

Towards automation of operando experiments: A case study in contactless conductivity measurements

P. Kraus,* E. H. Wolf, C. Prinz, G. Bellini, A. Trunschke, and R. Schlögl

Supplementary Material

Table of contents

1. Excerpt from an <i>instrument log</i> file.	p. S2
2. Excerpt from a <i>VNA log</i> file.	p. S3
3. Summary of the MCPT data for samples activated in C ₃ -oxidation, studied with the <i>Handbook</i> protocol. The full archive, including <i>datagrams</i> , <i>schema</i> files, <i>parameter files</i> , and all raw data, is available at DOI: 10.5281/zenodo.5008960	p. S4
4. Summary of the MCPT data for other samples studied with the <i>Handbook</i> protocol. The full archive, including <i>datagrams</i> , <i>schema</i> files, <i>parameter files</i> , and all raw data, is available at DOI: 10.5281/zenodo.5010992	p. S4
5. Summary of the MCPT data for samples studied with the perovskite protocol. The full archive, including <i>datagrams</i> , <i>schema</i> files, <i>parameter files</i> , and all raw data, is available at DOI: 10.5281/zenodo.4980210	p. S5
6. Piping and instrumentation diagram of the MCPT instrument	p. S6
7. Technical diagram of the MCPT dewar	p. S7
8. Technical diagram of a MCPT reactor	p. S8
9. Illustration of the MCPT dewar/reactor assembly	p. S9

Additional supplemental files and archives in computer-readable form are available on Zenodo, see DOI: [10.5281/zenodo.4783007](https://doi.org/10.5281/zenodo.4783007). An executable version of this archive is available on [Binder](#).

*E-Mail: peter.kraus@curtin.edu.au

```

1 timestamp; elapsed; T,f; T_fs; T_fo; T_c; T_cs; T_co; N2; O2; alkane; CO/CO2; sat.; press.; flow low; flow high; cav. flush; heater flow; T_cal
2 ; ; C; C; \%; C; C; \%; ml/min; ml/min; ml/min; ml/min; mbar; ml/min; ml/min; ml/min; l/min; C
3 2019-08-29-16-36-37; 0h 1m 0s;22.9;23.6;1.0;18;18;-12;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.6;1.210;0.00;15;8;20.6
4 2019-08-29-16-37-37; 0h 2m 0s;22.9;23.6;1.3;18;18;-6;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.210;0.00;15;8;21.0
5 2019-08-29-16-38-38; 0h 3m 1s;23.1;25.6;9.3;18;18;-11;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.4;1.209;0.00;15;8;20.5
6 2019-08-29-16-39-39; 0h 4m 2s;26.0;27.7;11.8;18;18;-12;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.3;1.211;0.00;15;8;21.0
7 2019-08-29-16-40-39; 0h 5m 2s;29.0;29.7;12.1;18;18;-18;28.13;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.0;1.210;0.00;15;8;20.3
8 2019-08-29-16-41-40; 0h 6m 3s;31.1;31.7;13.0;18;18;-8;28.11;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.210;0.00;15;8;20.1
9 2019-08-29-16-42-40; 0h 7m 3s;33.1;33.7;13.9;18;18;-10;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.0;1.211;0.00;15;8;20.3
10 2019-08-29-16-43-40; 0h 8m 4s;35.1;35.7;14.7;18;18;-12;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.210;0.00;15;8;20.3
11 2019-08-29-16-44-41; 0h 9m 4s;37.2;37.7;15.4;18;18;-2;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.4;1.212;0.00;15;8;20.9
12 2019-08-29-16-45-41; 0h10m 5s;39.2;39.7;16.1;18;18;-17;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.210;0.00;15;8;21.9
13 [...]
14 2019-08-29-18-46-08; 2h10m32s;252.0;252.0;48.6;18;18;-7;28.11;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.0;1.211;0.00;15;8;20.2
15 2019-08-29-18-47-09; 2h11m32s;252.0;252.0;48.7;18;18;-20;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.6;1.211;0.00;15;8;20.2
16 2019-08-29-18-48-09; 2h12m32s;252.0;252.0;48.8;18;18;-22;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.6;1.211;0.00;15;8;20.2
17 2019-08-29-18-49-10; 2h13m33s;252.0;252.0;48.5;18;18;-17;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.0;1.212;0.00;15;8;20.7
18 2019-08-29-18-50-11; 2h14m34s;252.0;252.0;48.8;18;18;-19;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.0;1.211;0.00;15;8;20.6
19 2019-08-29-18-51-11; 2h15m34s;252.3;252.8;49.7;18;18;-18;28.12;3.32;7.32;0.00;0.00;1300.0;0.653;0.95;15;8;20.6
20 2019-08-29-18-52-12; 2h16m36s;254.4;254.8;49.3;18;18;-16;28.12;3.32;7.33;0.00;0.00;1300.6;0.656;0.98;15;8;20.8
21 2019-08-29-18-53-13; 2h17m37s;256.4;256.8;49.8;18;18;-20;28.12;3.32;7.34;0.00;0.00;1300.6;0.656;1.00;15;8;20.1
22 2019-08-29-18-54-14; 2h18m37s;258.5;258.9;49.9;18;18;-15;28.12;3.32;7.35;0.00;0.00;1300.0;0.656;0.99;15;8;19.9
23 2019-08-29-18-55-16; 2h19m39s;260.5;260.9;50.3;18;18;-18;28.12;3.32;7.33;0.00;0.00;1300.6;0.656;1.00;15;8;19.8
24 [...]
25 2019-08-31-20-31-59;51h56m22s;423.0;423.0;68.3;19;18;-40;28.12;3.32;7.36;0.00;0.00;1299.7;0.656;0.00;15;8;21.5
26 2019-08-31-20-33-00;51h57m23s;423.0;423.0;68.4;19;18;-30;28.12;3.32;7.34;0.00;0.00;1300.0;0.657;0.00;15;8;21.5
27 2019-08-31-20-34-01;51h58m24s;423.0;423.0;68.2;19;18;-32;28.12;3.32;7.34;0.00;0.00;1300.3;0.656;0.00;15;8;21.6
28 2019-08-31-20-35-01;51h59m25s;423.0;423.0;68.2;19;18;-31;28.12;3.32;7.34;0.00;0.00;1299.4;0.656;0.00;15;8;20.9
29 2019-08-31-20-36-02;52h 0m25s;411.1;20.0;0.0;19;18;-29;28.13;1.65;0.00;0.00;0.00;1294.4;1.260;24.43;15;8;21.2
30 2019-08-31-20-37-02;52h 1m25s;285.8;20.0;0.0;19;18;-32;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1300.0;1.211;0.99;15;8;21.1
31 2019-08-31-20-38-03;52h 2m26s;172.5;20.0;0.0;18;18;-12;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.210;0.99;15;8;21.3
32 2019-08-31-20-39-03;52h 3m26s;105.2;20.0;9.9;18;18;-20;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.211;0.99;15;8;21.6
33 2019-08-31-20-40-05;52h 4m28s;69.7;20.0;0.0;18;18;-17;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.211;1.00;15;8;21.8
34 2019-08-31-20-41-06;52h 5m29s;51.3;20.0;0.0;18;18;-17;28.12;1.48;0.00;0.00;0.00;1299.7;1.211;1.00;15;8;20.9

```

Figure S1: Excerpt from an *instrument log* file, showing an example of start-up with a ramp reaching 252°C at 2°C/min (3-12), switch of feed from oxidative to reaction (14-23) and cooldown procedure (25-34). The header (highlighted in green) lists the columns, which correspond to the timestamp, elapsed run time, inlet temperature, inlet temperature setpoint, heater duty cycle, cavity temperature, cavity temperature setpoint, Peltier duty cycle, N₂ flow, O₂ flow, alkane flow, CO/CO₂ flow, saturator flow, inlet pressure, inlet flow (meter no. 1), inlet flow (meter no. 2), cavity flush, heater medium flow, temperature of the calibration thermocouple.

```

1  BW = 10000;AVG = 10
2  +7.100000E+9  -2.280313E-2  +9.412804E-1
3  +7.100015E+9  -2.241943E-2  +9.409110E-1
4  +7.100030E+9  -2.244101E-2  +9.406135E-1
5  +7.100045E+9  -2.181034E-2  +9.407906E-1
6  +7.100060E+9  -2.154459E-2  +9.396642E-1
7  +7.100075E+9  -2.166180E-2  +9.403051E-1
8  +7.100090E+9  -2.122021E-2  +9.408551E-1
9  +7.100105E+9  -2.164769E-2  +9.408164E-1
10 +7.100120E+9  -2.139573E-2  +9.404883E-1
11 +7.100135E+9  -2.145294E-2  +9.407361E-1
12  [...]
13 +7.399865E+9  -2.219277E-2  -9.154096E-1
14 +7.399880E+9  -2.249969E-2  -9.151102E-1
15 +7.399895E+9  -2.282277E-2  -9.154791E-1
16 +7.399910E+9  -2.304419E-2  -9.154005E-1
17 +7.399925E+9  -2.431337E-2  -9.159150E-1
18 +7.399940E+9  -2.515590E-2  -9.163996E-1
19 +7.399955E+9  -2.466450E-2  -9.154912E-1
20 +7.399970E+9  -2.516757E-2  -9.149708E-1
21 +7.399985E+9  -2.563848E-2  -9.151121E-1
22 +7.400000E+9  -2.602740E-2  -9.156989E-1

```

Figure S2: Excerpt from a *VNA log* file. Only the header (highlighted in green) and the first and last 10 lines shown. The header lists the filter bandwidth (10000 Hz) and number of shots averaged (10). The columns correspond to the frequency f and the real and complex parts of the reflection coefficient $\Gamma(f)$.

Table S1: Results of the operando MCPT investigations of transition metal oxide samples, activated in C₃-oxidation, using the *Handbook* protocol. Columns include the name and nominal atomic composition, sample ID, reference conductivity at 300°C, activation energy of conductivity, changes in conductivity as a function of inlet stoichiometry and residence time, activation energy of mass-normalized conversion, the ideality of conversion with residence time, and interpolated selectivities to CO_x and C₃H₆ at 5% conversion (dashes correspond to cases where X is well below or above 5%).

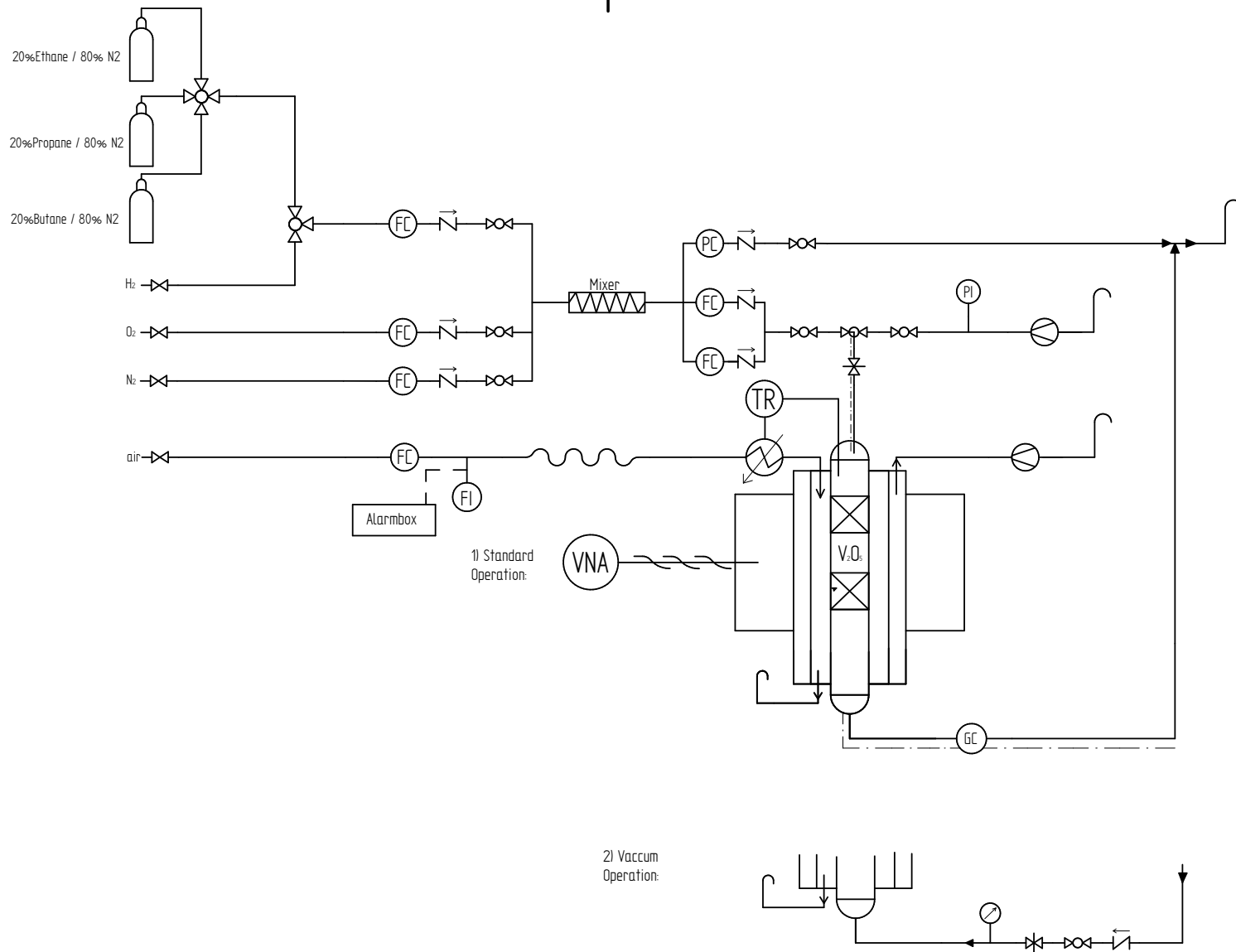
Sample name	Sample ID	σ_r [S/m]	$E_A(\sigma)$ [kJ/mol]	$\Delta\sigma(\phi)$ [S/m]	$\Delta\sigma(\tau)$ [S/ms]	$E_A(X/m)$ [kJ/mol]	$\Delta X(\tau)/X$ [%]	$S_{CO_x}(5\%)$ [%]	$S_{C_3H_6}(5\%)$ [%]
"VPP"-C ₃	32082	0.005(4)	20(1)	0.0067(7)	-0.00018(6)	16(31)	7(20)	99(5)	59(4)
MoO ₃ -C ₃	31845	0.02(1)	11(2)	0.00045(5)	0.0001(1)	76(15)	88(15)	—	—
MoVOx-C ₃	31804	0.6(2)	9.43(4)	-0.00515(7)	-0.0042(1)	80(2)	90(4)	56.87(6)	18.6(1)
MoVTenbOx-C ₃	31821	0.33(8)	0.07(3)	0.0053(1)	0.00076(4)	86(2)	75(2)	39.9(1)	31.4(4)
Sm _{0.95} MnO ₃ -C ₃	31836	15(4)	5.21(6)	-0.009(2)	0.006(1)	62(3)	62(4)	88.3(1)	11.7(1)
V ₂ O ₅ -C ₃	31846	0.8(4)	8.03(4)	0.036(2)	0.0161(1)	66(15)	75(13)	69.61(5)	30.23(4)
VOPO ₄ ·2H ₂ O-C ₃	31847	0.04(1)	28(2)	0.00209(5)	0.0033(1)	96(9)	93(10)	55.42(5)	43.4(4)
VPP-C ₃	31849	0.03(1)	11.1(5)	-0.00117(8)	-0.00062(5)	66(6)	59(5)	78(1)	15.4(2)
VWPOx-C ₃	31851	0.19(5)	17.8(2)	0.0069(1)	0.0021(1)	86(3)	87(3)	81.09(6)	17.92(7)
α -V _{0.8} W _{0.2} OPO ₄ -C ₃	31850	0.14(4)	14.73(4)	0.00013(2)	0.00007(4)	86(4)	87(5)	69.89(9)	29.49(5)
α -VOPO ₄ -C ₃	32084	0.005(6)	43(3)	0.0081(3)	0.0017(2)	86(44)	88(47)	48.82(5)	50.62(6)
β -VOPO ₄ -C ₃	31848	0.021(7)	12.7(2)	0.00257(5)	0.00042(1)	80(11)	79(10)	42.50(5)	57.13(5)

Table S2: Results of the operando MCPT investigations of selected samples without previous activation in C₃-oxidation, using the *Handbook* protocol. Columns as in Table S1.

Sample name	Sample ID	σ_r [S/m]	$E_A(\sigma)$ [kJ/mol]	$\Delta\sigma(\phi)$ [S/m]	$\Delta\sigma(\tau)$ [S/ms]	$E_A(X/m)$ [kJ/mol]	$\Delta X(\tau)/X$ [%]	$S_{CO_x}(5\%)$ [%]	$S_{C_3H_6}(5\%)$ [%]
LaMnO ₃	30649	11(4)	-0.54(3)	0.0037(9)	0.008(2)	69(3)	69(5)	91.5(1)	8.4(1)
MoVTenbOx	31652	0.5(2)	0.88(6)	0.0190(5)	0.0009(2)	90(7)	88(10)	38.10(7)	37.7(1)
PrMnO ₃	30650	1.8(5)	0.27(3)	-0.0021(3)	0.0019(3)	61(2)	56(3)	88.444(8)	11.47(2)
Sm _{0.95} MnO ₃	30869	18(6)	5.30(2)	-0.0086(8)	-0.003(2)	60(5)	62(7)	91.3(1)	8.6(1)
V ₂ O ₅	31034	0.5(2)	8.68(9)	-0.012(5)	0.0229(1)	60(5)	58(4)	77.4(2)	22.1(2)
silica gel	19760	0.017(4)	18(3)	-0.00002(3)	0.00002(6)	101(4)	78(4)	77.4(2)	16.6(2)

Table S3: Results of the operando MCPT investigations of copper-doped lanthanide manganates, using the perovskite protocol. Columns as in Table S1

Sample name	Sample ID	σ_r [S/m]	$E_A(\sigma)$ [kJ/mol]	$\Delta\sigma(\phi)$ [S/m]	$\Delta\sigma(\tau)$ [S/ms]	$E_A(X/m)$ [kJ/mol]	$\Delta X(\tau)/X$ [%]	S_{CO_x} (5%) [%]	$S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ (5%) [%]
LaMn _{0.60} Cu _{0.40} O ₃	31285	6(2)	10.02(8)	-0.15(1)	0.95(7)	72(3)	42(13)	79.88(4)	20.04(3)
LaMn _{0.65} Cu _{0.35} O ₃	30624	1.0(3)	13.7(2)	0.023(2)	0.61(8)	79(2)	41(7)	66.6(5)	33.5(4)
LaMn _{0.70} Cu _{0.30} O ₃	30659	1.9(5)	16.3(2)	0.0572(9)	0.91(7)	79(2)	50(10)	-	-
LaMn _{0.75} Cu _{0.25} O ₃	30635	1.4(4)	18.3(2)	0.043(1)	1.08(7)	75(2)	50(10)	75.44(5)	24.45(4)
LaMn _{0.80} Cu _{0.20} O ₃	31180	1.8(9)	9.71(8)	0.0100(8)	0.23(3)	81(11)	38(44)	28.9(6)	70.5(8)
LaMn _{0.90} Cu _{0.10} O ₃	30867	4(1)	13.6(1)	0.066(1)	0.97(7)	78(5)	40(19)	-	-
LaMnO ₃	30649	26(18)	5.79(8)	0.038(7)	2.6(2)	72(17)	47(68)	-	-
PrMn _{0.60} Cu _{0.40} O ₃	31163	2(1)	6.47(6)	-0.065(3)	0.27(2)	76(14)	35(55)	71.25(8)	28.65(5)
PrMn _{0.65} Cu _{0.35} O ₃	31176	2.7(8)	2.69(4)	0.020(1)	0.18(2)	73(3)	49(11)	74.1(2)	25.6(2)
PrMn _{0.70} Cu _{0.30} O ₃	30934	4(1)	5.02(7)	0.014(1)	0.66(5)	82(2)	43(10)	72.95(6)	26.83(5)
PrMn _{0.75} Cu _{0.25} O ₃	30637	2.6(9)	8.38(9)	0.0245(9)	0.66(5)	81(5)	34(21)	68(2)	32(2)
PrMn _{0.80} Cu _{0.20} O ₃	31021	3(1)	8.10(5)	0.0131(5)	0.32(3)	71(8)	43(32)	77(7)	23(7)
PrMn _{0.90} Cu _{0.10} O ₃	31070	10(3)	2.00(6)	0.014(3)	0.85(6)	65(4)	46(15)	68(2)	32(3)
PrMnO ₃	30650	1.8(5)	11.87(9)	0.0169(5)	0.32(3)	69(2)	25(8)	78(7)	22(7)



Allgemeintoleranz	Maßstab	Werkstoff	Gewicht
Erstellt durch		Genehmigt von	Sachnummer
Titel, Zusätzlicher Titel		Dokumententyp	
P&ID		Fließbild	
And.	Ausgabedatum	Spr.	Blatt
	2020-04-14		1/1

SOLID EDGE ACADEMIC COPY

Schnitt D-D

NS-Kegelschliff nach DIN 12242/ISO 383 10/19 (Hülse)

Ø 16

31

Ø 17

87

120

Ø 10,5

Ø 6

41

35

Ø 18

Flansch ISO-KF DN_16

45

Ø 17



Ø 21

214

54

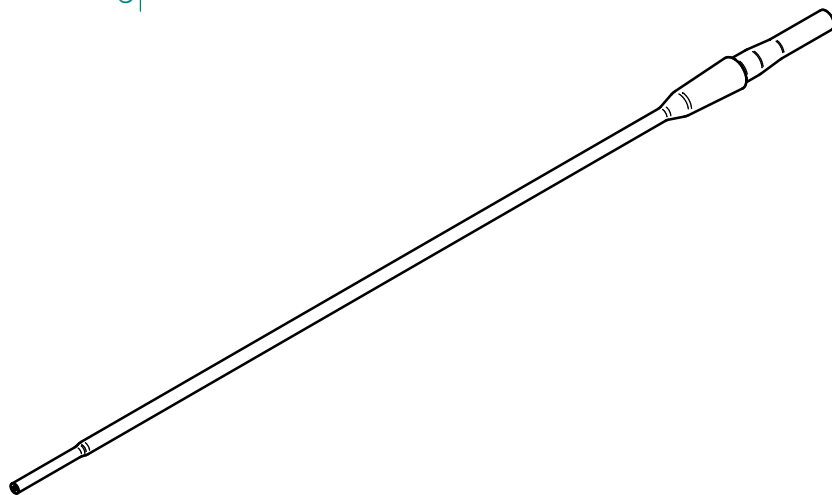
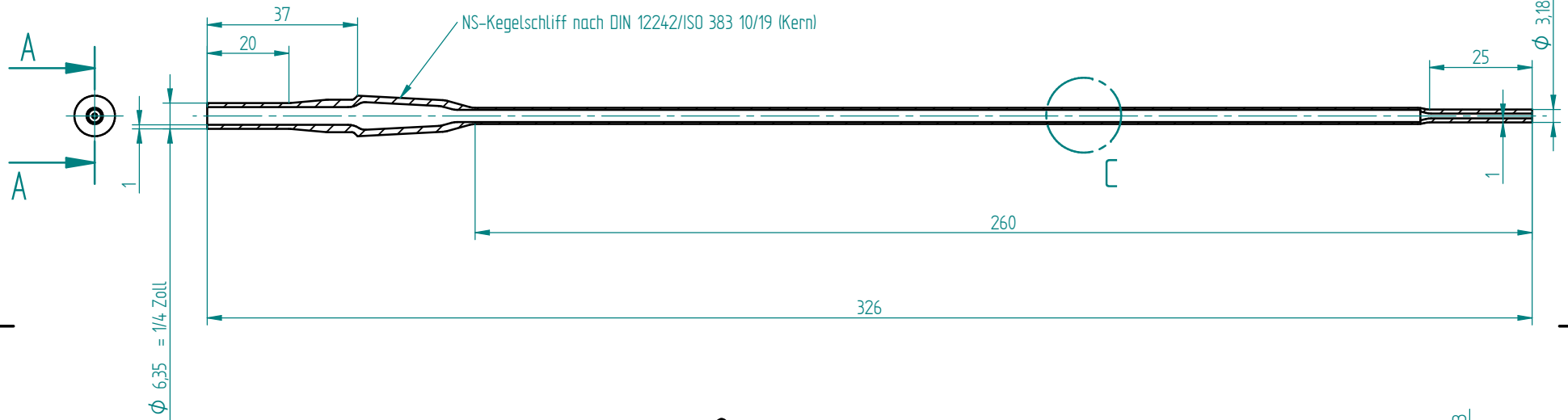
NS-Kegelschliff nach DIN 12242/ISO 383 10/19 (Kern)

*Aufnahme für Air-Heater (z.B. Osram Sylvania F017558)

Allgemeintoleranz		Maßstab 1:1	Werkstoff	Gewicht
 Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Abteilung für anorganische Chemie		Erstellt durch Lewerenz	Genehmigt von	Sachnummer
		Titel, Zusätzlicher Titel Glaskörper - Dewar MCPT_Anlage		Dokumentenart Fertigungszeichnung
		And.	Ausgabedatum Feb. 2019	Spr. Blatt 1/3

A3

Schnitt A-A



Allgemeintoleranz		Maßstab 1:1	Werkstoff	Gewicht
	Erstellt durch Lewerenz	Genehmigt von	Sachnummer	
Abteilung für anorganische Chemie	Titel, Zusätzlicher Titel Glaskörper - MCPT_Anlage - P.K.	Dokumentenart Fertigungszeichnung	And.	Blatt 2/3
		Ausgabedatum Feb. 2019	Spr.	

SOLID EDGE ACADEMIC COPY

