

Kapitel 5

Thermographie-Untersuchungen

5.1 Thermographie-Messungen zur kombinatorischen Materialsynthese

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben den Untersuchungen zur Struktur der Katalysatoren die Eignung von Thermographie-Messungen zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der präparierten Katalysatoren getestet. Diese Aufgabe leitet sich aus der Überlegung ab, die Weiterentwicklung der Katalysatoren durch die Anwendung kombinatorischer Verfahren zu beschleunigen. Die bislang durchgeführten elektrochemischen Einzelmessungen an Katalysatoren (Zyklovoltamogramme, RDE-Messungen) liefern zwar umfassendere Informationen über das Material, sind aber im Rahmen einer kombinatorischen Entwicklung zu zeitaufwendig.

Der Vorteil einer Thermographie-Technik gegenüber anderen Ansätzen eines Screenings der katalytischen Aktivität (s. u.) besteht in dem einfachen Aufbau, da alle Katalysatoren über eine einzelne Elektrode kontaktiert werden können. Die orts aufgelösten Messungen der IR-Strahlung könnten durch rechnergestützte Algorithmen automatisch ausgewertet werden [CM03]. Bei einer Bestimmung der katalytischen Aktivität durch Messung der elektrochemischen Stromdichten ist hingegen für jeden einzelnen Katalysator eine separate Kontaktierung sicherzustellen. Weiterhin wird entweder ein Mehrkanal-Potentiostat benötigt oder es ist eine aufeinanderfolgende Ansteuerung einzelner Kanäle erforderlich. Als wesentliche Fragestellung ergibt sich, ob die Reaktionswärme der Elektrodenreaktion ausreichend groß ist, um mit einem Infrarot-Detektorsystem bestimmt werden zu können.

5.1.1 Prinzip kombinatorischer Katalysatorentwicklung

Kombinatorik grenzt sich von anderen Prinzipien der Materialforschung ab, die sich mit den Begriffen *rationaler Ansatz* und *Try and Error-Ansatz* beschreiben lassen:

Rationaler Ansatz: Dieser basiert auf der umfassenden Kenntnis der bekannten Methoden.

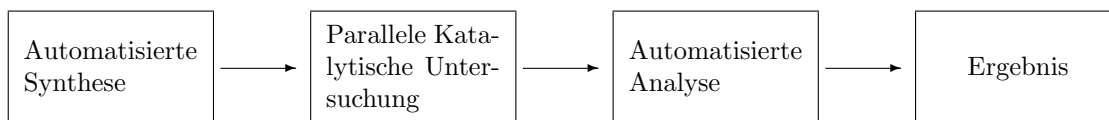
Die Schlussfolgerung über den wahrscheinlich erfolgversprechendsten neuen Ansatz bestimmt die Versuchsplanung.

Empirischer Ansatz: Der empirische Ansatz (Try and Error) ist charakterisiert durch das Prinzip, eine Vielzahl verschiedener Ansätze (nacheinander) auf ihre Eignung zu testen.

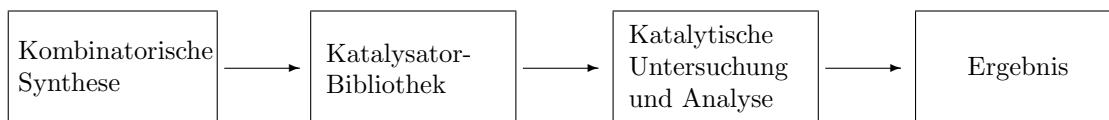
Die empirische Forschung ist der zur Zeit am erfolgreichsten industriell durchgeführte Ansatz, erfordert aber einen hohen Kosten- und Materialaufwand. Der rationale Ansatz wird dann eingesetzt, wenn ein tieferes Verständnis der Wirkungsmechanismen erwünscht ist [Sch98]. In der Praxis tritt in der Regel eine Mischung dieser beiden Konzepte auf, da einerseits eine bessere Kenntnis des Materialsystems zum Ausschluss überflüssiger Versuchsreihen dienen kann, andererseits durch Versuche der Erfolg rationaler Überlegungen bestätigt wird.

Die Kombinatorik enthält Konzepte aus beiden Ansätzen, das Hauptmerkmal liegt aber auf der großen Anzahl parallel durchgeführter Versuche. Kombinatorik lässt sich in zwei Bereiche unterteilen:

Parallele Synthese: Das Prinzip der Parallelen Synthese besteht in der *Automatisierung* und *parallelen Durchführung* der Einzelschritte Synthese, (elektrochemische) Untersuchung und Analyse für eine große Anzahl von Proben:



„Echte“ kombinatorische Synthese: Das wesentliche Merkmal ist die Durchführung der Synthese mittels eines kombinatorischen Ansatzes im mathematischen Sinn. D.h. die Zahl der Ausgangsparameter (Precursor, Prozesstemperatur, -druck, etc.) wird so variiert, dass der gesamte Parameterraum getestet werden kann.



Der Vorteil des „echten“ kombinatorischen Ansatzes im Vergleich zur parallelen Versuchsführung liegt darin, dass statistisch begründete empirische Regeln für die Optimierung ermittelt werden können. Weiterhin wird ein schneller Überblick über den Parameterraum gewonnen. Insgesamt kann so die Entwicklung neuer Materialien beschleunigt werden. Nachteilig ist der hohe Aufwand für den Betrieb der automatisierten Systeme und die geringe Qualität der aufgenommenen Daten, da die Charakterisierung in der Regel anhand weniger oder eines einzigen Parameters erfolgt [JSP⁺99].

5.1.2 Kombinatorik in der Erforschung von Elektrokatalysatoren

Die erste Hürde auf dem Weg kombinatorische Materialforschung zu implementieren, stellt die Bereitstellung der Automatisierungssysteme dar. Für die im Rahmen dieser Arbeit besprochenen Katalysatoren erfordert dies den Aufbau von Automaten für die Vorbehandlung und Mischung der Vorläufersubstanzen, für die thermische Behandlung und erforderliche Nachbehandlungen und für die elektrochemische Charakterisierung. Während es sinnvoll ist, im Sinne eines Screeningverfahrens auf eine weitergehende Charakterisierung der Produkte zu verzichten, sind die Möglichkeiten einer Vereinfachung der Synthese begrenzt. Die konventionell durchgeführten Synthesen zeigen, dass eine Änderung der Reaktionsbedingungen, insbesondere eine Verringerung der Eduktmengen, zu einer mangelnden Ausbildung des Katalysators führen. Möglich ist z. B. dass eine Änderung des Volumen- zu Oberflächenverhältnisses des Reaktionsgemisches zu einer Veränderung der gewonnenen Produkte führt. Umgekehrt ist es möglich, dass die durch Mikroreaktoren erzielte katalytische Aktivität nicht in Labor- oder Industriemaßstab umgesetzt werden kann (Problem des Upscaling).

Eine weitere Notwendigkeit besteht in der Auswahl geeigneter Variationsparameter. Ein häufiger und für viele Systeme erfolgversprechender Ansatz kann in der Variation der Eduktkonzentrationen für die Synthese bestehen [RILC99]. Diese Technik scheint auch für die hier untersuchten Katalysatoren anwendbar. Denkbar wäre bspw. die Untersuchung einer Vielzahl verschiedener Chelatmaterialien mit unterschiedlichen Liganden.

Weiterhin ist für die erfolgreiche Anwendung eines kombinatorischen Ansatzes ein Kenntnis der Natur des Katalysators erforderlich [Sch98]. Nur so ist eine sinnvolle Auswahl der Reaktionsparameter möglich. Im vorliegenden Fall deuten die Untersuchungen auf ein katalytisch bereits hoch aktives Zentrum hin. Es könnte sinnvoll sein, die Entwicklungsbemühungen auf eine Optimierung der morphologischen Struktur und der Stabilität zu richten. Auch scheint aus den bestehenden Arbeiten bereits ein optimaler Temperaturbereich für die thermische Behandlung gefunden zu sein, so dass entsprechende Untersuchungen von diesen Erkenntnissen profitieren.

Die durchgeführten Arbeiten sollten die Eignung von Infrarot-Thermographie als Methode zur Bewertung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren untersuchen. Das Messprinzip besteht hier in der Erfassung der Reaktionswärme, die mit der katalytischen Aktivität korreliert ist. Nachfolgend sind daher einführend Grundlagen der Infrarot-Thermographie erläutert.

5.1.3 Grundlagen der Infrarot-Thermographie

Die Infrarot-Thermographie basiert auf der orts aufgelösten Messung elektromagnetischer Strahlung im infraroten Spektralbereich. Dieser erstreckt sich über einen Wellenlängenbereich

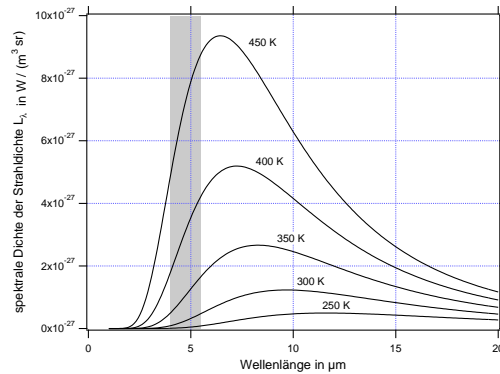


Abbildung 5.1: Spektrale Strahldichte des schwarzen Körpers nach Glg. (5.1.1)

von:

- Nahes Infrarot: 0,78 - 3 μm ,
- Mittleres Infrarot: 3 - 5 μm ,
- Fernes Infrarot: 5 - 1000 μm .

Die von einem Körper ausgesandte infrarote Strahlung ist zurückzuführen auf die thermische Bewegung seiner Moleküle. Ein idealisierter Körper, bei dem die Strahlungsleistung und ihre spektrale Verteilung nur von der Temperatur des Körpers abhängen, wird als *schwarzer Körper* bezeichnet. Die Plancksche Strahlungsformel gibt die spektrale Strahldichte L_λ des schwarzen Körpers an. Dies ist die Strahlungsleistung pro Raumwinkeleinheit durch eine Fläche senkrecht zur Strahlrichtung (s. Abb. 5.1):

$$L_\lambda(\lambda, T) = \frac{2h}{\lambda^5 c^2} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda T k}\right) - 1} \quad (5.1.1)$$

λ : Wellenlänge, T : abs. Temp., h : Plancksche Konst., c : Lichtgeschw.

Die Strahldichte realer Körper liegt stets unterhalb der des schwarzen Körpers. Das Verhältnis dieser Strahldichten wird als *Emissionsgrad* bezeichnet: $\epsilon = L_{\text{real}}/L_{\text{schw. Körper}}$. Anders als im sichtbaren Wellenlängenbereich sind aber die Emissionsgrade der meisten Objekte der natürlichen Umgebung im infraroten Wellenlängenbereich hoch. Sie erreichen, abgesehen von Metallen, meist über 90% [Wal01]. Daher ist die Strahlungsleistung näherungsweise proportional zur Temperatur des Körpers.

Das Prinzip von Infrarot-Kameras liegt in der Messung der Strahlungsleistung pro Bildpunkt, wobei in der Regel nur eine Empfindlichkeit für Strahlung aus einem schmalen Frequenzbereich besteht (grauer Balken in Abb. (5.1)). Üblich sind Infrarotkameras, die im Bereich von 3-5 μm oder 8-12 μm empfindlich sind [Wal01]. Aufgrund der Proportionalität von

Tabelle 5.1: Überschlagsrechnung zur Bestimmung der Temperaturdifferenz (geschätzte Werte in Kursivschrift)

$\Delta\bar{g}_f(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})$	-237,2 kJ/mol
$\bar{c}(\text{H}_2\text{O}, l)$	75,2 J/(K·mol)
<i>Spannung</i>	2 V
<i>Stromstärke</i>	2 mA
<i>Zeit der Reaktion</i>	5 s
<i>Volumen H₂O</i>	20 mm ³

Strahlungsleistung und Temperatur kommt der Kontrast im Wärmebild überwiegend durch Temperaturdifferenzen zustande.

5.1.3.1 Abschätzung der Temperaturdifferenz

Aus thermodynamischen Daten der Sauerstoffreduktion lässt sich die Größenordnung der zu erwartenden Temperaturdifferenz abschätzen. Da die für eine exakte Berechnung erforderlichen Parameter der Wärmeleitung und des konvektiven Wärmetransports unbekannt sind, wird hier vereinfachend vorausgesetzt, dass die Reaktion über eine bestimmte Zeit adiabatisch eine kleine Flüssigkeitsmenge erwärmt. Vernachlässigt wird, dass die Eduktkonzentrationen nicht den Standardbedingungen entsprechen und dass die Reaktionswärme an beiden Elektroden frei wird. Mit den Parametern der Tabelle 5.1 und unter der Annahme, dass eine Spannung von 2 V zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegt wird, liegt die zu erwartende Temperaturerhöhung etwa bei 0,1 bis 0,2 K. Diese Temperaturdifferenz ist mit der eingesetzten Infrarotkamera, insbesondere bei Verwendung eines Lock-in Verstärkers, ohne weiteres detektierbar. Es ist aber zu bedenken, dass die tatsächliche Temperaturdifferenz aufgrund des Wärmetransports deutlich niedriger liegen wird als über die Näherungsrechnung ermittelt wurde. Eine Eignung der Methode lässt sich daher nur durch die nachfolgend beschriebenen Experimente ermitteln.

5.1.4 Konstruktion der in-situ Zelle

Infrarotspektroskopie wird für eine Reihe chemischer Analysen verwendet, u. a. auch im Rahmen kombinatorischer Materialforschung an Katalysatoren für die heterogene Katalyse [HSM98, Ree01, Ber03, BAA03, ABD⁺04]. Vergleichbare kombinatorische Techniken für die Analyse von Elektrokatalysatoren basierend auf Infrarot-Messungen sind bislang hingegen nicht entwickelt worden. Hierfür wurden eine Reihe anderer Techniken erprobt [SDM03, MS03]. Darunter fallen u. a. die Aufnahme von Strom-/Spannungskurven an einem Elektroden-Array [CDSM01], in einem Brennstoffzellen-Array [LS02, JC02] und die Detektion von Fluoreszenzstrahlung, die aufgrund der Elektrodenreaktion emittiert wird

[RSG⁺98, SUFW99, SBM01]. Ein Vergleich dieser Methoden [CLJ⁺05] zeigt, dass die Fluoreszenztechnik in der Lage ist, aktive und inaktive Produkte zu unterscheiden, dass aber nur elektrochemische Methoden die tatsächliche katalytische Aktivität widerspiegeln.

Die Anwendung der Infrarotspektroskopie zur Messung der katalytischen Aktivität der Sauerstoffreduktion stellt eine Reihe von neuen Herausforderungen:

- Da die Reaktion in einem wässrigen Medium stattfindet, ist aufgrund der raschen Dissipation der Reaktionswärme nur ein geringer Temperaturkontrast zu erwarten.
- Für die elektrochemische Reaktion muss eine Phasengrenzfläche von sauerstoffhaltigem Elektrolyt, Elektronenleiter und Katalysator erreicht werden. Dafür geeignete Zellkonstruktionen erfordern Schichten zwischen dem Katalysator als Wärmezentrum und dem Detektor, die zumindest aus Elektrolytschicht und/oder einer Abdeckung besteht. Diese tragen zur weiteren Verringerung des Temperaturkontrasts bei.
- Aufgrund der zu erwartenden Temperaturdifferenzen ist eine Messung über einen längeren Zeitraum notwendig, um das Messrauschen zu minimieren. Dies erfordert eine kontinuierliche Zuführung der Edukte (Sauerstoff).
- Die Reaktionswärme der Sauerstoffreduktion ist im Verhältnis zur Wärmeleitfähigkeit der Umgebung (Dissipation) gering.

5.1.4.1 Untersuchung geeigneter Zellmaterialien

Eine für Infrarotmessungen unter Reaktionsbedingungen geeignete elektrochemische Zelle muss im wesentlichen zwei Aufgaben erfüllen:

- Versorgung mit Sauerstoff,
- bei gleichzeitig minimalem Absorptionsweg zwischen Katalysatoroberfläche und Infrarotkamera.

Es sind grundsätzlich zwei unterschiedliche Zellkonzepte denkbar:

Offene Zelle Die Katalysatoren sind horizontal auf einer geeigneten elektronenleitenden Oberfläche aufgebracht und mit einem Elektrolytfilm bedeckt. Der Antransport von Sauerstoff erfolgt durch Diffusion aus der Luftschicht oberhalb der Elektrode, ggf. ist ein Überströmen der Elektrolytoberfläche mit Sauerstoff erforderlich. Der Vorteil dieses Prinzips besteht in dem Verzicht auf ein Fenstermaterial, das zusätzlich zur Absorption der Infrarotstrahlung beiträgt. Nachteilig ist hingegen die Bildung einer inhomogenen



Abbildung 5.2: Infrarotaufnahme zur Bestimmung der Infrarot-Absorption möglicher Fenstermaterialien (Surlyn-Folie)

dicken Elektrolytschicht oberhalb der Katalysatoren, die aufgrund der starken Absorption infraroter Strahlung durch den Elektrolyten zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen kann.

Geschlossene Zelle Die Katalysatoren sind ebenfalls auf einer geeigneten elektronenleitenden Oberfläche aufgebracht, aber mit einem im infraroten Strahlungsbereich transparenten Fenster abgedeckt. Hier lässt sich ein konstanter Elektrolytfilm durch einen geeigneten Abstandhalter ermöglichen. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem direkten Aufpressen des Fensters auf den Katalysator, so dass nur eine minimale Absorption durch den Elektrolyten erfolgt. Die Sauerstoffversorgung erfolgt entweder diffusiv von der Rückseite oder durch Umpumpen eines sauerstoffgesättigten Elektrolyten. Ein deutlich einfacherer Aufbau würde durch die Verwendung eines Fenstermaterials ermöglicht, das neben einer guten Infrarot-Durchlässigkeit auch eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist. Geeignet wäre hierfür beispielsweise Tefzel-Folie (ETFE).

Es wurden zunächst geeignete Fenstermaterialien qualitativ auf ihre Infrarot-Durchlässigkeit untersucht. Dazu wurden Infrarotaufnahmen eines beheizten Drahtes durchgeführt und die Materialien zwischen Draht und Kamera eingespannt. Abb. 5.2 zeigt ein auf diese Weise aufgenommenes IR-Bild in 3D-Darstellung. Die Temperaturinformation wurde hier in ein Höhenprofil umgesetzt. Deutlich sichtbar ist, dass die Absorption durch die Surlyn-Folie (linker Teil) zu einer Reduzierung der emittierten Infrarotstrahlung des Drahtes (rechter Teil) führt. Zur Bestimmung der Durchlässigkeit wurden gemittelte Temperaturwerte von Hintergrund (T_{HG}), Draht (T_{D0}) und abgedecktem Draht (T_{D1}) bestimmt und die Durchlässigkeit nach folgender Formel bestimmt: $(T_{D1}-T_{HG})/(T_{D0}-T_{HG})$. Tab. 5.2 listet die Infrarot-Durchlässigkeiten der untersuchten Fenstermaterialien auf. Aus diesen Tests ist ersichtlich, dass Surlyn-Folie eine möglicherweise ausreichende Infrarot-Durchlässigkeit besitzt, so dass sich die Konstruktion einer geschlossenen Zelle anbietet. Die Verwendung der Tefzel-

Tabelle 5.2: Durchlässigkeit verschiedener Fenstermaterialien im IR-Bereich

Surlyn-Folie	41 %
Kaptonfolie	11 %
Teflonfolie	11 %
Tefzel-Folie	18 %
Kopierfolie	5 %

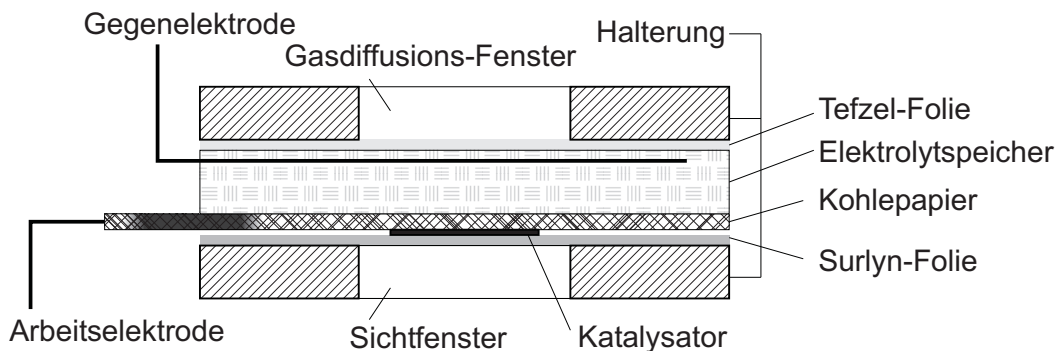


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle zur Infrarotspektroskopie

Folie würde zwar Vorteile aufgrund ihrer hohen Sauerstoffdurchlässigkeit bieten, sie stellt aber einen zu starken Absorber dar.

5.1.4.2 Aufbau der Testzelle

Abb. 5.3 zeigt das Schema der zunächst konstruierten elektrochemischen Zelle ohne Elektrolytkreislauf. Als Elektrolyt dient ein in sauerstoffgesättigter 0,5 M-Schwefelsäure getränkter Zellstoff. Durch die auf der Rückseite angebrachte Tefzel-Folie kann eine Sauerstoffdiffusion in den Elektrolytraum stattfinden. Der Katalysator wurde nach demselben Verfahren wie zur Herstellung der Elektroden für die RDE-Messungen (Kap. 3.2.8) in Nafionlösung dispergiert und auf elektrisch leitendes Kohlepapier aufpipettiert. Das Kohlepapier wurde über eine Klemme kontaktiert. Zur Vermeidung einer Redoxreaktion in Folge einer Korrosion der Klemme wurden an einem Ende des Kohlepapiers die Poren durch Tränken mit Epoxidharzkleber verschlossen und die Kontakte der Klemme vergoldet. Als Gegenelektrode wurde Platindraht verwendet. Als vorderes Fenster wurde Surlynfolie eingesetzt, die eine hohe Durchlässigkeit für infrarote Strahlung gezeigt hat. Es wurden elektrochemische Messungen in 2-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Die Testmessungen sollten zeigen, ob ein ausreichender Sauerstofftransport durch Diffusion durch die Tefzel-Folie gewährleistet werden kann. Als Testkatalysator wurde 40 % Platin auf Vulkan XC-72 (ETEK) eingesetzt. Abb. 5.4 zeigt das in der 2-Elektroden-Anordnung aufgenommene Zyklovoltammogramm. Es ist erkenn-

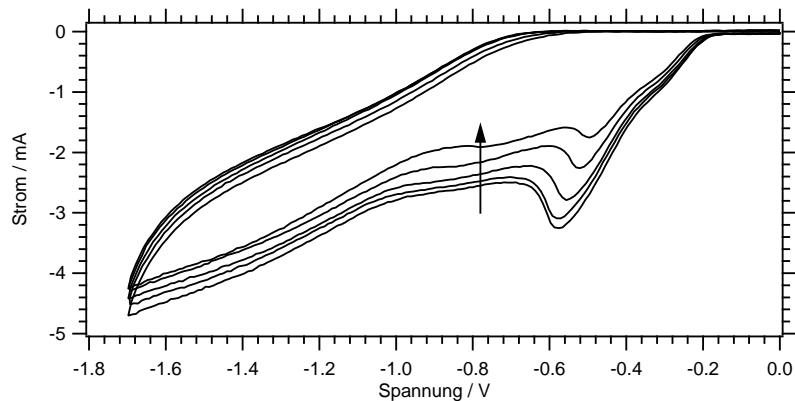


Abbildung 5.4: Zyklovoltamogramme an Platin in der Infrarotzelle in 2-Elektroden-Anordnung (in Pfeilrichtung aufeinander folgende Zyklen).

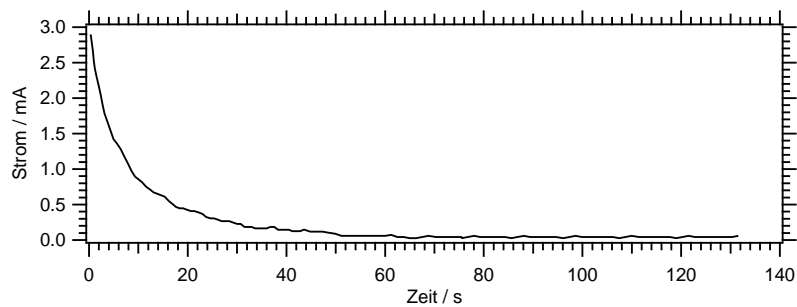


Abbildung 5.5: Potentiostatische Messung in der Testzelle bei einer Spannung von 1,4 V

bar, dass in aufeinander folgenden Zyklen eine deutliche Reduktion des gemessenen Stroms eintritt, der auf eine Verarmung an Sauerstoff hindeutet. Eine potentiostatische Messung bei einer Spannung von 1,4 V zeigt, dass die Stromstärke in der Zelle bereits nach kurzer Zeit infolge von Sauerstoffverarmung stark zurückgeht (Abb. 5.5).

Diese Versuche belegen, dass durch einen rein diffusiven Sauerstofftransport in der beschriebenen Anordnung keine ausreichende Sauerstoffversorgung gegeben ist.

5.1.4.3 Aufbau der Infrarotzelle

Für die weiteren Untersuchungen wurde die Sauerstoffversorgung durch kontinuierliche Anspülung des Elektrolyten mit Sauerstoff sichergestellt. Dazu wurde die gleiche Zelle eingesetzt, die für die in-situ XAFS-Messungen konstruiert wurde (Kap. 4.3.1) und ein ähnlicher Aufbau verwendet. Der Elektrolyt wird extern in einer Waschflasche mit Sauerstoff gesättigt und durch die Zelle gepumpt. Der Vorteil dieses Aufbaus besteht in einer minimalen Absorption infraroter Strahlung durch den Elektrolyten, da die Katalysatorschicht direkt auf das Surlyn-Fenster aufgedrückt wird (Abb. 5.6a). Zudem ist eine Messung in 3-Elektroden-Anordnung möglich. Die potentiostatischen Messungen zeigen, dass eine ausreichende Sauerstoffversor-

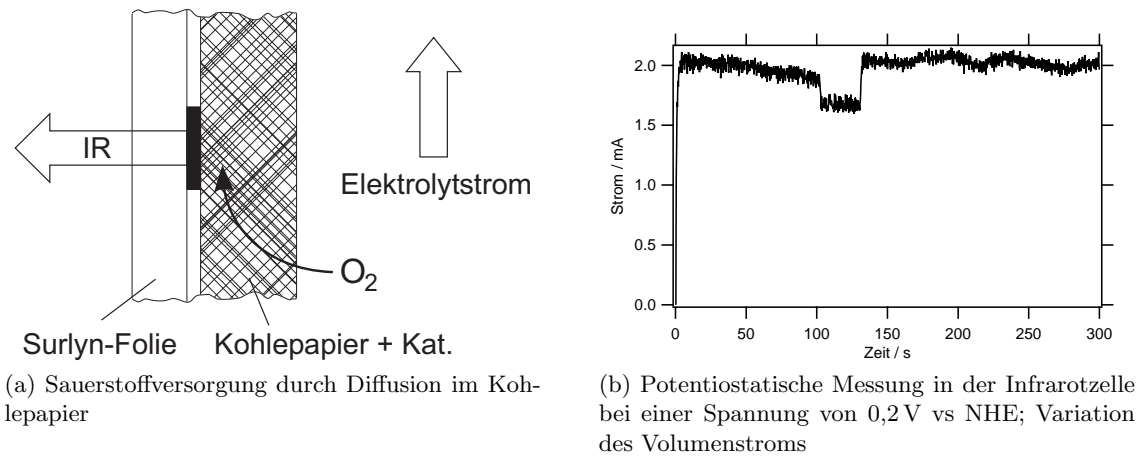


Abbildung 5.6: Elektrochemische Zelle zur Infrarot-Thermographie

gung gewährleistet ist (Abb. 5.6b). Die geringere Stromstärke zwischen 100 und 130 s ist Folge einer zwischenzeitlichen Absenkung des Volumenstroms von ca. $150 \mu\text{l/s}$ auf $110 \mu\text{l/s}$.

5.2 Diskussion der Infrarotmessungen

Infrarotmessungen wurden mit einer IR-Kamera CMT 384M der Firma Thermosensorik GmbH durchgeführt. Das Cadmium-Quecksilber-Tellurid-MWIR-Detektorarray mit 384×288 Bildpunkten ist im mittleren Spektralbereich von $3,4\text{--}5,2 \mu\text{m}$ empfindlich, die Kühlung erfolgt durch einen Stirlingmotor. Das verwendete Objektiv besaß eine Brennweite von 28 mm, der Abstand zwischen Zelle und Kamera betrug 30 mm.

Zur Untersuchung unter welchen Bedingungen eine Temperaturerhöhung in Folge der elektrochemischen Sauerstoffreduktion durch Infrarot-Thermographie detektierbar ist, wurden Experimente mit verschiedenen Parametern durchgeführt. Variiert wurden dabei:

- der Volumenstrom des Elektrolyten zwischen 50 und $1000 \mu\text{l/s}$,
- die Katalysatorbeladung zwischen $0,3$ und 7 mg/cm^2 ,
- das Potenzial der Arbeitselektrode zwischen $0,5$ und $-0,1 \text{ V vs NHE}$.

Unter diesen Bedingungen konnten in keinem Experiment signifikante Temperaturerhöhungen festgestellt werden. Es ist zu erwarten, dass die Reaktionswärme im flüssigen Elektrolyten durch Wärmeleitung und konvektiven Wärmetransport zu schnell dissipiert wird. Um eine Detektion eines Temperaturkontrastes zu ermöglichen, muss daher entweder die Empfindlichkeit der Messanordnung verbessert oder die Wärmedissipation verringert werden.

Die Verringerung der Wärmedissipation wäre zwar grundsätzlich durch Einsatz eines anderen Elektrolyten mit geringerer Wärmeleitfähigkeit denkbar, es erscheint aber nicht sinnvoll, die Messungen unter anderen Bedingungen als dem geplanten Einsatzbereich der Katalysatoren durchzuführen. Eine erhebliche Verringerung der Wärmedissipation erscheint daher nicht erreichbar. Hingegen lässt sich eine deutliche Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses durch den Einsatz eines Lock-in Verstärkers erreichen.

Für Messungen unter Anwendung des Lock-in Prinzips wurde ein Lock-in Verstärker von Thermosensorik eingesetzt. Als variabler Parameter wurde das Potenzial der Arbeitselektrode periodisch moduliert. Durch Mittelung über die Messperioden wird dabei die Untergrundstrahlung aus dem Nutzsignal eliminiert.

Bei Einsatz des Lock-in Verstärkers ist neben den oben angegebenen Parametern die Modulationsfrequenz eine wichtige Größe. Bei einer niedrigen Modulationsfrequenz ist eine insgesamt höhere Maximaltemperatur zu erwarten bei gleichzeitig zunehmender räumlicher Unschärfe. Für träge Systeme ist die Wahl einer niedrigen Frequenz günstiger. Es wurden Experimente mit Frequenzen im Bereich zwischen 0,2 Hz und 1,2 Hz durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Variation der weiter oben angegebenen Parameter vorgenommen.

Auch durch Anwendung des Lock-in Prinzips konnte bei Variation der angegebenen Parameter aber in keinem Fall eine signifikante Temperaturerhöhung detektiert werden.

Die grundsätzliche Eignung des verwendeten Zellaufbaus konnte durch Messungen bei einem hohen Überpotenzial demonstriert werden. Etwa ab einer Spannung von $-0,3\text{ V vs NHE}$ ist eine deutliche Erwärmung der Katalysatorfläche erkennbar. Abb. 5.7 zeigt die ohne Verwendung der Lock-in Technik aufgenommene Infrarot-Aufnahme. In diesem Potenzialbereich finden aber bereits neben der Sauerstoffreduktion weitere Redoxreaktionen statt (Reduktion der Protonen zu Wasserstoff). Eine Bestimmung der katalytischen Aktivität für die Sauerstoffreduktion ist hierbei nicht möglich.

5.3 Zusammenfassung

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass bei dem eingesetzten Messaufbau die Intensität der Reaktionswärme für eine Detektion der Sauerstoffreduktion nicht ausreicht, wenn die Messungen bei einem für die Sauerstoffreduktion relevanten Potenzial durchgeführt werden. Die während der Sauerstoffreduktion freigesetzte Wärme wird zu schnell dissipiert, als dass eine ausreichende Temperaturerhöhung im Verhältnis zur Empfindlichkeit der Messmethode erfolgen würde.

Es ist unwahrscheinlich, dass durch eine weitere Verbesserung des angewendeten Zellaufbaus das Konzept der IR-Thermographie zu einem technisch nutzbaren Verfahren weiterent-

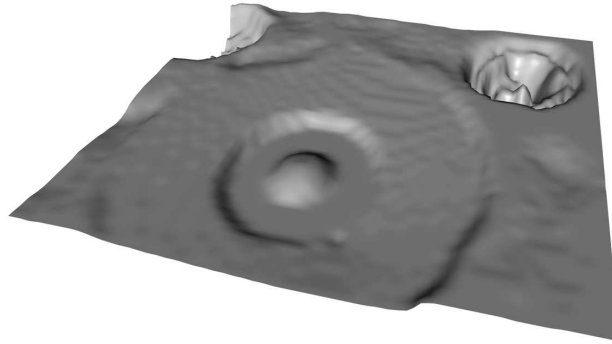


Abbildung 5.7: Infrarotaufnahme, In-situ Zelle in 3D-Darstellung, 40 % Pt auf Vulkan, Spannung = -0,4 V vs NHE (Strukturen im hinteren Bildrand sind auf Reflexionen an Befestigungsschrauben zurückzuführen.)

wickelt werden kann. Zum einen wäre für eine hinreichend genaue Bestimmung der katalytischen Aktivität, die auch eine Wichtung zwischen Katalysatoren zuließe, eine erhebliche Steigerung der Messempfindlichkeit erforderlich. Zum anderen liegen die Stromdichten, die bei der Mehrzahl der zu untersuchenden Katalysatoren zu erwarten wären, deutlich niedriger als bei dem für die Messungen eingesetzten Platin-Katalysator.

Die hohe Empfindlichkeit elektrochemischer Strommessungen lässt sich offenbar nicht auf einfache Weise durch indirekte Messmethoden ersetzen. Auch der indirekte Nachweis der Elektrodenreaktion durch Fluoreszenzstrahlung wird als unzureichend zu einer Wichtung von Katalysatoren angesehen (s. o.).