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

Additional supplemental files and archives in computer-readable form are available on Zenodo, see DOI: 10.5281/zenodo.5011202. 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; ml/min; mbar; ml/min; ml/min; ml/min; l/min; C
3  2019-08-29-16-36-37; 0h 1m 0s;22.9;21.6;0.0;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, N_2 flow, O_2 flow, alkane flow, CO/CO_2 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.

```
BW = 10000;AVG = 10
+7.100000E+9  -2.280313E-2  +9.412804E-1
+7.100015E+9  -2.241943E-2  +9.409110E-1
+7.100030E+9  -2.244101E-2  +9.406135E-1
+7.100045E+9  -2.181034E-2  +9.407906E-1
+7.100060E+9  -2.154459E-2  +9.396642E-1
+7.100075E+9  -2.166180E-2  +9.403051E-1
+7.100090E+9  -2.122021E-2  +9.408551E-1
+7.100105E+9  -2.164769E-2  +9.408164E-1
+7.100120E+9  -2.139573E-2  +9.404883E-1
+7.100135E+9  -2.145294E-2  +9.407361E-1
   [...]
+7.399865E+9  -2.219277E-2  -9.154096E-1
+7.399880E+9  -2.249969E-2  -9.151102E-1
+7.399895E+9  -2.282277E-2  -9.154791E-1
+7.399910E+9  -2.304419E-2  -9.154005E-1
+7.399925E+9  -2.431337E-2  -9.159150E-1
+7.399940E+9  -2.515590E-2  -9.163996E-1
+7.399955E+9  -2.466450E-2  -9.154912E-1
+7.399970E+9  -2.516757E-2  -9.149708E-1
+7.399985E+9  -2.563848E-2  -9.151121E-1
+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 C_3-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 C_3H_6 at 5% conversion (dashes correspond to cases where X is well below or above 5%).

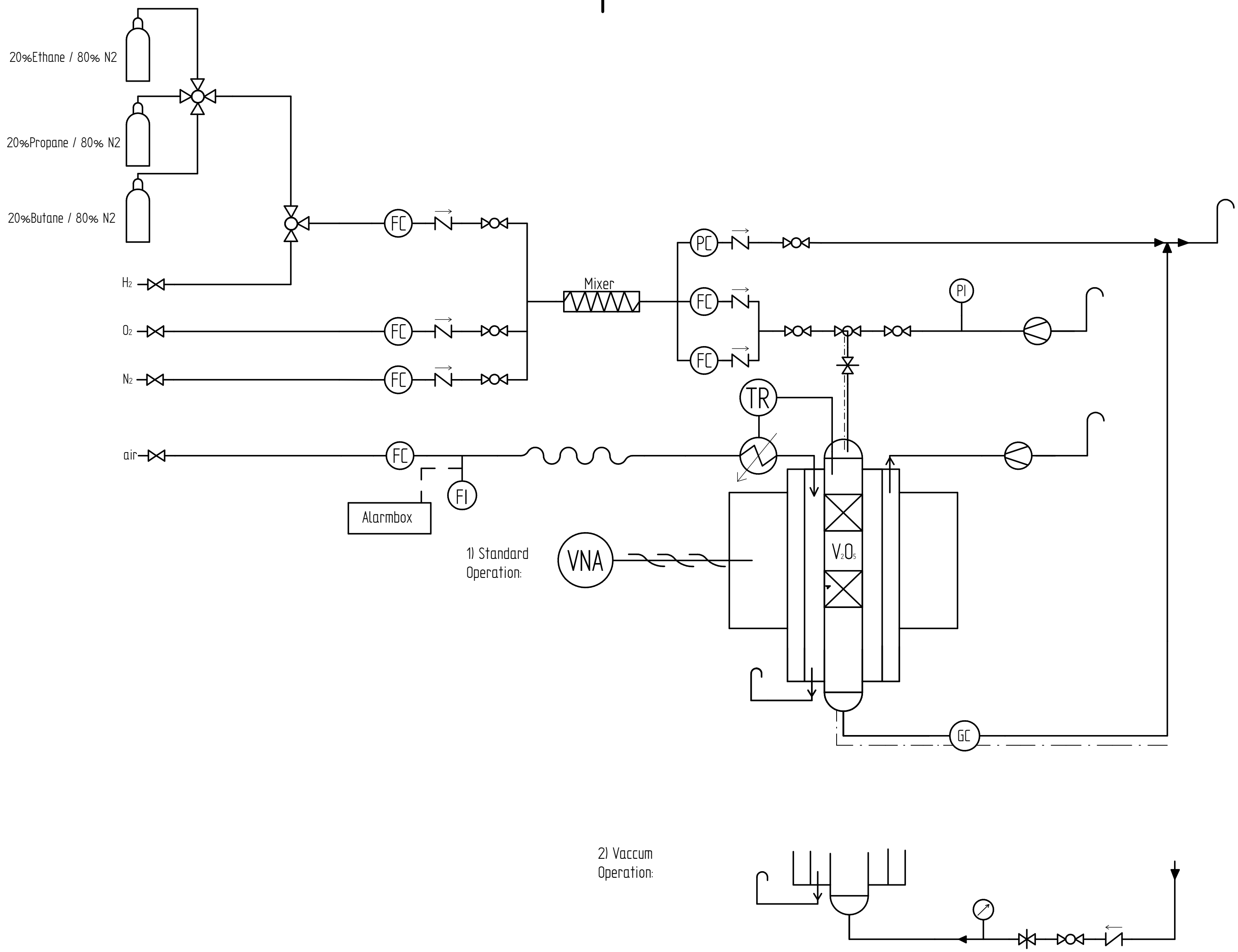
Sample name	Sample ID	σ_r [S/m]	$E_A(\sigma)$ [kJ/mol]	$\Delta\sigma(\phi)$ [S/m]	$\Delta\sigma(\tau)$ [S/ms]	$E_A(X/m)$ [kJ/mol]	$\Delta X(\tau)/X$ [%]	$S_{CO_x}(5\%)$ [%]	$S_{C_3H_6}(5\%)$ [%]
"VPP"-C_3	32082	0.005(4)	20(1)	0.0067(7)	−0.00018(6)	16(31)	7(20)	99(5)	59(4)
MoO_3-C_3	31845	0.02(1)	11(2)	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_2O_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)
$VOPO_4{\cdot}2H_2O$-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 C_3-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_2O_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)

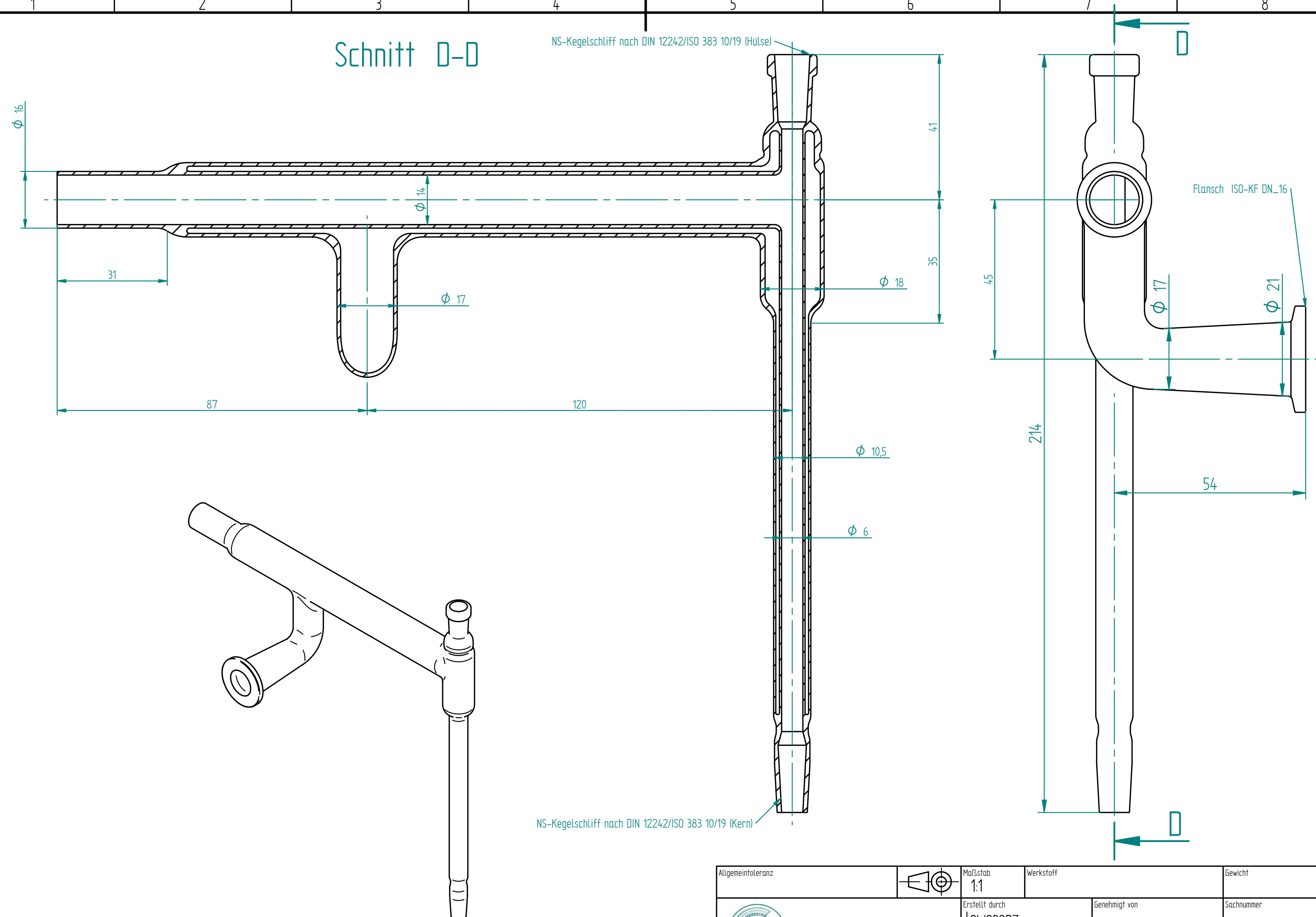
Table S3: Results of the operando MCPT investigations of copper-doped lanthanide manganates, using the perovskite protocol. Columns as in Table S1

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]	$\Delta X(\tau)/X$ [%]	$S_{CO_x}(5\%)$ [%]	$S_{C_3H_6}(5\%)$ [%]
$LaMn_{0.60}Cu_{0.40}O_3$	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
FRITZ-HABER-INSTITUT MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT		Erstellt durch	Genehmigt von	Sachnummer
		Titel, Zusätzlicher Titel: P&ID		Dokumentenart: Fließbild
				Änd. / Ausgabedatum: 2020-04-14 / Spr. / Blatt: 1/1

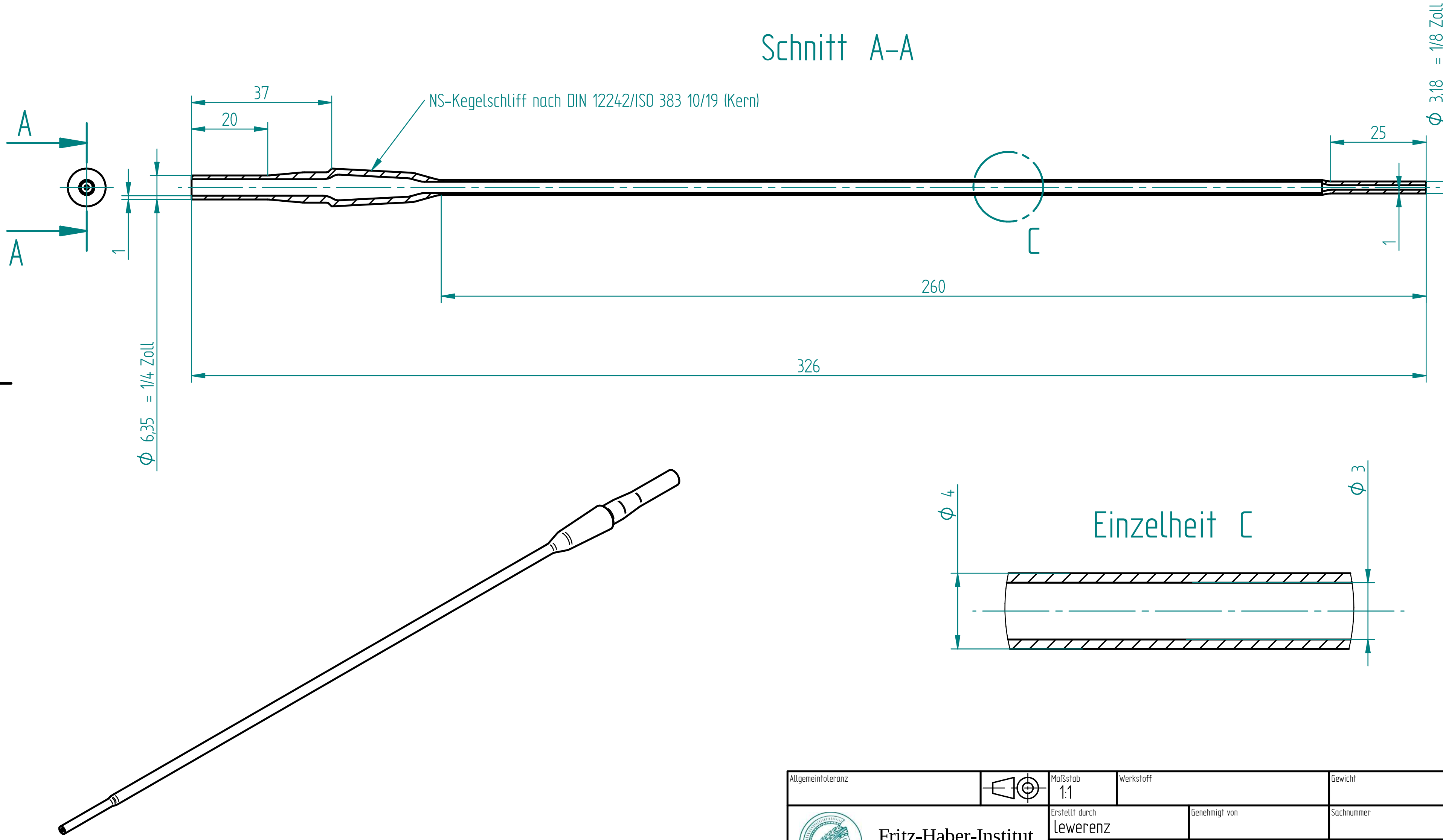
A3



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

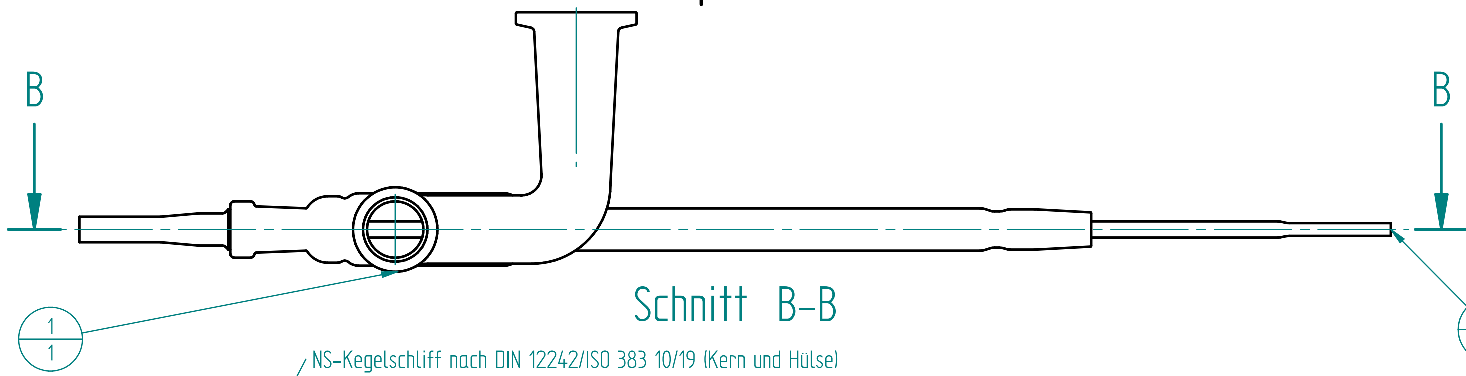
Allgemeintoleranz		Maßstab 1:1	Werkstoff	Gewicht
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft	Erstellt durch: lewerenz	Genehmigt von		Sachnummer
Abteilung für anorganische Chemie	Titel, Zusätzlicher Titel: Glaskörper - Dewar MCPT_Anlage	Dokumentenart: Fertigungszeichnung		
	Änd.	Ausgabedatum: Feb.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

A3

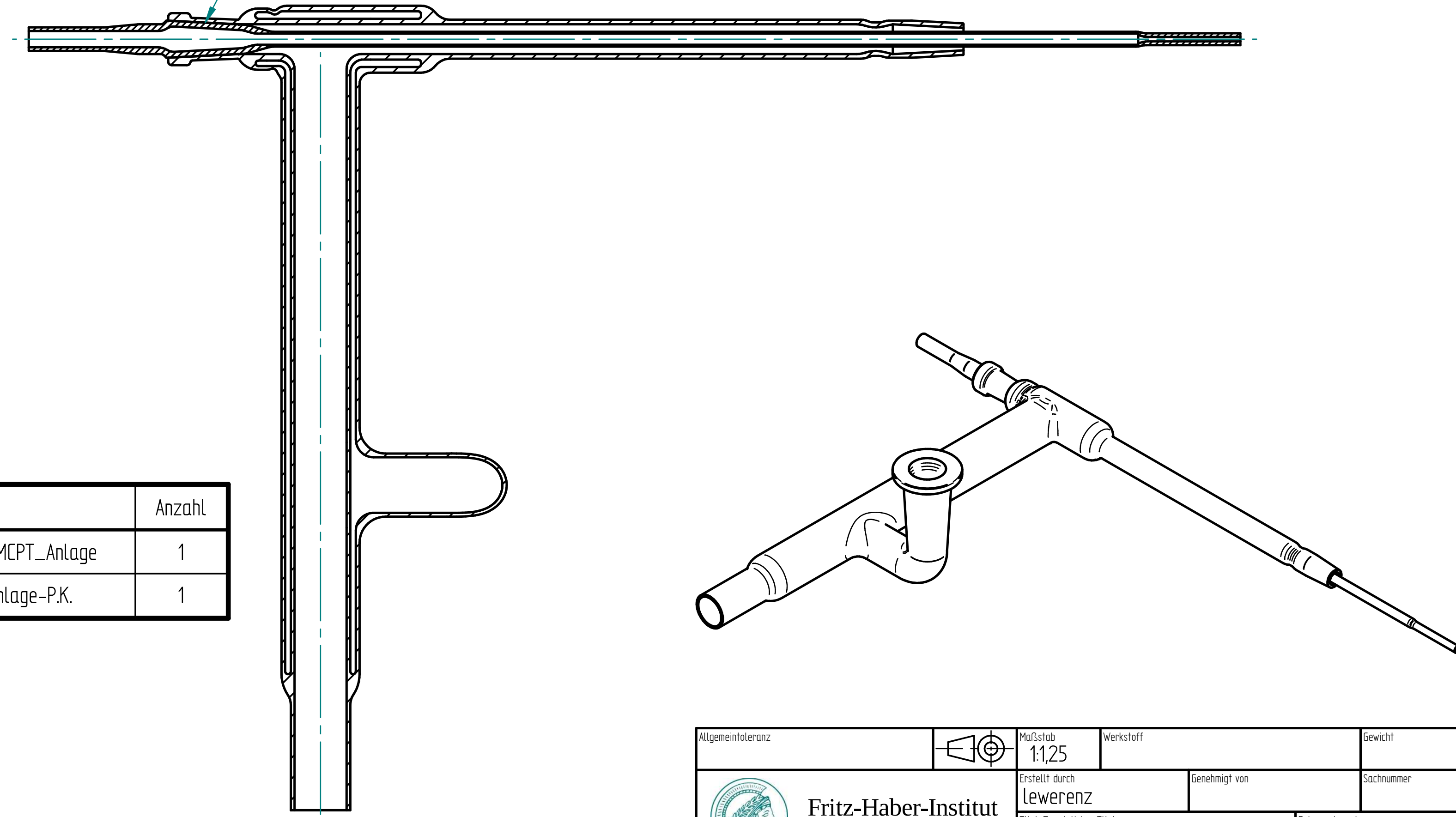


Allgemeintoleranz		Maßstab 1:1	Werkstoff	Gewicht
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft		Erstellt durch: lewerenz	Genehmigt von	Sachnummer
Abteilung für anorganische Chemie		Titel, Zusätzlicher Titel: Glaskörper – MCPT_Anlage – P.K.	Dokumentenart: Fertigungszeichnung	
			Änd. / Ausgabedatum: Feb. 2019 / Spr.	Blatt: 2/3

A3



Schnitt B-B



Pos.	Bezeichnung	Anzahl
1	Glaskörper-Dewar_MCPT_Anlage	1
2	Glaskörper-MCPT_Anlage-P.K.	1

Allgemeintoleranz		Maßstab 1:1,25	Werkstoff	Gewicht
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft		Erstellt durch lewerenz	Genehmigt von	Sachnummer
Abteilung für anorganische Chemie		Titel, Zusätzlicher Titel: Glaskörper-MCPT_Anlage_EW-PK	Dokumentenart: Zusammenbauzeichnung	
		Änd.	Ausgabedatum: Feb. 2019	Spr. / Blatt: 3/3

A3