

Impedanzspektroskopische Charakterisierung der  
Transporteigenschaften von nanostrukturiertem Indiumoxid  
und kristallinen metallorganischen Gerüstverbindungen

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegt von

DANIELLE KLAWSKI

geboren in Witten

Paderborn, April 2018



Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Dr. Thorsten Wagner im Department Chemie der Universität Paderborn im Zeitraum von März 2014 bis April 2018 angefertigt.

Gutachter:

Dr. Thorsten Wagner

Prof. Dr. Michael Tiemann

---

## Versicherung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen durchgeführt zu haben. Die Arbeit ist zuvor keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt worden.

Paderborn, den 24.04.2018

Danielle Klawinski

---

## Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle ganz herzlich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich während dieser Zeit unterstützt haben.

Mein Dank gilt insbesondere Dr. Thorsten Wagner für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Nachwuchsgruppe anfertigen zu dürfen. Ich möchte mich bei dir für die vielfältige Unterstützung, die wertvollen Gespräche, Diskussionen und Ideen bedanken. Ich habe eine Menge von dir gelernt, das maßgeblich zur erfolgreichen Durchführung meiner Arbeit beigetragen hat.

Bei Prof. Dr. Michael Tiemann möchte ich mich für die Hilfestellungen jeglicher Art und für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Sabine Fechner und Prof. Dr. René Wilhelm für die Unterstützung in der Prüfungskommission.

Ich möchte mich ganz herzlich bei den Kooperationspartnern bedanken. Dr. Hana Bunzen danke ich für die hervorragenden Fe-MOF-Proben, die Unterstützung und gute Zusammenarbeit. Auch Dr. Thomas Homburg möchte ich für die La-MOF-Proben und Hilfestellungen danken.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Christian Weinberger für die Unterstützung, den Spaß innerhalb und außerhalb des Labors. Danke für deine Hilfsbereitschaft, deine Ideen und Diskussionen.

Sabrina Amrehn danke ich für die Unterstützung bezüglich der Materialherstellung.

Bei Andrej Paul möchte ich mich für das offene Ohr und die Diskussionen bedanken.

Vielen Dank an die gesamten Arbeitsgruppen Tiemann und Wagner für die schöne Zeit auf Tagungen, in den Kaffeepausen, auf dem Sportplatz und am Abend. Danke auch für die Unterstützung in der vergangenen Zeit.

Bei allen Mitgliedern der Departments Chemie und Physik, die mich auf jegliche Art und Weise unterstützt haben, möchte ich mich bedanken. Heike Mulka und Christiane Gloger möchte ich für die Unterstützung bezüglich der Praktikumsleitung und -betreuung danken. Manuel Traut danke ich für die REM-Messungen. Dr. Gerhard Berth und Peter Mackwitz möchte ich für die Möglichkeit, Untersuchungen am konfokalen Lasermikroskop durch-

---

führen zu können, danken. Den Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronik-Werkstatt danke ich für die hervorragende Arbeit und Unterstützung in allen Belangen.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Bei Kristin Leyerer möchte ich mich ganz herzlich für die tolle Zeit in Paderborn und in Saarbrücken bedanken. Dir und auch Matze, Lotti, Chrissy, Marc, Sandro, Shorty und Simon danke ich für die super lustigen Rollenspielabende, die Konzert- und Festival-Besuche.

Ganz herzlich möchte ich mich auch bei Dr. Annika Reitz bedanken. Deine fachliche und private Unterstützung haben mir immer sehr geholfen! Die Teilnahme an tollen Veranstaltungen und die gemütlichen Abende, das Spielen und die Spaziergänge haben mir sehr viel Spaß bereitet.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern. Danke, dass ihr mir das Studium ermöglicht und mich immer bedingungslos bei all meinen Vorhaben unterstützt habt und auch weiterhin für mich da seid. Danke Kathrin, dass du immer ein offenes Ohr für mich hattest beziehungsweise hast und für mich da bist. Meiner Familie möchte ich auch für die Unterstützung danken.

Marc, ohne dich wäre ich in den letzten Jahren nicht so weit gekommen. Du hast mir sehr viel Kraft und Ruhe gegeben und mich immer unterstützt, auch wenn die Zeiten mal schwierig waren. Danke, dass du immer für mich da warst und so viel Geduld mit mir hattest!

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>6</b>
4.1	Allgemeine Grundlagen zur Impedanzspektroskopie . . . . .	6
4.1.1	Gleichstromverhalten . . . . .	6
4.1.2	Wechselstromverhalten und komplexe Impedanz . . . . .	9
4.1.3	Darstellung und Auswertung von Impedanzspektren . . . . .	13
4.2	Impedanzspektroskopische Experimente . . . . .	17
4.2.1	Messmethoden . . . . .	17
4.2.2	Typische Herausforderungen bei impedanzspektroskopischen Experimenten . . . . .	19
4.2.3	Impedanzspektroskopie an planaren Interdigitalelektroden . . . . .	22
4.3	Transporteigenschaften von porösen Materialien . . . . .	23
4.3.1	Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid . . . . .	24
4.3.2	Protonenleitungsprozesse in metallorganischen Gerüstverbindungen . . . . .	26
4.4	Materialeigenschaften von Indiumoxid . . . . .	32
4.4.1	Kristall- und Bandstruktur . . . . .	33
4.4.2	Sauerstofffehlstellen, -diffusion und Verarmungsrandschicht . . . . .	34
4.4.3	Nanostrukturierung und Herstellungsmethoden . . . . .	35
4.5	Materialeigenschaften von Koordinationspolymeren . . . . .	39
4.5.1	Metallorganische Gerüstverbindungen als Protonenleiter . . . . .	41
4.5.2	Herstellungsmethoden . . . . .	43
4.6	Methoden zur strukturellen Charakterisierung . . . . .	44
4.6.1	Stickstoff-Physisorption . . . . .	44
4.6.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	47

<b>5</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>49</b>
5.1	Materialsynthesen . . . . .	49
5.1.1	Synthese von KIT-6 Silica . . . . .	49
5.1.2	Synthese sphärischer PMMA-Partikel . . . . .	49
5.1.3	Synthese von geordnet mesoporösem Indiumoxid . . . . .	50
5.1.4	Synthese von makroporösem Indiumoxid . . . . .	50
5.1.5	Synthese von isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonaten . . .	51
5.1.6	Synthese von Bistriazolat- <i>p</i> -Benzochinon-basierten Eisen-MOFs . .	52
5.2	Probenkontaktierung auf Sensorsubstraten . . . . .	52
5.2.1	Vorbereitung der Sensorsubstrate . . . . .	52
5.2.2	Sensorpräparation von nanostrukturiertem Indiumoxid . . . . .	54
5.2.3	Kontaktierung der kristallinen metallorganischen Gerüstverbindungen	54
5.2.4	Herstellung der Nafion117-Referenzproben . . . . .	55
5.3	Messaufbauten für impedanzspektroskopische Untersuchungen . . . . .	55
5.4	Analytik . . . . .	60
5.4.1	Impedanzspektroskopie . . . . .	60
5.4.2	Methoden zur strukturellen Charakterisierung . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>68</b>
6.1	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	68
6.1.1	Nanostrukturiertes Indiumoxid . . . . .	68
6.1.2	Isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate . . . . .	73
6.1.3	Bistriazolat- <i>p</i> -Benzochinon-basierte Eisen-MOFs . . . . .	75
6.2	Charakterisierung des Messaufbaus . . . . .	77
6.3	Charakterisierung der leeren Sensorsubstrate . . . . .	83
6.4	Impedanzspektroskopische Untersuchung der Photoaktivierung von nano-	
	strukturiertem Indiumoxid . . . . .	87
6.4.1	Materialverhalten unter konstanter Beleuchtung . . . . .	88
6.4.2	Materialverhalten unter konstanter Beleuchtung mit verschiedenen	
	Lichtintensitäten . . . . .	97

6.5	Impedanzspektroskopische Untersuchung von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen . . . . .	101
6.5.1	Kontaktierung der kristallinen metallorganischen Gerüstverbindungen	101
6.5.2	Voruntersuchungen an isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonaten . . . . .	104
6.5.3	Protonenleitungsprozesse in Bistriazolat- <i>p</i> -Benzochinon-basierten Eisen-MOFs . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>132</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>135</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>137</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>149</b>
10.1	Vormessungen zu impedanzspektroskopischen Untersuchungen . . . . .	149
10.2	Bestimmung des Gleichgewichtszustandes des Materials . . . . .	154
10.3	Vergleich mit leeren Sensorsubstraten . . . . .	156
<b>11</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>164</b>
<b>12</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>174</b>

# 1 Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Impedanzspektroskopie hinsichtlich ihrer Eignung zur Charakterisierung von Transporteigenschaften poröser Materialien untersucht. Dazu wurden Beispiele aus dem Bereich Sensorik beziehungsweise Protonenleiter ausgewählt.

Nanostrukturiertes Indiumoxid ist ein vielversprechendes Material für die Herstellung von optisch aktivierbaren resistiven Halbleitersensoren. Zur Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen werden Impedanzanalysen an makroporösem und mesoporösem Indiumoxid während der Photoaktivierung und anschließender Regeneration durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Morphologie und Struktur-Eigenschaften der Materialien können verschiedene Prozesse mit unterschiedlichen Zeitskalen während der Photoaktivierung und der Regeneration in den Materialien beobachtet werden.

Weiterhin werden Protonenleitungsmechanismen zweier neuartiger, mikroporöser metallorganischer Gerüstverbindungen (MOFs) untersucht. Protonenleitende MOFs eignen sich potentiell für die Anwendung in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen. Für die Impedanzmessungen an den MOFs wird ein Messplatz, der eine Impedanzanalyse bei verschiedenen Betriebsparametern ermöglicht, aufgebaut und mit Referenzproben (Nafion117-Membranen) charakterisiert. Zur Impedanzanalyse der MOFs werden einzelne Kristalle auf einer Interdigitalelektrode kontaktiert, sodass Anisotropie-Effekte nachgewiesen und die zugrundeliegenden Protonenleitungsmechanismen aufgeklärt werden konnten.

## 2 Abstract

In this thesis impedance spectroscopy is investigated as possible characterization method for transport properties in porous materials. For this purpose, examples were analysed in the field of sensors and proton conductors, respectively.

Nanostructured indium oxide is a promising material for photo-enhanced resistive semiconducting gas sensors. Photo-activation and subsequent regeneration affects the electronic properties of the material which is investigated by impedance analysis of macroporous and mesoporous indium oxide. Due to different morphological and structural material properties various effects with different time scales can be observed during photo-activation and regeneration.

Furthermore, proton conduction mechanism of two novel, microporous metal organic frameworks (MOFs) are investigated. Proton conductive MOFs can potentially be used as materials for applications in the field of proton exchange membrane fuel cells. For impedance measurements of the MOFs a measurement setup which enables impedance analysis at various operating parameters is established and characterized by reference samples (Nafion117 membranes). Due to inherent crystallinity and suitable contacting on interdigital electrodes impedance analysis of single crystals of the novel MOFs is performed. Thus, anisotropic effects are shown and the underlying proton conduction mechanisms are elucidated.

## 3 Einleitung

Die Impedanzspektroskopie ist ein elektrisches Messverfahren, bei dem der Wechselstromwiderstand eines Systems, die sogenannte Impedanz, über einen bestimmten Frequenzbereich erfasst wird. Dadurch können Informationen über material- und grenzflächen-spezifische Parameter, wie Leitfähigkeiten, Permittivitäten, Ladungsträgermobilitäten, Reaktionsraten oder Diffusionskoeffizienten erhalten werden. Aufgrund der geringen Beeinflussung der zu untersuchenden Probe und des vergleichsweise geringen apparativen Aufwands wird diese Methode zur Charakterisierung in verschiedensten Bereichen, unter anderem Gassensorik und Brennstoffzellentechnik, angewendet. [1, 2]

Der Markt für Sensoren wächst zunehmend. Hinsichtlich der Detektion von toxischen oder explosionsfähigen Stoffen werden Gassensoren weitläufig in industriellen Anlagen oder Innenräumen eingesetzt. Resistive Gassensoren sind häufig eingesetzte Gassensoren, da sie in der Herstellung kostengünstig sind und das Funktionsprinzip relativ einfach und robust ist. Als sensitive Schichten eignen sich beispielsweise halbleitende Metalloxide. Typischerweise werden Halbleitergassensoren bei hohen Temperaturen betrieben, da die Kinetik dieser Materialien ohne Aktivierung in der Regel langsam ist. Als Alternative zur thermischen Aktivierung wird in den letzten Jahren verstärkt der Einsatz von optischer Aktivierung (Photoaktivierung) in Kombination mit nanostrukturierten Sensorschichten untersucht. Dies bietet die Möglichkeit zum Betrieb bei Raumtemperatur und resultiert damit in einem geringeren Energieverbrauch. Ein vielversprechendes Material zur Herstellung von optisch aktivierbaren resistiven Halbleitergassensoren ist nanostrukturiertes Indiumoxid. Die der Photoaktivierung zugrundeliegenden Prozesse beziehungsweise die mechanistische Aufklärung sind immer noch Gegenstand aktueller Forschung. [3–8] Im Rahmen dieser Arbeit wird die Impedanzspektroskopie als Methode eingesetzt, um die Photoaktivierung von nanostrukturiertem (mesoporösen und makroporösen) Indiumoxid zu untersuchen. Dazu werden Impedanzspektren bei konstanter Beleuchtung der Materialien mit einer blauen LED und während der anschließenden Regeneration aufgenommen. Zudem wird das Impedanzverhalten des makroporösen Indiumoxids bei verschiedenen Lichtintensitäten untersucht.

Die Impedanzspektroskopie lässt sich, wie zuvor erwähnt, ebenfalls als Methode zur Charakterisierung von Brennstoffzellen (FCs) beziehungsweise von ionischen Transportprozessen in Membranmaterialien und Elektrolyten verwenden. In den letzten Jahren hat die Entwicklung von günstigen, robusten und umweltfreundlichen Technologien zur Entwicklung und Gewinnung von elektrischer Energie stark zugenommen. Eine Alternative zu konventionellen Energieerzeugern bieten Brennstoffzellen, bei denen ein Brennstoff (z.B. Wasserstoff, Erdgas oder Methanol) mit einem Oxidationsmittel (Sauerstoff, Luft oder Wasserstoffperoxid) oxidiert wird, wodurch elektrische Energie und Wärme gewonnen werden. [9] Zum Ladungstransport werden verschiedene Elektrolyte (Phosphorsäure, Feststoffoxide, Carbonatschmelzen oder Protonenaustauschmembranen) verwendet, anhand derer Brennstoffzellen typischerweise unterschieden werden. Insbesondere Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEM-FCs) weisen relativ hohe Energiedichten des Brennstoffs (Wasserstoff: 143 MJ/kg) [10] auf und können bei vergleichsweise geringen Temperaturen (25 bis 90 °C) [9] betrieben werden. Typischerweise werden die Eigenschaften der PEM-FCs durch die Effizienz der Protonenaustauschmembran bestimmt. Aufgrund der hohen Kosten und der starken Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit gängiger Membranmaterialien, wie beispielsweise Nafion, von den Betriebsparametern, wird an neuartigen Materialien für diese Anwendung geforscht. Vielversprechende Materialien sind protonenleitende metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs), da ihre Eigenschaften, wie Kristallinität, strukturelle Variabilität und chemische Funktionalisierbarkeit der Poren, ein zielorientiertes Design des Materials im Hinblick auf eine hohe Protonenleitfähigkeit ermöglichen. Derzeit ist eine Vielzahl an protonenleitenden MOFs bekannt, deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aber noch nicht vollständig verstanden sind, da üblicherweise isotrope Protonenleitfähigkeiten (aus Impedanzuntersuchungen an gepressten Pulvern) ermittelt werden. Daher ist die Untersuchung von Anisotropie-Effekten der Protonenleitung von besonderem Interesse. [9, 11–17] In dieser Arbeit werden zwei kristalline MOFs (isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate und Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierte Eisen-MOFs) im Hinblick auf ihre Eignung als Protonenleiter in Abhängigkeit der Betriebsparameter (relative Feuchte und Temperatur) untersucht. Für

die mechanistische Aufklärung der beteiligten Prozesse wird das Impedanzverhalten einzelner MOF-Kristalle, die auf einer Interdigitalelektrode kontaktiert wurden, analysiert. Diese Kontaktierungsmethode bietet den Vorteil, dass keine zusätzlichen Additive verwendet werden müssen und damit die Gaszugänglichkeit der Porensysteme erhalten bleibt. Zudem ermöglicht die Untersuchung einzelner Kristalle Informationen über Anisotropie-Effekte der Protonenleitung zu gewinnen.

## 4 Grundlagen

### 4.1 Allgemeine Grundlagen zur Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie (dielektrische Spektroskopie) ist ein elektrisches Messverfahren, bei dem eine zerstörungsfreie *in-situ* Zustandsbestimmung in Festkörpern, elektrochemischen und biochemischen Systemen ermöglicht wird. Bei dieser Messmethode wird der Wechselstromwiderstand eines Systems, die sogenannte Impedanz, über einen bestimmten Frequenzbereich untersucht, woraus sich Informationen über kapazitive, resistive und induktive Eigenschaften des Systems gewinnen lassen. Im Gegensatz zur Impedanzanalyse, bei der lediglich die Antwort des Systems bei einer einzelnen Frequenz untersucht wird, wird bei der Impedanzspektroskopie die Antwort des Systems bei verschiedenen Frequenzen betrachtet, sodass Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten untersucht werden können. Aufgrund des relativ geringen apparativen Aufwands und der geringen Beeinflussung der zu untersuchenden Probe ist sie eine vielfach angewandte Methode in Fachbereichen wie Chemie, Physik, Geowissenschaften, Archäologie, Biologie und Medizin. [1, 2] Die Impedanzspektroskopie findet Anwendung zur Untersuchung und Charakterisierung beispielsweise von Brennstoffzellen, Sensoren, Batterien und porösen Elektrodenmaterialien, Baumaterialien, Korrosions- und Transportprozessen, sowie der Kinetik von elektrochemischen Reaktionen. Um entsprechende Informationen aus den Messungen extrahieren zu können, sind gute Kenntnisse über die zu untersuchende Probe, sowie der Grundlagen der Impedanzspektroskopie notwendig. [1, 2]

#### 4.1.1 Gleichstromverhalten

Der Transport von elektrischer Ladung durch ein leitendes Medium wird als elektrischer Strom bezeichnet. Die Ladungsmenge  $Q$ , die durch einen Leiter pro Zeit  $t$  fließt, ist als Stromstärke  $I$  definiert: [18]

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4.1)$$

Im Folgenden wird  $I$  als Strom bezeichnet. Der Strom  $I$ , der durch die Querschnittsfläche  $A$  fließt, lautet: [18]

$$I = \int_A j \cdot dA \quad (4.2)$$

mit der Stromdichte  $j$ .

Bei räumlich konstanter Stromdichte (Gleichstrom) vereinfacht sich Gl. 4.2 zu:  $I = j \cdot A$ . Die Stromdichte ist im Allgemeinen abhängig von der Ladungsträgerkonzentration, der mittleren Zeit zwischen Stößen der Ladungsträger mit Materie und der Masse der Ladungsträger. Für den Strom durch eine geschlossene Oberfläche  $A$  gilt: [18]

$$I = \oint j \cdot dA = -\frac{dQ}{dt} = -\frac{d}{dt} \int \varsigma dV \quad (4.3)$$

wobei  $\varsigma$  die Ladungsdichte ist.

Mit  $\oint j \cdot dA = \int \operatorname{div} j dV$  wird die Kontinuitätsgleichung erhalten: [18]

$$\operatorname{div} j(r, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \varsigma(r, t) \quad (4.4)$$

mit dem Raumpunkt  $r$ .

Diese besagt, dass der Strom durch die Oberfläche eines Volumens  $V$  gleich der negativen zeitlichen Änderung der Ladung in diesem Volumen ist. Das bedeutet, dass Ladungen weder erzeugt noch vernichtet werden können. Ladungen erzeugen elektrische Felder. Die Stärke und Richtung dieser Felder werden durch die Kraft  $F$  auf eine Probeladung  $q$  bestimmt: [18]

$$F = q \cdot E \quad (4.5)$$

mit der elektrischen Feldstärke  $E$ .

Den Zusammenhang zwischen Stromdichte und elektrischer Feldstärke gibt das ohmsche Gesetz wieder: [18]

$$j = \sigma_{el} \cdot E \quad (4.6)$$

mit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma_{el}$ .

In integraler Form ergibt sich für einen homogenen Leiter: [18]

$$I = \frac{\sigma_{el}A}{B} \cdot U = \frac{U}{R} \text{ mit } R = \frac{B}{\sigma_{el}A} \quad (4.7)$$

mit der Länge des Leiters  $B$  und dem elektrischen Widerstand  $R$ .

Das bedeutet, dass der an zwei Punkten durch einen Leiter fließende Strom  $I$  direkt proportional zur Spannung  $U$  zwischen den beiden Punkten und reziprok proportional zum Widerstand  $R$  zwischen den Punkten ist. Der Leitwert  $G$  ist folgendermaßen definiert: [18]

$$G = \frac{1}{R} \quad (4.8)$$

In einem Kondensator (im einfachsten Fall einem Plattenkondensator) ist die akkumulierte Ladung proportional zum elektrischen Feld zwischen den Leiterflächen und damit zur angelegten Spannung. Die Proportionalitätskonstante wird als Kapazität  $C$  bezeichnet. [18] Mit Gl. 4.1 ergibt sich:

$$I(t) = C \frac{dU(t)}{dt} \quad (4.9)$$

In einem Induktor (z.B. einer Spule) ist die Proportionalitätskonstante zwischen angelegter Spannung und fließendem Strom die Induktivität  $L$ : [18]

$$U(t) = L \frac{dI(t)}{dt} \quad (4.10)$$

Stromkreise lassen sich parallel oder in Serie schalten. Um auch kompliziertere Stromkreise analysieren zu können, bei denen mehrere Parallel- oder Serienschaltungen vorliegen, werden zusätzlich zum ohmschen Gesetz die sogenannten kirchhoffschen Gesetzze verwendet. Diese folgen aus der Kontinuitätsgleichung Gl. 4.4. Das kirchhoffsche Stromgesetz besagt, dass die Summe aller zufließenden Ströme in einem Knotenpunkt eines Netzwerks gleich der Summe aller abfließenden Ströme ist. [18]

$$-\frac{dQ}{dt} = -\frac{d}{dt} \int_V \sigma_{el} \cdot V = \int_V \operatorname{div} j dV = \int_A j \cdot dA = \sum_{k=0}^N I_k = 0 \quad (4.11)$$

Das kirchhoffsche Spannungsgesetz besagt, dass sich in einem geschlossenen Stromkreis die Summe aller Spannungen einer Masche zu null addieren. [18]

$$\sum_{k=0}^N U_k = 0 \quad (4.12)$$

Des Weiteren ist die Summe aller Verbraucherspannungen in einem geschlossenen Stromkreis gleich der Spannung der Spannungsquelle.

In Verbindung mit dem ohmschen Gesetz ergibt sich für eine Serienschaltung von Widerständen (und Induktivitäten), dass sich der Gesamtwiderstand aus der Summe der Einzelwiderstände zusammensetzt. Bei einer Parallelschaltung von Widerständen (und Induktivitäten) addieren sich die Reziprokwerte der Widerstände zum Gesamtwiderstand. Für Leitwerte (und Kapazitäten) gilt dementsprechend, dass sie sich bei einer Parallelschaltung von Widerständen addieren und bei einer Serienschaltung reziprok addiert werden. [18]

### 4.1.2 Wechselstromverhalten und komplexe Impedanz

Als Wechselstrom oder –spannung werden Ströme oder Spannungen bezeichnet, die sich periodisch mit der Zeit ändern. Periodische Signale lassen sich mit verschiedenen Wellenformen (z.B. rechteckig, dreieckig oder sinusförmig) erzeugen. [19] Im Folgenden werden ausschließlich sinusförmige Signale betrachtet. Auf eine spezielle Notation für komplexe Größen wird nachfolgend verzichtet.

Für einen Widerstand  $R$  gilt in einem Wechselstromkreis, dass der Strom  $I(t)$ , der durch den Widerstand fließt und die Spannung  $U(t)$  über dem Widerstand die gleiche Frequenz und Phase haben. [2, 19]

Bei einem Kondensator mit der Kapazität  $C$  gilt im Wechselstromkreis, dass der Strom, der durch den Kondensator fließt, zu einem Spannungsabfall mit einer Phasenverschiebung um  $90^\circ$  führt. [2, 19] Dieses wird durch Einsetzen eines Spannungssignals

$U(t) = U^0 \cdot \sin(\omega t)$  in Gl. 4.9 deutlich:

$$I(t) = C \frac{d(U^0 \cdot \sin(\omega t))}{dt} = C \cdot U^0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) = C \cdot U^0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + 90^\circ) \quad (4.13)$$

Mit der Amplitude  $U^0$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ .

Bei einem Induktor mit der Induktivität  $L$  gilt im Wechselstromkreis, dass der Spannungsabfall über dem Induktor zu einer Phasenverschiebung des Stroms durch den Induktor um  $90^\circ$  führt. [2, 19] Durch Einsetzen eines Stromsignals  $I(t) = I^0 \cdot \sin(\omega t)$  in Gl. 4.10 ergibt sich:

$$U(t) = L \frac{d(I^0 \cdot \sin(\omega t))}{dt} = L \cdot I^0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) = L \cdot I^0 \cdot \omega \cdot \sin(\omega t + 90^\circ) \quad (4.14)$$

Mit der Amplitude  $I^0$ .

Das Konzept des Widerstands lässt sich mit der komplexen Impedanz  $Z$  erweitern. Reale (z.B. elektrochemische) Systeme zeigen nicht nur ein einfaches ohmsches Verhalten, sondern häufig auch kapazitive Anteile von elektrochemischen Doppelschichten oder es sind zeit- und/oder frequenzabhängige Prozesse, wie Diffusion, beteiligt. Vergleichbar zum ohmschen Gesetz für Gleichstrom lässt sich die komplexe Impedanz als Transferfunktion von Wechselstrom und -spannung ausdrücken: [2, 19]

$$Z_\omega = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (4.15)$$

Die Impedanz  $Z$  ist eine komplexe Größe und kann in kartesischen Koordinaten oder Polarkoordinaten dargestellt werden: [2, 19]

$$Z = \operatorname{Re}(Z) + i\operatorname{Im}(Z) = |Z| e^{i\phi} = |Z| (\cos \phi + i \sin \phi) \quad (4.16)$$

Mit dem Realteil  $\operatorname{Re}(Z)$  (oder  $Z'$ ) und dem Imaginärteil  $\operatorname{Im}(Z)$  (oder  $Z''$ ) der Impedanz,  $i = \sqrt{-1}$ , dem Betrag von  $Z$  mit  $|Z| = \sqrt{\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2}$  und der Phasenverschiebung  $\phi = \tan^{-1} \frac{\operatorname{Im}(Z)}{\operatorname{Re}(Z)}$ .

Damit ergibt sich in der komplexen Darstellung für ein sinusförmig zeitabhängiges

Spannungs- beziehungsweise Stromsignal:

$$U = U^0 \cdot e^{i\theta} \quad (4.17)$$

$$I = I^0 \cdot e^{i\phi} \quad (4.18)$$

$\theta$  und  $\phi$  geben dabei die Phasenwinkel an.

Für eine sinusförmige Anregung wird die Impedanz eines Widerstandes  $Z_R$  in der komplexen Ebene nach Gl. 4.15, 4.17 und 4.18 folgendermaßen wiedergegeben:

$$Z_R = \frac{U^0 e^{i0^\circ}}{\frac{U^0 e^{i0^\circ}}{R}} = R \quad (4.19)$$

Die Impedanz ist für rein ohmsches Verhalten unabhängig von der Frequenz.

Für die Impedanz eines Kondensators  $Z_C$  gilt mit Gl. 4.13, 4.15, 4.17 und 4.18:

$$Z_C = \frac{U^0 e^{i0^\circ}}{\omega C U^0 e^{i90^\circ}} = \frac{\cos(0^\circ) + i \sin(0^\circ)}{\omega C (\cos(90^\circ) + i \sin(90^\circ))} = \frac{1}{i\omega C} \quad (4.20)$$

Für die Impedanz eines Induktors  $Z_L$  gilt mit Gl. 4.14, 4.15, 4.17 und 4.18:

$$Z_L = \frac{\omega L I^0 e^{i90^\circ}}{I^0 e^{i0^\circ}} = \frac{\omega L (\cos(90^\circ) + i \sin(90^\circ))}{\cos(0^\circ) + i \sin(0^\circ)} = i\omega L \quad (4.21)$$

Im Folgenden wird genauer auf eine Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator ( $RC$ -Glieder) eingegangen, da diese Schaltung für die Auswertung von realen elektrischen Bauelementen besonders wichtig ist. Induktivitäten kommen in realen elektrischen Bauelementen eher selten vor. Für die Gesamtimpedanz  $Z_{RC}$  der Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator gilt: [19]

$$\frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (4.22)$$

Mit Hilfe von Gl. 4.19 und 4.20 lässt sich die Impedanz  $Z_{RC}$  auch schreiben als:

$$Z_{RC} = \left( \frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad (4.23)$$

In der Standardform der komplexen Darstellung ergibt sich Gl. 4.24:

$$Z_{RC} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.24)$$

Damit ist der Realteil  $Re(Z)$  und der Imaginärteil  $Im(Z)$  eines parallel geschalteten  $RC$ -Glieds gegeben durch:

$$Re(Z) = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.25)$$

$$Im(Z) = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.26)$$

mit dem Phasenwinkel  $\tan \phi = -\omega RC$  und der Zeitkonstante  $\tau = RC$ .

Für niedrige Frequenzen verhält sich das  $RC$ -Glied wie ein ohmscher Widerstand und für hohe Frequenzen wie ein Kondensator. Aus Gl. 4.25 und 4.26 ergibt sich unter Berücksichtigung des Phasenwinkels folgende Gleichung:

$$\left(\frac{R}{2}\right)^2 = \left(Re(Z) - \frac{R}{2}\right)^2 + Im(Z)^2 \quad (4.27)$$

Wird der Realteil der Impedanz gegen den Imaginärteil aufgetragen (Abb. 1), gibt Gl. 4.27 einen Halbkreis im vierten Quadranten wieder, dessen Radius  $r = \frac{R}{2}$  ist und dessen Kreismittelpunkt bei  $(\frac{R}{2}, 0)$  liegt. Für Frequenzen  $\omega \rightarrow \infty$  wird die Impedanz null und für Frequenzen  $\omega \rightarrow 0$  erreicht sie den Punkt  $(R, 0)$ .

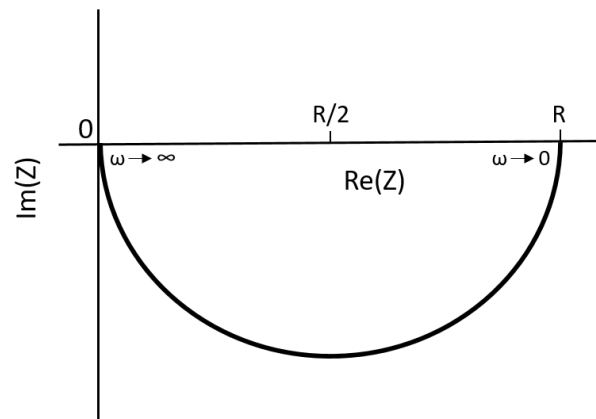


Abbildung 1: Auftragung von Real- gegen Imaginärteil der Impedanz eines  $RC$ -Glieds nach [19].

#### 4.1.3 Darstellung und Auswertung von Impedanzspektren

Impedanzspektren lassen sich in sogenannten Nyquist- oder Bode-Darstellungen (zweidimensional) als Funktion der Frequenz graphisch darstellen. Diese Darstellungen beginnen üblicherweise bei hohen Frequenzen und Enden bei niedrigen Frequenzen. In der Nyquist-Darstellung (*complex-plane diagram*) wird der Realteil der Impedanz gegen den Imaginärteil aufgetragen. Dabei entspricht jeder Messpunkt einer bestimmten gemessenen Frequenz. Für die Bode-Darstellung stehen zwei Varianten zur Verfügung, wobei die Frequenz in beiden Fällen logarithmisch dargestellt wird. Bei der einen Variante wird jeweils der Real- und Imaginärteil, bei der anderen jeweils der Betrag der Impedanz (Magnitude) und der Phasenwinkel gegen die logarithmierte Frequenz aufgetragen. Die Auftragung in der Bode-Darstellung kann für manche Anwendungen vorteilhafter sein als die Nyquist-Darstellung, da mitunter zusätzliche Informationen aus der Bode-Darstellung gewonnen werden können. Konventionell werden die Messwerte in beiden Darstellungen im ersten Quadranten dargestellt, da üblicherweise mehr kapazitive als induktive Anteile in den zu untersuchenden Messsystemen auftreten. Eine dreidimensionale Darstellung der Messdaten ist ebenfalls möglich aber eher unüblich. [2,19] Schematisch sind die Impedanzspektren eines  $RC$ -Glieds in der Nyquist- und Bode-Darstellung in Abb. 2 gezeigt.

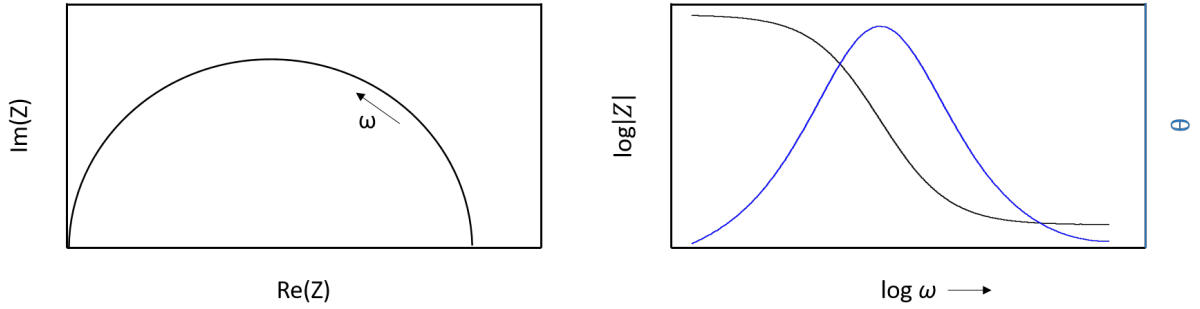


Abbildung 2: Schematische Impedanzspektren eines  $RC$ -Glieds in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (Magnitude der Impedanz und Phase, rechts).

Zur Analyse der aufgenommenen Impedanzspektren werden üblicherweise Ersatzschaltbilder verwendet, weshalb im Folgenden nur auf diese Methode eingegangen wird. Weitere Methoden zur Analyse können der Literatur entnommen werden. [2, 19, 20]. Ersatzschaltbilder setzen sich aus einer Kombination von verschiedenen idealen elektrischen Bauelementen (unter anderem Widerstände, Kondensatoren, Induktoren, Warburg-Elemente oder *constant phase elements* ( $CPE$ )) zusammen und können partiell oder vollständig empirisch sein. Durch die Wahl und Kombination (Serien- oder Parallelschaltung) der entsprechenden Elemente, sowie der Größe ihrer Parameter, lassen sich Form und Merkmale der angepassten Impedanzspektren beeinflussen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Ersatzschaltbilder bei komplexen Systemen nicht mehr eindeutig sein müssen, da unterschiedliche Kombinationen von Bauelementen zum gleichen Ergebnis führen können. Daher sollten Ersatzschaltbilder möglichst einfach gehalten werden aber das System trotzdem möglichst genau beschreiben. In Abb. 3 ist eine Auswahl an Kombinationen von elektrischen Bauelementen, die häufig in Experimenten vorkommen, mit den dazugehörigen Impedanzspektren schematisch dargestellt. [2, 19]

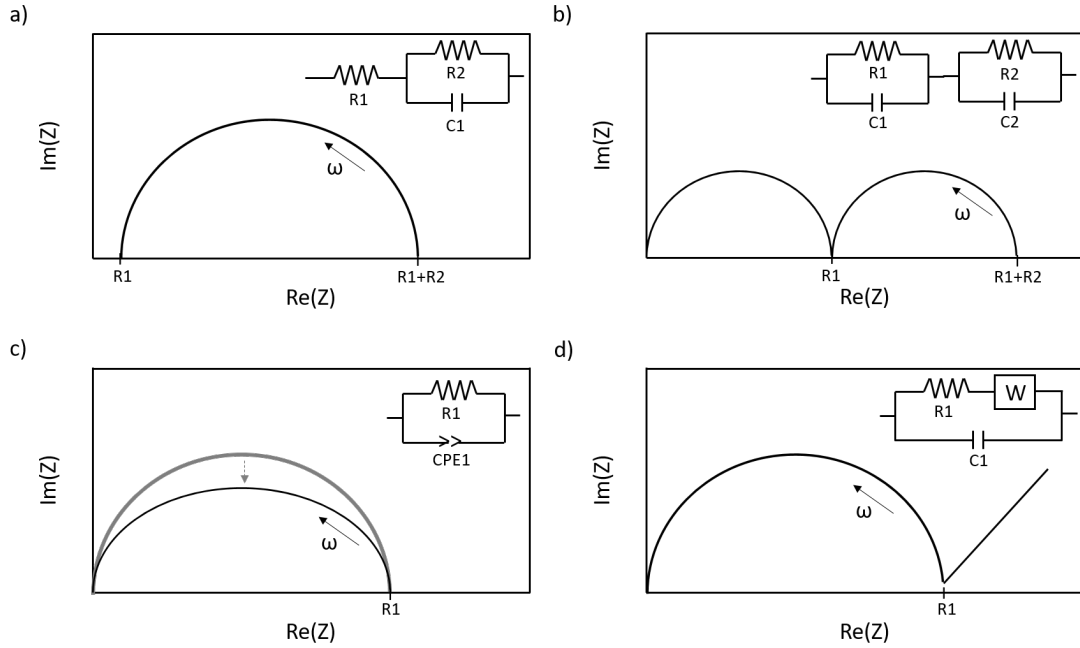


Abbildung 3: Schematische Darstellung ausgewählter Ersatzschaltbilder und der zugehörigen Impedanzspektren (a:  $RC$ -Glied mit vorgeschaltetem Widerstand, b: Zwei  $RC$ -Glieder in Serienschaltung, c:  $R$ - $CPE$ -Glied für gestauchte Halbkreise, d: Typisches Ersatzschaltbild für Diffusionsprozesse mit Warburg-Element, unten rechts) nach [2, 19].

In Abb. 3a ist ein parallel geschaltetes  $RC$ -Glied mit vorgeschaltetem Widerstand  $R_1$  dargestellt. In realen Systemen enden Impedanzspektren in der Nyquist-Darstellung üblicherweise nicht im Nullpunkt, da Polarisierungseffekte an den Elektroden, sowie Kabel-, Geräte- und Kontaktwiderstände zur Gesamtimpedanz beitragen. Dieses wird in einem Vorwiderstand in Serienschaltung zu den weiteren Elementen des Ersatzschaltbildes zusammengefasst. Dieses Ersatzschaltbild wird als Randles Zelle [21] bezeichnet, mit der eine elektrochemische einschrüttige Reaktion an polarisierbaren Elektroden unter der Annahme, dass keine Limitierung der Diffusion vorliegt, beschrieben werden kann. Dadurch haben die Elemente des Ersatzschaltbildes eine direkte physikalische Bedeutung.  $R_1$  gibt den Elektrolytwiderstand,  $R_2$  den Ladungstransferwiderstand und  $C_1$  die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht wieder. Die Gesamtimpedanz wird folgendermaßen berechnet: [19]

$$Z(\omega) = R_1 \frac{1}{R_2^{-1} + i\omega C} \quad (4.28)$$

In Abb. 3b sind zwei parallel geschaltete  $RC$ -Glieder in Serienschaltung dargestellt. Diese werden in der Nyquist-Darstellung als zwei getrennte Halbkreise wiedergegeben, da sich die Zeitkonstanten der beteiligten Prozesse um mindestens zwei Größenordnungen [2] unterscheiden. Die Gesamtimpedanz lässt sich aus der Serienschaltung der Einzelimpedanzen (Gl. 4.24) berechnen. Unterscheiden sich die Zeitkonstanten mehrerer Prozesse um weniger als zwei Größenordnungen, überlagern sich die Halbkreise mitunter, welches häufig bei inhomogenen, porösen oder rauen Elektrodenoberflächen und Inhomogenität von Ladungsträgern beobachtet wird. Das führt dazu, dass bei realen Experimenten gestauchte Halbkreise, wie in Abb. 3c dargestellt, gemessen werden. Als Ersatzschaltbild wird ein Widerstand in Parallelschaltung zu einem *constant phase element* ( $CPE$ ) verwendet (auch als Cole-Cole-Element [22] bezeichnet). Hierbei ist zu beachten, dass es unterschiedliche Definitionen der Parameter des  $CPEs$  gibt. [2]

Die Impedanz  $Z_{CPE}$  des  $CPEs$  lautet: [2, 19]

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{T \cdot (i\omega)^p} \quad (4.29)$$

Der Exponent  $p$  ( $0 \leq p \leq 1$ ) berücksichtigt dabei die Breite der Verteilung der Relaxationszeiten. Bei einem Exponenten von  $p = 1$  wird ein idealer Kondensator und bei  $p = 0$  ein idealer Widerstand beschrieben. Erreicht der Exponent den Wert  $p = 0,5$ , liegt eine 45°-Gerade in der Nyquist-Darstellung vor. Dann entspricht das  $CPE$  einem *infinite-length* Warburg-Element [23]. Die *infinite-length* Warburg-Impedanz wird aus dem zweiten Fick'schen Gesetz erhalten und beschreibt Diffusionsprozesse von Ladungsträgern in einem Material. Je nach Eindringtiefe in das Material wird zwischen *finite*- und *infinite-length* Warburg-Elementen unterschieden. [2, 19]

Die Darstellung der Messdaten muss nicht in Form der Impedanz erfolgen, sondern kann ebenfalls mit anderen gemessenen oder abgeleiteten komplexen Größen durchgeführt werden, die allgemein als Immittanz-Funktionen bezeichnet werden. Je nach Anwendungsgebiet kann es vorteilhaft sein, anstelle der Impedanz eine andere Immittanz-Funktion zu verwenden. Immittanz-Funktionen lassen sich, wie in Tab. 1 gezeigt, ineinander umrech-

nen. [2]

Tabelle 1: Verhältnisse zwischen verschiedenen komplexen Immittanz-Funktionen mit  $\mu = i\omega C_{leer}$  und der Kapazität  $C_{leer}$  der leeren Messzelle nach [2].

	Impedanz $Z$	Permittivität $\epsilon$	Admittanz $Y$	Modulus $M$
$Z$	$Z$	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$	$Y^{-1}$	$\mu^{-1}M$
$\epsilon$	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\epsilon$	$\mu^{-1}Y$	$M^{-1}$
$Y$	$Z^{-1}$	$\mu\epsilon$	$Y$	$\mu M^{-1}$
$M$	$\mu Z$	$\epsilon^{-1}$	$\mu Y^{-1}$	$M$

## 4.2 Impedanzspektroskopische Experimente

In diesem Kapitel wird eine Einführung in verschiedene Techniken zur Aufnahme von Impedanzspektren gegeben. Dabei wird ebenfalls ein Augenmerk auf typische Herausforderungen und die Verwendung von planaren Interdigitalelektroden bei impedanzspektroskopischen Experimenten gelegt.

### 4.2.1 Messmethoden

Zur Aufnahme von Impedanzspektren sind verschiedene Techniken verfügbar. Diese lassen sich nach der Art der Anregungsfunktion (Wechselstromsignal im Zeit- oder Frequenzbereich) einteilen. Impedanzmessungen im Frequenzbereich werden durchgeführt, indem das zu untersuchende System mit einer sinusförmigen Amplitude angeregt wird, wobei die Frequenz die unabhängige Variable darstellt. Anwendungen finden Methoden, die als Anregungsfunktion ein Wechselstromsignal im Frequenzbereich verwenden, unter anderem in *Audio Frequency Bridges*, *Berberian-Cole Bridges* oder *Frequency Response Analyzern* (FRA). Bei Messungen in der Zeitdomäne ist die Zeit die unabhängige Variable. Hierbei kann die Impedanz als Funktion der Frequenz erhalten werden, indem sie beispielsweise mittels Laplace- oder Fouriertransformation vom Zeit- in den Frequenzbereich umgewandelt wird. [2]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Aufnahme der Impedanzspektren ein FRA ver-

wendet (Details dazu sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden), weshalb nicht näher auf andere Techniken eingegangen wird. Diese können der Literatur entnommen werden. [2]

Die Anregung des zu untersuchenden Systems mit einem Wechsignal kann grundsätzlich mit zwei Methoden durchgeführt werden (potentiostatisch oder galvanostatisch). Bei der potentiostatischen Methode wird ein sinusförmiges Spannungssignal definierter Frequenz und Amplitude einer Probe aufgeprägt und die Phasenverschiebung und Amplitude der sinusförmigen Stromantwort gemessen. Bei der galvanostatischen Methode wird hingegen ein sinusförmiges Stromsignal mit definierter Frequenz und Amplitude aufgeprägt und die Phasenverschiebung und Amplitude der sinusförmigen Spannungsantwort gemessen. Der Vorteil der potentiostatischen Methode liegt darin, dass hier eine vollständige Kontrolle über die Spannungsamplitude vorliegt und sich die Stromamplitude entsprechend der Probenimpedanz einstellt. Bei der galvanostatischen Methode ist die Kontrolle der Spannungsamplitude nur durch Nachregeln der Stromamplitude möglich. Hinzu kommt, dass letztgenannte Methode den Anwender bei hochohmigen beziehungsweise stark kapazitiven Proben vor größere experimentelle Herausforderungen stellt. Weiterhin können die Ergebnisse, die aus beiden Methoden gewonnen werden, voneinander abweichen, wenn beispielsweise die Linearität des Systems während der Messung nicht gewährleistet ist (Abschnitt 4.2.2). [1, 2]

Bei Impedanzmessungen wird die Anregung typischerweise so durchgeführt, dass jeweils eine Frequenz nach der anderen angeregt und gemessen wird, sodass sich am Ende ein Gesamtspektrum zusammensetzt. Dieses Verfahren ist ebenfalls für die Untersuchung von Systemen mit überlagerten Prozessen gut durchführbar. Im Prinzip kann ebenso mit einem weißen Rauschen angeregt werden, wenn es in allen relevanten Bereichen Frequenzanteile enthält. Grundsätzlich kann in Frequenzbereichen zwischen GHz und  $\mu$ Hz gemessen werden. Impedanzspektren werden üblicherweise über 3 bis 6 Dekaden aufgenommen. [1, 2]

### 4.2.2 Typische Herausforderungen bei impedanzspektroskopischen Experimenten

Die Herausforderung von impedanzspektroskopischen Experimenten liegt in der Durchführung und Interpretation der Messmethode und ihrer Ergebnisse. Aus den aufgenommenen Impedanzspektren lassen sich physikalische und chemische Parameter direkt oder indirekt ermitteln. Diese können zwei Kategorien zugeordnet werden. Zum einen gibt es Parameter, die sich auf das Material selbst beziehen, wie Leitfähigkeit, Permittivität, Ladungsträgermobilität, Gleichgewichtskonzentrationen von Ladungsträgern und Generations- und Rekombinationsraten. Zum anderen gibt es Parameter, die sich auf Grenzflächen beziehen, wie unter anderem Reaktions-, Adsorptions- und Desorptionsraten, Kapazitäten von Grenzflächen und Diffusionskoeffizienten neutraler Spezies. Diese Prozesse überlagern sich häufig, weshalb eine selektive Bestimmung in allen Bereichen (Planung und Durchführung des Experiments, sowie Auswertung der Ergebnisse) berücksichtigt werden muss. [2]

Bei der Durchführung von impedanzspektroskopischen Experimenten ist zum einen zu beachten, dass die Impedanzantwort des Systems linear ist und zum anderen, dass der Frequenzbereich den Anforderungen entsprechend gewählt wird. Für die Linearität des Systems gilt, dass die Impedanzantwort unabhängig von der Amplitude der Anregung ist. In realen Systemen müssen die Amplituden im Allgemeinen begrenzt werden um ein (annähernd) lineares Verhalten des Systems sicherzustellen, da viele Prozesse und Reaktionen bei großen Amplituden ein nicht-lineares Verhalten aufweisen. Für entsprechend kleine Amplituden kann in sehr guter Näherung von einem linearen Verhalten ausgegangen werden. Sehr kleine Amplituden sind allerdings mit einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis verbunden, sodass bei der Durchführung von Experimenten eine situationsabhängige Abwägung nötig ist. Der Amplitudenbereich, in dem sich das System linear verhält, kann experimentell über die Aufnahme von  $U$ - $I$ -Kennlinien oder über Impedanzmessungen bei verschiedenen Anregungsamplituden ermittelt werden. [2, 24]

Der für eine Impedanzmessung zu wählende Frequenzbereich sollte so groß sein, dass alle Zeitkonstanten des Systems aufgenommen werden können. Experimentell ist der Frequenzbereich zum einen instrumentell limitiert und hängt zum anderen vom jeweiligen System

ab, da die Relaxationszeiten der zu untersuchenden Prozesse im gewählten Frequenzbereich enthalten sein müssen. In einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 Hz werden beispielsweise chemische Sensoren [2] und im Bereich von 100 kHz bis 0,1 Hz typischerweise elektrochemische Systeme [24] untersucht. Bei niedrigen Frequenzen (im Bereich von wenigen mHz bis 100 kHz) können Prozesse mit höheren Zeitkonstanten (Größenordnung: 0,1 bis 10 s), die beispielsweise Diffusionsvorgänge in wässrigen Systemen enthalten, untersucht werden. Bei hohen Frequenzen (im Bereich von Hz bis 15 MHz) werden Prozesse mit niedrigen Zeitkonstanten (Größenordnung: ms bis  $\mu$ s), die beispielsweise die Mobilität von ionischen Spezies (in festen Ionenleitern) beinhalten, analysiert. [2] Darüber hinaus sollte bei niedrigen Frequenzen, welche eine lange Messzeit benötigen, das untere Limit der Frequenz so gewählt werden, dass das System während der Messzeit möglichst konstant ist, da die Linearität sonst ebenfalls nicht gewährleistet ist. [1, 2, 24]

Die Validität der aufgenommenen Impedanzspektren lässt sich mit Hilfe der Kramers-Kronig (KK) Transformation überprüfen. [2, 25, 26] Mit dieser Methode lassen sich Messartefakte, die aufgrund von Nichtlinearitäten auftreten können, im Real- oder Imaginärteil der Impedanz ermitteln. Dazu wird aus dem Realteil der Impedanz der Imaginärteil und umgekehrt berechnet. Analog lassen sich ebenfalls Phasenwinkel und Magnitude ineinander umrechnen.

Weiterhin ist eine geeignete Kontaktierung und Präparation der zu untersuchenden Materialien wichtig. Zur Kontaktierung können Elektroden mittels verschiedener Methoden (unter anderem Verwendung von Pasten, Vakuumverdampfen oder *sputtern*) aufgebracht werden. Elektroden bestehen entsprechend den Messanforderungen üblicherweise aus Platin, Palladium, Gold oder Silber. Vor dem Aufbringen dieser Metalle sollten die Proben gut gereinigt und ausgeheizt werden, um Verunreinigungen zu vermeiden. Elektroden tragen zur gemessenen Gesamtimpedanz in Abhängigkeit des verwendeten Materials sowie der Elektrodenpolarisation bei und können durch eine ungeeignete Anordnung mitunter zu Messartefakten führen. [2]

Messartefakte können, wie bei allen physikalischen Messmethoden, zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führen. Bei Impedanzmessungen können folgende Artefakte, die

grob anhand der Größe der Objektströme unterschieden werden, auftreten: [27]

Bei niederohmigen Systemen fließen hohe Ströme. In diesem Bereich kann die sogenannte Gegeninduktion als Artefakt bei hohen Frequenzen dominieren. Bei der Gegeninduktion induziert ein magnetisches Wechselfeld der stromzuführenden Leitungen unerwünschte Signale in den Spannungsmessleitungen (in Vierpunktanordnung), sodass schlecht reproduzierbare und interpretierbare Impedanzspektren aufgenommen werden. Daher ist auf eine geeignete Kabelführung zu achten, bei der sich die magnetischen Felder möglichst vollständig kompensieren. Dieses kann beispielsweise durch eine Verdrillung der entsprechenden Kabel realisiert werden.

Auch bei der elektrochemischen Dreielektrodenanordnung (Bereich mittlerer Ströme) können Artefakte im Impedanzspektrum auftreten. Diese führen zum einen zu einem pseudoinduktiven Beitrag bei hohen Frequenzen und können zum anderen eine Instabilität der potentiostatischen Regelung zur Folge haben. Die Ursache für den sogenannten Koppel-effekt liegt in der Geometrie der Messanordnung und in der Eingangsimpedanz (Innenwiderstand) der Referenzelektrode. Diesem Effekt kann durch eine Verschiebung in den Bereich hoher Frequenzen, welche durch eine entsprechende Abschirmung (z.B. spezielles Design der Zelle [28] beziehungsweise der Referenzelektrode [29]) erreicht wird, entgegengewirkt werden.

Bei hochohmigen Systemen fließen sehr kleine Ströme und es liegt vorrangig ein kapazitives Verhalten vor, sodass die Messsignale sehr klein werden. Als Störquelle tritt in diesem Bereich die elektromagnetische Strahlung der Umgebung auf. Erreicht der Energieinhalt der Umgebungsstrahlung die gleiche Größenordnung wie der Energieinhalt des Messsignals, kommt es im Bereich niedriger Frequenzen der Impedanzspektren zu Artefakten. Zusätzlich kann es zu einer Störung durch die Netzfrequenz von 50 Hz kommen. Im Allgemeinen ist diese Störung umso größer, je größer die Impedanz des zu untersuchenden Systems ist. Um Artefakte bei niedrigen Frequenzen durch die Umgebungsstrahlung zu vermindern, hilft eine effektive elektromagnetische Abschirmung des Systems. Dieses kann in einfachen Fällen durch eine geerdete Bodenplatte oder ein geerdetes Metallgeflecht um das Messsystem realisiert werden. Reicht dies nicht aus, wird ein hermetisch geschlos-

sener, entsprechend geerdeter Faraday-Käfig notwendig, der auch vor Luftverwirbelungen (Raumladungsverschiebungen) schützt.

### 4.2.3 Impedanzspektroskopie an planaren Interdigitalelektroden

Die Impedanzspektroskopie wird seit den 80er Jahren in zunehmendem Maße auch als Charakterisierungsmethode für chemische Mikrosensoren [30,31] eingesetzt und trug damit zur Klärung von grundlegenden Sensorphänomenen bei. Im Gegensatz zu Platten- oder Ringkondensatoren ist die Auswertung der Impedanzspektren bei planaren Sensoren mit Interdigitalelektrodenstruktur komplexer. Bei einer Interdigitalelektrode (*interdigital electrode*, IDE), wie sie ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, handelt es sich um zwei Metallelektrodenarme, welche eine fingerartige, ineinandergreifende Struktur aufweisen. Details und eine schematische Darstellung der IDE sind in Abschnitt 5.2.1 zu finden. IDEs lassen sich bei größeren Rasterbreiten mittels Siebdruck oder bei sehr feinen Strukturen mittels Laserstrukturierung eines Metалldünnsfilms auf planaren Substraten, wie zum Beispiel Glas, Polymeren oder Keramiken, herstellen. Die Metallelektroden können aus Aluminium oder Kupfer bestehen, wenn zusätzlich eine dünne Passivierungsschicht aufgebracht wird. Bei Elektroden aus Gold und Platin ist eine Passivierung nicht notwendig. Üblicherweise wird für die Elektrodenbreite und den Elektrodenabstand die gleiche Größe gewählt. [32]

Interdigitalelektroden zeigen ein rein kapazitives Impedanzverhalten, weshalb sie auch als Interdigitalkondensatoren (IDK) bezeichnet werden. Die bei IDEs vorliegenden elektrischen Felder lassen sich in der Regel nicht einfach nur auf eine Plattenkondensatorstruktur reduzieren. Mit Hilfe komplexer Methoden, wie der *finite element* Methode, können beispielsweise Randschichteneffekte (bei entsprechender Kenntnis des Aufbaus der Randschicht) und die Topologie der Sensoroberfläche berücksichtigt und berechnet werden. Eine einfache Berechnung der Impedanz der IDEs kann über konforme Abbildungen analytisch durchgeführt werden, ohne dass Randschichteneffekte berücksichtigt werden. So lässt sich die Kapazität der IDE  $C$  näherungsweise aus einer zweidimensionalen Einheitszelle mit

der Zellbreite  $z = a + b$  abschätzen: [32–35]

$$C = (m - 1) \cdot h \cdot \epsilon_0 \cdot \left( \frac{\epsilon_l + \epsilon_s}{2} \right) \cdot k^* \cdot \frac{K \sqrt{1 - \left( \frac{l}{l+b} \right)^2}}{K \left( \frac{l}{l+b} \right)} \quad (4.30)$$

Wobei  $m$  die Anzahl an Elektroden,  $h$  die Elektrodenlänge,  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums,  $\epsilon_l$  die Permittivität von Luft,  $\epsilon_s$  die Permittivität des Substrats,  $k^*$  eine empirische Konstante,  $K$  das elliptische Integral erster Art,  $l$  der Elektrodenabstand und  $b$  die Elektrodenbreite darstellen.

Bei dieser Abschätzung werden die Streukapazität der Elektroden mit umgebenden Metallteilen und Randschichteneffekte, welche durch eine endliche Ausdehnung der Interdigitalelektroden hervorgerufen werden, vernachlässigt.

Zur der Auswertung von Impedanzspektren der IDEs wird folgendes relativ einfache Ersatzschaltbild (Abb. 4) vorgeschlagen. [32]

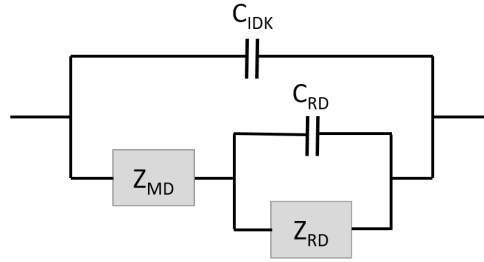


Abbildung 4: Ersatzschaltbild eines Interdigitalkondensators nach [32].

Dabei ist  $C_{IDK}$  die Kapazität des Substrats,  $Z_{MD}$  die Impedanz des Messmediums,  $Z_{RD}$  die Impedanz der Randschicht und  $C_{RD}$  die Kapazität der Randschicht.

### 4.3 Transporteigenschaften von porösen Materialien

In porösen Materialien können Transportprozesse, wie Diffusion beziehungsweise Transport von ionischen Spezies oder elektrischer Ladung, im Porensystem (intrinsisch), zwischen den Partikeln (extrinsisch) oder im *bulk* auftreten. Im Folgenden werden Transporteigenschaften von nanostrukturiertem Indiumoxid während der Photoaktivierung und

von protonenleitenden metallorganischen Gerüstverbindungen vorgestellt. Auf die verwendeten porösen Materialien wird in den Abschnitten 4.4, 4.5 und 5.1 genauer eingegangen.

### 4.3.1 Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid

Nanostrukturierte Metalloxide sind vielversprechende Wirkschichtmaterialien in der Halbleitersensorik. Halbleitersensoren sind kostengünstige und sensitive Bauelemente, die mittels verschiedener Methoden (unter anderem resistiv, kapazitiv oder optisch) betrieben werden können. In verschiedenen Modellen wird davon ausgegangen, dass es bei Gasangebot zu einer chemischen Interaktion des Prüfgases mit der halbleitenden Wirkschicht kommt, welches zu einer messbaren Änderung beispielsweise des Leitwerts der Wirkschicht führt. Halbleitersensoren werden üblicherweise bei hohen Temperaturen betrieben, da die Kinetik der Sensoren ohne thermische Aktivierung im Allgemeinen langsam ist [3, 5–8]. Nanostrukturiertes Indiumoxid (Beschreibung der Materialeigenschaften in Abschnitt 4.4) zeigt im Allgemeinen eine hohe Sensitivität und Selektivität für oxidierende Gase wie Ozon [36,37] oder Stickoxide [36,38]. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C zeigt Indiumoxid eine messbare Leitwertänderung auf reduzierende Gase wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Propan [39,40], im Temperaturbereich unterhalb von 300 °C hingegen nur eine geringe Querempfindlichkeit gegenüber reduzierenden Gasen [41], bei gleichzeitiger hoher Sensitivität für oxidierende Gase. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich Indiumoxid als Sensormaterial zur Detektion bestimmter Gase auch bei Raumtemperatur eignet, wenn es entsprechend photoaktiviert wird. [4,42]

Die mechanistische Aufklärung der an der Photoaktivierung beteiligten Prozesse wird immer noch diskutiert und ist Gegenstand aktueller Forschung. [43–47] In der Literatur ist bekannt, dass es unter Bestrahlung mit niederwelligem UV-Licht zu einer Leitwertänderung im Material kommt und dass mit der Beleuchtung ebenfalls die Sensorkinetik positiv beeinflusst werden kann. [47–49] Wagner et al. [43] haben in diesem Zusammenhang das Sensorverhalten einer beleuchteten, geordnet mesoporösen Indium(III)oxid-Wirksamkeit in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre untersucht. Dazu wurde die Wirkschicht meh-

rere Stunden in oxidierender (synthetischer Luft) und reduzierender (reiner Stickstoff) Umgebung mit UV-Licht beleuchtet und die Änderung des Leitwerts ebenso nach Ausschalten der Beleuchtung verfolgt. Es wurde beobachtet, dass sich der Leitwert in beiden Umgebungen unter Beleuchtung signifikant erhöht und dass sich das Leitwertverhalten nach dem Ausschalten der Beleuchtung in Abhängigkeit der Umgebung unterscheidet. In reinem Stickstoff wurde nach 40 h keine Regeneration festgestellt. Wagner et al. [43] erklärten diese Ergebnisse mit der Photoaktivierung des Materials, die einen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Sensors hat.

Die bei der Photoaktivierung am häufigsten auftretenden Effekte (Elektronen-Loch-Paar Erzeugung, Desorption von (Sauerstoff-) Adsorbaten, Photoreduktion) werden im Folgenden erläutert und sind schematisch in Abb. 5 dargestellt.

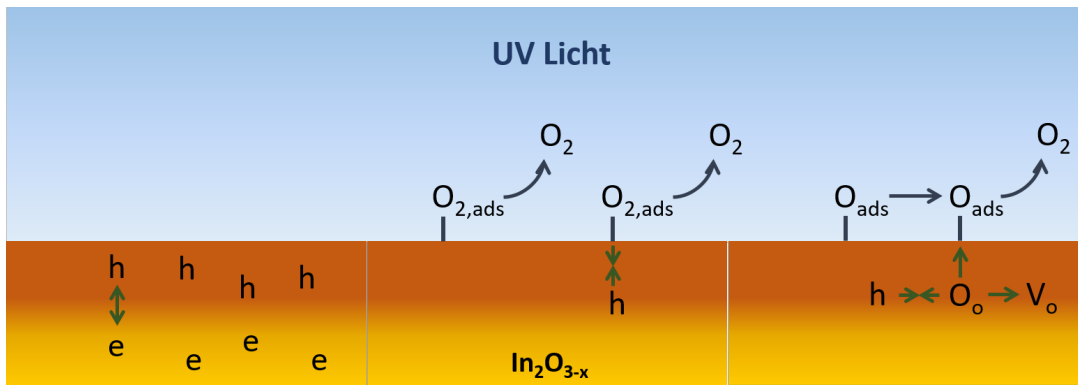


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Photoaktivierung von mesoporösem Indiumoxid nach [43]. Links: Elektronen-Loch-Paar Erzeugung; Mitte: Direkte Desorption von (Sauerstoff-) Adsorbaten; rechts: Photoreduktion.

Bei der Elektronen-Loch-Paar Erzeugung werden Elektronen ( $e$ ) vom Valenzband in das Leitungsband angeregt, wodurch sich die Ladungsträgerkonzentration erhöht. Dieser Effekt ist ein möglicher Grund für die Erhöhung des Leitwerts von Indiumoxid unter UV-Beleuchtung, da die Rekombination der Elektronen-Loch-Paare unterdrückt ist. [43,44] Die Anregung von Elektronen steht auch im Zusammenhang mit weiteren Effekten, die zur Desorption von (Sauerstoff-) Adsorbaten führen. Die Anregung eines Bindungselektrons in das Leitungsband, sowie die Rekombination eines mittels Licht erzeugten Lochs ( $h$ ) mit einem Bindungselektron, können zur Desorption eines an der Materialoberfläche

adsorbierten Moleküls führen. [43, 50]

Bei der Rekombination eines mittels Licht erzeugten Lochs und eines Bindungselektrons der In-O Bindung, kommt es zum Bindungsbruch, sodass ein Sauerstoffatom ( $O_O$ ) frei wird und aus dem Kristallgitter diffundieren kann. Dadurch bleibt eine Sauerstofffehlstelle ( $V_O$ ) zurück und führt damit zu einer Photoreduktion des Indiumoxids. Es wird davon ausgegangen, dass die Photoreduktion den größten Einfluss auf die elektronische Leitfähigkeit hat. [43, 51]

In Vergleichsexperimenten konnten Wagner et al. [43] auch zeigen, dass der Leitwertanstieg von unstrukturiertem (*bulk*-) Indiumoxid unter UV-Licht geringer ist und dass kein akkumulierender Effekt auftritt. Das bedeutet, dass eine Nanostrukturierung (Details in Abschnitt 4.4.3) die Eigenschaften des Materials stark beeinflusst. Es wurde davon ausgegangen, dass mesoporöse Indiumoxid-Partikel (Wandstärken kleiner als 10 nm) vollständig durch das UV-Licht reduziert und im *bulk*-Material lediglich oberflächennahe Bereiche (Eindringtiefe des Lichts beträgt ca. 10 nm [46]) angeregt werden. Im *bulk*-Material bildet der Kern der Partikel ein Sauerstoffreservoir, von dem aus die Sauerstoffdiffusion in reduzierte Oberflächenbereiche stattfinden kann. Mit diesem Modell lässt sich das Regenerations- und Akkumulationsverhalten der untersuchten Materialien erklären. [43, 45–47]

Mesoporöses Indiumoxid kann aufgrund der Nanostrukturierung nicht nur mit UV-Licht (Bandlückenanregung) angeregt werden, sondern auch mit geringeren Anregungsenergien (z.B. blaues Licht). Die Anregung unterhalb der Bandlücke ist möglich, da durch die Nanostrukturierung ein hohes Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis im Material vorliegt und damit zusätzliche Oberflächenzustände. Im *bulk*-Material ist diese Anregung nicht möglich, da der Übergang durch optische Auswahlregeln verboten ist. [42, 52] Details zur Bandstruktur werden in Abschnitt 4.4.1 diskutiert.

#### 4.3.2 Protonenleitungsprozesse in metallorganischen Gerüstverbindungen

Protonenleitende Materialien sind als Elektrolyten in Brennstoffzellen, insbesondere in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEM-FCs), von großem Interesse. Die An-

forderungen an den Elektrolyten sind unter anderem eine hohe Protonenleitfähigkeit ( $\geq 10^{-2}$  S/cm [9]), gute chemische und thermische Stabilität, gut verarbeitbar zu Membranen, gasdicht und kostengünstig in großer Stückzahl herstellbar zu sein. In PEM-FCs werden üblicherweise Polymere wie Nafion, Polybenzimidazole oder polysulfonierte Polyether-etherketone verwendet. Nafion ist das am häufigsten verwendete Material und besteht aus einem perfluorierten Polyethylen-Rückgrat mit Seitenketten, an die terminal Sulfonsäuregruppen gebunden sind. Die Protonenleitung erfolgt dann über die Säuregruppen, die hydrophile Domänen in dem Material bilden. Die Protonenleitung liegt für kommerzielle Nafion-Membranen bei  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  S/cm bei  $T < 85$  °C mit Aktivierungsenergien von 0,1 bis 0,5 eV [9, 11]. Diese polymeren Materialien haben allerdings einige Nachteile, wie beispielsweise die Notwendigkeit einer aktiven Befeuchtung, einen Effizienzverlust durch physikalische Degradation, langsame Reaktionskinetiken bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle und hohe Kosten. [11]

Vielversprechende neuartige Materialien für die potentielle Anwendung in PEM-FCs sind protonenleitende metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs). Ihre strukturellen Eigenschaften ermöglichen ein zielorientiertes Design des Materials im Hinblick auf eine hohe Protonenleitfähigkeit über einen weiten Temperatur- und/oder Feuchtebereich. [11] Eine detailliertere Erläuterung der Materialeigenschaften und der entsprechenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wird in Abschnitt 4.5 gegeben. Die höchsten Protonenleitfähigkeiten für MOFs liegen bei  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  S/cm [53] für hohe relative Feuchten und sind damit vergleichbar zu kommerziellen Nafion-Membranen.

Der Transport von Protonen kann in porösen Systemen über verschiedene Mechanismen (schematische Darstellung in Abb. 6) erfolgen. Üblicherweise wird zwischen der Protonenleitung im oberflächennahen Bereich und im *bulk*-Bereich unterschieden. In welchem der Bereiche die Protonenleitung dominiert, hängt von der Menge an Wasser innerhalb der Poren und von strukturellen Materialparametern, wie Porengröße, -geometrie und Funktionalisierung ab.

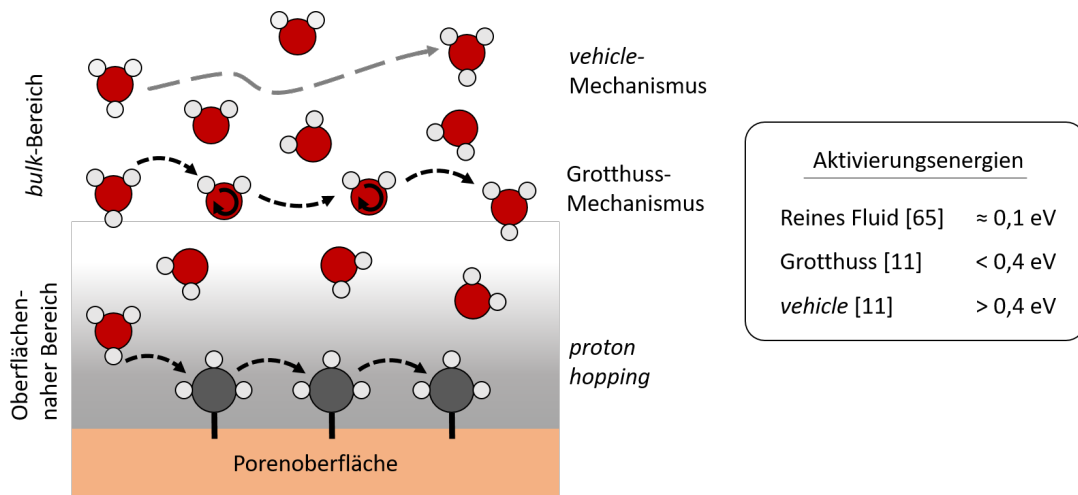


Abbildung 6: Schematische Darstellung verschiedener Protonenleitungsmechanismen innerhalb einer Pore und zugehörige Aktivierungsenergien.

Im oberflächennahen Bereich findet der Protonentransport über funktionelle Gruppen (z.B. Sulfonsäure-Gruppen) an der Porenoberfläche statt, indem die Protonen von einer Gruppe zur nächsten übertragen werden. Dieser Mechanismus ähnelt dem Grotthuss-Mechanismus (im *bulk*-Bereich) und wird als *proton hopping* bezeichnet. Im oberflächennahen Bereich ist die Protonenleitung typischerweise unabhängig von der Umgebungsfuchte aber anhängig von der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen auf der Porenoberfläche.

Im *bulk*-Bereich (fluid-ähnliches Wasser im Porensystem) wird zwischen zwei Mechanismen der Protonenleitung unterschieden. Beim Grotthuss-Mechanismus werden Protonen über Wasserstoffbrücken von einem zum nächsten Wassermolekül transportiert (*proton hopping*), wobei die Wassermoleküle protoniert und wieder deprotoniert werden, ohne dass eine signifikante Diffusion der Wassermoleküle stattfindet. Es kommt lediglich zu einer Umlagerung und Reorientierung der Wassermoleküle. Dieses konnte durch das Auftreten von Zundel-Ionen ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) und Eigen-Ionen ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ) nachgewiesen werden. [54, 55] Beim *vehicle*-Mechanismus findet ein Ladungstransport aufgrund von Massentransport (Selbstdiffusion von Wassermolekülen, protonierten Wassermolekülen oder anderen Gastspesies) statt. Diese Mechanismen sind üblicherweise stark von Parametern, wie relativer Feuchte, Temperatur, Benetzbarkeit, Porengröße und -geometrie abhängig. [11, 56, 57]

Protonenleitungsmechanismen lassen sich primär über ihre Aktivierungsenergien, die gewöhnlich aus Impedanzmessungen ermittelt werden, bestimmen. Aus den aufgenommenen Impedanzspektren kann die Protonenleitfähigkeit beziehungsweise der Protonenwiderstand mittels zweier Methoden extrahiert werden. Zum einen kann der Bereich hoher Frequenzen des Impedanzspektrums mit einem parallel geschalteten  $RC$ -Glied angepasst werden. Zum anderen kann der lineare Bereich (Bereich der niedrigen Frequenzen des Impedanzspektrums) mit einer Kapazität beziehungsweise einem  $CPE$  angepasst werden. In der Literatur wurde gezeigt, dass beide Methoden verwendet werden können und im Vergleich eine Abweichung der Ergebnisse von weniger als 10 % [58] liefern. Ein typisches Impedanzspektrum einer protonenleitenden metallorganischen Gerüstverbindung ist schematisch in Abb. 7 mit den entsprechenden Anpassungen (*fits*) mittels Ersatzschaltbildern gezeigt.

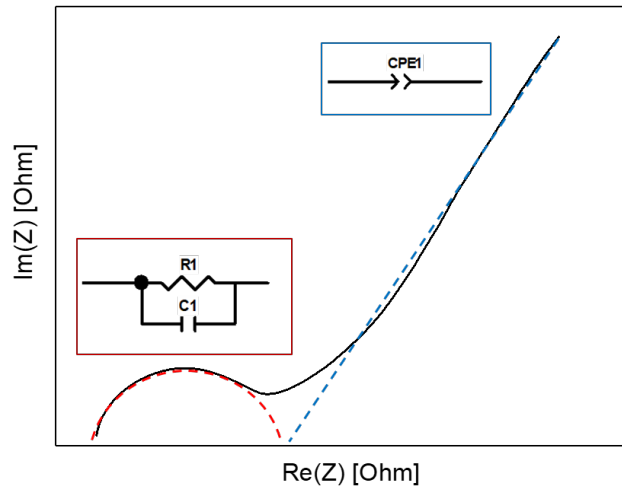


Abbildung 7: Schematische Darstellung des typischen Impedanzverhaltens von protonenleitenden metallorganischen Gerüstverbindungen mit möglichen Anpassungen mittels Ersatzschaltbildern zur Bestimmung des Protonenwiderstands.

Aus dem Protonenwiderstand lässt sich die Protonenleitfähigkeit wie folgt berechnen: [53]

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (4.31)$$

mit der Protonenleitfähigkeit  $\sigma$ , dem Elektrodenabstand  $l$ , der Elektrodenfläche  $A$  und dem Protonenwiderstand  $R$ .

Aus der Protonenleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen kann mittels Arrhenius-Darstellung die Aktivierungsenergie des Protonenleitungsmechanismus bestimmt werden. Dem zugrunde liegt folgende Beziehung für die ionische Leitfähigkeit: [11]

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{k_B T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (4.32)$$

mit dem präexponentiellen Faktor  $\sigma_0 = ne^2 D_0 \exp(\frac{\Delta S_m}{k})$ , der Boltzmannkonstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$ . Dabei bedeuten  $n$  die Anzahl an Ladungsträgern,  $e$  die Ladung des mobilen Ions,  $D_0$  eine Konstante in Bezug auf die ionische Leitfähigkeit und  $\Delta S_m$  die Bewegungsentropie. Der präexponentielle Faktor ist bei der ionischen Leitfähigkeit in kristallinen Systemen von  $k_B T$  abhängig, da sowohl die Ionenmobilität als auch die Bildung von Defekten im Kristall von kinetischen Faktoren abhängen.

Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur ( $\ln(\sigma T)$ ) gegen die inverse Temperatur (Arrhenius-Darstellung) kann die Aktivierungsenergie der Protonenleitung aus der Steigung der Geraden ermittelt werden. Bei Aktivierungsenergien von  $E_a < 0,4$  eV wird üblicherweise vom Grotthuss-Mechanismus der Protonenleitung ausgegangen. Da beim *vehicle*-Mechanismus größere ionische Spezies transportiert werden, ist eine höhere Aktivierungsenergie nötig, sodass hier von Aktivierungsenergien von  $E_a > 0,4$  eV ausgegangen wird. [11]

Impedanzspektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Protonenleitung und der zugrundeliegenden Mechanismen werden üblicherweise an polykristallinen *bulk*-Materialien, die zu Presslingen verarbeitet werden, durchgeführt. Aus den Pulvermessungen wird eine isotrope Protonenleitfähigkeit erhalten, da eine statistische Vertei-

lung der Orientierung der Kristallite in dem Material vorliegt. Zudem tragen Korn- und Partikelgrenzen zur Protonenleitung des Materials bei, deren Einflüsse in der Literatur bisher wenig diskutiert werden. Dadurch wird die Aufklärung der Korrelation zwischen Strukturmerkmalen des Materials und der Protonenleitfähigkeit (Anisotropie-Effekte) erschwert. Um die Beziehungen zwischen Materialstruktur und Protonenleitfähigkeit sowie die zugrundeliegenden Mechanismen der Protonenleitung besser verstehen zu können, wurden Untersuchungen an Einkristallen mit definierten geordneten Strukturen und definierten Gastspezies in den Poren durchgeführt. Die Synthese von kristallinen MOFs mit einer entsprechend hohen Kristallitgröße, Morphologie und Stabilität ist eine große Herausforderung, weshalb in der Literatur nur wenige Beispiele für solche Materialien bekannt sind. [15, 16, 59] Kitagawa et al. [15] haben als erste ein Koordinationspolymer (zweidimensionales  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]_n$  mit  $\text{TzH}$ =1,2,4-Triazol) mit inhärenter Protonenleitfähigkeit im anhydrierten Material ( $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) vorgestellt (Abschnitt 4.5.1). Die Protonenleitfähigkeit wurde sowohl im polykristallinen Pulver als auch an Einkristallen mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die *in-plane* Protonenleitfähigkeit mit  $1,1 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$  um zwei Größenordnungen größer ist als die *out-of-plane* Protonenleitfähigkeit von  $2,9 \cdot 10^{-6}\text{ S/cm}$  (bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ) des Kristalls. Dies wurde mit einer bevorzugten Diffusion der Protonen in der *ab*-Ebene des Kristalls erklärt. Die Protonenleitfähigkeit des polykristallinen Pulvers war vergleichbar zur *in-plane* Protonenleitfähigkeit. Guo et al. [16] haben an einem zweidimensionalen Cu(II)-MOF ( $[\text{Cu}_2(\text{Htzehp})_2(4,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Htzehp}=\text{N}-[2-(1\text{H-Tetrazol-5-yl})\text{ethyl-L-Hydroxyprolin}]$ ) Anisotropie-Effekte der Protonenleitung untersucht. Bei einer relativen Feuchte von 95 % und  $30\text{ }^\circ\text{C}$  haben sie eine Protonenleitfähigkeit von  $1,39 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$  entlang der  $[100]$ -Kristallrichtung ermittelt und eine um zwei Größenordnungen geringere Protonenleitfähigkeit von  $1,52 \cdot 10^{-6}\text{ S/cm}$  entlang der  $[010]$ -Richtung. Die Aktivierungsenergien betragen entlang der  $[100]$ -Richtung  $0,48\text{ eV}$  und entlang der  $[010]$ -Richtung  $0,56\text{ eV}$ . Damit gehen sie von einer Vorzugsrichtung der Protonenleitung in  $[100]$ -Richtung des Kristalls aus, welches sie mit vermehrten Wasserstoffbrückenbindungen entlang der *a*-Achse erklären. [16]

Cheetham et al. [60] haben Literatur-bekannte Protonenleiter im Hinblick auf eine intrinsische oder extrinsische Protonenleitung diskutiert. Dazu wurden die Materialien entsprechend ihrer Aktivierungsenergie (Typ 1  $< 0,4$  eV und Typ 2  $> 0,5$  eV) unterteilt. Die meisten Gele und Elektrolytpolymere gehören zu Typ 1, wohingegen die meisten anhydrierten und mikroporösen Protonenleiter zu Typ 2 gezählt werden. Anhand der ermittelten Aktivierungsenergie und der im Material vorliegenden Porengröße wurden Effekte diskutiert, die abschätzen lassen, ob es sich um eine intrinsische oder extrinsische Protonenleitung handelt. Durch Dehydratation (z.B. bei Nafion [61–63] und Zeolith A [64]) kommt es ihrer Ansicht nach zu einer Verkleinerung der Poren, wodurch die Moleküldynamik eingeschränkt wird, da die Diffusion in den Nanoporen langsamer als im Fluid wird. Dies führe zu einer höheren Aktivierungsenergie der Protonenleitung als für das reine Fluid ( $E_a \approx 0,1$  eV [65]). Des Weiteren wäre aufgrund eines unzureichenden Wasserstoffbrücken-Netzwerks eine Protonenleitung nach dem Grotthuss-Mechanismus nicht mehr möglich. [56] Viele hydratisierte mikroporöse MOFs (Pulverpresslinge, Typ 1) zeigen eine dem reinen Fluid ähnliche Aktivierungsenergie (kein Einfluss der Porenwände). [66–68] Bei diesen Materialien gehen Cheetham et al. [60] davon aus, dass in den Presslingen eine extrinsische Protonenleitung über eine wässrige Phase zwischen den Partikeln stattfindet. Bei anhydrierten MOFs (Typ 2), die meistens Gastspezies in den Poren enthalten, wurden höhere Aktivierungsenergien der Protonenleitung erhalten als für das reine Fluid. [69, 70] Hier gehen Cheetham et al. [60] davon aus, dass die höhere Aktivierungsenergie aufgrund von Einflüssen der Porenwände erhalten wird und dass eine intrinsische Protonenleitung vorliegt. Eine intrinsische Protonenleitung zeigen ebenfalls MOFs, die als Pulverpressling eine ähnliche Protonenleitfähigkeit aufweisen wie einzelne Kristallite. [60]

#### 4.4 Materialeigenschaften von Indiumoxid

Für die Charakterisierung der Transporteigenschaften des nanostrukturierten Indiumoxids während der Photoaktivierung und der anschließenden Regeneration ist ein Verständnis

der Materialeigenschaften nötig. Daher wird zunächst auf einige relevante Eigenschaften genauer eingegangen.

#### 4.4.1 Kristall- und Bandstruktur

Indiumoxid ist ein transparenter n-Typ Halbleiter, dessen thermodynamisch stabilste Kristallstruktur die kubisch raumzentrierte Bixbyit-Modifikation [71, 72] (Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  mit der Raumgruppennummer 206) ist. Die Gitterkonstante beträgt in dieser Struktur 10,117 Å [52]. Die Indiumatome liegen im Kristall an zwei nicht äquivalenten Plätzen vor und sind von jeweils sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffatome sind unterschiedlich um die Indiumatome angeordnet. Im idealen Kristall treten zudem Sauerstoffatome auf Zwischengitterplätzen auf. [52] Für Indiumoxid sind weitere Kristallstrukturen wie die Korund-Struktur bekannt, die bei hohen Temperaturen und Drücken auftreten. Die Korund-Struktur ist unter Normalbedingungen metastabil und wandelt sich daher in die kubische Bixbyit-Struktur um. [73]

Indiumoxid weist eine relativ große direkte Bandlücke bei 3,7 eV [74, 75] und eine indirekte Bandlücke bei 2,1-2,7 eV [74, 75] auf, wobei Details in der Literatur immer noch diskutiert werden und Teil aktueller Forschung sind. Es wurde zum einen gezeigt, dass eine indirekte Bandlücke in defektfreiem *bulk*-Material nicht existiert. Zum anderen wurde gezeigt, dass der Übergang vom Valenzbandmaximum in das Leitungsbandminimum aufgrund optischer Übertragungsregeln verboten ist und der Übergang (bei 3,7 eV) daher aus tieferliegenden Bändern (als dem Valenzbandmaximum) stammen muss. [76, 77]

In nanostrukturiertem Material wird von einer direkten Bandlücke von 2,6 eV aufgrund des hohen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses (hohe Sauerstofffehlstellendichte) ausgegangen. Dieser Übergang ist bei diesem Material aufgrund der zusätzlichen Oberflächenzustände erlaubt und kann im Volumen beziehungsweise *bulk*-Material aufgrund von verbotenen Übergängen vom Valenzbandmaximum in das Leitungsbandminimum nicht beobachtet werden. [52, 77]

### 4.4.2 Sauerstofffehlstellen, -diffusion und Verarmungsrandschicht

Indiumoxid zeigt eine hohe Ladungsträgerkonzentration (bis zu  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) [78], für die verschiedene Effekte verantwortlich sein können. Die Anzahl an intrinsischen Defekten ist sowohl unter Gleichgewichtsbedingungen als auch unter reduzierenden Bedingungen mit bis zu 1 % [79] Sauerstoffmangel im Gitter relativ hoch. Die Ursache und Art der Defekte und der damit verbundenen hohen Ladungsträgerkonzentration werden in der Literatur bisweilen diskutiert. Es werden drei Mechanismen zur Erklärung vorgeschlagen. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass die Ausbildung einer Sauerstofffehlstelle energetisch günstiger ist als die Ausbildung von Zwischengitter-Indium [80]. Daher wird davon ausgegangen, dass überwiegend Sauerstofffehlstellen für die hohe Unstöchiometrie im Indiumoxid verantwortlich sind. Dieses konnte ebenfalls durch Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie bestätigt werden. [44] Weiterhin konnte von den gleichen Autoren gezeigt werden, dass beispielsweise instabiler Zwischengitter-Sauerstoff die Ladungsträgerkonzentration zusätzlich reduziert. Weitere Ansätze zur Klärung gehen von Zwischengitter-Indium [81], welches als Donor fungiert, und Verunreinigungen mit Wasserstoff [82] aus. Mit Hilfe letzterer Ansätze kann die Problematik aber nicht vollständig erklärt werden. [52]

Für die folgende Argumentation wird in dieser Arbeit angenommen, dass Sauerstofffehlstellen für die hohe Ladungsträgerkonzentration verantwortlich sind.

Ein Zusammenhang zwischen Sauerstofffehlstellen und der Diffusion von Sauerstoff im *bulk* von dicht gepackten Indiumoxidfilmen konnte ebenfalls abgeleitet werden. Dazu wurden Messungen zwischen 727 °C und 1027 °C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass oberhalb von 10  $\mu\text{bar}$  Sauerstoff über Zwischengitterplätze diffundiert und unterhalb von 10  $\mu\text{bar}$  über Sauerstofffehlstellen. [83]

In weiteren Untersuchungen wurde belegt, dass sich eine Verarmungsrandschicht an der Oberfläche des Indiumoxids ausbildet. An der Materialoberfläche adsorbierter Sauerstoff scheint auch bei niedrigen Temperaturen relativ schnell in das Kristallgitter des Indiumoxids eingebaut zu werden, welches zu einer starken Reduktion der Donatorkonzentration

in oberflächennahen Bereichen führt. Im *bulk* ist die Sauerstoffdiffusion hingegen unterdrückt beziehungsweise langsamer und temperaturabhängig, sodass es insgesamt zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht ( $\geq 1$  nm [84], schematische Darstellung in Abb. 8) kommt. [38,85]

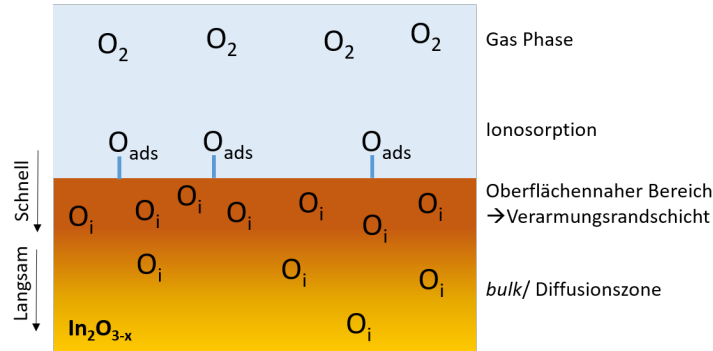


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Ausbildung einer Verarmungsrandschicht im oberflächennahen Bereich des unterstöchiometrischen Indiumoxids nach [38].

#### 4.4.3 Nanostrukturierung und Herstellungsmethoden

Poröse Materialien werden üblicherweise in Abhängigkeit ihrer Porengröße nach der IUPAC-Nomenklatur in drei Klassen unterteilt. Materialien mit Porengrößen im Bereich von 2 bis 50 nm werden zu den mesoporösen Materialien gezählt. Materialien mit Porengrößen von mehr als 50 nm werden als makroporöse Materialien bezeichnet. Mikroporöse Materialien weisen Porengrößen kleiner als 2 nm auf. [86]

Allgemein zeichnen sich geordnet mesoporöse Materialien durch einheitlich große Poren und eine hohe spezifische Oberfläche aus. Mesoporöse Materialien wurden vor allem ab 1992 durch die Mobile Oil Company bekannt, die die Klasse der mesoporösen Silica (auch bekannt als M41S-Phase) anstelle von Zeolithen als Molekularsiebe einsetzte. Die bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind unter anderem MCM-41 Silica [87,88] (mit hexagonalem Porensystem der Raumgruppe  $p6mm$ ) und MCM-48 Silica [89] (mit kubischem Porensystem der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$ ). Neben mesoporösen Silica lässt sich auch eine Vielzahl von mesoporösen Metalloxiden und Kohlenstoffen herstellen. Anwendungsmöglichkeiten

finden mesoporöse Materialien beispielsweise in der Gassensorik, Gasspeicherung, der heterogenen Katalyse oder als elektrochemische Energiespeicher. [3, 86–88, 90]

Mittels folgender Syntheseverfahren lassen sich periodisch geordnete mesoporöse Materialien mit unterschiedlichen Porensystemen herstellen. [3, 90, 91] Bei dem sogenannten Endotemplating (*soft matter templating*, schematische Darstellung in Abb. 9) werden ionische oder nichtionische Amphiphile (strukturdirigierende Agenzien, SDAs), wie beispielsweise langkettige Tenside oder Block-Copolymere, als „weiches“ Templat eingesetzt. In Abhängigkeit der Synthesebedingungen, wie Temperatur, pH-Wert, Lösungsmittel, Konzentration und Art des Moleküls, bilden die SDAs Mizellen und schließlich lyotrope flüssigkristalline Phasen bestimmter Geometrien aus. Um das Templat kann eine Vorläufersubstanz (Präkursor) nach dem Umsetzen einen Festkörper bilden, sodass ein Komposit entsteht. Das Templat wird anschließend entfernt, sodass das geordnet mesoporöse Material erhalten wird. Die Oberfläche des Materials kann anschließend mittels postsynthetischer Funktionalisierung oder durch eine Co-Kondensation modifiziert werden. [90, 92, 93]

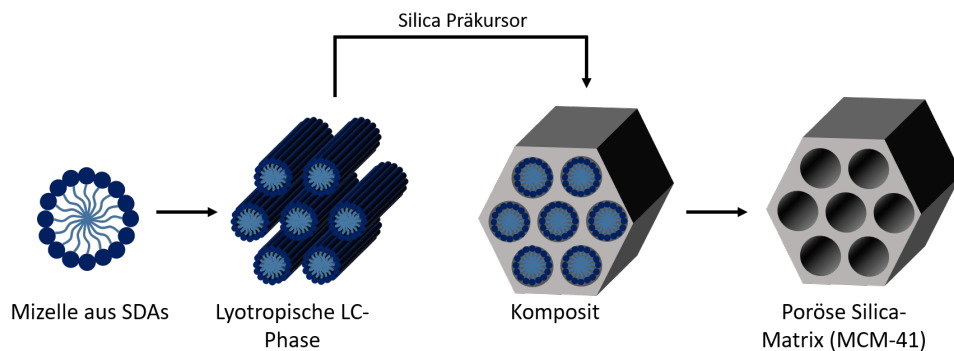


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Endotemplatings nach [90].

Mit dem Endotemplating lässt sich auch das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte geordnet mesoporöse KIT-6 [94] Silica herstellen, welches ein kubisches Porensystem der Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  aufweist (oder beispielsweise ebenso SBA-15 [95] Silica mit hexagonalem Porensystem der Raumgruppe  $p6mm$ ). Der Unterschied zwischen MCM-48 und KIT-6 besteht darin, dass die Mesoporen im KIT-6 über Mikroporen miteinander verbunden sind. Für die Herstellung von KIT-6 wird als Vorläufersubstanz Tetraethylorthosilicat

verwendet, welches durch Hydrolyse und Kondensation einen Festkörper um das Templat bildet. Nachteilig bei dem Endotemplating ist allerdings, dass es sich nicht auf alle Materialien anwenden lässt, da es zum Zusammenbruch der Strukturen kommen kann und dadurch eher unporöse Phasen erhalten werden. [3, 90, 91, 96]

Geordnet mesoporöse Materialien lassen sich alternativ zum Endotemplating mittels *nanocasting* (Exotemplating, *hard matter templating*, schematische Darstellung in Abb. 10) herstellen. Bei diesem Verfahren wird eine Strukturabformung an einem „harten“ Templat, wie beispielsweise mesoporösem Silica, durchgeführt. Dazu werden die Poren der Strukturmatrix mit einem entsprechenden Präkursor (Metallsalz oder Kohlenstoffvorläufer) gefüllt. Nach der (thermischen) Umsetzung zum gewünschten Produkt und dem Entfernen der Strukturmatrix (durch Ätzen mit Flusssäure oder Alkalimetalllauge) wird die geordnet mesoporöse Replika der Strukturmatrix erhalten. Werden sowohl Strukturmatrix als auch Replika durch ein Templat-Verfahren hergestellt, wird dieses als *repeated templating* bezeichnet. Mit Hilfe des *nanocastings* lässt sich eine Vielzahl von porösen Metalloxiden und Kohlenstoffen herstellen. [3, 90, 91, 97] Im Rahmen dieser Arbeit sind ausschließlich geordnet mesoporöse Metalloxide hergestellt worden, weshalb auf die Herstellung von geordnet mesoporösen Kohlenstoffen nicht näher eingegangen wird.

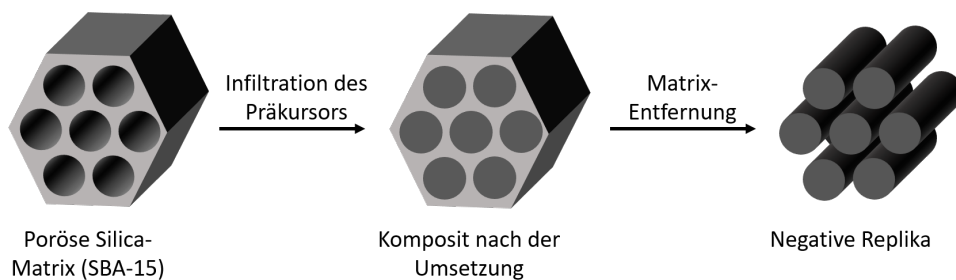


Abbildung 10: Schematische Darstellung des *nanocastings* nach [91].

Die Füllung der Poren der Strukturmatrix mit einem Präkursor kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Beispiele dafür sind *metal salt solution impregnation* (*wet impregnation* und *incipient wetness*), *two solvent impregnation* und *solvent free impregnation* (*melt impregnation*). Bei der *metal salt solution impregnation* wird das Silica mit einer verdünnten beziehungsweise gesättigten Präkursor-Lösung versetzt. Bei der *two*

*solvent impregnation* wird das in trockenem Hexan dispergierte Silica mit einer konzentrierten Präkursor-Lösung versetzt. Auf diese Imprägnierungstechniken wird nicht genauer eingegangen, da in dieser Arbeit nur die *solvent free impregnation* verwendet wurde. Bei der *solvent free impregnation* wird das Silica mit einer Präkursor-Schmelze (Metallsalzschnelze) versetzt. Diese Methode eignet sich besonders für Metallsalze mit einem niedrigen Schmelzpunkt. Auch bei dieser Technik kann eine geringe Menge an Wasser als Lösungsmittel in der Schmelze enthalten sein, wenn Metallsalze verwendet werden, die Kristallwasser enthalten. [3, 98–100] Die Morphologie, Kristallinität und Größe der mesoporösen Metalloxide lässt sich im Syntheseschritt der thermischen Umsetzung des Präkursor zum Oxid beeinflussen. Dabei spielt die Atmosphäre während der Umsetzung eine entscheidende Rolle. Sie lässt sich beispielsweise durch eine Umsetzung des Materials in einem geschlossenen oder geöffneten Reaktionsgefäß beeinflussen, da dadurch die Abdampfarten von Wasser beziehungsweise anderen gasförmigen Nebenprodukten variiert werden können. Dieser Effekt wird in der Literatur als Container-Effekt bezeichnet. [100–102]

Neben mesoporösem Indiumoxid wurde im Rahmen dieser Arbeit auch makroporöses Indiumoxid verwendet. Dieses lässt sich ebenfalls mittels Strukturreplikation herstellen. Als Templat werden an dieser Stelle sphärische monodisperse Polymethylmethacrylat (PMMA)-Partikel verwendet. Die wässrige Dispersion der Partikel kann auf entsprechenden Substraten aufgebracht werden, wobei sich die Partikel während der Trocknung durch Selbstorganisation in einer dichtesten Kugelpackung anordnen. Durch Füllen der Partikelzwischenräume mit einer gesättigten Metallsalzlösung und anschließender thermischer Umsetzung zum Oxid, lässt sich die Strukturmatrix abformen. Das Templat wird während der thermischen Umsetzung zum Oxid entfernt. [103, 104]

Sphärische monodisperse PMMA-Partikel lassen sich mittels Emulgator-freier Emulsionspolymerisation herstellen. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) in einer wässrigen Phase. Das wasserunlösliche Monomer wird im wässrigen Reaktionsmedium dispergiert. Die Polymerisation wird durch die Bildung von Initiatorradikalen (eines wasserlöslichen Initiators, wie z.B. Kaliumperoxodisulfat) initiiert. Durch Reaktion der Initiatorradikale mit den Monomeren

entstehen Oligomere mit hydrophilen Endgruppen, die als Emulgatoren dienen und zur Bildung von sphärischen Mizellen im Reaktionsmedium führen. Innerhalb der Mizellen finden dann das Kettenwachstum und die Vernetzung analog zur klassischen Emulsionspolymerisation statt. Dadurch, dass die Initiierungszeit sehr kurz und die Wachstumszeit der Mizellen sehr lang ist, können monodisperse Polymerpartikel synthetisiert werden. Über eine Anpassung der Reaktionsparameter lässt sich dann unter anderem die Größe der Polymerpartikel einstellen. [105] Das Herstellungsverfahren für makroporöse Materialien nach [103] und [105] ist in Abb. 11 schematisch dargestellt.

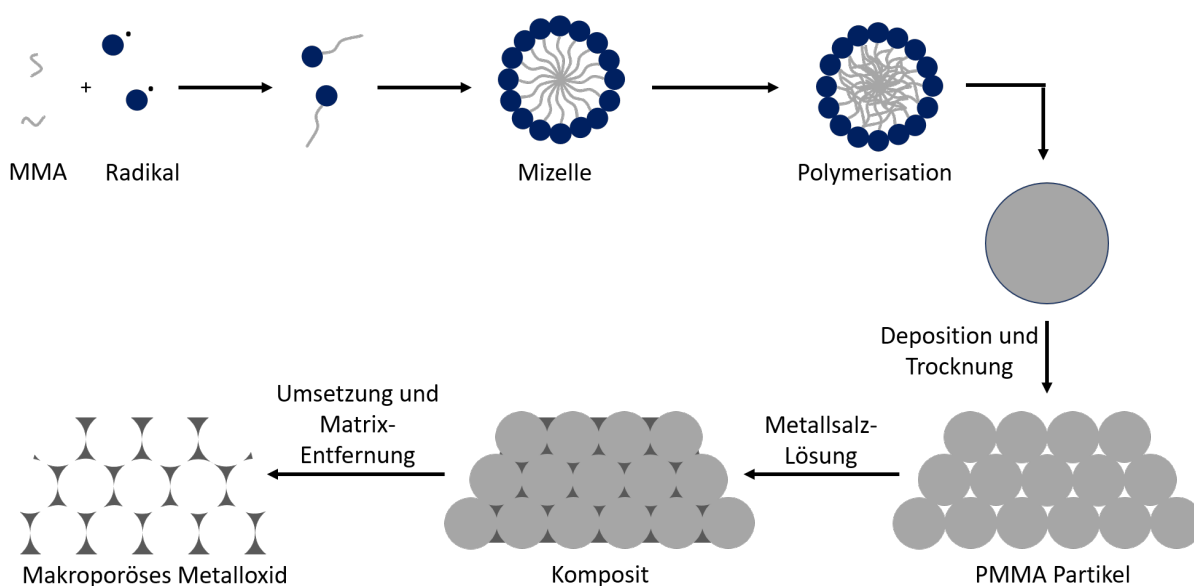


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Emulgator-freien Emulsionspolymerisation und der Strukturabformung nach [103, 105].

## 4.5 Materialeigenschaften von Koordinationspolymeren

Für die Charakterisierung der Transporteigenschaften protonenleitender Koordinationspolymere, insbesondere protonenleitender metallorganischer Gerüstverbindungen, ist ein Verständnis der Materialeigenschaften nötig. Im Folgenden wird auf einige relevante Eigenschaften detaillierter eingegangen.

Koordinationspolymere (CPs) bestehen aus ein-, zwei-, oder dreidimensionalen Netz-

werken (porös oder unporös), bei denen anorganische Metallzentren (Metallionen oder -cluster) als Konnektoren und organische Liganden als Linker fungieren. Aufgrund der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Konnektoren und Linker kann eine Vielzahl von (vorzugsweise hoch kristallinen oder einkristallinen) Koordinationspolymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften und Anwendungsgebieten synthetisiert werden. Als Konnektoren werden häufig Übergangsmetallionen verwendet, die Koordinationszahlen zwischen 2 und 7 aufweisen und verschiedene Geometrien ausbilden können. Als Linker können organische Liganden mit unterschiedlichen Bindungsseiten, -stärken und Ausrichtungen, wie unter anderem Carboxylate, Phosphonate, Azolate oder Sulfonate, eingesetzt werden. Insgesamt lassen sich so beispielsweise die Porenstruktur, -größe und Funktionalität flexibler als bei den bekannten kristallinen Zeolithen [106] beeinflussen. Zeolithe haben allerdings den Vorteil, dass das Porenfluid aufgrund der rigiden Struktur vollständig entfernt werden kann. Bei Koordinationspolymeren kann dieses mitunter zum Kollabieren der Strukturen führen. Poröse Koordinationspolymere zählen neben den Zeolithen zu mikroporösen Materialien (Porengrößen kleiner als 2 nm [86]). [12–14] Schematisch ist der Aufbau eines Koordinationspolymers in Abb. 12 dargestellt.

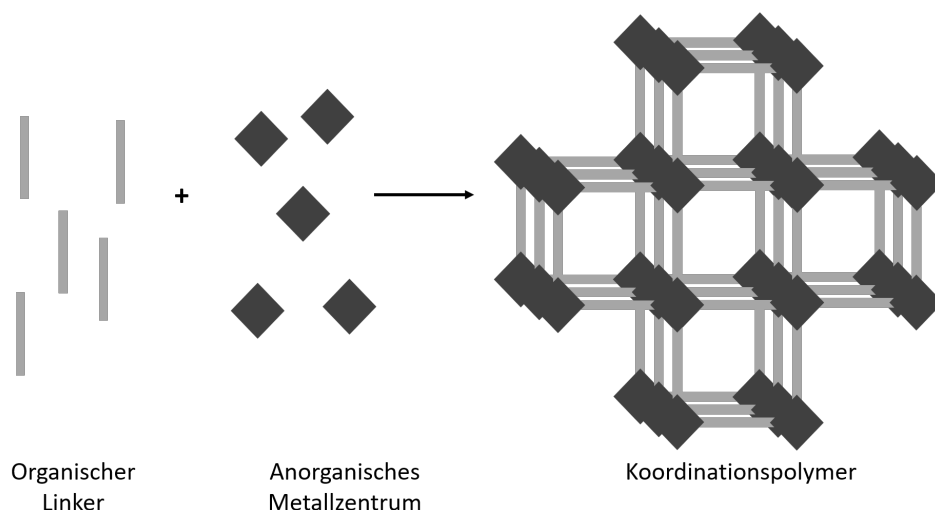


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Koordinationspolymers aus organischen Linkern und anorganischen Metallzentren.

Koordinationspolymere, die hochporöse kristalline (offene) dreidimensionale Netzwerke

bilden, werden als metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs) bezeichnet. Sie zeichnen sich durch sehr hohe spezifische Oberflächen (1000 bis 10000  $m^2/g$ ) [12] aus. Bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind MOF-5 [13], MIL-53 [107] und KHUST-1 [108]. Metallorganische Gerüstverbindungen sind vielversprechende Materialien zur potentiellen Anwendung beispielsweise in der Katalyse, der Gasspeicherung, für Trennverfahren oder in der Energietechnologie (als ionenleitende Materialien in Brennstoffzellen oder als Superkondensatoren). In neusten Studien konnte gezeigt werden, dass sich MOFs ebenso in Membranen einbringen lassen oder als Dünnschichten hergestellt werden können. [11–14]

#### 4.5.1 Metallorganische Gerüstverbindungen als Protonenleiter

Protonenleitende metallorganische Gerüstverbindungen sind, wie bereits erwähnt, vielversprechende Materialien zur potentiellen Verwendung in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen. In der Literatur werden für den Einsatz von MOFs als Protonenleiter zwei Bereiche anhand der Betriebsparameter unterschieden: unterhalb von 100 °C und oberhalb von 100 °C. [11] Im Folgenden wird auf den Temperaturbereich unterhalb von 100 °C detaillierter eingegangen und zum Bereich hoher Temperaturen nur ein kurzer Überblick gegeben.

Im Bereich niedriger Temperaturen liegt das Material in der hydratisierten Form vor, das bedeutet, dass der Protonentransport über Wasserstoffbrücken und Wassermoleküle beziehungsweise Gastspezies stattfindet. Die meisten in der Literatur bekannten protonenleitenden MOFs werden unter diesen Bedingungen eingesetzt. Kanda et al. [109] berichteten als erste 1979 von protonenleitenden Koordinationspolymeren (zweidimensionale *N, N'*-disubstituierte Dithiooxoamido-Kupfer(II)-Komplexe). Die Protonenleitfähigkeit lässt sich durch die strukturellen Eigenschaften dieser Materialien beeinflussen. Über die Wahl entsprechender Linkermoleküle kann beispielsweise die Hydrophilie der Porenoberfläche variiert werden. [110] Auch funktionelle Gruppen an den Linkern, wie Säuregruppen unter anderem von Carboxylaten, Sulfonaten und Phosphonaten, begünstigen den Protonentransport in den Poren. Kitagawa et al. [111, 112] haben beispielsweise die Protonenleitung von verschiedenen Oxalat-basierten MOFs untersucht. In  $\text{Fe(ox)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(mit ox=Oxalat), in dem einige Koordinationsstellen mit Wassermolekülen besetzt sind, wurde eine Protonenleitfähigkeit von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  S/cm bei einer relativen Feuchte von 98 % und 25 °C mit einer Aktivierungsenergie von 0,37 eV ermittelt. [111] Banerjee et al. berichten von Carboxylat-basierten [113] beziehungsweise Carboxylat und Sulfonat [114] enthaltenden MOFs, die Protonenleitfähigkeiten von  $8,85 \cdot 10^{-6}$  bis  $3,4 \cdot 10^{-3}$  S/cm erreichen. Taylor et al. [115] haben den ersten Phosphonat-basierten MOF synthetisiert, der zudem ebenfalls freie Phosphonsäure-Gruppen enthält. Mit PCMOF-5 konnte eine Protonenleitfähigkeit von  $2,3 \cdot 10^{-3}$  S/cm bei 98 % relativer Feuchte und 60 °C mit einer Aktivierungsenergie von 0,16 eV erreicht werden. [115] Es wird vermutet, dass Phosphonat-basierte MOFs eine höhere thermische Stabilität und eine geringere Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen als Carboxylat-basierte MOFs. Durch das Einbringen von Sulfonat- und Phosphonat-Gruppen konnte im PCMOF-2,5 eine Protonenleitfähigkeit von  $2,1 \cdot 10^{-2}$  S/cm bei 90 % relativer Feuchte und 85 °C erhalten werden. [116] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch das Einbringen von Gastspezies, wie z.B. protonierte Gegenionen [112,117] oder durch Austausch von Lösungsmittelmolekülen [118], die an den Metallzentren koordiniert sind, die Protonenleitfähigkeit erhöht werden kann. Auch die Porengröße und Geometrie haben einen Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit des Materials. Eine Auflistung von strukturellen Eigenschaften und Indikatoren für eine Protonenleitung von MOFs und CPs ist in [11] zu finden.

Im Bereich hoher Temperaturen liegt das Material in der anhydrierten Form vor. In der Literatur sind verschiedene Strategien bekannt, um die Protonenleitung bei hohen Temperaturen zu erhöhen. Beispielsweise können *carrier*-Moleküle, wie organische Heterozyklen (Imidazole oder 1,2,4-Triazole) [70,119–121] in die Poren des MOFs eingebracht werden. Es wird vermutet, dass diese Moleküle als Protonentransferagenzien ähnlich wie Wasser fungieren. Ponomareva et al. [122] haben die Protonenleitfähigkeit von MIL-101 erhöht, indem sie anorganische Säuren als Gastspezies in das Material eingebracht haben. Ein anderer Ansatz befasst sich mit der Herstellung von Komponenten, die eine intrinsische Protonenleitung im anhydrierten Material begünstigen. Diese Methode wurde zuerst von Kitagawa et al. [15] am Beispiel des zweidimensionalen  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]_n$

(mit TzH=1,2,4-Triazol) vorgestellt. Des Weiteren sind in der Literatur wenige Beispiele bekannt, bei denen MOFs eine Protonenleitfähigkeit in beiden Temperaturbereichen aufweisen. [123] Der Einfluss der anorganischen Metallzentren auf die Protonenleitung ist bisher ebenfalls wenig diskutiert. [124]

#### 4.5.2 Herstellungsmethoden

Synthetisieren lassen sich MOFs üblicherweise aus der Lösung unter solvothermalen Bedingungen, indem ein Metallsalz mit einem organischen Linker umgesetzt wird. Als Solvothermalsynthesen werden heterogene Reaktionen bezeichnet, die in einem Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen (oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels) und Drücken in entsprechenden Reaktionsgefäßen, wie Autoklaven, durchgeführt werden. Dadurch, dass die Edukte als Komplexe gelöst vorliegen, entfällt eine Diffusionskontrolle wie sie bei klassischen Feststoffreaktionen vorhanden ist und es können nicht nur thermodynamische (stabile) Produkte, sondern ebenso kinetische (metastabile) Produkte synthetisiert und isoliert werden. Um die Löslichkeit der Edukte im Lösungsmittel zu erhöhen, können Modulatoren wie beispielsweise Natronlauge oder Salzsäure eingesetzt werden. Zudem begünstigen die erhöhten Temperaturen und Drücke die Löslichkeit der Edukte. Wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, wird die Synthese als Hydrothermalsynthese bezeichnet. Durch die Einstellung der Reaktions- und Prozessparameter, wie molare Verhältnisse der Edukte, pH-Wert der Lösung, Lösungsmittel, Reaktionszeit und -temperatur, lassen sich Synthesen optimieren oder neuartige Materialien synthetisieren. Mit Hilfe sogenannter Hochdurchsatz-Methoden können die entsprechenden Reaktions- und Prozessparameter in kürzester Zeit in Parallelreaktoren untersucht werden. [125,126]

Zur weiteren Optimierung der strukturellen und chemischen Eigenschaften der MOFs kann die sogenannte Isoretikular-Synthese durchgeführt werden. Bei dieser Synthese werden organische Linker mit gleicher Netzwerk-Topologie verwendet, die variabel in der Größe und den funktionellen Gruppen sind. Funktionelle Gruppen, die unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht stabil sind, können zum Beispiel über eine postsynthetische Modifikation oder einen postsynthetischen Austausch (auch von Metallionen) eingeführt

werden. [127–129]

### 4.6 Methoden zur strukturellen Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Methoden zur strukturellen Charakterisierung der Materialien vorgestellt.

#### 4.6.1 Stickstoff-Physisorption

Sorptionsmessungen werden verwendet, um Aussagen über die spezifische Oberfläche, die Porengrößenverteilung, das Porenvolumen sowie die Porengeometrie treffen zu können. Bei Stickstoff-Physisorptionsmessungen wird die Adsorption und Desorption von Stickstoffmolekülen auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit des Dampfdrucks untersucht. Dazu wird die Probe zunächst evakuiert um vorhandene Adsorbate zu entfernen und anschließend Stickstoff portionsweise zudosiert. Aus der Auftragung des adsorbierten Stickstoffvolumens gegen den relativen Druck (Quotient aus Dampfdruck und Sättigungsdampfdruck) wird eine charakteristische Sorptionsisotherme erhalten. Die Sorptionsisothermen lassen sich anhand einer International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)-Empfehlung [86] klassifizieren (Abb. 13).

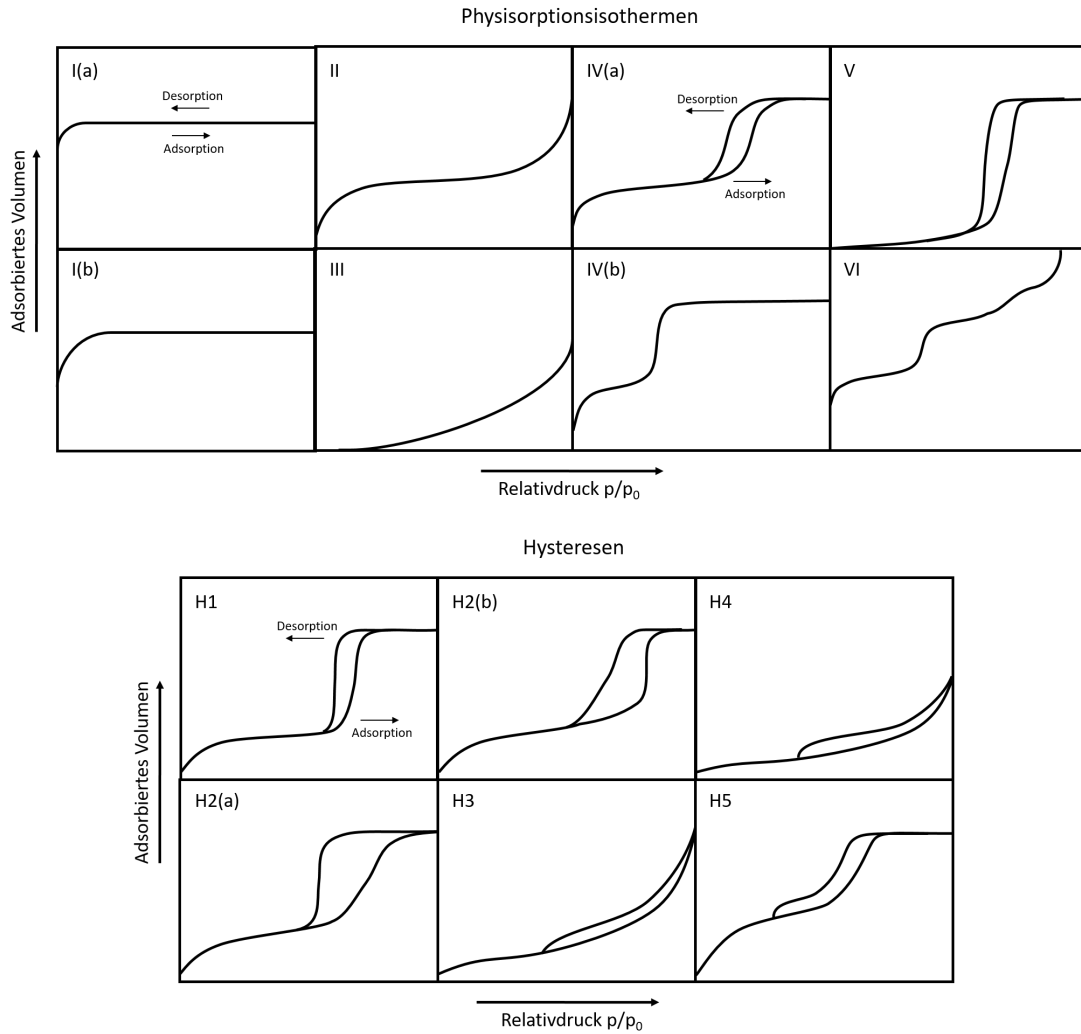


Abbildung 13: IUPAC-Klassifizierung der Sorptionsisothermen (oben) und der Hysteresen (unten) nach [86].

Isothermen des Typen I weisen auf Materialien mit Mikroporen und kleinen Mesoporen hin. Unporöse oder makroporöse Materialien zeigen die Isothermentypen II und III. Isothermen des Typs IV werden für mesoporöse Materialien erhalten. Bei diesen Isothermen tritt eine Hysterese zwischen dem Adsorptions- und Desorptionsast auf, welches auf die Kapillarkondensation des Stickstoffs im Porensystem zurückzuführen ist. Aus dem Verlauf der Hysterese können Rückschlüsse auf die Porengeometrie und die Porenstruktur gezogen werden. Materialien, die nur eine geringe Wechselwirkung mit dem Adsorptiv zeigen, weisen eine Typ-V-Isotherme auf. Unporöse Materialien mit einer stufenweisen Adsorption

zeigen Typ-VI-Isothermen.

Die bei Typ-IV-Isothermen auftretende Hysterese lässt sich nach IUPAC wie folgt klassifizieren [86]: H1-Hysterese treten bei Materialien mit einheitlichem zylindrischen Porensystem auf. H2(a)- und (b)-Hysterese sind typisch für blockierte oder perkolierende Poren. Schlitzförmige Poren und Agglomerate plättchenförmiger Teilchen zeigen H3-5-Hysterese.

Aus den erhaltenen Sorptionsisothermen lässt sich die spezifische Oberfläche der Materialien mittels einer von Brunauer, Emmett und Teller [130] (BET) entwickelten Methode bestimmen. Dazu wird folgende lineare BET-Gleichung verwendet:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_0 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{C \cdot n_m} + \frac{C - 1}{C \cdot n_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4.33)$$

Mit dem Dampfdruck  $p$ , dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$ , der Adsorbatmenge  $n_0$ , der Adsorbatmenge der statistischen Monolage  $n_m$  und dem Parameter  $C$  für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Probe und Adsorbat.

Das spezifische Porenvolumen wird bei einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,99$  bestimmt. An diesem Punkt verläuft die Adsorptionsisotherme nahe dem Sättigungsdampfdruck parallel zur Abszisse.

Die Porengrößenverteilung kann unter anderem mit der von Barrett, Joyner und Halenda [131] entwickelten BJH-Methode aus der Desorption berechnet werden. Diese Methode beruht auf der Grundlage der Kelvin-Gleichung. Die BJH-Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen dem Porenradius und dem Relativdruck, bei dem die Porenkondensation auftritt, wieder.

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = - \frac{2\gamma \cdot V_{mono}}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{r_k} \quad (4.34)$$

Mit der Grenzflächenspannung  $\gamma$ , der universellen Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$ , dem adsorbierten Gasvolumen einer Monolage  $V_{mono}$  und dem Krümmungsradius der Oberfläche  $r_k$ .

### 4.6.2 Röntgendiffraktometrie

Die Strukturaufklärung von kristallinen Festkörpern kann mittels Messungen, die auf Beugung, Streuung und Interferenz von elektromagnetischen Wellen beruhen, durchgeführt werden.

Der grundlegende Aufbau von Diffraktometern besteht im Wesentlichen aus einer Strahlungsquelle, einem Probenhalter und einem Detektor. Abhängig von der Schichtdicke des zu untersuchenden Materials können Neutronen, Elektronen oder Röntgenstrahlen als Strahlung verwendet werden. Zur Strukturaufklärung von dünnen Festkörperfilmen werden Elektronen verwendet, da diese schon in dünnen Schichten adsorbiert werden. Für dickere Festkörperfilme werden Neutronen oder Röntgenstrahlen verwendet. Die Strahlung wechselwirkt mit der Elektronenhülle der Atome, sodass es in kristallinen Festkörpern (regelmäßige Anordnung der Atome im Gitter) zu Beugungseffekten kommt. Aus den detektierten Reflexen (Intensitäten) in Abhängigkeit des Winkels ( $2\Theta$ ) können verschiedene Informationen über die Gitterebenen (Miller-Indizes:  $h, k, l$ ) des Festkörpers erhalten und dessen Struktur somit aufgeklärt werden. [132–134]

Mittels Beugung von Röntgenstrahlen kann beispielsweise der Abstand der Atome (Beugungszentren)  $d$  beziehungsweise die Gitterkonstante  $a$  in einem Kristall (-gitter) nach der Bragg-Bedingung bestimmt werden. Die Bragg-Bedingung ist erfüllt, wenn eine konstruktive Interferenz für die an parallelen elementspezifischen Netzebenen gestreuten Wellen auftritt, wenn der einfallende und der ausfallende Strahl den Winkel  $\Theta$  bilden. Der Gangunterschied zwischen benachbarten Teilstrahlen ist dann ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge  $\lambda$ . [132–134]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (4.35)$$

Die Kristallitgröße  $L$  lässt sich dabei mittels Scherrer-Gleichung berechnen. [135]

$$L = \frac{\lambda \cdot K}{B_{1/2} \cdot \cos \Theta} \quad (4.36)$$

mit dem dimensionslosen Formfaktor  $K$  (bei kubischem Kristallgitter 0,94) und der Halbwertsbreite des Reflexes  $B_{1/2}$ .

Für ein kubisches Kristallgitter gilt folgender Zusammenhang zwischen dem Gitterebenenabstand und der Gitterkonstante: [134]

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (4.37)$$

Aus Gl. 4.35 und 4.37 ergibt sich ein Zusammenhang, über den die Gitterkonstante aus einem beliebigen Reflex berechnet werden kann: [134]

$$a = \frac{\lambda \cdot n}{2 \sin \Theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (4.38)$$

In porösen Materialien findet die Beugung an den Porenwänden statt. Kleinwinkelröntgenbeugungsmessungen ( $0,55$  bis  $0,5^\circ$ ) geben dabei Aufschluss über die periodische Ordnung der Poren, wohingegen Weitwinkelröntgenbeugungsmessungen ( $20$  bis  $80^\circ$ ) Informationen über die Kristallinität der Porenwände liefern.

## 5 Experimentelles

### 5.1 Materialsynthesen

#### 5.1.1 Synthese von KIT-6 Silica

Die Herstellung des geordnet mesoporösen KIT-6 Silicas ist in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen durchgeführt worden. [94] Zunächst wurde Pluronic P-123 (18,0 g; 3,1 mmol) in entmineralisiertem Wasser (540,0 g; 30,0 mol) und Salzsäure (64,4 g; 37 %) bei 35 °C gelöst. Die Lösung wurde mit n-Butanol (18,0 g; 242,8 mmol) versetzt und 1 h bei 35 °C gerührt. Anschließend wurde Tetraethylorthosilicat (TEOS; 36,0 g; 172,8 mmol) hinzugegeben und für weitere 24 h bei 35 °C gerührt. Das entstandene Gel wurde in eine verschließbare Laborglasflasche überführt und bei 80 °C für 24 h hydrothermal behandelt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene farblose Feststoff über Vakuum filtriert, mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff im Röhrenofen bei 550 °C mit einer Heizrate von 2,5 °C/min für 6 h im Luftstrom calciniert.

#### 5.1.2 Synthese sphärischer PMMA-Partikel

Die Herstellung der sphärischen PMMA-Partikel erfolgte mittels Emulgator-freier Emulsionspolymerisation. [105] Die Synthese wurde unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Entmineralisiertes Wasser (400 mL; 22,2 mol) wurde unter Rückfluss erhitzt. Das Monomer (Methylmethacrylat; 21,3 mL; 200,0 mmol) beziehungsweise der Vernetzer (Ethylenglycoldimethacrylat, 0,57 mL; 3,0 mmol) wurden über Aluminiumoxid destabilisiert, in die Reaktionslösung gegeben und für 20 min gerührt. Anschließend wurde der Initiator Kaliumperoxodisulfat (27 mg; 0,1 mmol; in 1 mL entmineralisiertem Wasser) zugegeben und für 2 h bei 100 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde an Luft über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Um Nebenprodukte zu entfernen wurde die entstandene Dispersion filtriert.

### 5.1.3 Synthese von geordnet mesoporösem Indiumoxid

Das geordnet mesoporöse Indiumoxid ist mittels Schmelzimprägnierung aus KIT-6 Silica hergestellt worden. [100] Die benötigte Menge an Präkursor (Indiumnitrat-5-Hydrat; 99,99 %) lässt sich aus der Masse an Silica, dessen Porenvolumen  $PV$  und der Dichte  $\rho$  des Präkursors für eine 100 %-Füllung der Silica-Poren wie folgt berechnen:

$$m_{Präkursor} = PV_{Silica} \cdot m_{Silica} \cdot \rho_{Präkursor} \quad (5.1)$$

Zunächst wurde ein Mörser mit Pistill bei 100 °C über Nacht temperiert. Die entsprechende Präkursor-Masse wurde im temperierten Mörser geschmolzen. Anschließend wurde das KIT-6 Silica hinzugegeben und mit der Schmelze verrieben. Das homogene Pulver wurde 24 h bei 85 °C temperiert und danach in einem geschlossenen Reaktionsgefäß aus Edelstahl im Röhrenofen bei 300 °C mit einer Heizrate von 2,0 °C/min für 2 h im Luftstrom zum Oxid umgesetzt.

Die Strukturmatrix wurde anschließend durch Ätzen in Natronlauge entfernt. Dazu wurde das Komposit (je 100 mg) in Natronlauge (je 1 mL; 5 M) dispergiert und bei 60 °C für 1 h gerührt. Der Feststoff wurde bei 4000 rpm zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde das geordnet mesoporöse Indiumoxid mit entmineralisiertem Wasser neutralgewaschen (durch dispergieren und zentrifugieren) und bei 60 °C getrocknet.

### 5.1.4 Synthese von makroporösem Indiumoxid

Das makroporöse Indiumoxid wurde ebenfalls mittels Strukturreplikation hergestellt. [103] Für die Herstellung wurde die PMMA-Dispersion (20  $\mu$ L) auf ein 60 °C temperiertes Glassubstrat (7x2,5 cm) aufgebracht. Die Partikelzwischenräume des getrockneten PMMA wurden mit einer Indiumnitrat-5-Hydrat-Präkursorlösung (0,375 g; 1,0 mmol; in 1 mL Ethanol; 99,99 %) gefüllt, indem die Präkursorlösung (7  $\mu$ L) aufgetropft wurde. Das Komposit wurde 24 h bei Raumtemperatur und weitere 72 h bei 60 °C getrocknet. An-

schließlich wurde das Komposit im Veraschungs-Ofen bei 300 °C mit einer Heizrate von 0,5 °C/min im Luftstrom für 2 h zum Oxid umgesetzt.

### 5.1.5 Synthese von isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonaten

Die in dieser Arbeit verwendeten isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonat-Kristalle (La-SSPP und La-SPPP) sind von Thomas Homburg (ehem. Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Stock am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und charakterisiert worden. [136] Die dafür verwendeten Phosphonatosulfonsäure-Linker sind von Ole Beyer (ehem. Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Lüning am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert und charakterisiert worden. [137]

Die Linker wurden synthetisiert, indem zunächst eine nukleophile Substitution von 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzol mit zwei äquivalenten Triethylphosphit (12 h Rückfluss in Toluol) durchgeführt wurde. Mittels Säulenchromatographie wurden die sechs erhaltenen Zwischenprodukte getrennt. Durch eine nukleophile Substitution der isolierten Zwischenprodukte mit einer gesättigten, wässrigen Natriumsulfit-Lösung (12 h bei 100 °C in Aceton), Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure (2 d bei 120 °C) und anschließendem Ionenaustausch zum Entfernen der Natriumionen, wurden flexible Phosphonatosulfonsäuren synthetisiert. [137]

Die Koordinationspolymere wurden unter hydrothermalen Bedingungen hergestellt, indem  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit dem entsprechenden flexiblen Linker umgesetzt wurde. [136]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kristalle von  $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{L}=[2,4,5\text{-Tris(phosphonomethyl)phenyl}] \text{methylsulfonsäure}$  (Bezeichnung: La-SPPP) und  $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{L}=[4,5\text{-Bis(phosphonomethyl)-benzol-1,2-diyl}] \text{bis(methylsulfonsäure)}$  (Bezeichnung: La-SSPP) mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

### 5.1.6 Synthese von Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierten Eisen-MOFs

Die in dieser Arbeit verwendeten Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierten Eisen-MOF Kristalle sind von Dr. Hana Bunzen (Habilitation am Institut für Physik der Universität Augsburg) hergestellt und charakterisiert worden. [138]

Hergestellt wurden die Fe-MOFs, indem äquimolare Mengen von Natriumbistriazolat-*p*-Benzochinon-4-Hydrat und Eisen(II)chlorid-4-Hydrat in entmineralisiertem Wasser gelöst und in einem verschlossen Glasröhrchen (1 h bei 90 °C) erhitzt wurden. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über Nacht abgekühlt. Das Produkt  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurde als orange, nadelförmige Kristalle erhalten. [138]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Kristalle (Bezeichnung: Fe-MOF $X$ , mit der Nummerierung des untersuchten Kristalls  $X$ ) impedanzspektroskopisch untersucht.

## 5.2 Probenkontaktierung auf Sensorsubstraten

### 5.2.1 Vorbereitung der Sensorsubstrate

Für die impedanzspektroskopischen Charakterisierungen wurden kommerziell erhältliche Sensorsubstrate (UST, Sensorsubstrat 3x3 (Leersubstrat) mit IDS, 10 Ohm Pt-Heizelement, montiert auf TO39-Sockel) verwendet. Auf einem Aluminiumoxid-Substrat (Abb. 14) befindet sich eine Interdigitalelektrodenstruktur (IDE) aus zwei Platin-Elektrodenarmen mit einer Elektrodenbreite von 20  $\mu\text{m}$  und einem Fingerabstand von 20  $\mu\text{m}$ .

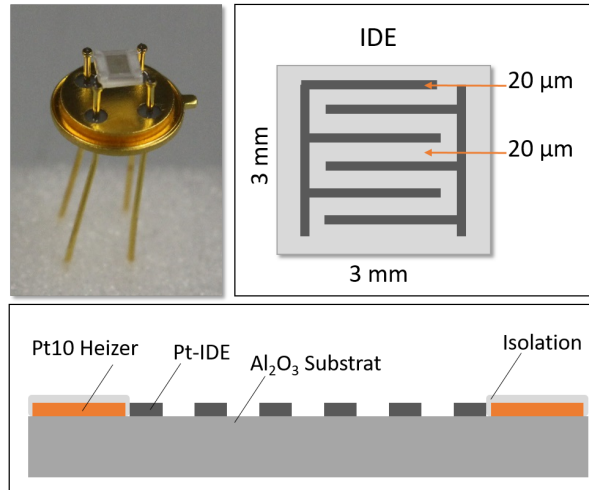


Abbildung 14: Photographische Aufnahme eines Sensorsubstrats (oben links), schematische Darstellung der Interdigitalelektrode (oben rechts) und des Querschnitts des Sensorsubstrats (unten).

Der im Sensorsubstrat integrierte Pt10 Heizer ist U-förmig um die IDE angebracht. Über die Messung des Widerstandes des Pt10 Heizers (DIN EN 60751 [139]), kann die Temperatur auf dem Sensorsubstrat nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$T_H = \frac{A}{2 \cdot B} + \sqrt{\frac{A^2}{4 \cdot B^2} - \frac{R_0 - R_T}{R_0 \cdot B}} \quad (5.2)$$

Mit der Heizertemperatur  $T_H$ , dem linearen Koeffizienten  $A = 3,9083 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , dem quadratischen Koeffizienten  $B = -5,775 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$ , dem Heizerwiderstand bei  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$   $R_0$  und dem Heizerwiderstand  $R_T$  bei Temperatur  $T$ .

An den leeren Substraten wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um zwischen dem Impedanzverhalten der reinen Substrate und dem der Probe unterscheiden zu können. Für diese Messungen wurden die Substrate zum einen mit Aceton und Ethanol gereinigt und an Luft bei Raumtemperatur getrocknet und zum Vergleich mit RCA1-Lösung gereinigt. Dazu wurden die Substrate in eine Lösung aus entmineralisiertem Reinstwasser (6 mL) sowie Ammoniak-Lösung (1 mL; 25 %ig) und Wasserstoffperoxid (1 mL; 35 %ig) für 5 min bei  $70 \text{ } ^\circ\text{C}$  getaucht. Anschließend wurden die Substrate mit entmineralisiertem Reinstwasser gespült und an Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

### 5.2.2 Sensorpräparation von nanostrukturiertem Indiumoxid

Pulverförmiges geordnet mesoporöses Indiumoxid wurde mittels *drop-coating* auf die Sensorsubstratoberfläche aufgebracht. Zuvor wurde das Substrat wie oben beschrieben mit Aceton und Ethanol gereinigt. Auf das gereinigte Substrat wurde die Probendispersion ( $2\ \mu\text{L}$ ) aufgebracht und an Luft bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die Dispersion wurde hergestellt, indem das geordnet mesoporöse Indiumoxid (25 mg) in entmineralisiertem Wasser (1 mL) im Ultraschallbad für 5 min dispergiert wurden.

Zur Kontaktierung des makroporösen Indiumoxids wurde dieses mechanisch vom Glassubstrat entfernt, in entmineralisiertem Wasser dispergiert und mittels *drop-coating* auf die Sensorsubstratoberfläche aufgebracht. Die geordnete Struktur des Materials kann bei diesem Verfahren nicht vollständig auf das Sensorsubstrat übertragen werden.

### 5.2.3 Kontaktierung der kristallinen metallorganischen Gerüstverbindungen

Für die impedanzspektroskopische Untersuchung der MOF-Kristalle wurden die kommerziell erhältlichen Sensorsubstrate verwendet. Die Substrate wurden mit RCA-1 Lösung, wie oben beschrieben, gereinigt und getrocknet. Einzelne MOF-Kristalle wurden händisch mit Hilfe einer Nadel kontaktiert. Dabei wurden zwei Methoden zur Kontaktierung getestet. Zum einen wurde ein leitfähiger Kohlenstoffplast (Leit-C-Plast, *Plastic Conductive Carbon Cement* der Firma Plano GmbH) zur Kontaktierung der Kristallenden auf jeweils einem Elektrodenfinger aufgebracht und zum anderen wurden die Kristalle ohne zusätzliche Additive auf die IDE aufgelegt.

Zum Vergleich wurde von den Fe-MOFs eine Pulverprobe hergestellt, indem  $2\ \mu\text{L}$  der Kristalle, die in entmineralisiertem Wasser aufbewahrt wurden, auf ein Sensorsubstrat gegeben und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet wurden.

### 5.2.4 Herstellung der Nafion117-Referenzproben

Nafion117-Membranen wurden in dieser Arbeit als Referenzmaterial für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen an MOF-Kristallen beziehungsweise zur Charakterisierung des Messaufbaus verwendet. Die Membranen wurden wie in der Literatur beschrieben [140] aber auf kommerziell erhältlichen Sensorsubstraten hergestellt.

Zunächst wurden die Substrate wie bereits beschrieben mit RCA-1 Lösung gereinigt und getrocknet. Dann wurden die Substrate mit Nafion117-Lösung (Sigma Aldrich, 5 % in einer Mischung aus kurzkettigen aliphatischen Alkoholen und Wasser) vollständig (Bezeichnung: Nafion117\_B) beziehungsweise zur Hälfte (Bezeichnung: Nafion117\_HB) benetzt. Die Substrate wurden an Luft bei Raumtemperatur über Nacht und anschließend bei 70 °C für 6 h getrocknet.

## 5.3 Messaufbauten für impedanzspektroskopische Untersuchungen

Bei Proben mit geringem Gleichstromwiderstand (nanostrukturiertes Indiumoxid unter Beleuchtung) wurde zur Kontaktierung der Sensorsubstrate mit dem Impedanzspektrometer ein offener, nicht abgeschirmter Messaufbau verwendet. Details zum verwendeten Impedanzspektrometer sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abb. 15 gezeigt.

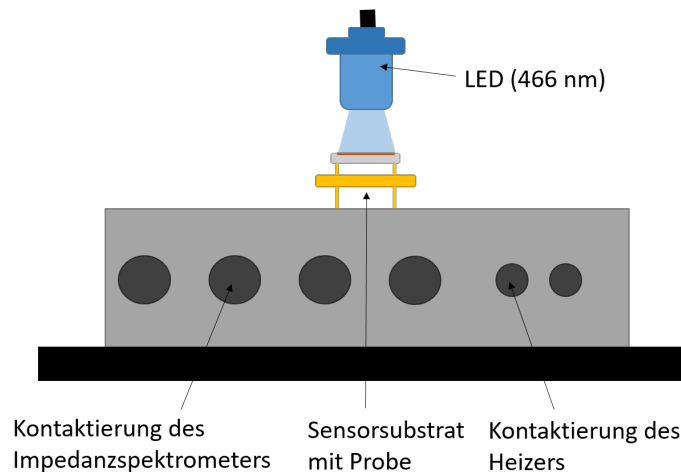


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Impedanzmessung des nanostrukturierten Indiumoxids unter Beleuchtung mit einer blauen LED (466 nm).

Mit dem in Abb. 15 gezeigten Messaufbau konnte zur Photoaktivierung des Materials eine blaue LED (466 nm) in einem Abstand von 5 mm oberhalb des Sensorsubstrats angebracht werden.

Zusätzlich zum vorgestellten Messaufbau wurde für die Messungen an nanostrukturiertem Indiumoxid unter Beleuchtung mit verschiedenen Lichtintensitäten das ModuLab XM PhotoEchem der Firma AMETEK Solartron Analytical (Leihgerät) verwendet. Der optische Messaufbau ist in Abb. 16 gezeigt.

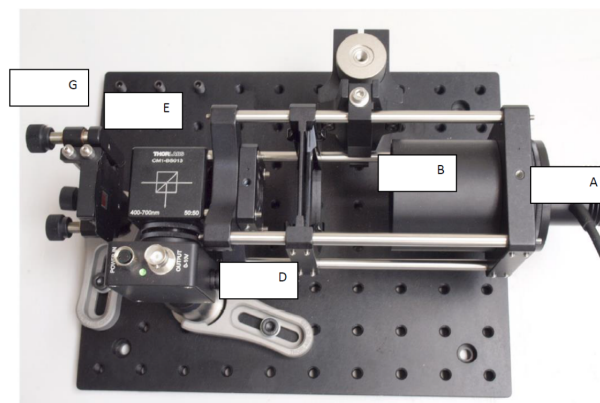


Abbildung 16: Optischer Messaufbau des ModuLab XM PhotoEchem System. [141]

Der optische Messaufbau (Abb. 16) besteht aus einem Kollimator ( $B$ ), entsprechenden Filtern und Linsen ( $D$ ), sowie einem 50:50 Strahlteiler ( $E$ ), um den Lichtstrahl der Hochleistungslichtquelle ( $A$ ) auf die zu untersuchende Probe ( $G$ ) und einen Photodetektor zu fokussieren. [141] In die Halterung des Aufbaus konnten die verwendeten Sensorsubstrate eingebaut und kontaktiert werden. Details zum ModuLab XM PhotoEchem und den Einstellungsparametern sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden.

Bei Proben mit sehr hohem Gleichstromwiderstand (leere Sensorsubstrate, MOF-Kristalle) treten sehr kleine Ströme auf, welches zu kleinen Messsignalen führt. Die Herausforderung der Impedanzmessung solcher Proben besteht vor allem im niedrigen Frequenzbereich darin, dass eine gute Abschirmung der Probe von der Umgebung (elektromagnetische Strahlung und Netzfrequenz von 50 Hz) gewährleistet wird. [27] Daher wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Impedanzmessungen der von A. Weiß entworfene Faraday-Käfig verwendet [142].

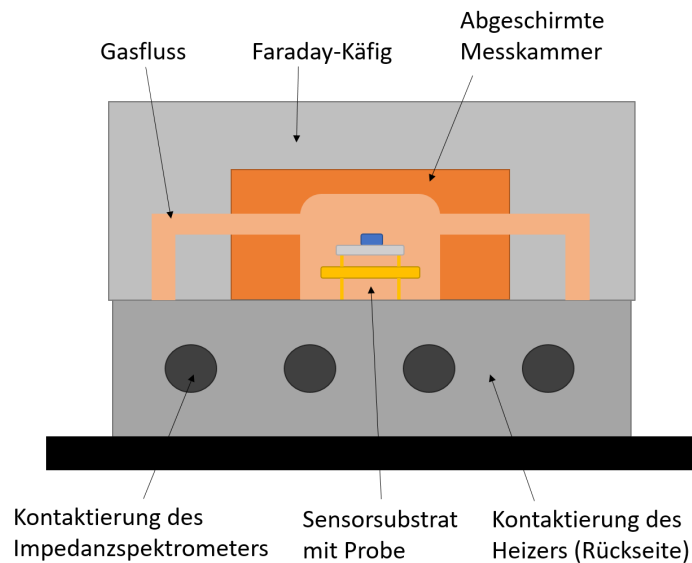


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Faraday-Käfigs zur abgeschirmten Impedanzmessung [17].

Dieser Messaufbau ermöglicht die Kontaktierung des Sensorsubstrats mit dem Impedanzspektrometer (Details dazu sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden). Auch der Pt10 Heizer des Sensorsubstrats kann auf der Rückseite des Faraday-Käfigs kontaktiert werden. Das

Sensorsubstrat befindet sich in einer gaszugänglichen Messkammer, die mit einem Metalldeckel abgedeckt werden kann, um eine Abschirmung von der Umgebungsstrahlung zu erreichen.

Für die Einstellung der Umgebungstemperatur wurde der Faraday-Käfig in eine selbstentworfene Klimabox beziehungsweise einen Trockenschrank (OMS60 der Firma Heratherm) eingebaut. Photographische Aufnahmen der Klimabox sind in Abb. 18 gezeigt.

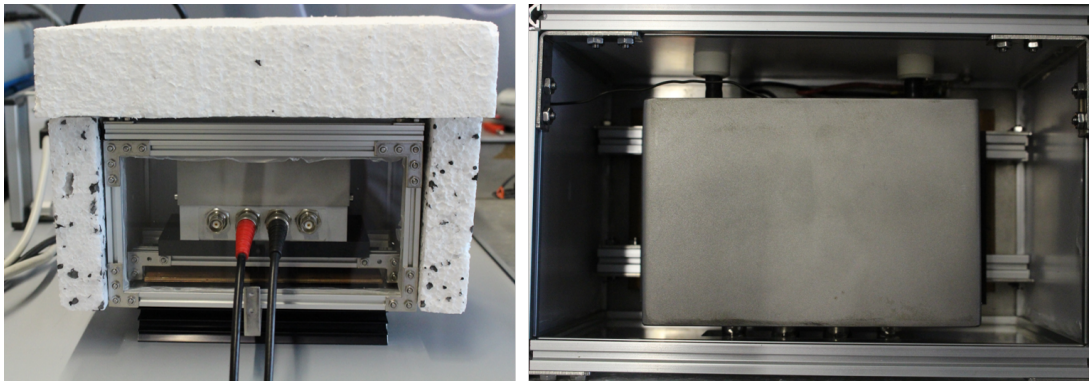


Abbildung 18: Photographische Aufnahmen der entworfenen Klimabox.

Die Klimabox wurde aus Aluminiumprofilen der Firma MakerBeam mit Polystyrol-Wänden aufgebaut. Zur Einstellung einer konstanten Temperatur wurde ein Peltier-Element (Peltier-Element QC-71-1.4-3.7M, 8,6 V 3,7 A 19,3 W, 30x30x4,7 mm der Firma Quick-Cool) mit einer entsprechenden Regelungselektronik (Universalregler UR4848 der Firma Wachendorff Prozesstechnik GmbH & Co. KG) verwendet. Das Peltier-Element wurde zwischen eine Kupferplatte (Heizplatte) und einem Kühler eingebaut. Zur besseren Isolierung wurde die Klimabox von allen Seiten mit Styropor verkleidet. Für die Bestimmung der Temperatur innerhalb der Klimabox wurde ein K-Typ Temperaturfühler verwendet.

Für die Einstellung der relativen Feuchte wurde eine Gasmischanlage eingesetzt. Mit Hilfe der Gasmischanlage lässt sich mittels Massenflussreglern (MFC) ein konstanter Trägergasfluss mit definierter relativer Feuchte einstellen. Die Anfeuchtung des Trägergases wurde durch Einleiten eines Teilflusses in ein Wasserreservoir realisiert. Die Anlage lässt sich mit einem Gasmischprogramm (LabVIEW der Firma National Instruments) steuern. Der

Gasmischplatz ist in Abb. 19 schematisch dargestellt.

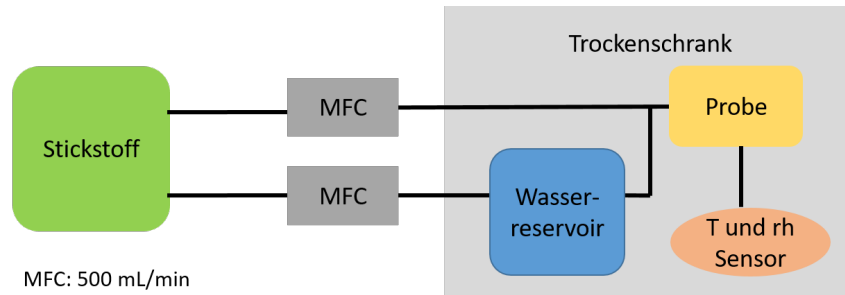


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Gasmischplatzes.

Das Trägergas (Stickstoff, 50 mL/min) wurde mit relativen Feuchten im Bereich von 20 bis 95 % rh (abhängig von der verwendeten Probe) in die Messkammer des Faraday-Käfigs geleitet. Um die gewünschte Temperatur ebenfalls für den Gasfluss zu erhalten, wurde das Wasserreservoir sowie die Zuleitung des trockenen Stickstoffs in einen Trockenschrank eingebaut. Um die Temperatur und die relative Feuchte des Gasflusses zu bestimmen, wurde ein SHT2x Feuchte- und Temperatursensor der Firma Sensirion in den Gasausslass der Messkammer eingebaut. Es wurden Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis maximal 70 °C eingestellt. Zur Überwachung der Temperatur direkt auf der Sensorsubstratoberfläche wurde der Widerstand des im Sensorsubstrat integrierten Pt10 Heizers gemessen. Dazu wurde ein Digitalmultimeter (DMM, 34972A) der Firma Agilent beziehungsweise Keysight (mit beziehungsweise ohne integrierter Multiplexer-Karte (Agilent, 34902A 16-Channel Reed Multiplexer)) verwendet. Für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde eine Scan-Rate von 1 Scan/Sekunde/Kanal gewählt und ein Messbereich bis 100 Ohm eingestellt. Der Heizerwiderstand  $R_0$  wurde mittels Vierpunktmessung ermittelt. Fotografische Aufnahmen des Impedanzmessplatzes sind in Abb. 20 gezeigt.

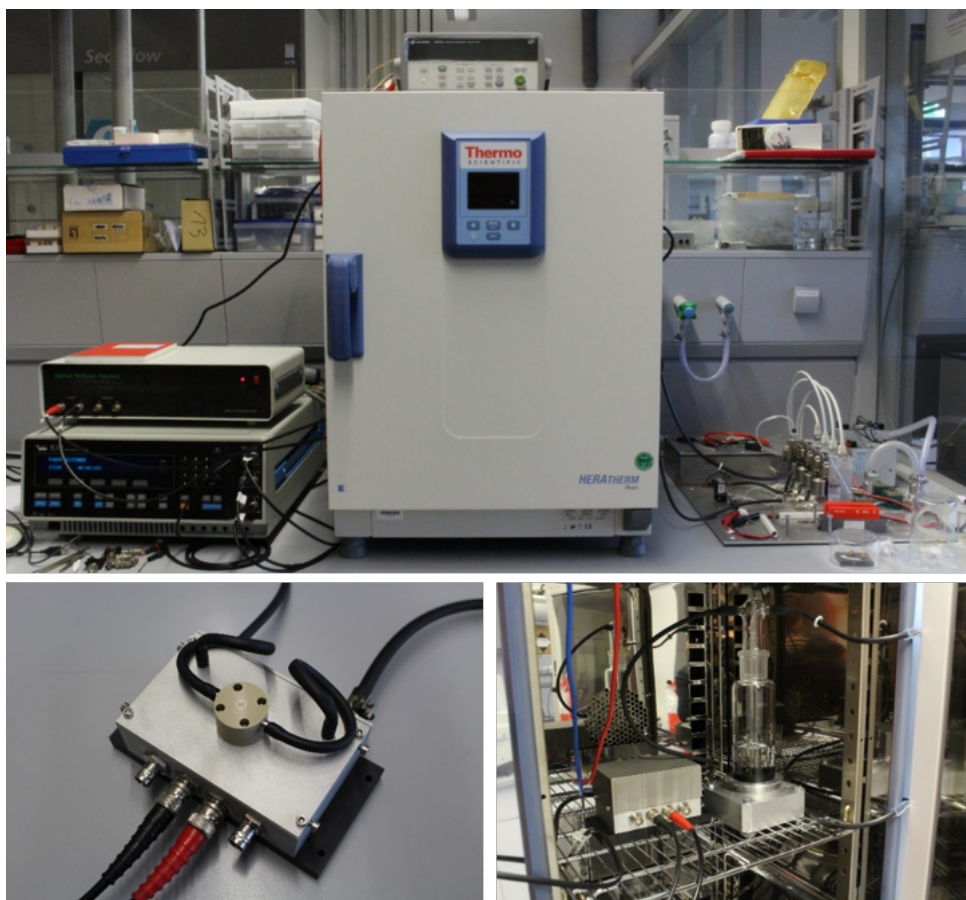


Abbildung 20: Fotografische Aufnahmen des Impedanzmessplatzes (oben: Impedanzspektrometer und  $I$ - $U$ -Wandler, Trockenschrank und Gasmischanlage (von links nach rechts)), Fotografische Aufnahmen des geöffneten Faraday-Käfigs (unten links), sowie Faraday-Käfig und Wasserreservoir der Gasmischanlage zur Einstellung der relativen Feuchte im Trockenschrank (unten rechts).

## 5.4 Analytik

### 5.4.1 Impedanzspektroskopie

Zur impedanzspektroskopischen Untersuchung der Materialien wurde ein Solartron SI1260 Impedanzspektrometer (*Frequency Response Analyser*, FRA) verwendet. Dabei wurde ausschließlich die potentiostatische Messmethode verwendet.

Das Funktionsprinzip beruht auf der Einzel-Sinus-Korrelation (Schema in Abb. 21). [2,143]

Dabei wird vom Generator ein Sinus-Signal ( $S(t) = A^0 \cdot \sin(\omega t)$ ) zur Anregung auf die Probe gegeben. Anschließend wird das resultierende Sinus-Signal ( $R(t)$ ) mit zwei synchronen Referenzsignalen (eines in Phase mit dem ursprünglichen Sinus-Signal und ein um  $90^\circ$  phasenverschobenes Cosinus-Signal) korreliert. Der Real- ( $Z'(\omega)$ ) und Imaginärteil ( $Z''(\omega)$ ) der Impedanz ergeben sich nach Skalierung und Integration, wenn angenommen wird, dass das Rauschen rein zufällig ist und über ein Vielfaches der Periodendauer integriert wird. Der Einfluss von Nichtlinearitäten und Oberschwingungen wird minimiert, da bei dieser Methode immer nur eine Frequenz angeregt und gemessen wird.

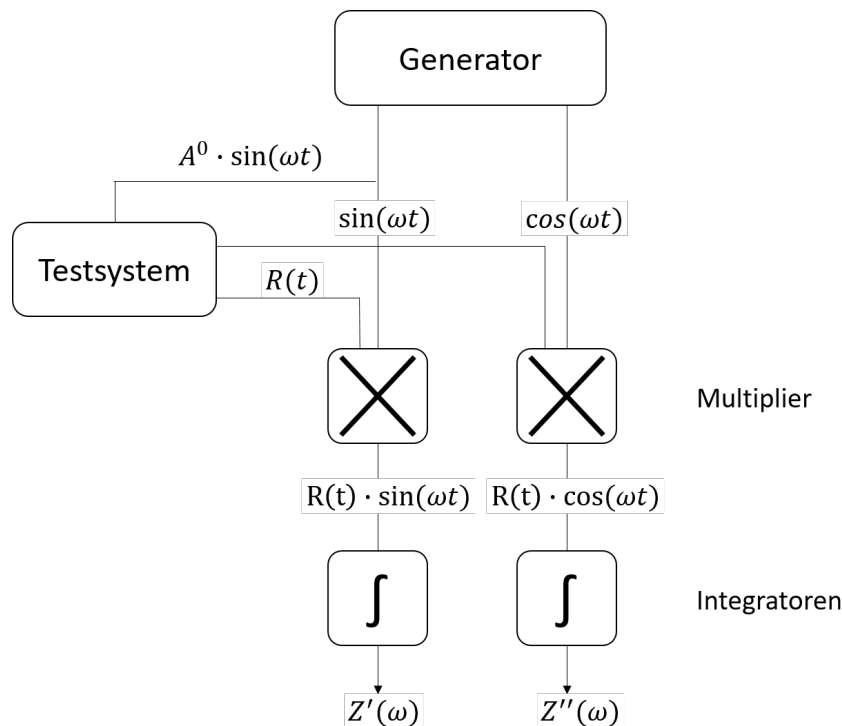


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines *Frequency Response Analyzers* nach [2, 143].

Mit dem SI1260 kann in einem Frequenzbereich von  $10 \mu\text{Hz}$  bis  $32 \text{ MHz}$  gemessen werden. [143] Die Anregungsspannungen (Amplituden) liegen zwischen  $0$  und  $1 \text{ V}$  bei einer Auflösung von  $5 \text{ mV}$ . Der Impedanzbereich liegt für Kapazitäten bei  $1 \text{ pF}$  bis  $10 \text{ mF}$  und für Widerstände bei  $10 \text{ m}\Omega$  bis  $100 \text{ M}\Omega$ . Die Spannungsmessung kann im Bereich von  $30 \text{ mV}$  bis  $3 \text{ V}$  durchgeführt werden, wobei die Auflösung der Spannungsmessung im verwendeten Messbereich bei  $10 \mu\text{V}$  liegt. Für die Strommessung ist ein Bereich

von 6  $\mu\text{A}$  bis 60 mA angegeben. Die minimale Stromstärke von 6  $\mu\text{A}$  macht die Grenzen des Geräts bei kleinen Strömen deutlich.

Für Proben, die einen sehr hohen Gleichstromwiderstand (fast ausschließlich kapazitives Verhalten) und damit sehr kleine Ströme zeigen, musste daher zusätzlich ein Strom-Spannungs-Wandler (*Chelsea Dielectric Interface*) verwendet werden. Dieser bildet mit dem Impedanzspektrometer SI1260 eine Einheit. Das Funktionsprinzip des *Chelsea Dielectric Interface* beruht auf einem Transimpedanzverstärker (schematische Darstellung in Abb. 22). [144] Am invertierenden Eingang des Operationsverstärkers wird eine virtuelle Masse gebildet. Als Gegenkopplung wird eine Parallelschaltung aus Messwiderstand  $R_M$  und Messkapazität  $C_M$ , die eine komplexe Impedanz darstellen, anstelle eines rein ohmschen Widerstandes eingesetzt. Der Strom durch die Probe und der Parallelschaltung aus Messwiderstand und Messkapazität müssen sich aus Kontinuitätsbedingungen ausgleichen, da idealerweise kein Strom in den Eingängen des Operationsverstärkers fließt. Daher lässt sich die Impedanz der Probe aus den gemessenen Spannungen  $V_x$  und  $V_y$  berechnen.

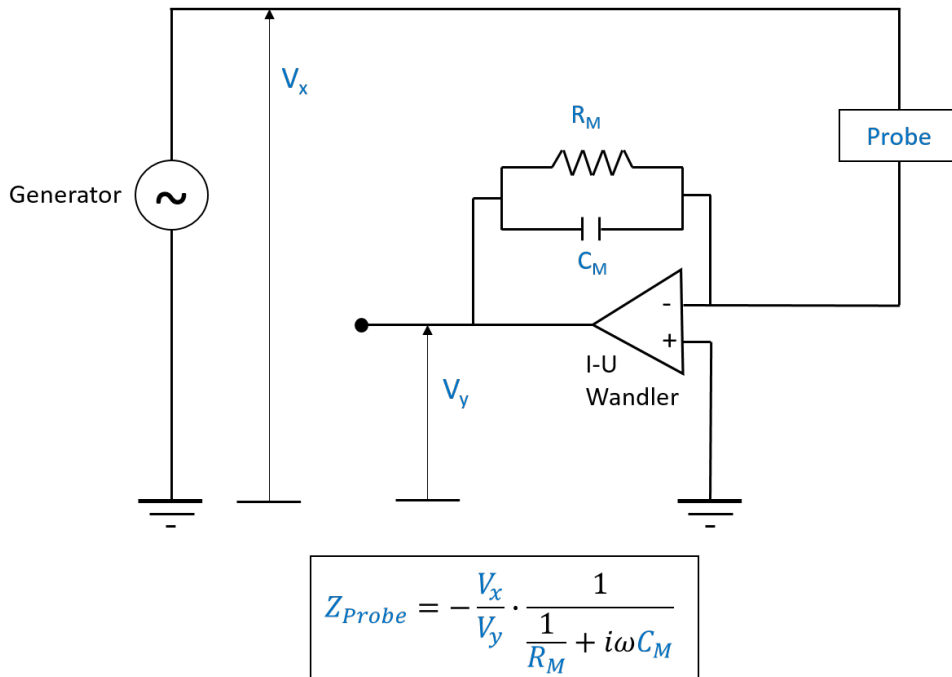


Abbildung 22: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des *Chelsea Dielectric Interface* nach [144].

Mit dem Chelsea Dielectric Interface kann ein Frequenzbereich für dielektrische Proben von  $10^{-5}$  bis  $10^7$  Hz abgedeckt werden [144]. Der Strommessbereich wird auf 0,1 pA bis 100 mA erweitert. Zur Anpassung des Messbereichs kann aus 23 Messwiderständen ( $10$ - $10^{12}$   $\Omega$ ) und 3 Messkapazitäten (0 pF, 100 pF und 1000 pF) ausgewählt werden.

Zur Ansteuerung der kombinierten Geräte wurde eine GPIB-Schnittstelle und ein LabVIEW-Programm verwendet. Das LabVIEW-Programm ermöglicht eine direkte Visualisierung der Messdaten, eine Datenaufarbeitung und zusätzliche Funktionen, wie die zyklische Wiederholung von Frequenz-*sweeps*. Die zusätzliche Funktion wurde in dieser Arbeit genutzt, um über 24 h *sweeps* aufzunehmen mit jeweils 10 min Zeit zwischen den *sweeps*. Dadurch konnte die Equilibrierung der Proben (Anhang 10.2) nachverfolgt werden. Die Integrationszeit betrug bei allen Messungen 200 ms. Das Gerät rundet dabei automatisch auf eine volle Periodendauer auf- oder ab, sodass nur eine Periodendauer bei Frequenzen unter 5 Hz betrachtet wird.

Zur Bestimmung von geeigneten Messeinstellungen sind Vormessungen bei verschiedenen Amplituden und Frequenzbereichen durchgeführt worden. Diese sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Messparameter der Vormessungen zur Bestimmung von geeigneten Messeinstellungen der untersuchten Materialien.

Parameter	Leersubstrat	Nafion117	makroporöses Indiumoxid	MOF-Kristalle
Amplitudenbereich	0,02 V und 0,1-0,5 V	0,02-0,3 V	-	0,02-0,3 V
Frequenzbereich	30 MHz-50 Hz; 10 MHz-50 Hz; 1 MHz-50 Hz	1 MHz-1 Hz	10 MHz-0,1 Hz; 1 MHz-1 Hz	10 MHz-1 Hz; 1 MHz-1 Hz; 1 MHz-0,1 Hz

Für die Impedanzmessungen an den leeren Sensorsubstraten wurde unterhalb von 50 Hz ein starkes Signalrauschen beobachtet, weshalb nicht unterhalb dieser Frequenz gemessen wurde. Die Amplituden für die Messungen an mesoporösem und makroporösem Indiumoxid wurden mittels *U-I*-Kennlinien, die mit einem VersaSTAT 3 der Firma AMETEK Solartron Analytical aufgenommen wurden, ermittelt. Der für das makroporöse Indium-

oxid ermittelte Frequenzbereich wurde analog für das mesoporöse Indiumoxid verwendet. Um eine deutlich verkürzte Messzeit und damit eine bessere Zeitauflösung zu erhalten, wurden von dem mesoporösen Indiumoxid zusätzlich Impedanzspektren bei nur vier Frequenzen (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz) aufgenommen.

Bei Messungen mit dem Solartron SI1260 und dem *Chelsea Dielectric Interface* müssen die Messwiderstände dem Frequenzbereich angepasst werden. Die maximalen Messwiderstände bei der entsprechenden maximalen Frequenz sind in folgender Tabelle aufgelistet:

Tabelle 3: Maximale Messwiderstände für die jeweilige maximal eingestellte Frequenz.

Max. Frequenz [MHz]	Messwiderstand [Ohm]
30	$3 \cdot 10^3$
10	$1 \cdot 10^4$
1	$1 \cdot 10^5$

Die aus Vormessungen ermittelten Messeinstellungen für die jeweiligen Proben werden entsprechend der verwendeten Geräte im Folgenden tabellarisch aufgeführt. Eine Darstellung der Ergebnisse aus den Vormessungen ist im Anhang 10.1 zu finden.

Für Messungen am Solartron SI1260 wurde die Software SMaRT der Firma Solartron Analytical zur Ansteuerung des FRAs verwendet. Die verwendeten Messeinstellungen sind in Tab. 4 gezeigt.

Tabelle 4: Parameter der Impedanzmessungen am Solartron SI1260 mittels SMaRT-Software.

Parameter	mesoporöses Indiumoxid	Nafion117
Amplitude	0,1 V	0,1 V
Datenpunkte	41 pts/decade	41 pts/decade
Integration	10 Zyklen	10 Zyklen
Frequenzbereich	1 MHz-1 Hz	1 MHz-1 Hz

Für Messungen am Solartron SI1260 mit *Chelsea Dielectric Interface* wurde das oben beschriebene LabVIEW-Programm zur Ansteuerung verwendet. Die verwendeten Messeinstellungen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Parameter der Impedanzmessungen am Solartron SI1260 und *Chelsea Dielectric Interface* mittels LabVIEW-Programm.

Parameter	Leersubstrat	Nafion117	makroporöses Indiumoxid	MOF-Kristalle
Amplitude	0,1 V	0,1 V	0,1 V	0,1 V
Messwiderstand	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$
Mess-kondensator	100 pF	100 pF	100 pF	100 pF
Datenpunkte	100	100	100	100
Frequenzbereich	1 MHz-50 Hz	1 MHz-1 Hz	1 MHz-1 Hz	1 MHz-1 Hz

Für die Impedanzmessungen an makroporösem Indiumoxid wurde zusätzlich zu dem Solartron SI1260 (und *Chelsea Dielectric Interface*) das ModuLab XM PhotoEchem der Firma AMETEK Solartron Analytical verwendet. Das ModuLab XM PhotoEchem ist ein optisch/elektrisches Messsystem zur Charakterisierung von photoelektrochemischen Systemen. Der eingebaute FRA (XM FRA 1 MHz/300 kHz) kann in einem Frequenzbereich von 10  $\mu$ Hz bis 1 MHz mit einem Fehler von  $\pm 100$  ppm messen. [141] Die Genauigkeit liegt im Bereich von 1 mOhm bis 1 GOhm bei 0,2 % und 0,2°. Der optische Messaufbau beinhaltet eine Hochleistungslichtquelle (LED mit  $\lambda = 470$  nm), deren Leistung mit einem Si-Photodetektor (10 MHz) kontrolliert (und kalibriert) werden kann. Mit entsprechenden Filtern kann ein Intensitätsbereich über sechs Dekaden abgedeckt werden. Zur Ansteuerung des Aufbaus wurde die Software XM-Studio PhotoEchem Version 3.0 der Firma AMETEK Solartron Analytical genutzt. Die verwendeten Messeinstellungen sind in Tab. 6 gezeigt.

Tabelle 6: Parameter der Impedanzmessungen am ModuLab XM PhotoEchem.

Parameter	makroporöses Indiumoxid
Amplitude	0,1 V
Datenpunkte	11 pts/decade
Integrationsperiode	1 s/sample
Frequenzbereich	1 MHz-1 Hz

Zunächst wurde ein Impedanzspektrum der Wirkschicht ohne Beleuchtung aufgenommen.

Anschließend wurde die Wirkschicht für 90 min mit der entsprechenden Lichtintensität (10-100 %, 10 %-Schritte, aufsteigend) beleuchtet und nach der jeweiligen Beleuchtungsdauer ein Impedanzspektrum aufgenommen.

Die Auswertung der Impedanzspektren mit entsprechenden Ersatzschaltbildern und Anpassungen wurde mit der Software ZView (Version 3.5d) von Scribner Associates Inc. durchgeführt.

### 5.4.2 Methoden zur strukturellen Charakterisierung

Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden mit einer NOVA 4000e und einer Autosorp 6 der Firma Quantachrome bei -196 °C durchgeführt. Zuvor wurden die Proben für 12 h bei 120 °C ausgeheizt. Die spezifische Oberfläche der Proben wurde mit der BET-Methode [130] in einem Relativdruckbereich von 0,1 bis 0,3 bestimmt. Das spezifische Porenvolumen wurde bei einem Relativdruck von 0,99 (vorletzter Adsorptionspunkt) bestimmt. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung erfolgte mittels BJH-Methode [131] aus dem Desorptionsast.

Für die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde ein AXS D8 Advance der Firma Bruker (Cu-K $\alpha$  Strahlung (40 kV, 40 mA) und Sekundärmonochromator) verwendet. Im Bereich von  $2\Theta = 0,55^\circ$ - $0,5^\circ$  betrug die Schrittweite  $0,0075^\circ$  und im Bereich von  $2\Theta = 20^\circ$ - $80^\circ$  betrug sie  $0,02^\circ$ . Die Zählrate pro Schritt betrug 3 s und die Probe wurde während der Messung rotiert.

Der Durchmesser der sphärischen PMMA-Partikel wurde mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Dazu wurde ein Zetasizer Nano-ZS der Firma Malvern mit der Software Zetasizer verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Aufnahmen wurden an einem Neon 40 der Firma Zeiss aufgenommen. Die Proben konnten auf den Sensorsubstraten untersucht werden, sodass eine zusätzliche Probenpräparation entfallen ist.

Die Kontaktierung der MOF-Kristalle auf kommerziell erhältlichen Sensorsubstraten

wurde unter einem OZL 464 Stereo-Zoom Mikroskop Trinokular mit einer ODC 824 Mikroskopkamera der Firma KERN & SOHN GmbH durchgeführt. Die Kristalle wurden mit der Software OMX 901 der Firma KERN & SOHN GmbH vermessen.

Zur Bestimmung der Kontaktfläche der Fe-MOFs auf der IDE eines Sensorsubstrats wurde ein Lext 3D Measuring Laser Microscope OLS4000 der Firma Olympus verwendet. Dazu wurden die Kristalle mittels Kohlenstoffplast auf der IDE fixiert.

Zur Bestimmung der Kontaktfläche der Pulverprobe (Fe-MOF7) und der Nafion117-Referenzproben wurde die Software ImageJ (Version 1.51k) von Wayne Rasband (National Institutes of Health, USA) verwendet. Die Literaturdaten der Nafion117-Referenzproben wurden mittels WebPlotDigitizer (Version 4.1, <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>) von Ankit Rohatgi extrahiert.

Die Charakterisierung der kristallinen MOFs mittels Einkristallstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Thermogravimetrie (TG) ist von den Kooperationspartnern durchgeführt worden. Details zur Analytik der isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonate sind in [137] und in der Dissertation von T. Homburg [136] zu finden. Details zur Analytik der Bistriazol-*p*-Benzochinon-basierten Fe-MOFs können der Literatur [138] entnommen werden.

## 6 Auswertung und Diskussion

### 6.1 Strukturelle Charakterisierung

#### 6.1.1 Nanostrukturiertes Indiumoxid

Im Folgenden werden die Charakterisierungen der Strukturmatrices und der nanostrukturierten Indiumoxide diskutiert.

Zunächst erfolgt die strukturelle Charakterisierung mittels Stickstoff-Physisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie eines repräsentativen mesoporösen KIT-6 Silicas. Die Sorptionsisotherme und die Porengrößenverteilung sind in Abb. 23 gezeigt.

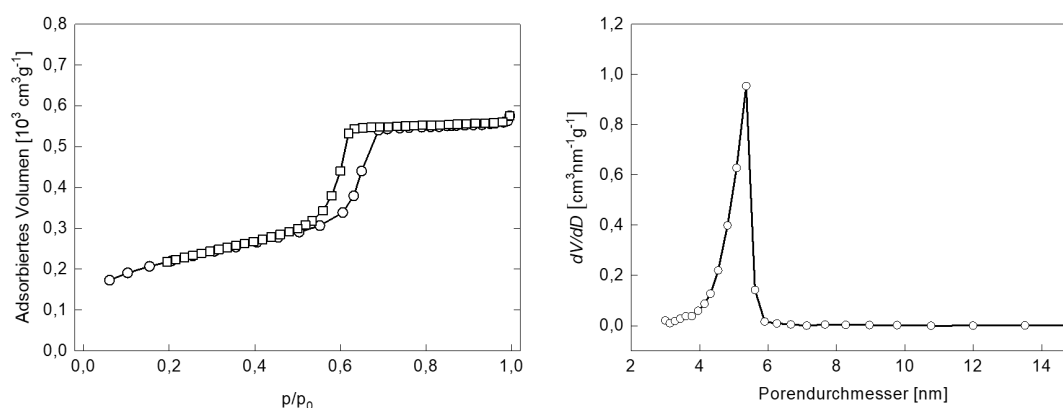


Abbildung 23: Repräsentative Sorptionsisotherme (links) und Porengrößenverteilung (rechts) eines KIT-6 Silicas.

Bei der Sorptionsisotherme (Abb. 23, links) handelt es sich um eine Typ-IV(a)-Isotherme mit einer Hysterese des Typs H1, das heißt es liegt ein mesoporöses Material vor, welches zylinderförmige Poren mit einer engen Porengrößenverteilung (Abb. 23, rechts) aufweist. [86] Die spezifische BET-Oberfläche des KIT-6 Silicas beträgt  $737 \text{ m}^2/\text{g}$ , das Porenvolumen  $0,87 \text{ ml/g}$  und der Porendurchmesser  $5 \text{ nm}$ . Diese Ergebnisse sind mit der Literatur unter Berücksichtigung unterschiedlicher Syntheseparameter vergleichbar. [94] Das Kleinwinkelröntgendiffraktogramm des KIT-6 Silicas ist in Abb. 24 dargestellt.

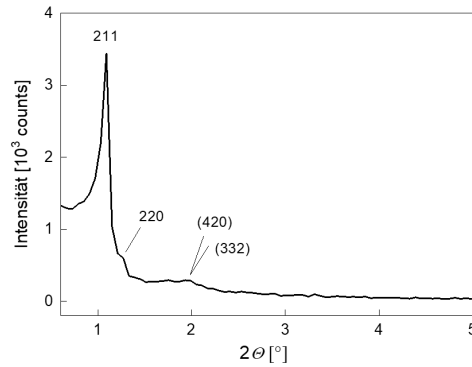


Abbildung 24: Repräsentatives Kleinwinkelröntgendiffraktogramm des KIT-6 Silicas.

Das Kleinwinkelröntgendiffraktogramm (Abb. 23) zeigt die für das kubische Porensystem typischen (211)- und (220)-Reflexe deutlich. Die (420)- und (332)-Reflexe sind schwach erkennbar. Dieses weist auf eine weitreichende und hohe Ordnung des Porensystems im Material hin. [94]

Die strukturelle Charakterisierung des geordnet mesoporösen Indiumoxids mittels Stickstoff-Physisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie wird im Folgenden diskutiert. Das geordnet mesoporöse Indiumoxid wurde aus einem KIT-6 Silica hergestellt. Die Sorptionsisotherme und die Porengrößenverteilung sind in Abb. 25 gezeigt.

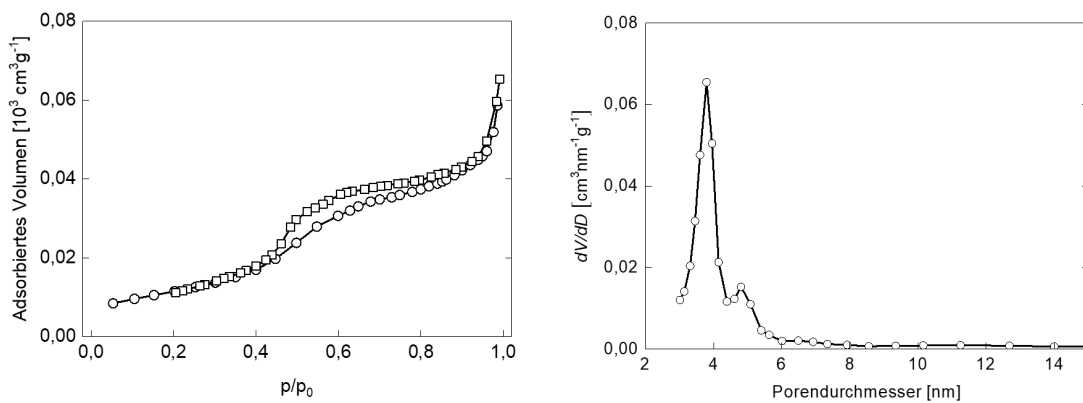


Abbildung 25: Sorptionsisotherme (links) und Porengrößenverteilung (rechts) des geordnet mesoporösen Indiumoxids.

Die Sorptionsisotherme (Abb. 25, links) zeigt eine Type IV(a)-Isotherme mit einer H3-artigen Hysterese. [86] Das Material weist eine spezifische BET-Oberfläche von  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ , ein Porenvolumen  $0,09 \text{ ml/g}$  und einen Porendurchmesser (Abb. 25, rechts) von 4 beziehungsweise 5 nm auf. Diese Ergebnisse stimmen mit der Literatur überein. [100] Die Klein- und Weitwinkelröntgendiffraktogramme des geordnet mesoporösen Indiumoxids sind in Abb. 26 dargestellt.

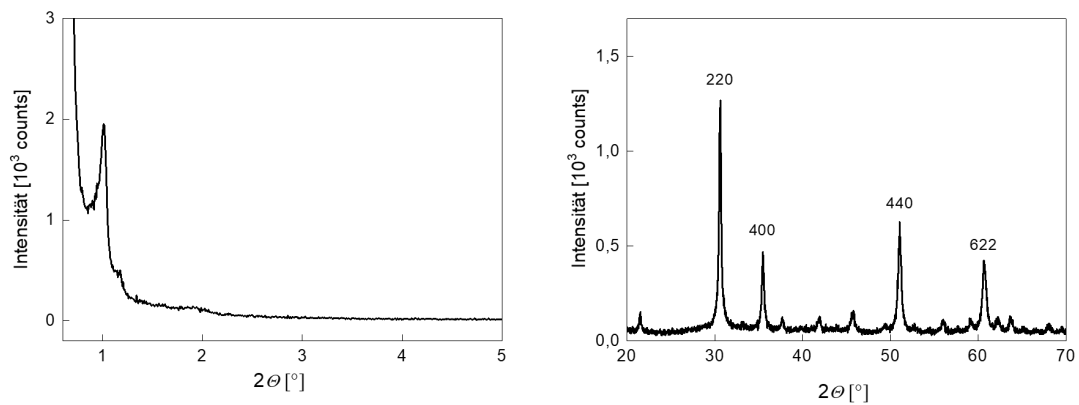


Abbildung 26: Kleinwinkelröntgendiffraktogramm (links) und Weitwinkelröntgendiffraktogramm (rechts) des geordnet mesoporösen Indiumoxids.

Im Kleinwinkelröntgendiffraktogramm (Abb. 25, links) ist ein Reflex bei  $2\Theta = 1^\circ$  zu erkennen, der auf ein geordnetes Porensystem hinweist. Die im Weitwinkelröntgendiffraktogramm sichtbaren Reflexe zeigen die kubische Bixbyit-Struktur von  $\text{In}_2\text{O}_3$ . [100] Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 4.36) lassen sich die Kristallitgrößen an den vier intensivsten Reflexen berechnen. Diese sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Nach Scherrer [135] berechnete Kristallitgrößen im mesoporösen Indiumoxid.

Reflex	$2\Theta$ [°]	Kristallitgröße [nm]
220	30,60	29
400	35,47	27
440	51,05	22
622	60,70	20

Die ermittelten Kristallitgrößen sind insgesamt größer als der Porendurchmesser von 4 be-

ziehungsweise 5 nm. Dies kann auf größere Kristallite, die sich außerhalb der abgeformten Struktur (*bulk*-Material) befinden, zurückzuführen sein. Kleinere Kristallite werden in diesem Fall von Größeren überlagert, sodass keine Aussagen über die Größe der Kristallite in der abgeformten Struktur getroffen werden können. Aus Gl. 4.38 lässt sich bei Kenntnis des Porendurchmessers  $D$  die Porenwandstärke  $h$  für ein kubisches System berechnen:

$$h = \frac{a}{2} - D \quad (6.1)$$

Die Gitterkonstante  $a$  des geordnet mesoporösen Indiumoxids beträgt 21,4 nm und die Porenwandstärke 6 nm. Für die Berechnung der Porenwandstärke wurde der aus der BJH-Methode ermittelte Porendurchmesser verwendet. Da der mittels BJH-Methode berechnete Porendurchmesser im Vergleich zur DFT-Auswertung kleiner ist, gibt die Porenwandstärke aus BJH-Daten eine obere Grenze der vorliegenden Wandstärke wieder. Die Kenntnis der oberen Grenze der Porenwandstärke ist für die weitere Diskussion (Abschnitt 6.4) notwendig.

Für die Synthese von makroporösem Indiumoxid wurden sphärische PMMA-Partikel mit einer Partikelgröße von 323 nm als Templat verwendet. Der Polydispersitätsindex (PDI) der PMMA-Partikel von unter 0,1 weist auf eine monodisperse Partikelgrößenverteilung hin. [145] Weitwinkelröntgendiffraktogramme analog hergestellter Indiumoxid-Proben können der Literatur entnommen werden und zeigen die typischen Reflexe der kubischen Bixbyit-Struktur von  $\text{In}_2\text{O}_3$  mit Kristallitgrößen von etwa 11,5 nm. [146] Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurde ein mittlerer Porendurchmesser von  $241 \pm 6$  nm und eine mittlere Porenwandstärke von  $20 \pm 11$  nm bestimmt.

Des Weiteren ist für die Impedanzanalyse die Kenntnis der Materialmorphologie hilfreich. Daher werden im Folgenden REM-Aufnahmen der nanostrukturierten Indiumoxide, die auf Sensorsubstrate aufgebracht wurden, im Vergleich diskutiert.

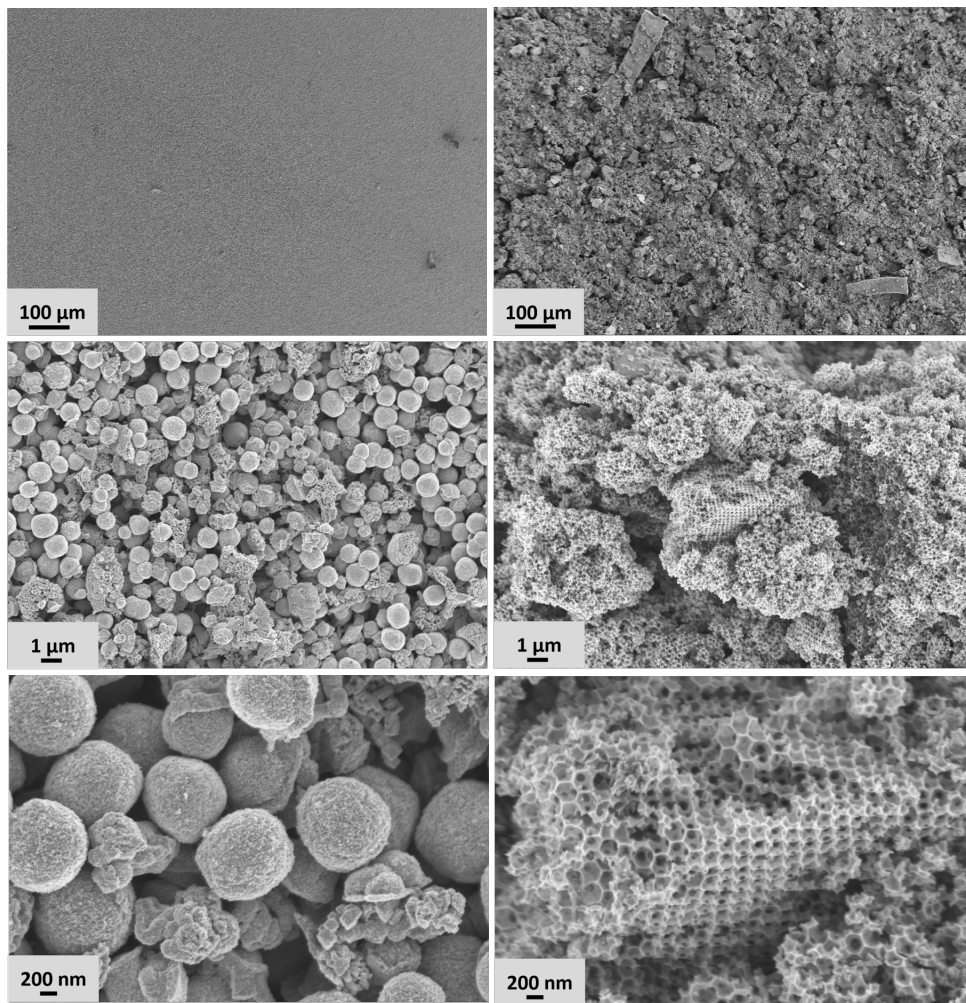


Abbildung 27: Vergleich von REM-Aufnahmen des geordnet mesoporösen Indiumoxids (links) und des makroporösen Indiumoxids (rechts) auf dem Sensorsubstrat bei verschiedenen Vergrößerungen.

Wie aus Abb. 27 bei der niedrigsten Vergrößerung ersichtlich ist, liegt das geordnet mesoporöse Material als rissfreie homogene Schicht auf dem Sensorsubstrat vor. Bei der gleichen Vergrößerung ist bei dem makroporösen Material eine rissige, inhomogene Wirkschicht erkennbar. Dieses ist unter anderem auf die unterschiedlichen Sensorpräparationen (Abschnitt 5.2.2) zurückzuführen. Bei höheren Vergrößerungen ist erkennbar, dass das geordnet mesoporöse Material (Bezeichnung nachfolgend: mesoporöses Indiumoxid) als annähernd sphärische Partikel mit einer Partikelgröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  vorliegt. Im Vergleich dazu besteht die Wirkschicht aus makroporösem Material (Bezeichnung nachfol-

gend: makroporöses Indiumoxid) aus geordnet makroporösen Bruchstücken mit Partikelgrößen von  $\gg 1 \mu\text{m}$ . Erkennbar ist im makroporösen Indiumoxid ebenfalls das sphärische Porensystem, das aus dem PMMA-Templat erhalten wurde. In beiden Proben liegt zudem ein geringer Anteil an *bulk*-Material vor.

### 6.1.2 Isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate

In diesem Abschnitt wird auf die für die Impedanzanalysen notwendigen Materialeigenschaften der isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonate eingegangen. Die vollständige strukturelle Charakterisierung kann der Dissertation von T. Homburg [136] entnommen werden.

Die asymmetrischen Einheiten der in dieser Arbeit verwendeten isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonate (La-SSPP und La-SPPP) bestehen aus zwei Lanthan-Kationen, die über zwei Linkermoleküle (Sauerstoffatome der funktionellen Gruppen) koordiniert sind. Dadurch wird eine Kette entlang der *b*-Achse gebildet. Vier weitere Koordinationsstellen am Lanthan-Kation werden von Wassermolekülen besetzt. In der *ab*-Ebene wird über die Verknüpfung der Ketten durch die Linkermoleküle (vermutlich über Wasserstoffbrückenbindungen) eine Schichtstruktur mit rautenförmigen Poren (Durchmesser:  $6,8 \text{ \AA}$  in La-SSPP und  $6,6 \text{ \AA}$  in La-SPPP) erhalten. Die funktionellen Gruppen bestehen aus Sulfonat-Gruppen, mit denen eine Verbesserung der Protonenleitung erreicht werden sollte und aus Hydrogenphosphonat-Gruppen, die für die Netzbildung und Koordination verwendet wurden. [136] Die organischen Linker, sowie ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der *b*-Achse, sind für die in dieser Arbeit untersuchten isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonate in Abb. 28 gezeigt.

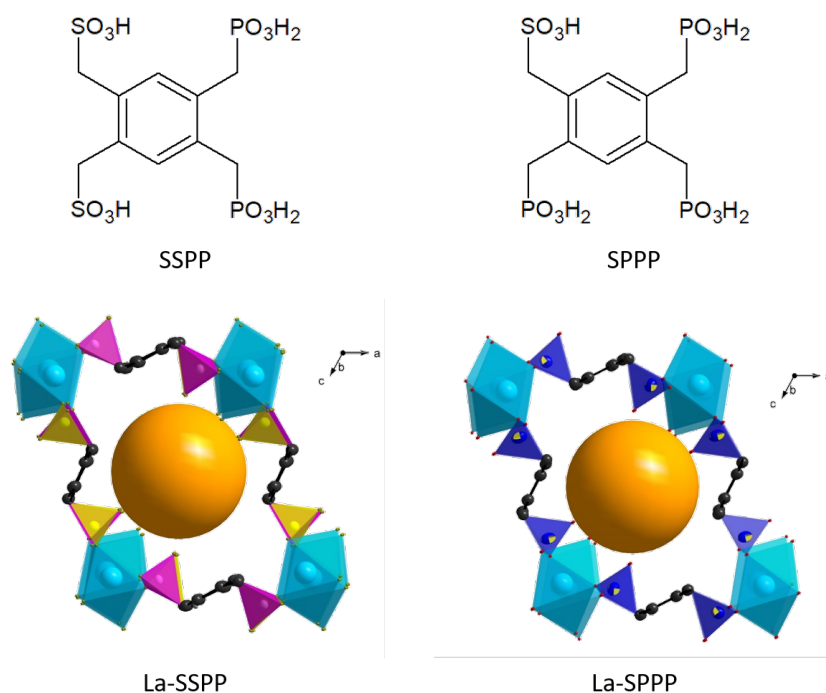


Abbildung 28: Organische Linker (oben) und Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der  $b$ -Achse der isostrukturellen Lanthan-Phosphonosulfonate (unten). In blau sind die  $\text{LaO}_8$  Polyeder und in violett/gelb beziehungsweise dunkelblau die  $\text{-CPO}_3$  beziehungsweise  $\text{-CSO}_3$  Tetraeder dargestellt. Die orange Kugel in der Mitte der Kristallstruktur gibt den kinetischen Porendurchmesser wieder. [136]

Die isostrukturellen Lanthan-Phosphonosulfonate kristallisieren im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $C2/m$ . Die empirische Formel von La-SSPP lautet  $[\text{La}_4(\text{H}_2\text{SSPP})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  und von La-SPPP  $[\text{La}_4(\text{H}_3\text{SPPP})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Die Gitterkonstanten für La-SSPP betragen  $a = 20,041(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,353(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18,712(4) \text{ \AA}$  und für La-SPPP  $a = 20,119(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,344(2) \text{ \AA}$  und  $c = 19,785(4) \text{ \AA}$ . [136]

Aus TG-Messungen wurde vermutet, dass zwischen 50 bis 150 °C Wassermoleküle aus den Poren und bei 150 bis 350 °C koordinierte Wassermoleküle entfernt werden. Der organische Linker zersetzt sich ab einer Temperatur von 400 °C. [136]

### 6.1.3 Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierte Eisen-MOFs

Die für die Impedanzanalysen notwendigen Materialeigenschaften der Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierten Fe-MOFs werden im Folgenden dargestellt. Die vollständigen Daten der strukturellen Charakterisierung können [138] entnommen werden.

Die kristallinen Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierten Fe-MOFs werden aus einer eindimensionalen, alternierenden Kette des Linkers Bistriazolat-*p*-Benzochinon und Eisen(II)-Kationen gebildet. Der organische Linker ist in Abb. 29 gezeigt.

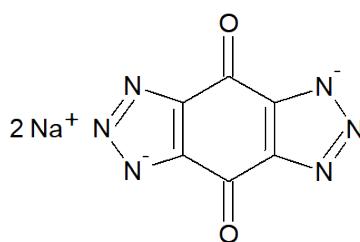


Abbildung 29: Organischer Linker: Natrium-Bistriazolat-*p*-Benzochinon.

Jedes Eisen-Kation koordiniert mit zwei N(2)-Donor-Stickstoffatomen zweier verschiedener Linkermoleküle. Vier weitere Koordinationsstellen am Eisen-Kation werden axial von Wassermolekülen besetzt. Über  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen der Liganden entsteht (durch Stapelung) eine dreidimensionale gitterähnliche Gerüststruktur. Diese Gerüststruktur beinhaltet ein eindimensionales Porensystem (Durchmesser: 4,30 Å) entlang der Stapel-Achse (*a*-Achse beziehungsweise [011]-Richtung). Stabilisiert wird die Struktur zusätzlich über ein weitreichendes dreidimensionales Wasserstoffbrücken-Netzwerk, welches aus Wassermolekülen in den Poren, koordinierten Wassermolekülen und funktionellen Gruppen (Triazolat- und Carbonylgruppen) gebildet wird. [138] Die Gerüststruktur und das Kristallmodell sind in Abb. 30 veranschaulicht.



## 6.2 Charakterisierung des Messaufbaus

Zunächst erfolgte eine Charakterisierung des Messaufbaus für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen. Dazu wurde ein Impedanzspektrum des leeren Faraday-Käfigs mit den gleichen Messeinstellungen, die für die leeren Sensorsubstrate verwendet wurden (Tab. 5), bei 23 °C und 60 % rh aufgenommen.

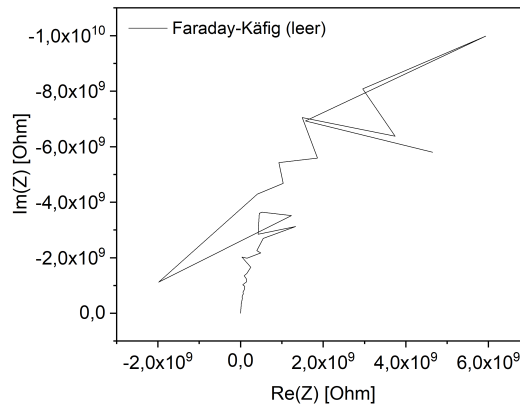


Abbildung 31: Impedanzspektrum des leeren Faraday-Käfigs bei 23 °C und 60 % rh.

Wie in Abb. 31 zu erkennen ist, liegt ein kapazitives Verhalten mit starkem Signalrauschen vor. Das Signalrauschen ist auf den hohen Realteil der Impedanz zurückzuführen und verdeutlicht die Grenzen des Messgeräts. Zudem kann kein Kurzschluss oder ähnliches im Messaufbau festgestellt werden.

Für eine Untersuchung von thermischen Aktivierungsprozessen (zum Beispiel zur Bestimmung von Protonenleitungsmechanismen) ist es notwendig die Probe zu heizen, ohne dass es zu Messartefakten im Impedanzspektrum kommt. Bei hochohmigen Proben, wie die in dieser Arbeit untersuchten MOF-Kristalle, kann der auf dem Sensorsubstrat integrierte Pt10 Heizer nicht zur Temperatureinstellung verwendet werden, da es insbesondere bei niedrigen Frequenzen aufgrund der Heizergeometrie (Abschnitt 5.2.1) zu Signalstörungen kommt. Daher wurden bei diesen Proben zur Aufnahme der Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen zwei Messaufbauten getestet (Temperatureinstellung mittels Klimabox beziehungsweise Trockenschrank; Abschnitt 5.3).

Zunächst wurden in der isolierten Klimabox Impedanzspektren einer Probe (La-SSPP, im Faraday-Käfig) aufgenommen. Dazu wurde eine Temperatur von 50 °C am Regler eingestellt und die Temperatur im Inneren der Klimabox mittels Temperaturfühler gemessen. Die Impedanzspektren von La-SSPP wurden mit einer zyklischen Wiederholung der Frequenz-*sweeps* mit 10 min zwischen den einzelnen *sweeps* aufgenommen.

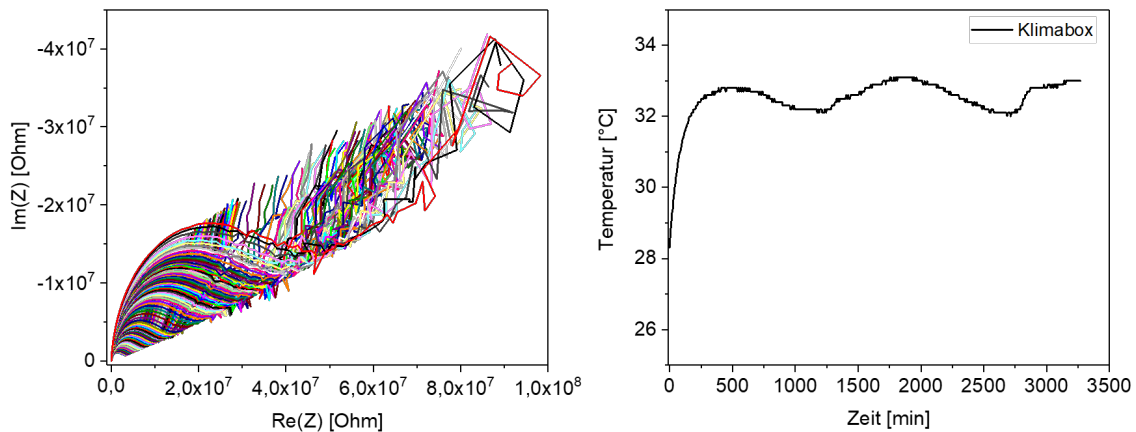


Abbildung 32: Impedanzmessung mit zyklischer Wiederholung der *sweeps* (10 min zwischen einzelnen *sweeps*) von La-SSPP in der Klimabox bei 32-33 °C (links) und gemessene Temperatur innerhalb der Klimabox (rechts).

Wie Abb. 32 entnommen werden kann, wurde zum einen bei der Einstellung von 50 °C am Regler lediglich eine Temperatur von 32 bis 33 °C innerhalb der Klimabox gemessen. Zum anderen konnte die Temperatur am Faraday-Käfig mit Schwankungen um  $\pm 1$  °C nicht konstant genug gehalten werden, sodass auch nach ca. 55 h kein konstantes Impedanzsignal für die Probe gemessen wurde.

Im Trockenschrank wurde die Temperatur mittels Temperaturfühler gemessen. Zusätzlich wurde der Faraday-Käfig mit einem leeren Sensorsubstrat eingebracht, um die Temperatur durch Messung des Widerstands des integrierten Pt10 Heizers direkt auf dem Sensorsubstrat (Abschnitt 5.2.1) zu bestimmen. Der Trockenschrank wurde dazu auf 30 °C eingestellt und die Temperatur anschließend auf 70 °C erhöht.

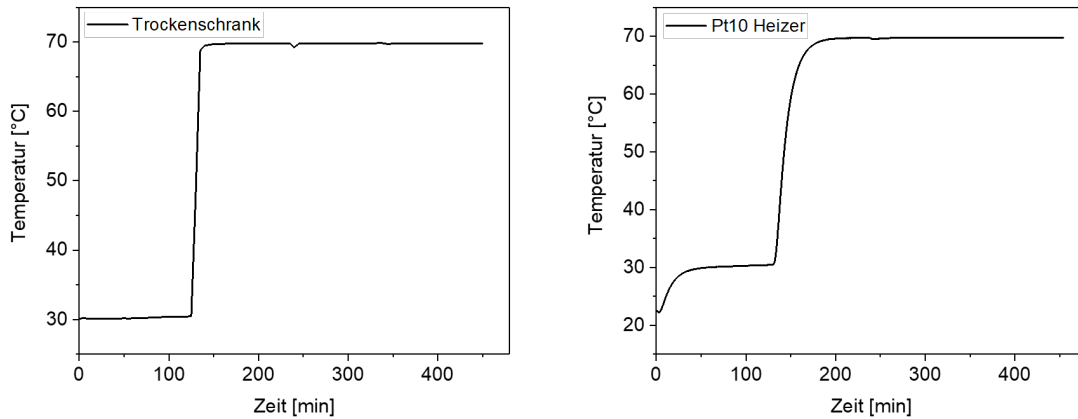


Abbildung 33: Temperaturmessung mittels Temperaturfühler im Inneren des Trockenschanks (links) und Temperaturmessung am Pt10 Heizer des Sensorsubstrats (rechts) bei 30 beziehungsweise 70 °C.

Im Inneren des Trockenschanks wird innerhalb weniger Minuten eine Temperatur von 30 °C erreicht und bei einer Temperaturänderung von 30 °C auf 70 °C eine konstante Temperatur von 70 °C nach etwa 20 min gemessen (Abb. 33, links). Anhand der Temperaturmessung direkt auf dem Sensorsubstrat ist die thermische Trägheit des Faraday-Käfigs erkennbar (Abb. 33, rechts). Eine konstante Temperatur von 30 °C wurde nach etwa 70 min erreicht. 100 min nach der Temperaturänderung auf 70 °C wurde diese konstant gemessen. Die Temperatur konnte im Trockenschrank mit Schwankungen um  $\pm 0,2$  °C konstant gehalten werden. Zudem war mit diesem Aufbau die Equilibrierung der Proben möglich (Anhang 10.2), sodass alle weiteren Impedanzmessungen im Trockenschrank durchgeführt wurden.

Um die Temperatur direkt auf dem Sensorsubstrat messen zu können, wurde der Widerstand des integrierten Pt10 Heizers des Sensorsubstrats, wie oben beschrieben, gemessen und daraus die Sensorsubstrattemperatur (Gl. 5.2) kalkuliert. Ob die Messung des Widerstands einen Einfluss auf die zeitgleiche Aufnahme der Impedanzspektren des zu untersuchenden Materials (hier gezeigt an Fe-MOF2) hat, wurde geprüft, indem Impedanzspektren während der Widerstandsmessung und ohne Widerstandsmessung aufgenommen wurden.

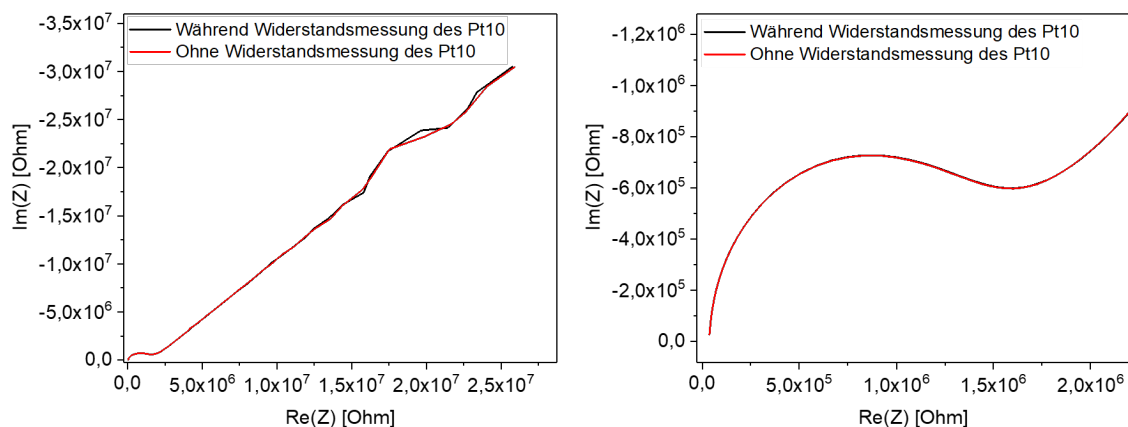


Abbildung 34: Impedanzspektren von Fe-MOF2 während der Widerstandsmessung am Pt10 Heizer (schwarz) und ohne Widerstandsmessung (rot). Die Bereiche der hohen Frequenzen der Impedanzspektren sind rechts vergrößert dargestellt.

Wie Abb. 34 entnommen werden kann, hat die Messung des Widerstands des Pt10 Heizers während der Impedanzspektrenaufnahme keinen erkennbaren Einfluss auf das gemessene Impedanzsignal. Daher ist eine simultane Messung der Impedanz der Probe und des Widerstands am Pt10 Heizer möglich.

Zur weiteren Charakterisierung des Messaufbaus, insbesondere für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen, wurden Nafion117-Membranen als Referenzproben untersucht. Die zur Aufnahme der Impedanzspektren verwendeten Einstellungsparameter sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden. Die aufgenommenen Impedanzspektren der Referenzproben (Nafion117\_B: vollständige Belegung der IDE, Nafion117\_HB: IDE zur Hälfte belegt) bei 52 % relativer Feuchte im Stickstoffstrom (50 mL/min, 22 bis 23 °C) sind in Abb. 35 gezeigt.

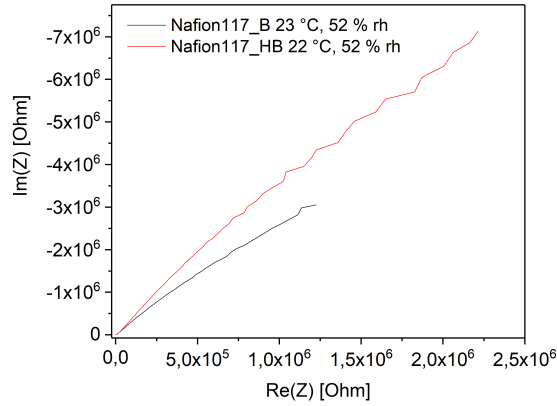


Abbildung 35: Impedanzspektren der Referenzproben (Nafion117\_B: vollständige Belegung der IDE, Nafion117\_HB: IDE zur Hälfte belegt) bei 52 % rh im Stickstoffstrom (50 mL/min, 22-23 °C).

Die Nafion117-Membranen zeigen in der Nyquist-Darstellung (Abb. 35), wie zu erwarten, ein kapazitives Verhalten. [58, 147] Zur Berechnung der Protonenleitfähigkeit wurde die Kontaktfläche der Membran auf der IDE abgeschätzt. Dazu wurde zunächst die Belegungsfläche der Membran auf der IDE mit Hilfe der Software ImageJ bestimmt. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Referenzproben sind in Abb. 36 gezeigt.

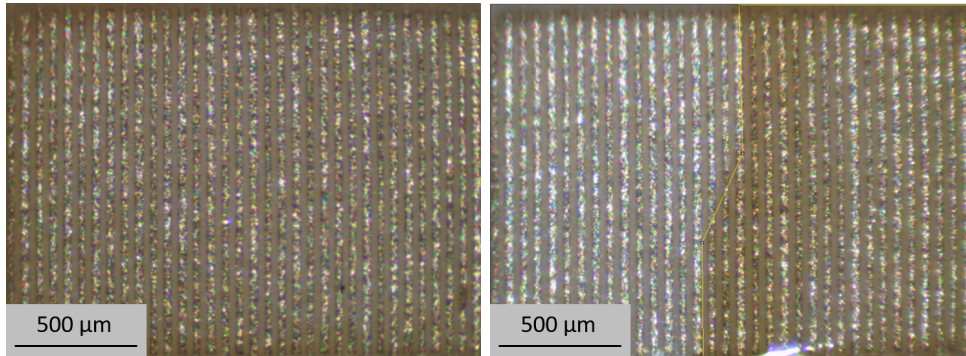


Abbildung 36: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Nafion117-Referenzproben (links: Nafion117\_B: vollständige Belegung der IDE, rechts: Nafion117\_HB: IDE zur Hälfte belegt). Der mit Nafion117 belegte Bereich der IDE erscheint dunkler.

Die mit ImageJ bestimmten Belegungsflächen betragen für Nafion117\_B 2,467 mm<sup>2</sup> und für Nafion117\_HB 1,284 mm<sup>2</sup>. Mit folgender Gleichung konnte die Kontaktfläche  $A_K$  der

Membran auf der IDE berechnet werden:

$$A_K = \frac{A_B}{n} \quad (6.2)$$

mit der Kontaktfläche  $A_K$ , der Belegungsfläche  $A_B$  und der Anzahl an Elektrodenübergängen  $n$ .

Die Protonenleitfähigkeit  $\sigma$  lässt sich mit folgender Gleichung ermitteln:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A_K} \quad (6.3)$$

wobei  $l$  der Elektrodenabstand und  $R$  der Protonenwiderstand sind.

In Tab. 8 sind die Ergebnisse der Kalkulationen zusammengefasst.

Tabelle 8: Protonenwiderstand, Kontaktfläche und Protonenleitfähigkeit der Nafion117-Referenzproben bei 52 % rh und 22-23 °C).

Probe	Protonenwiderstand [Ohm]	Kontaktfläche [mm <sup>2</sup> ]	Protonenleitfähigkeit [S/cm]
Nafion117_B	182	0,073	$1,51 \cdot 10^{-3}$
Nafion117_HB	383	0,038	$1,38 \cdot 10^{-3}$

Zum einen lässt sich aus Tab. 8 entnehmen, dass der Protonenwiderstand der Referenzprobe Nafion117\_B (IDE zur Hälfte mit Nafion117 belegt) etwa doppelt so groß ist, wie der Protonenwiderstand der Referenzprobe Nafion117\_HB (vollständige Belegung der IDE). Zum anderen ist die Protonenleitfähigkeit (bezogen auf die Kontaktfläche) bei beiden Proben ähnlich groß. Dieses ist für ein isotropes Material zu erwarten. Im Vergleich mit Literaturwerten für Nafion117-Membranen [147–152] konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Dazu wurden die Literaturdaten mittels WebPlotDigitizer in einem Feuchtebereich von 15 bis 80 % rh extrahiert (Abb. 37). Die vollständigen Daten (0 bis 100 % rh) sind in [148] zu finden.

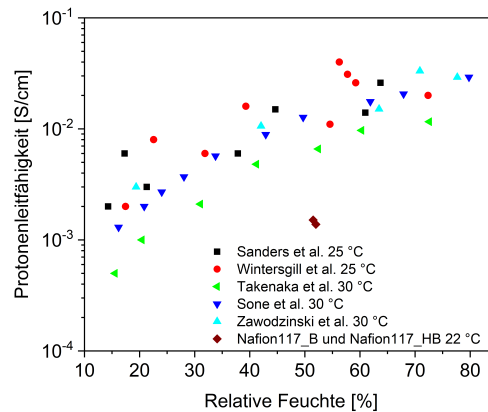


Abbildung 37: Vergleich der gemessenen Nafion117-Referenzproben mit Literaturdaten [147, 149–152]. Gezeigt wird ein Ausschnitt der Messdaten (15–80 % rh). Vollständige Messdaten (0–100 % rh) sind in [148] zu finden.

Die geringen Abweichungen der gemessenen Nafion117-Referenzproben zu den Literaturdaten sind auf unterschiedliche Kontaktierungen der Membranen und verschiedene Umgebungsbedingungen zurückzuführen.

## 6.3 Charakterisierung der leeren Sensorsubstrate

Leere Sensorsubstrate wurden charakterisiert, um das Impedanzverhalten der Sensorsubstrate von dem Impedanzverhalten der untersuchten Proben unterscheiden zu können. Dazu wurden im ersten Schritt Impedanzspektren von Sensorsubstraten, die mit Aceton und Ethanol gereinigt wurden, aufgenommen. Anschließend wurden die Sensorsubstrate mittels RCA-1 Lösung gereinigt und ebenfalls Impedanzspektren aufgenommen. Ein Vergleich der Impedanzspektren ist in Abb. 38 gezeigt.

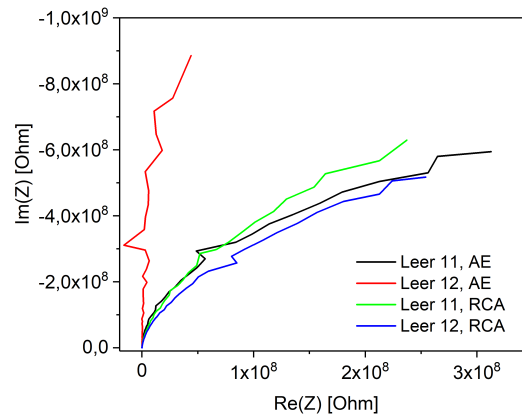


Abbildung 38: Impedanzspektren von leeren Sensorsubstraten, die mittels Aceton und Ethanol (Abkürzung: *AE*; schwarz, rot) und mittels RCA-1 Lösung (grün, blau) gereinigt wurden.

Die Impedanzspektren der leeren Sensorsubstrate zeigen ein kapazitives Verhalten. Dieses ist aufgrund des Sensorsubstrataufbaus (Abschnitt 5.2.1) zu erwarten, da sich auf der IDE zu diesem Zeitpunkt kein leitfähiges Material befunden hat.

Bei dem Vergleich der Reinigung der Substrate mittels Aceton und Ethanol (Abkürzung: *AE*) fällt auf, dass die Impedanzspektren der Substrate 11 und 12 (Abb. 38, schwarz und rot) deutlich voneinander abweichen. Dieses ist vermutlich auf Verunreinigungen auf der Substratoberfläche zurückzuführen, da die Impedanzmessungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Nach der Reinigung mittels RCA-1 Lösung haben sich die Impedanzspektren (Abb. 38, grün und blau) angenähert, sodass hier davon ausgegangen wird, dass nahezu alle Verunreinigungen auf der Oberfläche entfernt wurden.

Kapazitive Sensoren weisen üblicherweise eine hohe Sensitivität bezüglich der relativen Feuchte auf und werden daher als Feuchtesensoren eingesetzt. [153] Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Impedanzverhalten der leeren Sensorsubstrate bei verschiedenen relativen Feuchten untersucht. In einer ersten Messreihe wurden die Substrate jeweils 10 min mit relativen Feuchten zwischen 20 und 80 % rh im Stickstoffstrom (50 mL/min, 22 °C) beaufschlagt und anschließend ein Impedanzspektrum aufgenommen.

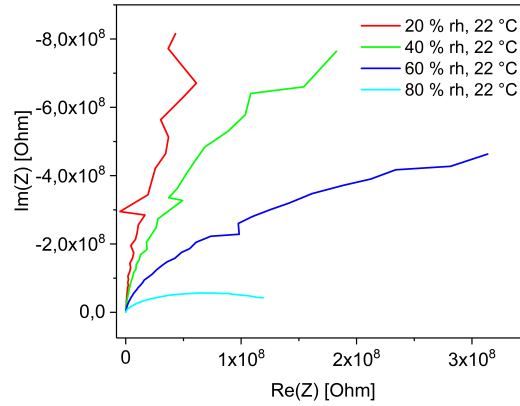


Abbildung 39: Impedanzspektren (10 min nach Feuchteinstellung gemessen) eines leeren Sensorsubstrats bei 20-80 % rh und  $22^\circ\text{C}$ .

Wie in Abb. 39 erkennbar ist, zeigt das leere Sensorsubstrat eine deutliche Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Um Adsorptionseffekte der Wassermoleküle auf der IDE zu untersuchen, wurden Impedanzmessungen mit einer zyklischen Wiederholung (5 min zwischen den *sweeps*) über 3 h bei einer relativen Feuchte von 80 % rh im Stickstoffstrom (50 mL/min,  $23^\circ\text{C}$ ) aufgenommen.

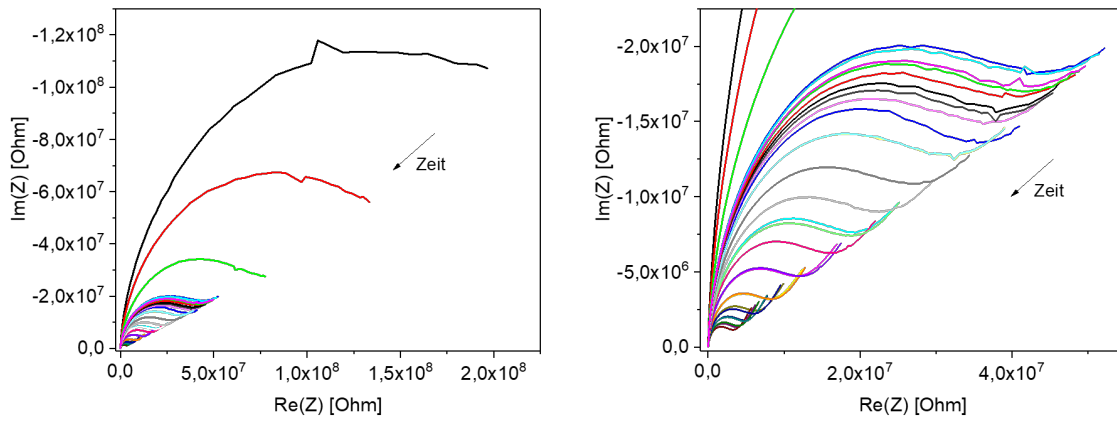


Abbildung 40: Impedanzspektren eines leeren Sensorsubstrats bei 80 % rh und  $23^\circ\text{C}$  über 3 h mit jeweils 5 min zwischen den *sweeps*. Rechts sind die Impedanzspektren vergrößert dargestellt.

Aus Abb. 40 kann entnommen werden, dass die Impedanz des leeren Sensorsubstrats

mit zunehmender Zeit bei 80 % rh abnimmt. Zudem konnte eine Änderung der Form der Impedanzspektren beobachtet werden (vergrößerter Bereich in Abb. 40, rechts). Die Formänderung ist vermutlich auf die Adsorption von Wassermolekülen zwischen den Elektrodenfingern zurückzuführen. Dadurch könnten leitfähige Pfade zwischen den Elektroden entstehen, sodass ein messbarer Widerstand parallel zum kapazitiven Anteil im Bereich der hohen Frequenzen der Impedanzspektren entsteht (parallel geschaltetes  $RC$ -Glied). Die Impedanzspektren im Bereich der niedrigen Frequenzen zeigen weiterhin ein kapazitives Verhalten, welches durch Diffusions- und Polarisierungseffekte [2, 23] entstehen kann. Dieses Verhalten prägt sich bei Messungen über 24 h noch deutlicher aus. Ein repräsentatives Impedanzspektrum eines equilibrierten leeren Sensorsubstrats bei 85 % rh und 22 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min) ist in Abb. 41 gezeigt.

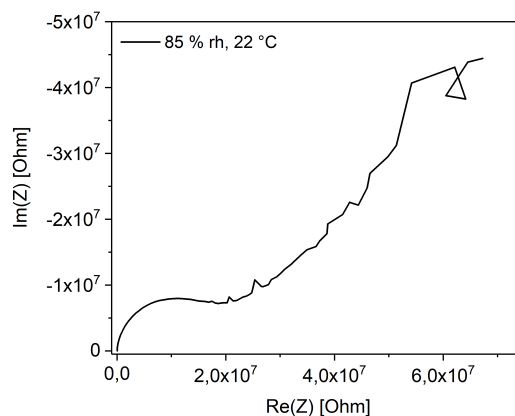


Abbildung 41: Repräsentatives Impedanzspektrum eines equilibrierten leeren Sensorsubstrats bei 85 % rh und 22 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min).

Ein Vergleich der aufgenommenen Impedanzspektren der leeren Sensorsubstrate und der Sensorsubstrate mit Probe ist im Anhang 10.3 zu finden. Dafür wurden die leeren Sensorsubstrate unter den gleichen Umgebungsbedingungen wie die Proben gemessen.

## 6.4 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid

Zur Untersuchung und Charakterisierung von Transporteigenschaften der nanostrukturierten Indiumoxide mittels Impedanzspektroskopie wurden Impedanzspektren der Materialien unter Beleuchtung mit einer blauen LED (Photoaktivierung) und während der Regeneration nach der Beleuchtung für eine bestimmte Zeit aufgenommen. Die zur Aufnahme der Impedanzspektren verwendeten Einstellungsparameter sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden. Aus den erhaltenen Messergebnissen wurde ein bestimmter Zeitraum (erste Gleichgewichtseinstellung des Materials) genauer untersucht und im Hinblick auf beteiligte Aktivierungsprozesse diskutiert. Des Weiteren wurde das Materialverhalten bei Beleuchtung mit unterschiedlichen Lichtintensitäten untersucht.

Zunächst werden die Impedanzspektren des makroporösen beziehungsweise mesoporösen Indiumoxids, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht bei 21 °C und 33 % rh in Umgebungsluft befinden, gezeigt.

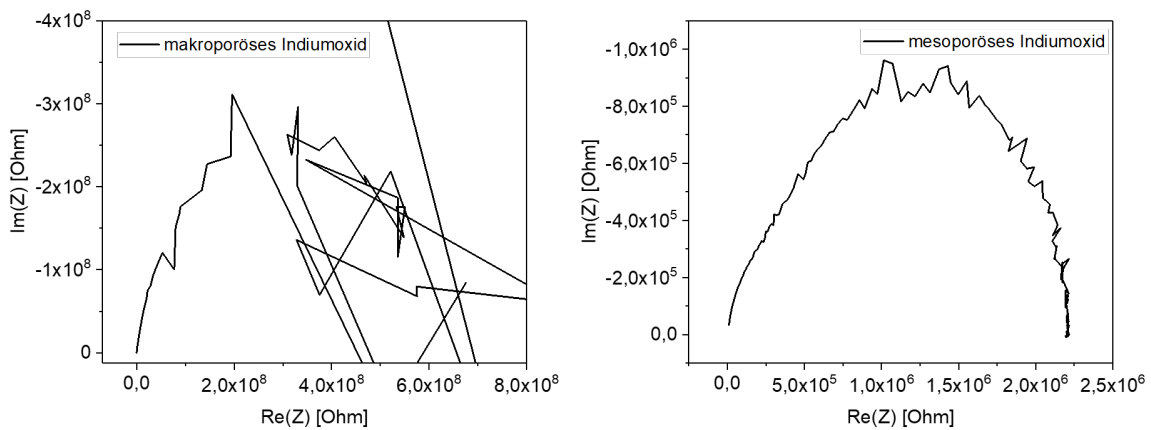


Abbildung 42: Impedanzspektren von makroporösem (links) und mesoporösem (rechts) Indiumoxid im thermodynamischen Gleichgewicht bei 21 °C und 33 % rh in Umgebungsluft.

In Abb. 42 ist erkennbar, dass das makroporöse Indiumoxid ein verrauschtes Impedanzspektrum und das mesoporöse Indiumoxid ein annähernd halbkreisförmiges Impedanz-

spektrum in der Nyquist-Darstellung zeigen. Das annähernd halbkreisförmige Impedanzspektrum des mesoporösen Indiumoxids ist aufgrund der kapazitiven und resistiven Anteile des Materials zu erwarten. [2] Das hohe Signalrauschen des makroporösen Indiumoxids ist auf den hohen Grundwiderstand des Materials im unaktivierten Zustand zurückzuführen und macht damit die Grenzen des Messgeräts deutlich. Die geringe Anregungsamplitude führt ebenfalls zu einem erhöhten Signalrauschen, das auch bei dem mesoporösen Material erkennbar ist. Im Vergleich beider Materialien fällt auf, dass das makroporöse Indiumoxid eine um 2 Größenordnungen höhere Impedanz und damit ebenfalls einen höheren Grundwiderstand aufweist als das mesoporöse Material. Dieses ist anhand der Materialmorphologie und der Qualität der Sensorschichten zu erklären. Die Wirkschicht aus makroporösen Indiumoxid-Bruchstücken ist im Vergleich zur Schicht aus mesoporösen Indiumoxid-Partikeln rissig und inhomogen (Abb. 27), weshalb von einer schlechteren Kontaktierung des makroporösen Materials ausgegangen wird.

### 6.4.1 Materialverhalten unter konstanter Beleuchtung

In diesem Abschnitt wird das Impedanzverhalten von makroporösem und mesoporösem Indiumoxid sowohl unter konstanter Beleuchtung mit einer blauen LED (466 nm), als auch während der Regeneration nach der Beleuchtung untersucht. In Abb. 43 sind Impedanzspektren des makroporösen Indiumoxids unter Beleuchtung bei 21 °C und 34 % rh in Umgebungsluft mit jeweils 5 min zwischen den *sweeps* gezeigt.

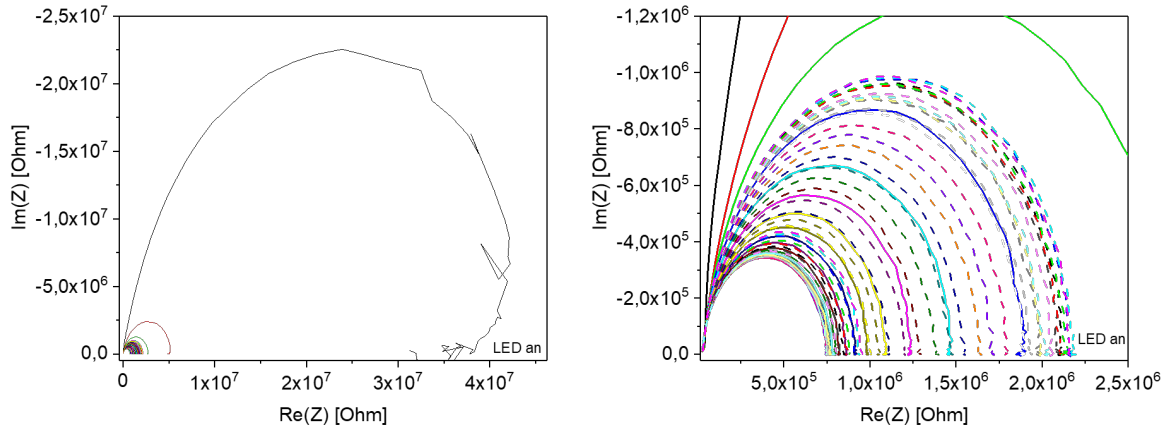


Abbildung 43: Impedanzspektren von makroporösem Indiumoxid unter Beleuchtung bei 21 °C und 34 % rh in Umgebungsluft mit jeweils 5 min zwischen den *sweeps* (links) und Vergrößerung der Impedanzspektren nach längerer Beleuchtungsdauer (rechts). Durchgezogene Linien markieren mit der Zeit abnehmende und gestrichelte Linien mit der Zeit zunehmende Impedanzen.

Wie vor allem in der Vergrößerung (Abb. 43, rechts) erkennbar ist, nimmt die Impedanz des makroporösen Indiumoxids bis zu einer Beleuchtungsdauer von 90 min ab (durchgezogene Linien), bleibt 1,5 h konstant und steigt anschließend wieder an (gestrichelte Linien). Vermutlich finden in den ersten 90 min in dem Material Prozesse statt, die zu einem kurzzeitigen Gleichgewicht in dem Material führen und nachfolgend weitere Prozesse initiieren oder von langsameren Prozessen überlagert werden. Langsamere Prozesse können möglicherweise mit den für halbleitende Materialien typischen *drift*-Effekten korreliert sein. Diese Effekte werden durch physikalische oder chemische Änderungen im Material hervorgerufen und bewirken, dass sich zum Beispiel bei resistiven Gassensoren der Widerstand der Wirkschicht mit der Zeit ändert. [154, 155] Um eine Korrelation der Prozesse aufzuklären, müssten Langzeituntersuchungen durchgeführt werden. Im weiteren Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich der Zeitraum bis zur Einstellung des ersten Gleichgewichts (90 min) untersucht. Die Impedanzspektren des makroporösen Indiumoxids bis zu einer Beleuchtungsdauer von 90 min (aus Abb. 43), sowie die Regeneration nach dem Ausschalten der LED (bei 21 °C und 31 bis 34 % rh) werden im Folgenden miteinander verglichen.

## 6.4 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid

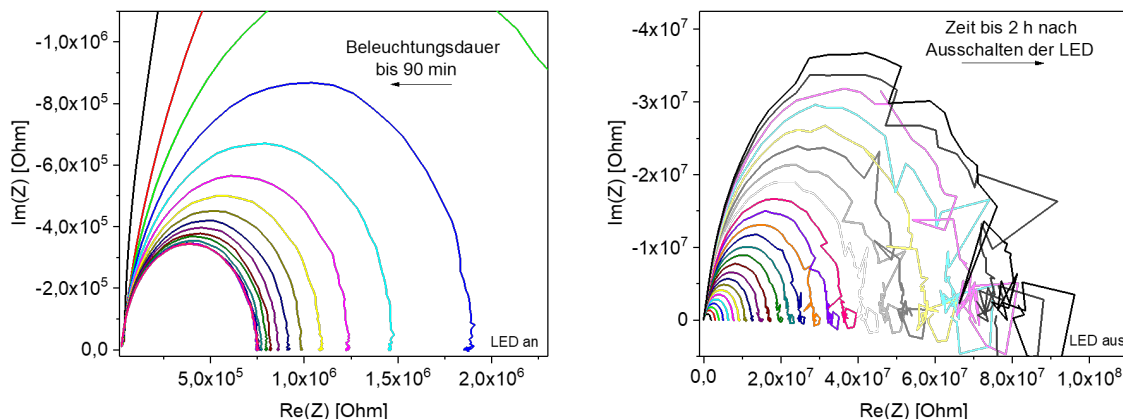


Abbildung 44: Impedanzspektren von makroporösem Indiumoxid unter Beleuchtung bis 90 min (links) und nach Ausschalten der Beleuchtung (rechts) mit jeweils 5 min zwischen den *sweeps* bei 21 °C und 31-34 % rh in Umgebungsluft.

Unter Beleuchtung nimmt die Impedanz und damit der Widerstand des Materials (Realteil bei hohen Frequenzen) ab, da es zur Photoaktivierung des Materials kommt, wodurch mehr freie Ladungsträger gebildet werden als im thermodynamischen Gleichgewicht vorhanden sind. [43] Unter den an der Photoaktivierung beteiligten Prozessen (Abschnitt 4.3.1) wird die Photoreduktion als dominierender Prozess angenommen. [43, 51] Aufgrund der Morphologie und der Struktur-Eigenschaften des Materials (Abschnitt 6.1.1), insbesondere der Partikelgröße von  $\gg 1 \mu\text{m}$ , des geringeren Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses und der mittleren Porenwandstärke von  $20 \pm 11 \text{ nm}$  werden vermutlich nur oberflächennahe Bereiche durch die Beleuchtung beeinflusst (Eindringtiefe des Lichts beträgt ca. 10 nm [46]). Hinzu kommt, dass aufgrund der Materialmorphologie eine schlechte Kontaktierung zwischen den Indiumoxid-Bruchstücken vorhanden ist. Insgesamt liegt vermutlich ein großes Sauerstoffreservoir in tieferen Bereichen des Materials vor, aus dem Sauerstoff in oberflächennahe Bereiche diffundieren kann, wodurch nur ein geringer Teil des Materials photoreduziert werden würde. [43, 46, 47] Eine Identifikation einzelner unter Beleuchtung stattfindender Prozesse ist an dieser Stelle nicht möglich, da sich die einzelnen Zeitkonstanten in den Impedanzspektren nicht auflösen lassen. Dadurch, dass sich die Zeitkonstanten der beteiligten Prozesse vermutlich um weniger als zwei Größen-

ordnungen [2] unterscheiden, kommt es zu einer Überlagerung im Impedanzspektrum, sodass eine gestauchte Halbkreisform in der Nyquist-Darstellung erhalten wird.

Nach dem Ausschalten der LED nimmt die Impedanz mit der Zeit zu, welches auf einen reversiblen Prozess hinweist. Dabei handelt es sich um die Regeneration (Oxidation durch sauerstoffhaltige Atmosphäre) des Materials, bei der die Ladungsträgerkonzentration abnimmt. Im Vergleich zur Photoaktivierung des Materials ist die Regeneration deutlich langsamer. Aufgrund dessen wird vermutet, dass bei der Regeneration Prozesse, wie Sauerstoff-Adsorption und -Diffusion in das Material, dominieren. [156] Einzelne Prozesse lassen sich aufgrund der ähnlichen Zeitkonstanten in den Impedanzspektren ebenfalls nicht auflösen und damit nicht identifizieren. Ein vergleichbares Materialverhalten wurde in der Literatur bei der Untersuchung des Leitwertverhaltens von Indiumoxid während der Photoaktivierung und anschließender Regeneration beobachtet. [3,4,7,8]

Bei dem mesoporösen Indiumoxid zeigt sich ein ähnliches Impedanzverhalten unter Beleuchtung mit einer blauen LED (466 nm) und anschließender Regeneration. In dieser Messreihe wurden Impedanzspektren (Abb. 45) zu verschiedenen Zeiten bei 21 °C und 31 bis 34 % rh in Umgebungsluft aufgenommen.

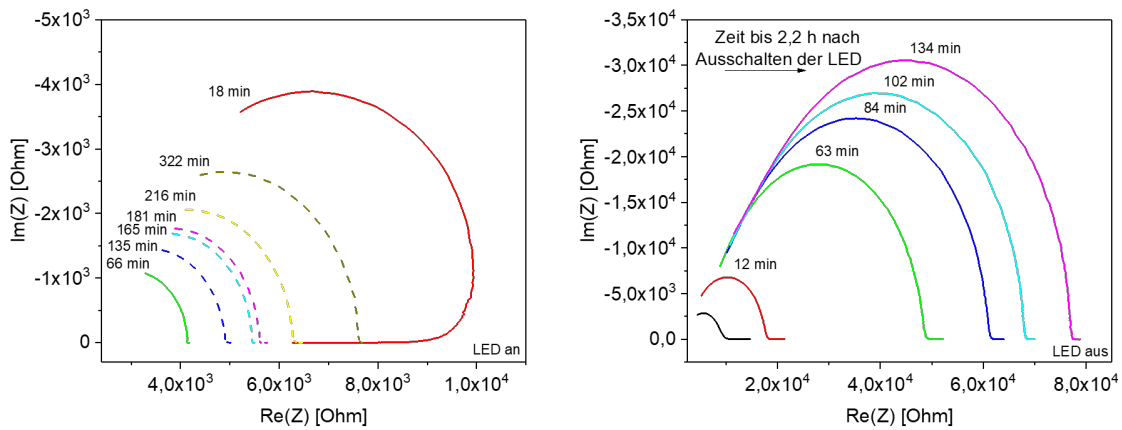


Abbildung 45: Impedanzspektren von mesoporösem Indiumoxid unter Beleuchtung (links, durchgezogene Linien markieren mit der Zeit abnehmende Impedanzen und gestrichelte Linien mit der Zeit zunehmende Impedanzen) und nach Ausschalten der Beleuchtung (rechts) bei 21 °C und 31-34 % rh in Umgebungsluft.

Die Impedanz des mesoporösen Materials (Abb. 45, links) nimmt ebenfalls unter Beleuchtung mit zunehmender Zeit ab und steigt anschließend wieder. Dieses Verhalten kann, wie oben beschrieben, durch die Photoaktivierung und die damit verbundene Ladungsträgererzeugung im Material erklärt werden. Nach dem Ausschalten der LED findet analog zum makroporösen Indiumoxid die Regeneration, die wesentlich langsamer ist als die Photoaktivierung, statt. Des Weiteren treten bei niedrigen Frequenzen zum Teil Messartefakte in den Impedanzspektren auf. Diese sind auf sprunghafte Änderungen des Messsignals zurückzuführen, die auftreten, da die Linearität des Materials während der langen Messzeit bei niedrigen Frequenzen nicht gewährleistet ist (Abschnitt 4.2.2). Befindet sich das Material in einem Gleichgewichtszustand, werden diese Artefakte nicht mehr beobachtet. Zudem fällt auf, dass eine Änderung der Form der Impedanzspektren sowohl während der Photoaktivierung, als auch bei der Regeneration auftritt. Das unaktivierte Material weist ein halbkreisförmiges Impedanzspektrum in der Nyquist-Darstellung auf (Abb. 42), wohingegen das aktivierte Material nur einen angedeuteten Halbkreis zeigt. Während der Regeneration (Abb. 45, rechts) kann beobachtet werden, dass sich die Form der Impedanzspektren mit der Zeit wieder an einen Halbkreis annähert. Dies weist darauf hin, dass die Prozesse, die zu der Formänderung der Impedanzspektren führen, ebenfalls reversibel sind. Um diese Beobachtungen genauer zu untersuchen und die schnelle Formänderung während der Photoaktivierung besser auflösen zu können, wurden Impedanzspektren bei vier Frequenzen (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz) aufgenommen. Dadurch wurde die Messzeit von 6 bis 7 min auf etwa 12 s verkürzt. Das Impedanzverhalten wurde analog zum makroporösen Material unter Beleuchtung in den ersten 90 min (erste Gleichgewichtseinstellung im Material) untersucht. Die unter Beleuchtung und während der Regeneration in Umgebungsluft aufgenommenen Impedanzspektren bei 21 °C und 25 bis 33 % rh sind in Abb. 46 gezeigt. Die Impedanzspektren unter Beleuchtung wurden mit 5 s zwischen den *sweeps* und die Impedanzspektren während der Regeneration mit 1 min zwischen den *sweeps* aufgenommen. Zur besseren Übersicht ist ein Auszug an Impedanzspektren über den gemessenen Zeitraum gezeigt.

## 6.4 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid

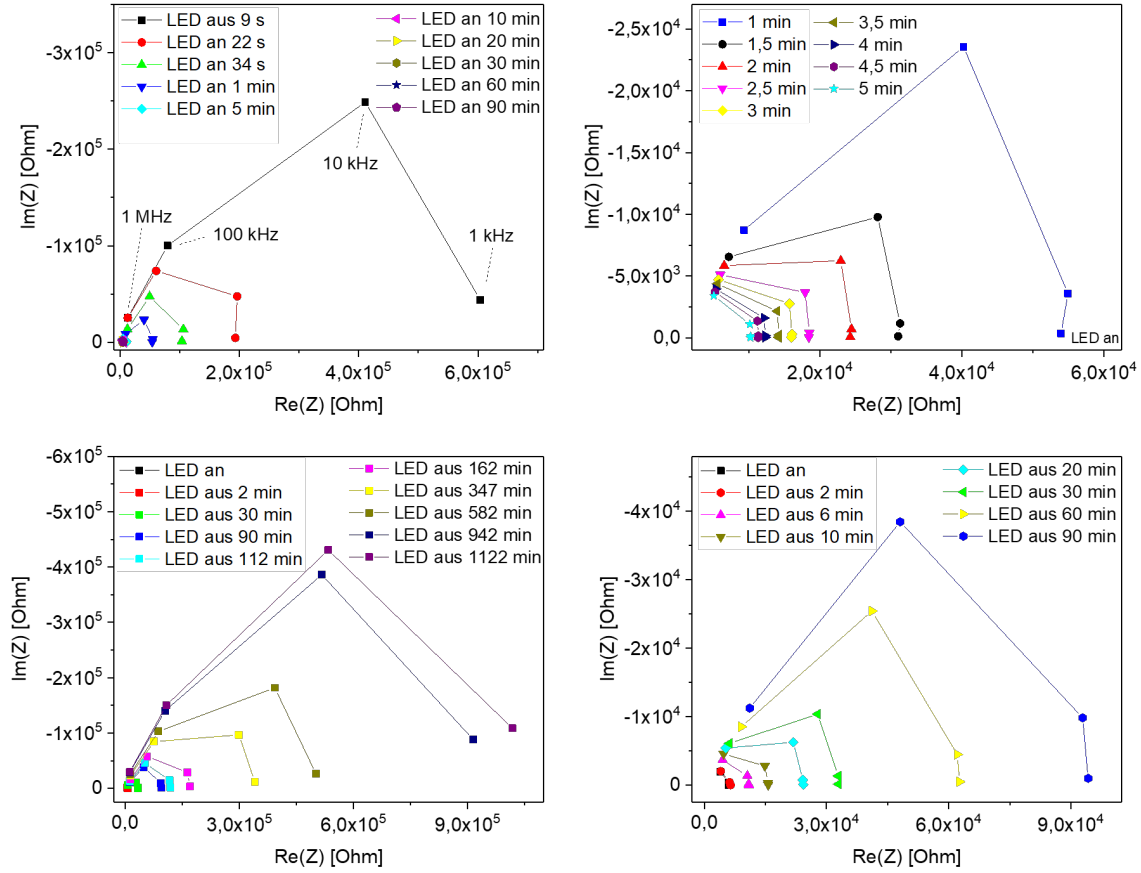


Abbildung 46: Impedanzen bei 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz von mesoporösem Indiumoxid unter Beleuchtung bis 90 min (oben) und nach Ausschalten der Beleuchtung (unten) bei 21 °C und 25-33 % rh in Umgebungsluft. Links ist eine Übersicht der Impedanzspektren gezeigt und rechts sind ausgewählte Bereiche vergrößert dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Messpunkte miteinander verbunden worden.

Wie in Abb. 46 (oben) erkennbar ist, findet die Formänderung der Impedanzspektren nach einer Beleuchtungsdauer von 1 bis 5 min statt. Aufgrund der Morphologie und der Struktur-Eigenschaften der Materialien (Abschnitt 6.1.1), im Speziellen der Partikelgröße von etwa 1  $\mu\text{m}$ , des hohen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses und der Porenwandstärke von 6 nm, werden die mesoporösen Indiumoxid-Partikel bedingt durch Reflexion und Streueffekte vermutlich nahezu vollständig von der Beleuchtung beeinflusst (Eindringtiefe des Lichts beträgt ca. 10 nm [46]). Dadurch würde nur ein geringes Sauerstoffreservoir in den Partikeln vorhanden sein und damit eine annähernd vollständige Photo-

reduktion der Partikel stattfinden. [43, 45–47] Der Zeitraum von wenigen Minuten, in dem die Formänderung der Impedanzspektren beobachtet wird, ist vermutlich auf die Photoreduktion eines Großteils der Wirkschicht aus mesoporösen Indiumoxid-Partikeln zurückzuführen. Anschließend wäre die Photoreduktion nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend, wodurch ebenfalls schnellere Prozesse, die während der Photoaktivierung im Material stattfinden, beobachtbar sind. Dass die beteiligten Prozesse deutlich geringere Zeitkonstanten aufweisen, lässt sich anhand der aufgenommenen Impedanzspektren mit angedeuteter Halbkreisform erklären. Um unter Beleuchtung Impedanzspektren mit einer vollständigen Halbkreisform aufnehmen zu können, müssten Impedanzspektren mit Frequenzen im Bereich von 100 MHz bis einigen GHz aufgenommen werden. Dieses ist mit dem verwendeten Messaufbau allerdings nicht möglich. Prozesse mit Zeitkonstanten in diesen Bereichen lassen sich beispielsweise elektronischen Vorgängen zuordnen. [2, 157] Nach dem Ausschalten der LED findet die Regeneration des Materials statt, bei der sich die Form der Impedanzspektren wieder einem Halbkreis annähert. Dass die Halbkreisform nach wenigen Minuten wieder erkennbar ist, weist darauf hin, dass langsamere Prozesse geschwindigkeitsbestimmend werden. Erst nach mehreren Stunden entspricht die Form einem vollständigen Halbkreis. Aufgrund der langsamen Regeneration wird analog zum makroporösen Indiumoxid vermutet, dass Prozesse wie Sauerstoff-Adsorption und -Diffusion in das Material stattfinden. [156]

Das zeitlich unterschiedliche Impedanzverhalten während der Photoaktivierung und der Regeneration lässt sich noch deutlicher in der Auftragung des gemessenen Realteils der Impedanz gegen die Zeit darstellen. Dabei ist zu beachten, dass hier ein zeitlicher Verlauf betrachtet wird, in dem sich das Material nicht in einem Gleichgewichtszustand befunden hat. Die Auftragung der Realteile der Impedanzen aus Abb. 46 (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz) unter Beleuchtung bis 90 min bei 21 °C und 25 bis 27 % rh gegen die Zeit sind in Abb. 47 gezeigt.

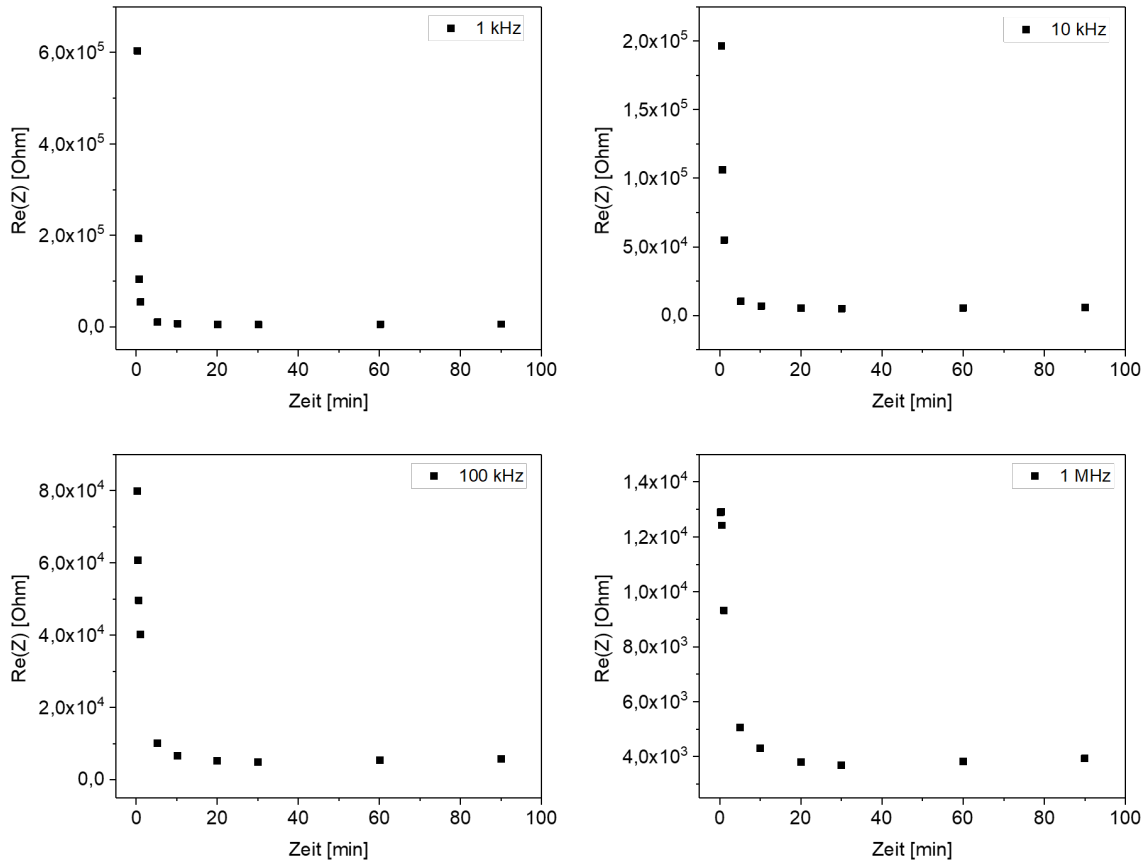


Abbildung 47: Auftragung der Realteile der Impedanz aus Abb. 46 bei 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz des mesoporösen Indiumoxids unter Beleuchtung bis 90 min bei 21 °C und 25-27 % rh in Umgebungsluft gegen die Zeit.

In Abb. 47 ist erkennbar, dass die Realteile der Impedanz in kurzer Zeit um mehrere Größenordnungen abnehmen und sich nach wenigen Minuten einem konstanten Wert annähern. Bei Erreichen eines konstanten Werts des Realteils kann davon ausgegangen werden, dass sich das Material in einem Gleichgewichtszustand befindet. Die ähnlichen Kurvenverläufe der Realteile bei verschiedenen Frequenzen deuten darauf hin, dass die beteiligten Photoaktivierungsprozesse zu schnell sind, um diese zu separieren und mit dieser Methode identifizieren zu können.

Die Auftragung der Realteile der Impedanz aus Abb. 46 (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz) während der Regeneration bei 21 °C und 27 bis 33 % rh gegen die Zeit sind in Abb. 48 gezeigt.

## 6.4 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid

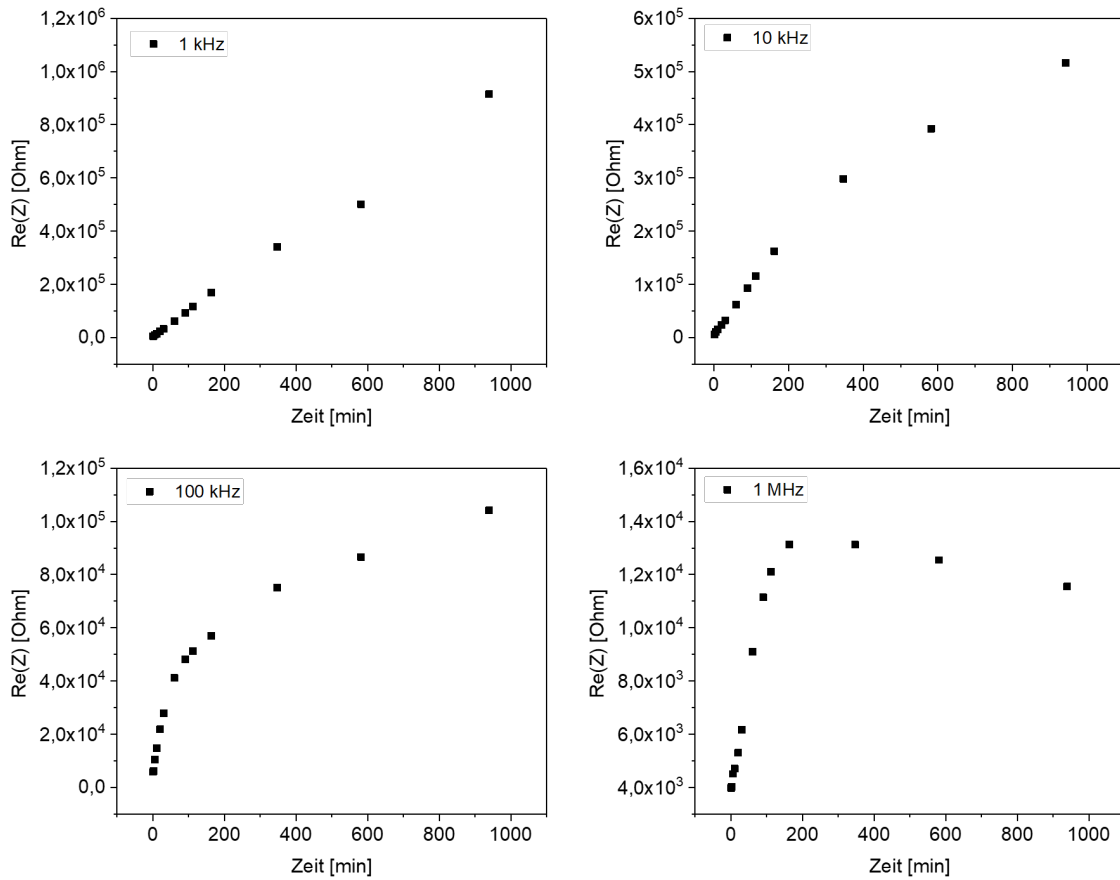


Abbildung 48: Auftragung der Realteile der Impedanz aus Abb. 46 bei 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz des mesoporösen Indiumoxids während der Regeneration bei 21 °C und 25-27 % rh in Umgebungsluft gegen die Zeit.

Wie in Abb. 48 erkennbar ist, werden während der Regeneration unterschiedliche Verläufe des Realteils der Impedanz bei den verschiedenen Frequenzen erhalten. Dies deutet darauf hin, dass verschiedene Prozesse bei der insgesamt langsamen Regeneration separiert werden konnten. Bei einer Frequenz von 1 kHz liegt ein annähernd linearer Verlauf vor, welcher darauf hinweist, dass Prozesse mit Zeitkonstanten in diesem Bereich noch nicht im Gleichgewicht vorliegen. Bei Frequenzen von 10 bis 100 kHz wird andeutungsweise eine Sättigung beobachtet, die darauf hinweist, dass sich Prozesse mit Zeitkonstanten in diesem Bereich einem Gleichgewicht annähern. Bei 1 MHz steigt der Realteil bis zu einem Maximum bei etwa 200 min an und sinkt anschließend wieder leicht. Vermutlich kommt es zu einer Überlagerung mehrerer beteiligter Prozesse, die an dieser Stelle nicht aufgelöst

werden können. Insgesamt ist das Material nach etwa 1000 min noch nicht vollständig regeneriert.

Im Vergleich des makroporösen und mesoporösen Indiumoxids ist das beobachtete, unterschiedliche Impedanzverhalten vermutlich darauf zurückzuführen, dass der effektive Einfluss der Beleuchtung beziehungsweise der Photoaktivierung aufgrund der unterschiedlichen Morphologie und Struktur-Eigenschaften auf das mesoporöse Material größer ist als auf das makroporöse Material. Die unterschiedlichen Formen der Impedanzspektren weisen darauf hin, dass in dem makroporösen Indiumoxid schnellere Prozesse von langsameren Prozessen überlagert werden. Dadurch lassen sich schnellere Prozesse, die im mesoporösen Indiumoxid aufgrund der annähernd vollständigen Photoreduktion des Materials beobachtbar sind, im makroporösen Indiumoxid vermutlich nicht erfassen. Insgesamt findet eine Überlagerung mehrerer Prozesse in den nanostrukturierten Indiumoxiden statt, die im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig separiert und identifiziert werden konnten. An dieser Stelle sind weiterführende Untersuchungen notwendig, um die zugrundeliegenden Mechanismen aufzuklären.

### 6.4.2 Materialverhalten unter konstanter Beleuchtung mit verschiedenen Lichtintensitäten

In diesem Abschnitt wird das Materialverhalten des makroporösen Indiumoxids unter konstanter Beleuchtung (LED mit 470 nm) mit verschiedenen Lichtintensitäten untersucht. Dazu wurden Impedanzspektren des Materials (Abb. 49) nach einer Beleuchtungsdauer von je 90 min mit der entsprechenden Lichtintensität bei 20 bis 21 °C und 33 bis 34 % rh in Umgebungsluft aufgenommen.

## 6.4 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid

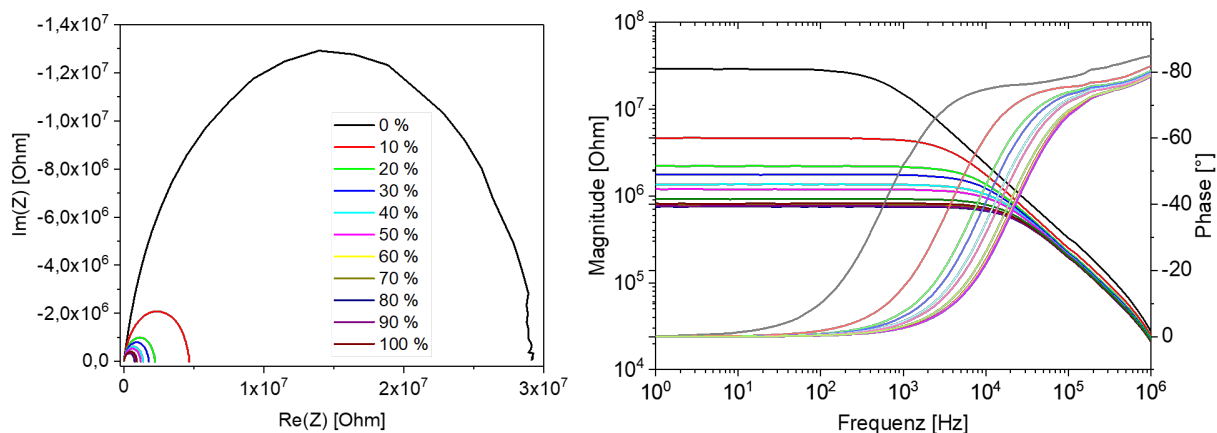


Abbildung 49: Impedanzspektren des makroporösen Indiumoxids in Abhängigkeit der Lichtintensität nach einer Beleuchtungsdauer von 90 min bei 20-21 °C und 33-34 % rh in Umgebungsluft in der Nyquist-Darstellung (links) und der Bode-Darstellung (rechts).

Die Impedanzen des makroporösen Indiumoxids (Abb. 49) nehmen mit steigender Beleuchtungsintensität ab. Dieses ist in der Vergrößerung (Abb. 50) für den Bereich der höheren Lichtintensitäten deutlicher erkennbar. Die Impedanzspektren wurden mit einem einfachen Ersatzschaltbild aus einem Vorwiderstand in Serienschaltung zu einem parallel geschalteten  $R$ - $CPE$ -Glied angepasst. Der Vorwiderstand  $R_1$  repräsentiert den Widerstand von Kabeln und Elektroden und der Widerstand  $R_2$  des  $R$ - $CPE$ -Glieds den Widerstand der Wirkschicht. Das  $CPE$  wurde anstelle einer reinen Kapazität verwendet, da in dem Material Prozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten stattfinden, sodass gestauchte Halbkreise in der Nyquist-Darstellung erhalten werden. [2, 19]

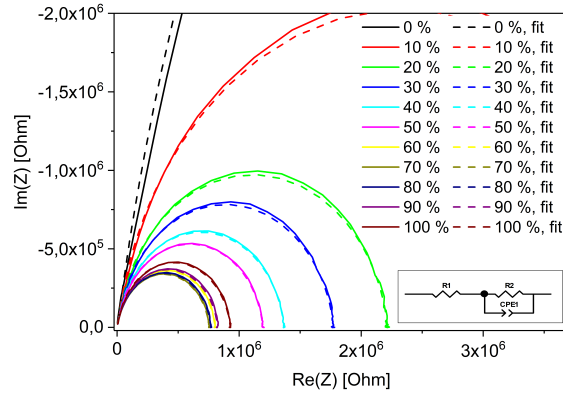


Abbildung 50: Vergrößerung des Impedanzbereichs des makroporösen Indiumoxids bei höheren Beleuchtungsintensitäten mit Anpassungen (*fits*) mittels Ersatzschaltbild (20-21 °C und 33-34 % rh in Umgebungsluft).

Wie in Abb. 50 zu erkennen ist, nimmt die Impedanz des Materials bis zu einer Lichtintensität von 70 % ab. Dieses ist auf die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren und damit einer Zunahme an Ladungsträgern im Material zurückzuführen. [158, 159] Ab einer Lichtintensität von 70 % ist auffällig, dass die Impedanz des Materials wieder leicht zunimmt und damit die Ladungsträgerkonzentration abnimmt. Die aus den Anpassungen mittels Ersatzschaltbild erhaltenen Widerstände sind mit den entsprechenden prozentualen Fehlern in Tab. 9 zusammengefasst.

## 6.4 Impedanzspektroskopische Untersuchung der Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid

Tabelle 9: Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen mittels Ersatzschaltbild der Impedanzspektren des makroporösen Indiumoxids unter Beleuchtung mit verschiedenen Lichtintensitäten (20-21 °C und 33-34 % rh).

Intensität [%]	Chi-Sqr	Widerstand [Ohm]	Fehler Widerstand [%]
0	0,0188	$2,93 \cdot 10^7$	0,86
10	0,0171	$4,67 \cdot 10^6$	0,51
20	0,0170	$2,21 \cdot 10^6$	0,40
30	0,0170	$1,77 \cdot 10^6$	0,38
40	0,0174	$1,36 \cdot 10^6$	0,35
50	0,0180	$1,19 \cdot 10^6$	0,34
60	0,0203	$7,98 \cdot 10^5$	0,31
70	0,0208	$7,50 \cdot 10^5$	0,31
80	0,0209	$7,65 \cdot 10^5$	0,31
90	0,0218	$8,19 \cdot 10^5$	0,33
100	0,0207	$9,23 \cdot 10^5$	0,34

Dabei gibt der Wert von *Chi-Squared* (Chi-Sqr) das Quadrat der Standardabweichung zwischen den gemessenen Daten und den Anpassungen an.

Das Impedanzverhalten bei verschiedenen Lichtintensitäten lässt sich deutlicher in der Auftragung des kalkulierten Widerstands gegen die Lichtintensität (Abb. 51) erkennen.

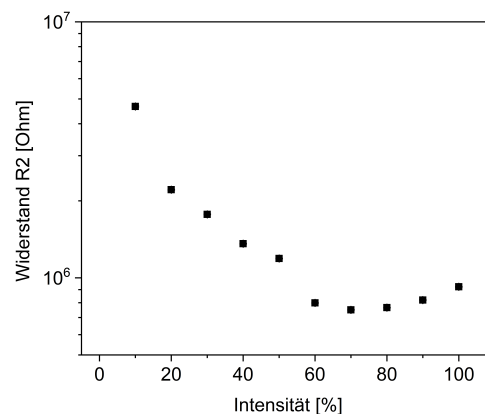


Abbildung 51: Auftragung des kalkulierten Widerstandes R2 (logarithmierte Darstellung) des makroporösen Indiumoxids in Abhängigkeit der Lichtintensität.

Während der Photoaktivierung können im Material, wie zuvor beschrieben, verschiedene

Gleichgewichtsprozesse stattfinden (Abschnitte 4.3.1 und 6.4.1). Die Gleichgewichte der ladungsträgererzeugenden und ladungsträgerrekombinierenden Prozesse lassen sich vermutlich über die Lichtintensität beeinflussen. Um die zugrundeliegenden Mechanismen aufklären zu können, ist eine Identifikation der beteiligten Prozesse notwendig. Aus den oben genannten Gründen ist an dieser Stelle eine eindeutige Identifikation der Prozesse nicht möglich, sodass weitergehende Untersuchungen notwendig sind.

## **6.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen**

Zur Untersuchung und Charakterisierung von Transporteigenschaften der protonenleitenden metallorganischen Gerüstverbindungen mittels Impedanzspektroskopie wurden Impedanzspektren der Kristalle bei verschiedenen Betriebsparametern und Kristallorientierungen auf der Interdigitalelektrode aufgenommen. Die zur Aufnahme der Impedanzspektren verwendeten Einstellungsparameter sind in Abschnitt 5.4.1 zu finden. Zunächst werden verschiedene Kontaktierungsmethoden der MOFs auf der Elektrodenstruktur diskutiert.

### **6.5.1 Kontaktierung der kristallinen metallorganischen Gerüstverbindungen**

Im Allgemeinen können Protonenleitungsprozesse in metallorganischen Gerüstverbindungen, wie in Abb. 52 schematisch dargestellt ist, intrinsisch (durch das Porensystem eines Kristalliten) oder extrinsisch (entlang der Kristallitoberfläche zwischen den Kristalliten) stattfinden. [60]

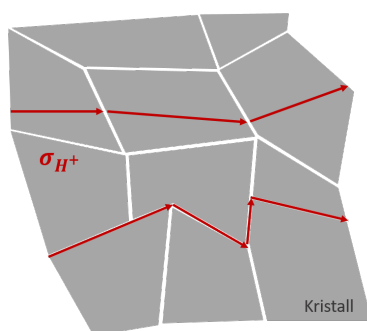


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Protonenleitung durch einen Kristalliten oder entlang der Kristallitoberfläche.

Für die impedanzspektroskopische Untersuchung einzelner MOF-Kristalle wurde eine geeignete Methode zur Kontaktierung gesucht. In der Literatur wurden Methoden zur Kontaktierung von MOF-Kristallen vorgestellt, bei denen Elektroden beziehungsweise Kabel mit Hilfe von elektrisch leitenden Pasten oder Klebern an die Kristalle angebracht wurden. [15, 16, 60, 160, 161] Um intrinsische Protonenleitungsprozesse in MOF-Kristallen zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit zunächst ein entsprechender Kristall an den Enden mit einem leitfähigen Kohlenstoffplasten auf einer Interdigitalelektrode kontaktiert. Eine schematische Darstellung, sowie eine lichtmikroskopische Aufnahme sind in Abb. 53 gezeigt.

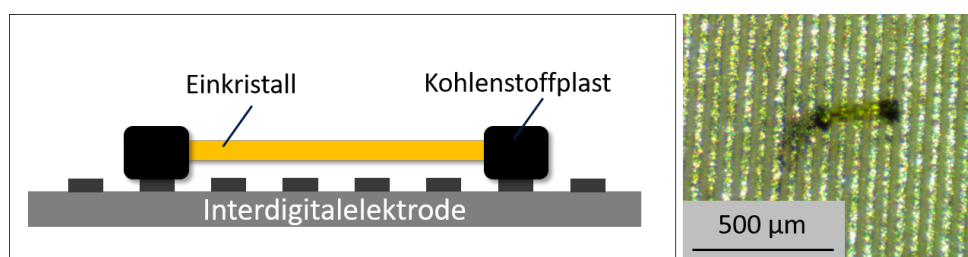


Abbildung 53: Kontaktierung eines Kristalls mittels Kohlenstoffplast auf einer IDE (links: Schematische Darstellung, rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme).

Die Schwierigkeit bei dieser Methode besteht darin, dass der Kristall an den Enden auf jeweils einem Elektrodenfinger kontaktiert werden muss. Dazu sind Kristalle mit einer Länge notwendig, die die Kontaktierung jeweils auf einem Elektrodenfinger beider Elektrodenarme ermöglicht. Zudem trägt der Kohlenstoffplast zur Gesamtimpedanz des zu

untersuchenden Systems bei, sodass dies entsprechend im Ersatzschaltbild berücksichtigt werden müsste. Der reine Kohlenstoffplast zeigt ein kapazitives Verhalten, wenn er auf einem Elektrodenfinger aufgebracht wird, wie Abb. 54 (links) zu entnehmen ist. Entstanden bei der Aufbringung des Kohlenstoffplasten auf der IDE leitfähige Pfade zwischen den Elektrodenarmen, wird andeutungsweise ein halbkreisähnliches Impedanzspektrum aufgenommen, da der Kohlenstoffplast elektrisch leitfähig ist und ein ohmsches Verhalten im Bereich niedriger Frequenzen zeigt. Dies ist in Abb. 54 (rechts) zu erkennen.

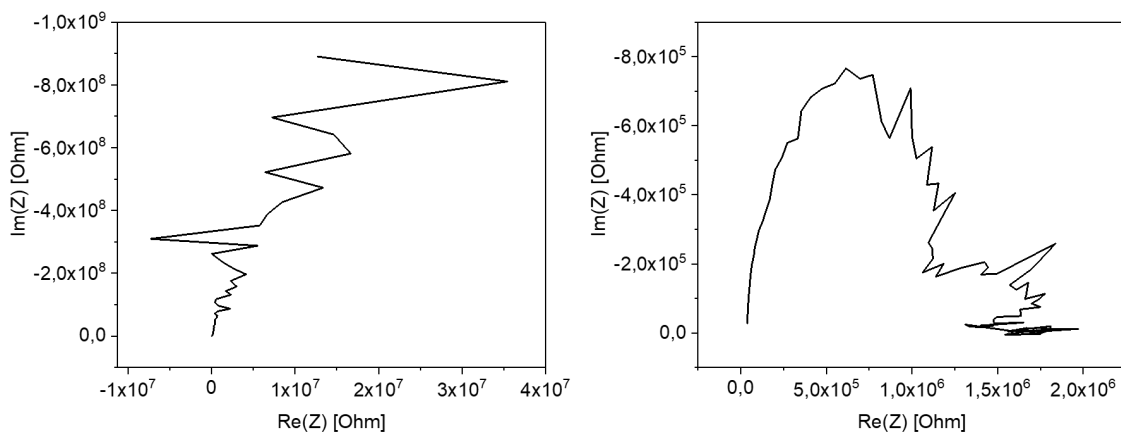


Abbildung 54: Impedanzspektren des Kohlenstoffplasten auf einem Elektrodenfinger (links) und mit leitfähigem Pfad zwischen den Elektrodenarmen (rechts).

Bei dieser Kontaktierungsmethode werden allerdings die im MOF-Kristall vorhandenen Poren durch den Kohlenstoffplasten oder andere leitfähige Additive blockiert, sodass eine feuchteabhängige Untersuchung der Protonenleitung in den Poren aufgrund der fehlenden Gaszugänglichkeit nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurde dazu übergegangen, Kristalle durch Auflegen auf die IDE zu kontaktieren. Dadurch mussten keine zusätzlichen Additive eingesetzt werden und somit konnte sichergestellt werden, dass die Porenzugänglichkeit im Material erhalten blieb. [138] Eine schematische Darstellung der Kontaktierung ohne Additive, sowie eine lichtmikroskopische Aufnahme sind in Abb. 55 gezeigt.

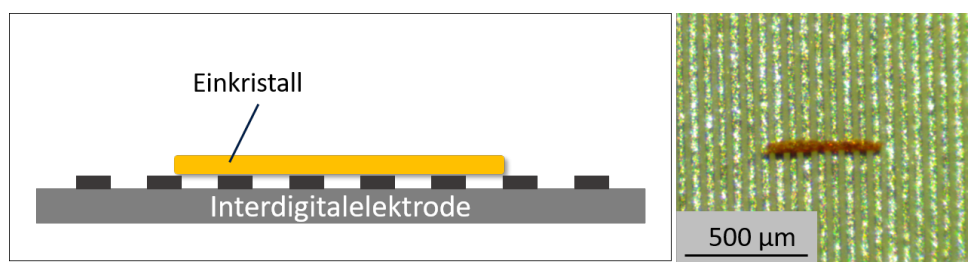


Abbildung 55: Kontaktierung eines MOF-Kristalls ohne Additive auf einer IDE (links: Schematische Darstellung, rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme).

### 6.5.2 Voruntersuchungen an isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonaten

Kristalle der isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonate (La-SSPP und La-SPPP) wurden aufgrund der Morphologie und Kristallgröße für erste Vorarbeiten zur Untersuchung von Protonenleitungsprozessen mittels Impedanzspektroskopie verwendet.

Für die potentielle Verwendung in PEM-FCs sind protonenleitende Materialien gewünscht, die eine von den Betriebsparametern, wie der relativen Feuchte, unabhängige Protonenleitung aufweisen. Um die Abhängigkeit der Protonenleitung von den Betriebsparametern zu untersuchen, wurden Kristalle der Probenreihe La-SSPP, die auf die IDE eines Sensorsubstrats aufgebracht wurden (Abb. 56), analysiert.

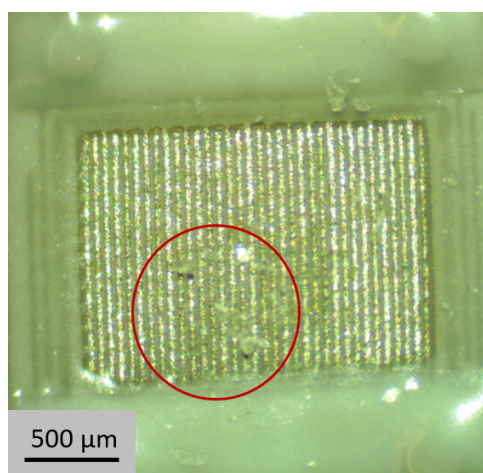


Abbildung 56: Lichtmikroskopische Aufnahme von La-SSPP Kristallen (rot eingekreist) auf der IDE eines Sensorsubstrats.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Impedanzverhaltens von La-SSPP von der relativen Feuchte wurden Impedanzspektren bei verschiedenen relativen Feuchten (35 bis 80 % rh) im Stickstoffstrom (50 mL/min) bei 22 bis 23 °C aufgenommen.

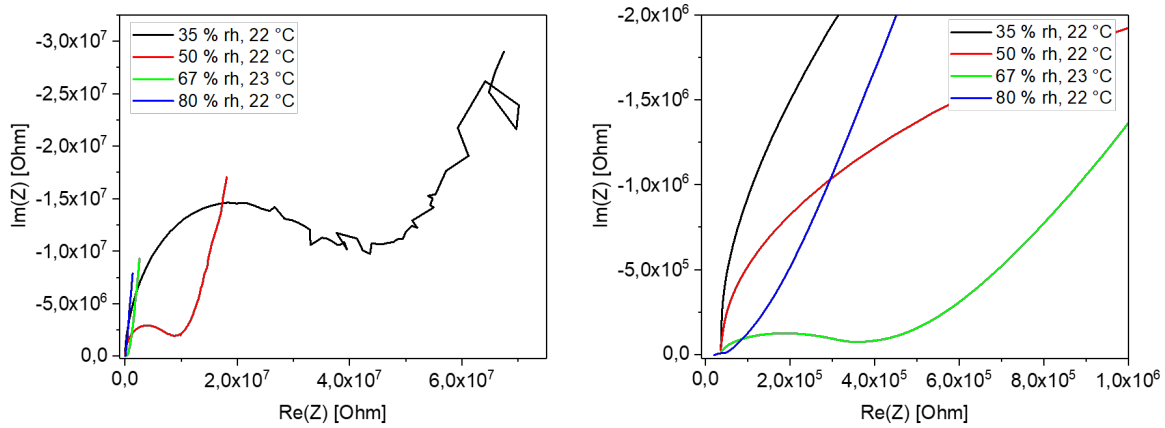


Abbildung 57: Impedanzspektren von La-SSPP bei verschiedenen relativen Feuchten bei 22-23 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min) (links) und Vergrößerung der Impedanzspektren bei hohen relativen Feuchten (rechts).

Die Impedanzspektren von La-SSPP (Abb. 57) weisen eine für Ionenleitungsprozesse charakteristische Form in der Nyquist-Darstellung auf. Der Halbkreis bei hohen Frequenzen beinhaltet Protonenleitungsprozesse im Material und der kapazitive Anteil bei niedrigen Frequenzen ist auf Diffusions- und Polarisierungseffekte zurückzuführen. [2, 11, 15, 23] Wie in Abb. 57 weiterhin erkennbar ist, nimmt die Impedanz von La-SSPP mit steigender relativer Feuchte ab. Dies weist auf eine verbesserte Protonenleitung bei steigender relativer Feuchte hin und ist auf die zunehmende Füllung der Poren mit Wasser zurückzuführen. Um den Protonenwiderstand zu bestimmen, wurde ein einfaches Ersatzschaltbild aus einer Serienschaltung eines Vorwiderstands und einem parallel geschalteten  $R$ - $CPE$ -Glied für die Anpassung an den Bereich hoher Frequenzen des Impedanzspektrums (Abschnitt 4.3.2) genutzt. Das  $CPE$  wurde anstelle einer reinen Kapazität verwendet, da es sich in der Nyquist-Darstellung um gestauchte Halbkreise im Bereich der hohen Frequenzen der Impedanzspektren handelt. Der Vorwiderstand  $R_1$  repräsentiert den Widerstand von Kabeln und Elektroden und der Widerstand  $R_2$  des  $R$ - $CPE$ -Glieds den

## 6.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen

Protonenwiderstand. [17] Zur besseren Übersicht ist die Anpassung mittels Ersatzschaltbild an das Impedanzspektrum bei einer relativen Feuchte von 50 % und 22 °C in Abb. 58 dargestellt.

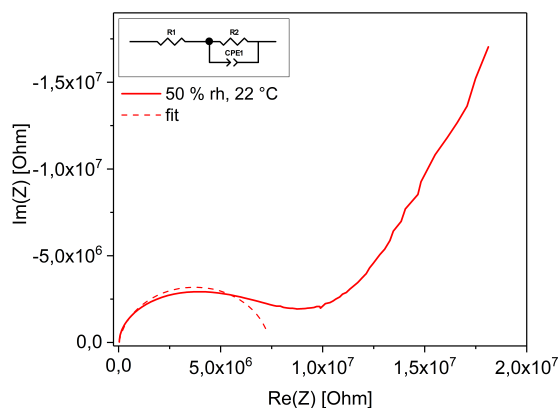


Abbildung 58: Repräsentatives Impedanzspektrum von La-SSPP bei 50 % relativer Feuchte und 22 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min) mit Anpassung mittels Ersatzschaltbild (*fit*; gestrichelte Linie). [17]

Die aus der Anpassung mittels Ersatzschaltbild erhaltenen Protonenwiderstände sind mit den entsprechenden prozentualen Fehlern in Tab. 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen mittels Ersatzschaltbild der Impedanzspektren von La-SSPP (22-23 °C).

Relative Feuchte [%]	Chi-Sqr	Protonenwiderstand [Ohm]	Fehler Widerstand [%]
35	0,0327	$3,36 \cdot 10^7$	2,28
50	0,0266	$6,85 \cdot 10^6$	2,41
67	0,0287	$3,89 \cdot 10^5$	2,52
80	0,0325	$2,42 \cdot 10^4$	12,97

Der Wert von *Chi-Squared* (Chi-Sqr) gibt das Quadrat der Standardabweichung zwischen den gemessenen Daten und den Anpassungen an. In Abb. 59 sind die Protonenwiderstände gegen die relative Feuchte aufgetragen.

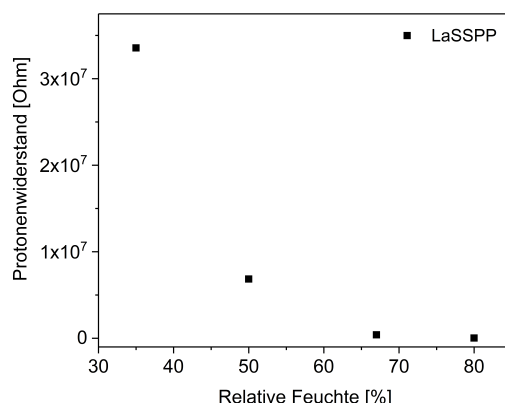


Abbildung 59: Auftragung der ermittelten Protonenwiderstände von LaSSPP gegen die eingestellte relative Feuchte. [17]

Wie Abb. 59 und Tab. 10 entnommen werden kann, zeigt das Material eine deutliche Abhängigkeit des Protonenwiderstands von der eingestellten relativen Feuchte, insbesondere im unteren Feuchtebereich ( $\leq 50\%$ ). Diese Abhängigkeit deutet darauf hin, dass der Protonentransport vorwiegend über *bulk*-Wasser in den Poren (Porendurchmesser von  $6,8 \text{ \AA}$  [136]) stattfindet, da ein Protonentransport überwiegend durch funktionelle Gruppen unabhängig von der eingestellten relativen Feuchte sein sollte. Bei geringen relativen Feuchten sind vermutlich wenig protonenleitende Spezies (*bulk*-Wasser) in den Poren des Materials verfügbar, weshalb ein hoher Protonenwiderstand gemessen wird.

Zur Berechnung der Protonenleitfähigkeit aus den gemessenen Protonenwiderständen ist die Kenntnis der Kontaktfläche der Kristalle auf der IDE notwendig. Diese konnte aufgrund der Vielzahl an kleinen Kristallen von LaSSPP auf der IDE nicht ermittelt werden.

Kristalle der Probenreihe La-SPPP weisen Kristallgrößen von mehreren  $100 \mu\text{m}$  auf, weshalb diese ausgewählt wurden, um erste Untersuchungen von Anisotropie-Effekten der Protonenleitung und der Aufklärung von Protonenleitungsmechanismen durchzuführen. Untersuchungen zur Anisotropie der Protonenleitung wurden am Kristall La-SPPP2 durchgeführt. Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Kristalls in verschiedenen Orientierungen auf der IDE und eine schematische Darstellung sind in Abb. 60 gezeigt.

## 6.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen

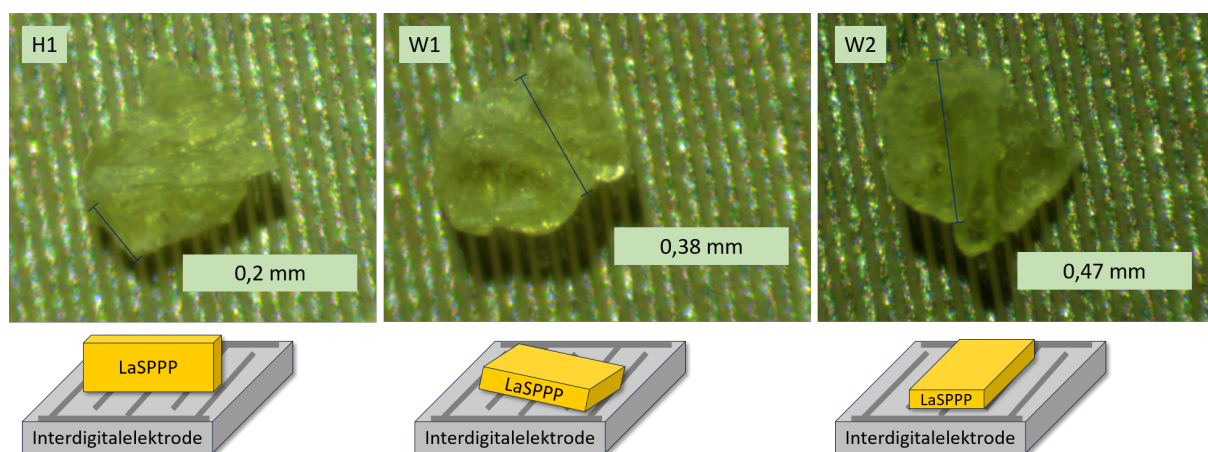


Abbildung 60: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf einer IDE (oben) und schematische Darstellung (unten). [17]

Die Impedanzspektren des Kristalls in den verschiedenen Orientierungen (H1, W1 und W2) auf der IDE (im Stickstoffstrom von 50 mL/min bei 80 bis 82 % rh und 22 °C) sind in Abb. 61 in der Nyquist- und Bode-Darstellung gezeigt.

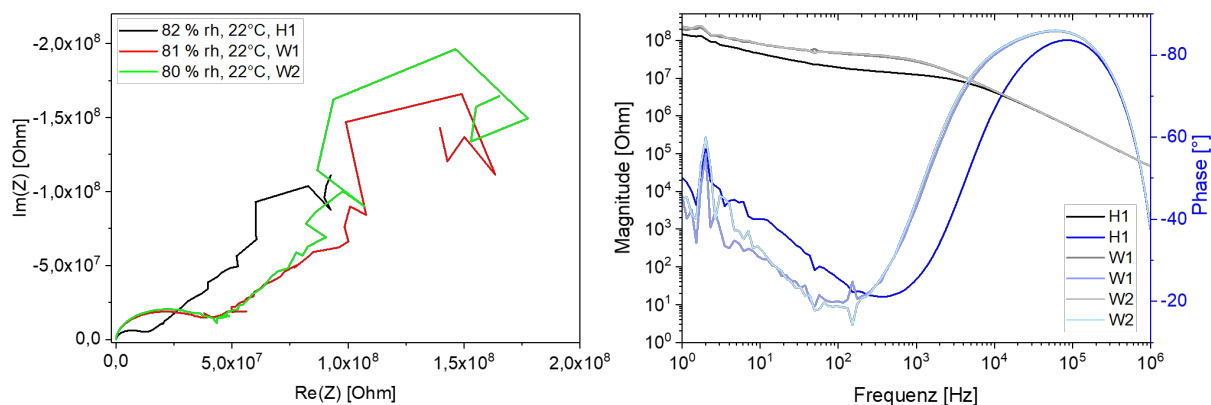


Abbildung 61: Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE (gemessen im Stickstoffstrom von 50 mL/min bei 80-82 % rh und 22 °C) in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (rechts).

Wie Abb. 61 entnommen werden kann, ist die Impedanz des Kristalls in Orientierung H1 geringer im Vergleich zu den Impedanzen in Orientierungen W1 und W2. Die Impedanzen

des Kristalls in Orientierung W1 und W2 sind annähernd gleich groß. Die Impedanzspektren zeigen insbesondere im niedrigen Frequenzbereich ein starkes Rauschen, welches auf den hohen Gleichstromwiderstand der Proben zurückzuführen ist und die Grenzen des Messaufbaus beziehungsweise der Messgeräte aufzeigt. Zur besseren Übersicht wurde der Bereich hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen mittels Ersatzschaltbild in Abb. 62 vergrößert dargestellt.

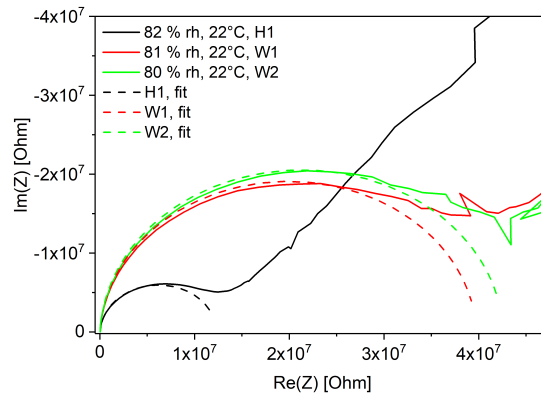


Abbildung 62: Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE mit Anpassungen (*fits*) mittels Ersatzschaltbild. [17]

Um aus diesen Ergebnissen Aussagen über Anisotropie-Effekte treffen zu können, müssen die Protonenwiderstände auf die Kontaktfläche des Kristalls auf der IDE normiert werden. Mit Hilfe des zuvor erläuterten Ersatzschaltbildes (Vorwiderstand in Serienschaltung zu parallel geschaltetem  $R$ - $CPE$ -Glied) lässt sich die Protonenleitfähigkeit der Kristalle in Abhängigkeit der Kristallorientierung ermitteln. Für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit wurde in erster Näherung von einer annähernd rechteckigen, planaren Auflagefläche des Kristalls auf der IDE ausgegangen (schematische Darstellung in Abb. 63).

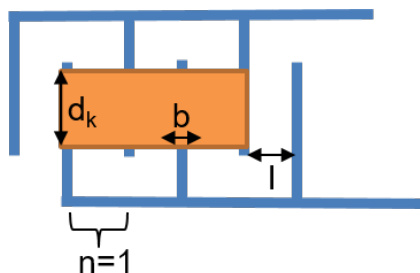


Abbildung 63: Schematische Darstellung eines Kristalls auf der IDE zur Ermittlung der Kontaktfläche.

Die Protonenleitfähigkeit berechnet sich allgemein nach Gl. 6.3. Für die IDE-Struktur wurde in erster Näherung eine Parallelschaltung mit  $n$  Elektrodenübergängen angenommen (Abb. 63). Damit wird die Protonenleitfähigkeit wie folgt ermittelt:

$$\sigma = n \cdot \frac{l}{R \cdot A} = n \cdot \frac{l}{R \cdot d_k \cdot b} \quad (6.4)$$

mit der Protonenleitfähigkeit  $\sigma$ , der Anzahl an Elektrodenübergängen  $n$ , dem Abstand der Elektroden  $l$ , dem Protonenwiderstand  $R$ , der Kontaktfläche  $A$ , dem Kristalldurchmesser  $d_k$  und der Elektrodenbreite  $b$ .

Mit Hilfe der lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 60) wurde der Kristall gemessen. In Tab. 11 sind die Kristalldurchmesser, Elektrodenbreiten und die Anzahl an Elektrodenübergängen dargestellt.

Tabelle 11: Kristalldurchmesser, Elektrodenbreiten und Anzahl an Elektrodenübergänge von La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE.

Orientierung	Kristall- durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	Elektrodenbreite [ $\mu\text{m}$ ]	Anzahl an Elektro- denübergängen
H1	200	20	7
W1	380	20	8
W2	470	20	7

Die berechneten Protonenleitfähigkeiten sowie die Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild und der berechneten Protonenleitfähigkeit von La-SPPP2 in Abhängigkeit der Kristallorientierungen auf der IDE (80 bis 82 % rh und 22 °C). [17]

Orientierung	Chi-Sqr	Protonen-widerstand [Ohm]	Fehler Widerstand [%]	Protonenleit-fähigkeit [S/cm]
H1	0,0224	$1,23 \cdot 10^7$	2,29	$2,85 \cdot 10^{-5}$
W1	0,0322	$3,97 \cdot 10^7$	2,15	$5,30 \cdot 10^{-6}$
W2	0,0254	$4,26 \cdot 10^7$	1,87	$3,50 \cdot 10^{-6}$

Wie Tab. 12 entnommen werden kann, zeigen die ermittelten Protonenleitfähigkeiten eine deutliche Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls auf der IDE. Die ermittelte Protonenleitfähigkeit des Kristalls in Orientierung H1 ist eine Größenordnung größer als in den Orientierungen W1 und W2, obwohl der Kristall in dieser Position (H1) die geringste Kontaktfläche aufweist. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass eine Vorzugsrichtung der Protonenleitung im Material existiert. An dieser Stelle kann nur vermutet werden, dass die Poren des MOFs als Pfade für die Protonenleitung relevant sind, da die Porenrichtung im Kristall auf der IDE nicht bestimmt werden konnte. Der Unterschied in den ermittelten Protonenleitfähigkeiten ist allerdings geringer als erwartet. In der Literatur wurde eine anisotrope Protonenleitfähigkeit an MOF-Kristallen ermittelt, die sich für unterschiedliche Kristallorientierungen um zwei Größenordnungen unterscheidet [15, 16]. Dass bei dem Kristall La-SPPP2 der Unterschied in den Protonenleitfähigkeiten geringer ist, ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der untersuchte Kristall polykristallin ist und daher Korngrenzen beziehungsweise Versatzstellen zur Gesamtimpedanz beitragen. [17]

Die zugrundeliegenden Mechanismen der Protonenleitung werden üblicherweise aus der ermittelten Aktivierungsenergie abgeleitet. Nach Gl. 4.32 lässt sich aus der Arrhenius-Darstellung die Aktivierungsenergie der Protonenleitung ermitteln. [11] Dazu wurde ein Kristall (La-SPPP1) auf die IDE eines Sensorsubstrats aufgebracht, wie in Abb. 64 gezeigt ist.

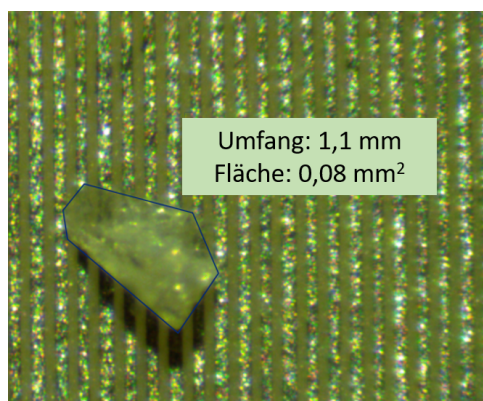


Abbildung 64: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kristalls La-SPPP1 auf einer IDE.

Anschließend wurden Impedanzspektren bei verschiedenen Temperaturen (30 bis 50 °C im Stickstoffstrom von 50 mL/min bei 88 bis 89 % rh) aufgenommen und mit dem zuvor beschriebenen Ersatzschaltbild (Vorwiderstand in Serienschaltung zu Parallelschaltung eines  $R$ - $CPE$ -Glieds) angepasst.

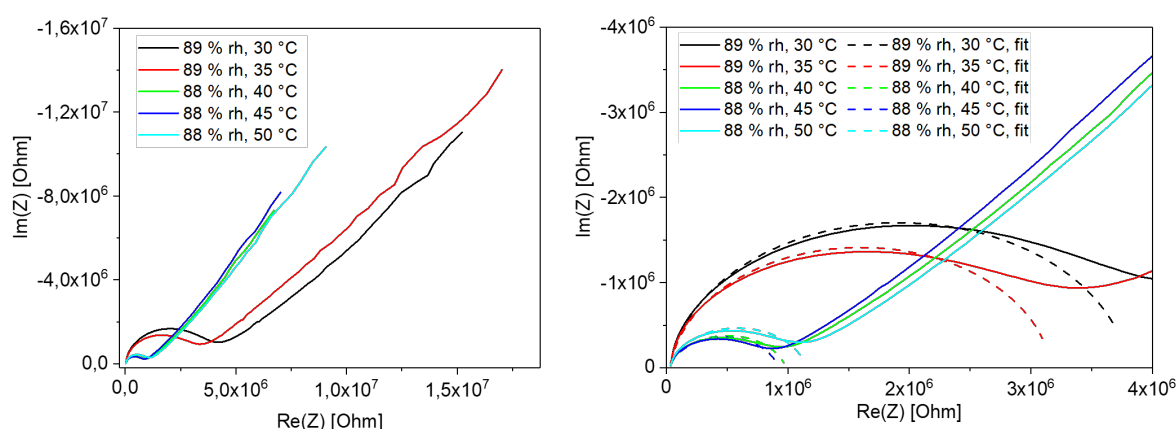


Abbildung 65: Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 bei 30-50 °C im Stickstoffstrom von 50 mL/min und 88-89 % rh auf einer IDE (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen (*fits*) mittels Ersatzschaltbild (rechts).

Da für diesen Kristall keine rechteckige Auflagefläche auf der IDE angenommen werden konnte, wurde die Kontaktfläche wie in Abschnitt 6.2 bestimmt. Die Protonenleitfähigkeit wurde mit Gl. 6.2 und 6.3 aus den ermittelten Protonenwiderständen berechnet. Die

Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild von La-SPPP1 zur Ermittlung der zugrundeliegenden Protonenleitungsmechanismen (88 bis 89 % rh).

Temperatur [°C]	Chi-Sqr	Protonen- widerstand [Ohm]	Fehler Widerstand [%]	Protonenleit- fähigkeit [S/cm]
30	0,0147	$3,78 \cdot 10^6$	1,97	$5,30 \cdot 10^{-5}$
35	0,0180	$3,14 \cdot 10^6$	2,10	$6,37 \cdot 10^{-5}$
40	0,0262	$9,63 \cdot 10^5$	2,32	$2,08 \cdot 10^{-4}$
45	0,0281	$9,02 \cdot 10^5$	2,31	$2,22 \cdot 10^{-4}$
50	0,0278	$1,13 \cdot 10^6$	2,30	$1,77 \cdot 10^{-4}$

Wie Tab.13 entnommen werden kann, nimmt die Protonenleitfähigkeit bei Temperaturerhöhung von 30 auf 45 °C zu. Dies lässt sich mit der steigenden Mobilität der Protonen bei Temperaturerhöhung erklären. [16] Bei einer Temperatur von 50 °C sinkt die Protonenleitfähigkeit, welches auf eine Phasentransformation im Material zurückzuführen sein könnte. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde der natürliche Logarithmus der Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur ( $\ln(\sigma T)$ ) gegen die inverse Temperatur ( $1/T$ ) aufgetragen (Arrhenius-Darstellung, Abb. 66).

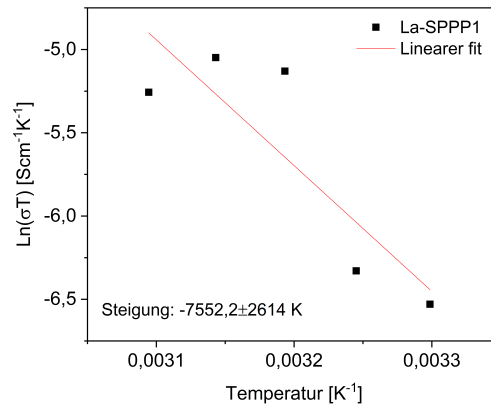


Abbildung 66: Arrhenius-Darstellung der Protonenleitfähigkeit des Kristalls La-SPPP1.

Die Aktivierungsenergie lässt sich aus der Steigung der linearen Anpassung berechnen.

$$E_a = -m \cdot k_B \quad (6.5)$$

Die Steigung aus der linearen Anpassung beträgt für La-SPPP1  $m = -7552,2 \pm 2614$  K. Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $0,65 \pm 0,2$  eV. Diese Aktivierungsenergie deutet auf einen *vehicle*-Mechanismus des Protonentransports im Porensystem des MOFs hin. [11, 53] Bei diesem Mechanismus werden Protonen über (protonierte) Wassermoleküle im Porensystem transportiert. Da die ermittelte Aktivierungsenergie des Kristalls deutlich größer ist als die Aktivierungsenergie des reinen Fluids ( $E_a \approx 0,1$  eV [65]), kann davon ausgegangen werden, dass eine intrinsische Protonenleitung im Kristall gemessen wurde. [60]

Ein Vergleich der Protonenwiderstände beziehungsweise der Protonenleitfähigkeiten von LaSSPP und LaSPPP (Tab.10 und 12) zeigt, dass LaSSPP niedrigere Protonenwiderstände und somit eine höhere Protonenleitung aufweist als LaSPPP. Dies deutet darauf hin, dass zwischen der Protonenleitung und der Anzahl an funktionellen Gruppen der Linker, insbesondere der Anzahl an Sulfonat-Gruppen, eine Korrelation besteht. Anhand dieser Proben konnte zudem gezeigt werden, dass Untersuchungen von Anisotropie-Effekten und Protonenleitungsmechanismen mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Messaufbau prinzipiell möglich sind. Um Anisotropie-Effekte der Protonenleitung genauer untersuchen zu können und um Aussagen über die Relevanz des Porensystems als Pfade für die Protonenleitung treffen zu können, sind einkristalline MOFs notwendig. Anhand der Morphologie der Kristalle sollte eine eindeutige Zuordnung der Porenrichtung im Material auf der IDE möglich sein, da die Kristallrichtung auf der IDE nicht mittels Röntgendiffraktometrie, wie in der Literatur üblich [15, 16, 59], bestimmt werden kann.

### 6.5.3 Protonenleitungsprozesse in Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierten Eisen-MOFs

Aufgrund der nadelähnlichen Morphologie und der damit verbundenen eindeutigen Zuordnung der Porenrichtung der Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierten Fe-MOFs auf der IDE eignen sich diese Kristalle für eine impedanzspektroskopische Untersuchung der Protonenleitung, insbesondere im Hinblick auf Anisotropie-Effekte. Zur besseren Übersicht wird zunächst erläutert, wie die Protonenleitfähigkeiten der Fe-MOF Kristalle beziehungsweise der Pulverprobe in dieser Arbeit berechnet worden sind. Anschließend werden die Messdaten und ermittelten Protonenleitfähigkeiten diskutiert.

Für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit nach Gl. 6.4 ist, wie bereits beschrieben, die Kenntnis der Kontaktfläche des zu untersuchenden Materials auf den Elektroden notwendig. Die untersuchten Fe-MOF Kristalle wurden unter dem Lichtmikroskop gemessen, um die Kristalllänge und den Kristalldurchmesser zu bestimmen. Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen (beispielsweise in Abb. 73) konnte allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob eine planare Auflagefläche oder eine Berührungsgerade der Kristalle auf den Elektroden vorliegt. Um dies abschätzen zu können, wurden die Kristalle zusätzlich mit Hilfe eines konfokalen Lasermikroskops untersucht. Aufnahmen und Profilmessungen mittels konfokalem Lasermikroskop von zwei Kristallen mit verschiedenen Durchmessern sind in Abb. 67 gezeigt.

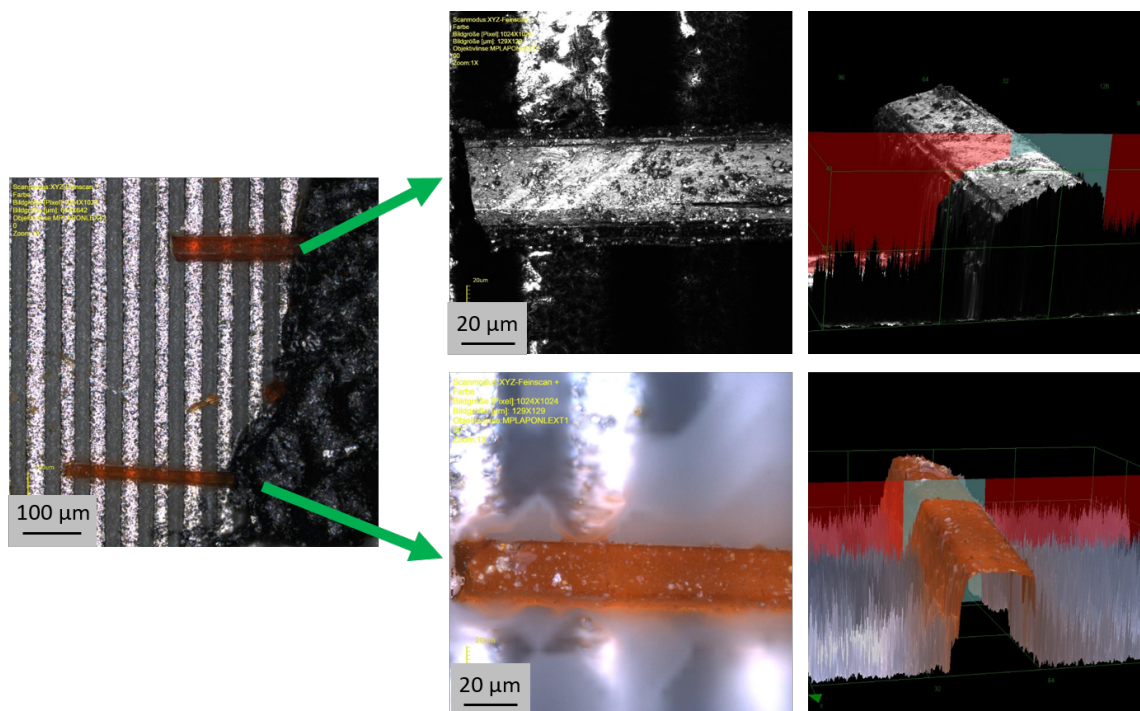


Abbildung 67: Aufnahmen mittels konfokalem Lasermikroskop zweier Fe-MOF Kristalle verschiedener Durchmesser. Links ist eine Übersichtsaufnahme gezeigt, in der Mitte und rechts sind Profilmessungen in verschiedenen Ansichten dargestellt.

Wie in Abb. 67 erkennbar ist, weisen die Kristalle annähernd planare Flächen und abgerundete Kanten auf. Diese Beobachtung stimmt mit dem mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten orthorhombischen Kristallsystem der Fe-MOF Kristalle (Abschnitt 6.1.3) überein. Im Folgenden wird daher von einer planaren Auflagefläche der Kristalle auf der IDE ausgegangen. Die Breite der Auflagefläche der Kristalle auf der IDE wurde am konfokalen Lasermikroskop gemessen und mit dem am Lichtmikroskop gemessenen Kristalldurchmesser korreliert. [138] Dieses ist in Abb. 68 veranschaulicht.

## 6.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen

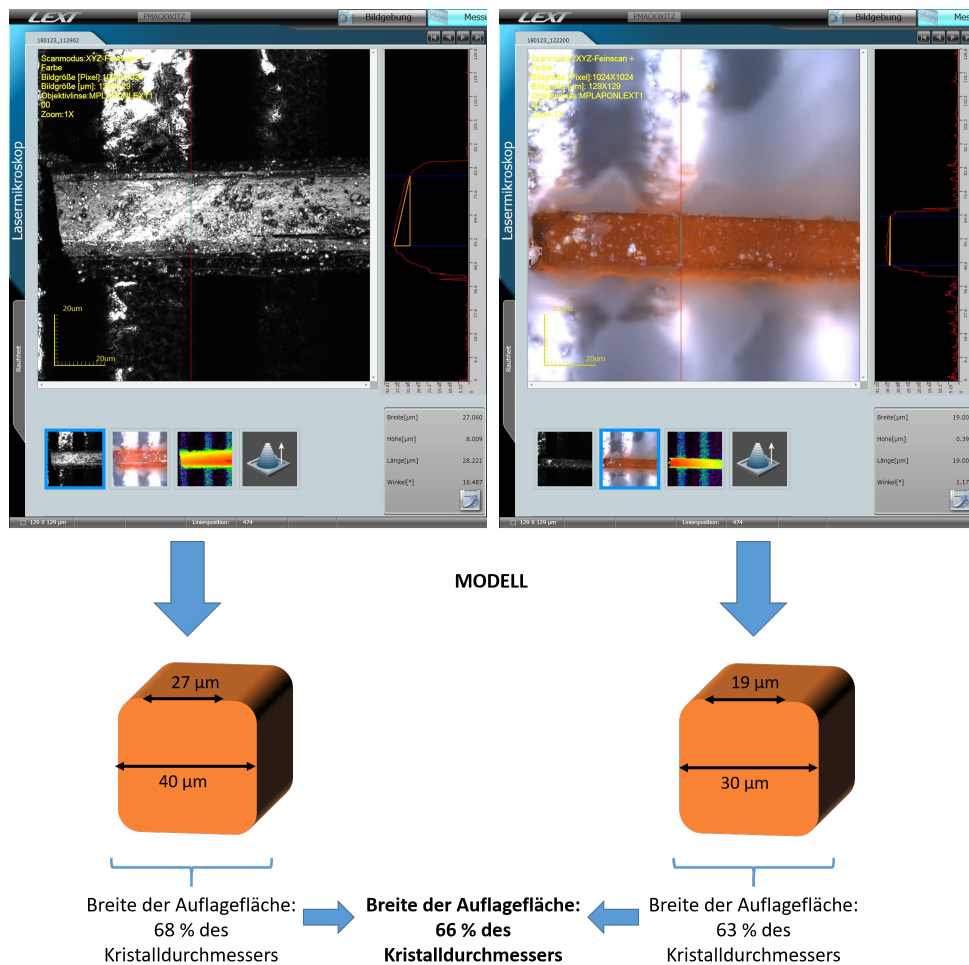


Abbildung 68: Ermittlung der Breite der Auflagefläche zur Abschätzung der Kontaktfläche der Fe-MOF Kristalle auf der IDE mit Hilfe von Profilmessungen mittels konfokalem Lasermikroskop. [138]

Wie in Abb. 67 gezeigt ist, entsprechen 63 beziehungsweise 68 % des Kristalldurchmessers der Breite der Auflagefläche auf den Elektrodenfingern. Gemittelt ergibt sich damit ein Korrekturfaktor von  $0.66 \pm 0.03$ . Mit Hilfe dieses Korrekturfaktors lässt sich die Kontaktfläche der Kristalle anhand der mittels Lichtmikroskop bestimmten Kristalldurchmesser abschätzen. Aus den ermittelten Kontaktflächen wurde die Protonenleitfähigkeit der Kristalle nach Gl. 6.4 berechnet. [138]

Bei der untersuchten Pulverprobe wurde die Kontaktfläche bestimmt, indem die Belegungsfläche auf der IDE mit der Software ImageJ berechnet wurde (Abb. 69).

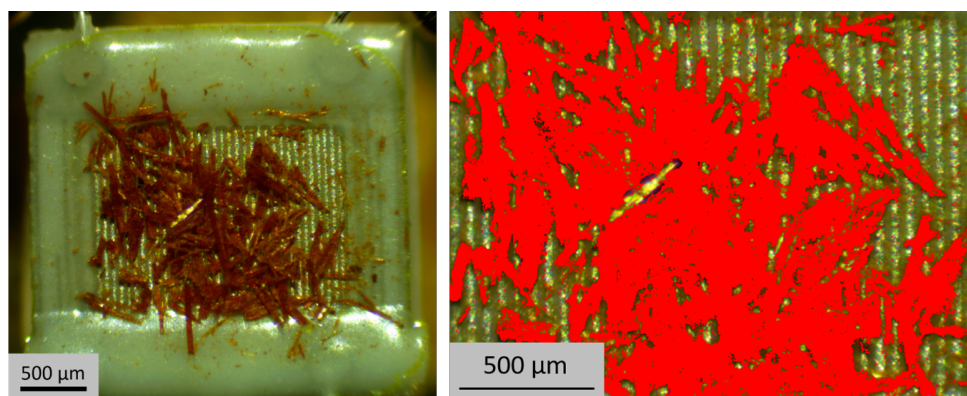


Abbildung 69: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Pulverprobe (Fe-MOF7) auf der IDE. Rechts ist die Rotfärbung der Kristalle zur Ermittlung der Belegungsfläche gezeigt. [138]

Die Kristalle konnten über eine Rotfärbung (Abb. 69, rechts) von dem Hintergrund separiert werden, sodass die Fläche des eingefärbten Bereichs nach entsprechender Skalierung ermittelt werden konnte. Die ermittelte Kontaktfläche beträgt (unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors) nach Gl. 6.2  $0,029 \text{ mm}^2$ . Mit Gl. 6.3 konnte anschließend die Protonenleitfähigkeit der Probe berechnet werden. [138]

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben ist, sollten die MOFs, die potentiell als Protonenleiter in PEM-FCs verwendet werden, eine von den Betriebsparametern, wie der relativen Feuchte, unabhängige Protonenleitung aufweisen. Daher wurden die Fe-MOFs im ersten Schritt auf die Abhängigkeit der Protonenleitung von der relativen Feuchte untersucht. Dazu wurde ein Fe-MOF Kristall (Fe-MOF2, lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. 73) senkrecht auf der IDE positioniert und bei  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  mit verschiedenen relativen Feuchten (im Stickstoffstrom,  $50 \text{ mL/min}$ ) beaufschlagt. Die aufgenommenen Impedanzspektren sind in Abb. 70 gezeigt.

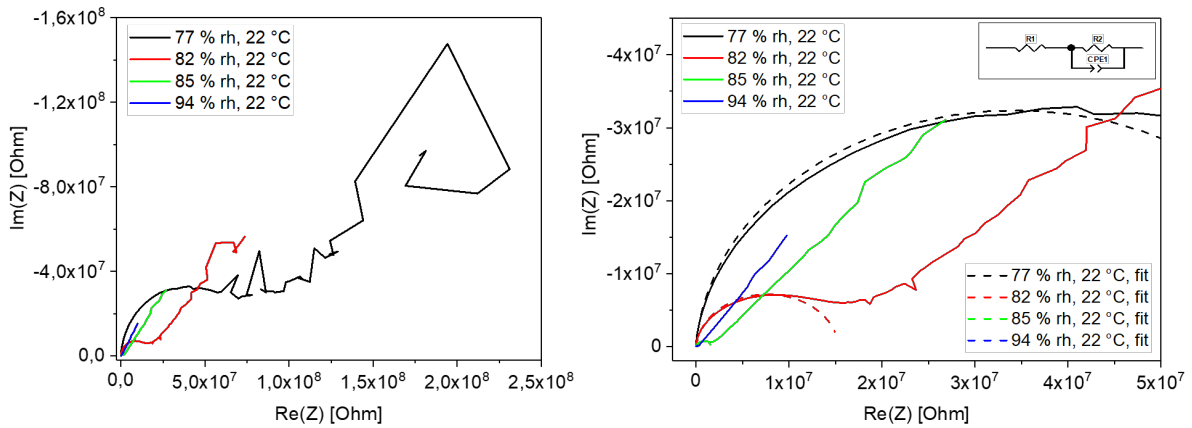


Abbildung 70: Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 (senkrecht zur IDE) in Abhängigkeit der relativen Feuchte im Stickstoffstrom (50 mL/min) bei 22 °C (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen mittels Ersatzschaltbild (*fits*; rechts).

Die Impedanzspektren von Fe-MOF2 (Abb. 70) zeigen die für Protonenleitungsprozesse charakteristische Form aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen und einem kapazitiven Anteil bei niedrigen Frequenzen (Abschnitt 6.5.2). [2, 11, 15, 23] Die Impedanz von Fe-MOF2 (Abb. 70) zeigt zudem eine deutliche Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Sie nimmt mit steigender relativer Feuchte ab, welches auf einen verbesserten Protonentransport im Material bei hohen relativen Feuchten deutet. Besonders bei niedrigen relativen Feuchten ist ein hohes Signalrauschen im Bereich niedriger Frequenzen in den Impedanzspektren zu erkennen, da hier im Grenzbereich des Messgeräts gemessen wurde. [138]

Im Vergleich zum Kristall wurden Impedanzspektren einer Pulverprobe (Fe-MOF7, lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. 69) aufgenommen. Die Pulverprobe gibt das Impedanzverhalten und die Protonenleitfähigkeit bei einer statistischen Verteilung der Kristallorientierungen auf der IDE wieder. Die Impedanzspektren bei verschiedenen relativen Feuchten und 22 bis 23 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min) sind in Abb. 71 gezeigt.

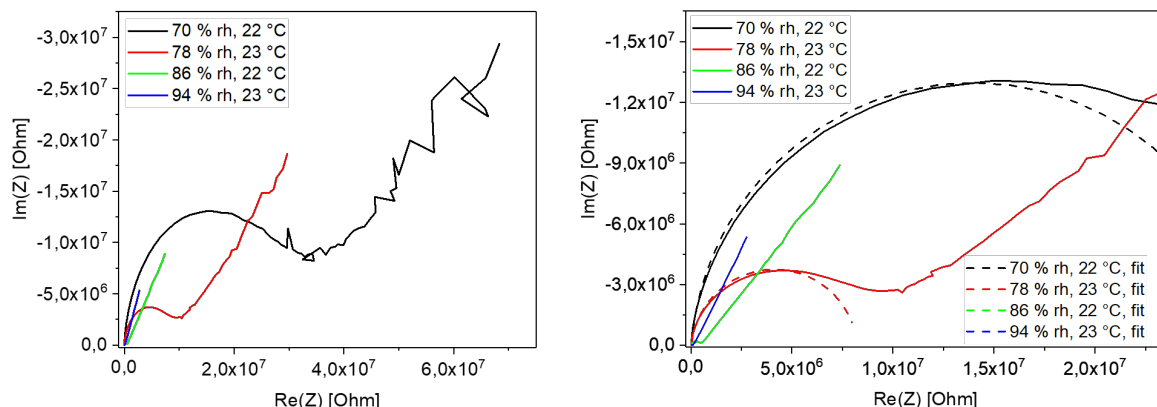


Abbildung 71: Impedanzspektren der Pulverprobe Fe-MOF7 in Abhängigkeit der relativen Feuchte im Stickstoffstrom (50 mL/min) bei 22-23 °C (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen mittels Ersatzschaltbild (*fit*; rechts).

Die Impedanz nimmt ebenfalls bei der Pulverprobe (Abb. 71) mit steigender relativer Feuchte ab. Dieses weist ebenso auf einen verbesserten Protonentransport bei höheren relativen Feuchten hin. Der Protonentransport kann bei der Pulverprobe intrinsisch oder extrinsisch stattfinden. [60] Hinweise darauf können aus dem Vergleich der Protonenleitfähigkeiten des Kristalls und des Pulvers erhalten werden. Die Protonenleitfähigkeit lässt sich, wie zuvor beschrieben, aus den Kontaktflächen und den Protonenwiderständen ermitteln. Die Protonenwiderstände sind aus den Anpassungen an den Bereich hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit dem zuvor beschriebenen Ersatzschaltbild aus einem Vorwiderstand in Serienschaltung zu einem parallel geschalteten  $R$ - $CPE$ -Glied (Abschnitt 6.5.2) berechnet worden. [138] Die Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild und die ermittelten Protonenleitfähigkeiten sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild und der berechneten Protonenleitfähigkeiten von Fe-MOF2 und Fe-MOF7 in Abhängigkeit der relativen Feuchte bei 22-23 °C. [138]

Probe	Relative Feuchte [%]	Chi-Sqr	Protonenwiderstand [Ohm]	Fehler Widerstand [%]	Protonenleitfähigkeit [S/cm]
Fe-MOF2 Kristall	77	0,0304	$6,85 \cdot 10^7$	2,45	$1,33 \cdot 10^{-5}$
	82	0,0274	$1,53 \cdot 10^7$	2,40	$5,94 \cdot 10^{-5}$
	85	0,0163	$1,61 \cdot 10^6$	2,56	$5,65 \cdot 10^{-4}$
	94	0,0129	$2,74 \cdot 10^5$	3,88	$3,32 \cdot 10^{-3}$
Fe-MOF7 Pulver	70	0,0223	$2,79 \cdot 10^7$	2,20	$2,47 \cdot 10^{-7}$
	78	0,0215	$8,20 \cdot 10^6$	2,28	$8,41 \cdot 10^{-7}$
	86	0,0144	$4,74 \cdot 10^5$	2,20	$1,84 \cdot 10^{-5}$
	94	0,0129	$6,05 \cdot 10^4$	5,42	$1,14 \cdot 10^{-4}$

Dabei gibt der Wert von *Chi-Squared* (Chi-Sqr) das Quadrat der Standardabweichung zwischen den gemessenen Daten und den Anpassungen an.

Zur besseren Übersicht sind die ermittelten Protonenleitfähigkeiten des Kristalls und der Pulverprobe (logarithmische Darstellung) in Abhängigkeit der relativen Feuchte bei einer Temperatur von 22 bis 23 °C in Abb. 72 dargestellt.

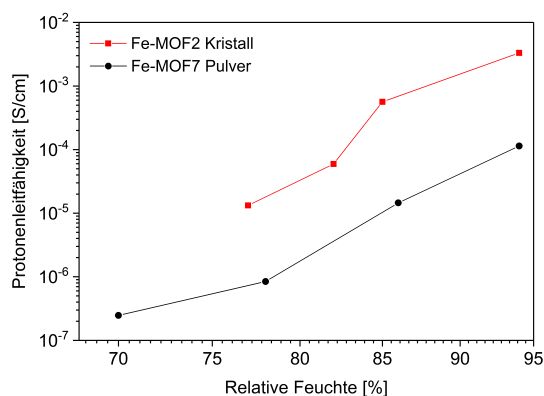


Abbildung 72: Protonenleitfähigkeit des Kristalls Fe-MOF2 (senkrecht zur IDE, rot) im Vergleich zur Pulverprobe (Fe-MOF7, schwarz) bei unterschiedlichen relativen Feuchten (22-23 °C in 50 mL/min Stickstoff). [138]

Wie Tab. 14 und Abb. 72 entnommen werden kann, nimmt die Protonenleitfähigkeit

des Kristalls (Fe-MOF2, senkrecht zur IDE) und der Pulverprobe (Fe-MOF7) bei steigender relativer Feuchte zu. Dieses lässt vermuten, dass der Protonentransport innerhalb der eindimensionalen Porenkanäle durch *bulk*-Wassermoleküle und das ausgedehnte Wasserstoffbrücken-Netzwerk vermittelt wird. Ein Protonentransport überwiegend über funktionelle Gruppen sollte eine geringere Abhängigkeit von der relativen Feuchte aufweisen. Zudem zeigt sich, dass die Protonenleitfähigkeit der Pulverprobe um eine bis zwei Größenordnungen geringer ist als die des Kristalls, der senkrecht zur IDE orientiert ist. Aus diesen Ergebnissen lässt sich nach Cheetham et al. [60] zunächst vermuten, dass Korngrenzen-Effekte und ein (teilweise) extrinsischer Protonentransport im Pulver zu einer Verringerung der Protonenleitfähigkeit führt. [138] Dieses wird nachfolgend genauer diskutiert.

Aufgrund der statistischen Orientierung der Kristalle auf der IDE kann bei der Pulverprobe lediglich eine isotrope Protonenleitfähigkeit bestimmt werden. Um Anisotropie-Effekte nachzuweisen, wurde ein Kristall in verschiedenen Orientierungen (senkrecht und parallel zur Elektrodenstruktur) auf die IDE eines Sensorsubstrats aufgebracht. Zunächst werden die Ergebnisse dargestellt und anschließend im Vergleich diskutiert. Lichtmikroskopische Aufnahmen des Kristalls Fe-MOF2 senkrecht und parallel auf der IDE sind in Abb. 73 gezeigt.

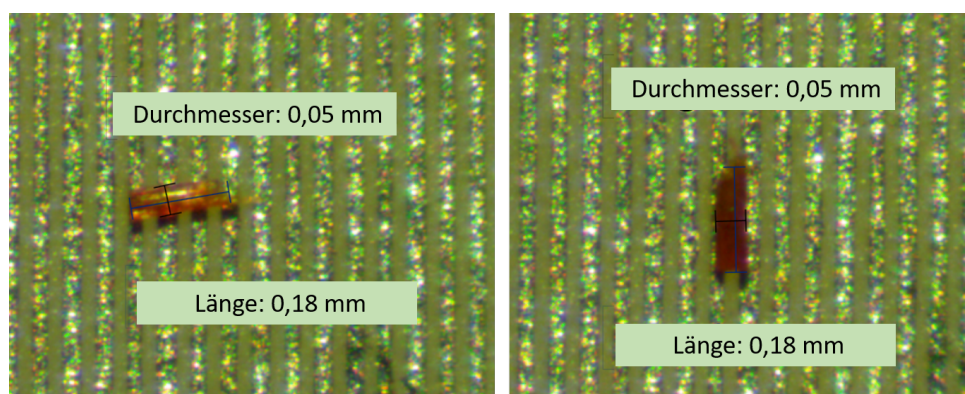


Abbildung 73: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Kristalls Fe-MOF2 senkrecht (links) und parallel (rechts) auf der IDE. [138]

Die aufgenommenen Impedanzspektren in Abhängigkeit der Kristallorientierung auf der

IDE bei 22 °C und 85 % rh (im Stickstoffstrom, 50 mL/min) sind in der Nyquist- und Bode-Darstellung in Abb. 74 gezeigt.

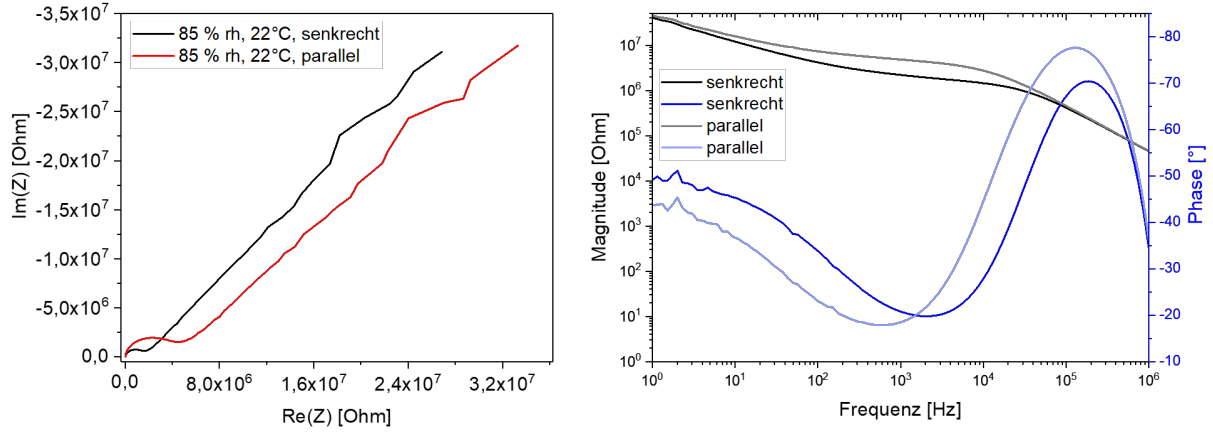


Abbildung 74: Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE bei 22 °C und 85 % rh (in Stickstoff, 50 mL/min) in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (rechts). [138]

In Abb. 74 ist erkennbar, dass sich das Impedanzverhalten des Kristalls Fe-MOF2 für eine senkrechte und parallele Orientierung zur IDE wesentlich unterscheidet. Dieses lässt sich in der vergrößerten Darstellung (Abb. 75) des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren deutlicher erkennen. Die Anpassungen an den Bereich hoher Frequenzen mit dem zuvor beschriebenen Ersatzschaltbild werden ebenfalls gezeigt und die Ergebnisse in Tab. 15 zusammengefasst.

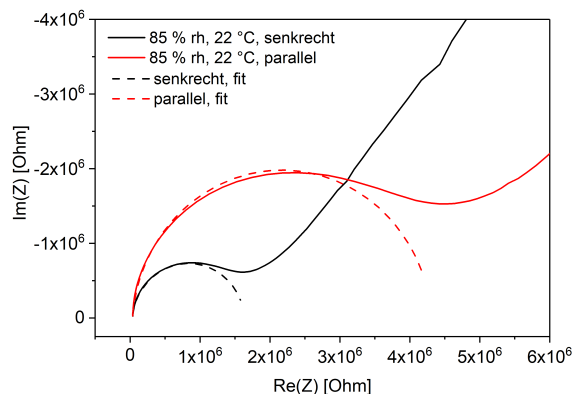


Abbildung 75: Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 senkrecht und parallel auf der IDE mit Anpassungen (*fits*) mittels Ersatzschaltbild. [138]

Die Impedanz des Kristalls senkrecht zur IDE ist deutlich geringer als die Impedanz des Kristalls, wenn er parallel zur IDE orientiert ist (Abb. 75). Bei der senkrechten Orientierung wird die Impedanz in [011]-Richtung des Kristalls gemessen, wohingegen bei einer parallelen Orientierung in [100]-Richtung gemessen wird (Abb. 30). Die ermittelte Protonenleitfähigkeit des Kristalls ist entlang der [011]-Richtung mit  $5,65 \cdot 10^{-4}$  S/cm eine Größenordnung größer als entlang der [100]-Richtung mit  $2,00 \cdot 10^{-5}$  S/cm (bei 22 °C und 85 % rh). [138]

Um die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse zu gewährleisten, wurde ein weiterer Kristall (Fe-MOF6) in senkrechter und paralleler Orientierung zur IDE impedanzspektroskopisch untersucht. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Fe-MOF6 in beiden Orientierungen auf der IDE sind in Abb. 76 gezeigt.

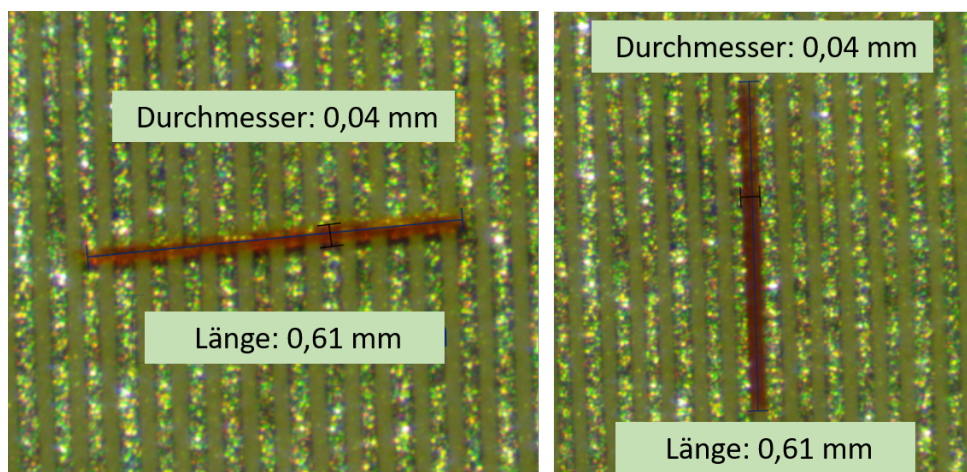


Abbildung 76: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Kristalls Fe-MOF6 senkrecht (links) und parallel (rechts) auf der IDE.

Die aufgenommenen Impedanzspektren von Fe-MOF6 senkrecht und parallel auf der IDE sind in der Nyquist- und Bode-Darstellung bei 22 bis 23 °C und 95 % rh (in Stickstoff, 50 mL/min) in Abb. 77 dargestellt.

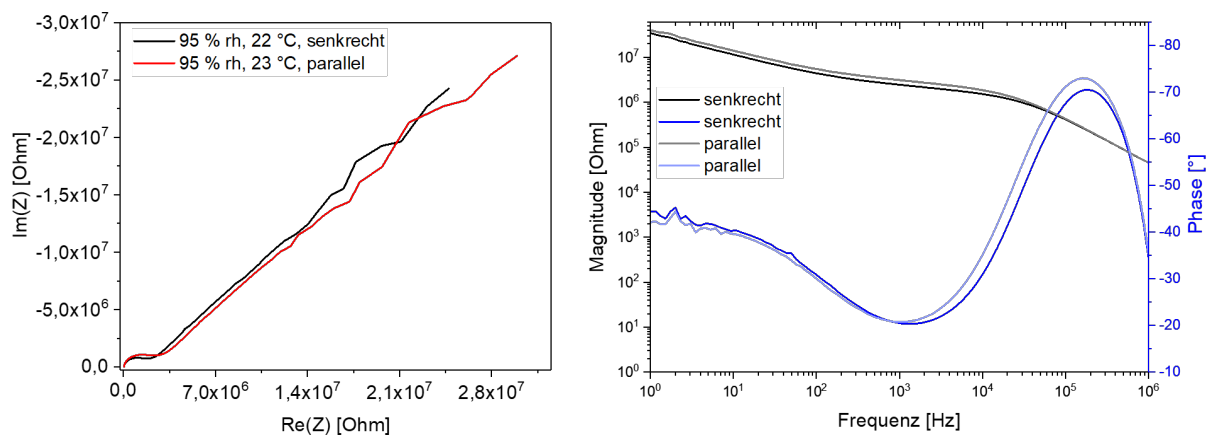


Abbildung 77: Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF6 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE bei 22-23 °C und 95 % rh (in Stickstoff, 50 mL/min) in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (rechts).

Aus Abb. 77 kann entnommen werden, dass sich das Impedanzverhalten des Kristalls Fe-MOF6 für eine senkrechte und parallele Orientierung zur IDE unterscheidet. Zur besseren Übersicht ist der Bereich hoher Frequenzen der Impedanzspektren vergrößert mit den

## 6.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen

Anpassungen des beschriebenen Ersatzschaltbildes in Abb. 78 gezeigt und die Ergebnisse in Tab. 15 zusammengefasst.

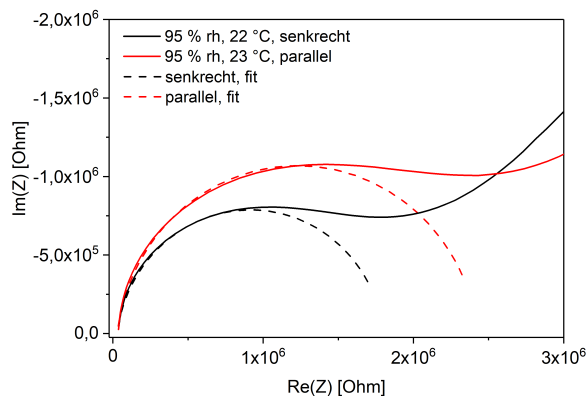


Abbildung 78: Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF6 senkrecht (schwarz) und parallel (rot) auf der IDE mit Anpassungen (*fits*) mittels Ersatzschaltbild.

Wie in Abb. 78 erkennbar ist, ist die Impedanz des Kristalls senkrecht zur IDE deutlich geringer als in paralleler Orientierung. Die berechnete Protonenleitfähigkeit des Kristalls beträgt in [011]-Richtung  $2,13 \cdot 10^{-3}$  S/cm und in [100]-Richtung  $2,14 \cdot 10^{-5}$  S/cm bei 22 bis 23 °C und 95 % rh. Damit liegen zwei Größenordnungen zwischen den Protonenleitfähigkeiten entlang der [011]- und [100]-Richtung des Kristalls. [138]

Um die Ergebnisse der ermittelten Protonenleitfähigkeiten der Kristalle und der Pulverprobe im Vergleich zu diskutieren, sind die entsprechenden Daten in Tab. 15 zusammengefasst worden.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild und der berechneten Protonenleitfähigkeiten von Fe-MOF2, Fe-MOF6 (Abkürzungen: *s* für senkrecht und *p* für parallel) und Fe-MOF7 (Pulverprobe) bei 22-23 °C. [138]

Probe	Relative Feuchte [%]	Chi-Sqr	Protonenwiderstand [Ohm]	Fehler Widerstand [%]	Protonenleitfähigkeit [S/cm]
Fe-MOF2-s	85	0,0163	$1,61 \cdot 10^6$	2,56	$5,65 \cdot 10^{-4}$
Fe-MOF2-p	85	0,0202	$4,28 \cdot 10^6$	2,30	$2,00 \cdot 10^{-5}$
Fe-MOF7	86	0,0144	$4,74 \cdot 10^5$	2,20	$1,84 \cdot 10^{-5}$
Fe-MOF6-s	95	0,0175	$1,77 \cdot 10^6$	2,90	$2,13 \cdot 10^{-3}$
Fe-MOF6-p	95	0,0208	$2,40 \cdot 10^6$	2,90	$2,14 \cdot 10^{-5}$
Fe-MOF7	94	0,0129	$6,05 \cdot 10^4$	5,42	$1,14 \cdot 10^{-4}$

Der Vergleich der Protonenleitfähigkeiten von Fe-MOF2 und Fe-MOF6 (Tab. 15) zeigt, dass bei beiden Kristallen die höchste Protonenleitfähigkeit in [011]-Richtung (Kristall senkrecht zur IDE) gemessen wurde. Wie in der strukturellen Charakterisierung (Abschnitt 6.1.3) beschrieben wurde, liegt das eindimensionale Porensystem des Materials in [011]-Richtung vor. Das bedeutet, dass der Protonentransport im Fe-MOF bevorzugt entlang des Porensystems stattfindet (schematische Darstellung in Abb. 79). Dieses lässt sich auch damit begründen, dass das Porensystem über ein weitreichendes Wasserstoffbrücken-Netzwerk verfügt, welches den Protonentransport vermitteln kann und damit eine wichtige Rolle für die Protonenleitfähigkeit im Fe-MOF spielt. Anhand dieser Ergebnisse konnte die Anisotropie der Protonenleitung im Material nachgewiesen werden. [138]

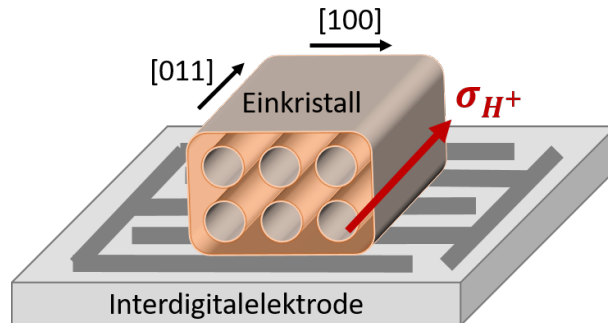


Abbildung 79: Schematische Darstellung eines Fe-MOFs auf der IDE. Die Porenkanäle im Material sind senkrecht zur IDE orientiert ([011]-Richtung des Kristalls).

In der Literatur wurden anisotrope Protonenleitfähigkeiten an MOF-Kristallen gemessen, die sich für unterschiedliche Kristallorientierungen um zwei Größenordnungen unterscheiden. [15, 16] Bei den Fe-MOF Kristallen wurden unterschiedliche Größenordnungen für die anisotrope Protonenleitung von Fe-MOF2 und Fe-MOF6 ermittelt. Dieses Ergebnis ist vermutlich auf Defekte in der Kristallstruktur zurückzuführen. Möglicherweise hat die unterschiedliche relative Feuchte bei den Messungen ebenfalls einen Einfluss auf den Unterschied in der Größenordnung der Protonenleitfähigkeit. [138] Um diese These zu stützen, müssten weitere Untersuchungen an diesen Materialien durchgeführt werden.

Im Folgenden werden die anisotrope Protonenleitfähigkeit der Kristalle und die isotrope Protonenleitfähigkeit der Pulverprobe miteinander verglichen. Die Protonenleitfähigkeit (Tab. 15) des Pulvers bei 86 % rh ist geringer als die Protonenleitfähigkeit des Kristalls Fe-MOF2 in [011]-Richtung und in der gleichen Größenordnung wie die des Kristalls in [100]-Richtung. Im Vergleich dazu liegt die Protonenleitfähigkeit des Pulvers bei 94 % rh zwischen den Protonenleitfähigkeiten des Kristalls Fe-MOF6 in [011]- und [100]-Richtung. Dass die Protonenleitfähigkeit des Pulvers in der Größenordnung der Protonenleitfähigkeit der [100]-Richtung der Kristalle liegt, deutet auf eine intrinsische Protonenleitung im Material hin. Bei einer extrinsischen Protonenleitung sollten sich die Größenordnungen der Protonenleitfähigkeiten von Pulver und Kristall deutlicher unterscheiden. [60] Da im Kristall eine Vorzugsrichtung des Protonentransports in [011]-Richtung vorliegt, kann die im Vergleich dazu geringere Protonenleitfähigkeit im Pulver mit der statistischen Verteilung der Kristallorientierungen erklärt werden. Bei der Pulverprobe sind vermutlich vergleichsweise wenige Kristalle senkrecht zur IDE orientiert, weshalb insgesamt eine geringere Protonenleitfähigkeit ermittelt wurde. [138]

Aus den bisher diskutierten Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse auf den Protonentransport in Fe-MOF ziehen. Für die Aufklärung der zugrundeliegenden Mechanismen der Protonenleitung ist die Kenntnis der Aktivierungsenergie notwendig. [11] Dazu wurde ein Fe-MOF Kristall, der senkrecht zur IDE orientiert wurde, bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Eine lichtmikroskopische Aufnahme des Kristalls Fe-MOF3, der senkrecht zur IDE orientiert ist, ist in Abb. 80 gezeigt.

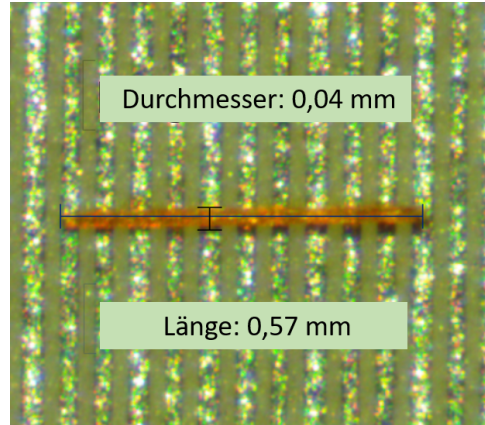


Abbildung 80: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kristalls Fe-MOF3 senkrecht auf der IDE.

Die bei verschiedenen Temperaturen (22 bis 50 °C) aufgenommenen Impedanzspektren von Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) bei 84 bis 86 % rh im Stickstoffstrom (50 mL/min) sind in Abb. 81 dargestellt.

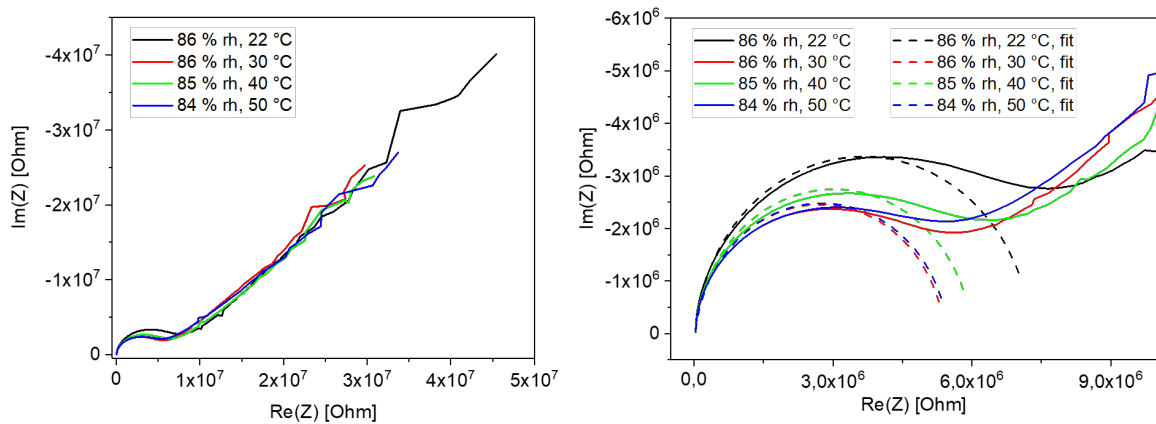


Abbildung 81: Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) in Abhängigkeit der Temperatur bei 84-86 % rh im Stickstoffstrom (50 mL/min) (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen (*fits*; rechts) mittels Ersatzschaltbild.

In Abb. 81 ist erkennbar, dass die Impedanz des Kristalls in Abhängigkeit der Temperatur variiert. Die Impedanz nimmt zunächst aufgrund der steigenden Mobilität der Protonen bei Temperaturerhöhung [16] von 22 °C auf 30 °C ab. Sie nimmt allerdings bei Erhö-

## 6.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung von Protonenleitungsprozessen in metallorganischen Gerüstverbindungen

---

hung auf 40 °C zu und bei Erhöhung auf 50 °C wieder ab. Die unerwartete Zunahme der Impedanz bei 40 °C lässt sich mit der in Abschnitt 6.1.3 beschriebenen Phasentransformation im Material erklären. Durch die Phasentransformation kommt es vermutlich zu einer verringerten Protonenleitung. Bei 50 °C könnte die Gerüststruktur soweit zerstört sein, dass große Poren und Defekte im Material vorliegen, die eine Verbesserung der Protonenleitung zur Folge haben. Dieses ist ebenfalls anhand der berechneten Protonenleitfähigkeiten erkennbar. [138] Die Ergebnisse der Anpassungen mittels Ersatzschaltbild und die berechneten Protonenleitfähigkeiten sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen mittels Ersatzschaltbild der Impedanzspektren von Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) bei 84-86 % rh (im Stickstoffstrom, 50 mL/min) in Abhängigkeit der Temperatur. [138]

Temperatur [°C]	Relative Feuchte [%]	Chi-Sqr	Protonen- widerstand [Ohm]	Fehler Widerstand [%]	Protonenleit- fähigkeit [S/cm]
22	86	0,0222	$1,61 \cdot 10^6$	2,38	$5,23 \cdot 10^{-4}$
30	86	0,0243	$5,38 \cdot 10^6$	2,37	$7,04 \cdot 10^{-4}$
40	85	0,0237	$5,98 \cdot 10^6$	2,38	$6,34 \cdot 10^{-4}$
50	84	0,0278	$5,46 \cdot 10^6$	2,62	$6,94 \cdot 10^{-4}$

Aus der Arrhenius-Darstellung ( $\ln(\sigma T)$  gegen  $1/T$ ) lässt sich die Aktivierungsenergie der Protonenleitung berechnen, um Aussagen über den vorliegenden Protonenleitungsmechanismus treffen zu können. [11]

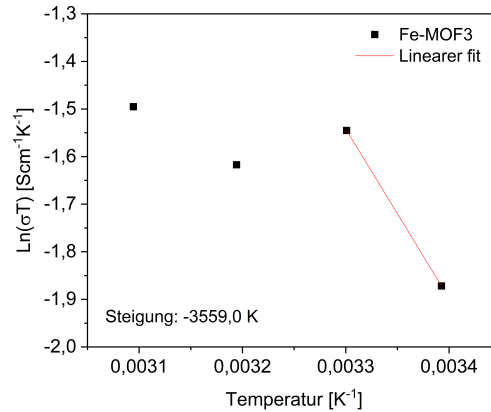


Abbildung 82: Arrhenius-Darstellung der Protonenleitfähigkeit des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE). [138]

Aus der Steigung der linearen Anpassung lässt sich mit Gl. 6.5 die Aktivierungsenergie berechnen. Die Steigung der linearen Anpassung (Abb. 82) beträgt  $m = -3559,0 \text{ K}$  und die daraus ermittelte Aktivierungsenergie  $0,3 \text{ eV}$ . Zur Berechnung der Aktivierungsenergie wurden lediglich die Messpunkte bei  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  herangezogen, da im Material eine Phasentransformation ab  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (bei  $85 \text{ \% rh}$ ) stattfindet. Die Messdaten oberhalb von  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  sind daher für die Ermittlung der Aktivierungsenergie ungeeignet. Zur Fehlerabschätzung wurden die ermittelten Protonenleitfähigkeiten einzelner Kristalle, deren Impedanz unter gleichen Bedingungen (Tab. 14, 15 und 16) gemessen wurde, miteinander verglichen. Aus der daraus kalkulierten Abweichung der Protonenleitfähigkeiten von  $13 \text{ \%}$  wurde der Fehler der Aktivierungsenergie abgeschätzt. Diese Abweichung lässt sich vermutlich auf Defekte in den Kristallen zurückführen. Die ermittelte Aktivierungsenergie von  $0,3 \pm 0,2 \text{ eV}$  weist auf einen Grotthuss-Mechanismus [11] der Protonenleitung hin. Dieser Mechanismus wird durch die zuvor beschriebene Wasserstoffbrücken- beziehungsweise Wassermolekül-vermittelte Protonenleitung in den Porenkanälen begünstigt. [138] Die Aktivierungsenergie des Kristalls ist größer als die Aktivierungsenergie des reinen Fluids ( $E_a \approx 0,1 \text{ eV}$  [65]), weshalb von einer intrinsischen Protonenleitung im Kristall ausgegangen werden kann. [60]

## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Impedanzspektroskopie hinsichtlich ihrer Eignung zur Charakterisierung von Transporteigenschaften poröser Materialien untersucht. Dazu wurden zum einen die Photoaktivierung von nanostrukturiertem Indiumoxid analysiert und zum anderen Protonenleitungsprozesse in metallorganischen Gerüstverbindungen.

Nanostrukturiertes Indiumoxid ist ein vielversprechendes Material zur Herstellung von resistiven Halbleitersensoren, da es eine hohe Sensitivität auf oxidierende Gase zeigt. Durch eine Photoaktivierung des Materials ist die Verwendung des Sensors bei Raumtemperatur möglich. Die der Photoaktivierung zugrundeliegenden Prozesse beziehungsweise die mechanistische Aufklärung sind immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Impedanzverhalten von makroporösem und mesoporösem Indiumoxid unter konstanter Beleuchtung und während der Regeneration untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Photoaktivierung der Materialien unter Beleuchtung stattfindet, die vergleichsweise schnell abläuft. Aufgrund von Überlagerungen und ähnlichen Zeitkonstanten war eine Separation und Identifikation der vermuteten Prozesse nur ansatzweise möglich. Die Regeneration war hingegen wesentlich langsamer, sodass im mesoporösen Material verschiedene Prozesse bei unterschiedlichen Frequenzen beobachtet werden konnten. Ein Vergleich der nanostrukturierten Indiumoxide hat gezeigt, dass die Materialmorphologie und die Struktur-Eigenschaften einen starken Einfluss auf das Impedanzverhalten der Indiumoxide aufweisen. Die unterschiedlichen Formen der Impedanzspektren wiesen darauf hin, dass in dem makroporösen Indiumoxid schnellere Prozesse von langsameren Prozessen überlagert wurden. Schnellere Prozesse waren bei dem mesoporösen Indiumoxid aufgrund der annähernd vollständigen Photoreduktion des Materials zu beobachten. Zudem ließ sich aus Untersuchungen des Impedanzverhaltens des makroporösen Indiumoxids bei verschiedenen Beleuchtungsintensitäten vermuten, dass sich Gleichgewichtsprozesse (ladungsträgererzeugend und ladungsträgerrekombinierend) in dem Material über die Lichtintensität beeinflussen lassen.

Gängige protonenleitende Materialien für Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen

(z.B. Nafion) sind zum einen sehr teuer und zeigen zum anderen eine starke Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von den Betriebsparametern, weshalb an neuartigen Materialien für dieses Anwendungsgebiet geforscht wird. Vielversprechende Materialien zur potentiellen Anwendung in PEM-FCs sind protonenleitende metallorganische Gerüstverbindungen, da ihre (strukturellen) Eigenschaften ein zielorientiertes Design des Materials im Hinblick auf eine hohe Protonenleitfähigkeit ermöglichen. Derzeit ist eine Vielzahl an verschiedenen protonenleitenden MOFs bekannt, deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aber noch nicht vollständig verstanden sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei neuartige, kristalline MOFs (isostrukturelle Lanthan-Phosphonatosulfonate und Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierte Eisen-MOFs) im Hinblick auf ihre Eignung als Protonenleiter in Abhängigkeit der Betriebsparameter (relative Feuchte und Temperatur) untersucht. Für die mechanistische Aufklärung der beteiligten Prozesse und möglicher Anisotropie-Effekte der Protonenleitung wurde das Impedanzverhalten einzelner Kristalle, die auf einer Interdigitalelektrode kontaktiert wurden, analysiert. Diese Kontaktierungsmethode hatte den Vorteil, dass keine zusätzlichen Additive verwendet werden mussten und damit die Gaszugänglichkeit der Porensysteme gewährleistet war. Die isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonate wiesen eine deutliche Abhängigkeit des Protonentransports von der relativen Feuchte auf. Erste Ergebnisse zu Anisotropie-Effekten (Vorzugsrichtung der Protonenleitung) konnten an diesen Materialien gezeigt werden. Allerdings konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden, ob die Protonenleitung bevorzugt im Porensystem des Materials stattfindet. Zudem besteht vermutlich eine Korrelation zwischen der Protonenleitung und der Anzahl an funktionellen Gruppen der Linker (Anzahl an Sulfonat-Gruppen) dieser Materialien, da LaSSPP eine höhere Protonenleitung aufwies als LaSPPP. Die höchste Protonenleitfähigkeit eines Kristalls betrug  $1,77 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  bei 50 °C und 88 % rh mit einer Aktivierungsenergie von  $0,65 \pm 0,2 \text{ eV}$ . Die Ergebnisse wiesen insgesamt auf einen *vehicle*-Mechanismus der Protonenleitung hin. Auch die Bistriazolat-*p*-Benzochinon-basierten Fe-MOFs zeigten eine deutliche Abhängigkeit des Protonentransports von der relativen Feuchte. Aufgrund der Morphologie der Kristalle war eine eindeutige Zuordnung der Porenrichtung im Material auf der IDE möglich, sodass

Anisotropie-Effekte der Protonenleitung untersucht und nachgewiesen werden konnten. Anhand der untersuchten Proben konnte gezeigt werden, dass die Protonenleitung in den eindimensionalen Porenkanälen des Materials ([011]-Richtung) stattfindet und demnach durch Wassermoleküle und das ausgedehnte Wasserstoffbrücken-Netzwerk vermittelt wird. Für die Bestimmung der Protonenleitungsmechanismen konnte die Aktivierungsenergie des Materials aufgrund der thermischen Instabilität (Phasentransformation ab 40 °C) nur abgeschätzt werden. Die höchste Protonenleitfähigkeit wurde in [011]-Richtung ermittelt und betrug  $3,32 \cdot 10^{-3}$  S/cm bei 22 °C und 94 % rh mit einer Aktivierungsenergie von  $0,3 \pm 0,2$  eV. Zusammenfassend wiesen die Ergebnisse auf einen Grotthuss-Mechanismus der Protonenleitung hin.

## 8 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werfen Fragestellungen für weiterführende Untersuchungen auf.

Bei der impedanzspektroskopischen Untersuchung der nanostrukturierten Indiumoxide wurden verschiedene Effekte während der Photoaktivierung und der anschließenden Regeneration beobachtet. Das Impedanzverhalten unter Beleuchtung wies auf mehrere kurzzeitige Gleichgewichtszustände in dem Material hin, wovon in dieser Arbeit die erste Gleichgewichtseinstellung genauer untersucht wurde. Hier wären Langzeituntersuchungen interessant, um Langzeiteffekte der Photoaktivierung aufklären zu können. Des Weiteren war eine vollständige Prozessidentifikation und Mechanismenaufklärung der Photoaktivierung nicht möglich, da vermutlich eine Überlagerung mehrerer Prozesse, die miteinander im Gleichgewicht stehen, vorliegt. An dieser Stelle könnten weitere Experimente durchgeführt werden, die eine Identifizierung einzelner Prozesszusammenhänge ermöglichen. Ein Vergleich verschiedener Atmosphären (oxidierend oder reduzierend) sollte beispielsweise Einflüsse auf die Photoaktivierung des Materials haben, da die Belegung der Indiumoxidoberfläche mit Sauerstoff variiert werden würde. Eine andere Möglichkeit wäre, anstelle von Pulverproben Einkristalle zu untersuchen, um Einflüsse wie Korngrenzeneffekte zu minimieren und so Mechanismen besser aufklären zu können. Durch Messungen der Bandlücke beziehungsweise der elektronischen Eigenschaften der nanostrukturierten Indiumoxide, beispielsweise mittels UV-VIS Spektroskopie oder Photoelektronenspektroskopie, könnten die gemachten Annahmen und Erklärungsansätze bezüglich der zur Photoaktivierung benötigten Energien weitergehend untersucht werden. Zusätzlich könnte eine Untersuchung der Photoaktivierung des Materials mit Licht verschiedener Wellenlängen durchgeführt werden.

Bei den impedanzspektroskopischen Untersuchungen an metallorganischen Gerüstverbindungen könnten, anstelle der verwendeten kommerziell erhältlichen Sensorsubstrate mit U-förmiger Heizeranordnung um die IDE, Elektroden mit rückseitigem Heizer verwendet werden. Dadurch sollten die Störungen während des Heizerbetriebs minimiert werden, so dass direkt auf dem Substrat geheizt werden könnte. Dies würde die Messzeit verkürzen, da

die thermische Trägheit des Faraday-Käfigs umgangen werden würde. Dazu müsste der Messaufbau dahingehend verändert werden, dass das Trägergas ebenfalls entsprechend vortemperiert wird, um eine Kondensation im Messaufbau bei hohen relativen Feuchten zu vermeiden. Zudem könnte der Einfluss verschiedener Elektrodengeometrien und variabler Elektrodenabstände untersucht werden. Dadurch könnten beispielsweise orts aufgelöste (tomographische) Informationen über die Protonenleitung in den Materialien erhalten werden. Für die Aufklärung von Protonenleitungsmechanismen, insbesondere von Anisotropie-Effekten, wären ein Modellmaterial wünschenswert, das eine Zuordnung des Porensystems auf der IDE anhand der Materialmorphologie analog zu den in dieser Arbeit untersuchten Fe-MOFs zulässt. Bei diesen Materialien würde eine höhere Temperaturstabilität zu einer Bestimmung der Aktivierungsenergie mit geringerem Fehler und damit zu einer eindeutigeren Bestimmung des Protonenleitungsmechanismus führen. Des Weiteren könnten in systematischen Untersuchungen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der MOFs (des Modellmaterials) aufgeklärt werden. Dazu könnten beispielsweise verschiedene funktionelle Gruppen an die organischen Linker angebracht werden, um den Einfluss dieser auf die Anisotropie zu untersuchen. An dieser Stelle wäre ebenfalls interessant zu untersuchen, welchen Einfluss der Porendurchmesser auf diese Effekte haben würde. Da die Protonenleitung stark von der relativen Feuchte abhängt, könnte weiterhin untersucht werden, ob und welchen Einfluss das Feuchtelevel auf die Anisotropie der Protonenleitung in dem Material hat.

## 9 Literatur

- [1] D. U. Sauer *Technische Mitteilungen* **99** (2006) 7–11.
- [2] E. Barsoukov, J. R. Macdonald Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications New Jersey: John Wiley & Sons (2005).
- [3] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann *Chemical Society Reviews* **42** (2013) 4036–4053.
- [4] T. Wagner, N. Donato, M. Tiemann in C.-D. Kohl, T. Wagner, (Herausgeber) Gas Sensing Fundamentals Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (2014) 175–211.
- [5] M. Tiemann *Chemistry – A European Journal* **13** (2007) 8376–8388.
- [6] N. Barsan, U. Weimar *Journal of Electroceramics* **7** (2001) 143–167.
- [7] N. Yamazoe, K. Shimano *Sensors and Actuators B: Chemical* **128** (2008) 566–573.
- [8] A. Gurlo, R. Riedel *Angewandte Chemie International Edition* **46** (2007) 3826–3848.
- [9] S. J. Hamrock, M. A. Yandrasits *Journal of Macromolecular Science, Part C* **46** (2006) 219–244.
- [10] K. Mazloomi, C. Gomes *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16** (2012) 3024–3033.
- [11] P. Ramaswamy, N. E. Wong, G. K. H. Shimizu *Chemical Society Reviews* **43** (2014) 5913–5932.
- [12] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi *Science* **341** (2013) 1230444.
- [13] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi *Nature* **402** (1999) 276–279.
- [14] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro *Angewandte Chemie International Edition* **43** (2004) 2334–2375.

- [15] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa *Journal of American Chemical Society* **134** (2012) 12780–12785.
- [16] R. Li, S.-H. Wang, X.-X. Chen, J. Lu, Z.-H. Fu, Y. Li, G. Xu, F.-K. Zheng, G.-C. Guo *Chemistry of Materials* **29** (2017) 2321–2331.
- [17] D. Klawinski, T. Homburg, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner *Proceedings zum Dresdner Sensor-Symposium 2017, AMA Conferences* (2017) 23–27.
- [18] W. Demtröder *Experimentalphysik 2* Springer Verlag Berlin (2005).
- [19] J. Zhang, X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: Fundamentals and Applications* London: Springer-Verlag London (2010).
- [20] F. Ciucci, C. Chen *Electrochimica Acta* **167** (2015) 439–454.
- [21] J. E. B. Randles *Discussions of the Faraday Society* **1** (1947) 11–19.
- [22] K. S. Cole, R. H. Cole *The Journal of Chemical Physics* **9** (1941) 341–351.
- [23] E. Warburg *Annalen der Physik* **303** (1899) 493–499.
- [24] T. Frelink *Technische Mitteilungen* **99** (2006) 177–183.
- [25] H. A. Kramers *Physikalische Zeitschrift* **30** (1929) 52.
- [26] R. d. L. Kronig *Optical Society of America* **12** (1926) 547–557.
- [27] C. A. Schiller, W. Strunz *Technische Mitteilungen* **99** (2006) 12–18.
- [28] H. Göhr, M. Mirnik, C. A. Schiller *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **180** (1984) 273–285.
- [29] C. C. Herrmann, G. G. Perrault, A. A. Pilla *Analytical Chemistry* **40** (1968) 1173–1174.
- [30] H.-E. Endres, S. Drost, F. Hutter *Sensors and Actuators B* **22** (1994) 7–11.

- [31] J. Gutiérrez, L. Arés, M. C. Horillo, I. Sayago, J. Agapito, L. López *Sensors and Actuators B* **4** (1991) 359–363.
- [32] H. E. Endres, K. Bock *Technische Mitteilungen* **99** (2006) 62–67.
- [33] H.-E. Endres, S. Drost *Sensors and Actuators B* **4** (1991) 95–98.
- [34] R. Igreja, C. J. Dias *Sensors and Actuators A: Physical* **112** (2004) 291–301.
- [35] A. V. Mamishev, A. R. Takahashi, Y. Du, B. C. Lesieutre, M. Zahn *Journal of Electrostatics* **56** (2002) 465–492.
- [36] A. Gurlo, N. Bârsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, W. Göpel *Sensors and Actuators B: Chemical* **47** (1998) 92–99.
- [37] T. Wagner, J. Hennemann, C.-D. Kohl, M. Tiemann *Thin Solid Films* **520** (2011) 918–921.
- [38] T. Wagner, C.-D. Kohl, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann *Sensors and Actuators B: Chemical* **187** (2013) 488–494.
- [39] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavski, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol *Sensors and Actuators B: Chemical* **98** (2004) 122–129.
- [40] W.-Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D.-D. Lee, N. Yamazoe *Sensors and Actuators B: Chemical* **46** (1998) 139–145.
- [41] W.-Y. Chung, Y.-S. Lee, D.-D. Lee *Journal of Materials Science Letters* **22** (2003) 907–909.
- [42] D. Meixner Optische Aktivierung zur Selektivitätssteigerung gegenüber reduzierenden Gasen eines Ozonsensors auf Halbleiterbasis, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen (2016).
- [43] T. Wagner, C.-D. Kohl, S. Morandi, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann *Chemistry – A European Journal* **18** (2012) 8216–8223.
- [44] S. Lany, A. Zunger *Physical Review Letters* **98** (2007) 045501.

- [45] D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner *Sensors and Actuators B* **217** (2015) 181–185.
- [46] M. Bender, N. Katsarakis, E. Gagaoudakis, E. Hourdakis, E. Douloufakis, V. Cimala, G. Kiriakidis *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 5382–5387.
- [47] S. Bianchi, E. Comini, M. Ferroni, G. Faglia, A. Vomiero, G. Sberveglieri *Sensors and Actuators B: Chemical* **118** (2006) 204–207.
- [48] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri *Sensors and Actuators B: Chemical* **65** (2000) 260–263.
- [49] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri *Sensors and Actuators B: Chemical* **78** (2001) 73–77.
- [50] G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann in F. Seitz, D. Turnbull, (Herausgeber) *Solid State Physics*, Vol. 8 Academic Press (1959) 191–323.
- [51] H. Fritzsche, B. Pashmakov, B. Claffin *Solar Energy Materials and Solar Cells* **32** (1994) 383–393.
- [52] T. Wagner, N. Donato, M. Tiemann in C.-D. Kohl, T. Wagner, (Herausgeber) *Gas Sensing Fundamentals* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (2014) 175–211.
- [53] A.-L. Li, Q. Gao, J. Xu, X.-H. Bu *Coordination Chemistry Reviews* **344** (2017) 54–82.
- [54] K. Kreuer *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 149–160.
- [55] S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K.-t. Lau, J. H. Lee *Progress in Polymer Science* **36** (2011) 813–843.
- [56] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner *Angewandte Chemie International Edition* **21** (1982) 208–209.
- [57] K.-D. Kreuer *Chemistry of Materials* **8** (1996) 610–641.

- [58] T. Soboleva, Z. Xie, Z. Shi, E. Tsang, T. Navessin, S. Holdcroft *Journal of Electroanalytical Chemistry* **622** (2008) 145–152.
- [59] M. Yoon, K. Suh, H. Kim, Y. Kim, N. Selvapalam, K. Kim *Angewandte Chemie* **123** (2011) 8016–8019.
- [60] S. Tominaka, A. K. Cheetham *RSC Advances* **4** (2014) 54382–54387.
- [61] K. Schmidt-Rohr, Q. Chen *Nature Materials* **7** (2007) 75–83.
- [62] S. J. Paddison, R. Paul *Physical Chemistry Chemical Physics* **4** (2002) 1158–1163.
- [63] M. Eikerling, A. A. Kornyshev *Journal of Electroanalytical Chemistry* **502** (2001) 1–14.
- [64] K. D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau *Materials Research Bulletin* **17** (1982) 501–509.
- [65] P. Colomban, (Herausgeber) Proton Conductors: Solids, membranes and gels-materials and devices Cambridge: Cambridge University Press (1992).
- [66] A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa *Journal of American Chemical Society* **133** (2011) 2034–2036.
- [67] A. Mallick, T. Kundu, R. Banerjee *Chemical Communications* **48** (2012) 8829–8831.
- [68] R. M. P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, L. Leon-Reina, M. Papadaki, A. C. McKinlay, R. E. Morris, K. D. Demadis, A. Cabeza *Dalton Transactions* **41** (2012) 4045–4051.
- [69] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa *Nature Materials* **8** (2009) 831–836.
- [70] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier *Electrochimica Acta* **43** (1998) 1281–1288.
- [71] H. R. Hoekstra, K. A. Gingerich *Science* **146** (1964) 1163.

- [72] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, A. W. Sleight *Inorganic Chemistry* **8** (1969) 1985–1993.
- [73] A. Gurlo, P. Kroll, R. Riedel *Chemistry – A European Journal* **14** (2008) 3306–3310.
- [74] R. L. Weiher, R. P. Ley *Journal of Applied Physics* **37** (1966) 299–302.
- [75] F. Matino, L. Persano, V. Arima, D. Pisignano, R. I. R. Blyth, R. Cingolani, R. Rinaldi *Physical Review B* **72** (2005) 085437.
- [76] P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, K. Albe *Physical Review B* **75** (2007) 153205.
- [77] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. De-Masi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, R. G. Egdell *Physical Review Letters* **100** (2008) 167402.
- [78] Y. Kanai *Japanese Journal of Applied Physics* **23** (1984) L12–L14.
- [79] J. de Wit *Journal of Solid State Chemistry* **13** (1975) 192–200.
- [80] P. Ágoston, P. Erhart, A. Klein, K. Albe *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 455801.
- [81] T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji, H. Adachi *Applied Physics Letters* **87** (2005) 051911.
- [82] S. F. J. Cox *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003) R1727–R1780.
- [83] G. H. Wirtz, H.P. Takiar *Journal of the American Ceramic Society* **64** (1981) 748–752.
- [84] Klein A., Harvey S. P., Mason T. O., Gassenbauer Y., Schafrank R. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39** (2006) 3959.
- [85] V. Golovanov, M. A. Mäki-Jaskari, T. T. Rantala, G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cornet, J. Morante *Sensors and Actuators B: Chemical* **106** (2005) 563–571.
- [86] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing *Pure and Applied Chemistry* **87** (2015) 1051–1069.

- 
- [87] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck *Nature* **359** (1992) 710–712.
- [88] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen *Journal of American Chemical Society* **114** (1992) 10834–10843.
- [89] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker *Chemistry of Materials* **6** (1994) 2317–2326.
- [90] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba *Angewandte Chemie International Edition* **45** (2006) 3216–3251.
- [91] M. Tiemann *Chemistry of Materials* **20** (2008) 961–971.
- [92] H. Rehage *Chemie in unserer Zeit* **39** (2005) 36–44.
- [93] Y. Lu *Angewandte Chemie* **118** (2006) 7826–7829.
- [94] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo *Journal of American Chemical Society* **127** (2005) 7601–7610.
- [95] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky *Science* **279** (1998) 548.
- [96] F. Schüth *Chemistry of Materials* **13** (2001) 3184–3195.
- [97] D. Gu, F. Schuth *Chemical Society Reviews* **43** (2014) 313–344.
- [98] J. Roggenbuck, T. Waitz, M. Tiemann *Microporous and Mesoporous Materials* **113** (2008) 575–582.
- [99] S. Haffer, C. Weinberger, M. Tiemann *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012** (2012) 3283–3288.
- [100] D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner *Microporous and Mesoporous Materials* **188** (2014) 133–139.

- [101] Y.-F. Sun, S.-B. Liu, F.-L. Meng, J.-Y. Liu, Z. Jin, L.-T. Kong, J.-H. Liu *Sensors* **12** (2012) 2610–2631.
- [102] X. Sun, Y. Shi, P. Zhang, C. Zheng, X. Zheng, F. Zhang, Y. Zhang, N. Guan, D. Zhao, G. D. Stucky *Journal of American Chemical Society* **133** (2011) 14542–14545.
- [103] S. Amrehn, D. Berghoff, A. Nikitin, M. Reichelt, X. Wu, T. Meier, T. Wagner *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **19** (2016) 55–63.
- [104] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven *Advanced Materials* **16** (2004) 1393–1399.
- [105] M. Egen, R. Zentel *Macromolecular Chemistry and Physics* **205** (2004) 1479–1488.
- [106] D. W. Breck, Z. M. Sieves-Structure Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use Wiley, New York (1974).
- [107] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey *Chemistry – A European Journal* **10** (2004) 1373–1382.
- [108] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams *Science* **283** (1999) 1148.
- [109] S. Kanda, K. Yamashita, K. Ohkawa *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **52** (1979) 3296–3301.
- [110] H. Okawa, M. Sadakiyo, T. Yamada, M. Maesato, M. Ohba, H. Kitagawa *Journal of American Chemical Society* **135** (2013) 2256–2262.
- [111] T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa *Journal of American Chemical Society* **131** (2009) 3144–3145.
- [112] M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa *Journal of American Chemical Society* **131** (2009) 9906–9907.
- [113] T. Panda, T. Kundu, R. Banerjee *Chemical Communications* **49** (2013) 6197–6199.

- [114] T. Kundu, S. C. Sahoo, R. Banerjee *Chemical Communications* **48** (2012) 4998–5000.
- [115] J. M. Taylor, K. W. Dawson, G. K. H. Shimizu *Journal of American Chemical Society* **135** (2013) 1193–1196.
- [116] S. Kim, K. W. Dawson, B. S. Gelfand, J. M. Taylor, G. K. H. Shimizu *Journal of American Chemical Society* **135** (2013) 963–966.
- [117] H. Okawa, A. Shigematsu, M. Sadakiyo, T. Miyagawa, K. Yoneda, M. Ohba, H. Kitagawa *Journal of American Chemical Society* **131** (2009) 13516–13522.
- [118] N. C. Jeong, B. Samanta, C. Y. Lee, O. K. Farha, J. T. Hupp *Journal of American Chemical Society* **134** (2012) 51–54.
- [119] M. Casciola, S. Chieli, U. Costantino, A. Peraio *Solid State Ionics* **46** (1991) 53–59.
- [120] M. Casciola, U. Costantino, F. Marmottini *Solid State Ionics* **35** (1989) 67–71.
- [121] M. Casciola, U. Costantino, A. Calevi *Solid State Ionics* **61** (1993) 245–250.
- [122] V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, D. N. Dybtsev, E. S. Shutova, V. P. Fedin *Journal of American Chemical Society* **134** (2012) 15640–15643.
- [123] S. S. Nagarkar, S. M. Unni, A. Sharma, S. Kurungot, S. K. Ghosh *Angewandte Chemie International Edition* **53** (2014) 2638–2642.
- [124] M. Bazaga-García, M. Papadaki, R. M. P. Colodrero, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, B. Nieto-Ortega, M. Á. G. Aranda, D. Choquesillo-Lazarte, A. Cabeza, K. D. Demadis *Chemistry of Materials* **27** (2015) 424–435.
- [125] A. Rabenau *Angewandte Chemie* **97** (1985) 1017–1032.
- [126] N. Stock *Microporous and Mesoporous Materials* **129** (2010) 287–295.
- [127] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim *Nature* **423** (2003) 705–714.
- [128] S. M. Cohen *Chemical Reviews* **112** (2012) 970–1000.

- [129] M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, S. M. Cohen *Journal of American Chemical Society* **134** (2012) 18082–18088.
- [130] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938) 309–319.
- [131] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda *Journal of American Chemical Society* **73** (1951) 373–380.
- [132] W. Demtröder Experimentalphysik 3 Springer Verlag Berlin (2005).
- [133] C. Kittel Einführung in die Festkörperphysik Oldenbourg Verlag München Wien (2005).
- [134] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda X-ray diffraction crystallography: Introduction, examples and solved problems Heidelberg and New York: Springer (2011).
- [135] P. Scherrer in R. Zsigmondy, (Herausgeber) Kolloidchemie Ein Lehrbuch Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (1912) 387–409.
- [136] T. Homburg Rationale Darstellung protonenleitender Koordinationspolymere, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel (2018).
- [137] O. Beyer, T. Homburg, M. Albat, N. Stock, U. Luning *New Journal of Chemistry* **41** (2017) 8870–8876.
- [138] H. Bunzen, D. Klawinski, A. Lamp, M. Grzywa, A. Kalytta-Mewes, M. Tiemann, H.-A. Krug von Nidda, T. Wagner, D. Volkmer *Chemistry of Materials* (2018) submitted.
- [139] DIN EN 60751 Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Temperatursensoren (2009).
- [140] K. Broka, P. Ekdunge *Journal of Applied Electrochemistry* **27** (1997) 117–123.

- [141] AMETEK Solartron Analytical ModuLab XM PhotoEchem User Manual Rev D (2015).
- [142] T. Wagner, A. Weiß, C.-D. Kohl, S. Eichenauer, E. Stadlbauer *18. GMA/ITG Fachtagung Sensoren und Messsysteme* (2016) 168–172.
- [143] Solartron Group Ltd 1260 Impedance/ Gain-Phase Analyzer Operating Manual (1996).
- [144] J. Pugh Dielectric Instrumentation, Chelsea Dielectric Interface User Guide (1979).
- [145] S. T. Camli, F. Buyukserin, O. Balci, G. G. Budak *Journal of Colloid and Interface Science* **344** (2010) 528–532.
- [146] S. Amrehn, X. Wu, T. Wagner *Journal of Sensors and Sensor Systems* **5** (2016) 179–185.
- [147] M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella *Electrochimica Acta* **43** (1998) 1533–1538.
- [148] S. Ochi, O. Kamishima, J. Mizusaki, J. Kawamura *Solid State Ionics* **180** (2009) 580–584.
- [149] E. H. Sanders, K. A. McGrady, G. E. Wnek, C. A. Edmondson, J. M. Mueller, J. J. Fontanella, S. Suarez, S. G. Greenbaum *Journal of Power Sources* **129** (2004) 55–61.
- [150] K. Takenaka *sensa gijutsu* **4** (1984) 56.
- [151] Y. Sone *Journal of The Electrochemical Society* **143** (1996) 1254–1259.
- [152] T. A. Zawodzinski Jr, M. Neeman, L. O. Sillerud, S. Gottesfeld *The Journal of Physical Chemistry* **95** (1991) 6040–6044.
- [153] J. B. Melde, J. B. Johnson, T. P. Charles *Sensors* **8** (2008) 5202–5228.
- [154] A. C. Romain, J. Nicolas *Sensors and Actuators B: Chemical* **146** (2010) 502–506.
- [155] A. Vergara, S. Vembu, T. Ayhan, M. A. Ryan, M. L. Homer, R. Huerta *Sensors and Actuators B: Chemical* **166-167** (2012) 320–329.

- [156] C. Y. Wang, V. Cimalla, T. Kups, C.-C. Röhlig, H. Romanus, V. Lebedev, J. Pezoldt, T. Stauden, O. Ambacher *Journal of Applied Physics* **102** (2007) 044310.
- [157] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann *Chemical Reviews* **95** (1995) 69–96.
- [158] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau, (Herausgeber) Transient Optoelectronic Characterization of Thin-Film Solar Cells Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH (2016).
- [159] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, M. Chiesa *Physical Review B* **74** (2006) 045306.
- [160] B. Joarder, J.-B. Lin, Z. Romero, G. K. H. Shimizu *Journal of American Chemical Society* **139** (2017) 7176–7179.
- [161] W.-X. Chen, H.-R. Xu, G.-L. Zhuang, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng *Chemical Communications* **47** (2011) 11933–11935.

## 10 Anhang

### 10.1 Vormessungen zu impedanzspektroskopischen Untersuchungen

Im Folgenden werden die Vormessungen für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen gezeigt. Um die entsprechende Anregungsamplitude auszuwählen, wurden Impedanzspektren bei verschiedenen Amplituden aufgenommen. Des Weiteren wurden verschiedene Frequenzbereiche untersucht. Die Impedanzspektren bei verschiedenen Amplituden und Frequenzbereichen eines leeren Sensorsubstrats (22 °C, 63 % rh, Umgebungsluft) sind in Abb. 83 dargestellt.

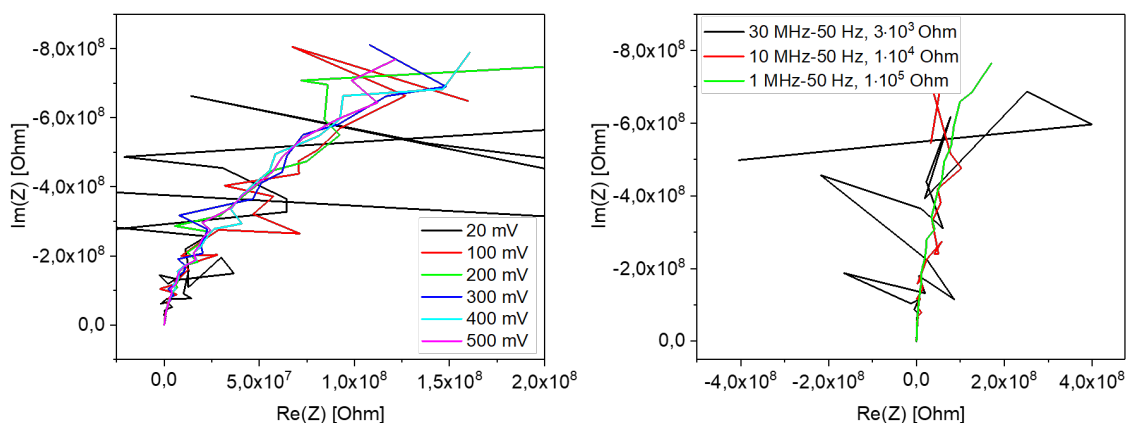


Abbildung 83: Impedanzspektren eines leeren Sensorsubstrats bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 63 % rh, Umgebungsluft).

Die Impedanzspektren bei verschiedenen Amplituden unterscheiden sich lediglich bei 20 mV durch erhöhtes Signalrauschen (Abb. 83, links). Werden Impedanzspektren bei höheren Frequenzen als 1 MHz aufgenommen, kommt es aufgrund des niedrigeren Messwiderstandes zu einem erhöhten Signalrauschen (Abb. 83, rechts). Daher wurden alle weiteren Impedanzspektren mit einer Amplitude von 0,5 V und in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 50 Hz aufgenommen.

Die Impedanzspektren der Nafion117-Referenzprobe (Nafion117\_B) bei verschiedenen Amplituden (22 °C, 94 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom) sind in Abb. 84 gezeigt.

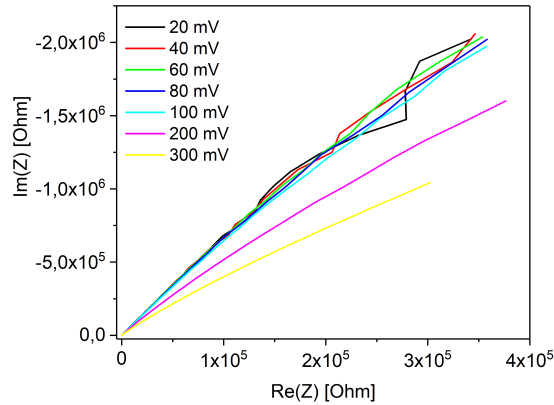


Abbildung 84: Impedanzspektren von Nafion117\_B bei verschiedenen Amplituden (22 °C, 94 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom).

Aus Abb. 84 ist zu entnehmen, dass sich das System bis zu einer Amplitude von 0,1 V linear verhält. Da bei dieser Amplitude das beste Signal-Rausch-Verhältnis (unter Berücksichtigung der Linearität des Systems) erreicht wurde, wurde diese Amplitude für alle weiteren Messungen verwendet. Aufgrund der Vergleichbarkeit mit den MOF-Kristall-Proben wurde für die Nafion117-Referenzproben der gleiche Frequenzbereich (1 MHz bis 1 Hz) wie für die MOF-Kristalle gewählt.

Die Wahl einer geeigneten Amplitude für mesoporöses und makroporöses Indiumoxid wurden über die linearen Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinien (Abb. 85) ermittelt.

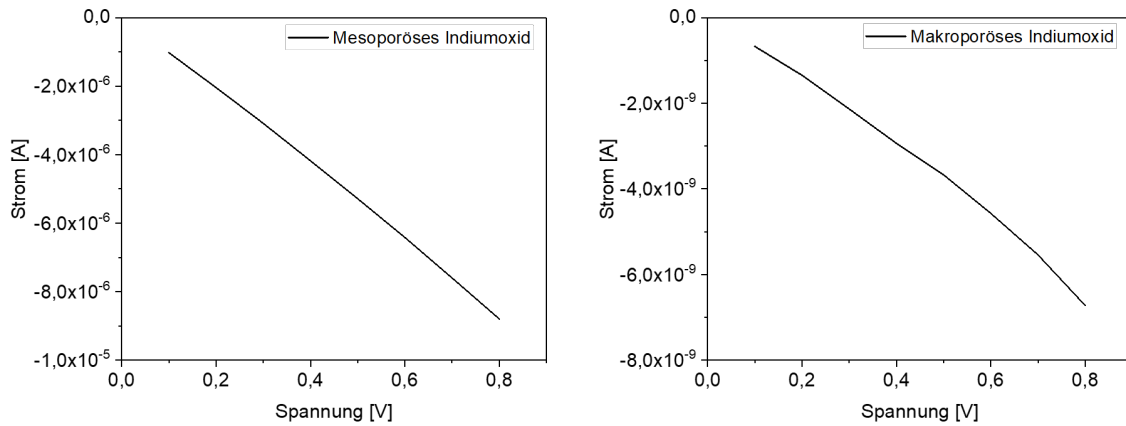


Abbildung 85: Strom-Spannungs-Kennlinien von mesoporösem (links) und makroporösem (rechts) Indiumoxid.

Eine Amplitude von 0,1 V liegt bei beiden Proben im linearen Bereich der  $U$ - $I$ -Kennlinie, sodass diese für alle weiteren Messungen verwendet wurde. Zur Bestimmung des Frequenzbereichs wurden Impedanzmessungen am makroporösen Indiumoxid durchgeführt (Abb. 86) und der gleiche Bereich für die Messungen am mesoporösen Indiumoxid verwendet. Die Frequenzbereichsmessungen des makroporösen Indiumoxids sind nach einer LED-Beleuchtungsdauer von 90 min durchgeführt worden (22 °C, 33 % rh, Umgebungsluft).

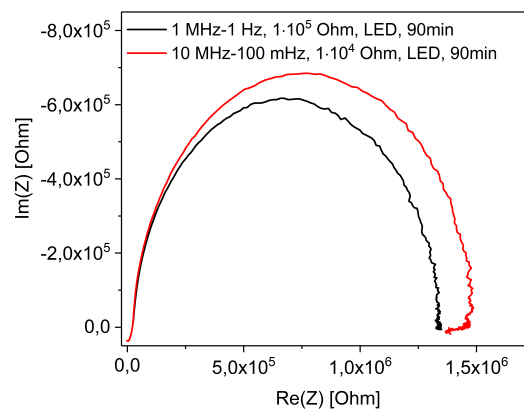


Abbildung 86: Impedanzspektren von makroporösem Indiumoxid bei verschiedenen Frequenzbereichen unter 90 minütiger LED-Beleuchtung (22 °C, 33 % rh, Umgebungsluft).

Wie in Abb. 86 erkennbar ist, tritt bei einem Frequenzbereich von 10 MHz ein induktiver Bereich im Impedanzspektrum (Amplitude betrug bei diesen Messungen 0,5 V) auf. Dieser ist vermutlich auf den Messaufbau zurückzuführen. Daher wurde ein Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 Hz für alle weiteren Messungen gewählt.

Die Impedanzspektren der Probe La-SSPP bei verschiedenen Frequenzen und Amplituden (22 °C, 40 % rh, Umgebungsluft) sind in Abb. 87 gezeigt.

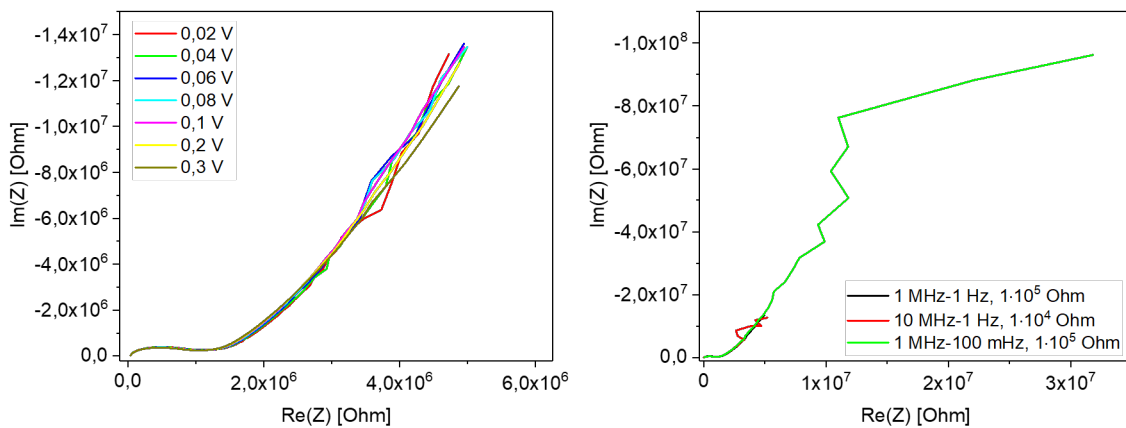


Abbildung 87: Impedanzspektren der Kristalle La-SSPP bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 40 % rh, Umgebungsluft).

Aus den Impedanzmessungen bei verschiedenen Amplituden (Abb. 87, links) wurde für alle weiteren Messungen eine Amplitude von 0,1 V gewählt, da das System bei dieser Amplitude linear ist und ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis vorliegt. Aus den Impedanzmessungen bei verschiedenen Frequenzen (Abb. 87, rechts) wurde ein Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 Hz gewählt, da dieser Bereich das Impedanzverhalten des Materials vollständig wiedergibt.

Für Probe La-SPPP1 wurde ebenso verfahren. Die Impedanzspektren bei verschiedenen Amplituden und Frequenzbereichen (22 °C, 94 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom) sind in Abb. 88 dargestellt.

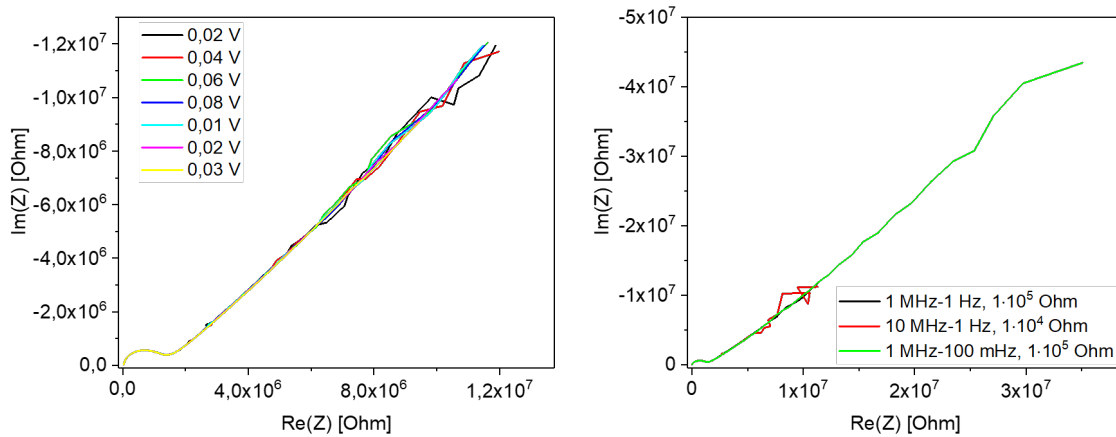


Abbildung 88: Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 94 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom).

Für alle weiteren Impedanzmessungen wurde aus oben genannten Gründen eine Amplitude von 0,1 V und ein Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 Hz gewählt.

Für Probe La-SPPP2 sind die Impedanzspektren bei verschiedenen Amplituden (23 °C, 81 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom) gezeigt (Abb. 89). An dieser Stelle wurde auf die Messung der Frequenzbereiche verzichtet, da das Material isostrukturell zu La-SPPP1 ist.

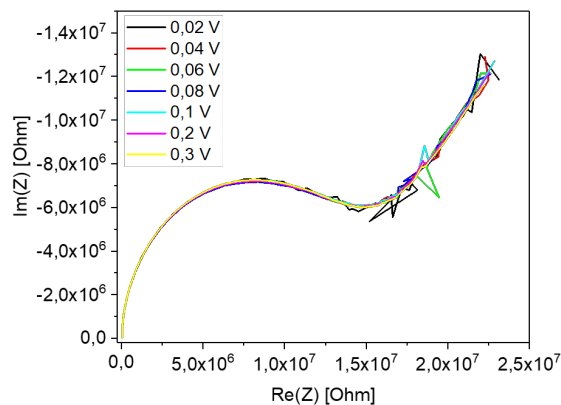


Abbildung 89: Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 bei verschiedenen Amplituden (23 °C, 81 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom, 1 MHz bis 50 Hz).

Der Frequenzbereich betrug bei den in Abb. 89 gezeigten Impedanzspektren zur besseren

Übersicht 1 MHz bis 50 Hz. Alle weiteren Impedanzmessungen wurden bei einer Amplitude von 0,1 V und in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 Hz durchgeführt.

Die Impedanzspektren der Fe-MOF Kristalle, repräsentativ an Fe-MOF2 gezeigt, sind bei verschiedenen Amplituden und Frequenzbereichen (22 °C, 86 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom) in Abb. 90 dargestellt.

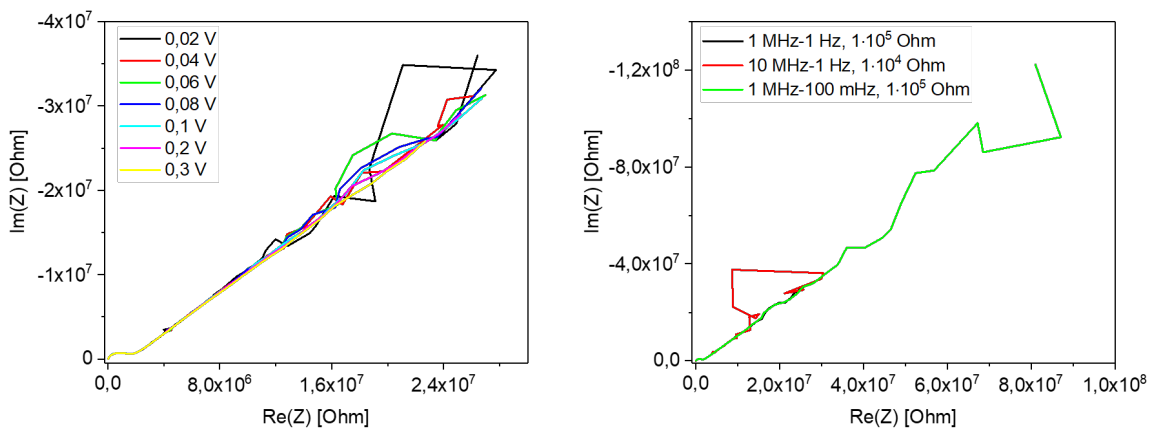


Abbildung 90: Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 86 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom).

Für alle Impedanzmessungen der Fe-MOF Kristalle wurde aus oben genannten Gründen eine Amplitude von 0,1 V und ein Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 Hz gewählt.

## 10.2 Bestimmung des Gleichgewichtszustandes des Materials

Wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben wurde, wurden die Impedanzspektren der MOF-Proben, Leersubstrate und Nafion117-Referenzproben über etwa 24 h mit jeweils 10 min zwischen den *sweeps* mittels zyklischer Wiederholung der *sweeps*-Messungen aufgenommen. Lagen Impedanzspektren in einem Zeitraum dicht übereinander, wird davon ausgegangen, dass sich das Material in diesem Zeitabschnitt in einem Gleichgewichtszustand befunden hat. Repräsentativ ist eine solche Impedanzmessung in Abb. 91 gezeigt.

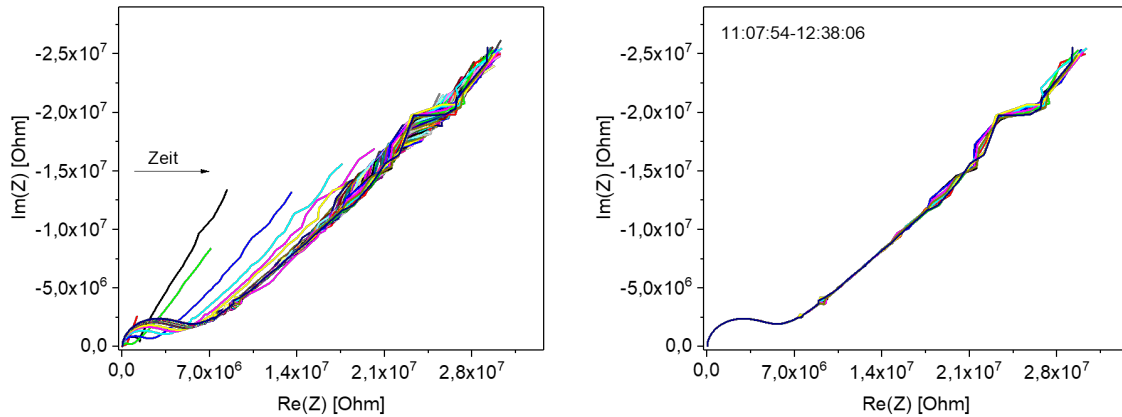


Abbildung 91: Zyklische Wiederholung der Impedanz-*sweeps* mit 10 min zwischen den *sweeps* von Kristall Fe-MOF3 bei 30 °C und 85 % rh (50 mL/min Stickstoffstrom)(links) und Impedanzspektren dieser Messreihe, bei denen sich das Material im Gleichgewichtszustand befindet (rechts).

Das Material benötigte in dieser repräsentativen Messung eine Equilibrierungszeit von 22,5 h. Die Temperatur und relative Feuchte des Stickstoffstroms wurden mit einem Feuchte- und Temperatursensor gemessen und die Temperatur des Sensorsubstrates mit dem im Sensorsubstrat integrierten Pt10 Heizer. Die Messdaten sind in Abb. 92 dargestellt.

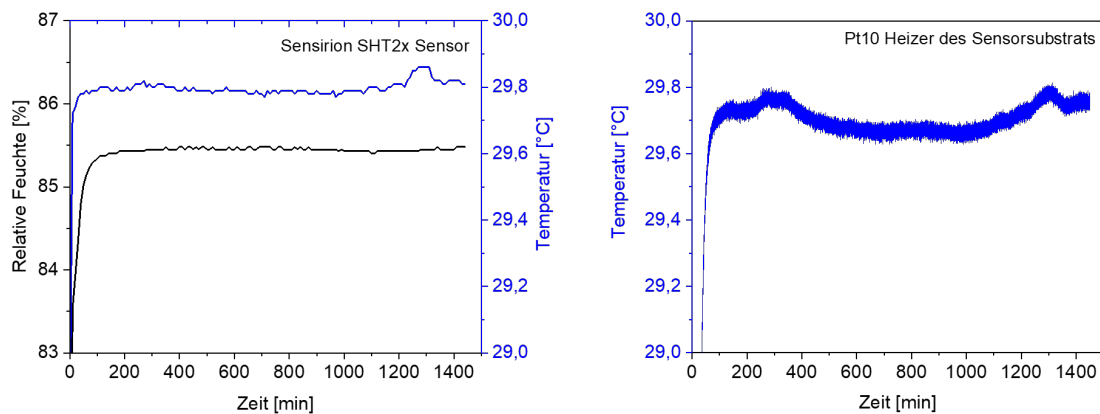


Abbildung 92: Temperatur und relative Feuchte des Stickstoffstroms (50 mL/min, gemessen mit SHT2x, links) und Temperatur auf dem Sensorsubstrat (gemessen am Pt10 Heizer, rechts).

Wie in Abb. 92 erkennbar ist, lagen konstante Umgebungsbedingungen während der Messung vor.

### 10.3 Vergleich mit leeren Sensorsubstraten

Da eine Unterscheidung zwischen Impedanzverhalten der Probe und des Sensorsubstrats notwendig ist um Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurden die Impedanzspektren der Proben (Nafion117-Referenzproben und MOF-Kristalle) und die der leeren Sensorsubstrate bei analogen Umgebungsbedingungen aufgenommen und miteinander verglichen. Da sich die Impedanzspektren der nanostrukturierten Indiumoxide (zum Beispiel Abb. 43) deutlich von den Impedanzspektren der leeren Sensorsubstrate (zum Beispiel Abb. 39) unterscheiden, wird auf die Darstellung des Vergleichs verzichtet.

Im Folgenden werden die Impedanzspektren der Nafion117-Referenz (Nafion117\_B) und eines leeren Sensorsubstrats verglichen (Abb. 93).

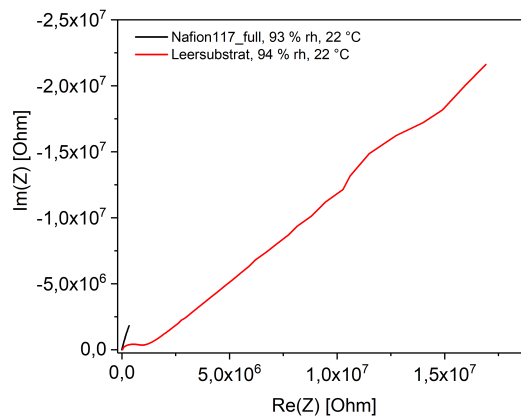


Abbildung 93: Vergleich der Impedanzspektren der Nafion117-Referenzprobe (Nafion117\_B) mit einem leeren Sensorsubstrat unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom).

Das Impedanzverhalten der Nafion117-Referenzprobe unterscheidet sich deutlich vom Impedanzverhalten eines leeren Sensorsubstrats.

Im Folgenden werden die La-MOFs mit den leeren Sensorsubstraten verglichen. Ein Vergleich der Impedanzspektren der Kristalle La-SSPP mit einem leeren Sensorsubstrat ist in Abb. 94 gezeigt.

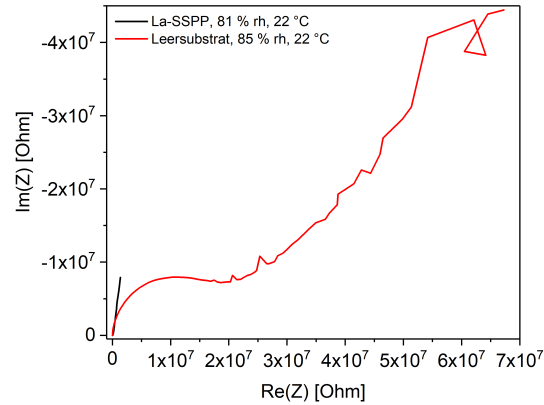


Abbildung 94: Vergleich der Impedanzspektren der Kristalle La-SSPP mit einem leeren Sensorsubstrat unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom).

Die Impedanzspektren der Kristalle La-SSPP und die eines leeren Sensorsubstrats sind deutlich unterscheidbar.

In Abb. 95 ist das Impedanzverhalten des Kristalls La-SPPP1 bei verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zum leeren Sensorsubstrat (gleiches Substrat) gezeigt.

### 10.3 Vergleich mit leeren Sensorsubstraten

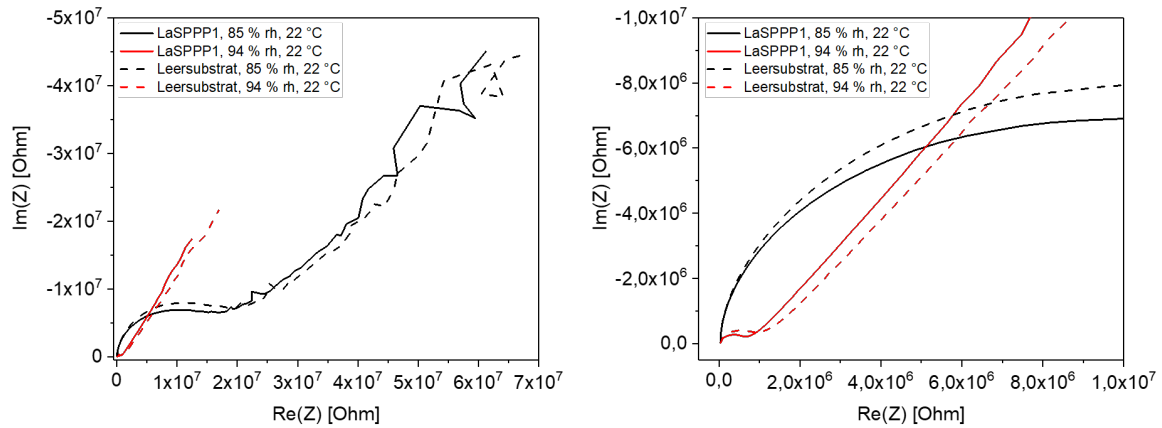


Abbildung 95: Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der relativen Feuchte (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom).

Die Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 ähneln den Impedanzspektren der leeren Sensorsubstrate bei unterschiedlichen Feuchten und Raumtemperatur (Abb. 95), sind aber noch unterscheidbar.

Bei höheren Temperaturen unterscheiden sich die Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 deutlich von den Impedanzspektren des leeren Sensorsubstrats, wie aus Abb. 96 entnommen werden kann.

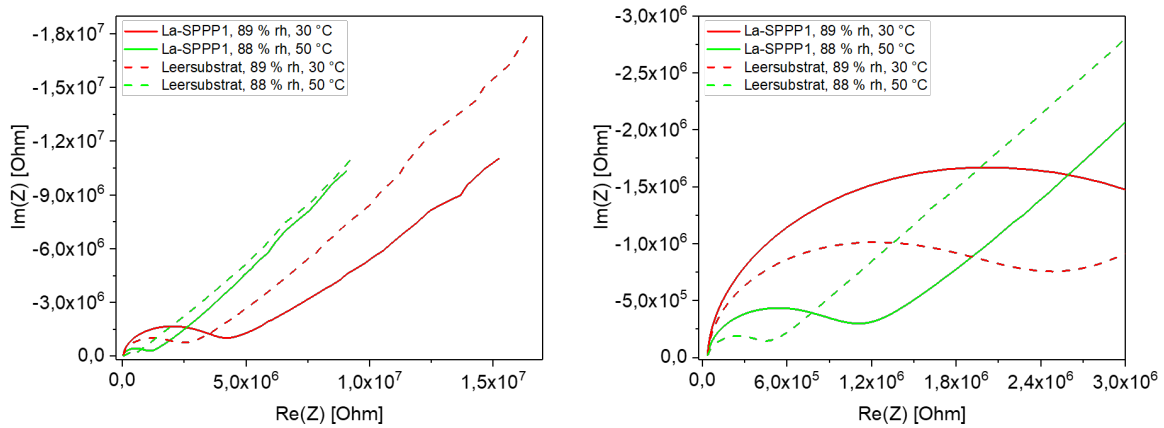


Abbildung 96: Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom).

Die Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 (in unterschiedlichen Orientierungen auf der IDE) sind im Vergleich zu dem leeren Sensorsubstrat, auf dem sie positioniert wurden, dargestellt.

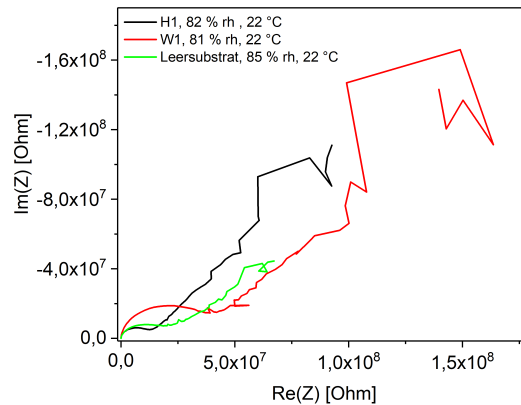


Abbildung 97: Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE mit dem leeren Sensorsubstrat unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom).

Aus Abb. 97 kann entnommen werden, dass sich das Impedanzverhalten der Kristalle in verschiedenen Orientierungen auf der IDE von dem Impedanzverhalten des leeren Sensor-

substrats unterscheiden lässt.

Im Folgenden wird ein Vergleich der Fe-MOFs mit dem leeren Sensorsubstrat, auf dem sie gemessen wurden, gezeigt. Zunächst wird der Kristall Fe-MOF2 mit dem leeren Sensorsubstrat bei unterschiedlichen relativen Feuchten verglichen. Bei diesen Messungen war der Kristall senkrecht zur IDE orientiert.

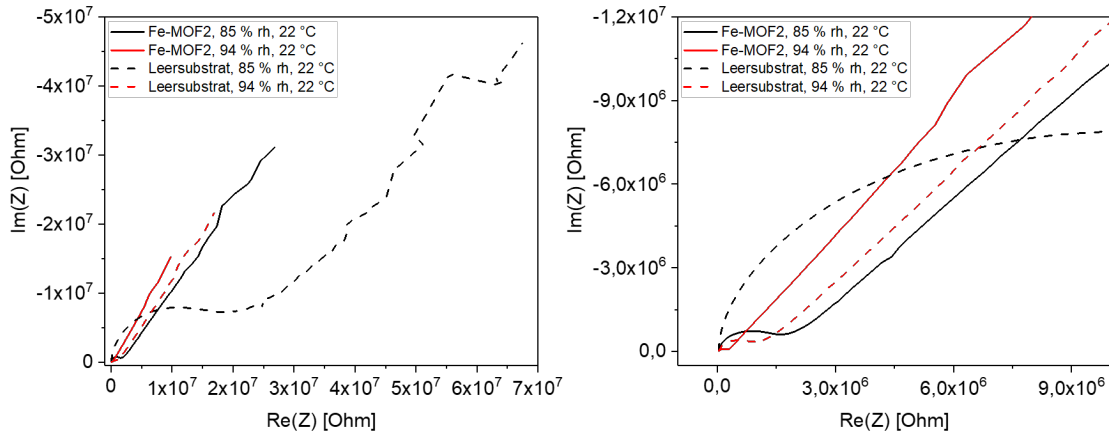


Abbildung 98: Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 (senkrecht zur IDE) mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der relativen Feuchte (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom).

Wie in Abb. 98 erkennbar ist, lässt sich das Impedanzverhalten des Kristalls Fe-MOF2 deutlich von dem Impedanzverhalten des leeren Sensorsubstrats unterscheiden. Abb. 99 kann entnommen werden, dass sich das Impedanzverhalten des Kristalls Fe-MOF2, der parallel zur IDE orientiert ist, deutlich von dem Impedanzverhalten des leeren Sensorsubstrats unterscheidet.

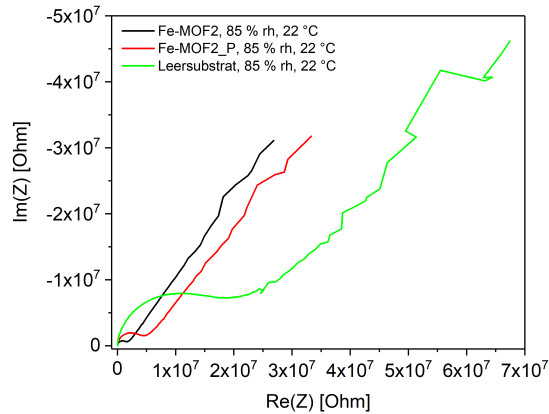


Abbildung 99: Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 senkrecht (schwarz) und parallel (rot) zur IDE mit dem leeren Sensorsubstrat (grün) unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom).

Das Impedanzverhalten des Kristalls Fe-MOF6 ist im Vergleich zum Impedanzverhalten des leeren Sensorsubstrats in Abb. 100 dargestellt. Der Kristall Fe-MOF6 wurde senkrecht und parallel zur IDE orientiert.

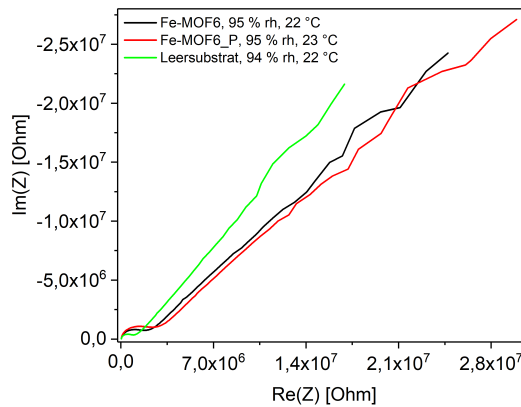


Abbildung 100: Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF6 senkrecht (schwarz) und parallel (rot) zur IDE mit dem leeren Sensorsubstrat (grün) unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom).

Die Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF6 (senkrecht und parallel zur IDE) lassen sich von dem Impedanzspektrum des leeren Sensorsubstrats unterscheiden.

### 10.3 Vergleich mit leeren Sensorsubstraten

Ein Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) mit dem leeren Sensorsubstrat ist bei verschiedenen Temperaturen in Abb. 101 gezeigt.

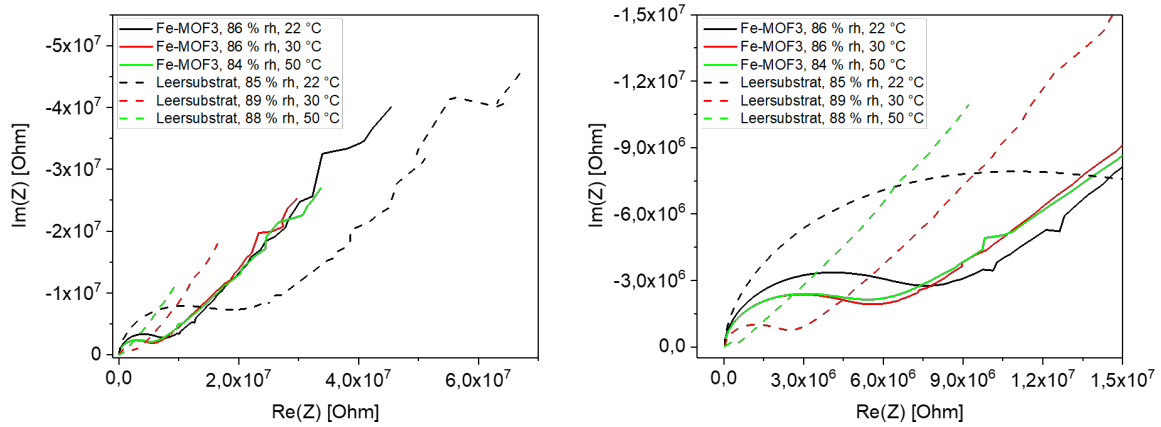


Abbildung 101: Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom).

Das Impedanzverhalten des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) lässt sich deutlich von dem Impedanzverhalten des leeren Sensorsubstrats bei den verschiedenen Temperaturen unterscheiden.

Die Impedanzspektren der Kristalle Fe-MOF7 (Pulverprobe) lassen sich ebenfalls bei verschiedenen relativen Feuchten deutlich von den Impedanzspektren eines leeren Sensorsubstrats unterscheiden, wie aus Abb. 102 ersichtlich ist.

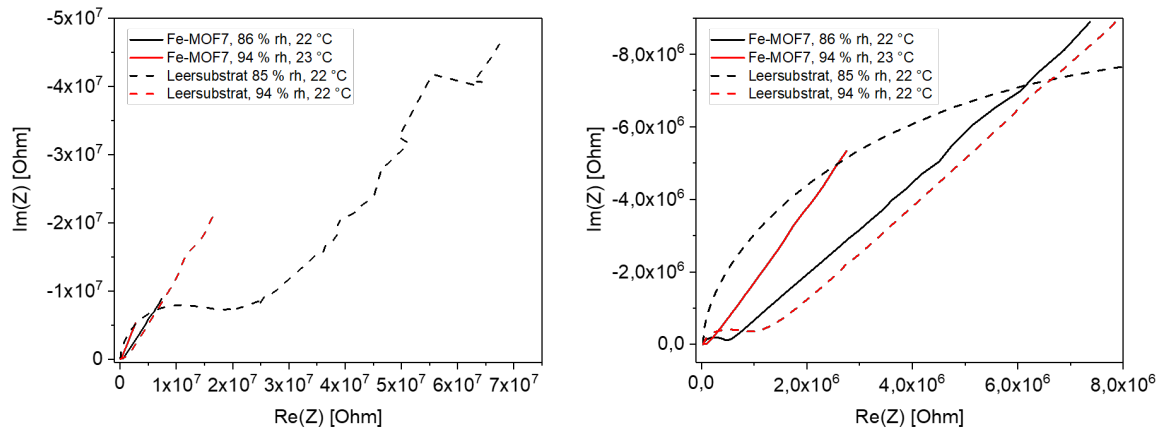


Abbildung 102: Vergleich der Impedanzspektren des Pulverprobe Fe-MOF7 mit einem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der relativen Feuchte (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom).

## 11 Abbildungsverzeichnis

1	Auftragung von Real- gegen Imaginärteil der Impedanz eines $RC$ -Glieds nach [19]. . . . .	13
2	Schematische Impedanzspektren eines $RC$ -Glieds in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (Magnitude der Impedanz und Phase, rechts). . . . .	14
3	Schematische Darstellung ausgewählter Ersatzschaltbilder und der zugehörigen Impedanzspektren (a: $RC$ -Glied mit vorgeschaltetem Widerstand, b: Zwei $RC$ -Glieder in Serienschaltung, c: $R-CPE$ -Glied für gestauchte Halbkreise, d: Typisches Ersatzschaltbild für Diffusionsprozesse mit Warburg-Element, unten rechts) nach [2, 19]. . . . .	15
4	Ersatzschaltbild eines Interdigitalkondensators nach [32]. . . . .	23
5	Schematische Darstellung der Photoaktivierung von mesoporösem Indiumoxid nach [43]. Links: Elektronen-Loch-Paar Erzeugung; Mitte: Direkte Desorption von (Sauerstoff-) Adsorbaten; rechts: Photoreduktion. . . . .	25
6	Schematische Darstellung verschiedener Protonenleitungsmechanismen innerhalb einer Pore und zugehörige Aktivierungsenergien. . . . .	28
7	Schematische Darstellung des typischen Impedanzverhaltens von protonenleitenden metallorganischen Gerüstverbindungen mit möglichen Anpassungen mittels Ersatzschaltbildern zur Bestimmung des Protonenwiderstands. . . . .	29
8	Schematische Darstellung der Ausbildung einer Verarmungsrandschicht im oberflächennahen Bereich des unterstöchiometrischen Indiumoxids nach [38].	35
9	Schematische Darstellung des Endotemplatings nach [90]. . . . .	36
10	Schematische Darstellung des <i>nanocastings</i> nach [91]. . . . .	37
11	Schematische Darstellung der Emulgator-freien Emulsionspolymerisation und der Strukturabformung nach [103, 105]. . . . .	39
12	Schematische Darstellung eines Koordinationspolymers aus organischen Linkern und anorganischen Metallzentren. . . . .	40

13	IUPAC-Klassifizierung der Sorptionsisothermen (oben) und der Hysteresen (unten) nach [86]. . . . .	45
14	Fotographische Aufnahme eines Sensorsubstrats (oben links), schematische Darstellung der Interdigitalelektrode (oben rechts) und des Querschnitts des Sensorsubstrats (unten). . . . .	53
15	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Impedanzmessung des nanostrukturierten Indiumoxids unter Beleuchtung mit einer blauen LED (466 nm). . . . .	56
16	Optischer Messaufbau des ModuLab XM PhotoEchem System. [141] . . .	56
17	Schematische Darstellung des Faraday-Käfigs zur abgeschirmten Impedanzmessung [17]. . . . .	57
18	Fotographische Aufnahmen der entworfenen Klimabox. . . . .	58
19	Schematische Darstellung des Gasmischplatzes. . . . .	59
20	Fotographische Aufnahmen des Impedanzmessplatzes (oben: Impedanzspektrometer und $I$ - $U$ -Wandler, Trockenschrank und Gasmischanlage (von links nach rechts)), Photographische Aufnahmen des geöffneten Faraday-Käfigs (unten links), sowie Faraday-Käfig und Wasserreservoir der Gasmischanlage zur Einstellung der relativen Feuchte im Trockenschrank (unten rechts). . . . .	60
21	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines <i>Frequency Response Analyzers</i> nach [2, 143]. . . . .	61
22	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips des <i>Chelsea Dielectric Interface</i> nach [144]. . . . .	62
23	Repräsentative Sorptionsisotherme (links) und Porengrößenverteilung (rechts) eines KIT-6 Silicas. . . . .	68
24	Repräsentatives Kleinwinkelröntgendiffraktogramm des KIT-6 Silicas. . . .	69
25	Sorptionsisotherme (links) und Porengrößenverteilung (rechts) des geordnet mesoporösen Indiumoxids. . . . .	69

26	Kleinwinkelröntgendiffraktogramm (links) und Weitwinkelröntgendiffraktogramm (rechts) des geordnet mesoporösen Indiumoxids. . . . .	70
27	Vergleich von REM-Aufnahmen des geordnet mesoporösen Indiumoxids (links) und des makroporösen Indiumoxids (rechts) auf dem Sensorsubstrat bei verschiedenen Vergrößerungen. . . . .	72
28	Organische Linker (oben) und Ausschnitt aus der Kristallstruktur entlang der <i>b</i> -Achse der isostrukturellen Lanthan-Phosphonatosulfonate (unten). In blau sind die $\text{LaO}_8$ Polyeder und in violett/gelb beziehungsweise dunkelblau die $-\text{CPO}_3$ beziehungsweise $-\text{CSO}_3$ Tetraeder dargestellt. Die orange Kugel in der Mitte der Kristallstruktur gibt den kinetischen Porendurchmesser wieder. [136] . . . . .	74
29	Organischer Linker: Natrium-Bistriazolat- <i>p</i> -Benzochinon. . . . .	75
30	Gerüststruktur (links) entlang der <i>a</i> -Achse beziehungsweise der Diagonalen der <i>bc</i> -Ebene, Koordinationsumgebung der Eisen-Kationen (Eisenatome sind in orange, Stickstoffatome in blau, Sauerstoffatome in rot und Kohlenstoffatome in grau gekennzeichnet) und Kristallmodell (rechts) der Fe-MOFs. [138] . . . . .	76
31	Impedanzspektrum des leeren Faraday-Käfigs bei 23 °C und 60 % rh. . . .	77
32	Impedanzmessung mit zyklischer Wiederholung der <i>sweeps</i> (10 min zwischen einzelnen <i>sweeps</i> ) von La-SSPP in der Klimabox bei 32-33 °C (links) und gemessene Temperatur innerhalb der Klimabox (rechts). . . . .	78
33	Temperaturmessung mittels Temperaturfühler im Inneren des Trockenschanks (links) und Temperaturmessung am Pt10 Heizer des Sensorsubstrats (rechts) bei 30 beziehungsweise 70 °C. . . . .	79
34	Impedanzspektren von Fe-MOF2 während der Widerstandsmessung am Pt10 Heizer (schwarz) und ohne Widerstandsmessung (rot). Die Bereiche der hohen Frequenzen der Impedanzspektren sind rechts vergrößert dargestellt. . . . .	80

35	Impedanzspektren der Referenzproben (Nafion117_B: vollständige Belegung der IDE, Nafion117_HB: IDE zur Hälfte belegt) bei 52 % rh im Stickstoffstrom (50 mL/min, 22-23 °C). . . . .	81
36	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Nafion117-Referenzproben (links: Nafion117_B: vollständige Belegung der IDE, rechts: Nafion117_HB: IDE zur Hälfte belegt). Der mit Nafion117 belegte Bereich der IDE erscheint dunkler. . . . .	81
37	Vergleich der gemessenen Nafion117-Referenzproben mit Literaturdaten [147, 149–152]. Gezeigt wird ein Ausschnitt der Messdaten (15-80 % rh). Vollständige Messdaten (0-100 % rh) sind in [148] zu finden. . . . .	83
38	Impedanzspektren von leeren Sensorsubstraten, die mittels Aceton und Ethanol (Abkürzung: <i>AE</i> ; schwarz, rot) und mittels RCA-1 Lösung (grün, blau) gereinigt wurden. . . . .	84
39	Impedanzspektren (10 min nach Feuchteeinstellung gemessen) eines leeren Sensorsubstrats bei 20-80 % rh und 22 °C. . . . .	85
40	Impedanzspektren eines leeren Sensorsubstrats bei 80 % rh und 23 °C über 3 h mit jeweils 5 min zwischen den <i>sweeps</i> . Rechts sind die Impedanzspektren vergrößert dargestellt. . . . .	85
41	Repräsentatives Impedanzspektrum eines equilibrierten leeren Sensorsubstrats bei 85 % rh und 22 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min). . . . .	86
42	Impedanzspektren von makroporösem (links) und mesoporösem (rechts) Indiumoxid im thermodynamischen Gleichgewicht bei 21 °C und 33 % rh in Umgebungsluft. . . . .	87
43	Impedanzspektren von makroporösem Indiumoxid unter Beleuchtung bei 21 °C und 34 % rh in Umgebungsluft mit jeweils 5 min zwischen den <i>sweeps</i> (links) und Vergrößerung der Impedanzspektren nach längerer Beleuchtungsdauer (rechts). Durchgezogene Linien markieren mit der Zeit abnehmende und gestrichelte Linien mit der Zeit zunehmende Impedanzen. . . .	89

44	Impedanzspektren von makroporösem Indiumoxid unter Beleuchtung bis 90 min (links) und nach Ausschalten der Beleuchtung (rechts) mit jeweils 5 min zwischen den <i>sweeps</i> bei 21 °C und 31-34 % rh in Umgebungsluft. . . . .	90
45	Impedanzspektren von mesoporösem Indiumoxid unter Beleuchtung (links, durchgezogene Linien markieren mit der Zeit abnehmende Impedanzen und gestrichelte Linien mit der Zeit zunehmende Impedanzen) und nach Ausschalten der Beleuchtung (rechts) bei 21 °C und 31-34 % rh in Umgebungsluft. . . . .	91
46	Impedanzen bei 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz von mesoporösem Indiumoxid unter Beleuchtung bis 90 min (oben) und nach Ausschalten der Beleuchtung (unten) bei 21 °C und 25-33 % rh in Umgebungsluft. Links ist eine Übersicht der Impedanzspektren gezeigt und rechts sind ausgewählte Bereiche vergrößert dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Messpunkte miteinander verbunden worden. . . . .	93
47	Auftragung der Realteile der Impedanz aus Abb. 46 bei 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz des mesoporösen Indiumoxids unter Beleuchtung bis 90 min bei 21 °C und 25-27 % rh in Umgebungsluft gegen die Zeit. . . . .	95
48	Auftragung der Realteile der Impedanz aus Abb. 46 bei 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 1 MHz des mesoporösen Indiumoxids während der Regeneration bei 21 °C und 25-27 % rh in Umgebungsluft gegen die Zeit. . . . .	96
49	Impedanzspektren des makroporösen Indiumoxids in Abhängigkeit der Lichtintensität nach einer Beleuchtungsdauer von 90 min bei 20-21 °C und 33-34 % rh in Umgebungsluft in der Nyquist-Darstellung (links) und der Bode-Darstellung (rechts). . . . .	98
50	Vergrößerung des Impedanzbereichs des makroporösen Indiumoxids bei höheren Beleuchtungsintensitäten mit Anpassungen ( <i>fits</i> ) mittels Ersatzschaltbild (20-21 °C und 33-34 % rh in Umgebungsluft). . . . .	99
51	Auftragung des kalkulierten Widerstandes R2 (logarithmierte Darstellung) des makroporösen Indiumoxids in Abhängigkeit der Lichtintensität. . . . .	100

52	Schematische Darstellung der Protonenleitung durch einen Kristalliten oder entlang der Kristallitoberfläche. . . . .	102
53	Kontaktierung eines Kristalls mittels Kohlenstoffplast auf einer IDE (links: Schematische Darstellung, rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme). . . . .	102
54	Impedanzspektren des Kohlenstoffplasten auf einem Elektrodenfinger (links) und mit leitfähigem Pfad zwischen den Elektrodenarmen (rechts). .	103
55	Kontaktierung eines MOF-Kristalls ohne Additive auf einer IDE (links: Schematische Darstellung, rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme). . . . .	104
56	Lichtmikroskopische Aufnahme von La-SSPP Kristallen (rot eingekreist) auf der IDE eines Sensorsubstrats. . . . .	104
57	Impedanzspektren von La-SSPP bei verschiedenen relativen Feuchten bei 22-23 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min) (links) und Vergrößerung der Impedanzspektren bei hohen relativen Feuchten (rechts). . . . .	105
58	Repräsentatives Impedanzspektrum von La-SSPP bei 50 % relativer Feuchte und 22 °C im Stickstoffstrom (50 mL/min) mit Anpassung mittels Ersatzschaltbild ( <i>fit</i> ; gestrichelte Linie). [17] . . . . .	106
59	Auftragung der ermittelten Protonenwiderstände von LaSSPP gegen die eingestellte relative Feuchte. [17] . . . . .	107
60	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf einer IDE (oben) und schematische Darstellung (unten). [17] . . . . .	108
61	Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE (gemessen im Stickstoffstrom von 50 mL/min bei 80-82 % rh und 22 °C) in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (rechts).108	
62	Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE mit Anpassungen ( <i>fits</i> ) mittels Ersatzschaltbild. [17] . . . . .	109
63	Schematische Darstellung eines Kristalls auf der IDE zur Ermittlung der Kontaktfläche. . . . .	110

64	Lichtmikroskopische Aufnahme des Kristalls La-SPPP1 auf einer IDE. . . .	112
65	Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 bei 30-50 °C im Stickstoffstrom von 50 mL/min und 88-89 % rh auf einer IDE (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen ( <i>fits</i> ) mittels Ersatzschaltbild (rechts). . . . .	112
66	Arrhenius-Darstellung der Protonenleitfähigkeit des Kristalls La-SPPP1. .	113
67	Aufnahmen mittels konfokalem Lasermikroskop zweier Fe-MOF Kristalle verschiedener Durchmesser. Links ist eine Übersichtsaufnahme gezeigt, in der Mitte und rechts sind Profilmessungen in verschiedenen Ansichten dargestellt. . . . .	116
68	Ermittlung der Breite der Auflagefläche zur Abschätzung der Kontaktfläche der Fe-MOF Kristalle auf der IDE mit Hilfe von Profilmessungen mittels konfokalem Lasermikroskop. [138] . . . . .	117
69	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Pulverprobe (Fe-MOF7) auf der IDE. Rechts ist die Rotfärbung der Kristalle zur Ermittlung der Belegungsfläche gezeigt. [138] . . . . .	118
70	Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 (senkrecht zur IDE) in Abhängigkeit der relativen Feuchte im Stickstoffstrom (50 mL/min) bei 22 °C (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen mittels Ersatzschaltbild ( <i>fits</i> ; rechts). . . . .	119
71	Impedanzspektren der Pulverprobe Fe-MOF7 in Abhängigkeit der relativen Feuchte im Stickstoffstrom (50 mL/min) bei 22-23 °C (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen mittels Ersatzschaltbild ( <i>fit</i> ; rechts). . . . .	120
72	Protonenleitfähigkeit des Kristalls Fe-MOF2 (senkrecht zur IDE, rot) im Vergleich zur Pulverprobe (Fe-MOF7, schwarz) bei unterschiedlichen relativen Feuchten (22-23 °C in 50 mL/min Stickstoff). [138] . . . . .	121
73	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Kristalls Fe-MOF2 senkrecht (links) und parallel (rechts) auf der IDE. [138] . . . . .	122

74	Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE bei 22 °C und 85 % rh (in Stickstoff, 50 mL/min) in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (rechts). [138] . . . . .	123
75	Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 senkrecht und parallel auf der IDE mit Anpassungen ( <i>fits</i> ) mittels Ersatzschaltbild. [138] . . . . .	124
76	Lichtmikroskopische Aufnahmen des Kristalls Fe-MOF6 senkrecht (links) und parallel (rechts) auf der IDE. . . . .	125
77	Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF6 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE bei 22-23 °C und 95 % rh (in Stickstoff, 50 mL/min) in der Nyquist-Darstellung (links) und Bode-Darstellung (rechts). . . . .	125
78	Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF6 senkrecht (schwarz) und parallel (rot) auf der IDE mit Anpassungen ( <i>fits</i> ) mittels Ersatzschaltbild. . . . .	126
79	Schematische Darstellung eines Fe-MOFs auf der IDE. Die Porenkanäle im Material sind senkrecht zur IDE orientiert ([011]-Richtung des Kristalls). .	127
80	Lichtmikroskopische Aufnahme des Kristalls Fe-MOF3 senkrecht auf der IDE. . . . .	129
81	Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) in Abhängigkeit der Temperatur bei 84-86 % rh im Stickstoffstrom (50 mL/min) (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren mit Anpassungen ( <i>fits</i> ; rechts) mittels Ersatzschaltbild. . . . .	129
82	Arrhenius-Darstellung der Protonenleitfähigkeit des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE). [138] . . . . .	131
83	Impedanzspektren eines leeren Sensorsubstrats bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 63 % rh, Umgebungsluft). . . . .	149
84	Impedanzspektren von Nafion117_B bei verschiedenen Amplituden (22 °C, 94 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	150

85	Strom-Spannungs-Kennlinien von mesoporösem (links) und makroporösem (rechts) Indiumoxid. . . . .	151
86	Impedanzspektren von makroporösem Indiumoxid bei verschiedenen Frequenzbereichen unter 90 minütiger LED-Beleuchtung (22 °C, 33 % rh, Umgebungsluft). . . . .	151
87	Impedanzspektren der Kristalle La-SSPP bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 40 % rh, Umgebungsluft). . . . .	152
88	Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 94 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	153
89	Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 bei verschiedenen Amplituden (23 °C, 81 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom, 1 MHz bis 50 Hz). . . . .	153
90	Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 bei verschiedenen Amplituden (links) und verschiedenen Frequenzbereichen (rechts) (22 °C, 86 % rh, 50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	154
91	Zyklische Wiederholung der Impedanz- <i>sweeps</i> mit 10 min zwischen den <i>sweeps</i> von Kristall Fe-MOF3 bei 30 °C und 85 % rh (50 mL/min Stickstoffstrom)(links) und Impedanzspektren dieser Messreihe, bei denen sich das Material im Gleichgewichtszustand befindet (rechts). . . . .	155
92	Temperatur und relative Feuchte des Stickstoffstroms (50 mL/min, gemessen mit SHT2x, links) und Temperatur auf dem Sensorsubstrat (gemessen am Pt10 Heizer, rechts). . . . .	155
93	Vergleich der Impedanzspektren der Nafion117-Referenzprobe (Nafion117_B) mit einem leeren Sensorsubstrat unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	156
94	Vergleich der Impedanzspektren der Kristalle La-SSPP mit einem leeren Sensorsubstrat unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	157

95	Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der relativen Feuchte (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	158
96	Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP1 mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	159
97	Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE mit dem leeren Sensorsubstrat unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	159
98	Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 (senkrecht zur IDE) mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der relativen Feuchte (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	160
99	Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF2 senkrecht (schwarz) und parallel (rot) zur IDE mit dem leeren Sensorsubstrat (grün) unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom). . .	161
100	Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF6 senkrecht (schwarz) und parallel (rot) zur IDE mit dem leeren Sensorsubstrat (grün) unter ähnlichen Umgebungsbedingungen (50 mL/min Stickstoffstrom). . .	161
101	Vergleich der Impedanzspektren des Kristalls Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) mit dem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	162
102	Vergleich der Impedanzspektren des Pulverprobe Fe-MOF7 mit einem leeren Sensorsubstrat in Abhängigkeit der relativen Feuchte (links) und Vergrößerung des Bereichs hoher Frequenzen der Impedanzspektren (rechts) (50 mL/min Stickstoffstrom). . . . .	163

## 12 Tabellenverzeichnis

1	Verhältnisse zwischen verschiedenen komplexen Immittanz-Funktionen mit $\mu = i\omega C_{leer}$ und der Kapazität $C_{leer}$ der leeren Messzelle nach [2]. . . . .	17
2	Messparameter der Vormessungen zur Bestimmung von geeigneten Messeinstellungen der untersuchten Materialien. . . . .	63
3	Maximale Messwiderstände für die jeweilige maximal eingestellte Frequenz.	64
4	Parameter der Impedanzmessungen am Solartron SI1260 mittels SMaRT-Software. . . . .	64
5	Parameter der Impedanzmessungen am Solartron SI1260 und <i>Chelsea Dielectric Interface</i> mittels LabVIEW-Programm. . . . .	65
6	Parameter der Impedanzmessungen am ModuLab XM PhotoEchem. . . . .	65
7	Nach Scherrer [135] berechnete Kristallitgrößen im mesoporösen Indiumoxid.	70
8	Protonenwiderstand, Kontaktfläche und Protonenleitfähigkeit der Nafion117-Referenzproben bei 52 % rh und 22-23 °C). . . . .	82
9	Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen mittels Ersatzschaltbild der Impedanzspektren des makroporösen Indiumoxids unter Beleuchtung mit verschiedenen Lichtintensitäten (20-21 °C und 33-34 % rh). . . . .	100
10	Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen mittels Ersatzschaltbild der Impedanzspektren von La-SSPP (22-23 °C). . . . .	106
11	Kristalldurchmesser, Elektrodenbreiten und Anzahl an Elektrodenübergängen von La-SPPP2 in verschiedenen Orientierungen auf der IDE. . . . .	110
12	Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild und der berechneten Protonenleitfähigkeit von La-SPPP2 in Abhängigkeit der Kristallorientierungen auf der IDE (80 bis 82 % rh und 22 °C). [17] . . . . .	111
13	Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild von La-SPPP1 zur Ermittlung der zugrundeliegenden Protonenleitungsmechanismen (88 bis 89 % rh). . . . .	113

14	Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild und der berechneten Protonenleitfähigkeiten von Fe-MOF2 und Fe-MOF7 in Abhängigkeit der relativen Feuchte bei 22-23 °C. [138] . . . . .	121
15	Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen der Impedanzspektren mittels Ersatzschaltbild und der berechneten Protonenleitfähigkeiten von Fe-MOF2, Fe-MOF6 (Abkürzungen: <i>s</i> für senkrecht und <i>p</i> für parallel) und Fe-MOF7 (Pulverprobe) bei 22-23 °C. [138] . . . . .	127
16	Zusammenfassung der Resultate der Anpassungen mittels Ersatzschaltbild der Impedanzspektren von Fe-MOF3 (senkrecht zur IDE) bei 84-86 % rh (im Stickstoffstrom, 50 mL/min) in Abhängigkeit der Temperatur. [138] . .	130

## Publikationsliste

### Veröffentlichungen

#### **Pore vs. Grain boundaries: Anisotropic water-mediated proton conductivity in large iron(II) metal-organic framework (MOF) single crystals**

H. Bunzen, D. Klawinski, A. Lamp, M. Grzywa, A. Kalytta-Mewes, M. Tiemann, H.-A. Krug von Nidda, T. Wagner, D. Volkmer, *Chemistry of Materials* (2018) submitted.

#### **Kinetics of Ozone Decomposition in Porous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Monoliths**

D. Klawinski, C. Weinberger, D. Klaus, J.-H. Smått, M. Tiemann, T. Wagner, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017), 10326-10332.

#### **Light-Activated Resistive Ozone Sensing at Room Temperature Utilizing Nanoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles: Influence of Particle Size**

D. Klaus, D. Klawinski, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner, *Sensors and Actuators B* 217 (2015) 181-185.

### Tagungsberichte

#### **Spektroskopische Untersuchung protonenleitfähiger metallorganischer Gerüstverbindungen**

D. Klawinski, T. Homburg, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner, *Proceedings zum 13. Dresdner Sensor-Symposium 2017, AMA Conferences* (2017) 23-27.

#### **Cyclic optical activation of semiconducting gas sensors: influence of cycling frequency**

D. Klawinski, D. Meixner, C.-D. Kohl, T. Wagner, *Proceedings Sensor 2017, AMA Conferences* (2017), 731-733.

**Gas-Diffusionsstudien in porösen  $\text{In}_2\text{O}_3$  Monolithen**

D. Klawinski, D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner, *Proceedings zum 12. Dresdner Sensor Symposium 2015, AMA Conferences* (2015) 288-290.

**Optische Wasserstoffdetektion mit  $\text{WO}_3$  Inversopalen als neuartige Gas-Transducer**

S. Amrehn, D. Klawinski, S. Vetter, X. Zhang, X. Wu, T. Wagner, *Proceedings zum 12. Dresdner Sensor Symposium 2015, AMA Conferences* (2015) 283-287.

**Vorträge****Spektroskopische Untersuchung protonenleitfähiger metallorganischer Gerüstverbindungen**

D. Klawinski, T. Homburg, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner, 13. Dresdner Sensor Symposium 2017, Dresden, Deutschland.

**Gas Sensors Based on Mesoporous  $\text{In}_2\text{O}_3$ : Surface Reaction Kinetics Studied by Cyclic Optical Activation**

D. Klawinski, D. Meixner, C.-D. Kohl, M. Tiemann, T. Wagner, 29. Deutsche Zeolith-Tagung 2017, Frankfurt, Deutschland.

**Poster****Impedance of Metal-Organic Framework Single Crystals**

A. Javed, D. Klawinski, T. Homburg, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner, 1st European Doctoral Symposium on Metal-Organic Frameworks 2018, Raitenhaslach, Deutschland.

**Optimization of cycle frequency of optical activated semiconducting gas sensors**

D. Klawinski, D. Meixner, C.-D. Kohl, T. Wagner, Engineering of Functional Interfaces 2017, Marburg, Deutschland.

**Cyclic optical activation of semiconducting gas sensors: influence of cycling frequency**

D. Klawinski, D. Meixner, C.-D. Kohl, T. Wagner, AMA Conferences Sensor and IRS<sup>2</sup> 2017, Nürnberg, Deutschland.

**Mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as optical activated low temperature gas sensing material**

D. Klawinski, D. Meixner, C.-D. Kohl, T. Wagner, 28. Deutsche Zeolith-Tagung 2016, Gießen, Deutschland.

**Gas-Diffusionsstudien in porösen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Monolithen**

D. Klawinski, D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner, 12. Dresdner Sensor Symposium 2015, Dresden, Deutschland.

**Optische Wasserstoffdetektion mit WO<sub>3</sub> Inversopalen als neuartige Gas-Transducer**

S. Amrehn, D. Klawinski, S. Vetter, X. Zhang, X. Wu, T. Wagner, 12. Dresdner Sensor Symposium 2015, Dresden, Deutschland.

**Gas Diffusion Studies in Porous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Monoliths**

D. Klawinski, D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner, 17. JCF-Frühjahrssymposium 2015, Münster, Deutschland.

**Gas Diffusion Studies in Porous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Monoliths**

D. Klawinski, D. Klaus, M. Tiemann, T. Wagner, 27. Deutsche Zeolith-Tagung 2015, Oldenburg, Deutschland.

**Centimeter-Sized Hierarchically Porous Metal Oxide Monoliths as Resistive Gas Sensors**

D. Klaus, C. Weinberger, D. Klawinski, J.-H. Småt, M. Tiemann, T. Wagner, 15th International Meeting on Chemical Sensors 2014, Buenos Aires, Argentinien.