo-gesteuerte Druckerdüse ist an einem Positioniersystem befestigt, deren Steuerung mit einem Controller über einen PC erfolgt. Die Düse ist mit einer gelösten Vorläuferverbindung des gewünschten Metalls befüllt. Das Drucken der Lösung wird realisiert, durch das Anlegen einer Spannung an den Piezo der Druckerdüse. Die Dauer des Pulses und die Spannung kontrollieren dabei die Tropfengröße.



Abbildung 9: Schematische Darstellung des verwendeten Drucksystems, angepasst nach Fernandez et al.<sup>[79]</sup>

In Abbildung 10 ist der Vorgang zur Herstellung eine Katalysatorbibliothek dargestellt. In dem Reservoir der Druckerdüse befindet sich zunächst die eine Lösung aus der Vorläuferverbindung des ersten Metalls. Einem mittels Software erstelltem Muster folgend, bewegt sich die Druckerdüse über das Substrat und druckt das Tropfen-Array. Anschließend wird die Druckerdüse an eine andere Position bewegt, dort gereinigt und anschließend mit der Vorläuferverbindung des zweiten Metalls befüllt.



Abbildung 10: Ablauf zur Herstellung einer Katalysatorbibliothek.

Erneut in Startposition gebracht, bewegt sich die Düse wieder in laterater Richtung über das Substrat, um die zweite Komponente zu drucken, deren Tropfenmuster sich vom ersten unterscheidet. So entsteht eine Bibliothek, deren einzelne Spots aus derselben Tropfenanzahl, aber aus unterschiedlichen Zusammensetzungen bestehen. Dem Druckvorgang folgt ein Kalzinierungsschritt, bei dem die Bibliothek in einem Röhrenofen unter einer definierten Atmosphäre erhitzt wird und sich aus den Metallsalzen Oxide der verwendeten Metalle bilden.<sup>[79, 117, 118]</sup>

#### 3.5 Methodenentwicklung

Bei der Entwicklung einer Methode zur kombinatorischen Charakterisierung von Katalysatoren, gibt es unterschiedliche Stationen, an denen unterschiedliche Bedingungen die folgenden Schritte bestimmen. Die Stationen, auf die sich diese Arbeit konzentriert, sind in Abbildung 11 dargestellt.



Abbildung 11: Entscheidungsstufen/Bedingungen für die Entwicklung der Methode zur kombinatorischen Charakterisierung von Katalysatoren für die ORR in alkalischen Medien.

Bei der Wahl des Substrats ist es wichtig, dass dieses zum einen leitfähig ist, zum anderen selber keine, oder eine möglichst geringe Aktivität für die zu untersuchende Reaktion – in diesem Fall die ORR – zeigt. Des Weiteren muss das Substrat während des Herstellungsprozesses stabil sein und darf sich während der Messungen nicht verändern. Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate sind glasartiger Kohlenstoff und Titan.

Bei der Wahl des Katalysators ist darauf zu achten, dass der Katalysator als wasserlösliches Salz zur Verfügung steht. Das Salz sollte aus dem Metall und einem organischen Rest bestehen, der sich im Ofenprozess zu Gas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) zersetzen kann und sich Metalloxide ohne Reste aus dem Salz bilden können. Die Wahl der Vorläuferverbindung beeinflusst zudem die Aktivität des entstehenden Katalysators. Im Fall von Cobalt zeigt der Katalysator, der aus der Acetatverbindung hergestellt wird, die höchste Aktivität.<sup>[51]</sup>

Der Katalysator sollte für den Fall der Kommerzialisierung günstig und ungiftig sein. Da es bei dieser Arbeit in erster Linie um die Entwicklung einer Methode geht, kamen Beispielkatalysatoren zum Einsatz, statt möglichst viele Kombinationen zu testen. Die Entscheidung für bestimmte Katalysatormaterialien kann durch quantenmechanische Untersuchungen untermauert werden.<sup>[5, 6, 24]</sup> Da bei der hier gewählten Herstellung der Katalysator-Spots nicht klar ist, welche Oxide entstehen, ist dieser Ansatz an dieser Stelle jedoch nicht sicher durchführbar.

Bei der Herstellung der Katalysatorbibliotheken soll innerhalb dieser Arbeit nur eine Methode Anwendung finden. In diesem Fall entstehen einzelne Katalysator-Spots durch das Drucken von gelösten Vorläuferverbindungen mit einer piezo-gesteuerten Druckerdüse auf das jeweilige Substrat. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass genau definierte Mengen der Vorläuferverbindung aufgebracht werden und insgesamt nur relativ geringe Lösungsmengen nötig sind. Bei der Wahl der Druckparameter wurde sich an der Literatur orientiert. Die Größe der gesamten Bibliothek ist ein weiterer Punkt. Zum einen müssen die einzelnen Katalysator-Spots weit genug voneinander entfernt liegen, so dass das gemessene Signal an der ME ausschließlich von dem Spot herrührt, über dem sich die ME befindet und keine Beeinflussung durch weitere Spots stattfinden kann.<sup>[115]</sup> Zum anderen darf die Bibliothek nicht zu groß werden, so dass die Dauer der Messungen in einem vernünftigen Rahmen liegt. Des Weiteren besteht die Gefahr, dass die Spots während des Druckvorgangs ineinander verlaufen.

Nachdem die Vorläuferverbindungen gedruckt sind, werden hieraus die Metalle bzw. Metalloxide hergestellt. Sollen reine Metalle entstehen (z. B. Pt), ist ein Reduktionsschritt nötig. Bei der Herstellung von Metalloxiden findet eine Oxidation statt. Je nach Zielprodukt, sind unterschiedliche Gasatmosphären und Temperaturprofile für den Ofenprozess nötig. Das Temperaturprofil für die Herstellung der Katalysatoren muss ebenfalls passend sein, da sich die Eigenschaften der Katalysatoren mit der Herstellungstemperatur verändern.<sup>[119]</sup>

Sowohl für die Charakterisierung der Zusammensetzung, als auch für die elektrochemische Charakterisierung ist es wichtig, dass die Katalysatoren sich durch die Messung nicht verändern. Bei der Bestimmung der Zusammensetzung ist vor allem die Bestimmung der Verhältnisse der Komponenten wichtig. Ein weiterer Punkt ist die Bestimmung der kristallographischen Phasen der Oxide. Dies stellt eine Herausforderung dar, da hierfür eine lokale Vermessung der Katalysator-Spots nötig ist. Andererseits ist es nicht zwingend notwendig, die genaue oxidische Zusammensetzung zu kennen, da
zunächst in der elektrochemischen Charakterisierung überprüft wird, welche Kombinationen für eine weitere, intensivere Charakterisierung in Frage kommen.

Mit Hilfe der elektrochemischen Charakterisierung lassen sich die Katalysatorbibliotheken durch unterschiedliche Messmodi auf ihre unterschiedlichen Eigenschaften, wie Aktivität und Selektivität untersuchen.<sup>[23]</sup> Hierbei muss sich ein Kompromiss ergeben zwischen Dauer der Messung und der Genauigkeit. Das betrifft insbesondere die Abstände zwischen den Katalysator-Spots, die zum einen weit genug voneinander entfernt liegen müssen, um die einzelnen Spots darzustellen. Andererseits darf der Abstand zwischen den Spots nicht zu groß sein, da dadurch die Messdauer zu sehr ansteigt. Darüber hinaus müssen auch die Messparameter an die Substratgröße angepasst werden. Die Auflösung muss für die Messung ausreichend hoch sein, um die Spots separat darzustellen. Wird die Auflösung jedoch zu hoch, kann die Messdauer soweit ansteigen, dass sich das Messsystem – beispielsweise durch Verdampfen der Lösung und einhergehender Konzentrationsveränderung – während der Messung zu stark verändert.

#### 4 Substratmaterialien

#### 4.1 Verwendung von glasartigem Kohlenstoff als Substratmaterial

Ein Substratmaterial für die Verwendung als Trägermaterial für Katalysatorbibliotheken sollte mechanisch und chemisch stabil sein. Darüber hinaus muss es elektrisch leitend sein und der Behandlung durch hohe Temperaturen standhalten. Für die Charakterisierung der ORR ist es wichtig, dass das Substratmaterial keine Aktivität für die ORR aufweist und dementsprechend auch kein HO<sub>2</sub><sup>-</sup> bildet.

Glasartiger Kohlenstoff (*glassy carbon*, GC) ist ein übliches Trägermaterial bei der Charakterisierung von Katalysatormaterialien für die ORR. Bei der rotierenden Ring-Scheiben-Methode<sup>[120, 121]</sup> stellt es ein Standardmaterial dar. Werden die Katalysatoren im Form einer kombinatorischen Bibliothek charakterisiert, wird ebenfalls meistens GC verwendet. Dabei ist das GC nicht vollständig bedeckt und hat Kontakt zur Messlösung.<sup>[76, 79, 80, 122]</sup> Diese genannten Beispiele sind Messungen im sauren Medium. Im alkalischen Medium finden sich nur wenige Beispiele für die Untersuchung der ORR an Katalysatorbibliotheken.<sup>[16, 123]</sup> Aus Messungen an rotierenden Scheibenelektroden an reinem GC wird deutlich, dass dieses Material durchaus eine Aktivität für die ORR aufweist.<sup>[124-126]</sup> Dabei verändert sich die Aktivität mit dem pH-Wert der Lösung. Das elektrochemische Verhalten bei pH < 10 ist ein anderes als bei pH > 10.<sup>[125]</sup> Auch durch die elektrochemische Behandlung, wie beispielsweise Anodisierung, Kalzinierung oder die Reinheit der Messlösung kann sich die Aktivität des GC verändern.<sup>[125, 127]</sup> Neben der Aktivität für die ORR zeigen Taylor et al.<sup>[125, 127]</sup> zudem auf, dass bei der Reduktion HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet wird.

Bereits eine geringe Aktivität des Substrats kann elektrochemische Messungen zur Charakterisierung von Katalysatoren stören. Vor allem, wenn die Fläche, die mit Katalysator bedeckt ist, deutlich kleiner als die freiliegende GC-Substratfläche ist. Am GC entsteht dann ein Hintergrundsignal, von dem sich zusätzliche Beiträge der Katalysatoren je nach Messmodus nur wenig abheben. Dann kann es nötig sein, die freiliegenden Fläche durch das lokale Beschichten mit isolierenden Schichten zu minimieren, um das Hintergrundsignal möglichst gering zu halten.<sup>[115]</sup>

GC ist somit bei der Charakterisierung von Katalysatoren zum einen ein klassisches Trägermaterial, zum anderen ist es möglich, dass es eine Aktivität für die ORR aufweist, bei der außerdem  $HO_2^-$  bzw.  $H_2O_2$  gebildet wird. Daher muss überprüft werden, wie sich das GC in diesem Fall verhält und ob es als Trägermaterial in Frage kommt.

#### 4.2 Verwendung von Titan als Substratmaterial

Als alternatives Substratmaterial für die Charakterisierung von Katalysatormaterialien wurde Titan von mehreren Arbeitsgruppen untersucht.<sup>[124, 126, 128]</sup> Dabei ergeben sich je nach Herstellungsart und Modifikation des TiO<sub>2</sub> unterschiedliche Aussagen über die Aktivität bezüglich der ORR.<sup>[128, 129]</sup> Kommt eine Titanoberfläche in Kontakt mit Luft bzw. Sauerstoff, so bildet sich automatisch eine Oxidschicht. Diese kann sich je nach Atmosphärenzusammensetzung und Temperatur unterschiedlich dick und kompakt ausbilden.

Tammeveski et al.<sup>[124]</sup> beschreiben  $TiO_2$  als Oberfläche, die sich im alkalischem Medium in dem Potentialbereich an dem die ORR an Pt stattfindet, inaktiv für die ORR verhält. Baez et al.<sup>[128]</sup> erläutern, dass sich durch die unterschiedlichen Herstellungsweisen TiO<sub>2</sub>-Filme bilden, an denen Sauerstoff reduziert wird, die Menge des

produzierten Wasserstoffperoxids jedoch variiert, ebenso wie die Lage der Reduktionspotentiale. Dabei weist eine anodisierte Oberfläche eine sehr geringe Aktivität für die ORR auf.<sup>[128]</sup> Je nach Herstellungsverfahren und der daraus resultierenden Beschaffenheit der Oberfläche verändern sich die Aktivität, also die Lage und Intensität der ORR-Peaks, sowie die Selektivität.<sup>[119, 128, 130, 131]</sup> Clark et al.<sup>[132]</sup> beschreiben, dass eine frisch polierte Titanoberfläche kaum katalytische Aktivität aufweist, diese durch Anodisierung jedoch erhöht werden kann. Auch durch die Elektrolytlösung und deren pH-Wert verändert sich die katalytische Aktivität des TiO<sub>2</sub>.<sup>[129]</sup>

Im saurem Medium wird Titan als aktives Katalysatormaterial für die ORR beschrieben.<sup>[119, 133]</sup> So weist die von Kim et al.<sup>[119]</sup> hergestellte TiO<sub>2</sub>-Schicht in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine genügend hohe Aktivität auf, die sogar die Verwendung als Alternativmaterial zu Pt für die ORR ermöglicht.

Mentus et al.<sup>[129]</sup> und Clark et al.<sup>[132]</sup> beschreiben, dass sich der Strom, der an der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche durch die Bildung von Wasserstoff entsteht, mit dem Strom, der durch die ORR entsteht, überlagert. Die Reduktion von Sauerstoff setzt also an TiO<sub>2</sub> erst bei hohen Überspannungen ein.<sup>[129, 134]</sup> Mentus et al.<sup>[129]</sup> beschreiben weiterhin, dass der Reaktionspfad im Sauren hauptsächlich nach dem Zweielektronen-Pfad und im Alkalischen bevorzugt nach dem Vierelektronen-Pfad verläuft. Durch Ti<sup>3+</sup>-Zentren kann der Reaktionspfad in Richtung des Vierelektronen-Pfads gelenkt werden.<sup>[128, 129]</sup>

Die Aussagen, die hier über die Aktivität von TiO<sub>2</sub> gegenüber der ORR beschrieben werden, sind gegensätzlich, was an den unterschiedlichen Herstellungsweisen des TiO<sub>2</sub> liegt. Pauschal lässt sich also nicht sagen, ob Sauerstoff an Titan bzw. Titanoxid bei der Verwendung als Substratmaterial reduziert wird, so dass dies nur experimentell für diesen speziellen Fall herausgefunden werden kann.

# 5 Elektrochemische Rastermikroskopie zur Analyse elektrokatalytischer Reaktionen

Seit der Einführung der elektrochemischen Rastermikroskopie in die Elektrochemie in den 1980er Jahren durch Bard et al.<sup>[135]</sup> hat sich das Feld der Anwendungen stetig erweitert. Neben der Untersuchung des Stoffwechsels lebender Zellen<sup>[136, 137]</sup> und der Metallkorrosion<sup>[138, 139]</sup> ist die Untersuchung der ORR bzw. das Screening von kombina-

torischen Bibliotheken mit Katalysatoren ein weiteres Anwendungsgebiet der SECM.<sup>[79, 81, 122, 140]</sup> Dabei kam diese Methode zunächst hauptsächlich für die Charakterisierung von Katalysatoren für die ORR im sauren Medium zur Anwendung.<sup>[79, 115, 122, 141]</sup> In den letzten Jahren kam es zu einer Erweiterung dieser Methodik für die Charakterisierung kombinatorischer Katalysatorbibliotheken für die Sauerstoffentwicklung (*oxygen evolution reaction*, OER).<sup>[81, 82, 84-86, 116, 142]</sup>

Im Folgenden wird sowohl für die Methode, als auch für den Aufbau die Abkürzung SECM verwendet. Das allgemeine Prinzip der SECM besteht darin, dass eine Elektrode, die einen Elektrodenradius  $r_{\rm T} < 30 \ \mu m^{[9]}$  aufweist, über ein Substrat, das sich am Boden einer Messzelle befindet, rasterförmig bewegt wird. Eine solche Elektrode bezeichnet man als Mikroelektrode (*micro electrode*, ME). Durch die geringe Dimensionierung der aktiven Elektrodenfläche ergibt sich ein verstärkter Massentransport zur Oberfläche. Anders als bei makroskopischen Elektroden, nimmt der Strom dabei mit der Zeit nicht ab, sondern es kann sich ein stationärer Diffusionsgrenzstrom einstellen.<sup>[143]</sup> Für eine scheibenförmige ME mit umliegender Isolierung ergibt sich folgender Diffusionsgrenzstrom  $i_{T,\infty}$ :

$$i_{T,\infty} = 4nFDc^*r_T \tag{5.1}$$

Wobei *n* die Anzahl der übertragenen Elektronen beschreibt, *F* die Faraday-Konstante, *D* den Diffusionskoeffizienten der Redoxspezies und  $c^*$  dessen Konzentration im Lösungsvolumen. Durch das Anlegen eines Potentials an die ME ( $E_T$ ) und/oder an das Substrat ( $E_S$ ), ergeben sich unterschiedliche Messmodi, aus denen sich unterschiedliche Aussagen über das Substrat ergeben.

Die SECM bietet vielfältige Möglichkeiten, Substrate unterschiedlichen Charakters mit Hilfe von MEs elektrochemisch zu charakterisieren<sup>[10]</sup> oder durch Vorgänge wie lokales Ätzen zu bearbeiten. Der allgemeine Aufbau eines SECM-Experiments ist in Abbildung 12 gezeigt.



Abbildung 12: Allgemeine Darstellung eines SECMs mit a) der ME, b) dem Substrat, c) dem Mono- oder Bipotentiostaten, d) der Gegen- und Referenzelektrode, e) dem Positioniersystem und f) dem PC zur Ansteuerung der Hardware.

Die elektrochemische Zelle besteht aus einer scheibenförmigen amperometrischen ME (Abbildung 12a), einem Substrat, das sich am Boden der Zellen befindet (Abbildung 12b), einer CE und einer RE (Abbildung 12d). Die ME wird geometrisch über den Radius der Isolierung  $r_{\text{Glas}}$ , den Radius der aktiven Elektrodenoberfläche  $r_{\text{T}}$  und dem Verhältnis zwischen  $r_{\text{Glas}}$  und  $r_{\text{T}}$ , das als *RG* bezeichnet wird, beschrieben. Die Elektroden sind über einen Mono- oder Bipotentiostaten (Abbildung 12c) mit einem PC verbunden (Abbildung 12d). Über die Software SECMx lassen sich die Elektroden ansteuern. Die ME ist an ein Positioniersystem (Abbildung 12e) angebracht, das in drei Richtungen bewegt werden kann. Die Ansteuerung des Positioniersystems erfolgt ebenfalls über den PC. Variablen, die sich auf die ME beziehen, sind durch den Index T (*tip*) gekennzeichnet, dementsprechend sind Variablen, die sich auf das Substrat beziehen durch den Index S (*substrate*) gekennzeichnet.

Zur Charakterisierung des Substrats kann die ME in lateraler Richtung über dessen Oberfläche bewegt werden, wobei sie sich entlang der sogenannten Hochfrequenz-Achse (*high frequency axis*, HFA) an einer Linie (*line scan*) mit der Schrittweite  $\Delta x/y$  bewegt. Über den Schritt  $\Delta y/x$  in der Niedrigfrequenz-Achse (*low frequency axis*, LFA) lässt sich die nächste Linie anfahren, so dass sich ein Kammuster ergibt, dessen Darstellung als Abbildung bezeichnet wird. Die Geschwindigkeit, mit der sich die ME bewegt, wird als  $v_T$  bezeichnet. Vor die Aufzeichnung des Stroms  $i_T$  an der ME kann eine Wartezeit  $t_{delay}$ , vorgeschaltet werden. Die ME befindet sich bei der Aufnahme der Abbildungen in einem bestimmten Abstand *d* zum Substrat. Im den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Messmodi in Bezug auf die ORR erläutert.

#### 5.1 Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus

Neben der Aktivität eines Katalysators ist die Selektivität ein entscheidender Faktor, ob ein Katalysator für eine Anwendung geeignet ist. Die herkömmliche elektrochemische Methode, das Nebenprodukt der ORR zu detektieren, ist die rotierende Ring-Scheiben-Elektrode (*rotating ring disc electrode*, RRDE). Hier befindet sich der zu untersuchende Katalysator auf einer innenliegenden Scheibenelektrode, die in der Regel aus GC besteht. Abgetrennt durch eine isolierende Schicht, befindet sich eine zweite WE, die Ringelektrode, die aus Pt besteht. Diese Kombination aus Elektroden rotiert mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten, dabei gelangt Sauerstoff durch das Rühren der Lösung zu der Scheibenelektrode und die ORR findet bei passendem Potential statt. Wird HO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gebildet, so kann dieses von der Scheibenelektrode weg, in Richtung der Ringelektrode diffundieren. Dort wird es durch ein konstantes Potential von 1.2 V vs. RHE oxidiert. Je höher der Strom an der Ringelektrode, desto mehr Nebenprodukt liegt vor.<sup>[144]</sup>

In Abbildung 13 ist das Schema des SG/TC-Modus dargestellt. Bei diesem Modus wird der in der Lösung vorhandene Sauerstoff an den aktiven Stellen des Substrats bzw. Katalysators reduziert, wenn ein Potential  $E_S$  am Substrat angelegt ist, das die ORR ermöglicht. An der ME liegt ein konstantes Potential  $E_T$  von 1.2 V vs. RHE an, das die Oxidation von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> im Alkalischen und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Sauren erlaubt.<sup>[145]</sup> Das Reaktionsprodukt des Zweielektronen-Pfades lässt sich nun an der ME durch Oxidation detektieren, wenn sich diese oberhalb eines aktiven Spots befindet. Die Reaktion an der ME verläuft diffusionskontrolliert. Die Versuchsanordnung ähnelt der der rotierenden Ring-Scheiben Elektrode insofern, als dass am Substrat (Scheibe) eine Reaktion abläuft deren Reaktionsprodukte an der ME (Ring) detektiert werden.<sup>[141]</sup> Durch diesen Messmodus lässt sich keine Aussage über die Aktivität eines Katalysators treffen.<sup>[146]</sup> Ist der Katalysator nur wenig aktiv, bildet dabei aber hauptsächlich HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, so kann sich unter Umständen das gleiche Ergebnis einstellen, wie bei einem Katalysator, der sehr aktiv ist, aber kaum HO<sub>2</sub><sup>-</sup> bildet.



Abbildung 13: Schematische Darstellung des SG/TC-Modus.

Dieser Messmodus ist ein übliches Mittel zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken bezüglich ihrer Selektivität,<sup>[80]</sup> wobei sich Katalysatormaterialien mit einer hohen Selektivität nicht darstellen lassen.<sup>[146]</sup> Erst in Verbindung mit weiteren Messungen, die Aussagen über die Aktivität des Katalysators erlauben, lassen sich Aussagen über die Eignung der untersuchten Katalysatoren treffen.

#### 5.2 Redox-Konkurrenz-Modus

Der RC-Modus wird zur Untersuchung der Aktivität von katalytischen Oberflächen genutzt.<sup>[146-149]</sup> In Abbildung 14 ist das Schema dieses Modus dargestellt. An die ME wird ein Potential angelegt, das die Reduktion von Sauerstoff ermöglicht. Liegt am Substrat ein Potential an, das ebenfalls ORR erlaubt, so konkurrieren die ME und das unterliegende Substrat um den Sauerstoff im Lösungsmittelraum dazwischen.<sup>[5, 146]</sup>



Abbildung 14: Schematische Darstellung des RC-Modus

Je aktiver das Substrat unterhalb der ME, desto weiter sinkt der Strom an der ME  $i_T$  gegen null.<sup>[148]</sup> Der Nachteil dieses Messmodus liegt darin, dass  $i_T$  nicht kleiner als null werden kann. Daher kann nicht gut zwischen verschieden aktiven Katalysatoren unterschieden werden. Neben der Aktivität können keine Aussagen über die Selektivität eines Katalysators getroffen werden.<sup>[146]</sup> Ist ein Katalysator besonders aktiv für die ORR, bildet aber gleichzeitig eine große Menge HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ist die Verwendung dieses Katalysators möglicherweise weniger sinnvoll, als die Verwendung eines weniger aktiven, aber selektiveren Katalysatormaterials. Die Empfindlichkeit dieses Modus zu bestimmen ist jedoch schwierig, da diese stark vom Abstand zwischen der ME und dem Substrat abhängt.

#### 5.3 Tip-Generator/Substrat-Kollektor-Modus

Bei dem sogenannten TG/SC-Modus enthält die Lösung keinen Sauerstoff. Dieser wird durch einen konstanten Strom an der ME erzeugt und diffundiert zum Substrat (Abbildung 15), wobei  $i_T$  in einem Bereich liegen muss, bei dem ausreichend O<sub>2</sub> generiert wird, sich jedoch keine Blasen an der ME bilden.<sup>[76]</sup> Am Substrat wird ein Potential angelegt, das die ORR erlaubt. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die dem gemessenen Strom am Substrat  $i_S$  entspricht, ist von der katalytischen Aktivität des Substrats abhängig.<sup>[76]</sup>



Abbildung 15: Schematische Darstellung des TG/SC-Modus

Der Substratstrom  $i_S$  wird gegen die Position der ME (x, y) aufgetragen. Bei Katalysator-Spots, die sich auf einem leitfähigen Substrat befinden, kann der Hintergrundstrom trotz katalytischer Inaktivität des Substrats hoch sein, wodurch die Empfindlichkeit begrenzt wird.<sup>[76]</sup> Rodriguez-Lopez et al.<sup>[115]</sup> entwickelten eine Methode den Hintergrundstrom zu minimieren, indem eine isolierende Schicht Polytetrafluorethylen (PTFE) auf ein GC-Substrat aufgebracht wird, in der sich Auslassungen befinden. In diese Auslassungen können Katalysator-Spots gedruckt werden. In Abbildung 16 ist der Effekt, der durch die PTFE-Schicht entsteht, skizziert.



Abbildung 16: Schematische Darstellung des Effekts einer PTFE-Schicht auf einem GC-Substrat beim TG/SC-Modus.

Das Substrat, das die größte Fläche der Probe ausmacht, liefert einen Hintergrundstrom, durch den kleine Änderungen, die durch ORR an einem Katalysator-Spot ausgelöst werden, nicht eindeutig dargestellt werden können (Abbildung 16a). Wird dieser Hintergrundstrom durch eine isolierende PTFE-Schicht reduziert (Abbildung 16b), so steigt das Verhältnis von Signal zu Hintergrundstrom an, wodurch der Katalysator-Spot besser dargestellt werden kann.

Sowohl beim RC-, als auch beim TG/SC-Modus lassen sich keine Aussagen über die Selektivität des Katalysators treffen, da lediglich die Summe des Vier- und Zweielektronen-Pfads gemessen wird. Des Weiteren ist die laterale Auflösung im TG/SC-Modus immer schlechter als bei einem vergleichbaren Feedback-Experiment, da der Strom des gesamten Substrats mitgemessen wird.<sup>[10, 148]</sup>

#### 5.4 Feedback-Modus

In alkalischen Medien, kann im Gegensatz zu sauren Medien der FB-Modus zur Untersuchung der ORR angewendet werden.<sup>[10]</sup> Im Sauren handelt es sich bei der ORR

um eine irreversible Reaktion, da das Reaktionsprodukt dem Lösungsmittel (H<sub>2</sub>O) entspricht.<sup>[10]</sup>

Im Alkalischen werden an der ME in sauerstofffreier Lösung Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff oxidiert, während der Sauerstoff am Substrat je nach Reaktivität zu Hydroxid-Ionen reduziert wird.<sup>[97]</sup> Die Anwendungsmöglichkeit des FB-Modus ist durch experimentelle Vorgaben, wie einen geringen pH-Wertbereich und Substratmaterialen beschränkt.<sup>[10, 150, 151]</sup> Abdelsalam et al.<sup>[152, 153]</sup> haben den Einfluss der Parameter Konzentrationsbereich, Elektrodenmaterial und Elektrodenradius untersucht. An einer Gold-ME in verdünnter Lösung einer starken Base ergeben sich stabile Bedingungen für den FB-Modus.<sup>[151, 152]</sup> Eine Pt-ME ist zwar grundsätzlich auch zur Durchführung des FB-Modus geeignet, das Signal ist jedoch zeitlich nicht stabil, da sich die aktive Fläche der ME durch Oxidbildung verringert.<sup>[97, 152]</sup> In Abbildung 17 ist das Schema des FB-Modus zur Charakterisierung der ORR dargestellt.



Abbildung 17: Schematische Darstellung des Feedback-Modus.

An die ME wird dabei ein Oxidationspotential angelegt, so dass lokal  $O_2$  aus OH<sup>-</sup> generiert wird. Dieses Potential ergibt sich aus dem CV, das an der ME gemessen wird. Kurz vor der Lösungsmittelzersetzung zu  $O_2$ , liegt bei geringer Vorschubgeschwindigkeit v ein Plateau<sup>[152]</sup> vor, das in Abbildung 18 markiert ist. Innerhalb dieses Potentialbereichs kann der FB-Modus durchgeführt werden, da an der ME ein diffusionskontrollierter Strom vorliegt, der abhängig von der OH<sup>-</sup>-Konzentration ist.<sup>[152]</sup> Das gebildete  $O_2$  diffundiert zur Substratoberfläche, wo es an einem aktiven Katalysator zu OH<sup>-</sup> reduziert wird. Durch das Rückdiffundieren des OH<sup>-</sup> zur ME entsteht ein FB-Signal, das abhängig von der Aktivität des Katalysators ist. An vielen Metallen wird jedoch eine signifikante Menge HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet, die die Konzentration des Mediators (OH<sup>-</sup>) für den Feedback-Kreislauf verringert. Dies erschwert die quantitative Analyse. Für viele Fälle lässt sich der FB-Modus nicht durchführen, sodass in diesen Fällen auf den TG/SC-Modus zurückgegriffen wird.<sup>[10]</sup>



Abbildung 18: CV zur Bestimmung des Oxidationspotentials an einer Au-ME mit  $r_{\rm T} = 16.4 \,\mu\text{m}$  und RG = 18.4 in 5 mM NaOH bei v = 0.01 V/s.

Beim FB-Modus muss - im Gegensatz zum TG/SC-Modus - außerdem ein geringer Abstand zum Substrat eingehalten werden. Da im Gegensatz zum TG/SC-Modus  $i_T$  gemessen und aufgetragen wird, ist diese Messung sensitiver. Beim TG/SC-Modus wird  $i_S$ dargestellt. Dies hat durch die Substrafläche, die deutlich größer als die ME-Fläche ist, ein signifikant erhöhtes Hintergrundsignal zur Folge.

Liu et al.<sup>[97]</sup> nutzen den FB-Modus zur Charakterisierung der katalytischen Aktivität von Pt für die ORR durch das Messen von Annäherungskurven. Die Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken mit Hilfe des FB-Modus ist bisher nicht bekannt.

#### 5.5 4D-Experimente

Bei der Messung einer herkömmlichen Abbildung wird an jedem Messpunkt der Strom an der ME bzw. an dem Substrat gemessen. Durch das Einführen einer vierten Dimension (neben x, y, i), wie beispielsweise i(E, t), eröffnen sich zahlreiche weitere Möglichkeiten, ein SECM-Experiment zu entwerfen. Dabei wird an jedem Messpunkt des Abbildungsrasters ein Experiment, wie ein Chronoamperogramm (*chronoamperogram*, CA) oder ein CV, am Substrat oder an der ME durchgeführt. Aus den vierdimensionalen Datensätzen können dann Bilddaten generiert werden, bei denen beispielsweise der Strom  $i_T$  zu jeweils einem bestimmten Zeitpunkt bzw. einem bestimmten Potential  $E_S$  eines jeden Experiments gegen die *x*,*y*-Koordinaten der ME aufgetragen werden. Neben einzelnen Werten kann auch der Strom über einen bestimmten Potentialbereich integriert und der Integralwert gegen die Position der ME aufgetragen werden. In Abbildung 19a ist dargestellt, wie aus einem linearen Voltammogramm (*linear sweep voltammogram*, LSV), das an einem Messpunkt gemessen wurde, ein Potential ausgewählt wurde und der dazugehörige Stromwert zusammen mit den Stromwerten der restlichen Messpunkte aufgetragen wird. Abbildung 19b zeigt die resultierende Abbildung.



Abbildung 19: a) Beispiel für Auswertung eines 4D-Experiments. An jedem Messpunkt entsteht ein LSV, hier gezeigt für die Position ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (880, 700). Der Strom bei  $E_S = -0.4$  V wurde für die Erzeugung der Abbildung genutzt. b) Auftragung der Ströme  $i_T$  bei  $E_S = -0.4$  V aus allen LSVs. Der Messwert aus dem LSV in a) ist mit einem weißen Quadrat bei ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (880, 700) gekennzeichnet.

Das Ziel dieser Messungen besteht darin, dass zum Beispiel die lokale Aktivität einer Katalysatorbibliothek innerhalb einer Messung für unterschiedliche Substratpotentiale aufgezeichnet wird. Ein weiteres Ziel kann darin bestehen, dass das Signal an der ME oder dem Substrat sich mit der Zeit nicht verändert, da die Elektrode zwischen den einzelnen Messpunkten durch ein Potentialprogramm gereinigt wird.<sup>[97]</sup>

Durch das Kombinieren zweier SECM-Modi können sowohl die Aktivität, als auch die Selektivität innerhalb einer Messung bestimmt werden. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, kann mit der Durchführung des 3D-RC-Modus keine Aussage über die Selektivität eines Katalysators gemacht werden. Allein die Aktivität wird untersucht. Eckhard et al.<sup>[146]</sup> haben diesen Modus zur Charakterisierung von Katalysatoren im Sauren erweitert, indem das Potential der ME an jedem Messpunkt gepulst wird. Dadurch kann neben der Aktivität auch die Selektivität bestimmt werden. Die verwendete Lösung ist durch Spülen mit Schutzgas vor der Messung von Sauerstoff befreit. Am Substrat liegt während der gesamten Messung ein Potential an, das ORR ermöglicht. Im ersten Puls wird an der ME Wasser elektrolysiert und lokal O<sub>2</sub> gebildet. Während des zweiten Pulses liegt an der ME ein Potential an, bei dem ORR stattfindet. In diesem Puls konkurrieren ME und Substrat also um den Sauerstoff, was dem RC-Modus entspricht. Im darauffolgenden dritten Puls entsteht durch das Potential an der ME erneut Sauerstoff, der dann im vierten Puls am Substrat reduziert wird, während an der ME H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detektiert wird. So können mit einer Messung Aussagen über die Aktivität (zweiter Puls) und über die Selektivität (vierter Puls) getroffen werden.<sup>[146, 154]</sup>

In einer weiteren 4D-Anwendung des RC-Modus wird an jedem Messpunkt ein Pulsprogramm aus drei Pulsen durchgeführt.<sup>[5]</sup> Diese Pulse sind das Ruhezellpotential, bei dem sich das System in den Gleichgewichtszustand begibt, ein Potential, bei dem Sauerstoff lokal an der ME aus dem Lösungsmittel generiert wird und ein Potential, bei dem die Aktivität des Katalysators mittels RC-Modus untersucht wird.

Der Ansatz, der in dieser Arbeit hauptsächlich verfolgt wird, besteht in der Bestimmung der Aktivität bzw. der Selektivität in Abhängigkeit vom  $E_S$  innerhalb einer Messung. Dafür wird ein LSV oder ein CV an jedem Messpunkt gemessen. Die Messung eines LSVs besitzt den Vorteil, dass die Messung der Einzelexperimente nicht so lange dauert wie bei der Messung eines CVs, da der Rück-Scan entfällt. Ein Nachteil beim Durchführen von LSV besteht darin, dass das Experiment mit einem Potential endet, bei dem ORR stattfindet und die Konzentration in der Lösung möglicherweise zu stark absinkt. Im Falle eines CVs an jedem Messpunkt, kann das Potential dagegen auf einen Wert zurückgesetzt werden, bei dem keine Reaktion stattfindet, so dass sich in der Lösung oberhalb des Substrats in der Zeit, während sich die ME an den nächsten Messpunkt bewegt, ein Gleichgewichtszustand bilden kann.

#### 5.6 SECM mit Abstandskontrolle

Um kleine Strukturen oder Reaktivitätsverteilungen mittels SECM aufzulösen, ist die Verwendung kleiner MEs notwendig. Es gilt, je kleiner der Radius der ME, desto kleiner der notwendige Abstand zwischen ME und Substrat und desto größer der Einfluss durch Abstandsabweichungen, beispielsweise durch Topographieunterschiede. Durch die Verwendung von Scherkräften (*shear force*, SF) kann nicht nur ein kleiner, sondern auch ein konstanter Abstand *d* (*constant distance mode*, CD) zwischen ME und Substrat realisiert werden.<sup>[155, 156]</sup>

Beim SF-SECM Modus wird die verwendete ME durch einen Piezo, der am oberen Ende der ME angebracht ist, mit einer konstanten Spannung in Schwingung gebracht. Ein zweiter Piezo zeichnet die resultierenden Schwingungen an der ME auf, wobei zunächst ein Spektrum in freier Lösung aufgezeichnet wird.<sup>[157]</sup> Um die ME an die Oberfläche des Substrats zu bringen, wird diese in definierten Abständen an das Substrat angenähert, wobei an jedem Punkt erneut ein Spektrum aufgezeichnet wird. Beim Kontakt mit der Oberfläche verändern sich einige Peaks im Spektrum. Diese Frequenzen werden durch Scherkraft-Wechselwirkungen mit der Oberfläche beeinflusst. Aus ihnen wird eine Referenzfrequenz  $f_{SFR}$  ausgewählt, bei der sich die Intensität ISF und mitunter auch die Form des Signals in Lösung und bei Kontakt mit der Oberfläche ändert. Dabei muss die Intensität des Peaks in Lösung höher sein als beim Kontakt mit der Oberfläche. Bei dieser Frequenz wird eine Intensität in der Software vorgegeben, die zwischen den Peakmaxima in Lösung und beim Oberflächenkontakt liegt. Das shear force-System mit lock-in-Verstärker wird auf diese vorgegebenen Parameter eingeregelt, so dass sich die Sondenposition bei topographischen Effekten nachreguliert und der Abstand zwischen ME und Substrat konstant bleibt.<sup>[156]</sup>

Die Einführung einer SF-Kontrolle in eine SECM-Messung wird von Nebel et al.<sup>[155]</sup> als 4D-SF-SECM bezeichnet. Dabei wird das kontinuierliche Signal, das durch den RC-Modus entsteht, an der ME gemessen. Gleichzeitig kann die Topographie der Probe dargestellt werden. Dieser Messmodus wird in dieser Arbeit um einen weiteren Faktor erweitert, in dem an jedem Messpunkt ein Experiment durchgeführt und an der ME ein zeitlich variiertes Signal detektiert wird.<sup>[11]</sup>

# 6 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne eine vorhergehende Aufreinigung verwendet. Die Lösungen wurden mit deionisiertem Wasser aus der hauseigenen Reinstwasseranlage ELGA PureLab Classic UV (Celle) angesetzt. Die verwendeten Chemikalien für die Herstellung der Katalysatorbibliotheken sind in Tabelle 1 mit dem Reinheitsgrad und dem Hersteller angegeben.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
$H_2PtCl_6 \times H_2O$	38 % Pt-Gehalt	Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
		Taufkirchen
$Co(CH_3COO)_2 \times 4 H_2O$	≥ 95 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
		Taufkirchen
$Ni(CH_3COO)_2 \times 4 H_2O$	≥ 95 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
		Taufkirchen
$Cu(CH_3COO)_2 \times H_2O$	≥ 95 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
		Taufkirchen
$Mn(CH_3COO)_2 \times 4 H_2O$	≥ 95 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
		Taufkirchen
$HAuCl_3 \times H_2O$	99 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
		Taufkirchen
Glycerin	р. а.	Carl Roth GmbH & Co. KG,
		Karlsruhe

Tabelle 1: Verwendete Chemikalien zur Herstellung von Katalysatorbibliotheken.

Die Chemikalien, die für die elektrochemischen Messungen verwendet wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
NaOH	≥ 99% p. a.	Carl Roth GmbH & Co. KG,
		Karlsruhe
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96 % suprapur	Merck KGaA, Darmstadt
FcCH <sub>3</sub> OH	99 %	Alfa Aesar GmbH & Co. KG,
		Karlsruhe
KNO <sub>3</sub>	99 %	Carl Roth GmbH & Co. KG,
		Karlsruhe
HNO <sub>3</sub>	р. а	Merck KGaA, Darmstadt

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien für elektrochemische Messungen.

# 7 Katalysatorbibliotheken

#### 7.1 Vorbehandlung der GC-Substrate

Die Substrate aus GC (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe) von 50 x 50 mm und einer Dicke von 2 mm wurden zunächst in  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  große Stücke geschnitten. Vor dem Bedrucken wurden sie mit Polierpapier SiC1200 (Bühler, Düsseldorf) angeraut um eine bessere Haftung der Katalysator-Spots zu ermöglichen.<sup>[115]</sup> Nach dem Abspülen der Substrate mit Isopropanol und Wasser, der Reinigung im Ultraschallbad in Wasser und die anschließende Trocknung im Argonstrom erfolgte das Drucken, wie in Abschnitt 7.3 beschrieben.

#### 7.2 Vorbehandlung der Titansubstrate

Die Titansubstrate (99.99 %, Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe) mit einer Fläche von  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von 3.175 mm wurden in  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  große Stücke geteilt. Als Vorbereitung zum Bedrucken wurden sie zunächst mit Polierpapier SiC1200 angeraut, um die TiO<sub>2</sub>-Schicht zu entfernen.<sup>[129]</sup> Anschließend wurde das Substrat für jeweils 5 min auf Nylon (Bühler, Düsseldorf) mit Diamantsuspension (9 µm, polykristallin, Bühler, Düsseldorf) und auf Microcloth (Bühler, Düsseldorf) mit einer SiO<sub>2</sub>-Suspension (0.02 µm, Bühler, Düsseldorf) poliert. Dadurch wurde eine ebene

Fläche gebildet. Um die Poliermittel vollständig zu entfernen, wurde das Substrat zunächst mit Ethanol und Wasser abgespült und anschließend im Ultraschallbad in Wasser gereinigt und im Argonstrom getrocknet. Das Polieren des Titans ist nötig, um die TiO<sub>2</sub>-Schicht, die sich durch Passivierung auf der Oberfläche befindet, soweit wie möglich zu entfernen.<sup>[129]</sup> Sobald das Titansubstrat mit Luft in Kontakt kommt, bildet sich erneut eine Passivierungsschicht, diese ist jedoch deutlich dünner als auf lange gelagertem Titan. Daher wurden die Titansubstrate unmittelbar nach dem Polieren bedruckt. Während der Vorbereitungszeit für den Druckvorgang wurden die Substrate in Argon zwischengelagert, um einer weiteren Passivierung der Oberfläche möglichst vorzubeugen.

#### 7.3 Herstellung der Katalysatorbibliotheken

Zum Herstellen der Katalysatorbibliotheken wurde das Dispensersystem CHI1550A (CH Instruments Inc., Austin, Texas), bestehend aus einem piezoelektrischen Mikrodispenser MicroJet AB-01-60 der Firma MicroFab (Plano, Texas), einem Positioniersystem (CH Instruments Inc., Austin, Texas) und der Software des Gerätes von CH zum Ansteuern des Controllers verwendet. Die Düse des piezoelektrischen Mikrodispensers (MJ-AB-01-60) hatte eine Öffnung von 60 µm. Mit einer Kontrollspannung zwischen 0 und 150 V konnten Tropfengrößen zwischen 100 und 200 pL erreicht werden. Das Positioniersystem wies einen Gesamtbereich von 50 mm, mit einer minimalen Schrittweite von 0.1 µm auf. Das gesamte System befand sich in einem Plexiglaskasten, um ein Verstopfen der Düse und Verunreinigungen der Katalysator-Spots durch Staub zu vermeiden. Durch das Anlegen von Potentialprogrammen wurden Tropfen mit einem Volumen von ~100 pL gedruckt.<sup>[79]</sup> Dazu wurde eine Pulsspannung von 55 V und eine Pulslänge von 25 µs verwendet.<sup>[79]</sup> Abweichende Pulsintensitäten sind bei dem jeweiligen Vorgang angegeben.

Die Druckerdüse wurde zunächst mit Wasser, Isopropanol und zum Schluss mit einem Wasser-Glycerin-Gemisch (3:1 V/V) gespült. Anschließend wurde die Düse mit einer Lösung der Vorläuferverbindung befüllt, die aus 0.3 M Metallsalz in einer Lösung aus 3:1 V/V Waser:Glycerin bestand.<sup>[88]</sup> Bei dem Drucken von zwei Vorläuferverbindungen wurde zunächst die erste Lösung gedruckt. Danach wurde die Druckerdüse an einen Punkt gefahren, der sich außerhalb des Druckbereichs der Bibliothek befindet. Dort wurde diese gereinigt und neu befüllt und dann an den gleichen Startpunkt wie für die erste Vorläuferverbindung gefahren. In Abschnitt 3.4, Abbildung 10 ist das Druckschema dargestellt.

Für die Herstellung der Metalloxide wurden Metallacetatlösungen als Vorläuferverbindungen verwendet. Der Vorteil von Acetaten besteht darin, dass sie sich gut in dem Lösungsmittel lösen und sich in der Hitze unter Bildung von CO/CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zersetzen. Es wurden keine Nitrate oder Perchlorate verwendet, da diese mit dem Glycerin, in dem die Vorläuferverbindungen gelöst wurden, reagieren würden.

Zur Herstellung der Oxide wurden die gedruckten Spots, bestehend aus den Vorläuferverbindungen, in einem selbstgebauten Röhrenofen (Universität Oldenburg), der eine Leihgabe der AG Wickleder ist, in Luftatmospähre getrocknet und oxidiert. Dabei wurde die Temperatur innerhalb von 12 h auf 500 °C erhöht und dann für 3 h auf dieser Höhe gehalten.

Die Herstellung von Pt-Bibliotheken erfolgte unter Formiergasatmosphäre (H<sub>2</sub>/Ar mit 5 % H<sub>2</sub>). Innerhalb von 12 h wurde die Temperatur auf 500 °C hochgefahren und für 3 h auf 500 °C gehalten. Diese Methode wurde einer in der Literatur beschriebenen Methode angepasst, in der reines H<sub>2</sub> verwendet wurde.<sup>[86]</sup> Da die Konzentration an H<sub>2</sub> im Formiergas deutlich geringer ist, wurde die Dauer des Heizvorgangs erhöht.

## 8 Elektroden

#### 8.1 Herstellung der herkömmlichen Mikroelektroden

Für die Herstellung der MEs wurden die in Tabelle 3 aufgelisteten Materialien verwendet.

Material	Parameter	Hersteller
Glaskapillaren	Länge: 100 mm	Hilgenberg GmbH,
	Außendurchmesser: 1.5 mm	Malsfeld
	Wandstärke: 0.375 mm	
Platindraht	25 μm, 99.99 %	Goodfellow GmbH,
		Bad Nauheim
Golddraht	25 μm, 99.99 %	Goodfellow GmbH,
		Bad Nauheim
Kupferdraht	100 μm, 99.00 %	Goodfellow GmbH,
		Bad Nauheim

Tabelle 3: Verwendete Materialien für die Herstellung von herkömmlichen MEs.

Die Herstellung erfolgte nach einer arbeitsgruppeninternen Methode. Dabei wurde zunächst die Kapillare mit Hilfe des Pullers (PP-830, Narishige, Japan) durch Schmelzen in zwei Teile geteilt. An beiden Kapillaren wurde das Ende spitzzulaufend zusammengeschmolzen. Das Ende jeder Kapillare wurde kurz im Gasbrenner verschlossen. Anschließend wurde ein Platindraht, der zuvor in Wasser, Isopropanol und Ethanol gewaschen wurde, von ca. 1 cm und einem Durchmesser von 25 µm in die Kapillare eingeführt. Der Draht wurde bis in das spitze Ende hineingeführt, was mittels Lichtmikroskop überprüft wurde. Die Kapillare mit dem Platindraht wurde erneut in den Puller eingespannt. Am offenen Ende der Kapillare wurde ein Schlauch angebracht, mit dem über eine Rotations-Vakuumpumpe (Vacuubrand GmbH & Co KG, Wertheim) ein Vakuum an die Kapillare angelegt wurde. Der Heizdraht wurde nun von unten nach oben über das spitze Ende der Kapillare hin- und herbewegt, um den Platindraht einzuschmelzen. Anschließend wurde das isolierende Glas durch Polieren mit einem Microgrinder (EG-400, Narishige, Tokyo) entfernt, bis das Pt freilag. Zum Kontaktieren des Platindrahts wurde dieser mit Hilfe von Silberkleber (EPO-TEK<sup>®</sup> H24), der in die Kapillare eingeführt wurde, mit einem Kupferdraht verbunden und die nun fertige ME über Nacht in den Trockenofen bei 60 °C zum Trocknen gestellt.

Die Gold-MEs wurden analog mit einem Golddraht, der einen Durchmesser von 25 µm aufweist, hergestellt.

#### 8.2 Herstellung von Quarz-Mikroelektroden

Die Materialien für die Herstellung der Quarz-MEs sind in Tabelle 4 mit ihren Eigenschaften und Herstellern aufgelistet.<sup>[11]</sup>

Material	Parameter	Hersteller
Quarz-Glaskapillaren	Länge: 100 mm	Hilgenberg GmbH,
	Außendurchmesser: 0.9 mm	Malsfeld
	Wandstärke 0.3 mm	
Platindraht	50 μm, 99.99 %	Goodfellow GmbH,
		Bad Nauheim

Tabelle 4: Verwendete Materialien für die Herstellung von Quarz-MEs.

Zur Herstellung von MEs mit  $r_{\rm T} < 12.5 \,\mu$ m wurden Quarzkapillaren verwendet. Vor dem Gebrauch wurden sie mit 10 %er HNO<sub>3</sub> gewaschen. Ein Platindraht mit einer Länge von ungefähr 1 cm wurde zunächst mit Aceton, Wasser und abschließend mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde der Draht mittig in die Kapillare eingeführt. Diese wurde in den Laserpuller (Model P2000, Sutter Instrument Co., Novato, USA) eingespannt und ein Vakuum mit Hilfe einer Rotationsvakuumpumpe (Vacuubrand GmbH & Co KG, Wertheim) an beide Enden angelegt, wobei der Mechanismus zum Auseinanderziehen der Kapillare mit zwei Klammern fixiert wurde. Zum Einschmelzen des Platindrahts, wurden folgende Parameter verwendet, die von Inka Plettenberg<sup>[11]</sup> ausgearbeitet wurden:

Parameter	Wert
Heat	590
Filament	4
Velocity	100
Delay	100
Pull	0

Tabelle 5: Einschmelzparameter für die Herstellung von Quarz-MEs.

Der Wert *heat* beschreibt dabei nicht die Temperatur selber, sondern steht für einen geräteinternen Wert, wie hoch die Kapillare erhitzt wird. Das *filament* beschreibt, wie weit der Heizbereich ausgedehnt wird. *Velocity* steht für die Geschwindigkeit des Aufheizens und der Wert für *delay* beschreibt, wann angefangen wird, zu ziehen nachdem das Heizen beendet ist, wobei der Wert 128 genau dem Zeitpunkt entspricht, in dem das Heizen endet. Diese Parameter wurden in einem Programm genutzt, bei dem insgesamt 12 mal abwechselnd für 30 s geheizt und für 10 s das Heizen ausgesetzt wurde. Im nächsten Schritt wurde die Kapillare mit dem eingeschmolzenen Platindraht in der Mitte verjüngt und schließlich auseinandergezogen, wobei die in Tabelle 6 beschriebenen Parameter verwendet wurden.

Tabelle 6: Heizparameter zum Auseinanderziehen der Kapillare mit bereits eingeschmolzenem Platindraht.

Parameter	Wert
Heat	640/700/640
Filament	4/4/4
Velocity	10/40/10
Delay	125/125/125
Pull	100/100/100

Zum Auseinanderziehen ist es nicht nötig, ein Vakuum anzulegen. Der Mechanismus zum Auseinanderziehen der Kapillare wird aktiviert, in dem an beiden Enden der Kapillare jeweils eine Schraube fixiert wird. Wenn ein einzelner Zyklus nicht ausreichte, um die Kapillare in zwei Teile zu trennen, wurde ein zweiter Zyklus gestartet. Anschließend wurden die Kapillaren auf einem Mikrogrinder (EG-400, Narishige, Tokyo) poliert. Zum Kontaktieren wurde ein Kupferdraht, der an beiden Enden abisoliert wurde, mit einem Silberkleber in die Kapillare eingeführt und die fertige ME zum Trocknen des Silberklebers für einige Stunden in den Trockenschrank bei 60 °C gestellt.

Die herkömmlichen MEs und die Quarz-MEs wurden mittels konfokaler Lasermikroskopie (*confocal laser scanning microscopy*, CLSM) im Reflektionsmodus charakterisiert. Zur Bestimmung der aktiven Oberfläche der MEs wurden CVs in 1 mM Ferrocenmethanol (FcCH<sub>3</sub>OH) in 0.1 M KNO<sub>3</sub> gemessen. Bei einem bestimmten Potential stellt sich dabei ein diffusionskontrollierter Grenzstrom ein und über die Gleichung 5.1 lässt sich damit der Radius der  $r_{\rm T}$  berechnen.

### 8.3 Reversible Wasserstoffelektrode

Die reversible Wasserstoffelektrode (*reversible hydrogen electrode*, RHE, Abbildung 20) wurde bei den meisten elektrochemischen Experimenten als RE verwendet. Sie besteht aus einem Glaskörper, der sich im unteren Teil verengt. Durch die Kapillarkräfte kann die eingefüllte Lösung nicht auslaufen. Im oberen Teil der RE befindet sich ein Platinnetz, das mit einem außenliegenden Kontakt verbunden ist. Die Lösung, die für die Messung verwendet wird, wurde in das gesamte Glasgefäß gefüllt. Zum Aktivieren der RE wurde diese mit einer CE in die verwendete Messlösung gehalten. An die RHE wurde eine negative Spannung angelegt, so dass sich Wasserstoff bildete, der sich dann im oberen Teil des Glaskörpers ansammelte. An der CE bildete sich dabei Sauerstoff. Die Spannung blieb so lange angelegt, bis das Platinnetz zur Hälfte von Wasserstoff und zu anderen Hälfte von Lösung umgeben war. Dadurch ergab sich ein System, das über mehrere Tage ein stabiles Potential aufwies.<sup>[80]</sup> Die vorbereitete RHE wurde anschließend in eine selbstgebaute Salzbrücke eingesetzt, die aus einer Spritze ohne Stempel bestand, an der ein Schlauch mit einer Eppendorfspitze am Ende, befüllt mit Filterpapier, befestigt war. Die Eppendorfspitze wurde in der SECM-Zelle fixiert.



Abbildung 20: Schematische Darstellung einer reversiblen Wasserstoffelektrode.

Der Vorteil bei der Verwendung einer RHE besteht in der Verwendung der Messlösung, sodass sich zum einen keine Verunreinigungen durch beispielsweise Chloridionen ergeben und zum anderen keine Mischpotentiale durch pH-Wertunterschiede entstehen. Wird beispielsweise NaOH oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Lösungsmittel verwendet, kann für jede Konzentration die entsprechende RHE genutzt werden. Ein weiterer Vorteil besteht in der Vergleichbarkeit der Potentiale, da sich das elektrochemische Fenster somit bei jedem pH-Wert auf die gleichen Werte beschränkt.

# 9 Elektrochemische Charakterisierungen

Die elektrochemische Charakterisierung der Katalysatorbibliotheken und GDEs erfolgte mittels SECM, dessen allgemeiner Aufbau in Abbildung 12 dargestellt ist. Tabelle 7 zeigt die verwendeten Komponenten, die frei kombiniert wurden, da sie nicht kritisch für die Durchführung der Experimente sind.

Funktion	Gerät/Software	Hersteller
Positionierung	Märzhäuser	Märzhäuser Wetzlar GmbH & Co KG, Wetzlar
	OWIS	OWIS GmbH, Staufen
Steuerung der Zelle	lvium Compactstat	Ivium Technologies, Eidhoven
	Schramm μ-BiP2	IPCE2-HHU, Düsseldorf
	mit	
	PCI-DAS 1602/16	Plug-In Electronic GmbH, Eichenau
Ansteuern der	SECMx	Haussoftware <sup>[147, 158]</sup>
Hardware		
Auswertung der	MIRA	Haussoftware <sup>[147, 159]</sup>
Daten		

Tabelle 7: Verwendete Bestandteile des SECM-Setups.

Die einzelnen Hardware-Komponenten wurden mittels der hauseigenen Software SECMx angesteuert. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte durch die hauseigene Software MIRA. Die Zelle bestand aus einer ME aus Pt oder Au als WE und dem zu untersuchenden Substrat am Boden der Zelle (WE2). Der Radius der Elektrodenfläche  $r_{\rm T}$  und das Verhältnis *RG* der isolierenden Glasummantelung  $r_{\rm glass}$  zum

Radius  $r_{\rm T}$  sind bei jeder Messung angegeben. Die ME, die an dem Positioniersystem befestigt wurde, kann in horizontaler und vertikaler Richtung bewegt werden. Als CE wurde ein Platindraht verwendet und als RE dienten entweder eine RHE oder ein Silberdraht als Quasireferenzelektrode (*quasi reference electrode*, QRE). Um die RHE mit der Messzelle zu verbinden, wurde eine selbstgebaute Salzbrücke verwendet. Da die Startposition der Bibliothek mit bloßem Auge nicht eindeutig auszumachen ist, wurde zu deren Bestimmung ein digitales Handmikroskop (Celestron, Mammenorf) genutzt.

#### 9.1 Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden mittels SF-SECM

Die GDEs wurden zunächst in schmale Streifen geschnitten, um einen zu hohen Strom am Eingang des Potentiostaten zu vermeiden, der zu einem *overflow*-Signal führen würde. Die GDE wurde am Boden der Zelle mit dem Kontakt der WE und einem Teflonarm fixiert. Die ME wurde unter Verwendung eines Handmikroskops über einer Scholle platziert und die Oberfläche mittels SF-Kontrolle (Inka Plettenberg) lokalisiert.<sup>[11]</sup> Anschließend wurde die Lösung in die Zelle eingefüllt. In Abbildung 21 ist die Zelle, in der die GDEs vermessen wurden, dargestellt. Zur besseren optischen Beobachtung der ME-Position enthält die Zelle ein Fenster aus Quarzglas.



b)



Abbildung 21: Foto der Messzelle für SF-SECM-Messungen a) in der Frontansicht und b) in der Ansicht von oben mit Beschriftung der wichtigsten Bestandteile.

Als RE diente eine RHE, die ebenfalls mit 50 mM  $H_2SO_4$  gefüllt und über eine Salzbrücke mit der Zelle verbunden war. Als CE wurde ein Platinnetz verwendet. Die verwendeten MEs hatten Radien von einigen  $\mu$ m, die jeweiligen  $r_{T}$ - und *RG*-Werte sind bei den einzelnen Messungen angegeben. Um die Diffusion von O<sub>2</sub> zur ME-Oberfläche zu erhöhen, wurde die ME in einem Winkel von ca. 30 ° schräg angeschliffen (Abschnitt 12.2, Abbildung 102).

Der Aufbau des SF-Modus folgte dem in der Literatur von Katemann et al.<sup>[157]</sup> beschriebenen Aufbau. Die Anregung und Detektion der horizontalen Vibration der ME erfolgte durch zwei piezoelektrische Platten (Piezomechanik Pickelmann GmbH, München), die an zwei Kupferhaltern fixiert wurden. Diese Kupferhalter, die in der Werkstatt der Universität Oldenburg angefertigt wurden, wurden in einem Winkel von 45 ° zueinander angebracht. Mit Hilfe eines Controllers DS4L mit einem internen *lock-in*-Verstärker LIA und der Software SXM (Version 0.19f, Anfatec Instrument AG, Oelsnitz) wurden die SF-Signale angeregt und aufgezeichnet, wodurch sich ein Antwortsignal bezüglich der Position der ME mittels eines piezoelektrischen Aktuators (P-625.1CD) und dem dazugehörigen Controller (E-665.CR, Physikinstrumente, Karlsruhe) aufzeichnen ließ. Der SF-Aufbau wurde mit einem unabhängigen PC unter Verwendung einer AD/DA-Karte gesteuert.<sup>[11, 156]</sup>

# 9.1.1 Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus zur Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden

Im SG/TC-Modus wurden 4D-Experimente durchgeführt, bei denen an der GDE als Substrat an jedem Messpunkt ein LSV gemessen wurde. Gleichzeitig wurde die ME auf einem konstanten Potential von 1.2 V vs. RHE gehalten. Die Vorschubgeschwindigkeiten betrugen v = 0.1 V/s bzw. v = 0.2 V/s und sind bei den Experimenten angegeben. Die Schrittweiten der ME betrugen 5 µm in Richtung der HFA und 10 µm in Richtung der LFA. Die Lösung wurde zuvor mit Ar bzw. O<sub>2</sub> gespült und während der Messung mit dem jeweiligen Gas überschichtet.

# 9.1.2 Redox-Konkurrenz-Modus zur Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden

Anders als beim SG/TC-Modus, wurde bei den 4D-Experimenten im RC-Modus ein CV an der GDE gemessen, während an der ME ein konstantes Potential von 0.4 V vs. RHE anlag. Die Vorschubgeschwindigkeiten betrugen v = 0.1 V/s bzw. v = 0.2 V/s und sind jeweils bei den Experimenten angegeben. Die Schrittweiten der ME betrugen 5 µm in *high frequency*-Richtung und 10 µm in *low frequency*-Richtung. Die Lösung wurde während der Messung mit O<sub>2</sub> überschichtet.

#### 9.2 Elektrochemische Charakterisierung der Katalysatorbibliotheken

Die elektrochemische Charakterisierung der Katalysatorbibliotheken erfolgte im Allgemeinen mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Aufbau. Der Abstand zwischen ME und Substratoberfläche wurde bestimmt, indem die ME zunächst manuell auf die Oberfläche des Substrats gehalten und in dieser Position fixiert wurde, während der Kontakt zur Substratoberfläche durch Ausüben leichten Drucks sichergestellt wurde. Anschließend wurde die ME mit dem Positioniersystem in einen definierten Abstand zur Oberfläche gebracht.

#### 9.2.1 SG/TC-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken

Der SG/TC-Modus wurde sowohl als 3D- als auch als 4D-Messung durchgeführt. Dabei wurde die ME auf einem konstanten Potential von 1.2 V vs. RHE gehalten, um  $HO_2^-$  durch Oxidation an der ME zu detektieren.

Bei den 3D-Messungen im SG/TC-Modus wurde das Substrat auf einem konstanten Potential  $E_S$  gehalten. Bei dieser Charakterisierung wurden mehrere Messungen bei unterschiedlichen  $E_S$  durchgeführt. Die Potentiale, sowie Schrittweiten  $\Delta x$  und  $\Delta y$ der ME sind jeweils bei den Messungen angegeben. Die ME wurde in einem Abstand von  $d = 30 \,\mu$ m oberhalb des Substrates positioniert. Als Lösung wurde 50 mM NaOH verwendet.

Während der 4D-Messungen wurde  $E_S$  nicht konstant gehalten, sondern an jedem Messpunkt in Form eines CVs oder eines LSVs variiert, sodass an jeder Position der

ME das Potential von einem Wert, bei dem keine ORR stattfindet, zu einem Potential verlief, das die ORR ermöglicht. Im Falle eines CVs wurde das Potential nach dem Erreichen der ORR wieder in einen Bereich verändert, bei dem keine ORR stattfand. Für die Auswertung wurde  $i_T$  für jeweils ein festes Potential  $E_S$  (*slice*) bzw. der integrierte Stromwert über einen bestimmte Potentialbereich (*integral*) gegen die Position der ME aufgetragen. Die genaue Auswertung ist bei jeder Messung angegeben.

#### 9.2.2 TG/SC-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken

Bei dem TG/SC-Modus wurde die Messlösung zuvor mit Ar gespült und während der Messung mit Ar überschichtet. Minguzzi et al.<sup>[81]</sup> benutzten bei diesem Modus eine 9-V-Batterie um O<sub>2</sub> an der ME zu generieren. Diese Methode wurde variiert, indem acht Ni-MH-Akkumulatoren mit jeweils 1.2 V verwendet wurden. In Abbildung 22 ist der SECM-Aufbau mit dem Batterie-Setup (hervorgehoben) dargestellt. Mit Hilfe der Akkumulatoren (Abbildung 22a) wurde ein Strom an die ME angelegt, der durch einen variablen Widerstand auf ~400 nA geregelt wurde, um eine konstante Sauerstoffbildung zu garantieren. Eine zweite CE (CE2, Abbildung 22c) wurde zu dem Aufbau hinzugefügt, da sich sonst die angelegte Spannung zwischen ME und CE2 mit dem Ändern des Potentials am Substrat ebenfalls verändert und nicht konstant gehalten werden kann.



Abbildung 22: Schema des Batterie-Setups zur Erzeugung von  $O_2$ , mit U: den Akkumulatoren zur Erzeugung von  $O_2$ , **P**: einem variierbaren Widerstand, **CE2**: der zusätzlichen CE und **V**: einem Voltmeter mit **R**: vorgeschaltetem Widerstand. Hergestellt von Gerd Gertjegerdes.

Um die Spannung zwischen ME und CE2 anzupassen, wurde ein variabler Widerstand P mit  $(24 \pm 1) M\Omega$  (Abbildung 22) zwischengeschaltet. Parallel an das Voltmeter wurde

ein Widerstand R mit 1 M $\Omega$  geschaltet (Abbildung 22), wodurch 100 mV, die am Voltmeter V abgelesen werden, 100 nA an der ME entsprechen.

Bei den 3D-Messungen wurde jeweils ein konstantes Potential an das Substrat angelegt. Es wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Potentialen nacheinander durchgeführt. Die ME wurde in einem Abstand von  $d = 30 \,\mu\text{m}$  positioniert. Bei den 4D-Messungen wurde das Potential am Substrat, ebenso wie beim 4D-SG/TC-Modus, in Form eines LSV bzw. eines CVs variiert.

#### 9.2.3 RC-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken

Beim RC-Modus wurde die ME auf einem konstanten Potential von  $E_T = 0.4$  V vs. RHE bzw. 0.5 V vs. RHE gehalten. Dadurch konkurrieren die ME und das Substrat um den gelösten Sauerstoff, der sich zwischen ME und Substrat befindet. Es wurden Pt-MEs verwendet, deren  $r_T$ - und *RG*-Werte bei der jeweiligen Messung angegeben sind. Bei den 3D-Messungen wurde das Substrat auf einem konstanten Potential gehalten, während eine Messung durchgeführt wurde. Bei den 4D-Messungen wurde  $E_S$  in Form eines CVs an jedem Messpunkt variiert, wobei die CV-Parameter bei jeder Messung angegeben werden. Die verwendeten Lösungen wurden nicht gespült.

#### 9.2.4 FB-Modus zur Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken

Für den FB-Modus wurde, anders als bei den anderen Messmodi, 5 mM NaOH und eine Au-ME mit  $r_T = 12.5 \,\mu\text{m}$  verwendet. Für die Messungen wurde ein Potential an die ME angelegt, das die Bildung von O<sub>2</sub> aus OH<sup>-</sup> ermöglicht. Die ME wurde in einem Abstand von 30 µm oberhalb des Substrats positioniert. Als QRE diente ein Silberdraht, da die RHE bei dieser Konzentration nicht generiert werden konnte. An der ME lag ein konstantes Potential an, um O<sub>2</sub> aus OH<sup>-</sup> zu bilden. Das genaue Potential wurde an jedem Versuchstag neu aus dem CV der ME bestimmt.

 $E_{\rm S}$  wurde für jede Messung variiert, um die Aktivität der Katalysator-Spots in Abhängigkeit des Potentials zu charakterisieren. Der Potentialwert ist bei jeder Messung angegeben. Die Messlösung wurde vor der Messung mit Ar gespült und während der Messung mit Ar überschichtet.

# 10 Validierung der Messmodi

Zur Charakterisierung von unbekannten Proben, ist es zunächst notwendig, die unterschiedlichen Messmodi an einer bekannten Probe zu validieren. Dazu wurde in diesem Fall ein Gold-Testsubstrat verwendet, bei dem es sich um einen Golddraht mit einem Durchmesser von 1 mm handelt, der in ein Harz eingelassen wurde. Der angeschliffene Querschnitt des eingebetteten Drahtes ist in Abbildung 23 gezeigt. An der linken und rechten Seite im unteren Bereich des Spots ist zu erkennen, dass der Spot zum Teil mit Harz bedeckt ist und nicht komplett freiliegt. Es wurde Gold verwendet, da Gold in alkalischer Umgebung ein aktiver Katalysator für die ORR<sup>[24, 40, 160]</sup> ist, dabei jedoch HO<sub>2</sub><sup>-</sup> bildet.<sup>[24, 161]</sup> Dadurch wird sichergestellt, dass dieser Beispielkatalysator zum einen aktiv ist, zum anderen eine signifikante Menge HO<sub>2</sub><sup>-</sup> bildet, welches beim SG/TC-Modus detektiert wird. Die Probe wurde in einer Halterung fixiert und mit einer feinen Wasserwaage in eine möglichst horizontale Position gebracht.



Abbildung 23: Foto des Gold-Spots vom Gold-Testsubstrat.

# 10.1 Validierung des Substrat-Generator/Tip-Kollektor-Modus

Zur Bestimmung der Selektivität eines Katalysators wird der SG/TC-Modus verwendet. Zur Charakterisierung der Katalysatorbibliotheken kam eine RHE zum Einsatz. Bei der Validierung der Messmodi wurde jedoch eine Ag-QRE verwendet, da die Zellkonstruktion keine stabile Fixierung der Salzbrücke, die bei der Verwendung der RHE nötig ist, erlaubte.

#### 10.1.1 Validierung des 3D-SG/TC - Modus

Die Messungen im 3D-SG/TC-Modus an dem Au-Testsubstrat wurden in einem Arbeitsabstand von  $d = 30 \,\mu\text{m}$  zwischen ME und Substrat durchgeführt.  $E_{\rm T}$  wurde auf einem konstanten Wert von 0.5 V vs. Ag-QRE gehalten. Dieses Potential wurde aus einem CV (Abbildung 24b) nach Zugabe von einem Tropfen konzentrierter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung ( $c_{\rm H2O2} = 5 \,\text{mM}$ ) zu der Leitelektrolytlösung bestimmt. Bei diesem Potential läuft die diffusionskontrollierte Oxidation von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> ab. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass ein CV, das unter ähnlichen Konditionen im sauren Medium aufgenommen wurde, ähnlich aussieht, wie das hier gemessene.<sup>[162]</sup>



Abbildung 24: CV an einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 14.5 \,\mu\text{m}$  und RG = 14.7) bei  $v = 0.1 \,\text{V/s}$  in 50 mM NaOH a) mit Ar-gespülter Lösung und b) mit 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Für die Messungen im 3D-Modus wurde jeweils bei  $E_S = 0.1$  V,  $E_S = -0.2$  V und  $E_S = -0.4$  V eine Messung durchgeführt, bei der  $i_T$  aufgezeichnet wurde. In Abbildung 25 ist das CV an dem Au-Testsubstrat gezeigt, aus dem die Werte für  $E_S$  bestimmt wurden.



Abbildung 25: CV an dem Au-Testsubstrat in 50 mM NaOH bei v = 0.1 V/s in 50 mM NaOH.

Die Messungen im SG/TC-Modus bei den ausgewählten  $E_S$  sind in Abbildung 26 dargestellt. Bei  $E_S = 0.1$  V (Abbildung 26a) wird kein HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert und es lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen dem Spot und der umliegenden Isolierung feststellen. Wird  $E_S$  auf -0.2 V verändert (Abbildung 26b), so lässt sich der Spot klar erkennen. In der Mitte des Spots ist das Signal am höchsten. An der linken und rechten unteren Seite läuft der Spot schräg zusammen, da das Gold hier nicht freiliegt, sondern mit Harz bedeckt ist (Abbildung 23). Bei einer weiteren Veränderung von  $E_S$  auf -0.4 V, ist  $i_T$  über dem Spot ebenfalls signifikant erhöht (Abbildung 26c). In der Mitte des Spots sinkt  $i_T$  jedoch wieder ab, da hier möglicherweise nicht genug O<sub>2</sub> zum Substrat diffundieren kann und dieses bereits am Rand des Spots reagiert. Dies lässt auf eine höhere Reaktivität bezüglich der ORR bei diesem  $E_S$  schließen. Je größer der Abstand *d* zwischen ME und Substrat, desto geringer ist die Behinderung der Diffusion an Reaktionsspezies – also O<sub>2</sub> zum Substrat und HO<sub>2</sub><sup>-</sup> vom Substrat zu ME.



Abbildung 26: Darstellung von  $i_T$  an einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) mit  $E_T = 0.5 \ \text{V}$  an einem Au-Testsubstrat im SG/TC-Modus bei a)  $E_S = 0.1 \ \text{V}$ , b)  $E_S = -0.2 \ \text{V}$  und c)  $E_S = -0.4 \ \text{V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.5 \ \text{s}$  in 50 mM NaOH.

Um den Einfluss von *d* weiter zu untersuchen, wurde der Au-Spot bei unterschiedlichen Arbeitsabständen im SG/TC-Modus vermessen. Die Messungen sind in Abbildung 27 dargestellt, wobei der Wertebereich für  $i_T$  in allen Bildern zur besseren Vergleichbarkeit gleichgesetzt ist. Das angelegte Potential von  $E_S = -0.3$  V liegt zwischen dem von Abbildung 26b und 26c.



Abbildung 27: Darstellung von  $i_T$  an einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu\text{m}$ , RG = 14.7) mit  $E_T = 0.6 \text{ V}$  an einem Au-Testsubstrat im SG/TC-Modus bei  $E_S = -0.3 \text{ V}$ , a)  $d = 15 \ \mu\text{m}$ , b)  $d = 30 \ \mu\text{m}$  und c)  $d = 45 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.5 \ \text{s}$  in 50 mM NaOH.

Bei einem Arbeitsabstand von  $d = 15 \,\mu\text{m}$  wird deutlich, dass die Diffusion von O<sub>2</sub> zum Substrat und von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> zur ME durch den geringen Abstand *d* behindert wird. Direkt über dem Zentrum des Spots (*x*/µm, *y*/µm) = (700, 800) sinkt das Signal ab und ist größtenteils geringer als bei  $d = 30 \,\mu\text{m}$  an der gleichen horizontalen Position. In Abbildung 27b ist an der gleichen Stelle ebenfalls eine Verformung des Signals erkennbar. Insgesamt ist das Signal über dem Au-Spot jedoch größer. Wird der Arbeitsabstand auf 45 µm erhöht, ist das Signal zwar über dem Spot ausgeprägt, jedoch insgesamt geringer als in Abbildung 27b. Durch den größeren Arbeitsabstand kann zwar genügend O<sub>2</sub> zum Substrat diffundieren, dafür dauert es jedoch länger, bis das am Substrat gebildete HO<sub>2</sub><sup>-</sup> zur ME diffundiert.

#### 10.1.2 Validierung des 4D-SG/TC-Modus

Die Durchführung eines 4D-Experiments bietet die Möglichkeit mehr Informationen aus einer einzigen Messung zu erhalten, als aus einer einzelnen 3D-Messung. Um die Messzeit nicht unnötig heraufzusetzen, muss bei Experimenten, die im 4D-Modus durchgeführt werden, die Auflösung herab-, also die Schrittweite  $\Delta x$  und  $\Delta y$  der ME heraufgesetzt werden.

Bei diesem 4D-Modus wurde ein LSV über einen Potentialbereich von 0.3 V bis -0.6 V vs. Ag-QRE in 50 mM NaOH bei v = 0.1 V/s gemessen. Ein einzelnes SG/TC-LSV ist in Abbildung 28 gezeigt. Der Strom  $i_T$  an der ME weist einen leichten Peak bei -0.35 V auf, wobei die ME oberhalb des Au-Spots positioniert war. Es fällt auf, dass die beiden Reduktionspeaks ( $E_S = -0.4$  V und  $E_S = 0.2$  V) ein anderes Verhältnis zueinander aufweisen, als die Reduktionspeaks in dem CV, das in Abbildung 25 ( $E_S = -0.4$  V und  $E_S = 0.03$  V) gezeigt ist. Weiterhin ist der Peak um  $E_S = 0.2$  V in dem CV zu niedrigeren Potentialen verschoben. Das kann daran liegen, dass in dem CV die Oberfläche durch den Rückscan anders aussieht als wenn das Potential nur in eine Richtung verändert wird (LSV). Beim anodischen Scan bilden sich Oxide auf der Goldoberfläche, die dann im kathodischen Scan reduziert werden. Wird das Potential in kathodischer Richtung verändert, so befinden sich keine oder weniger Oxide auf der Oberfläche, die reduziert werden.



Abbildung 28: SG/TC-LSV an einem Au-Testsubstrat. Darstellung von a)  $i_s = f(E_S)$  und b)  $i_T = f(E_S)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) mit  $E_T = 0.5 \ V$  vs. Ag-QRE bei  $d = 10 \ \mu\text{m}$  und  $v = 0.1 \ V/s$  in 50 mM NaOH.

Die  $E_{\rm S}$ -Werte wurden aus dem CV am Au-Testsubstrat (Abbildung 25) bestimmt. Sie umfassen den Bereich, in dem keine ORR stattfindet ( $E_{\rm Start} = 0.3$  V) und den Bereich, in dem die ORR stattfindet ( $E_{\rm End} = -0.6$  V). Bei der Auswertung wurden zunächst die Stromwerte für die selben Potentiale wie in den 3D-Messungen (Abbildung 26) dargestellt. In Abbildung 29 sind die 4D-Messungen, bei denen jeweils der Stromwert für ein bestimmtes Potential aufgetragen wurde, dargestellt.



Abbildung 29: 4D-SG/TC-Messung an einem Au-Testsubstrat; Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) mit  $E_T = 0.5 \ V$  vs. Ag-QRE bei a)  $E_S = 0.1 \ V$ , b)  $E_S = -0.2 \ V$  und c)  $E_S = -0.4 \ V$  bei  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  in 50 mM NaOH; LSV-Parameter am Substrat:  $E_{\text{start}} = 0.3 \ V$ ,  $E_{\text{End}} = -0.6 \ V$ ,  $v = 0.1 \ V$ /s,  $t_{\text{delay}} = 1$ s.

Anders als bei der 3D-Messung (Abbildung 26a) scheint es so, als ob in dem 4D-Modus bereits bei  $E_{\rm S} = 0.1 \text{ V HO}_2^-$  detektiert wird (Abbildung 29a), da der Spot deutlich zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich die Diffusionsschicht in der Zeit, in der das LSV gemessen wird (9 s), ausbreitet. Dabei wird die Lösung mit HO<sub>2</sub><sup>-</sup> angereichert. Während sich die ME von einem zum nächsten Messpunkt bewegt (1 s bei  $\Delta x = 50 \ \mu\text{m}$  und  $v_{\text{T}} = 50 \ \mu\text{m/s}$ ), liegt das letzte Potential (-0.6 V) an. Bevor das Experiment gestartet wird, liegt eine Wartezeit  $t_{\text{delay}}$  von 1 s vor, bei der weiterhin -0.6 V am Substrat anliegen. Das heißt, es wird auch weiterhin HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet. Das System hat weniger Zeit, die ursprüngliche Lösungszusammensetzung in der Umgebung des Substrats wiederherzustellen, als Zeit, in der es aus dem Gleichgewicht gebracht wird (ca. 9 s für das LSV). Das bedeutet, dass sich die Lösung mit der Zeit immer weiter mit HO<sub>2</sub><sup>-</sup> anreichert und auch bei den  $E_{\text{S}}$ -Werten, bei denen keine Reaktion stattfindet, sich noch HO<sub>2</sub><sup>-</sup> in der Nähe des Substrats und der ME befindet und deshalb auch detektiert wird.

In der Mitte des Spots wird kein HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert, was an der Größe der aktiven Substratfläche liegt, die durch hohe Aktivität die Diffusion von ausreichend O2 zum Substrat behindert, wie es auch in der entsprechenden 3D-Messung beobachtet wurde (Abbildung 26c). Bei  $E_{\rm S} = -0.4 \text{ V}$  (Abbildung 29c) scheint der Gold-Spot mehr HO<sub>2</sub><sup>-</sup> zu bilden als bei  $E_{\rm S} = -0.2 \text{ V}$  (Abbildung 29b). Es ist anzumerken, dass das HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, das am Substrat bei einem bestimmten E<sub>S</sub> gebildet wird, zunächst zu der ME diffundieren muss. Daraus ergibt sich eine Verzögerung zwischen der Bildung von HO2<sup>-</sup> am Substrat und der Detektion an der ME. Das Signal an der ME zu einem bestimmten Zeitpunkt  $i_{\rm T}(E_{\rm S})$ t) entspricht also einer  $HO_2$ -Konzentration, die bei dem kurz vorher anliegenden Potential  $E_{\rm S}(t-\Delta t)$  gebildet wurde. Bei einer Verkippung des Substrats verändert sich der Abstand zwischen der ME und dem Substrat während des Messverlaufs. Dadurch verändert sich auch diese Verzögerung, da beispielsweise bei einem kleineren Arbeitsabstand das HO<sub>2</sub><sup>-</sup> schneller die ME erreicht. Insgesamt lassen sich, anders als im 3D-Modus, keine signifikanten Unterschiede im Strom bei den verschiedenen  $E_{\rm S}$ -Werten erkennen. Die Selektivität in Abhängigkeit von  $E_S$  kann also mit dieser Messanordnung nicht dargestellt werden.

Des Weiteren wurde das Antwortsignal, also  $i_T(E_S)$ , über den gesamten Potentialbereich von  $E_S = 0$  V bis  $E_S = -0.6$  V integriert und gegen die Position der ME aufgetragen (Abbildung 30). Auch hier ist der Spot gut zu erkennen. Durch die Integralbildung sind die Signalunterschiede größer und der Spot ist deutlicher zu erkennen. Das liegt daran, dass nicht nur ein einzelner Wert betrachtet wird, der unter Umständen durch Rauscheffekte beeinflusst ist, sondern ein Wertebereich, bei dem weitere Potentiale, bei denen HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bildung auftritt, berücksichtigt werden. Das lässt darauf
schließen, dass auch kleine Signalunterschiede durch die Bildung von Integralen besser dargestellt und erkannt werden können.



Abbildung 30: 4D-SG/TC-Messung an einem Au-Testsubstrat; Darstellung des Integrals von  $i_{\rm T}$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) über den  $E_{\rm S}$ -Bereich zwischen 0 V und -0.6 V bei  $E_{\rm T} = 0.5 \ \text{V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_{\rm T} = 50 \ \mu\text{m/s}$  in 50 mM NaOH; LSV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm start} = 0.3 \ \text{V}$ ,  $E_{\rm End} = -0.6 \ \text{V}$ ,  $v = 0.1 \ \text{V/s}$ ,  $t_{\rm delay} = 1 \ \text{s}$ .

Für den 4D-Modus wurde eine größere Schrittweite als bei dem 3D-Modus verwendet, da die Durchführung des 4D-Modus insgesamt länger dauert und die Modi unter realistischen Bedingungen getestet werden sollten. Die Geschwindigkeit der ME  $v_{\rm T}$  wurde in beiden Modi auf 50 µm/s gesetzt, um die Gesamtdauer und damit auch auch das Verarmen der Lösung an O<sub>2</sub> zu minimieren. Dafür wurde an jedem Messpunkt und zu Beginn jedes LSVs eine Wartezeit eingebaut, um das System zu äquilibrieren.

Ein weiterer Nachteil des 4D-Modus ist die Beeinflussung des Stroms an der ME durch die Potentialänderung am Substrat. Ändert sich das Potential am Substrat sprungartig (in diesem Fall von -0.6 V auf 0.3 V), so ändert sich ebenfalls das elektrische Feld oberhalb des Substrats sehr schnell und relativ stark, da sich der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht verändert. Die ME befindet sich so nah am Substrat, dass sie durch das elektrische Feld des Substrat beeinflusst wird. Bei dieser kurz-fristigen Veränderung des elektrischen Felds steigt der gemessene kapazitive Strom an der ME kurzfristig an.

In Abbildung 31 ist  $i_T$  am Anfang des Substrat-LSV ( $E_S = 0.3$  V) dargestellt. Der kapazitive Strom ist zu diesem Zeitpunkt am höchsten, es fließt aber kein Faraday-Strom, der durch eine elektrochemische Reaktion verursacht wird. Es ist klar zu erkennen, dass das Signal oberhalb des Spots deutlich größer ist als außerhalb. Das liegt daran, dass die ME nur oberhalb des Substrats durch dessen elektrisches Feld beeinflusst wird. Aus diesem Signal lassen sich jedoch keine Aussagen über elektrochemische Reaktionen ableiten. Eventuell können kapazitive Signale zur unspezifischen Lokalisierung von Elektrodenbereichen genutzt werden. Insgesamt beinhaltet dieses Signal jedoch eine große Gefahr für Fehlinterpretationen, die durch weitere Experimente ausgeschlossen werden müssen.



Abbildung 31: 4D-SG/TC-Messung an einem Au-Testsubstrat; Darstellung von  $i_{\rm T}$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) mit  $E_{\rm T} = 0.5 \ \text{V}$  vs. RHE und  $E_{\rm S} = 0.3 \ \text{V}$  bei  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_{\rm T} = 50 \ \mu\text{m/s}$  in 50 mM NaOH; LSV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm start} = 0.3 \ \text{V}$ ,  $E_{\rm End} = -0.6 \ \text{V}$ ,  $v = 0.1 \ \text{V/s}$ ,  $t_{\rm delay} = 1$ s.

Ein weiterer Nachteil des 4D-Modus besteht in der längeren Messzeit. Das ist nicht nur prinzipiell für ein Screening von Nachteil, sondern es kann zudem während der Messung zu Verunreinigungen, wie beispielsweise die Bildung von Carbonaten in der Lösung durch die Aufnahme von CO<sub>2</sub> oder zu Konzentrationsgradienten durch das Verdampfen von Lösungsmittel kommen. Bei den 3D-Experimenten, die nacheinander durchgeführt werden, besteht die Möglichkeit, die Lösung zwischen den einzelnen Messungen zu erneuern.

## 10.1.3 Optimierung des 4D-SG/TC-Modus

Eine weitere Möglichkeit für den 4D-SG/TC-Modus ist die Durchführung eines CVs am Substrat, statt eines LSVs. Eine solche Messung dauert bei gleichbleibender Anzahl der Messpunkte zwar länger, dafür wird dem System mehr Zeit gegeben, um die durch die voltammetrischen Messungen entstandenen Konzentrationsgradienten wieder zu äquilibrieren. Bei dem CV wird das Potential zunächst in einen Spannungsbereich verändert, sodass ORR stattfindet. Anschließend wird das Potential wieder in entgegengesetzte Richtung (anodisch) verändert, wodurch am Ende des CVs keine ORR stattfindet. Dadurch wird während des Rückscans bereits weniger O<sub>2</sub> reduziert, und während der Bewegung der ME sowie der Wartezeit am folgenden Messpunkt liegt ebenfalls ein Potential an, bei dem keine ORR stattfindet. In dieser Zeit wird auch kein HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet. Um die Gesamtdauer des Experiments nicht weiter zu erhöhen, wurde hier die Schrittweite von 50 µm auf 75 µm erhöht und die Anzahl der Messpunkte und die laterale Auflösung reduziert.



Abbildung 32: 4D SG/TC-Messung an einem Au-Testsubstrat; Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) mit  $E_T = 0.6 \ V$  vs. Ag-QRE bei a)  $E_S = -0.02 \ V$ , b)  $E_S = -0.21 \ V$ , c)  $E_S = -0.31 \ V$ , d)  $E_S = -0.44 \ V$ ,  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 75 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 75 \ \mu\text{m}$  und  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  in 50 mM NaOH; CV-Parameter am Substrat:  $E_{\text{Start}} = 0.4 \ V$ ,  $E_{\text{Low}} = -0.6 \ V$ ,  $E_{\text{End}} = 0.4 \ V$ /s,  $v = 0.1 \ V$ /s, delay = 1s.

Bei  $E_{\rm S} = -0.02$  V (Abbildung 32a) ist das Signal oberhalb des Au-Spots niedriger als über dem umliegenden Harz. Es wird also kein HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert. Wird  $E_{\rm S}$  auf -0.2 V vs. Ag-QRE variiert (Abbildung 32b), ist das Signal bereits etwas größer (20-40 pA), da nun mehr  $HO_2^-$  gebildet wird und zur ME diffundiert.

Bei einer Verringerung von  $E_S$  auf -0.31 V (Abbildung 32c) ist das Signal oberhalb des Spots deutlich erhöht und hebt sich von dem umliegenden Substrat ab. Bei  $E_S = -0.44$  V (Abbildung 32d) wird das Maximum des Oxidationsstroms für HO<sub>2</sub><sup>-</sup> erreicht. Das Signal oberhalb des Spots steigt nochmals im Vergleich zu  $E_S = -0.31$  V an.

Bei dem 4D-SG/TC-Modus, bei dem an jedem Punkt ein LSV durchgeführt wird, kann nicht eindeutig festgestellt werden, bei welchen  $E_{\rm S}$  HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert wird und bei welchen nicht, da im Vergleich zu den Messungen im 3D-Modus andere Aussagen entstehen. Durch die Messung eines CVs an jedem Messpunkt kann der gleiche potentialabhängige Trend der Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> dargestellt werden wie im 3D-Modus. Das liegt daran, dass sich an jedem Messpunkt ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Messpunkten einstellt, also O<sub>2</sub> zur Substratoberfläche hin- und zuvor gebildetes HO<sub>2</sub><sup>-</sup> von der Substratoberfläche und der ME wegdiffundieren.

### 10.2 Validierung des Redox-Konkurrenz-Modus

### 10.2.1 Validierung des 3D-RC-Modus

In Abbildung 33 sind die 3D-Messungen mit dem RC-Modus bei unterschiedlichen  $E_S$  dargestellt. Das Potential an der ME wurde jeweils bei einem konstanten Wert von -0.4 V vs. Ag-QRE gehalten, wobei ORR an der ME stattfand. Je niedriger das Signal an der ME, desto höher ist die Aktivität des unterliegenden Substrats an dieser Position



Abbildung 33: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) an einem Au-Testsubstrat mit  $E_T = -0.4 \text{ V}$  vs. Ag-QRE im RC-Modus bei a)  $E_S = 0 \text{ V}$ , b)  $E_S = -0.2 \text{ V}$ , c)  $E_S = -0.4 \text{ V}$  bei  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.5 \text{ s}$  in 50 mM NaOH.

Bei  $E_S = 0$  V (Abbildung 33a) ist kein Spot zu erkennen. Das Signal an der ME sinkt während der Messung von -4.8 nA auf -3.8 nA ab, was durch die Abnahme der O<sub>2</sub>-Konzentration und die Bedeckung der ME-Oberfläche zu erklären ist. In Abbildung 33b beträgt  $E_S$  -0.2 V. Hier ist der Au-Spot zu erkennen. Das Signal an der ME fällt oberhalb des Spots auf -0.5 nA ab, weil am Gold-Spot ebenfalls Sauerstoff reduziert wird. Bei  $E_S = -0.4$  V (Abbildung 33c) fällt das Signal bis auf 0 nA ab, was dafür spricht, dass das Goldsubstrat bei diesem Potential den im ME-Substrat-Raum vorhandenen gelösten Sauerstoff komplett umsetzt.

#### 10.2.2 Validierung des 4D-RC-Modus mit linearer Voltammetrie



Die Charakterisierung eines Katalysators mit dem 4D-RC-Modus dient der Darstellung des Aktivitätsverlaufs in Abhängigkeit von  $E_{S}$ .

Abbildung 34: 4D-RC-Messung an einem Au-Testsubstrat. Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5$ , RG = 14.7) mit  $E_T = -0.4$  V vs. Ag-QRE bei a)  $E_S = 0$  V, b)  $E_S = -0.2$  V, c)  $E_S = -0.4$  V bei  $d = 30 \mu m$ ,  $\Delta x = \Delta y = 25 \mu m$   $v_T = 50 \mu m/s$  und in 50 mM NaOH; LSV-Parameter am Substrat:  $E_{\text{Start}} = 0.3$  V,  $E_{\text{End}} = -0.6$  V, v = 0.1 V/s und  $t_{\text{delay}} = 1$  s.

In Abbildung 34 sind die Ströme der ME bei den gleichen  $E_S$  dargestellt, wie in der entsprechenden 3D-Messung in Abbildung 33. Im Gegensatz zu der 3D-Messung wird bei dem 4D-Modus bereits bei  $E_S = 0$  V eine Aktivität des Au-Spots dargestellt, obwohl hier keine ORR am Substrat abläuft (Abbildung 33a). Es kann zwischen den einzelnen Bildern bei unterschiedlichen  $E_S$  nicht klar differenziert werden, ob sich die Aktivität für die ORR verändert. Diese Messmethode ist nicht geeignet, um darzustellen, bei welchem Potential ORR stattfindet und bei welchem nicht. Vermutlich liegt das daran, dass am Au-Spot während der meisten Zeit des Experiments  $O_2$  reduziert wird und die Lösung in der Umgebung des Spots an  $O_2$  verarmt ist. Diese Verarmung kann während der Wartezeiten nicht äquilibriert werden. Somit lässt sich keine potentialabhängige Sauerstoffverarmung an der ME (durch ORR am Substrat) darstellen, da zwischen den einzelnen Messpunkten nicht genug  $O_2$  zum Substrat nachdiffundieren kann.

## 10.2.3 Validierung des 4D-RC-Modus mit Cyclovoltammetrie

Es wurde versucht, den 4D-RC-Modus so zu optimieren, dass sich klar differenzieren lässt, bei welchen  $E_S$  ORR stattfindet und bei welchen Potentialen nicht. Dazu wurde statt eines LSV an jedem Messpunkt ein CV gemessen, das bei einem Potential  $E_{End}$ endete, bei dem keine ORR stattfand. Somit sollte dem System Zeit zur Äquilibrierung gegeben werden. In dieser Zeit diffundiert O<sub>2</sub> zur Substratoberfläche nach. Die Abnahme von  $i_T$  in Abhängigkeit zur Aktivität des darunter liegenden Substrats sollte dann weniger von den Reaktionen am vorhergehenden Messpunkt beeinflusst sein. In Abbildung 35 sind die Messungen bei ähnlichen  $E_S$  wie in Abbildung 34 dargestellt.



Abbildung 35: 4D-Messung an einem Au-Testsubstrat. Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) mit  $E_T = -0.4 \ \text{V}$  vs. RHE bei a)  $E_S = -0.02 \ \text{V}$ , b)  $E_S = -0.21 \ \text{V}$ , c)  $E_S = -0.31 \ \text{V}$ , d)  $E_S = -0.44 \ \text{V}$ ,  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 75 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  in 50 mM NaOH; CV-Parameter am Substrat:  $E_{\text{Start}} = 0.4 \ \text{V}$ ,  $E_{\text{Low}} = -0.6 \ \text{V}$ ,  $E_{\text{End}} = 0.4 \ \text{V}$ ,  $v = 0.1 \ \text{s}$  und  $t_{\text{delay}} = 1 \ \text{s}$ .

Auch hier wird bei 0 V eine Aktivität des Spots dargestellt und es fällt auf, dass sich keine signifikanten Unterschieden in den Abbildungen ausmachen lassen. Die Messmethode konnte durch die Durchführung von CVs an jedem Messpunkt nicht soweit verbessert werden, dass zwischen den Aktivitäten bei den einzelnen  $E_S$  unterschieden werden kann.

## 10.3 Validierung des Tip-Generator/Substrat-Kollektor-Modus

Der TG/SC-Modus wird verwendet, um die Aktivität von Katalysatoren bezüglich der ORR zu messen. Hierbei wird an der ME ein konstanter  $O_2$ -Strom erzeugt, um dann in Abhängigkeit von der Aktivität,  $i_S$  zu messen. Hierbei gibt es unterschiedliche Ansätze, um die Erzeugung von  $O_2$  an der ME experimentell zu realisieren.

Um einen konstanten Strom  $i_T$  zu gewährleisten, wäre eine galvanostatische Betriebsweise des Potentiostaten (Anlegen eines konstanten Stroms durch Anpassung des Potentials) möglich. In dieser Versuchsanordnung ist jedoch das Anlegen eines konstanten Potentials an das Substrat nötig. Das gleichzeitige Betreiben eines Potentiostaten als Potentiostat *und* Galvanostat ist aber nicht möglich. Somit bleibt noch die Möglichkeit der potentiostatischen Sauerstofferzeugen an der ME. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass es nicht möglich ist, ein ausreichend hohes Potential anzulegen, das einen ausreichend hohen (~400 nA) und außerdem konstanten Strom ermöglicht. Mit Hilfe des Batterie-Setups kann ein höherer Strom erreicht werden. Dazu wurden acht 1.2 Ni-MH Akkumulatoren in Reihe geschaltet. Durch das Zwischenschalten eines variablen Widerstands von ~23 MΩ, konnte der Strom, der mit Hilfe eines Multimeters kontrolliert wurde, variiert werden (Abbildung 22). Der Strom, der so an der ME erzeugt wurde, blieb über 24 h stabil.

Für den 4D-Modus muss am Substrat das Potential an jedem Messpunkt variiert werden. Ist dies der Fall, kann kein konstanter Strom mehr an der ME angelegt werden, da sich die beiden Stromkreise beeinflussen. Daher wurden alle Messungen im 3D-TG/SC-Modus durchgeführt.

Abbildung 36 zeigt TG/SC-Messungen bei unterschiedlichen  $E_S$ . Der Strom, der an die ME angelegt wurde, betrug 400 nA. Dadurch wird eine konstante Bildung von O<sub>2</sub> an der ME garantiert.



Abbildung 36: Darstellung von  $i_{\rm S}$  im TG/SC-Modus bei a)  $E_{\rm S} = 0$  V, b)  $E_{\rm S} = -0.1$  V, c)  $E_{\rm S} = -0.2$  V und d)  $E_{\rm S} = -0.4$  V an einem Au-Testsubstrat mit d = 30 µm,  $\Delta x = \Delta y = 25$  µm,  $v_{\rm T} = 50$  µm/s und  $t_{\rm delay} = 0.5$  s in Ar-gespülter 50 mM NaOH unter Verwendung einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 14.5$  µm und RG = 14.7) mit  $i_{\rm T} = 410$  nA

Bei  $E_S = 0$  V ist der Au-Spot nicht zu erkennen, was dafür spricht, dass keine ORR stattfindet (Abbildung 36a). Die Ströme am Substrat sind außerdem positiv, was ebenfalls gegen eine Reduktionsreaktion spricht. Bei  $E_S = -0.1$  V (Abbildung 36b) ist der Au-Spot bereits zu erkennen, wobei sein Zentrum bei ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (300, 300) liegt. An dieser Position beträgt  $i_S = -70$  nA. Wird  $E_S$  auf -0.2 V gesetzt, beträgt  $i_S$  -300 nA, was für eine höhere Aktivität als bei  $E_S = -0.1$  V spricht (Abbildung 36c). Bei einer weiteren Erhöhung der Triebkraft, also einem Herabsetzen von  $E_S$  auf -0.4 V (Abbildung 36d) ist zu erkennen, dass die Aktivität hier noch weiter ansteigt, da die Werte für  $i_S$  mit -900 nA vom Betrag her noch höher als bei  $E_S = -0.2$  V sind. Bei der Auflösung muss an dieser Stelle ein Kompromiss getroffen werden. Durch ein langsameres Scannen würde zwar die Auflösung verbessert, die Messdauer würde jedoch auch soweit ansteigen, dass sich die Bedingungen durch Verdampfen des Lösungsmittels zu sehr verändern.

## 10.4 Validierung des Feedback-Modus

Für den FB-Modus wurde eine Au-ME verwendet, da diese ein zeitlich stabileres Signal, als eine Pt-ME liefert.<sup>[97, 152]</sup> Es wurde eine Ag-QRE verwendet, da sich die RHE bei einer NaOH-Konzentration von 5 mM durch die geringere Leitfähigkeit nicht generieren ließ.

In Abbildung 37 ist das CV an einer Au-ME dargestellt. Das Potential, bei dem  $O_2$  aus OH<sup>-</sup> gebildet wird, beträgt 0.9 V, liegt in dem Plateau-Bereich vor der Lösungsmittelzersetzung und wird bei kleinen *v* erkennbar.



Abbildung 37: a) CV an einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \mu m$ , RG = 18.4) in 5 mM NaOH bei v = 0.01 V/s. b) Ausschnitt, der das Plateau darstellt.

In Abbildung 38 sind FB-Messungen bei unterschiedlichen  $E_S$  dargestellt, die die Aktivität für die ORR in Abhängigkeit von  $E_S$  beschreiben. Das Potential an der ME wurde konstant bei 0.9 V gehalten.



Abbildung 38: Darstellung von  $i_T$  einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \ \mu m$ , RG = 18.4) mit  $E_T = 0.9 \ V$  vs. Ag-QRE bei a)  $E_S = -0.1 \ V$  und b)  $E_S = -0.3 \ V$  an einem Au-Testsubstrat bei  $d = 30 \ \mu m$ ,  $\Delta x = \Delta y = 25 \ \mu m$ ,  $v_T = 50 \ \mu m/s$  in Ar gespülter 5 mM NaOH.

Bei  $E_S = -0.1$  V ist bereits eine leichte Aktivität zu erkennen (Abbildung 38a). Wird  $E_S$  kathodisch weiter auf -0.3 V verändert, steigt das Signal oberhalb des Spots weiter an, was bedeutet, dass die Aktivität bei diesem  $E_S$  höher ist (Abbildung 38b). Durch die geringe Aktivität bei  $E_S = -0.1$  V (Abbildung 38a) wird der Spot nicht so scharf dargestellt, und das Signal ist deutlich kleiner als bei  $E_S = -0.3$  V (Abbildung 38b), da lediglich ein geringer Feedback an der ME detektiert wird.

# 11 Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die unterschiedlichen Messmodi anhand eines Beispielkatalysators validiert. Im Folgenden sollen diese Ergebnisse auf die Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken angewendet werden. Dazu wird systematisch auf die Charakterisierung einer oxidischen Katalysatorbibliothek mit einer graduellen Zusammensetzung hingearbeitet. Zunächst werden GC und Titan auf ihre Eignung als Substratmaterialien untersucht. Im nächsten Schritt wird untersucht, wie sich eine Pt-Testbibliothek auf beiden Substratmaterialien hinsichtlich ihrer Aktivität, sowie ihre Selektivität bezüglich der ORR charakterisieren lässt. In Abschnitt 11.4 werden einzelne oxidische Katalysatoren mittels der unterschiedlichen SECM-Modi charakterisiert. Final erfolgt daraufhin die Charakterisierung einer oxidischen Katalysatorbibliothek mit gradueller Zusammensetzung.

#### 11.1 Charakterisierung der Substratmaterialien

Um Katalysatoren in Form einer zweidimensionalen Bibliothek zu testen, ist es nötig, diese auf ein Substrat aufzubringen. Sollen einzelne, voneinander getrennte Spots mit unterschiedlichen Zusammensetzungen getestet werden, liegt automatisch etwas von dem Substrat frei, das bei SECM-Messungen ebenfalls das gemessene Signal beeinflusst. Daher ist es nötig, dass das Substrat möglichst inert für die ORR und trotzdem leitfähig ist. Neben der Aktivität wurden auch die Selektivität der Substratmaterialien und die Größe des elektrochemischen Fensters untersucht. Wenn das Substrat Sauerstoff reduziert, kann zum einen die Sauerstoffkonzentration in der Messlösung zu stark herabgesetzt werden, so dass mit dem Verlauf der Messung auch an den Katalysator-Spots immer weniger differenziert dargestellt werden, wenn das Hintergrundsignal erhöht ist. Wird am Substrat HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet, kann es passieren, dass dieses über die Katalysator-Spots diffundiert und dort fälschlicherweise eine erhöhte Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert wird.

Wenn sich an dem Substrat bereits bei Potentialen  $H_2$  bildet, bei dem möglicherweise die ORR an einem potentiellen Katalysator erfolgt, ist das Substrat nicht geeignet. Ebenso sollte sich das Substrat nicht durch das Anlegen einer Spannung verändern, indem es beispielsweise oxidiert wird.

## 11.1.1 Untersuchung der Sauerstoffreduktion an GC-Elektroden

In Abbildung 39 ist ein Tip-Substrat-Voltammogramm an GC dargestellt, das dem SG/TC-Modus entspricht. Die ME wurde hier in einem Abstand von  $d = 10 \,\mu\text{m}$  zum Substrat positioniert. Nach der Entfernung des Sauerstoffs aus der Lösung, wurde ein CV an dem GC-Substrat gemessen, während die ME auf einem konstanten Potential von  $E_{\rm T} = 1.2$  V vs. RHE gehalten wurde. Somit kann, wie im SG/TC-Modus, an der ME HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert werden, wenn dieses während der ORR an dem Substrat gebildet wird.  $E_{\rm T}$  ist so gewählt, dass es ausreichend hoch für die Oxidation von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> ist, jedoch nicht so hoch, dass O<sub>2</sub> aus OH<sup>-</sup> gebildet wird. In der O<sub>2</sub>-freien Lösung ist kein Peak in dem CV des Substrats zu erkennen. Das Signal an der ME  $i_{\rm T}$  zeigt ebenfalls keinen Peak, sondern lediglich einen kapazitiven Strom. Der Potentialbereich, in dem das CV gemes-

sen wurde, liegt zwischen  $E_S = 0.05$  V und  $E_S = 1$  V, wobei sich diese Begrenzungen durch die Bildung von H<sub>2</sub> im Kathodischen und der Oxidation von GC im Anodischen ergeben.



Abbildung 39: Tip-Substrat-Voltammogramm im SG/TC-Modus an einem GC-Substrat. a)  $i_s = f(E_S)$ , b)  $i_T = f(E_S)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.6 \ \mu\text{m}$ , RG = 14.7) mit  $E_T = 1.2 \text{ V}$  bei  $d = 10 \ \mu\text{m}$  und v = 0.1 V/s in Ar-gespülter 50 mM NaOH.

Wird diese Messung in O<sub>2</sub>-angereichterter Lösung durchgeführt, ändern sich die Signale am Substrat und an der ME (Abbildung 40).



Abbildung 40: Tip-Substrat-Voltammogramm im SG/TC-Modus an einem GC-Substrat. a)  $i_s = f(E_s)$ , b)  $i_T = f(E_s)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.6 \ \mu m$ , RG = 14.7) mit  $E_T = 1.2$  V bei  $d = 10 \ \mu m$  und v = 0.1 V/s in O<sub>2</sub>-gespülter 50 mM NaOH. Die Pfeile zeigen den Verlauf der Signale an.

An dem GC-Substrat ist nun ein deutlicher Reduktionspeak bei 0.55 V zu erkennen, der der ORR entspricht. Mit dem Ansteigen des Reduktionsstroms am Substrat, steigt der Oxidationsstrom an der ME. Es laufen also folgende Reaktionen ab:

$$GC-Substrat: O_2 + 2e^- + H_2O \rightarrow HO_2^- + OH^-$$
(9)

ME: 
$$HO_2^- + OH^- \to O_2 + 2e^- + H_2O$$
 (10)

Es fällt ebenfalls auf, dass im negativ verlaufenden Halbzyklus das Peak-Maximum der  $HO_2^-$ -Oxidation an der ME bei  $E_S = 0.61$  V und damit zeitlich vor dem Maximum der ORR am Substrat bei  $E_S = 0.57$  V auftritt. Ein möglicher Grund für diese Verschiebung könnte darin liegen, dass bei der ORR am GC bei unterschiedlichen  $E_S$  unterschiedliche Reaktionspfade dominieren. Bei steigender Aktivität wird also weniger  $HO_2^-$  gebildet, als bei einer geringeren Aktivität.

Die Tip-Substrat-Voltammogramme im SG/TC-Modus in ungespülter und Argespülter NaOH-Lösung wurden an derselben Probe wiederholt. Da eine andere ME verwendet wurde, sind die Stromwerte  $i_T$  nicht vergleichbar. Das Tip-Substrat-Voltammogramm in Ar-gespülter Lösung ist in Abbildung 41 dargestellt.



Abbildung 41: Wiederholung des Tip-Substrat-Voltammogramms im SG/TC-Modus an einem GC-Substrat. a)  $i_s = f(E_s)$ , b)  $i_T = f(E_s)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 1.2 \ \text{V}$  bei  $d = 10 \ \mu\text{m}$  und  $v = 0.1 \ \text{V/s}$  in Ar-gespülter 50 mM NaOH.

Anders als in der ersten Messung (Abbildung 39) sind hier deutlich zwei überlagerte  $HO_2^-$ -Oxidations-Peaks an der ME zu erkennen. Diese waren auch nach intensivem Spülen der Lösung mit Ar noch vorhanden. Das bedeutet, dass entweder nicht der gesamte Sauerstoff aus der Lösung entfernt werden konnte, oder eine andere Spezies bei diesem Potential reduziert wird und dabei  $HO_2^-$  bildet.

In luftgesättigter Lösung (Abbildung 42) ist ein ORR-Peak am Substrat zu erkennen, der mit steigender Anzahl an Zyklen geringer wird. Ebenso verringert sich die Intensität des HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Oxidations-Peak, der mit jeden Zyklus geringer wird.



Abbildung 42: Wiederholung des Tip-Substrat-Voltammogramms im SG/TC-Modus an einem GC-Substrat. a)  $i_s = f(E_S)$ , b)  $i_T = f(E_S)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 1.2 \ \text{V}$ bei  $d = 10 \ \mu\text{m}$  und  $v = 0.1 \ \text{V/s}$  in luftgesättigter 50 mM NaOH. Die Pfeile zeigen den Verlauf der Signale.

Anders als bei der ersten Messung, die in  $O_2$ -gespülter Lösung durchgeführt wurde (Abbildung 40), liegt das Maximum des  $HO_2^-$ -Peaks an der ME zeitlich hinter dem ORR-Peak. Das bedeutet, dass sich die Selektivität der GC-Oberfläche für die ORR verändert hat. Das Maximum des ORR-Peaks am GC-Substrat scheint weiterhin bei demselben Potential zu liegen (~0.58 V vs. RHE). Aus beiden Messungen (Ar-gespülte und luftgesättigte Lösung) wird deutlich, dass sich die Aktivität und die Selektivität des GC-Substrats verändern. Das spricht gegen eine Verwendung von GC als Substratmaterial.

Des Weiteren wurden Tip-Substrat-Voltammogramme im RC-Modus in Ar-gespülter und luftgesättigter Lösung gemessen. Dabei wurde ein CV am Substrat gemessen, während die ME auf einem Potential gehalten wurde, das ORR erlaubte. Erreicht  $E_S$  nun einen Bereich, in dem ORR stattfindet, sinkt  $i_T$ , das durch die ORR verursacht wird. In Abbildung 43 ist das Tip-Substrat-Voltammogramm im RC-Modus in Ar-gespülter Lösung dargestellt.  $i_T$  sinkt ab  $E_S = 0.7$  V ab, was für eine einsetzende ORR am Substrat spricht. Ab  $E_S = 0.3$  V wechselt der Strom  $i_T$  das Vorzeichen und nimmt positive Werte an, obwohl  $i_T$  nur bis 0 nA reichen sollte. Da die ME nur 10 µm über der GC-Oberfläche lokalisiert ist, wird diese kapazitiv durch das deutlich größere Substrat beeinflusst. Daher ist der Strom ins Positive verschoben. Ebenso wie beim TipSubstrat-Voltammogramm im SG/TC-Modus wird deutlich, dass in diesem Potentialbereich noch andere Spezies reduziert werden und die ORR überlagern.



Abbildung 43: Tip-Substrat-Voltammogramm im RC-Modus an einem GC-Substrat. a)  $i_s = f(E_s)$ , b)  $i_T = f(E_s)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 0.5 \ \text{V}$  bei  $d = 10 \ \mu\text{m}$  und  $v = 0.1 \ \text{V/s}$  in Ar-gespülter 50 mM NaOH

In luftgesättigter Lösung (Abbildung 44) ist der Gesamtunterschied von  $i_T$  größer als in Ar-gespülter Lösung (Abbildung 43). Auch hier wechselt  $i_T$  das Vorzeichen und nimmt bereits ab  $E_S = 0.6$  V positive Werte an. Die ORR findet nun also zusätzlich durch den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff statt.



Abbildung 44: Tip-Substrat-Voltammogramm im RC-Modus an einem GC-Substrat. a)  $i_s = f(E_S)$ , b)  $i_T = f(E_S)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu m$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 0.5 \ V$  vs. RHE bei  $d = 10 \ \mu m$ und  $v = 0.1 \ V/s$  in luftgesättigter 50 mM NaOH.

#### 11.1.2 Untersuchung der Sauerstoffreduktion an Titanelektroden

Bei Titan handelt es sich ebenfalls um ein potentielles Substratmaterial. In der Literatur werden unterschiedliche Aussagen zur Aktivität für die ORR von Titan bzw. TiO<sub>2</sub> getroffen.<sup>[126, 128, 129]</sup> Diese sind in Abschnitt 4.2 näher beschrieben. Das Titan wurde in Form eines  $1.5 \times 1.5$  cm<sup>2</sup> großen Stücks zunächst vorbehandelt. Die Prozedur ist in Abschnitt 7.2 beschrieben. Hierbei wurde zunächst die TiO<sub>2</sub>-Schicht entfernt, um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Anschließend wurde die Titanelektrode einem Ofenprozess unterzogen, bei dem sie für mehrere Stunden auf 500 °C erhitzt wurde. Dabei bildet sich erneut TiO<sub>2</sub> an der Oberfläche, wobei der Bildung von TiO<sub>2</sub> unterhalb der Katalysator-Spots durch die Bedeckung mit dem Katalysatormaterial vorgebeugt und somit der elektrische Kontakt nicht verringert werden soll. Diese Behandlung entspricht der Vorbehandlung bei der Herstellung von Katalysatorbibliotheken.

Abbildung 45 zeigt ein Tip-Substrat-Voltammogramm an Titan bzw. TiO<sub>2</sub>. Allgemein wird das Substrat zur Vereinfachung als Titansubstrat bezeichnet, obwohl es sich um eine passivierte Oberfläche handelt. Die ME ist in einem Abstand von  $d = 10 \,\mu\text{m}$  über dem Substrat positioniert und auf einem Potential von  $E_{\rm T} = 1.2$  V gehalten, um am Titan gebildetes HO<sub>2</sub><sup>-</sup> zu detektieren. Die Bildung von Wasserstoff setzt bereits bei ungefähr +0.4 V ein, wodurch auch das Signal an der ME ansteigt. Das elektrochemische Fenster an dem Titansubstrat unterscheidet sich deutlich von dem elektrochemischen Fenster an GC oder Pt. Die Wasserstoffentwicklung bei solch geringen Überspannungen wurde bei allen Messungen, die an Titan durchgeführt wurden, beobachtet. In der Literatur wird einerseits berichtet, dass sich an Titan die ORR und mit der Wasserstoffbildung überlagert.<sup>[129, 132]</sup> Von Mentus et al.<sup>[129]</sup> wird andererseits berichtet, dass die Wasserstoffentwicklung in einer Lösung aus HClO<sub>4</sub> und KClO<sub>4</sub> an TiO<sub>2</sub> bei deutlich höheren Überspannungen auftritt als an Pt. Hier wird erneut deutlich, dass sich das elektrochemische bzw. katalytische Verhalten von dem Titansubstrat durch unterschiedliche Bearbeitungsweisen verändert.



Abbildung 45: Tip-Substrat-Voltammogramm im SG/TC-Modus an einem Titansubstrat. a)  $i_s = f(E_S)$ , b)  $i_T = f(E_S)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 10.7 \mu m$ , RG = 14.6) mit  $E_T = 1.2 V$  vs. RHE bei  $d = 10 \mu m$ und v = 0.1 V/s in 50 mM NaOH. Der Pfeil indiziert die Scan-Richtung.

Zur genaueren Untersuchung des Titansubstrats, wurde ein Tip-Substrat-Voltammogramm innerhalb eines kleineren Potentialbereichs in derselben Anordnung wie in Abbildung 45 durchgeführt. Im Bereich der kapazitiven Ströme, also bevor die Lösungsmittelzersetzung einsetzt, sind weder am Substrat, noch an der ME faradaysche Ströme durch die ORR am Substrat (Abbildung 46), noch durch HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Oxidation an der ME (Abbildung 47) zu erkennen. Das bedeutet, dass das Titan zwar ein kleineres elektrochemisches Fenster als GC aufweist, dafür jedoch keine Aktivität für die ORR zeigt.



Abbildung 46: CV an einem Titansubstrat bei v = 0.1V/s in (--) luftgesättigter (--) Ar-gespülter und (····) O<sub>2</sub>-gespülter 50 mM NaOH.



Abbildung 47: Antwortsignal der ME bei Tip-Substrat-Voltammogramm im SG/TC-Modus an einem Titansubstrat. Darstellung von  $i_T = f(E_S)$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 10.7 \mu m$ , RG = 14.6) mit  $E_T = 1.2$  V vs. RHE bei  $d = 10 \mu m$  und v = 0.1 V/s in (---) luftgesättigter (--) Ar-gespülter und (....) O<sub>2</sub>-gespülter 50 mM NaOH.

## 11.2 Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC

Zur Validierung der Messmodi in den vorangegangen Kapiteln wurde Gold als Beispielkatalysator verwendet. Gold ist dafür bekannt, dass es die ORR auch im Alkalischen katalysiert und dass mehr HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet wird als an Pt.<sup>[24, 40, 161]</sup> Dies ist für die Validierung des SG/TC-Modus von Vorteil.<sup>[4]</sup> Somit wäre die Verwendung einer Katalysator-Testbibliothek aus Au-Spots von Vorteil. Der verwendete Au-Vorläuferverbindung (HAuCl<sub>4</sub>) reagierte jedoch so stark mit der Ummantelung der Druckerdüse, dass eine Reaktion im Inneren der Druckerdüse und eine damit verbundene Zerstörung nicht ausgeschlossen werden konnte. Daher wurde für die Validierung der Messmodi an einer Bibliothek eine Pt-Testbibliothek verwendet.

In Abbildung 48a ist die Pt-Testbibliothek dargestellt, bei der in der ersten Reihe drei Spots mit je 100 Tropfen, in der zweiten Reihe 50 Tropfen und in der unteren Reihe 25 Tropfen H<sub>3</sub>PtCl<sub>6</sub> als Vorläuferverbindung gedruckt wurden. Die Bibliothek wurde innerhalb von 3 h auf 500 °C in Ar-Atmosphäre erhitzt. Dann wurde ein leichter Gasstrom aus Formiergas eingestellt und die Temperatur für 12 h bei 500 °C gehalten. Zum Abkühlen wurde erneut ein Ar-Strom eingestellt. Das GC-Substrat wurde vor dem Druckvorgang angeraut, da sich gezeigt hat, dass sich die Spots von der glatten GC-Oberfläche sehr schnell ablösen.



Abbildung 48: Foto von der Pt-Testbibliothek auf GC. 100, 50, 25 Tropfen, Abstand zwischen den Spots = 900  $\mu$ m, Pulsspannung = 65 V und Pulslänge = 25  $\mu$ s.

In Abbildung 48b ist die eigentliche Bibliothek vergrößert dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Spots die Oberfläche nicht gleichmäßig bedecken. Der Grund hierfür kann der sogenannte Kaffeering-Effekt sein, bei dem sich während des Trockenvorgangs am Rand mehr Material ablagert als in der Mitte des Spots.



Abbildung 49: SEM-Aufnahmen der Pt-Testbibliothek auf GC nach dem elektrochemischen Messungen. a) Spot aus 100 Tropfen, b) Satelliten-Spot, c) Spot aus 100 Tropfen und d) Ausschnitt aus c).

Bei dem Vergleich des Fotos der Pt-Testbibliothek (Abbildung 48) mit den SEM-Aufnahmen (*scanning electron microscopy*, aufgenommen von Patrick Schwager, Abbildung 49) wird deutlich, dass der Kaffeering-Effekt nicht besonders ausgeprägt ist. Der Pt-Spot, der aus 100 Tropfen besteht und sich oben links in der Bibliothek befindet (vgl. Abbildung 48), scheint keinen Kaffeering-Effekt aufzuweisen (Abbildung 49a). In Abbildung 49c ist ein Pt-Spot dargestellt, der ebenfalls aus 100 Tropfen besteht. Es erscheint so, als ob sich mehr Material zum Rand des Spots hin ablagert. In Abbildung 49d ist ein Ausschnitt aus Abbildung 49c dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich in den Kratzern, die sich in dem GC-Substrat befinden mehr Material ablagert als auf der übrigen Fläche. Auch hierdurch kommen Unebenheiten in den Spots zustande. In Abbildung 49b ist ein Satelliten-Spot dargestellt, der mit bloßem Auge nicht sichtbar ist. Er befindet sich links neben der Reihe aus Spots, die aus 25 Tropfen besteht (vgl. Abbildung 48).

## 11.2.1 SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC

Die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek mittels SG/TC-Modus ist in Abbildung 51 dargestellt. Diese Messungen wurden durchgeführt, um GC als Substratmaterial für Katalysatorbibliotheken zu testen. Mit dem SG/TC-Modus wird die lokale Selektivität der Bibliothek bei der ORR untersucht.

Dabei wurde  $E_S$  schrittweise erhöht. Die Werte für  $E_S$  ergeben sich aus dem CV der Pt-Testbibliothek, das in Abbildung 50 dargestellt ist.



Abbildung 50: CV der Pt-Testbibliothek auf GC bei v = 0.1 V/s in 50 mM NaOH mit den markierten Werten für  $E_s$  zur Messung der Abbildungen.

Bei kathodischer Scan-Richtung werden Oxide, die zuvor in anodischer Scan-Richtung auf der Pt-Oberfläche gebildet wurden, reduziert. Nachdem die Oberfläche von Oxiden befreit wurde, kann O<sub>2</sub> an die Oberfläche adsorbieren und reduziert werden.



Abbildung 51: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) bei  $E_T = 1.2 \ \text{V}$  vs. RHE im SG/TC-Modus bei a)  $E_S = 1.0 \ \text{V}$ , b)  $E_S = 0.8 \ \text{V}$ , c)  $E_S = 0.6 \ \text{V}$  und d)  $E_S = 0.4 \ \text{V}$  an einer Pt-Testbibliothek bei  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0 \ \text{s}$  in 50 mM NaOH.

Bei  $E_S = 1.0$  V ist weder am Substrat noch an den Pt-Spots ein signifikantes Signal für die HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Detektion zu erkennen (Abbildung 51a). Wird die Triebkraft für die ORR erhöht ( $E_S = 0.8$  V), also  $E_S$  verringert, so heben sich die Spots von dem umgebenden Substrat etwas ab (Abbildung 51b). In der Mitte der Spots sinkt das Signal ab, was auf die Aktivität der Pt-Spots zurückzuführen ist. Dieses Verhalten wird in den folgenden Kapiteln weiter untersucht. Bei  $E_S$  von 0.6 V und 0.4 V ist das Signal über den Spots deutlich geringer als über dem umliegenden GC-Substrat. Bei Pt handelt es sich um einen sehr aktiven Katalysator für die ORR, der zudem eine hohe Selektivität für den Vierelektronen-Pfad aufweist. Das Signal für die HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Detektion sollte also, wie in dieser Messung gezeigt, sehr gering ausfallen. An dem GC-Substrat tritt hingegen verstärkt der Zweielektronen-Pfad für die ORR auf, wodurch das Signal für die HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Detektion höher als für die Pt-Spots ist.

## 11.2.2 RC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC

Die Pt-Testbibliothek wurde mittels RC-Modus charakterisiert, um zu überprüfen, ob sich die Aktivität der Spots bezüglich der ORR darstellen lässt, wenn sie sich auf einem GC-Substrat befinden. Abbildung 52 zeigt die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC. Bei  $E_S = 1.0$  V (Abbildung 52a) ist das Signal über den Pt-Spots geringer als über dem umgebenden GC-Substrat. Das spricht dafür, dass hier noch keine ORR am Pt stattfindet. Aus dem CV an GC in O<sub>2</sub>-gespülter Lösung (Abbildung 40) wird deutlich, dass bei diesem Potential am GC ebenfalls noch keine ORR stattfindet.

In Abbildung 52b liegt  $E_S = 0.8$  V am Substrat an. Hier ist das Signal über den Spots niedriger als über dem GC-Substrat, was für eine höhere Aktivität der Pt-Spots spricht. Mit steigender Überspannung, also sinkendem  $E_S$ , sinkt das Signal über den Pt-Spots ab. Bei  $E_S = 0.6$  V (Abbildung 52c) und 0.4 V (Abbildung 52d) sinkt  $i_T$  auf 0 nA bzw. 0 pA. Mit steigender Überspannung sinkt jedoch auch das Signal über dem GC-Substrat ab, was für eine Aktivität bezüglich der ORR spricht. Bei  $E_S = 0.8$  V liegt  $i_T$ außerhalb der Spots bei ungefähr -2.5 nA bei  $E_S = 0.4$  V liegt  $i_T$  zwischen -150 pA und -300 pA. Des Weiteren werden die Spots bei steigender Überspannung nicht mehr voneinander getrennt dargestellt, da zum einen die Aktivität der Spots für ein Verarmen der Lösung an gelöstem O<sub>2</sub> sorgt, zum anderen das Verarmen der Lösung an O<sub>2</sub> durch die ORR am GC-Substrat verstärkt wird.



Abbildung 52: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 0.5 \text{ V}$  vs. RHE an einer Pt-Testbibliothek im RC-Modus bei a)  $E_S = 1.0 \text{ V}$ , b)  $E_S = 0.8 \text{ V}$ , c)  $E_S = 0.6 \text{ V}$  und d)  $E_S = 0.4 \text{ V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0 \text{ s in 50 mM NaOH}$ .

Bei sehr aktiven Spots wie Pt ist die Verwendung von GC als Substrat noch vertretbar. Bei einem Katalysator, der weniger aktiv ist, kann die Verwendung eines solch aktiven Substratmaterials zu Problemen führen, da wenig aktive Spots dann unter Umständen überhaupt nicht aktiv erscheinen oder der Sauerstoff, der sich in der Lösung befindet sogar am Substrat abreagiert und weniger Sauerstoff an den Katalysator-Spots zur Verfügung steht.

## 11.2.3 TG/SC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC

Der TG/SC-Modus ist, wie der RC-Modus ein SECM-Modus, mit dem die Aktivität von Katalysator-Spots bezüglich der ORR untersucht werden kann. Die Vor- und Nachteile des TG/SC-Modus sind ausführlich in Abschnitt 5.3 beschrieben.<sup>[10, 148]</sup> In Abbildung 53 ist die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf GC dargestellt. Der Strom, der an die ME angelegt wurde, betrug 430 nA und war während der gesamten Messreihe konstant.



Abbildung 53: Darstellung von  $i_s$  bei unterschiedlichen  $E_s = a$ ) 1.0 V vs. RHE, b) 0.8 V, c) 0.6 V und d) 0.4 V mit einer herkömmlichen Pt ME ( $r_T = 15.9 \ \mu m$ , RG = 13.3) mit  $i_T = 430$  nA bei  $d = 30 \ \mu m$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu m$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu m$  und  $v_T = 50 \ \mu m/s$  in Ar-gespülter 50 mM NaOH.

Bei keiner der durchgeführten Messungen heben sich die Katalysator-Spots signifikant von dem GC-Substrat ab (Abbildung 53a - d). Bei  $E_S = 1.0$  V ist  $i_S$  positiv, was bedeutet, dass keine ORR stattfindet oder das Signal durch andere Signale, die durch Oxidation entstehen, überlagert wird. Mit steigender Überspannung steigt der Reduktionsstrom am Substrat an. Dieses System ist nicht geeignet, mit Hilfe des TG/SC-Modus charakterisiert zu werden, da das Hintergrundsignal zu hoch ist, um Veränderungen durch die aktiven Katalysator-Spots darstellen zu können. Das gemessene Signal ergibt sich als Summe aus dem gesamten  $i_S$  und der lokalen Veränderung, die durch die ORR am Substrat entsteht und durch die Bildung von O<sub>2</sub> an der ME ermöglicht wird. Rodriguez-Lopez et al.<sup>[115]</sup> beschreiben ebenfalls diese Problematik des TG/SC-Modus bei der Charakterisierung von ORR-Katalysatoren in saurer Lösung. Der von ihnen beschriebene Ansatz zur Lösung dieses Problems besteht darin, eine isolierende Schicht PTFE, in der sich Auslassungen befinden, auf das GC-Substrat aufzubringen (Abbildung 16B). In die Auslassungen können anschließend die Katalysator-Spots gedruckt werden.

Die Herstellung von PTFE-Schichten wurde ebenfalls in Erwägung gezogen. Ein solches Substrat ist in Abbildung 54 gezeigt. Diese Methode bringt jedoch experimentelle Unsicherheiten mit sich, da die Auslassungen nicht reproduzierbar hergestellt werden konnten. Bei einigen Substraten floss PTFE beim Herauslösen der Auslassungen in diese hinein. Dadurch werden die Katalysator-Spots auf eine isolierende Fläche (PTFE) gedruckt und das Kontaktieren ist nicht mehr möglich.



Abbildung 54: Foto eines GC-Substrats mit isolierender PTFE-Schicht und Auslassungen.

## 11.2.4 FB-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek

Mit dem FB-Modus kann die Aktivität der Katalysator-Spots untersucht und dargestellt werden. Dieser Modus kann nicht im sauren, sondern nur im alkalischen Medium und unter bestimmten experimentellen Bedingungen durchgeführt werden.<sup>[10]</sup> In Abbildung 55 ist die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf einem GC-Substrat mit dem FB-Modus dargestellt.  $E_{\rm S}$  wurde schrittweise verändert.



Abbildung: 55: Darstellung von  $i_T$  einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \,\mu\text{m}$ , RG = 18.4) mit  $E_T = 0.95 \,\text{V}$  vs. Ag-QRE an einer Pt-Testbibliothek im FB-Modus bei a)  $E_S = 0.4 \,\text{V}$ , b)  $E_S = 0.2 \,\text{V}$ , c)  $E_S = 0.0 \,\text{V}$ , d)  $E_S = -0.2 \,\text{V}$  und e)  $E_S = -0.4 \,\text{V}$  bei  $d = 30 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \,\mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \,\mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0 \,\text{s}$  in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

Bei  $E_S = 0.4$  V (Abbildung 55a) und  $E_S = 0.2$  V (Abbildung 55b) sind keine Spots zu erkennen. Wird  $E_S$  auf 0.0 V abgesenkt (Abbildung 55c), werden die Spots sichtbar, wobei der Unterschied zwischen den Pt-Spots und dem GC-Substrat sehr gering ist und weniger als 1 nA beträgt. Beträgt  $E_S = -0.2$  V, steigt der Feedback über den Spots und über dem GC-Substrat an (Abbildung 55d). Jedoch sind nicht alle Spots deutlich zu erkennen, was an einer leichten Verkippung der Probe liegen kann, da der FB-Modus stark abhängig vom Abstand *d* zwischen ME und Substrat ist.<sup>[10]</sup> Auch bei  $E_{\rm S} = -0.4$  V sind nicht alle Spots deutlich zu erkennen (Abbildung 55e). Der Unterschied zum umgebenden Substrat ist relativ gering, da dieses ebenfalls aktiv für die ORR ist. Da der Unterschied bei diesen besonders aktiven Spots bereits relativ gering ist, scheint dieses System nicht für die Charakterisierung von weniger aktiven Katalysatoren geeignet zu sein.

In allen Abbildungen ist ein extra Spot bei  $(x/\mu m, y/\mu m) = (550, 100)$  zu erkennen. Hierbei handelt es sich möglicherweise um einen Satelliten-Spot, der auch in Abbildung 49b zu sehen ist.

## 11.3 Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

Abbildung 56 zeigt eine Pt-Testbibliothek auf Titan, bei der alle Spots im gleichen Abstand zueinander (900 µm) gedruckt wurden. Die Spots der oberen Reihe bestehen aus jeweils 100 Tropfen, wobei der Spot in der Mitte fehlt, da der Druckvorgang an dieser Stelle nicht funktioniert hat. Die mittlere Reihe besteht aus jeweils 50 Tropfen und die untere Reihe aus jeweils 25 Tropfen. Ein Tropfen hat ein Volumen von ungefähr 100 pL.<sup>[79]</sup> Durch das Erhöhen der Tropfenzahl werden die Spots größer. Nach dem Ofenprozess nimmt das vorher polierte Titan eine bläuliche Farbe an. Dies spricht dafür, dass sich durch die hohe Temperatur während des Ofenprozesses Ti<sup>3+</sup>-Farbzentren bilden. Die Behandlung der Bibliothek erfolgte zwar in Formiergasatmosphäre, die Anwesenheit von Sauerstoff lässt sich jedoch nicht ausschließen. Die Farbe des Oxidfilms kann je nach Entstehungsbedingungen und resultierender Schichtdicke variieren.<sup>[163-166]</sup> Gaul<sup>[163]</sup> beschreibt unterschiedliche Blaufärbungen der Titanoxidschicht in einem Temperaturbereich um 410 - 480 °C. Durch thermische oder elektrochemische Oxidation, sowie Veränderung des Elektrolyts und des pH-Werts können die Farbgebungen kontrolliert gesteuert werden.<sup>[163, 165]</sup>



Abbildung 56: Foto von der Pt-Testbibliothek auf Titan (100, 50, 25 Tropfen, Abstand 900  $\mu$ m, Pulsspannung = 55 V, Pulslänge = 25  $\mu$ s), aufgenommen mit der Kamera am XPS, Skalierung in cm.

In Abbildung 57 sind SEM-Aufnahmen einiger Spots der Pt-Testbibliothek auf Titan dargestellt. Es ist zu erkennen, dass innerhalb der Spots eine relativ gleichmäßige Verteilung des Pt vorliegt. In Abbildung 57a ist ein Spot dargestellt, der aus 100 Tropfen besteht. Um den Spot herum sind Satelliten-Spots zu erkennen, die in den anderen Abbildungen nicht auftauchen. Abbildung 57d zeigt einen Spot, der aus 25 Tropfen besteht. Hier sind ebenfalls Bereiche zu erkennen, in denen sich Pt angereichert hat. Dies scheint durch Kratzer zu entstehen, die beim Polieren der Probe nicht vollständig entfernt wurden.



Abbildung 57: SEM-Messung einiger Pt-Spots auf Titansubstrat nach den elektrochemischen Messungen. a) Spot aus 100 Tropfen mit Satelliten-Spots, b) Spot aus 100 Tropfen, c) Spot aus 50 Tropfen und d) Spot aus 25 Tropfen.

# 11.3.1 SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

Abbildung 58 zeigt die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan im SG/TC-Modus. In der oberen Reihe sind die aus 25 Tropfen bestehenden Spots zu erkennen. Die Messung wurde bei  $E_{\rm S} = 0.6$  V durchgeführt.  $E_{\rm T}$  betrug 1.2 V, d.h. HO<sub>2</sub><sup>-</sup> wurde an der ME detektiert.



Abbildung 58: Darstellung von  $i_{\rm T}$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 14.5 \ \mu\text{m}$  und RG = 14.7) bei  $E_{\rm T} = 1.2 \text{ V}$  vs. RHE an einer Pt-Testbibliothek im SG/TC-Modus, bei  $E_{\rm S} = 0.6 \text{ V}$ ,  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 35 \ \mu\text{m}$ ,  $v_{\rm T} = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\rm delay} = 0.2 \ \text{s}$  in 50 mM NaOH.

Die Messung wurde mit einer herkömmlichen Pt-ME mit  $r_T = 14.5 \ \mu m$  und RG = 14.7durchgeführt. Das Signal steigt am Rand der Spots an. Über den Zentren der Spots fällt das Signal jedoch ab. Das kann entweder bedeuten, dass die ME in der Nähe der Substratoberfläche das Nachdiffundieren von O<sub>2</sub> behindert, oder Pt als Katalysator so aktiv ist, dass bereits am Rand des Spots der verfügbare Sauerstoff reduziert wird. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Spots nicht klar voneinander getrennt dargestellt werden. Die Diffusionsschicht des HO<sub>2</sub><sup>-</sup> breitet sich in der Lösung aus und die Grenzen der Spots können nicht klar dargestellt werden.

In Abbildung 59 ist ein Teilbereich aus Abbildung 58 bei unterschiedlichen  $E_S$  dargestellt, zu sehen sind die vier Spots aus dem rechten, oberen Bereich der Gesamtbibliothek.



Abbildung 59: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 14.5 \ \mu m$ , RG = 14.7) mit  $E_T = 1.2 \ V$  vs. RHE an einem Au-Testsubstrat auf Titan im SG/TC-Modus bei unterschiedlichen  $E_S = a$ ) 1.0 V, b)  $E_S = 0.8 \ V$ , c)  $E_S = 0.6 \ V$  und d)  $E_S = 0.4 \ V$  bei  $d = 30 \ \mu m$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu m$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu m$ ,  $v_T = 50 \ \mu m/s$  und  $t_{delay} = 0.5 \ s$  in 50 mM NaOH.

Bei  $E_S = 1.0$  V sind keine Spots zu erkennen (Abbildung 59a). Wird  $E_S$  auf 0.8 V verändert, so werden die Spots deutlich erkennbar (Abbildung 59b). In der Mitte der Spots ist das Signal höher als am Rand. In Abbildung 59c beträgt  $E_S = 0.6$  V. Hier ist bereits zu erkennen, dass das Signal am Rand zwar weiter ansteigt, in der Mitte das Signal jedoch abfällt. Dieser Effekt wird bei  $E_S = 0.4$  V noch stärker (Abbildung 59d), das Signal in der Mitte der Spots sinkt hier bis auf 0 pA ab. Mit steigender Aktivität am Spot wird die Diffusion von O<sub>2</sub> in den Bereich zwischen ME und Spot stärker gehindert.

Da die Diffusion der Reaktanden auch durch den Abstand zwischen ME und Substrat beeinflusst werden kann, wurde die Pt-Testbibliothek im SG/TC-Modus bei unterschiedlichen Arbeitsabständen und  $E_S = 0.5$  V charakterisiert. Diese Messungen sind in Abbildung 60 dargestellt. Die Probe ist hier im Vergleich zu den Messungen bei



konstantem d (Abbildung 58 und 59) um 90 ° nach rechts gedreht, was durch den fehlenden Spot in der Reihe, die aus 100 Tropfen besteht, zu erkennen ist.

Abbildung 60: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 1.2 \ \text{V}$  vs. RHE an einer Pt-Testbibliothek im SG/TC-Modus bei  $E_S = 0.5 \ \text{V}$  mit a)  $d = 20 \ \mu\text{m}$  b)  $d = 30 \ \mu\text{m}$ , c)  $d = 40 \ \mu\text{m}$ , d)  $d = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.2 \ \text{s}$  in 50 mM NaOH.

Bei  $d = 20 \ \mu\text{m}$  ist lediglich ein schmaler Rand der Spots zu erkennen, der auf die Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> schließen lässt (Abbildung 60a). Wird *d* auf 30 µm erhöht, wird das Signal in der Mitte der Spots etwas größer, ist im Vergleich zum Signal am Rand des Spots aber immer noch deutlich geringer (Abbildung 60b). Eine weitere Erhöhung des Arbeitsabstands auf  $d = 40 \ \mu\text{m}$  (Abbildung 60c) und  $d = 50 \ \mu\text{m}$  (Abbildung 60d) kann die Ausbildung eines lokalen Minimums über den Zentren der Katalysator-Spots nicht verhindern. Die Charakterisierung von Pt- und Au-Spots im SG/TC-Modus, sowie im RC-Modus durch Eckhard et al.<sup>[146]</sup> zeigt ein ähnliches Verhalten. Am Rand der Spots sind die Signale in beiden Messmodi im Vergleich zum Mittelpunkt der Spots erhöht. Dieses Ergebnis wird jedoch von den Autoren weder beschrieben, noch erklärt. Vermutlich spiegeln diese Minima nicht die lokale Aktivität, sondern die limitierte Verfügbarkeit von Sauerstoff in der speziellen Anordnung wieder. Durch die hohe Aktivität des Pt, reagiert der verfügbare Sauerstoff bereits am Rand des Spots. Außerdem ist Pt einer der besten Katalysatoren für die kathodische Reduktion von  $H_2O_2$ . Die Oxidation von  $HO_2^-$  wird also an Pt katalysiert.<sup>[167]</sup> Daher ist davon auszugehen, dass das gebildete  $HO_2^-$  an der Pt-Oberfläche reagiert und somit nicht bis zur ME diffundiert.

Das Auftreten des Kaffeering-Effekts kann durch die SEM-Messungen (Abbildung 57) ausgeschlossen werden. Es ergibt sich aus diesen Messungen, dass es sinnvoller ist, kleinere Spots zu drucken, da diese besser separiert voneinander dargestellt werden können, ohne die Abmessungen der Bibliothek (Abstände zwischen den Spots) weiter zu vergrößern. Bei einer größeren Bibliothek würde zum einen die Messzeit noch weiter ansteigen und zum anderen die Problematik der Verkippung stärker ins Gewicht fallen. Dies gilt es zu vermeiden.

#### 11.3.2 4D-SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

Die Durchführung von 4D-Experimenten bietet theoretisch die Möglichkeit, mehr Informationen aus einer Messung zu erhalten, als aus einer einfachen 3D-Messung. Wenn am Substrat ein CV bzw. ein LSV gemessen wird, kann im SG/TC-Modus der zeitliche Verlauf in Abhängigkeit von  $E_S$  der HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bildung an der ME, die auf einem konstanten Potential  $E_T$  gehalten wird, nachvollzogen werden. Für die 4D-Messungen muss die Auflösung herabgesetzt werden, damit die Messung nicht zu lange dauert. In diesem Fall wurden für  $\Delta x$  und  $\Delta y$  75 µm ausgewählt, damit die Messung, ähnlich wie im 3D-Modus nicht länger als 4 h dauert.

Um zu überprüfen, ob sich dieser Modus für die Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken eignet, wurde die Pt-Testbibliothek mit dem 4D-SG/TC-Modus charakterisiert. In Abbildung 61 sind die Abbildungen, die sich bei bestimmten  $E_S$ -Werten an der ME ergeben, dargestellt. Zur Vergleichbarkeit mit den 3D-Messungen wurden ähnliche  $E_S$  wie in Abbildung 59 für die graphische Darstellung ausgewählt. Der Arbeitsabstand *d* entspricht mit 30 µm dem in Abbildung 59 und 60b.


Abbildung 61: 4D-SG/TC-Modus an Pt-Testbibliothek auf Titan; Darstellung von  $i_{\rm T}$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 15.9$ , RG = 13.3) mit  $E_{\rm T} = 1.2$  V vs. RHE bei a)  $E_{\rm S} = 0.91$  V, b)  $E_{\rm S} = 0.61$  V und c)  $E_{\rm S} = 0.4$  V bei d = 30 µm,  $\Delta x = \Delta y = 75$  µm,  $v_{\rm T} = 50$  µm/s in luftgesättigter 50 mM NaOH; CV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm Start} = 1.0$  V,  $E_{\rm Low} = 0.2$  V,  $E_{\rm End} = 1.0$  V, v = 0.1 V/s und  $t_{\rm delay} = 1$  s.

In Abbildung 61a ist die Abbildung, die sich an der ME bei  $E_S = 0.91$  V ergibt, dargestellt. Da der Startwert des CVs bei 1.0 V liegt, wurde  $E_S = 0.9$  V als das Potential gewählt, bei dem keine ORR stattfindet, da sich am Anfang des Substrat-CVs auch das Signal an der ME stark ändert, ohne dass eine chemische Reaktion stattfindet.

Die Spots sind deutlich zu erkennen und das Signal über den Spots liegt zwischen -20 pA und -40 pA, was dafür spricht, dass kein HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert wird. Anders als bei den 3D-SG/TC-Messungen (Abbildung 58, 59 und 60), sind hier keine lokalen Minima über den Spots zu erkennen.

Wird  $E_S = 0.61$  V ausgewählt, so liegt das Signal über den Spots bei 0 pA und ist geringer als über dem Titansubstrat (Abbildung 61b). Der Vergleich der entsprechenden 3D-Messung bei  $E_S = 0.6$  V in Abbildung 59c zeigt, dass sich im 4D-Modus ein anderes Ergebnis ergibt. Bei der 3D-Messung liegt das Signal über den Spots bei maximal 250 pA, während es im 4D-Modus bei 0 pA liegt. Auch bei  $E_S = 0.4$  V liegt der Strom über den Spots bei 0 pA (Abbildung 61c). Die entsprechende 3D-Messung liefert einen Strom bei  $E_S = 0.4$  V von 500 pA am Rand und 0 pA in der Mitte der Spots (Abbildung 59d). Zur Vergleichbarkeit der 3D- und 4D-Messungen ist anzumerken, dass das Signal  $i_T$  bei  $E_S(t)$  nicht genau diesem Zeitpunkt entspricht, sondern einem Zustand, der kurz vorher bei  $t-\Delta t$  vorliegt, da das gebildete HO<sub>2</sub><sup>-</sup> zunächst von der Substratoberfläche zur ME diffundiert, bevor es dort oxidiert wird. Die mittlere Diffusionslänge <x> beschreibt die Zeit, die ein Teilchen im Schnitt benötigt, um die Strecke vom Substrat bis zur ME zurückzulegen.

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \tag{11.2}$$

Nimmt man für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. HO<sub>2</sub><sup>-</sup> in wässriger Lösung einen Diffusionkoeffizienten von  $\sim 2,3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s an,<sup>[168]</sup> so ergibt sich für die mittlere Diffusionslänge pro Sekunde eine Strecke von ca. 67 µm. Damit benötigt das HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Molekül für die Strecke zwischen dem Substrat und der ME bei d = 30 µm ungefähr 0.45 s.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, welcher der Messmodi die tatsächliche Situation besser darstellt. Bei den 3D-Messungen kann es sein, dass sich HO<sub>2</sub><sup>-</sup> über den Spots anreichert, da ständig ein Potential anliegt, bei dem HO<sub>2</sub><sup>-</sup> gebildet wird. Bei den 4D-Messungen könnte es jedoch passieren, dass HO<sub>2</sub><sup>-</sup> an den Pt-Spots durch die Veränderung von  $E_S$  an jedem Messpunkt abreagiert. HO<sub>2</sub><sup>-</sup> reagiert katalytisch mit Pt. Es besteht also die Möglichkeit, dass das gebildete HO<sub>2</sub><sup>-</sup> am Katalysator-Spot reagiert und nicht bis zur ME diffundieren kann.<sup>[169]</sup>

#### 11.3.3 RC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

In Abbildung 62 ist die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan mittels RC-Modus dargestellt. Gemessen wurde  $i_T$  bei konstantem  $E_T = 0.5$  V, sodass an der ME ORR stattfindet. Die Aktivität der Bibliothek war je nach  $E_S$  unterschiedlich. Es ist zu erkennen, dass bei  $E_S = 1.0$  V keine ORR an den Pt-Spots stattfindet (Abbildung 62a). Wird die Spannung herabgesetzt ( $E_S = 0.8$  V, Abbildung 62b), so ist eine Abnahme von  $i_T$  im Vergleich zum freiliegenden Substrat um bis zu 3/4 auf -200 pA zu erkennen. Ein weiteres Absenken der Spannung ( $E_S = 0.6$  V, Abbildung 62c) lässt den Strom  $i_T$  bis auf 0 pA absinken. Wird  $E_S$  auf 0.4 V erhöht, so kann der Strom an der ME nicht weiter absinken, als bis auf 0 pA. Es lässt sich lediglich eine weitere Ausbreitung des Diffusionsfeldes erkennen, da die Spots größer erscheinen, was für eine erhöhte Aktivität spricht (Abbildung 62d).



Abbildung 62: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) bei  $E_T = 0.5 \text{ V}$  vs. RHE an einer Pt-Testbibliothek auf Titan im RC-Modus bei a)  $E_S = 1.0 \text{ V}$ , b)  $E_S = 0.8 \text{ V}$ , c)  $E_S = 0.6 \text{ V}$  und d)  $E_S = 0.4 \text{ V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 35 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 50 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.2 \text{ s}$  in luftgesättigter 50 mM NaOH.

Beim RC-Modus lässt sich bei einer hohen Aktivität für die ORR keine genaue Differenzierung im Hinblick auf die Höhe der Aktivität vornehmen, da der Strom an der ME höchstens auf null absinken kann. Eine weitere Erhöhung der Aktivität hat keine weitere Veränderung von  $i_T$  zur Folge.

#### 11.3.4 4D-RC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

In Abbildung 63 ist die 4D-RC-Messung zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan dargestellt. Es wurden dieselben Werte für  $E_8$  zur Auswertung wie in Abbildung 62 herangezogen, um die Ergebnisse vergleichen zu können.



Abbildung 63: 4D-RC-Messung an einer Pt-Testbibliothek auf Titan: Darstellung von  $i_{\rm T}$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 15.9 \,\mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_{\rm T} = 0.5 \,\text{V}$  vs. RHE bei a)  $E_{\rm S} = 1.06 \,\text{V}$ , b)  $E_{\rm S} = 0.82 \,\text{V}$ , c)  $E_{\rm S} = 0.62 \,\text{V}$  und d)  $E_{\rm S} = 0.37 \,\text{V}$  bei  $d = 30 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 75$ ,  $v_{\rm T} = 100 \,\mu\text{m/s}$  und  $t_{\rm delay} = 0 \,\text{s}$  in 50 mM NaOH. CV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm Start} = 1.2 \,\text{V}$ ,  $E_{\rm Low} = 0.2 \,\text{V}$ ,  $E_{\rm End} = 1.2 \,\text{V}$ ,  $v = 0.2 \,\text{V}$ ,  $t_{\rm delay} = 0.5 \,\text{s}$ .

Aus der 3D-RC-Messung ergibt sich, dass bei  $E_S = 1$  V keine ORR stattfindet (Abbildung 62a). Trotzdem erscheint in der 4D-Messung bei diesem  $E_S$  ein deutliches Signal, das für eine Aktivität spricht (Abbildung 63a). Des Weiteren unterscheiden sich die Abbildungen bei unterschiedlichen  $E_S$  kaum, obwohl sich die Aktivität mit dem angelegten  $E_S$  stark ändert. Abbildung 63a ( $E_S = 1.06$  V) und Abbildung 63b ( $E_S = 0.82$  V) unterscheiden sich kaum.  $i_T$  sinkt auf -0.05 nA (Abbildung 63a) bzw. -0.07 nA (Abbildung 63b) und die Spots werden ähnlich dargestellt, wobei die größeren Spots nicht voneinander getrennt dargestellt werden. Das liegt daran, dass sich das Diffusionsfeld des O<sub>2</sub> hier weiter ausbreiten kann. Bei  $E_S = 0.62$  V (Abbildung 63c) und  $E_S = 0.37$  V (Abbildung 63d) sinkt  $i_T$  auf ähnliche Werte wie bei den anderen  $E_S$ . Darüber hinaus werden die Spots auch hier sehr ähnlich dargestellt. Der 4D-RC-Modus ist in dieser Konstellation nicht dafür geeignet, den Aktivitätsverlauf der ORR als Funktion von  $E_S$  darzustellen. Das liegt höchstwahrscheinlich daran, dass durch das Messen eines CVs am vorherigen Messpunkt (x, y) die Sauerstoffkonzentration am nächsten Messpunkt (x+ $\Delta x$ , y) noch sehr gering ist und nicht ausreichend O<sub>2</sub> in der Zwischenzeit nachdiffundieren kann, sodass das Signal an der ME durch den fehlenden Sauerstoff eine Reaktion am Substrat bei einem  $E_S$  suggeriert, bei dem keine ORR stattfindet.

# 11.3.5 Kombinierter 4D-RC-SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

Der 4D-RC-Modus wurde von Eckhard et al.<sup>[146]</sup> erweitert, wobei in einem 4D-Experiment der RC- und der SG/TC-Modus kombiniert werden. Dies erlaubt die Bestimmung der Aktivität, sowie der Bestimmung der Selektivität innerhalb eines Experiments. Die bisher beschriebenen 4D-Messmodi sind dazu nicht in der Lage. Eckhard et al.<sup>[146]</sup> haben ihre Messungen in sauren bis neutralen Medien durchgeführt. Die Durchführung dieses Messmodus in alkalischem Medium ist bisher nicht publiziert.

Die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan im kombinierten 4D-RC-SG/TC-Modus wurde mit unterschiedlichen Pulslängen  $t_P$  durchgeführt. Es wurden Pulse von 0.5 s und 1 s verwendet. Die Potentiale  $E_T$ , die dazugehörigen Reaktionen an der ME und die Pulslängen sind in Tabelle 8 dargestellt.

Puls	<i>E</i> <sub>T</sub> / V vs. RHE	Reaktion	Pulslänge t <sub>P</sub> / s
Ι	0.8	$\sim$ OCP → keine Reaktion	0.5/1
II	1.7	Wasserspaltung $\rightarrow$ OER	0.5/1
	0.5	ORR	0.5/1
IV	0.8	~OCP	0.5/1
V	1.7	OER	0.5/1
VI	1.2	HO <sub>2</sub> -Detektion	0.5/1
VII	0.8	~OCP	0.1

Tabelle 8: CA-Parameter für die Durchführung des 4D-RC-SG/TC-Modus.

Das Pulsprogramm von Eckhard et al.<sup>[146]</sup> wurde so variiert, dass am Ende jedes Messpunkts erneut ein Potential von 0.8 V an der ME anliegt und somit keine Reaktion an der ME stattfindet. In Abbildung 64 ist ein einzelnes CA dargestellt, das an jedem Messpunkt der Abbildung durchgeführt wurde. Die Nummerierung der Pulse bezieht sich auf die Pulse, die in Tabelle 8 aufgeführt sind, wobei der letzte Puls hier nicht dargestellt ist.



Abbildung 64: Darstellung von  $i_{\rm T}$  eines einzelnen CA zur Durchführung des 4D-RC-SG/TC-Modus mit  $t_{\rm P} = 0.5$  s. Die Auflistung von  $E_{\rm T}$  ist in Tabelle 8 dargestellt.



Abbildung 65: RC-Teil des kombinierten 4D-RC-SG/TC-Messung an einer Pt-Testbibliothek auf Titan: Darstellung von  $i_{\rm T}$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 15.9$ , RG = 13.3) bei einer Pulslänge von a)  $t_{\rm P} = 0.5$  s und b)  $t_{\rm P} = 1$  s,  $E_{\rm S} = 0.5$  V vs. RHE,  $d = 30 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 75 \,\mu\text{m}$ ,  $v_{\rm T} = 100 \,\mu\text{m/s}$  und  $t_{\rm delay} = 0$  s in Ar-gespülter 50 mM NaOH; CA-Parameter an ME: s. Tabelle 8, aufgetragen ist  $i_{\rm T}$  bei a) t = 1.48 s und b) t = 2.48 s.

Die Darstellung in Abbildung 65 entspricht dem RC-Teil dieses Modus, da sowohl an der ME, als auch am Substrat ORR stattfindet. In beiden Abbildungen ist  $i_T$  am Ende des dritten Pulses dargestellt. In Abbildung 65a ist die Messung im 4D-RC-SG/TC-Modus bei  $t_P = 0.5$  s gezeigt. Oberhalb der Spots sinkt das Signal  $i_T$  auf minimal -8.4 nA ab. Der Strom, der neben den Spots vorliegt, ist ungefähr 1 nA niedriger und liegt bei minimal -9.8 nA. Bei demselben Experiment, aber mit  $t_P = 1$  s (Abbildung 65b) sinkt  $i_T$  oberhalb der Spots auf bis zu -4.5 nA ab. Der Strom, der neben den Spots vorliegt, be-trägt ungefähr -7 nA. Bei einer Verwendung von einer höheren Pulsdauer verbessert sich das Verhältnis der Ströme, die oberhalb und neben den Spots vorliegen.



Abbildung 66: SG/TC-Teil des kombinierten 4D-RC-SG/TC-Messung an einer Pt-Testbibliothek auf Titan: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) bei a)  $t_P = 0.5$  s und b)  $t_P = 1$  s,  $E_S = 0.5$  V vs. RHE,  $d = 30 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta x = \Delta y = 75 \,\mu\text{m}$ ,  $v_T = 100 \,\mu\text{m/s}$  und  $t_{delay} = 0$  s in Ar-gespülter 50 mM NaOH; CA-Parameter an ME: s. Tabelle 8, aufgetragen ist  $i_T$  bei a) t = 2.98s und b) t = 5.44 s.

In Abbildung 66 ist der SG/TC-Bereich dieses Modus dargestellt. Aufgetragen ist jeweils der Stromwert  $i_T$  vom Ende des sechsten Pulses (Abbildung 64). In Abbildung 66a ist die Messung im 4D-RC-SG/TC-Modus bei  $t_P = 0.5$  s dargestellt. Die Spots sind nur sehr undeutlich zu erkennen. Größtenteils liegt  $i_T$  bei 0.6 nA. Bei  $t_P = 1$  s (Abbildung 66b) werden die Spots sichtbar. Das Signal oberhalb der Spots liegt bei ~0.3 nA, während das Signal neben den Spots bei ~0.5 nA liegt. Oberhalb der Spots ist  $i_T$  also geringer als über dem unbehandelten Titansubstrat. Das liegt daran, dass zum einen wenig HO<sub>2</sub><sup>-</sup> an Pt gebildet wird und zum anderen, dass HO<sub>2</sub><sup>-</sup> katalytisch an Pt zersetzt wird. Aus diesen Messungen wird deutlich, dass unter diesen Bedingungen Pulslängen von 1 s besser geeignet sind, die Katalysator-Spots zu charakterisieren.

Aufgrund dieser Experimente wurde eine Reihe an Experimenten mit einer Pulslänge von 1 s durchgeführt, bei denen  $E_s$  variiert wurde. Die Messreihe, in der der RC-Teil dargestellt ist, ist in Abbildung 67 gezeigt. Es ist jeweils der Endwert des dritten Pulses (Tabelle 8), also  $i_T$  bei 2.46 s, aufgetragen.



Abbildung 67: 4D-RC-SG/TC-Messung an einer Pt-Testbibliothek auf Titan: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) bei a)  $E_S = 1.0$  V vs. RHE, b)  $E_S = 0.8$  V, c)  $E_S = 0.6$  V und d)  $E_S = 0.4$  V mit d = 30 µm,  $\Delta x = \Delta y = 75$ ,  $v_T = 100$  µm/s und  $t_{delay} = 0$  s in Ar-gespülter 50 mM NaOH; CA-Parameter an ME: s. Tabelle 8 mit  $t_P = 1$  s, aufgetragen ist  $i_T$  bei t = 2.46 s.

In Abbildung 67a ist die Darstellung von  $i_T$  gezeigt, die sich bei  $E_S = 1.0$  V ergibt. Es sind keine Spots zu erkennen und das Signal liegt zwischen -7.4 nA und -6.2 nA. Wird  $E_S$  auf 0.8 V gesetzt (Abbildung 67b), so werden die Spots sichtbar. An zwei Spots  $(x/\mu m, y/\mu m) = (1800, 2000)$  und (1000, 1800) liegt  $i_T$  bei -5.0 nA. Oberhalb der anderen Spots ist  $i_T$  geringer und liegt ungefähr bei -5.4 nA. Bei  $E_S = 0.6$  V (Abbildung 67c) und  $E_S = 0.4$  V (Abbildung 67d) dreht sich das Verhältnis um und  $i_T$  über den Spots  $(x/\mu m, y/\mu m) = (1800, 2000)$  und (1000, 1800) ist nun kleiner als über den anderen Spots. Das bedeutet, dass die Signalunterschiede zwischen den einzelnen Spots nicht ausschließlich durch die Verkippung der Probe zustande kommen können. (Die Messung bei  $E_S = 0.4$  V wurde als erstes durchgeführt, dann: 1.0 V, 0.8 V und 0.6 V). Bei  $E_S = 0.6$  V sinkt das Signal oberhalb der Spots auf minimal ~-3.4 nA. Wird  $E_S$  auf 0.4 V gesetzt, also ein Potential, bei dem die Spots eine höhere Aktivität aufweisen, so sinkt der Strom oberhalb der Spots nicht stärker ab, sondern lediglich auf -4.5 nA. Die Spots sind außerdem weniger klar voneinander getrennt dargestellt, da sich das Diffusionsfeld weiter ausbreitet, der Einfluss durch die aktiven Spots also weiter an der ME detektiert werden kann.

In Abbildung 68 ist der SG/TC-Teil dieses 4D-Modus dargestellt. Aufgetragen ist jeweils der Endpunkt des sechsten Pulses bei 5.46 s (Tabelle 8).



Abbildung 68: 4D-RC-SG/TC-Messung an einer Pt-Testbibliothek auf Titan: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) bei a)  $E_S = 1.0$  V vs. RHE, b)  $E_S = 0.8$  V, c)  $E_S = 0.6$  V und d)  $E_S = 0.4$  V mit d = 30 µm,  $\Delta x = \Delta y = 75$ ,  $v_T = 100$  µm/s und  $t_{delay} = 0$  s in Ar-gespülter 50 mM NaOH; CA-Parameter an ME: s. Tabelle 8 mit  $t_P = 1$  s, aufgetragen ist  $i_T$  bei t = 5.46 s.

Bei  $E_S = 1.0$  V (Abbildung 68a) und  $E_S = 0.8$  V (Abbildung 68b) sind keine Spots zu erkennen.  $i_T$  liegt hauptsächlich in einem Bereich um 0.15 nA ( $E_S = 1.0$  V) bzw. um 0.22 nA ( $E_S = 0.8$  V). Bei  $E_S = 0.6$  V (Abbildung 68c) werden die Spots deutlich. Das Signal ist jedoch geringer als an dem unbehandelten Substrat. Dies ist auch bei  $E_{\rm S} = 0.4$  V (Abbildung 68d) der Fall, wo die Spots zwar noch zu erkennen sind, aber nicht mehr deutlich voneinander getrennt dargestellt werden können. Dieser Effekt ist bereits bei der vorhergehenden Messung erklärt worden. Insgesamt lässt sich sagen, dass Pt als Beispiel-Katalysatormaterial nur beschränkt geeignet ist. Es ist zwar gut erforscht, jedoch ist es sehr selektiv für den Vierelektronen-Pfad. Dadurch kann die Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> nicht besonders gut untersucht werden. Des Weiteren zersetzt sich HO<sub>2</sub><sup>-</sup> katalytisch an Pt, sodass die ohnehin schon geringen Mengen HO<sub>2</sub><sup>-</sup> noch schlechter detektierbar sind.<sup>[169]</sup>

# 11.3.6 TG/SC-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

Die Pt-Spots, die zuvor auf GC gedruckt wurden, konnten mit dem TG/SC-Modus nicht dargestellt werden, da das Hintergrundsignal durch das GC-Substrat zu groß ist (Abbildung 53, Abschnitt 11.2.3). Mit der Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan wurde überprüft, ob sich Titan als Substratmaterial für diesen Modus besser eignet als GC.

In Abbildung 69 sind die TG/SC-Messungen der Pt-Spots auf Titan dargestellt. Die Messparameter waren bei jeder Messung dieselben, nur  $E_S$  wurde variiert. Dargestellt ist  $i_S$ . Der Strom  $i_T$ , der an die ME angelegt wurde, betrug 420 nA und war während der Messungen stabil.



Abbildung 69: Darstellung von  $i_S$  bei a)  $E_S = 1.0$  V vs. RHE, b)  $E_S = 0.8$  V, c)  $E_S = 0.6$  V und d)  $E_S = 0.4$  V an einer Pt-Testbibliothek auf Titan mit einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \mu m$ , RG = 13.3) mit  $i_T = 420$  nA bei  $d = 30 \mu m$ ,  $\Delta x = 25 \mu m$ ,  $\Delta y = 50 \mu m$  und  $v_T = 50 \mu m/s$  und  $t_{delay} = 0.2$  s in Ar-gespülter 50 mM NaOH.

Bei  $E_S = 1.0$  V ist kein Signal zu erkennen, da keine ORR am Substrat stattfindet (Abbildung 69a). Bei der Verringerung von  $E_S$  auf 0.8 V (Abbildung 69b) werden die Spots leicht sichtbar. Bei  $E_S = 0.6$  V (Abbildung 69c) steigt der Reduktionsstrom an den Spots weiter an, sodass  $i_S$  an den Spots bis zu -2.4 µA beträgt. Eine weitere Verringerung auf  $E_S = 0.4$  V (Abbildung 69d) hat einen weiteren Anstieg des Reduktionsstroms bei gleichbleibender Sauerstoffbildung an der ME zur Folge. Diese Methode ist also dafür geeignet, die Aktivität der Pt-Spots darzustellen, wobei der Unterschied zwischen den Signalen über den Spots und über den unmodifizierten Bereichen des Substrats sehr gering sind. In diesem Fall handelt es sich um Pt, also einen sehr aktiven Katalysator. Es ist möglich, dass weniger aktive Katalysatorkompositionen einen kaum detektierbaren Kontrast ergeben.

#### 11.3.7 FB-Modus zur Charakterisierung der Pt-Testbibliothek auf Titan

Für die Charakterisierung der Pt-Testbibliothek im FB-Modus wurde eine Ag-QRE verwendet, da sich bei einer Konzentration von 5 mM keine RHE herstellen ließ. Das Potential für die Bildung von  $O_2$  aus OH musste deshalb an jedem Versuchstag neu bestimmt werden, da sich das Potential der Ag-QRE mit der Zeit verschieben kann. In Abbildung 70 ist das CV an der Au-ME bei v = 0.01 V/s dargestellt. Unter diesen Bedingungen wird ein Plateau im Stromsignal bei 0.8 V vs. Ag-QRE sichtbar, das sich kurz vor der Zersetzung des Lösungsmittels befindet. Bei diesem Potential wird  $O_2$  aus OH generiert.



Abbildung 70: CV-Ausschnitt an einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \mu m$ , RG = 18.4) v = 0.01 V/s in Ar gespülter 5 mM NaOH.

Zur Bestimmung der  $E_S$ -Werte aus einem CV der Pt-Bibliothek (Abbildung 71) ergibt sich der Potentialbereich von  $E_S = 0.2$  V bis  $E_S = -0.2$  V, in dem die ORR einsetzt. Bei dieser Konzentration an NaOH sind keine Adsorptionspeaks durch die Pt-Spots zu erkennen.



Abbildung 71: CV der Pt-Testbibliothek auf Titan v = 0.1 V/s in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

In Abbildung 72 sind die Messungen der Pt-Testbibliothek im FB-Modus dargestellt. Bei  $E_S = 0.2$  V vs. Ag-QRE (Abbildung 72a) sind die Spots zu erkennen, es ist jedoch um umliegenden Substrat keine Signalerhöhung an der ME zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass bei diesem Potential an den Pt-Spots keine ORR abläuft. Wird  $E_S$ auf 0.0 V (Abbildung 72b) gesetzt, so steigt der Feedback oberhalb der Spots im Vergleich zum umgebenden Titansubstrat leicht an. Die ORR findet also statt und wird detektiert. Wird die Triebkraft für diese Reaktion weiter erhöht,  $E_S$  also verringert, ( $E_S = -0.2$  V, Abbildung 72c), ist der Feedback am Rand der Spots höher als in der Mitte, wo das Signal auf ein Niveau, das dem Titansubstrat entspricht, absinkt.





Abbildung 72: Darstellung von  $i_T$  einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \ \mu m$ , RG = 18.4) mit  $E_T = 0.8 \ V$  vs. Ag-QRE an einer Pt-Testbibliothek im FB-Modus bei a)  $E_S = 0.2 \ V$ , b)  $E_S = 0.0 \ V$  und c)  $E_S = -0.2 \ V$  auf Titan bei  $d = 30 \ \mu m$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu m$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu m$ ,  $v_T = 50 \ \mu m/s$  und  $t_{delay} = 0.2 \ s$  in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

Anders als bei anderen Modi, kann der Grund hier nicht in der gehinderten Diffusion aus dem Lösungsvolumen in den Bereich zwischen ME und Substrat liegen, da die Quelle für die reaktive Spezies, in diesem Fall O<sub>2</sub>, nicht das Lösungsvolumen darstellt, sondern diese direkt an der ME generiert wird. Am Rand der Spots steht weniger aktive Fläche unterhalb der ME zur Verfügung. Befindet sich die ME mittig über dem Spot, so diffundiert und reagiert an der ME gebildetes O<sub>2</sub> möglicherweise nicht ausschließlich zum Substrat direkt unter der ME, sondern auch zu dem umliegenden aktiven Spot, der über den Rand der ME hinausgeht. Da nur ein Teil des O<sub>2</sub> direkt unter der ME reduziert wird, diffundiert auch nur ein geringer Teil OH<sup>-</sup> zurück zur ME. Ein weiterer Grund kann eine mögliche Inhomogenität innerhalb der einzelnen Spots sein. Bei keiner der SEM-Aufnahmen konnte ein Kaffeering-Effekt ausgemacht werden, eine ungleichmäßige Materialverteilung ist trotzdem nicht auszuschließen. Speziell beim FeedbackModus ist der pH-Wert der Lösung für die Messung entscheidend. Durch den lokalen Verbrauch von OH<sup>-</sup>-Ionen, ergibt sich eine lokale pH-Wertänderung, die sich möglicherweise mittig oberhalb der Spots stärker auswirkt. Letztendlich lässt sich dieser Effekt an dieser Stelle nicht erklären, es können lediglich Vermutungen gefunden werden.

## 11.4 Charakterisierung einer Oxid-Bibliothek auf Titan

Die vorangegangenen Messungen haben gezeigt, dass GC aktiv für die ORR ist, sich die Aktivität außerdem verändert und nicht konstant verhält. Des Weiteren entsteht bei der ORR an GC HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, das beim SG/TC-Modus detektiert wird. Aufgrund dieses elektrochemischen Verhaltens des GC-Substrats wurden die folgenden Oxid-Bibliotheken ausschließlich auf Titan gedruckt und elektrochemisch charakterisiert. Der Nachteil des Titansubstrats besteht darin, dass das Potentialfenster zu kathodischen Potentialen kleiner ist als bei GC. Da innerhalb des elektrochemischen Fensters keine ORR an Titan detektiert werden konnte, wurde sich letztendlich für dieses Material als Trägermaterial der Oxid-Bibliotheken entschieden.

In Abbildung 73 ist das Foto einer Bibliothek dargestellt, bei der sich in jeder Reihe die Oxide jeweils eines Übergangsmetalls befinden. Es wurden jeweils 25 Tropfen der entsprechenden Metallacetat-Vorläuferverbindung gedruckt. In der oberen Reihe, die hellgrau erscheint, wurden 25 Tropfen der Nickelacetatlösung gedruckt. Die Spots in der mittleren Reihe bestehen aus Cobaltoxid(en) und die untere Reihe aus Manganoxid(en). Nach dem Drucken wurden die Spots einem Kalzinierungsprozess unterzogen, bei dem sich aus den Acetatverbindungen Oxide bilden.<sup>[117, 118, 170]</sup>



Abbildung 73: Foto der Ni/Co/Mn-Bibliothek vor den Messungen mit einer Skala in cm

Zur Überprüfung der Beschaffenheit der Spots wurden SEM-Messungen mit Hilfe von Patrick Schwager durchgeführt. In Abbildung 74 ist jeweils der erste Spot aus einer Reihe dargestellt. An dieser Stelle kann nicht bestimmt werden, um welche Oxide der einzelnen Übergangsmetalle es sich genau handelt. Neben den reinen Oxiden können auch Mischungen unterschiedlicher Oxide vorliegen. Da es bei der kombinatorischen Charakterisierung darum geht, zunächst ohne großen Aufwand einen ersten Eindruck über die Aktivität unterschiedlicher Katalysatoren zu erhalten, ist es hier nicht notwendig, die Oxide genau zu bestimmen.



Abbildung 74: SEM-Aufnahmen der ersten Spalte der Ni/Co/Mn-Bibliothek vor den elektrochemischen Messungen mit a) Nickeloxid, b) Cobaltoxid und c) Manganoxid. Es wurden jeweils 25 Tropfen der entsprechenden Vorläuferverbindung gedruckt mit Pulsspannung = 65 V und Pulsdauer = 25  $\mu$ s.

Der Katalysator-Spot, der aus Nickeloxid besteht (Abbildung 74a), weist in der Mitte Risse auf, die zum Rand hin kleiner werden. An einigen Stellen ist das Substrat nicht mit Katalysatormaterial bedeckt. Abbildung 74b zeigt den Cobaltoxid-Spot, der im Vergleich zum Nickeloxid sehr viel homogener erscheint. Er ist lediglich von einigen langen, dünnen Rissen, die von der Mitte ausgehen, durchzogen. Der Manganoxid-Spot (Abbildung 74c) ist besonders stark durch Schollenbildung geprägt. Es erscheint, als ob sich in der Mitte ein runder Bereich gebildet hat, der größere Schollen aufweist als der äußere Bereich.

#### 11.4.1 SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan

Die Oxid-Bibliothek, die aus Nickeloxiden, Cobaltoxiden und Manganoxiden besteht<sup>[117, 118, 170]</sup>, wurde mittels SG/TC-Modus auf ihre Selektivität bei der ORR untersucht. Zunächst wurde eine ME mit einem  $r_{\rm T} = 15.9$  (*RG* = 13.3) benutzt. In Abbildung 75 ist das CV der Bibliothek dargestellt, das in einem zuvor ermittelten Potentialbereich eines Titansubstrats gemessen wurde (Abbildung 46).



Abbildung 75: CV der Oxid-Bibliothek bei v = 0.05 V/s in luftgesättigter 50 mM NaOH.

Es ist zu erkennen, dass der Strom in diesem Potentialbereich durchgehend positiv ist, was gegen eine ORR spricht, welche wiederum Bedingung für die Bildung von  $HO_2^-$  ist. Die ORR könnte jedoch auch durch Oxidationsreaktionen überlagert werden, wodurch ein positives Vorzeichen entsteht. In Abbildung 76 ist die SG/TC-Messung bei  $E_S = 0.6$  V vs. RHE dargestellt. Diese Messung wurde durchgeführt, da an Pt die ORR bereits bei 0.6 V stattfindet.



Abbildung 76: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 1.2$  V vs. RHE an einer Oxid-Bibliothek im SG/TC-Modus, bei  $E_S = 0.6$  V mit d = 30 µm,  $\Delta x = 25$  µm,  $\Delta y = 50$  µm,  $v_T = 100$  µm/s und  $t_{delay} = 0.5$  s in luftgesättigter 50 mM NaOH.

Die Oxid-Spots sind bei  $E_S = 0.6$  V nicht zu erkennen. Ein CV, das einen weiteren Potentialbereich erfasst, ist in Abbildung 77 dargestellt.



Abbildung 77: CV an Oxid-Bibliothek über weiten Potentialbereich bei v = 0.1 V/s in 50 mM NaOH, markiert ist der kleinste Wert  $E_s$  bei dem  $i_s < 0$  µA.

Ab ~0.3 V nimmt der  $i_S$  einen negativen Wert an. Das CV an der Bibliothek hat sich nach der Aufnahme des ersten CVs (Abbildung 75) verändert, da hier bei 0.3 V noch ein positiver Strom von 6 µA vorlag. Der positive Strom bei höheren  $E_S$  bedeutet, dass hier entweder keine ORR stattfindet, oder der Strom, der aus der ORR resultiert, von einer Oxidationsreaktionen überlagert wird. Die weiteren Messungen wurden bei  $E_S$ -Werten durchgeführt, bei denen ein negativer Substratstrom vorlag (0.35 V - 0.2 V). Weiter wurde  $E_S$  nicht in den kathodischen Bereich verändert, da bereits bei den verwendeten  $E_S$  mit Wasserstoffentwicklung zu rechnen ist. Die SG/TC-Aufnahmen sind in Abbildung 78 dargestellt. Die Spots sind so angeordnet, dass die beiden linken Spots aus Mn-, die mittleren Spots aus Co- und die beiden rechten Spots aus Ni-Oxiden bestehen.



Abbildung 78: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 1.2$  V vs. RHE im SG/TC-Modus an einer Oxid-Bibliothek, bei a)  $E_S = 0.35$  V, b)  $E_S = 0.3$  V, c)  $E_S = 0.25$  V und d)  $E_S = 0.2$  V mit d = 30 µm,  $\Delta x = 25$  µm,  $\Delta y = 50$  µm,  $v_T = 100$  µm/s und  $t_{delay} = 0$  s in 50 mM NaOH.

Bei  $E_{\rm S} = 0.35$  V (Abbildung 78a),  $E_{\rm S} = 0.3$  V (Abbildung 78b) und  $E_{\rm S} = 0.25$  V (Abbildung 78c) erscheinen die Mn- und Co-Spots durch deutlich unterschiedliche Signale als am umgebenden Substrat, wobei das Signal an den Spots geringer ist. Die Ni-Spots sind hier kaum zu erkennen. Erst bei  $E_{\rm S} = 0.2$  V (Abbildung 78d) sind diese deutlicher zu erkennen und haben ein höheres Signal als das umgebende Substrat. Die Mn- und Co-Spots sind hier nicht mehr zu erkennen. Da diese Messungen bei relativ geringen Spannungen, also hohen Überspannungen für die ORR durchgeführt wurden, findet in diesem Fall auch am Titansubstrat ORR bzw. Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> statt, die deutlich höher als an den Spots ist. Des Weiteren findet am Titan die Bildung von Wasserstoff statt, der ebenfalls an der ME umgesetzt wird. Diese Abbildungen wurden bei einer relativ hohen Schrittgeschwindigkeit von  $v_{\rm T} = 100 \,\mu\text{m/s}$  aufgenommen. Die Wartezeit vor jedem Messpunkt betrug 0 s. Dadurch kommen Artefakte zustande, die sich in Form von Streifen in y-Richtung in der Abbildung zeigen.



Abbildung 79: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) bei  $E_T = 1.2$  V an einer Oxid-Bibliothek im SG/TC-Modus mit  $E_S = 0.3$  V,  $d = 30 \mu m$ ,  $\Delta x = 25 \mu m$ ,  $\Delta y = 50 \mu m$ ,  $v_T = 100 \mu m/s$  und  $t_{delay} = 0.5$  s.

Eine weitere Messung mit einer Wartezeit von 0.5 s wurde bei  $E_{\rm S} = 0.3$  V durchgeführt. Diese ist in Abbildung 79 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch die Wartezeit vor jedem Messpunkt die Artefakte verschwinden.

In dieser Messanordnung konnten die unterschiedlichen Raten der HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bildung an den unterschiedlichen Katalysatoren dargestellt werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Katalysatoren eine Aktivität für die ORR aufweisen. Aus diesen Messungen im SG/TC-Modus lassen sich jedoch keine Aussagen über die Güte der Katalysatoren treffen. Der SG/TC-Modus bestimmt lediglich die Selektivität in Bezug auf die ORR. Erst in Kombination mit der Bestimmung der Aktivität lassen sich umfangreiche Aussagen treffen.

## 11.4.2 RC-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan

Für die Charakterisierung mittels 3D-RC-Modus wurde zunächst eine Messung bei  $E_{\rm S} = 0.35$  V und  $E_{\rm T} = 0.5$  V durchgeführt, die in Abbildung 80 dargestellt ist.



Abbildung 80: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) bei  $E_T = 0.5$  V an einer Oxid-Bibliothek im RC-Modus mit  $E_S = 0.35$  V,  $d = 30 \mu m$ ,  $\Delta x = 25 \mu m$ ,  $\Delta y = 50 \mu m$ ,  $v_T = 100 \mu m/s$  und  $t_{delay} = 0.5$  s in 50 mM NaOH.

Oberhalb der Mn-Spots ist eine leichte Reduzierung des Signals  $i_T$  zu erkennen ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (600, 400) und (600, 1300). An den anderen Spots ist keine signifikante Veränderung von  $i_T$  zu erkennen, was gegen eine Aktivität bezüglich der ORR spricht. Wird ein polynomisches Flatten mit einem Polynom erster Ordnung mit dieser Messung durchgeführt, ergibt sich Abbildung 81. Hierbei handelt es sich um eine mathematische Bearbeitung der Daten, wodurch Effekte, wie die Verkippung einer Probe oder Konzentrationsveränderungen minimiert werden können



Abbildung 81: Darstellung von  $i_{\rm T}$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_{\rm T} = 15.9$ , RG = 13.3) nach polynomischem Flatten bei  $E_{\rm T} = 0.5$  V an einer Oxid-Bibliothek im RC-Modus mit  $E_{\rm S} = 0.35$  V,  $d = 30 \,\mu$ m,  $\Delta x = 25 \,\mu$ m,  $\Delta y = 50 \,\mu$ m,  $v_{\rm T} = 100 \,\mu$ m/s und  $t_{\rm delay} = 0.5$  s in 50 mM NaOH.

Durch das polynomische Flatten werden Effekte wie Konzentrationsänderungen, oder eine Verkippung der Probe minimiert. Durch das Bearbeiten der Daten werden auch die anderen Spots sichtbar. Die Bearbeitung bringt jedoch auch immer das Risiko der Fehlinterpretation mit sich. Nach dieser Darstellung erscheint es, dass die Mn-Spots die höchste katalytische Aktivität, die Co-Spots eine geringere und die Ni-Spots eine nicht messbare Aktivität aufweisen.

Eine Messreihe mit variierendem  $E_S$  wurde anschließend bei  $E_T = 0.4$  V vs. RHE durchgeführt. Diese ist in Abbildung 82 dargestellt.  $E_T$  wurde zunächst auf 0.4 V gesetzt, um die Auflösung zu erhöhen, da die ME so stärker mit dem Substrat um den gelösten Sauerstoff konkurriert.



Abbildung 82: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 0.4$  V einer Oxid-Bibliothek im RC-Modus mit a)  $E_S = 0.35$  V vs. RHE, b)  $E_S = 0.3$  V, c)  $E_S = 0.25$  V und d)  $E_S = 0.2$  V bei  $d = 30 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \,\mu\text{m}$ ,  $v_T = 100 \,\mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0$  s in luftgestättigter 50 mM NaOH.

Bei  $E_{\rm S} = 0.35$  V (Abbildung 82a) sind die Spots schemenhaft zu erkennen und heben sich kaum von dem Signal ab, das vom unbearbeiteten Substrat stammt. Wird  $E_{\rm S}$  auf 0.3 V gesetzt (Abbildung 82b), so sind die Spots etwas deutlicher zu erkennen. Das Signal über den Ni-Spots ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (2500, 400) und (2500, 1400) hebt sich am deutlichsten ab, ist jedoch insgesamt am niedrigsten (-1.6 nA), was dafür spricht, dass die Ni-Spots die geringste Aktivität aufweisen. Die Mn-Spots ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (900, 400) und (900, 1300) weisen in dieser Messung die höchste Aktivität auf. Dieser Trend setzt sich auch bei  $E_{\rm S} = 0.25$  V (Abbildung 82c) und  $E_{\rm S} = 0.2$  V (Abbildung 82d) fort, wobei die größte Signalverringerung ( $i_{\rm T} = 0$  nA) durch das Substrat selber entsteht.

Ein paar Tage später wurde eine zweite Messreihe mit  $E_T = 0.5$  V durchgeführt. Zuvor wurde erneut ein CV der Probe gemessen. Die CVs von der ersten und der zweiten Messreihe sind in Abbildung 83 dargestellt. Bei dem ersten CV (Abbildung 83a) weist der Strom  $i_S$  erst bei deutlich geringeren Potentialen ein negatives Vorzeichen auf, als es bei dem CV, das sieben Tage später aufgenommen wurde (Abbildung 83b) der Fall ist. Dass sich das Potential der RHE verschoben haben könnte, wurde durch die Aufnahme von CVs an der ME ausgeschlossen.



Abbildung 83: CV der Oxid-Bibliothek a) am Anfang der Messreihe und b) sieben Tage später bei v = 0.1 V/s in luftgesättigter 50 mM NaOH.

Da sich das CV des Substrats verschoben hat, wurden Messungen in einem anderen  $E_{s}$ -Bereich durchgeführt, als in Abbildung 82. Diese sind in Abbildung 84 dargestellt.



Abbildung 84: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 0.5$  V an einer Oxid-Bibliothek auf Titan im RC-Modus bei a)  $E_S = 1.0$  V vs. RHE, b)  $E_S = 0.8$  V, c)  $E_S = 0.6$  V, d)  $E_S = 0.4$  V, e)  $E_S = 0.3$  V, f)  $E_S = 0.25$  V und g)  $E_S = 0.2$  V bei d = 30 µm,  $\Delta x = 25$  µm,  $\Delta y = 50$  µm,  $v_T = 100$  µm/s,  $t_{delay} = 0$  s in luftgesättigter 50 mM NaOH.

Bei  $E_{\rm S} = 1.0$  V (Abbildung 84a),  $E_{\rm S} = 0.8$  V (Abbildung 84b) und  $E_{\rm S} = 0.6$  V (Abbildung 84c) lassen sich keine Spots erkennen. Der Strom  $i_{\rm T}$  variiert nur sehr gering innerhalb einer Messung, was durch Konzentrationsgradienten zu erklären ist. In Abbildung 84d beträgt  $E_{\rm S}$  0.4 V. Hier variiert  $i_{\rm T}$  etwas stärker (um fast 2 nA), Spots sind

jedoch nicht zu erkennen. Erst bei  $E_S = 0.3$  V lassen sich die Spots darstellen (Abbildung 84e). Auch hier erscheint die Aktivität wieder geringer als über dem unbearbeiteten Titansubstrat. Bei  $E_T = 0.4$  V und  $E_S = 0.3$  V war dies ebenfalls der Fall. Hier sind jedoch Unterschiede in der Aktivität der unterschiedlichen Spots zu erkennen (Abbildung 82 b), was bei  $E_T = 0.5$  V nicht mehr der Fall ist. Daher scheint die höhere Triebkraft für die ORR an der ME die Auflösung zu verbessern. Ein anderer Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse könnte sein, dass sich das Substrat offensichtlich verändert hat (Abbildung 83). Bei  $E_S = 0.25$  V (Abbildung 84f) scheinen die Ni-Spots am wenigsten aktiv, da  $i_T$  hier am geringsten ist. Wird  $E_S$  auf 0.2 V gesetzt (Abbildung 84g), so erscheinen die Co-Spots am aktivsten, die Mn- und Ni-Spots wirken ähnlich aktiv. Insgesamt ist jedoch das Signal oberhalb des Titansubstrats am höchsten.

### 11.4.3 TG/SC-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan

Bei der Charakterisierung der Oxid-Bibliothek im TG/SC-Modus wurde die Wartezeit zwischen den einzelnen Messpunkten  $t_{delay}$  auf 1 s gesetzt, um möglichst viel O<sub>2</sub> zu der Oberfläche diffundieren zu lassen und somit die Auflösung dieser Messung zu verbessern. In Abbildung 85 sind diese Messungen dargestellt.



Abbildung 85: Darstellung von  $i_s$  einer Oxid-Bibliothek auf Titan im TG/SC-Modus bei a)  $E_s = 0.35$  V, b)  $E_s = 0.3$  V, c)  $E_s = 0.25$  V, und d)  $E_s = 0.2$  V bei d = 30 µm,  $\Delta x = 25$  µm,  $\Delta y = 50$  µm,  $v_T = 100$  µm/s,  $t_{delay} = 0.5$  s und  $i_T = 430$  nA in Ar-gespülter 50 mM NaOH.

Da der Strom *i*<sub>S</sub> stark mit dem Verlauf der Messung variiert, ist in allen Messungen jeweils nur der untere Bereich der Bibliothek dargestellt, in dem sich die Spots befinden. Bei  $E_S = 0.35$  V (Abbildung 85a) und  $E_S = 0.3$  V (Abbildung 85b) sind keine Signalunterschiede durch die Spots zu erkennen. Mit sinkendem  $E_S$  steigt der Reduktionsstrom am Substrat an. Bei  $E_S = 0.25$  V (Abbildung 85c) und  $E_S = 0.2$  V (Abbildung 85d) sind verschwommene Strukturen zu erkennen, die auf die Katalysator-Spots zurückzuführen sein können ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (600, 1500) und (2500, 1200). Diese sind jedoch sehr unklar und lassen keine Aussagen über die Aktivität der Spots zu.

#### 11.4.4 FB-Modus zur Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan

Die Charakterisierung der Oxid-Bibliothek auf Titan erfolgte mit einer Au-ME. Das benötigte Potential  $E_T$  zur Erzeugung von O<sub>2</sub> aus OH<sup>-</sup> wurde aus dem CV bestimmt, das in Abbildung 86 gezeigt ist.



Abbildung 86: CV an einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \mu m$ , RG = 18.4) mit v = 0.01 V/s in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

Bei  $E_{\rm T} = 0.5$  V vs. Ag-QRE liegt ein leichtes Plateau vor, bei diesem Potential wird O<sub>2</sub> noch nicht aus dem Lösungsmittel, sondern aus den OH<sup>-</sup>-Ionen in der Lösung gebildet. Diese Reaktion erlaubt die Durchführung des FB-Modus in alkalischer Lösung.<sup>[97]</sup> Zur Bestimmung von  $E_{\rm S}$  für die Durchführung der Messungen wurde zunächst ein CV am Substrat gemessen (Abbildung 87).



Abbildung 87: CV der Oxid-Bibliothek auf Titan bei v = 0.1 V/s in 5 mM Ar-gespülter NaOH.

 $E_{\rm S}$  wurde zunächst zwischen -0.4 V und -0.6 V variiert (Abbildung 88a - c). Nachdem erst bei  $E_{\rm S} = -0.6$  V Signale an den Spots deutlich wurden, wurde  $E_{\rm S}$  weiter auf -0.65 V gesetzt (Abbildung 88d).



Abbildung 88: Darstellung von  $i_T$  einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \ \mu\text{m}$ , RG = 18.4) an einer Oxid-Bibliothek im FB-Modus bei a)  $E_S = -0.4 \ \text{V}$  vs. Ag-QRE, b)  $E_S = -0.5 \ \text{V}$ , c)  $E_S = -0.6 \ \text{V}$  und d)  $E_S = -0.65 \ \text{V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 100 \ \mu\text{m}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.5 \ \text{s}$  in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

Bei  $E_S = -0.4$  V (Abbildung 88a) sind keine Signalunterschiede oberhalb der Katalysator-Spots zu erkennen. Ebenso bei  $E_S = -0.5$  V (Abbildung 88b). Bei  $E_S = -0.6$  V (Abbildung 88c) sind die Spots zu erkennen. Das Signal oberhalb der Spots ist geringer als über dem unbehandelten Titansubstrat. Am geringsten ist das Signal über den linken Spots bei  $(x/\mu m, y/\mu m) = (600, 400)$  und (600, 1200), die aus Manganoxid bestehen. Das bedeutet, dass diese Spots bei diesem  $E_S$  die geringste Aktivität aufweisen. Die Spots mit der höchsten Aktivität liegen im Bild rechts bei  $(x/\mu m, y/\mu m) = (2500, 400)$ und (2500, 1300) und bestehen aus Nickeloxid.

Bei  $E_{\rm S}$ = -0.65 V (Abbildung 88d) verhält es sich mit den Aktivitäten der Katalysator-Spots wie bei  $E_{\rm S}$  = -0.6 V. Die Aktivität an den Mangan-Spots ist am geringsten und an den Nickel-Spots am höchsten. Insgesamt ist das Signal an den Spots jedoch deutlich geringer als am umgebenden Substrat, was für keine besonders aktiven Katalysator-Spots spricht.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die verwendeten Messmodi prinzipiell funktionieren, um die Katalysator-Spots zu charakterisieren. Lediglich der TG/SC-Modus ist nicht sensitiv genug, um die eher wenig aktiven Spots darzustellen. Die Verwendung von Titan als Substratmaterial ist an dieser Stelle nicht ideal, da für die ORR an den Katalysator-Spots eine so hohe Überspannung benötigt wird, dass an dem Titansubstrat ebenfalls ORR stattfindet. Titan wäre somit nur für Katalysatoren geeignet, die aktiver sind, und somit eine geringere Überspannung für die ORR benötigen.

# 11.5 Charakterisierung einer Mn/Co-Bibliothek auf Titan

Als Beispiel für eine kombinatorische Katalysatorbibliothek wurde ein System bestehend aus Mangan- und Cobaltoxid gewählt. Beide Oxide weisen als Einzelkomponenten zum einen eine vergleichsweise hohe Aktivität für die ORR auf, zum anderen zeichnen sie sich durch besondere Stabilität im alkalischen Medium aus.<sup>[171]</sup> In Abbildung 89a ist ein Foto der Bibliothek nach dem Ofenprozess und vor den elektrochemischen Messungen dargestellt. Die linke obere Ecke wurde markiert, um den "Startpunkt" der Bibliothek zu identifizieren. Abbildung 89b zeigt das Druckschema der Mn/Co-Bibliothek. In jedem Tropfen befinden sich insgesamt 25 Tropfen der Vorläuferverbindungen, wobei die erste Zahl für die Anzahl der gedruckten Tropfen Mn- Vorläuferverbindung und die zweite Zahl für die Anzahl gedruckter Tropfen Co- Vorläuferverbindung steht. Der erste Spot in der Ecke oben links besteht nur aus Manganoxid. Die Menge an Manganoxid sinkt mit jedem weiteren Spot ab, während die Menge Cobaltoxid ansteigt. Der letzte Tropfen in der Ecke unten rechts besteht dann nur noch aus Cobaltoxid.



Abbildung 89: a) Foto der Mn/Co-Bibliothek auf Titan vor den elektrochemischen Messungen und b) Schema der Tropfenverhältnisse von Mn/Co, Pulsspannung = 65 V und Pulslänge =  $25 \ \mu$ s.

Um die Beschaffenheit der Spots auf eventuelle Kaffeering-Effekte zu untersuchen, wurden SEM-Aufnahmen von der Mn/Co-Bibliothek mit der freundlichen Hilfe von Patrick Schwager durchgeführt. Diese sind in Abbildung 90 dargestellt.



Abbildung 90: SEM-Messung der Mn/Co-Bibliothek vor den elektrochemischen Messungen mit den Mn/Co-Verhältnissen, die in derselben Reihenfolge (a) - i)) dargestellt sind. Jeder Spot besteht aus insgesamt 25 Tropfen, die mit einer Pulsspannung von 65 V und einer Pulslänge von 25 µs gedruckt wurden.

In Abbildung 90a ist ein Spot dargestellt, der ausschließlich aus Manganoxid besteht und kein Cobaltoxid enthält. Die Struktur erscheint nicht homogen, sondern als ob sich während des Ofenprozesses von der Mitte des Spots aus Schollen bilden. Bei den Mischungen mit 88 % Mn (Abbildung 90b), 76 % Mn (Abbildung 90c), 64 % Mn (Abbildung 90d) und 52 % Mn (Abbildung 90d) besteht ein Großteil des Spots, von der Mitte ausgehend, aus diesen Schollen. Sinkt der Anteil an Mangan weiter ab auf 28 % (Abbildung 90g) und 8 % (Abbildung 90h), wird der Anteil der Schollen im Spot geringer. Bei dem reinen Cobalt-Spot (Abbildung 90i) erscheint die Fläche homogen. Bei keinem der Spots ist ein ausgebildeter Kaffeering-Effekt zu erkennen. Ein Vergleich mit den SEM-Aufnahmen der einzelnen Oxide (Abbildung 74) zeigt, dass die inhomogene Struktur innerhalb der einzelnen Spots nicht zwingend durch fehlende Durchmischung der Einzelkomponenten entsteht. Auch die Aufnahmen der Spots, die aus dem Oxid nur einer Komponente bestehen, weisen zum Teil mittig eine andere Struktur auf als am Rand.

Die Mn/Co-Bibliothek wurde im SG/TC-Modus, im RC-Modus und im FB-Modus elektrochemisch charakterisiert. Da sich in Abschnitt 12.5.3 gezeigt hat, dass der TG/SC-Modus für Katalysatoren mit schwacher Aktivität nicht ausreichend sensitiv ist, wurde dieser Modus nicht genutzt.

## 11.5.1 SG/TC-Modus zur Charakterisierung der Mn/Co-Bibliothek auf Titan

Die Mn/Co-Bibliothek wurde zunächst mittels SG/TC-Modus auf die Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> untersucht. Dazu wurde zunächst ein CV gemessen, das in Abbildung 91 dargestellt ist.



Abbildung 91: CV der Mn/Co-Bibliothek bei v = 0.1 V/s in 50 mM NaOH.

Bei konstantem  $E_T = 1.2$  V wurden Abbildungen bei unterschiedlichen  $E_S$  aufgenommen. Diese sind in Abbildung 92 gezeigt. Die Bibliothek ist in allen Messungen so angeordnet, dass in der oberen linken Ecke der Spot aus 100 % Mn und in der unteren rechten Ecke der Spot aus 100 % Co liegen. Dazwischen variiert die Zusammensetzung

entsprechend Abbildung 89. Die Lage der Spots in der Messzelle wurde ebenfalls mit einem digitalen Handmikroskop überprüft.





Abbildung 92: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 1.2 \ \text{V}$  vs. RHE an einer Mn/Co-Bibliothek im SG/TC-Modus, bei a)  $E_S = 0.4 \ \text{V}$ , b)  $E_S = 0.35 \ \text{V}$  und c)  $E_S = 0.3 \ \text{V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 70 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.4 \ \text{s}$  in 50 mM NaOH.

In Abbildung 92a ist die Messung bei  $E_S = 0.4$  V vs. RHE zu sehen. Die Spots lassen sich nicht darstellen. Insgesamt liegt der Strom  $i_T$  im größten Bereich der Abbildung zwischen 20 und 45 pA. Wird  $E_S$  auf 0.3 V gesetzt, so steigt der Strom an der ME etwas an und erreicht ein Maximum von 100 pA (Abbildung 92b). Bei  $E_S = 0.3$  V heben sich einige Spots etwas ab (Abbildung 92c). Bei  $(x/\mu m, y/\mu m) = (300, 1900)$ , (1200, 1900) und (2100, 1900) erscheinen Spots, die sich von dem umgebenden Substrat abheben. Die Abstände in *x*-Richtung liegen bei 900 µm, was den Druckparametern entspricht. Der Spot bei  $(x/\mu m, y/\mu m) = (1900, 300)$  weist das höchste Signal mit 21 pA und die größte Ausbreitung des Signals auf. Bei  $(x/\mu m, y/\mu m) = (300, 900)$  und (300, 200) scheinen sich weitere Spots abzuheben, an denen eine erhöhte HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Detektion stattfindet. Bei  $(x/\mu m, y/\mu m) = (1600, 1200)$  könnte ein weiterer Spot liegen, an dem jedoch deutlich weniger HO<sub>2</sub><sup>-</sup> detektiert wird, als am umgebenden Substrat. Hier liegt der Strom bei ~13 pA. Im restlichen Bereich der Bibliothek lassen sich keine weiteren Spots identifizieren und  $i_{T}$  liegt im Durchschnitt bei 15 - 16 pA.

Da die Messung bei  $E_S = 0.35$  V als erstes durchgeführt wurde, wurde diese direkt im Anschluss an diese Messreihe noch einmal wiederholt. Im Gegensatz zu der ersten Messung (Abbildung 92b), werden hier einige Spots deutlich (Abbildung 93). Ähnlich wie bei  $E_S = 0.3$  V (Abbildung 92c) erscheinen auch hier Spots bei ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (300, 1900), (300, 900) und (200, 300) mit einem erhöhten Signal von bis zu 26 pA. Bei ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (1600, 1000) und (1700, 1800) liegen Spots mit einem niedrigeren Signal als das umgebende Substrat. Hier wird also weniger HO<sub>2</sub><sup>-</sup> an der ME detektiert als an dem Titansubstrat.



Abbildung 93: Wiederholung der Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \mu m$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 1.2$  V vs. RHE im SG/TC-Modus an einer Mn/Co-Biblitothek, bei  $E_S = 0.35$  V mit  $d = 30 \mu m$ ,  $\Delta x = 25 \mu m$ ,  $\Delta y = 50 \mu m$ ,  $v_T = 70 \mu m/s$  und  $t_{delay} = 0.4$  s in luftgestättigter 50 mM NaOH.

Da sich die Messungen bei  $E_S = 0.35$  V unterscheiden, muss davon ausgegangen werden, dass sich die Katalysator-Spots mit der Zeit verändern und nicht stabil sind, wobei dieses Verhalten bei realen Katalysatoren ebenfalls auftreten kann.

#### 11.5.2 RC-Modus zur Charakterisierung der Mn/Co-Bibliothek auf Titan

Zur Charakterisierung der Aktivität der Mn/Co-Bibliothek mittels RC-Modus, wurde zunächst erneut ein CV von der Bibliothek gemessen. In Abbildung 94d ist das CV vom Messtag, an dem die RC-Messreihe aufgenommen wurde gezeigt. Abbildung 94a - c zeigen die CVs von den drei Messtagen davor. Es wird deutlich, dass sich die Biblio-

thek innerhalb der vier Tage verändert hat, da der Strom mit der Zeit bereits bei deutlich höheren Potentialen stark abfällt und bei 0.3 V, dem Endpotential des CVs, deutlich höhere Reduktionsströme erreicht.



Abbildung 94: CV der Mn/Co-Bibliothek am a) ersten Tag, b) zweiten Tag, c) dritten Tag und d) vierten Tag bei v = 0.1 V/s in 50 mM NaOH.

Die Messungen wurden bei denselben  $E_S$  durchgeführt, die beim SG/TC-Modus (Abbildung 92) verwendet wurden. An die ME wurde ein Potential von 0.4 V angelegt, was dazu führt, dass ME und Substrat um den gelösten Sauerstoff konkurrieren (Abbildung 95).


Abbildung 95: Darstellung von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 0.4 \ \text{V}$  vs. RHE an einer Mn/Co-Bibliothek im RC-Modus, bei a)  $E_S = 0.4 \ \text{V}$ , b)  $E_S = 0.35 \ \text{V}$  und c)  $E_S = 0.3 \ \text{V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 70 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.5 \ \text{s}$  in 50 mM NaOH.

Abbildung 95a zeigt die Messung bei  $E_S = 0.4$  V. Die Anordnung der Bibliothek ist dieselbe, wie beim SG/TC-Modus (Abbildung 92). Bei diesem  $E_S$  können keine Spots eindeutig dargestellt werden. Bei ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (200, 1800) und (2200, 1800) scheinen Regionen erhöhter Aktivität (geringeres  $i_T$ ) vorzuliegen, Spots lassen sich aber nicht eindeutig darstellen. Das Signal an der ME weist einen Verlauf von -6.2 nA zu -5.2 nA auf, das zeitlich bedingt zu sein scheint.

In Abbildung 95b ist die Messung bei  $E_S = 0.35$  V gezeigt. Hier treten die aktiven Regionen, die sich bei  $E_S = 0.4$  V gezeigt haben (Abbildung 95a) noch deutlicher auf. Im unteren Bereich der Abbildung scheint sich eine Region niedrigerer Aktivität vorzuliegen. Diese kristallisiert sich in Abbildung 95c ( $E_S = 0.3$  V) noch etwas weiter heraus und könnte auf Spots zurückzuführen sein. Eine klare Darstellung ist jedoch auch hier nicht möglich.

4.2

4.3

4.4

4.5

4.6

i / пА





Abbildung 96: Darstellung nach Polynomflatten (Polynom erster Ordnung) von  $i_T$  einer herkömmlichen Pt-ME ( $r_T = 15.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 13.3) mit  $E_T = 0.4 \text{ V}$  vs. RHE im RC-Modus an einer Mn/Co-Bibliothek, bei a)  $E_S = 0.4 \text{ V}$ , b)  $E_S = 0.35 \text{ V}$  und c)  $E_S = 0.3 \text{ V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 70 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.5 \text{ s}$  in 50 mM NaOH.

Da sich das Signal  $i_T$  mit der Zeit zu verändern scheint, wurden diese Abbildungen weiter bearbeitet, in dem ein Polynomflatten durchgeführt wurde. Das Ergebnis dieser Bearbeitung ist in Abbildung 96 gezeigt. Bei  $E_S = 0.35$  V (Abbildung 96b) und  $E_S = 0.3$  V (Abbildung 96c) ergeben sich keine Verbesserungen durch die Bearbeitung. Lediglich bei  $E_S = 0.4$  V (Abbildung 96a) scheinen in der mittleren Reihe der Spots durch die Bearbeitung dargestellt zu werden.

#### 11.5.3 FB-Modus zur Charakterisierung der Mn/Co-Bibliothek auf Titan

Die Mn/Co-Bibliothek wurde neben den bisher beschriebenen Messmodi auch im FB-Modus untersucht. Abbildung 97 zeigt das CV der Mn/Co-Bibliothek zur Bestimmung von  $E_S$  zur Aufnahme von Abbildungen. Die Messungen wurden bei  $E_S$ -Werten zwischen -0.4 V und -0.6 V vs. Ag-QRE durchgeführt, da hier  $i_s$  ein negatives Vorzeichen aufweist und das Stattfinden der ORR wahrscheinlich ist.



Abbildung 97: CV der Mn/Co-Bibliothek v = 0.1 V/s in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

Der Wert für  $E_{\rm T}$  muss für jeden Messzyklus neu bestimmt werden, da sich das Potential der QRE verschieben kann. Das CV zur Bestimmung von  $E_{\rm T} = 0.6$  V ist in Abbildung 98 dargestellt.



Abbildung 98: CV an Au-ME ( $r_T = 16.4 \mu m$ , RG = 18.4) v = 0.01 V/s in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

Die Messreihe zur Charakterisierung der Bibliothek mittels FB-Modus ist in Abbildung 99 dargestellt.



Abbildung 99: Darstellung von  $i_T$  einer Au-ME ( $r_T = 16.4 \ \mu\text{m}$ , RG = 18.4) mit  $E_T = 0.6 \ \text{V}$  vs. Ag-QRE im FB-Modus an einer Mn/Co-Bibliothek, bei a)  $E_S = -0.4 \ \text{V}$ , b)  $E_S = -0.5 \ \text{V}$  und c)  $E_S = -0.6 \ \text{V}$  mit  $d = 30 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta x = 25 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 50 \ \mu\text{m}$ ,  $v_T = 70 \ \mu\text{m/s}$  und  $t_{\text{delay}} = 0.4 \ \text{s}$  in Ar-gespülter 5 mM NaOH.

Abbildung 99a zeigt die Messung, die bei  $E_S = -0.4$  V durchgeführt wurde. Zu sehen sind zwei komplette Spot-Reihen, die den oberen Reihen der Bibliothek entsprechen (Abbildung 89, Mn/Co: 25/0 bis 10/15). Die untere Reihe ist nur teilweise zu sehen. Die Spots bei ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (2500, 1000) und (2500, 170) heben sich deutlich von den vier Spots ab, die auf der linken Seite der Abbildung zu erkennen sind. Sie weisen Werte von 10 nA bzw. 15 nA auf. Damit liegen diese Werte unterhalb bzw. im Bereich des Hintergrundsignals. Die vier anderen Spots weisen einen höheren  $i_T$  auf als der Hintergrundstrom. Das spricht dafür, dass die Aktivität dieser Spots höher ist als die des unbehandelten Titansubstrats. Die Spot-Reihe, die im unteren Teil der Abbildung beginnt, weist eine noch deutlich höhere Aktivität bezüglich der ORR auf, die Spots sind jedoch nicht komplett dargestellt, sodass eine Aussage hier schwer zu treffen ist. In Abbildung 99b ist die Messung dargestellt, die bei  $E_S = -0.5$  V durchgeführt wurde. Die beiden Spots auf der rechten Seite ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (2500, 1000) und (2500, 1700) weisen ähnliche Werte auf wie bei  $E_S = -0.4$  V. Diese Spots setzen sich zusammen aus einem Mn/Co-Verhältnis (Abbildung 89) von 10/15 Tropfen bei ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (2500, 1000) und 19/9 Tropfen bei ( $x/\mu m$ ,  $y/\mu m$ ) = (2500, 1700). Das Signal, das vom unbehandelten Titan resultiert, ist etwas höher als in der vorangegangenen Messung. Die Spots auf der linken Seite weisen eine signifikant höhere Aktivität auf.  $i_T$  liegt hier bei ungefähr 20 pA. Die maximalen Werte für  $i_T$  werden wieder von der unteren Reihe erreicht und liegen zwischen 20 - 40 pA. Die dritte Messung mit  $E_S = -0.6$  V ist in Abbildung 99c zu sehen. Der Trend, der sich aus den beiden anderen Messungen ergibt, setzt sich hier fort. Die Spots rechts weisen eine geringere Aktivität auf als die anderen Spots, die sich aktiver verhalten als das unbehandelte Substrat. Bei den Spots im linken Abschnitt erreicht  $i_T$  ca. 60 pA, die Spots unten weisen Werte von 60 - 110 pA auf. Der Hintergrundstrom liegt bei ungefähr 40 pA.

Diese Bibliothek konnte ausschließlich im FB-Modus dargestellt werden. Das spricht dafür, dass die Katalysatoren eine geringe Aktivität für die ORR aufweisen und der FB-Modus als einziger der hier durchgeführten SECM-Modi sensitiv genug ist, um den Unterschied zwischen den einzelnen Spots und dem unbehandelten Titansubstrat darzustellen. Eine Aussage über die HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bildung mittels SG/TC-Modus kann nicht getroffen werden, da die geringe Aktivität der Spots keine weitere Differenzierung über die Selektivität erlaubt.

## 11.6 Zusammenfassung Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken

In den vorangegangenen Kapiteln wurde systematisch auf die Charakterisierung von oxidischen Katalysatorbibliotheken mit gradueller Zusammensetzung hingearbeitet. Dabei wurden zunächst Titan und GC als Substratmaterialien auf ihre Aktivität und Selektivität bezüglich der ORR untersucht (Abschnitt 11.1). Anschließend wurden auf beide Substratmaterialien Testbibliotheken, bestehend aus Pt-Spots unterschiedlicher Größe, in den unterschiedlichen SECM-Modi charakterisiert (Abschnitt 11.2 und 11.3). Aus diesen Ergebnissen können mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden. Zum einen zeigte Titan ein deutlich stabileres elektrochemisches Verhalten als GC. An Titan konnten keine Unterschiede in Bezug auf die ORR bzw. die Bildung von  $HO_2^{-1}$  in  $O_2^{-1}$  angereicherter und  $O_2$ -freier Lösung festgestellt werden. Dies weist darauf hin, dass an Titan, im Gegensatz zum GC, keine ORR stattfindet.

Bei der Charakterisierung der Pt-Testbibliothek konnten an GC im RC- und FB-Modus ORR und im SG/TC-Modus HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bildung nachgewiesen werden, wodurch die Dar-

stellung der Pt-Spots verhindert oder verschlechtert wurde. Im 3D-TG/SC-Modus war das Hintergrundsignal durch die freigliegende Susbtratfläche so groß, dass eine Darstellung der Pt-Spots nicht möglich war. Dieser Modus unter Verwendung von GC als Substratmaterial ist nur möglich, wenn die Substratoberfläche durch das aufwendige Aufbringen einer Isolierung gezielt lokal bedeckt wird.<sup>[76, 115]</sup> Auf Titan hingegen konnte die Pt-Testbibliothek durch die geringe Aktivität des freiliegenden Titansubstrats dargestellt werden. Der RC-Modus ermöglichte ebenfalls eine Darstellung der Pt-Spots, allerdings ist dieser Modus bei besonders aktiven Katalysatoren nur begrenzt geeignet, da ein aktiver Katalysator dazu führt, dass an der ME kein Strom fließt. Eine weitere Steigerung der Aktivität hat somit keine weitere Veränderung von  $i_T$  zur Folge. Im 3D-FB-Modus konnte die Pt-Testbibliothek auf Titan besser dargestellt werden als auf GC. Die Verwendung von Titan als Substratmaterial wurde daher an dieser Stelle bevorzugt.

Die 4D-Messungen im SG/TC- und RC-Modus lieferten keine vergleichbaren Ergebnisse zu den 3D-Messungen. Bei  $E_{\rm S}$ -Werten, bei denen keine ORR stattfindet, wurde fälschlicherweise eine Aktivität im 4D-Modus darstestellt. Die 4D-Modi sind für diese Proben ungeeignet, um den Aktivitäts- oder den Selektivitätsverlauf der Katalysatoren in Abhängigkeit des angelegten  $E_{\rm S}$  darzustellen. Die Charakterisierung von Proben unbekannter Aktivität ist unter Anwendung der 4D-Modi nicht möglich. Die 4D-Modi lassen sich nur anwenden, wenn das zu untersuchende System in Bezug auf seine Aktivität und Selektivität für die ORR nicht völlig unbekannt ist (Abschnitt 11.3.5). Daher ist es beispeilsweise möglich, vergleichende Messungen durchzuführen, bei denen bekannte Katalysatoren in unterschiedlicher Konzentration oder Modifikation verglichen werden. Hier ist nicht das Ziel, einen Verlauf der Aktivität abzubilden, sondern bei einem konstanten  $E_{\rm S}$  die Aktivität von zwei Systemen zu vergleichen.

Die Bibliothek aus einzelnen oxidischen Katalysatoren konnte im SG/TC-Modus auf ihre Selektivität bezüglich der ORR untersucht werden. Die Spots konnten einzeln dargestellt werden und die unterschiedlich starke  $HO_2^-$ -Bildung in Abhängigkeit von  $E_S$ dargestellt werden. Mittels RC- und FB-Modus konnte die Aktivität der einzelnen Spots bei unterschiedlichen  $E_S$  gezeigt werden. Im TG/SC-Modus konnten die oxididischen Katalysator-Spots auf Titan nicht dargestellt werden. Dieser Modus ist nur für die Charakterisierung sehr aktiver Katalysatoren geeignet. Die Mn/Co-Bibliothek mit gradueller Zusammensetzung wurde im SG/TC-, RCund FB-Modus charakterisiert. Der TG/SC-Modus wurde nicht angewendet, da eine zu geringe Aktivität der Katalysator-Spots vorliegt, um diesen Modus erfolgreich anzuwenden. Im SG/TC-Modus konnte keine HO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Bildung dargestellt werden, da diese zum einen sehr gering ist und zum anderen das Signal durch die Bildung von Wasserstoff am Titansubstrat überlagert wurde. Im RC-Modus konnten die Spots ebenfalls nicht dargestellt werden, da die Aktivität der Katalysator-Spots sehr gering ist. Allein im FB-Modus, der nur bei bestimmten Bedingungen in alkalischer Umgebung anwendbar ist, konnte die Aktitivät der Katalysator-Spots dargestellt werden.

Allgemein lässt sich sagen, dass mit dem 3D-SG/TC-Modus die Bildung von  $HO_2^-$  an oxidischen Katalysatoren charakterisiert werden kann, wenn eine signifikante Menge  $HO_2^-$  gebildet wird. Der 3D-RC-Modus ist für die Charakterisierung solcher Katalysator-Spots geeignet, die in einem bestimmten Aktivitätsbereich liegen. Eine sehr hohe Aktivität kann nur bedingt dargestellt werden. Für die Charaktersierung der Katalysatoren mittels 3D-TG/SC-Modus ist eine Mindestaktivität der Katalysator-Spots nötig, da in diesem Modus  $i_s$  gemessen wird und der Strom am gesamten Substrat das Hintergrundsignal bildet, von dem sich das Signal an den einzelnen Katalysator-Spots signifikant unterscheiden muss.

# 12 Elektrochemische Charakterisierung von Gasdiffusionselektroden mittels SF-SECM

Die Charakterisierung der GDEs und Diskussion der Ergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit mit Inka Plettenberg. Die SF-Messungen wurden dabei von Inka Plettenberg durchgeführt. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind im *Journal of the Electrochemical Society* publiziert.<sup>[11]</sup>

GDEs werden in der Regel auf ihre Leistung untersucht, indem sie in eine Brennstoffzelle eingebaut und auf ihre Gesamtleistung getestet werden. Dabei können keine direkten Aussagen darüber getroffen werden, wie sich die lokalen Oberflächeneigenschaften, etwa die Verteilung der Katalysatorpartikel, auf die Gesamtleistung auswirken.<sup>[11]</sup> Das Ziel dieser Messreihe besteht darin, GDEs, die mit Binderpartikeln unterschiedlicher Größe hergestellt wurden, durch SECM-Messungen bezüglich der lokalen Aktivität zu vergleichen und Rückschlüsse auf den Einfluss der lokalen Morphologie zu ziehen. Bisher ist nicht bekannt, wie sich die Struktur der Schicht oder die Morphologie innerhalb der Schollen auf die Aktiviät der Brennstoffzelle auswirken.<sup>[11]</sup>



Abbildung 100: a) Foto von GDE1, hergestellt mit PTFE-Partikelgröße 220 µm, b) Foto von GDE2, hergestellt mit PTFE-Partikelgröße 160 µm, und c) Größenskala (ein Abschnitt entspricht 0.1 mm).

Abbildung 100 zeigt Fotos von den GDEs, die vom Forschungszentrum Jülich hergestellt und zur Verfügung gestellt wurden. Sie bestehen aus denselben Mengenverhältnissen von Katalysator, Trägermaterial und Ionomer. Bei der Herstellung wurde lediglich die Größe der verwendeten PTFE-Partikel variiert. Etwaige Unterschiede können also nur aus der Struktur des Komposits, aber nicht aus der Art und Menge der einzelnen Komponenten resultieren. Die in Abbildung 100a gezeigte GDE1 wurde unter Ver-

wendung von PTFE-Partikeln mit einer Größe von 220 µm hergestellt.<sup>[11]</sup> Die Schollen, die zu erkennen sind, wurden aus einer Paste, die Kohlenstoff als Trägermaterial, Pt als Katalysator und PTFE als Ionomer enthält, hergestellt.<sup>[11]</sup> Beim Trocknen bricht die aufgebrachte Paste auf und es bilden sich Schollen.<sup>[172, 173]</sup> Das Material unter den Schollen ist das Kohlenstoffpapier, das keine katalytische Aktivität aufweist.<sup>[11]</sup> Bei den hellen Partikeln handelt es sich um PTFE, das in der Katalysatorschicht agglomeriert und an die Oberfläche getreten ist.<sup>[11]</sup> In Abbildung 100b ist die GDE2 zu sehen, die unter Verwendung kleinerer PTFE-Partikel (160 µm) hergestellt wurde. Die Schollen erscheinen deutlich homogener und es sind keine hellen Punkte zu erkennen, bis auf einige weiße Punkte, bei denen es sich um Effekte handelt, die bei der Aufnahme der Probe entstanden sind. Die lokale Verteilung der PTFE-Partikel wurde außerdem mittels EDX-Mesungen durch das Forschungszentrum Jülich untersucht (Abbildung A.1 im Anhang). Auch hier zeigt sich eine inhomogene Verteilung der PTFE-Partikel bei der GDE1.<sup>[11]</sup> Die Gesamtleistung dieser GDEs wurde mittels Strom-/Spannungskurven charakterisiert, die im Anhang in Abbildung A.2 dargestellt sind. Die GDE2 zeigt dabei eine signifikant höhere Aktivität als die GDE1.<sup>[11]</sup>

Die elektrochemischen Messungen an diesen Proben erfolgten möglichst mittig auf den Schollen. Ein solcher Ausschnitt ist in Abbildung 100b durch das weiße Rechteck markiert. Die Größenordnung der Schollen wird durch die Skala deutlich, die in Abbildung 100c gezeigt ist.

### 12.1 Abstandsabhängige Messungen im SG/TC-Modus

In Abbildung 101 sind LSVs dargestellt, die an einer festen lateralen Position über einer GDE in Abhängigkeit von *d* gemessen wurden. Der durch *d* beschriebende Abstand ist in Abbildung 102 graphisch dargestellt. Dabei wurde  $E_{\rm T}$  auf 1.2 V vs. RHE gehalten, um am Substrat gebildetes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu detektieren.  $E_{\rm S}$  wurde über den Potentialbereich zwischen 1 V und 0 V variiert. Der Abstand *d* zwischen ME und Substrat wurde mittels SF-Annäherung eingestellt.



Abbildung 101: Abstandsabhängige SG/TC-LSVs an einer GDE. Darstellung von  $i_T = f(E_S)$  einer Pt-ME  $(r_T = 0.9 \ \mu\text{m} \text{ und } RG = 9.4) \text{ mit } E_T = 1.2 \text{ V vs. RHE bei, a) } d = 5 \ \mu\text{m}, \text{ b) } (--) d = 10 \ \mu\text{m}, \text{ c) } d = 15 \ \mu\text{m}, \text{ d)}$  $d = 20 \ \mu\text{m} \text{ und e) } dd = 25 \ \mu\text{m} \text{ in } 50 \ \text{mM} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (die Kurven bei  $d = 10 \ \mu\text{m}$  bis  $d = 25 \ \mu\text{m}$  liegen übereinander). LSV-Parameter am Substrat:  $E_{\text{Start}} = 1.0 \text{ V}, E_{\text{End}} = 0 \text{ V}, v = 0.1 \text{ V/s}$ 

Am Anfang der Kurve, bei  $E_S = 1.0$  V, liegt der detektierte Strom  $i_T$  bei ~0 pA. Mit der Variation von  $E_S$  zu geringeren Werten steigt der Strom an der ME an. Das bedeutet, dass an dem Substrat unterhalb der ME Sauerstoff unter der Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduziert wird. An der ME wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei einem konstanten Potential von 1.2 V oxidiert. Wird  $E_S$ weiter zu geringen Potentialen verschoben, so steigt der Strom an der ME stark an, da am Substrat nun Wasserstoff gebildet wird, der an der ME ebenfalls reagiert.

Es zeigt sich, dass das Antwortsignal in dem Bereich, in dem die ORR stattfindet, bei  $d = 5 \,\mu$ m, also wenn sich die isolierende Spitze der ME direkt am Substrat befindet, am größten ist (Abbildung 101, Kurve a). Durch das schräge Anpolieren der ME entsteht kein elektrischer Kurzschluss zwischen der aktiven Fläche der ME und der GDE. Da es sich bei den GDEs um weiche Proben handelt, in die die ME beim Aufdrücken auf die Oberfläche in das Material hineindringen kann, wären ein Kurzschluss und das Beschädigen der Oberfläche wahrscheinlich. Die weiteren Signale (Abbildung 101, Kurve b-e) sind alle ähnlich groß und können nicht voneinander unterschieden werden. Daraus ergibt sich, dass durch die Kombination von SF-Messungen und 4D-Experimenten die Auflösung erhöht werden kann, da durch den geringen Abstand zwischen ME und Substrat, der durch die SF-Kontrolle gegeben ist, der Kontrast erhöht wird.

#### 12.2 Charakterisierung der GDEs im 4D-SF-SG/TC-Modus mit LSV

Bei den untersuchten GDEs handelt es sich um vergleichsweise aktive Proben. Die lokalen Unterschiede, die innerhalb einer Probe erwartet werden können, sind relativ gering. Um die Unterschiede in der Reaktivität bezüglich der ORR darstellen zu können, ist es besonders wichtig, dass an jedem Messpunkt ausreichend O<sub>2</sub> im Zwischenraum zwischen ME und Substrat zur Verfügung steht. Nur so können die Aktivitätsunterschiede dargestellt werden. Um die Diffusion von O<sub>2</sub> in den Zwischenraum zu erhöhen, wurde die ME in einem Winkel von 30 ° poliert (Abbildung 102). Dass sich die laterale Auflösung durch die Verwendung von angewinkelten Mikro-Scheibenelektroden verbessern lässt, wurde bereits in anderen Messungen gezeigt, bei denen topographische und elektrochemische Rastermessungen kombiniert wurden. Hier kommt zusätzlich die geringe mechanische Wechselwirkung durch eine verringerte Kontaktfläche zwischen Substrat und Elektrode zum Tragen.<sup>[174-177]</sup>



Abbildung 102: Schematische Darstellung der verwendeten angewinkelten Pt-ME

Durch die Verwendung einer angewinkelten ME verändert sich das Diffusionsfeld an der ME. Im Lösungsmittelvolumen ist mit keiner signifikanten Änderung zu rechnen, in der Nähe der Oberfläche wird die Diffusion jedoch unsymmetrisch gehindert und durch die Morphologie der Probe bestimmt.<sup>[178]</sup> Der Abstand *d* wird ebenfalls durch die Geometrie der ME beeinflusst (Abbildung 103a).



Abbildung 103: Schematische Darstellung von a) dem Einfluss durch die angewinkelte Form der ME und b) der Signalverschiebung zwischen topographischem Signal z und elektrochemischem Signal i. Entnommen aus Schulte et al.<sup>[11]</sup>

Die beiden Signale, die während einer SF-Messung eingelesen werden, sind zudem zueinander versetzt. Dieser Effekt ist in Abbildung 103b dargestellt. An einem Messpunkt (x, y) wird die Topographie z an der Spitze der ME, die der Oberfläche am nächsten ist, bestimmt. Der Strom *i* wird in diesem Fall ungefähr an der Position  $(x + r_{Glas}, y)$  eingelesen, wenn die Verschiebung in *x*-Richtung betrachtet wird.<sup>[11]</sup>



Abbildung 104: Darstellung von  $i_{\rm T}$ , gemessen im 4D-SG/TC-Modus an GDE2 mit einer Pt-ME ( $r_{\rm T} = 0.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 9.4) mit  $E_{\rm T} = 1.2 \ \text{V}$  vs. RHE bei a)  $E_{\rm S} = 0.35 \ \text{V}$  und b)  $E_{\rm S} = 0.19 \ \text{V}$ , bei  $\Delta x = 5 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 10 \ \mu\text{m}$ , in O<sub>2</sub>-überschichteter 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. LSV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm Start} = 1.0 \ \text{V}$ ,  $E_{\rm End} = 0.0 \ \text{V}$ ,  $t_{\rm delay} = 2 \ \text{s}$  und  $v = 0.2 \ \text{V/s}$ . SF-Parameter:  $f_{\rm SFR} = 251719 \ \text{Hz}$  und  $I_{\rm SF} = 79\%$ .

Zunächst wurden Messungen mit einem LSV an jedem Messpunkt durchgeführt. Dabei wurde das Potential am Substrat von 0.8 V bis 0.1 V vs. RHE variiert. Abbildung 104

zeigt die Messung der sehr aktiven GDE2 im 4D-SG/TC-Modus. Bei  $E_S = 0.35$  V (Abbildung 104a) und  $E_S = 0.19$  V (Abbildung 104b) sind keine strukturellen Unterschiede zu erkennen. Vergleicht man diese Messungen mit der Charaktersisierung der weniger aktiven GDE1, so wird deutlich, dass keine Unterschiede zwischen einer aktiven und einer weniger aktiven GDE in diesem Messmodus dargestellt werden können. Abbildung 105a zeigt die Messung der GDE1 bei  $E_S = 0.35$  V. Auch hier lassen sich keine Unterschiede zu der Messung bei  $E_S = 0.19$  V feststellen, außer, dass der Strom an der ME hier insgesamt niedriger ist (Abbildung 105b).



Abbildung 105: Darstellung von  $i_{\rm T}$ , gemessen im 4D-SG/TC-Modus an GDE1 mit einer Pt-ME ( $r_{\rm T} = 0.9 \ \mu\text{m}$ , RG = 9.4) mit  $E_{\rm T} = 1.2 \ \text{V}$  vs. RHE bei a)  $E_{\rm S} = 0.35 \ \text{V}$  und b)  $E_{\rm S} = 0.19 \ \text{V}$ , bei  $\Delta x = 5 \ \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 10 \ \mu\text{m}$ , in O<sub>2</sub>-überschichteter 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. LSV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm Start} = 1.0 \ \text{V}$ ,  $E_{\rm End} = 0.0 \ \text{V}$ ,  $t_{\rm delay} = 2 \ \text{s}$  und  $v = 0.2 \ \text{V/s}$ . SF-Parameter:  $f_{\rm SFR} = 298866 \ \text{Hz}$ ,  $I_{\rm SF} = 89 \ \%$ .

Die Topographie konnte in diesem Messmodus zwar gut dargestellt werden (hier nicht gezeigt), die Stromsignale zeigten jedoch keine Unterschiede zwischen den aktiven und weniger aktiven GDEs. Während der Wartezeit zwischen den einzelnen Messpunkten wurde am Substrat das Endpotential des LSVs von 0.1 V gehalten (Abbildung 101). Durch das Anlegen eines linearen statt zyklischen Potentialverlaufs, wurde zwar deutlich weniger Zeit benötigt, jedoch verarmte die Lösung zwischen den einzelnen Messpunkten an der Substratoberfläche immer weiter an  $O_2$ , da bei diesem Potential  $O_2$  reduziert wird. Mit jedem weiteren Messpunkt sank somit die Konzentration an  $O_2$  in der Lösung. Eine gleichmäßige  $O_2$ -Konzentration konnte sich auch durch das Überschichten der Lösung mit  $O_2$  nicht schnell genug einstellen.

Ziel des SG/TC-Modus ist die Detektion von gebildetem  $H_2O_2$  an der ME. Da die Pt-Konzentration in der Probe sehr hoch ist, ist davon auszugehen, dass gebildetes  $H_2O_2$ , das ohnehin nur sehr wenig an Pt gebildet wird, auch nur zu einem sehr geringen Teil an der ME detektiert werden kann, da es an Pt katalytisch zersetzt wird, bevor es zur ME diffundieren kann.

#### 12.3 Charakterisierung der GDEs im 4D-SF-RC-Modus

Die vorangegangene Versuchsreihe wurde zum einen dahingehend verändert, dass an jedem Messpunkt ein CV statt eines LSV gemessen wurde. Dadurch liegt am Ende eines jeden Einzelexperiments ein  $E_S$  an, bei dem keine ORR stattfindet. Während der Wartezeit zwischen den Messpunkten kann sich nun erneut ein Gleichgewicht einstellen, indem O<sub>2</sub> an die Substratoberfläche nachdiffundiert. Des Weiteren wurden die Messungen im RC-Modus durchgeführt, sodass die Aktivität der GDE bestimmt werden kann. In Kapitel 11 wurde gezeigt, dass sich mithilfe der 4D-Messmodi keine Aktivitätsverläufe der zu untersuchenden Katalysatoren darstellen lassen. In diesem Fall wurden vergleichende Messungen bei Potentialen durchgeführt, bei denen bekannterweise ORR stattfindet.

In Abbildung 106 und Abbildung 107 sind die Ergebnisse aus diesen Messungen dargestellt. Um die Messungen besser miteinander vergleichen zu können, wurde *I* eingeführt (Gleichung 12.3), wobei  $i_{0.4 \text{ V}}$  den Stromwert an der ME bezeichnet, der bei  $E_{\text{S}} = 0.4 \text{ V}$  vorliegt und  $i_{\text{T},\infty}$  den Stromwert an der ME, der im Lösungsvolumen, also unbeeinflusst vom Substrat, vorliegt. Bei einer hohen lokalen Aktiviät geht *I* gegen null.

$$I = \frac{i_{0.4\,\mathrm{V}}}{i_{\mathrm{T},\infty}}\tag{12.3}$$

Abbildung 106a zeigt *I*, das aus den Daten für die GDE2 gebildet wurde. Die Werte sind über den gesamten Bereich relativ homogen verteilt und liegen größtenteils bei einem Wert von 0.2. Die Bereiche mit der höchsten Aktivität weisen einen Wert von 0 auf. Abbildung 106b zeigt die Topographie desselben Ausschnitts, wobei auffällt, dass diese sehr homogen ist. Die Höhenunterschiede liegen bei maximal 0.4 µm.



Abbildung 106: a) Darstellung von *I*, gemessen im 4D-RC-Modus an GDE2 mit einer Pt-ME ( $r_{\rm T} = 0.9 \,\mu\text{m}$ , RG = 9.4) mit  $E_{\rm T} = 0.4 \,\text{V}$  vs. RHE, bei  $\Delta x = 5 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 10 \,\mu\text{m}$ , in O<sub>2</sub>-überschichteter 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm Start} = 0.8 \,\text{V}$ ,  $E_{\rm Low} = 0.1 \,\text{V}$ ,  $E_{\rm End} = 0.8 \,\text{V}$ ,  $t_{\rm delay} = 2 \,\text{s}$  und  $v = 0.2 \,\text{V/s}$ . SF-Parameter:  $f_{\rm SFR} = 370581 \,\text{Hz}$ ,  $I_{\rm SF} = 97 \,\%$  b) Topographie desselben Ausschnitts. Entnommen aus Schulte et al.<sup>[11]</sup>

In Abbildung 107a ist *I* dargestellt, das für GDE1 ermittelt wurde. Hier sind deutlich Bereiche unterschiedlicher Aktivität zu erkennen. Darüber hinaus ist die Gesamtaktivität deutlich geringer als die der GDE2. Die höchste Aktivität wird hier durch einen Wert von I = 0.2 dargestellt. Der größte Bereich dieser Probe weist jedoch eine noch deutlich geringere Aktivität auf, bei dem *I* bis zu 0.4 beträgt. Vergleicht man die Topographie dieses Ausschnitts (Abbildung 107b) mit der Topographie der GDE2 (Abbildung 106b), wird deutlich, dass die Oberfläche der GDE1 weniger homogen ist. Bei ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (40, 50) und (130, 50) liegen Bereiche vor, in denen die Oberfläche bis zu 10  $\mu$ m höher ist als am Rand der Abbildung 107b), zeigen sich mögliche Zusammenhänge zwischen der Beschaffenheit der Oberfläche und der Aktivität. In Bereichen geringerer Aktivität ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (30, 30) und (120, 30) ist auch die Oberfläche anders als beim umliegenden Substrat ( $x/\mu$ m,  $y/\mu$ m) = (40, 50) und (130, 50), wobei die

Verschiebung der Signale für die Topographie und den Strom durch die schräge Form der ME zu erklären ist (Abbildung 103).



Abbildung 107: a) Darstellung von *I*, gemessen im 4D-RC-Modus an GDE1 mit einer Pt-ME ( $r_{\rm T} = 0.9 \,\mu\text{m}$ , RG = 9.4) mit  $E_{\rm T} = 0.4 \,\text{V}$  vs. RHE, bei  $\Delta x = 5 \,\mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 10 \,\mu\text{m}$ , in O<sub>2</sub>-überschichteter 50 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CV-Parameter am Substrat:  $E_{\rm Start} = 0.8 \,\text{V}$ ,  $E_{\rm Low} = 0.1 \,\text{V}$ ,  $E_{\rm End} = 0.8 \,\text{V}$ ,  $t_{\rm delay} = 2 \,\text{s}$  und  $v = 0.2 \,\text{V/s}$ . SF-Parameter:  $f_{\rm SFR} = 377739 \,\text{Hz}$ ,  $I_{\rm SF} = 98 \,\%$  b) Topographie desselben Ausschnitts. Entnommen aus Schulte et al.<sup>[11]</sup>

Mit Hilfe von 4D-Experimenten, die im RC-Modus durchgeführt und um eine SF-Kontrolle erweitert wurden, können reale Proben wie GDEs charakterisiert werden. Auf diese Weise lassen sich zum einen die GDEs zeitsparend charakterisieren, da nicht erst ein komplettes Brennstoffzellensystem zusammengebaut werden muss, um die Aktivität der GDE zu bestimmen. Zum anderen können lokale Unterschiede in der Aktivität festgestellt werden, die sich bei der Untersuchung der Gesamtaktivität nicht darstellen lassen. Die Verwendung einer schräg anpolierten ME ermöglicht ein Äquilibrieren der Sauerstoffkonzentration an der Substratoberfläche, wodurch sich eine optimierte Auflösung ergibt. In Kombination mit weiteren Techniken, wie der Rasterelektronenmikroskopie ergeben sich Rückschlüsse, wie sich die GDEs weiter optimieren lassen.

## 13 Zusammenfassung und Ausblick

In ersten Teil dieser Arbeit wurde eine Messmethode zur kombinatorischen Herstellung und Charakterisierung von Elektrokatalysatoren für die ORR im Alkalischen entwickelt und vorgestellt. Dazu wurden zunächst die Rahmenbedingungen bestimmt. Die Einführung eines Druckersystems war ein entscheidender Schritt für die Herstellung der Katalysatorbibliotheken. Hier wurden passende Substratmaterialien und deren Vorbehandlung festgelegt, sowie Vorläuferverbindungen ausgewählt, die gedruckt und anschließend je nach Atmosphäre während des Ofenprozesses reduziert oder oxidiert wurden.

Zur Charakterisierung der hergestellten Katalysatorbibliotheken wurden SECM-Messungen durchgeführt, deren unterschiedlichen Messmodi in 3D- und 4D-Varianten validiert wurden. Nach der Charakterisierung von GC - als klassisches Trägermaterial und Titan hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität bezüglich der ORR, fanden Pt-Testbibliotheken auf beiden Materialien Verwendung zur weiteren Überprüfung der Substratmaterialien. Dabei stellte sich zum einen heraus, dass 4D-Messungen zu stark durch weitere Effekte beeinflusst werden, um unbekannte Systeme zu untersuchen und handfeste Aussagen über den Aktivitäts- und Selektivitätsverlauf eines Katalysators machen zu können. Des Weiteren stellte sich Titan als besser geeignetes Trägermaterial heraus, da an GC bei den gegebenen Bedingungen sowohl ORR als auch die Bildung von HO<sub>2</sub> stattfindet. Daher wurden die oxidischen Katalysatorbibliotheken nur auf Titan und nur im 3D-Modus charakterisiert. Nachdem reine Oxide aus Nickel, Mangan und Cobalt charakterisiert wurden, wurde eine Bibliothek hergestellt, die aus Spots unterschiedlicher Zusammensetzung bestand. Diese stellten einen Gradienten aus Mangan- und Cobaltoxiden dar. Da sich bei der Charakterisierung der reinen Oxide herausstellte, dass der TG/SC-Modus durch das große Hintergrundsignal vom freiliegenden Substrat ungeeignet ist, wurde die Bibliothek mit dem Mn/Co-Gradienten nur mit dem RC-Modus und dem FB-Modus auf die Aktivität der Katalysatoren untersucht. Für die Bestimmung der Selektivität diente jeweils der SG/TC-Modus. Für die Bestimmung der Aktiviät erwies sich der FB-Modus, der nur im Alkalischen und unter bestimmten Bedingungen zur Untersuchung der ORR angewendet werden kann, als am besten geeignet. Die Gesamtaktivität der Spots war jedoch so gering, dass sich in Kombination mit der Aktivität nur vage Aussagen über die Selektivität der Spots treffen ließen. Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Anwendung eines einzelnen SECM-Modus nicht ausreicht, um eine Katalysatorbibliothek zu charakterisieren. Abhängig von der Aktivität des Katalysators, sind einzelne Modi besser geeignet, um eine Aussage zu treffen. Erst in Kombination von Selektivität und Aktivität lässt sich eine Gesamtaussage über einen Katalysator treffen. Eine hohe Selektivität ist nicht ausreichend, wenn die Aktivität gering ist.

Neben den Katalysatorbibliotheken wurden im zweiten Teil dieser Arbeit reale Systeme in Form von GDEs mittels SECM auf ihre Aktivität hin untersucht. Im Unterschied zu den Katalysatorbibliotheken handelte es sich hierbei um Proben, bei denen lokale Unterschiede höher aufgelöst und in einem kleineren Bereich dargestellt werden, während es sich bei den Bibliotheken durch die Herstellungsweise um vergleichsweise große Proben handelt. Da es sich bei den GDEs um bereits optimierte Systeme handelt, die nur geringe Unterschiede in der Aktivitätsverteilung aufweisen, wurde hier eine SF-Kontrolle eingeführt, um die laterale Auflösung zu verbessern. Hier konnte gezeigt werden, dass sich, anders als im 4D-SF-SG/TC-Modus, mithilfe des 4D-SF-RC-Modus lokale Unterschiede in der Aktivität darstellen lassen. Es konnten des Weiteren Unterschiede zwischen aktiven und weniger aktiven GDEs ausgemacht werden. Besonders bei GDEs mit geringer Aktivität wurde eine lokale Verteilung der aktiven Stellen gefunden, die sich auf die Topographie zurückführen lässt. Diese kommt durch Agglomerate von PTFE an der Oberfläche zustande, an denen die GDE eine gehemmte Aktivität aufweist, da an diesen Stellen weniger Katalysatormaterial zu finden ist. Diese Methode lässt sich für die Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken nicht anwenden, da die SF-Kontrolle nur für einen bestimmten Zeitraum stabil ist. Die Katalysatorbibliotheken sind jedoch so groß, dass Abbildungen einen längeren Zeitraum beanspruchen, wobei sie geringere Anforderungen an die laterale Auflösung stellen.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die unterschiedlichen SECM-Modi erfolgreich für die Charakterisierung von Katalysatorbibliotheken für die ORR im Alkalischen angewendet werden konnten. Enstsprechend des Ablaufschemas, das in Abbildung 7 dargestellt ist, kann an dieser Stelle der zweite Durchlauf für die kombinatorische Herstellung und Charakterisierung von Katalysatoren für die ORR im Alkalischen erfolgen. Im nächsten Durchlauf können weitere Katalysatormaterialien zu den bisher verwendeten hinzugefügt und untereinander kombiniert werden. Ein aktiver Katalysator wie Pt konnte mit den verwendeten Methoden charakterisiert werden. GC stellte sich zwar als ungeeignet heraus, da es selber Sauerstoff unter der Bildung von HO<sub>2</sub><sup>-</sup> reduziert und in seinem elektrochemischen Verhalten nicht stabil ist, Titan scheint jedoch noch nicht ideal geeignet, um schwach aktive Katalysatoren zu testen, da an diesem Material die Zersetzung des Lösungsmittels zu früh einsetzt. Dieser Effekt wäre bei aktiveren Katalysatoren nicht von Bedeutung, da die ORR dann bereits bei geringeren Überspannungen auftritt. Eine weitere Veränderung für einen zusätzlichen Durchlauf kann darin bestehen, weitere Substratmaterialien zu testen oder die verwendeten Substratmaterialien so vorzubehandeln, dass sie besser geeignet sind. Weitere Materialien könnten Silizium-Wafer oder Siliziumnitrit sein.<sup>[8]</sup> Die Bearbeitung der Substratmaterialien könnte darin bestehen, dass die Oberfläche mit einer PTFE-Maske beschichtet wird, die Auslassungen für die Katalysatoren enthält. Dieses Verfahren wurde von Bard et al.<sup>[115]</sup> bereits erfolgreich im Sauren eingesetzt. Nach mehreren Ansätzen wurde dieser Ansatz hier nicht weiterverfolgt, weil sich diese Methode als sehr aufwendig und unzuverlässig herausstellte, da das PTFE während der Herstellung dazu neigt, in die Auslassungen zu fließen, sodass kein elektrischer Kontakt zwischen Katalysator und Substrat möglich ist.

Eine Modifikation des Bibliotheksdesings kann darin bestehen, vor dem Herstellen oxidischer Katalysatoren, einen Pt-Spot aufzubringen, der innerhalb der Messungen als interner Referenzkatalysator fungiert.

## Literatur

- [1] B. Emonts, S. Schiebahhn, K. Görner, D. Lindenberger, P. Markewitz, F. Merten, D. Stolten, *J. Power Sources* **2017**, *342*, 320.
- [2] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal., B* **2005**, *56*, 9.
- [3] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik*, Springer Vieweg, **2013**.
- [4] P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos, W. Schmickler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12997.
- [5] C. Nagaiah Tharamani, A. Maljusch, X. Chen, M. Bron, W. Schuhmann, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2711.
- [6] L. Ou, S. Chen, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1342.
- [7] E. J. Amis, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 83.
- [8] I. Takeuchi, J. Lauterbach, M. J. Fasolka, *Mater. Today (Oxford, U. K.)* **2005**, *8*, 18.
- [9] G. Wittstock, M. Burchardt, S. E. Pust, Y. Shen, C. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1584.
- [10] S. E. Pust, W. Maier, G. Wittstock, Z. Phys. Chem. 2008, 222, 1463.
- [11] W. Schulte, S. Liu, I. Plettenberg, S. Kuhri, W. Lüke, W. Lehnert, G. Wittstock, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F873.
- [12] M. H. Robson, K. Artyushkova, W. Patterson, P. Atanassov, M. R. Hibbs, *Electrocatalysis* **2014**, *5*, 148.
- [13] B. B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 2264.
- [14] T. H. Muster, A. Trinchi, T. A. Markley, D. Lau, P. Martin, A. Bradbury, A. Bendavid, S. Dligatch, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9679.
- [15] M. R. Tarasevich, O. V. Korchagin, Russ. J. Electrochem. 2013, 49, 600.
- [16] S. Schwamborn, L. Stoica, W. Schuhmann, *ChemPhysChem* 2011, 12, 1741.
- [17] F. Zhang, V. Roznyatovskiy, F.-R. F. Fan, V. Lynch, J. L. Sessler, A. J. Bard, J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2592.
- [18] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 18015.
- [19] A. Kongkanand, S. Kuwabata, G. Girishkumar, P. Kamat, *Langmuir* **2006**, *22*, 2392.
- [20] P. Barbaro, C. Bianchini, *Catalysis for Sustainable Energy Production*, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- [21] J. R. Varcoe, Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 1479.
- [22] A. A. Gewirth, M. S. Thorum, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3557.
- [23] A. S. Bandarenka, E. Ventosa, A. Maljusch, J. Masa, W. Schuhmann, *Analyst* (*Cambridge*, U.K.) **2014**, 139, 1274.
- [24] A. Trunov, *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 506.
- [25] Z.-Y. Zhang, K. L. More, K. Sun, Z.-L. Wu, W.-Z. Li, Chem. Mater. 2011, 23, 1570.
- [26] E. Yeager, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1527.
- [27] C. Zhang, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 177.
- [28] E. R. Vago, E. J. Calvo, M. Stratmann, *Electrochim. Acta* 1994, 39, 1655.
- [29] T. Iwasita, W. Schmickler, J. W. Schultze, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1985, 194, 355.
- [30] E. Santos, T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 1986, 31, 431.
- [31] J. S. Spendelow, A. Wieckowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 2007, 9, 2654.

- [32] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* 1980, 25, 1491.
- [33] R. Adzic, J. Lipkowski, P. N. Ross, *Electrocatalysis*, 1998.
- [34] I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 102.
- [35] V. S. Murthi, R. C. Urian, S. Mukerjee, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 11011.
- [36] D. B. Sepa, M. V. Vojnovic, L. M. Vracar, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 129.
- [37] A. Damjanovic, A. Dey, J. O. M. Bockris, *Electrochim. Acta* 1966, 11, 791.
- [38] E. Yeager, M. Razaq, D. Gervasio, A. Razaq, D. Tryk, *Proc. Electrochem. Soc.* **1992**, *92-11*, 440.
- [39] K. L. Hsueh, D. T. Chin, S. Srinivasan, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1983, 153, 79.
- [40] A. Morozan, B. Jousselme, S. Palacin, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1238.
- [41] L. Mao, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, D. Zhang, T. Ohsaka, J. *Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A504.
- [42] F. H. B. Lima, M. L. Calegaro, E. A. Ticianelli, Russ. J. Electrochem. 2006, 42, 1283.
- [43] F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Chem. Mater.* 2010, 22, 898.
- [44] E. Rios, J. L. Gautier, G. Poillerat, P. Chartier, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1491.
- [45] Q. Tang, L. Jiang, J. Liu, S. Wang, G. Sun, ACS Catal. 2014, 4, 457.
- [46] E. R. Vago, E. J. Calvo, J. Electroanal. Chem. 1992, 339, 41.
- [47] M. Prabu, K. Ketpang, S. Shanmugam, *Nanoscale* 2014, *6*, 3173.
- [48] P. A. Christensen, A. Hamnett, D. Linares-Moya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 5206.
- [49] M. Sugawara, M. Ohno, K. Matsuki, J. Mater. Chem. 1997, 7, 833.
- [50] J. M. Jimenez Mateos, J. Morales, J. L. Tirado, J. Solid State Chem. 1989, 82, 87.
- [51] X. Yuan, X.-X. Hu, X.-L. Ding, H.-C. Kong, H.-D. Sha, H. Lin, W. Wen, G. Shen, Z. Guo, Z.-F. Ma, Y. Yang, *Nanoscale Res. Lett.* 2013, *8*, 478/1.
- [52] S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, A. E. Russell, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 14355.
- [53] F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* 2012, 84, 3.
- [54] J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37.
- [55] J. H. Zagal, M. T. M. Koper, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, Ahead of Print.
- [56] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 17886.
- [57] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martinez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Noerskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* 2011, 3, 1159.
- [58] P. Sabatier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1911, 44, 1984.
- [59] G. Lowe, Chem. Soc. Rev. 1995, 24, 309.
- [60] S. H. Baeck, T. F. Jaramillo, C. Braendli, E. W. McFarland, *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 563.
- [61] S. H. Baeck, E. W. McFarland, Korean J. Chem. Eng. 2002, 19, 593.
- [62] L. Vayssieres, On Solar Hydrogen & Nanotechnology, Wiley, 2009.
- [63] D. R. Liu, P. G. Schultz, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 37.

- [64] J. Wang, Y. Yoo, C. Gao, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X. D. Xiang, P. G. Schultz, *Science* 1998, 279, 1712.
- [65] I. Takeuchi, R. B. Van Dover, H. Koinuma, *MRS Bull.* 2002, 27, 301.
- [66] X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* 1995, 268, 1738.
- [67] X. D. Xiang, Annu. Rev. Mater. Sci. 1999, 29, 149.
- [68] Y. Matsumoto, H. Koinuma, T. Hasegawa, I. Takeuchi, F. Tsui, Y. K. Yoo, *MRS Bull.* 2003, 28, 734.
- [69] M. B. Andrus, T. M. Turner, Z. E. Sauna, S. V. Ambudkar, J. Org. Chem. 2000, 65, 4973.
- [70] H. Koinuma, I. Takeuchi, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 429.
- [71] E. Gabrielsson, H. Ellis, S. Feldt, H. Tian, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1647.
- [72] A. J. Brouwer, H. J. van der Linden, R. M. J. Liskamp, J. Org. Chem. 2000, 65, 1750.
- [73] R. Schlögl, Angew. Chem. Int. Ed. 1998, 37, 2333.
- [74] M. A. Aronova, K. S. Chang, I. Takeuchi, H. Jabs, D. Westerheim, A. Gonzalez-Martin, J. Kim, B. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 1255.
- [75] S. Jayaraman, S.-H. Baeck, T. F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsctein, E. W. McFarland, *Rev. Sci. Instrum.* 2005, *76*, 062227/1.
- [76] J. L. Fernandez, A. J. Bard, Anal. Chem. 2003, 75, 2967.
- [77] J. L. Fernandez, N. Mano, A. Heller, A. J. Bard, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6355.
- [78] Y. C. Weng, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 17576.
- [79] L. Fernandez Jose, A. Walsh Darren, J. Bard Allen, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 357.
- [80] C. M. Sanchez-Sanchez, A. J. Bard, Anal. Chem. 2009, 81, 8094.
- [81] A. Minguzzi, M. A. Alpuche-Aviles, J. R. Lopez, S. Rondinini, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4055.
- [82] G. Liu, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 17509.
- [83] G. Liu, C. Liu, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 20997.
- [84] W. Liu, H. Ye, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 1201.
- [85] H. Ye, J. Lee, J. S. Jang, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 13322.
- [86] K. C. Leonard, K. M. Nam, H. C. Lee, S. H. Kang, H. S. Park, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 15901.
- [87] C.-L. Lin, J. Rodriguez-Lopez, A. J. Bard, Anal. Chem. 2009, 81, 8868.
- [88] C. Jung, C. M. Sanchez-Sanchez, C.-L. Lin, J. Rodriguez-Lopez, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 7003.
- [89] S. Jayaraman, A. C. Hillier, *Langmuir* **2001**, *17*, 7857.
- [90] S. D. Beattie, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 2005, 152, C542.
- [91] S. Jayaraman, A. C. Hillier, J. Comb. Chem. 2004, 6, 27.
- [92] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1503.
- [93] K. Kennedy, T. Stefansky, G. Davy, V. F. Zackay, E. R. Parker, J. Appl. Phys. 1965, 36, 3808.
- [94] S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, J. R. Owen, A. E. Russell, B. Theobald, D. Thompsett, *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 149.
- [95] T. Siu, W. Li, A. K. Yudin, J. Comb. Chem. 2000, 2, 545.
- [96] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, *Science* **1998**, *280*, 1735.

- [97] B. Liu, A. J. Bard, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 12801.
- [98] M. E. Tague, J. M. Gregoire, A. Legard, E. Smith, D. Dale, R. Hennig, F. J. Di Salvo, R. B. van Dover, H. D. Abruna, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, F880.
- [99] M. Prochaska, J. Jin, D. Rochefort, L. Zhuang, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, R. B. van Dover, *Rev. Sci. Instrum.* 2006, 77, 054104/1.
- [100] F. G. Welsch, K. Stowe, W. F. Maier, ACS Comb. Sci. 2011, 13, 518.
- [101] K. M. Brace, B. E. Hayden, A. E. Russell, J. R. Owen, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3253.
- [102] J. S. Cooper, P. J. McGinn, J. Power Sources 2006, 163, 330.
- [103] D. A. Stevens, J. M. Rouleau, R. E. Mar, A. Bonakdarpour, R. T. Atanasoski, A. K. Schmoeckel, M. K. Debe, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 2007, 154, B566.
- [104] A. W. Hassel, M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 3327.
- [105] M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Electrochim. Acta* 2001, 47, 137.
- [106] D. Schäfer, C. Mardare, A. Savan, D. Sanchez Miguel, B. Mei, W. Xia, M. Muhler, A. Ludwig, W. Schuhmann, Anal. Chem. 2011, 83, 1916.
- [107] Y. Kwon, M. T. M. Koper, Anal. Chem. 2010, 82, 5420.
- [108] A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, M. T. M. Koper, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 466.
- [109] H. Baltruschat, J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2004, 15, 1693.
- [110] T. Hartung, H. Baltruschat, *Langmuir* **1990**, *6*, 953.
- [111] M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 2791.
- [112] E. D. Rus, H. Wang, A. E. Legard, N. L. Ritzert, R. B. Van Dover, H. D. Abruna, *Rev. Sci. Instrum.* 2013, 84, 024101/1.
- [113] Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 1999, 38, L603.
- [114] K. M. Nam, H. S. Park, H. C. Lee, B. H. Meekins, K. C. Leonard, A. J. Bard, J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 2707.
- [115] J. Rodriguez-Lopez, M. A. Alpuche-Aviles, A. J. Bard, Anal. Chem. 2008, 80, 1813.
- [116] H.-S. Park, K.-E. Kweon, H.-C. Ye, E.-S. Paek, G.-S. Hwang, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 17870.
- [117] E. H. M. Diefallah, *Thermochim. Acta* 1992, 202, 1.
- [118] R. W. Grimes, A. N. Fitch, J. Mater. Chem. 1991, 1, 461.
- [119] J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 2492.
- [120] M. Umeda, Y. Kuwahara, A. Nakazawa, M. Inoue, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 15707.
- [121] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, J. Electroanal. Chem. 2001, 495, 134.
- [122] W. Li, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, J. Solid State Electrochem. 2012, 16, 2563.
- [123] C. M. Sanchez-Sanchez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. M. Feliu, E. Herrero, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 8252.
- [124] K. Tammeveski, M. Arulepp, T. Tenno, C. Ferrater, J. Claret, *Electrochim. Acta* 1997, 42, 2961.
- [125] R. J. Taylor, A. A. Humffray, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1975, 64, 63.
- [126] V. B. Baez, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem. 1995, 382, 59.

- [127] R. J. Taylor, A. A. Humffray, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1975, 64, 85.
- [128] V. B. Baez, J. E. Graves, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem. 1992, 340, 273.
- [129] S. V. Mentus, *Electrochim. Acta* 2004, 50, 27.
- [130] P. Clechet, C. Martelet, J. R. Martin, R. Olier, *Electrochim. Acta* 1979, 24, 457.
- [131] B. Danzfuss, U. Stimming, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1984, 164, 89.
- [132] T. Clark, D. C. Johnson, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 273.
- [133] Y. Takasu, K. Oohori, N. Yoshinaga, W. Sugimoto, *Catal. Today* **2009**, *146*, 248.
- [134] R. M. Torresi, O. R. Camara, C. P. De Pauli, M. C. Giordano, *Electrochim. Acta* 1987, 32, 1291.
- [135] H.-Y. Liu, F.-R. F. Fan, C. W. Lin, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 3838.
- [136] Y.-S. Torisawa, T. Kaya, Y. Takii, D. Oyamatsu, M. Nishizawa, T. Matsue, *Anal. Chem.* 2003, 75, 2154.
- [137] H. Shiku, T. Shiraishi, H. Ohya, T. Matsue, H. Abe, H. Hoshi, M. Kobayashi, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3751.
- [138] R. M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia, D. Battistel, S. Daniele, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 230.
- [139] G. Bolat, J. Izquierdo, J. J. Santana, D. Mareci, R. M. Souto, *Electrochim. Acta* 2013, 88, 447.
- [140] J. L. Fernandez, J. M. White, Y. Sun, W. Tang, G. Henkelman, A. J. Bard, *Langmuir* 2006, 22, 10426.
- [141] C. M. Sanchez-Sanchez, J. Rodriguez-Lopez, A. J. Bard, Anal. Chem. 2008, 80, 3254.
- [142] H. Ye, H. S. Park, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 12464.
- [143] Y. Saito, Rev. Polarogr. 1968, 15, 177.
- [144] A. Ohma, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 8829.
- [145] Y. Shen, M. Träuble, G. Wittstock, Anal. Chem. 2008, 80, 750.
- [146] K. Eckhard, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta* 2007, *53*, 1164.
- [147] W. Nogala, A. Celebanska, K. Szot, G. Wittstock, M. Opallo, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 5719.
- [148] K. Eckhard, X. Chen, F. Turcu, W. Schuhmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5359.
- [149] K. Karnicka, K. Eckhard, D. A. Guschin, L. Stoica, P. J. Kulesza, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* 2007, 9, 1998.
- [150] S. Daniele, M. A. Baldo, C. Bragato, G. Denuault, M. E. Abdelsalam, Anal. Chem. 1999, 71, 811.
- [151] S. Daniele, M. A. Baldo, C. Bragato, E. Abdelsalam Mamdouh, G. Denuault, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3290.
- [152] M. E. Abdelsalam, G. Denuault, M. A. Baldo, C. Bragato, S. Daniele, *Electroanalysis* 2001, 13, 289.
- [153] M. E. Abdelsalam, G. Denuault, M. A. Baldo, S. Daniele, J. Electroanal. Chem. 1998, 449, 5.
- [154] A. Dobrzeniecka, A. Zeradjanin, J. Masa, A. Puschhof, J. Stroka, P. J. Kulesza, W. Schuhmann, *Catal. Today* 2013, 202, 55.
- [155] M. Nebel, T. Erichsen, W. Schuhmann, Beilstein J. Nanotechnol. 2014, 5, 141.
- [156] U. M. Tefashe, G. Wittstock, C. R. Chimie 2013, 16, 7.

- [157] B. Ballesteros Katemann, A. Schulte, W. Schuhmann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2025.
- [158] C. N. Kirchner, K. H. Hallmeier, R. Szargan, T. Raschke, C. Radehaus, G. Wittstock, *Electronalaysis* 2007, 19, 1023.
- [159] G. Wittstock, T. Asmus, T. Wilhelm, Fresenius J. Anal. Chem. 2000, 367, 346.
- [160] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Adv., Phys. Chem. 2012, 491604.
- [161] A. J. Appleby, J. Electroanal. Chem 1993, 357, 117.
- [162] L. He, H. F. Franzen, D. C. Johnson, J. Appl. Electrochem. 1996, 26, 785.
- [163] E. Gaul, J. Chem. Educ. 1993, 70, 176.
- [164] E. I. Paschalis, J. Chodosh, S. Spurr-Michaud, A. Cruzat, A. Tauber, I. Behlau, I. Gipson, C. H. Dohlman, *Invest. Ophth. Vis. Sci.* **2013**, *54*, 3863.
- [165] G. Jerkiewicz, B. Zhao, S. Hrapovic, B. L. Luan, Chem. Mater. 2008, 20, 1877.
- [166] A. Munro, M. F. Cunningham, G. Jerkiewicz, ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 1195.
- [167] V. Stefanova, T. Dobrovolska, R. Miletiev, M. Georgiev, I. Simeonov, *Bulg. Chem. Commun.* 2013, 45, 144.
- [168] D. K. Yadav, R. Gupta, V. Ganesan, P. K. Sonkar, P. K. Rastogi, J. Appl. Electrochem. 2016, 46, 103.
- [169] Y. Chen, Q. Li, H. Jiang, X. Wang, J. Electroanal. Chem. 2016, 781, 233.
- [170] D. Sanchez-Rodriguez, J. Farjas, P. Roura, S. Ricart, N. Mestres, X. Obradors, T. Puig, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 20133.
- [171] V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, W. Qu, J. Power Sources 2010, 195, 1271.
- [172] F. Mack, M. Klages, J. Scholta, L. Joerissen, T. Morawietz, R. Hiesgen, D. Kramer, R. Zeis, J. Power Sources 2014, 255, 431.
- [173] M. Kim, G. Jeong, K. Eom, E. Cho, J. Ryu, H.-J. Kim, H. Kwon, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 12335.
- [174] M. Etienne, E. C. Anderson, S. R. Evans, W. Schuhmann, I. Fritsch, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7317.
- [175] U. Akio, N. Osamu, M. Kenichi, S. Yutaka, O. Kotaro, S. Koji, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8238.
- [176] S. E. Pust, M. Salomo, E. Oesterschulze, G. Wittstock, *Nanotechnology* **2010**, *21*
- [177] A. Lesch, D. Momotenko, F. Cortés-Salazar, F. Roelfs, H. H. Girault, G. Wittstock, *Electrochim. Acta* 2013, 110, 30.
- [178] A. Lesch, B. Vaske, F. Meiners, D. Momotenko, F. Cortés-Salazar, H. H. Girault, G. Wittstock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10413.



## 14 Weiterführende Informationen zur Charakterisierung der GDEs

Abbildung A.1: Oben: SEM-Aufnahmen und unten: EDX-Aufnahmen von der Fluor- $K_{\alpha}$  Emission der GDE1 und GDE2, hergestellt aus PTFE mit Partikelgrößen von 220 µm (GDE1) und 160 µm (GDE2), entnommen aus Schulte et. al.<sup>[11]</sup>



Abbildung A.2: H<sub>2</sub>-Luft Hochtemperatur-PEFC-Leistung einer Poly[2,5-benzimidazol]-basierten Membran mit GDE1 und GDE2 nach 72 h Einfahrprozess, bei einer Betriebstemeperatur von 160 °C, Luftdruck und einem Gasstrom-Stöchiometriefaktor  $\lambda = 2/2$ , entnommen aus Schulte et. al.<sup>[11]</sup>

# 15 Abkürzungen

# Abkürzung Bedeutung

AFMRasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy) Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)CAChronoamperometrie (chronoamperogram) Chronoamperogramm (chronoamperogram)CEGegenelektrode (counter electrode)CVCyclovoltammetrie (cyclic voltammetry)/ Cyclovoltammogramm (cyclic voltammogram)FBFeedbackGCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionselektrode (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReferenzelektrode (reference electrode)
Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)CAChronoamperometrie (chronoamperogram)CEGegenelektrode (counter electrode)CVCyclovoltammetrie (cyclic voltammetry)/ Cyclovoltammogramm (cyclic voltammogram)FBFeedbackGCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
CAChronoamperometrie (chronoamperogram) Chronoamperogramm (chronoamperogram)CEGegenelektrode (counter electrode)CVCyclovoltammetrie (cyclic voltammetry)/ Cyclovoltammogramm (cyclic voltammogram)FBFeedbackGCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
CEGegenelektrode (counter electrode)CVCyclovoltammetrie (cyclic voltammetry)/ Cyclovoltammogramm (cyclic voltammogram)FBFeedbackGCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionselektrode (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReforenzelektrode (reference electrode)REReferenzelektrode (reference electrode)
CEGegenerektrode (counter electrode)CVCyclovoltammetrie (cyclic voltammetry)/ Cyclovoltammogramm (cyclic voltammogram)FBFeedbackGCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReferenzelektrode (reference electrode)REReferenzelektrode (reference electrode)
CVCyclovoltammetrie (cyclic voltammogram)FBFeedbackGCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogram) (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReferenzelektrode (reference electrode)REReferenzelektrode (reference electrode)
FBFeedbackGCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
GCGlasartiger Kohlenstoff (glassy carbon)GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReferenzelektrode (reference electrode)REReferenzelektrode (reference electrode)
GDEGasdiffusionselektrode (gas diffusion electrode)GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReforenzelektrode (reference electrode)
GDLGasdiffusionsschicht (gas diffusion layer)HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReforenzelektrode (reference electrode)
HFAHochfrequenz-Achse (high frequency axis)HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReferenzelektrode (reference electrode)
HPLCHochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCReforenzelektrode (reference electrode)REReferenzelektrode (reference electrode)
LFANiedrigfrequenz-Achse (low frequency axis)LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
LSVlineare Voltammetrie (linear sweep voltammetry)/ lineares Voltammogramm (linear sweep voltammogram)MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
MEMikroelektrode (micro electrode)OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
Number OCPLeerlaufspannung (open circuit potential)OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
OERSauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)ORRSauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
PTFEPolytetrafluorethylenQREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
QREQuasireferenzelektrode (quasi reference electrode)RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
RCRedox-Konkurrenz (redox competition)REReferenzelektrode (reference electrode)
RE Referenzelektrode ( <i>reference electrode</i> )
RHE         Reversible Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode)
<b>RRDE</b> Rotierende Ringscheibenelektrode ( <i>rotating ring disc electrode</i> )
S Index Substrat
SECM elektrochemische Rastersondenmikroskopie
(scanning electrochemical microscopy)/elektrochemisches
Rastersondenmikroskop ( <i>scanning electrochemical microscope</i> )
SEM Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy) Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
SF Scherkräfte ( <i>shear forces</i> )
SG/TC Substrat-Generator/Tip-Kollektor ( <i>substrate generation/tip collection</i> )
T Index Tip bzw. Mikroelektrode

# TG/SCTip-Generator/Substrat-Kollektor (tip generation/substrate collection)WEArbeitselektrode (working electrode)

# 16 Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
С	Konzentration	mol/l
<i>c</i> *	Konzentration im Lösungsvolumen	mol/l
d	Abstand zwischen ME und Substrat	μm
D	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
Ε	Potential	V
$E^{0}$	Standardpotential	V
$E_{ m eq}$	Gleichgewichtspotential	V
e	Elektron	
$E_{\rm S}$	Substratpotential	V
$E_{\mathrm{T}}$	Mikroelektrodenpotential	V
F	Faraday Konstante	96485 C/mol
$f_{\rm SFR}$	Referenzfrequenz des shear force-Signals	$s^{-1}$
i	Strom	А
Ι	Verhältnis zwischen $i_{0.4V}$ und $i_{T,\infty}$	
$i_{0.4\mathrm{V}}$	Strom an der Mikroelektrode bei $E_{\rm S} = 0.4 \text{ V}$	
<i>i</i> s	Substratstrom	А
$i_{\mathrm{T}}$	Mikroelektrodenstrom	А
$i_{\mathrm{T},\infty}$	Strom an der Mikroelektrode im Lösungsvolumen	А
$I_{\rm SF}$	vorgegebene Intensität des shear force-Signals	
n	Anzahl der Elektronen	
η	Überspannung	V
RG	Verhältnis zwischen $r_{\text{Glas}}$ und $r_{\text{T}}$	
r <sub>Glas</sub>	Radius der Glasummantelung einer ME	μm
$r_{\mathrm{T}}$	Radius der Elektrodenfläche einer ME	μm
t	Zeit	S
<i>t</i> <sub>delay</sub>	Wartezeit zwischen zwei Messpunkten	S
t <sub>P</sub>	Pulsläng	S
V	Vorschubgeschwindigkeit	V/s
$v_{\mathrm{T}}$	Translationsgeschwindigkeit einer ME	μm/s

x	x-Position	μm
у	y-Position	μm
$\Delta x$	Schrittweite in <i>x</i> -Richtung	µm/s
$\Delta y$	Schrittweite in y-Richtung	µm/s

# Publikationen

#### Publikationen in wissenschaftlichen Journalen

 W. Schulte, S. Liu, I. Plettenberg, S. Kuhri, W. Lüke, W. Lehnert, G. Wittstock, Local Evaluation of Processed Membrane Electrode Assemblies by Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 164(7), F873-F878, 2017

#### Konferenzvoträge

 W. Schulte, G. Wittstock, Preparation and Electrochemical Characterization of Catalyst Libraries for Oxygen Reduction in Alkaline Media, Delmenhorst, WSIRE 2014, 8.10.2014 - 9.10.2014

#### Posterpräsentationen

- W. Schulte, G. Wittstock, Preparation of catalyst libraries, München, *Electrochemistry 2012*, 17.09.2012 - 19.09.2012
- W. Schulte, G. Wittstock, Preparation of catalyst libraries for alkaline media, Lochow, Polen, *Electrochemistry in Particles, Droplets and Bubbles*, 23.06.2013 - 26.06.2013
- W. Schulte, G. Wittstock, Preparation of catalyst libraries for alkaline media, Bad Zwischenahn, Workshop on Polymer Ion Exchange Membranes, 27.6.2013 - 28.6.2013
- (4) W. Schulte, G. Wittstock, Preparation of catalyst libraries for oxygen reduction in alkaline fuel cells, Delmenhorst, *WSIRE 2013*, 11.12.2013 13.12.2013
- (5) W. Schulte, W. Maier, G. Wittstock, Characterization of gas diffusion electrodes using SECM, Mainz, *Electrochemistry* 2014, 22.09.2014 - 24.09.2014
- W. Schulte, G. Wittstock, Characterization of ORR catalyst libraries in alkaline media, Electrochemistry in renewable energy based on molecular mechanisms, Bad Zwischenahn, *ECHEMS 2015*, 15.6.2015 18.6.2015

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Wiebke Schulte
Geburtsdatum	11.02.1987
Geburtsort	Leer (Ostfriesland)
Familienstand	ledig

## Schulausbildung

06/2000 bis 08/2006	Ubbo Emmius Gymnasium Leer (Ostfr.)
	Orientierungsstufe Rhauderfehn
	Grundschule Langholt

## Hochschulausbildung

seit 10/2012	Promotionsstudium in der Physikalischen
	Chemie, Universität Oldenburg
10/2009 bis 04/2014	Master of Science im Fach Chemie,
	Universiät Oldenburg
10/2006 bis 09/2009	Bachelor of Science im Fach Chemie,
	Universiät Oldenburg

## Berufstätigkeit

05/2012 bis	07/2015	wissenschaftliche Mitarbeiterin,
		Universität Oldenburg
seit 11/2016		NB Technologies GmbH, Bremen

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die zuvor genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oldenburg, den \_\_\_\_\_

Wiebke Schulte