

BEUTH HOCHSCHULE
FÜR TECHNIK
BERLIN

University of Applied Sciences

Fachbereich II Mathematik - Physik - Chemie

Masterarbeit

von

Daniel Brennecke, B. Eng.

Zur Erlangung
des akademischen Grades
Master of Science (M.Sc.)

Im Studiengang:
Pharma- und Chemietechnik

Thema:

Immobilisierung von Silber-Nanopartikeln auf definierten Aluminiumoxiden

Betreuerin: Prof. Dr. Karin Trettin

Betreuer extern: Dr. Elias Frei,
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin

Gutachter: Prof. Dr. Hartmut Wesenfeld

Eingereicht: 24. Juli 2017

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Berlin, den 24.07.2017 Unterschrift: _____

Danksagung

Ich möchte mich besonders bei Dr. Elias Frei für die Bereitstellung einer interessanten und sehr relevanten Themenstellung sowie für das Vertrauen in meine Arbeit bedanken. Darüber hinaus gilt mein Dank der hervorragenden fachlichen Betreuung.

Des Weiteren möchte ich Frau Prof. Dr. Karin Trettin für die Betreuung dieser Arbeit seitens der Beuth Hochschule für Technik danken.

Herrn Prof. Dr. Hartmut Wesenfeld möchte ich mich für die Übernahme der Gutachterfunktion sowie für Ratschläge in der Literaturrecherche erkenntlich zeigen.

Mein besonderer Dank gilt auch M.Sc. Leon Zwiener, M.Sc. Maximilian Lamoth, M.Sc. Kathleen Lamoth sowie M.Sc. Elisabeth Wolf und Dr. Gerardo Algara-Siller für die vielen kleinen und großen Diskussionen bei der Erstellung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich den vielen Mitarbeitern der Abteilung Anorganische Chemie des Fritz-Haber-Institutes, die die vielen Proben meiner Arbeit charakterisiert haben. Speziell möchte ich hier Jasmin Allan (TG/MS), Dr. Frank Girfsdies (XRD), Jessica Plageman (BET), Wiebke Frandsen (SEM) und Rania Hanna (Ehtylenoxid-Isomerisierung) erwähnen.

Außerdem möchte ich allen anderen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Firtz-Haber-Institutes danken, die mit ihrer großen Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit eine sehr angenehme kollegiale Arbeitsatmosphäre geschaffen haben, die mit zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Lebensgefährtin Cindy Hanke, die mir immer als Ruhepol diente und mir stets zur Seite stand, um mich zu motivieren und zu unterstützen.

Zusammenfassung

Metallische Nanopartikel entwickelten sich in den letzten Jahren zu einem zentralen Forschungsgebiet in verschiedenen Bereichen der Naturwissenschaften. Besonders in der heterogenen Katalyse weisen sich diese als hoch effizient aus. In dieser Arbeit wird speziell auf den Katalysator des Prozesses zur Umsetzung von Ethylen zu Ethylenoxid eingegangen. Bei diesen Katalysatoren handelt es sich um Silber-Nanopartikel auf einem α -Aluminiumoxid-Trägermaterial. Gegenstand dieser Arbeit ist die Immobilisierung von Silber-Nanopartikeln auf einem α -Aluminiumoxid-Trägermaterial. Um definierte α -Aluminiumoxide als Trägermaterial zu erhalten, wurde eine Kalzinierungsstudie mit Ammonium-Dawsonit ($\text{NH}_4\text{Al}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) durchgeführt. Ab einer Temperatur von 1150°C konnte reines α -Aluminiumoxid mit einer hohen spezifischen Oberfläche von $18,5 \text{ m}^2/\text{g}$ hergestellt werden. Eine SEM-Untersuchung des hergestellten α -Aluminiumoxids zeigte eine gleichmäßige sphärische Form der α -Aluminiumoxid-Partikel mit einer porösen Morphologie. Ethylenoxid-Isomerisierungstests wurden für 4 Proben mit Kalzinierungstemperaturen in einem Bereich von 1150°C bis 1300°C in 50°C Schritten durchgeführt. Diese zeigten eine Abnahme des Umsatzgrades mit zunehmender Kalzinierungstemperatur. Verschiedene Imprägnierungsverfahren wurden getestet um die Oberfläche der zuvor hergestellten definierten Aluminiumoxide zu modifizieren. Durch eine Kapillarimprägnierung von α -Aluminiumoxid konnte eine Gitter-Struktur von Zirkonium-, Titan- und Siliciumoxid auf der Oberfläche aufgebracht werden. Durch Grafting von amorphen Aluminiumoxiden sowie Kapillarimprägnierung von Dawsoniten konnte eine homogene Verteilung von Titan- und Zirkoniumoxid-Partikeln auf der Oberfläche von α -Aluminiumoxid-Partikeln erzeugt werden. Mittels Ethylenoxid-Isomerisierungstests ausgewählter Proben, konnte nachgewiesen werden, dass eine Modifikation des α -Aluminiumoxids mit Titanoxid oder Zirkoniumoxid keine Auswirkungen auf das Isomerisierungsverhalten von Ethylenoxid hat. Eine Probenmatrix von modifizierten α -Aluminiumoxiden sowie eine Referenzprobe wurden mittels Kapillarimprägnierung mit Silber beladen und schockkalziniert, um Silber-Nanopartikel (15 wt%) auszubilden. Anschließend wurde eine weitere Kalzinierung durchgeführt, um ein Sintern unter Reaktionsbedingungen zu simulieren. Durch Domänengrößenanalyse der Silber-111-Kristallebene wurde das Sinterverhalten untersucht und die Effektivität der Immobilisierung beurteilt. Nur eine homogene Verteilung von Zirkoniumoxid-Partikeln auf einem α -Aluminiumoxid-Trägermaterial zeigte ein deutlich geringeres Silber-Nanopartikel-Partikelwachstum als die Referenzprobe. So konnte das Sintern der Silber-Nanopartikel stark reduziert und dadurch eine Immobilisierung mit homogen verteilten Zirkoniumoxid-Partikeln erreicht werden. Zusätzlich wurde eine SEM-Untersuchung ausgewählter Proben

durchgeführt. Diese Ergebnisse zeigten, dass eine gleichmäßige Verteilung von Silber-Nanopartikeln nach einer Kalzinierung vorlag.

Abstract

In recent years, metallic nanoparticles have developed into a central research area in various fields of nature science. Particularly in heterogeneous catalysis, these are proved to be highly efficient. In this thesis, the catalyst for the oxidation of ethylene to ethyleneoxide as an example for silver-nanoparticle sintering, discussed. This catalysts is a silver catalyst in form of silver-nanoparticles on a α -alumina carrier. The aim of this work is the immobilization of silver nanoparticles on a α -alumina carrier. In order to obtain defined α -aluminas as carrier material, a calcination study with ammonium dawsonite ($\text{NH}_4\text{Al}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) was carried out. At a temperature of 1150 °C phase pure α -alumina was obtained, with a high specific surface area of 18.5 m²/g. An SEM study of the produced α -alumina showed a uniform spherical shape of the α -alumina particles with a porous morphology. Ethyleneoxide decomposition tests were carried out for 4 samples at calcining temperatures in a range of 1150°C to 1300°C in 50°C increments, showing a decrease in the degree of conversion with increasing calcining temperature. Various methods of impregnation were tested to modify the surface of the previously produced defined aluminas. By capillary impregnation of α -alumina, a network structure of zirconium, titanium and silicon oxide could be applied to the surface of α -alumina particles. Grafting of amorphous alumina and capillary impregnation of dawsonite has allowed to produce a homogeneous distribution of titanium and zirconium oxide particles on the surface of α -alumina particles. By means ethyleneoxide decomposition tests of selected samples, was shown that a modification of the α -alumina with titanium oxide or zirconium oxide has no effect on the isomerization behaviour of ethyleneoxide. A sample matrix of modified α -alumina and a reference sample were loaded with silver by capillary impregnation and shock-calcined to form silver nanoparticles (15 wt%). Subsequently was a calcination performed to simulate sintering under reaction conditions. The sintering behaviour was examined by domain size analysis of the silver-111-lattice side and the effectiveness of the immobilization was assessed. Only a homogeneous distribution of zirconium oxide particles on an α -alumina carrier showed a significantly lower silver nanoparticle particle growth than the reference sample. The sintering of the silver nanoparticles could be greatly reduced and an immobilization with homogeneously distributed zirconium oxide particles could be achieved. In addition, an SEM study of selected samples was performed. These results showed that a uniform distribution of silver nanoparticles was obtained after calcination.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung.....	III
Danksagung	V
Zusammenfassung.....	VI
Abstract.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis.....	XIII
Abkürzungsverzeichnis.....	XIV
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Aluminiumoxid.....	3
2.2. Dawsonit als Aluminiumoxid-Quelle.....	5
2.3. Trägermaterial.....	7
2.4. Sinterverhalten von Nanopartikeln	8
2.5. Imprägnierungsverfahren	11
2.5.1. Kapillarimprägnierung.....	11
2.5.2. Sol-Gel	11
2.5.3. Grafting	12
3. Durchführung	13
3.1. Verwendete Chemikalien	13
3.2. NH ₄ -Dawsonit-Herstellung	14
3.3. Kalzinierung.....	15
3.3.1. Dawsonit und Ti,Zr,Si-imprägnierte -Proben	15
3.3.2. Schockkalzinierung	15
3.3.3. Drehrohrofenkalzinierung.....	15
3.4. Imprägnierung	16
3.4.1. Kapillarimprägnierung.....	16
3.4.2. Sol-Gel	16
3.4.3. Grafting	17
3.5. Charakterisierungsmethoden.....	17
4. Ergebnisse und Diskussion	20
4.1. Dawsonit Charakterisierung.....	20
4.2. Dawsonit Kalzinierungsstudie.....	22
4.3. Modifikation definierter Aluminiumoxide	28

4.3.1.	Testung verschiedener Imprägnierungsverfahren	28
4.3.2.	Modifikation mittels Si,Ti und Zr.....	34
4.4.	Immobilisierung von Silber-Nanopartikeln	41
4.4.1.	Domänengrößenanalyse Silber-Nanopartikel.....	43
4.4.2.	SEM Untersuchung Silber-Nanopartikel	45
5.	Ausblick.....	47
6.	Literaturverzeichnis	i
I.	Anhang.....	iii

Symbolverzeichnis

Name	Symbol	Einheit
Masse	m	g oder mg
Silber-Nanopartikel-Durchmesser	$d_{(Ag)}$	nm
Spezifische Oberfläche	A	m ² /g
Stoffmengenkonzentration	c	mol/l
Stoffmengenstrom	\dot{n}	mol/min
Temperatur	T	°C oder K
Volumen	V	l
Volumenstrom	\dot{V}	ml/min
Zeitdifferenz	Δt	s

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktionsmechanismus von Ethylen zu Ethylenoxid mit möglichen Nebenreaktionen.....	1
Abbildung 2: Thermische Transformation von Oxyhydraten des Aluminiums zu verschiedenen Aluminiumoxid-Modifikationen. ^[5]	4
Abbildung 3: Links: Phasendiagramm von Ammonium-Dawsonit (Ammonium Aluminium Carbonate Hydroxide (AACH)) Rechts: Röntgendiffraktogramm von Ammonium-Dawsonit bei einer Heizrate von 5 K/min. ^[12]	5
Abbildung 4: Oben: schnelles Sintern von aktiven Partikeln ohne Trägermaterial Unten: Stabilisierung der aktiven Partikel durch das Trägermaterial. ^[16]	7
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Metall-Trägermaterial-Wechselwirkung für Partikelgröße und Partikelverteilung (In Anlehnung an B. E. Nieuwenhuys et al.). ^[17]	8
Abbildung 6: Schematische Darstellung eines gesinterten Metallpartikel auf einer flachen Oxid-Trägermaterialoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht (In Anlehnung an Fu et al.). ^[18]	9
Abbildung 7: Drei Phasen Sinterung von Hansen et al. Erste Phase rapides Sintern. Phase zwei Verlangsamung der Sintergeschwindigkeit. Phase drei Stabilisierung des Sinterverhaltens. ^[19]	10
Abbildung 8: Reaktion Alkoholat-Liganden mit funktionellen OH-Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials.....	12
Abbildung 9: Reaktionsaufbau Ethylenoxid Isomerisierung. (Zeichnung Dipl. Ing. Martin Claus).....	18
Abbildung 10: Temperaturprogramm für alle Ethylenoxid-Isomerisierungstests.	19
Abbildung 11: Pulverdiffraktogramme der Dawsonit-Proben #26948 (blau), #26933 (grün), #26773 (rot) und #26778 (schwarz).....	20
Abbildung 12: SEM Untersuchung einer Dawsonit Probe nach zwei stündiger Alterung (Probe bereitgestellt von M. Sc. Leon Zwiener).	21
Abbildung 13: Thermogravimetrische Untersuchung einer Dawsonit Probe (#26948.).....	22
Abbildung 14: Kalzinierungsstudie von Dawsonit in einem Temperaturbereich von 500°C bis 1200°C in 50 °C Schritten.	23
Abbildung 15: Pulverdiffraktogramme kalzinierter Dawsonite in einem Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C.	23
Abbildung 16: BET-Oberflächen aller Proben der Kalzinierungsstudie.....	24
Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen der Probe #26847.	25
Abbildung 18: Ethylenoxid-Isomerisierungstest der Proben #26804, #26847, 27045 und #27050.	26
Abbildung 19: Pulverdiffraktogramme der Proben #26855, #26899, #26910 und #26929.	29
Abbildung 20: SEM aufnahmen der Proben # 26855 in verschiedenen Vergrößerungen.	30
Abbildung 21: SEM aufnahmen der Proben # 26929 in verschiedenen Vergrößerungen.	31
Abbildung 22: SEM aufnahmen der Proben # 26910 in verschiedenen Vergrößerungen.	32
Abbildung 23: SEM aufnahmen der Proben # 26899 in verschiedenen Vergrößerungen.	33

Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme der Silicium imprägnierten Proben auf Dawsonit nach der Kalzinierung.	35
Abbildung 25: Pulverdiffraktogramme der Proben #27102, #27113 und #26929	36
Abbildung 26 : Pulverdiffraktogramme der Probe #27054 und #27088.	37
Abbildung 27: Pulverdiffraktogramme der Probe #27175 und #27183.	38
Abbildung 28: Ethylenoxid-Isomerisierungstest der Probe #27088 und #27054.....	39
Abbildung 29: Übersicht der Probenerstellung und Einteilung in Gruppen. Gruppe A: Referenzgruppe Gruppe B: modifizierte Proben mit Netz/Gitter-Struktur, Gruppe C: homogenverteilte Metalloxide.	40
Abbildung 30: Pulverdiffraktogramme der Probe #27054, #27311 und #27323	41
Abbildung 31: SEM Aufnahmen der Probe #27285. Bereich a.) Silber-Nanopartikel auf der Aluminiumoxid-Partikel a.) Silber-Nanopartikel in Porenstruktur eines Aluminiumoxid-Partikels	45
Abbildung 32: SEM Aufnahmen der Proben #27285, #27300 und #27305.....	46

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht verschiedener freien Oberflächenenergien ^[16]	9
Tabelle 2: Übersicht aller verwendeten Chemikalien	13
Tabelle 3: Übersicht aller verwendeten Materialien zu Erstellung von Imprägnierlösungen...16	
Tabelle 4: Verwendete Gasgemische und deren Zusammensetzung des Ethylenoxid- Isomerisierungstests	19
Tabelle 5: Probenübersicht verschiedener Dawsonite	20
Tabelle 6: Ergebnisse der BET-Messung sowie des Ethylenoxid-Isomerisierungstests der Proben #26804, #26847, 27045 und #27050.	26
Tabelle 7: Gesammelte Daten der Imprägnierungsversuche mit Zirkonium.....	28
Tabelle 8: Übersicht der Hergestellten modifizierten Träger.....	34
Tabelle 9: Übersicht der BET Ergebnisse sowie Domänengrößenanalyse aller Silber imprägnierter Proben.	42
Tabelle 10: Zusammenstellung aller Testergebnisse der Gruppen A, B und C.	43

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
EO	Ethylenoxid
BET	Brunauer-, Emmett-, Teller-Methode zur Oberflächenbestimmung
EDX	Energie dispersive Röntgenspektroskopie
IWI	Kapillarimprägnierung
SEM	Rasterelektronenmikroskop
SMSI	Starke Metall Trägermaterial Wechselwirkung
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten entwickelte sich ein zunehmendes Interesse an Nanopartikeln und ihren Einsatzmöglichkeiten. Besonders metallische Nanopartikel wurden zu einem zentralen Forschungsgebiet in verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften, wie Medizin, Physik, Biologie, Chemie, Ingenieurwissenschaften oder Materialwissenschaften und Werkstofftechnik.^[1] Speziell in der heterogenen Katalyse wiesen sich metallische Nanopartikel als hoch effizient aus. Ihre katalytischen Eigenschaften wie Selektivität und Aktivität machten sie im Bereich der Katalyse zu einem intensiven Forschungsthema der letzten Jahre. Das Edelmetall Silber hat hier eine herausragende Rolle. Silber ist ein relativ umweltfreundliches Edelmetall und im Vergleich zu anderen Edelmetallen wie Gold, Palladium oder Platin kostengünstig. Silber-Nanopartikel werden für eine Reihe von heterogenen katalytischen Reaktionen eingesetzt.^[2] In dieser Arbeit wird speziell auf den Katalysator des Prozesses zur Umsetzung von Ethylen zu Ethylenoxid eingegangen. Bei diesen Katalysatoren handelt es sich um Silber-Nanopartikel auf einem α -Aluminiumoxid-Trägermaterial.

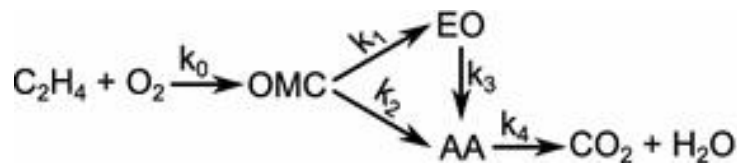


Abbildung 1: Reaktionsmechanismus von Ethylen zu Ethylenoxid mit möglichen Nebenreaktionen.

Ein entscheidender Einfluss auf die katalytische Aktivität und Selektivität des Katalysators hat die Partikelgröße der Silber-Nanopartikel. Mit einer Zunahme der Größe der Silber-Nanopartikel sinkt gleichzeitig auch die Aktivität und Selektivität des Katalysators.^[3] Dies führt besonders bei hohen Temperaturen, die bei dem katalytischen Prozess auftreten, zu einem Problem. Bei Reaktionsbedingungen ist zunehmend ein Sintern der Silber-Nanopartikel zu beobachten. Dieses Sintern führt zu einem Partikelgrößenwachstum der Nanopartikel, welches zur Minderung der Aktivität und Selektivität des Katalysators führt^[4]. Um ein Sintern zu verhindern, muss eine Immobilisierung der Silber-Nanopartikel erfolgen. Hier muss die Wechselwirkung zwischen Trägermaterial und Metall beachtet werden, um eine Immobilisierung zu erreichen. Die Wahl des Trägermaterials ist daher von entscheidender Bedeutung.

1. Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit der Immobilisierung von Silber-Nanopartikeln auf einem α -Aluminiumoxid-Trägermaterial. Trägermaterialien auf α -Aluminiumoxid-Basis sind in der Katalyse bereits weit verbreitet und gut verstanden. Daher ist α -Aluminiumoxid eine ideale Wahl für die weitere Modifikation. In dieser Arbeit wurde Ammonium-Dawsonit ($\text{NH}_4\text{Al}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) als Präkursor gewählt, um definierte Aluminiumoxide mit hohen spezifischen Oberflächen zu erzeugen. Diese Aluminiumoxide wurden durch verschiedene Imprägnierungsverfahren mit Silicium, Zirkonium und Titan modifiziert und charakterisiert. Auf diese modifizierten Aluminiumoxide wurden Silber-Nanopartikel aufgebracht, um den Einfluss der Modifizierung auf das Sinterverhalten zu untersuchen. Ein Sintern unter Reaktionsbedingungen wurde durch Kalzinierung bei höheren Temperaturen simuliert. Durch Domänengrößenanalyse der Silber-111-Kristallebene wurde das Sinterverhalten untersucht und die Effektivität der Immobilisierung beurteilt. Weiterhin wurden Charakterisierungen mittels BET, XRD und SEM durchgeführt.

Diese Masterarbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in der Arbeitsgruppe Reactivity der Abteilung Anorganische Chemie durchgeführt.

2. Grundlagen

2.1. Aluminiumoxid

Aluminium kommt zu 7,57 wt% in der Erdhülle vor und ist somit eines der häufigsten Metalle, die dort vorzufinden sind. Wichtige Minerale, in denen es vorkommt sind Kalifeldspat $K[AlSi_3O_8]$, Natronfeldspat $Na[AlSi_3O_8]$, Kalkfeldspat $Ca[Al_2Si_2O_8]$, Tone sowie der Kaliglimmer $KAl_2(OH,F)_2[AlSi_3O_8]$. Aluminiumoxide kommen in Form von Tonerde oder als Hydroxid im Bauxit vor. Die Gewinnung von Aluminiumoxid wird großtechnisch über zwei Verfahren realisiert. Das meist angewendete Verfahren ist das Bayerverfahren (nasser Aufschluss). Hier wird das Erz Bauxit, das aus Gibbsit ($\gamma-Al(OH)_3$); Böhmit $\gamma-AlO(OH)$; Diaspor $\alpha-AlO(OH)$; Hämatit Fe_2O_3 ; Kaolinit $Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}]$ und Anatas TiO_2 sowie Spuren anderer Minerale besteht und aufgrund seines hohen Aluminiumgehaltes zur Gewinnung von Aluminium eingesetzt. Zur Aufarbeitung des Bauxits wird das Bayerverfahren eingesetzt. Dabei wird das Bauxiterz in Minen abgebaut und fein gemahlen. Das feine Bauxiterz wird dann in einem Reaktor mit konzentrierter Natronlauge versetzt und bei $170^\circ C$ und 5 bar bis 7 bar Druck zu Reaktion gebracht. Dabei bildet sich der Natriumtetrahydroxoaluminat-Komplex, der leicht löslich in Wasser ist. Dieser wird vom restlichen nicht löslichen Material getrennt, dem so genannten Rotschlamm. Das gelöste Aluminium wird anschließend abgekühlt, verdünnt und angeimpft. Die Natronlauge wird zurückgewonnen und dem Prozess zurückgeführt. Es fällt dann das weiße Aluminiumhydroxid als Niederschlag aus. Das Aluminiumhydroxid wird anschließend in einem Drehrohrofen bei etwa $1700^\circ C$ kalziniert und das entstandene Aluminiumoxid kann weiterverarbeitet werden. Der zweite großtechnische Prozess wird Deville-Verfahren (trockener Aufschluss) genannt. Beim trockenen Aufschluss wird gemahlene Bauxit, Soda und gebrannter Kalk bei $100^\circ C$ in einem Drehrohrofen geschmolzen. Dabei entsteht Natriumaluminat, das aus dem abgekühlten festen Sinterprodukt mit Hilfe von Wasser herausgelöst wird. Die Aufarbeitung des Aluminiums wird anschließend, wie bei dem schon beschriebenen Bayerverfahren, durchgeführt. Da diese Methode nicht rentabel, im Vergleich zum Bayerverfahren, durchgeführt werden kann, wird heutzutage fast ausschließlich das Bayerverfahren angewandt. Bei beiden Verfahren wird α -Aluminiumoxid ($\alpha-Al_2O_3$, Korund, Tonerde) gewonnen. Ein Großteil vom α -Aluminiumoxid wird hauptsächlich zur Produktion von metallischem Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse eingesetzt. Weiterhin wird α -Aluminiumoxid zur Herstellung von Schleif-, Keramik-, Glas-, Emailprodukten verwendet. Es findet auch als Füllstoff in Polymeren (Polyestern, Epoxiden) Verwendung sowie in der Herstellung synthetischer Edelsteine. Ein weiterer Anwendungsbereich ist die Katalyse. Hier

2. Grundlagen

wird Aluminiumoxid als aktive Komponente, Trägermaterial oder struktureller Promoter eingesetzt. Diese vielfältigen Einsatzmöglichkeiten sind durch die Polymorphie des Aluminiumoxides gegeben. Je nach Ausgangsverbindung und Temperaturbehandlung können sehr verschiedene Modifikationen von Aluminiumoxid gewonnen werden. In Abbildung 2 sind verschiedene Routen aufgeführt, welche zu unterschiedlichen Aluminiumoxid Modifikationen führen können. Es besteht dadurch ein weites Spektrum an Aluminiumoxiden, die jeweils besondere Eigenschaften aufweisen.

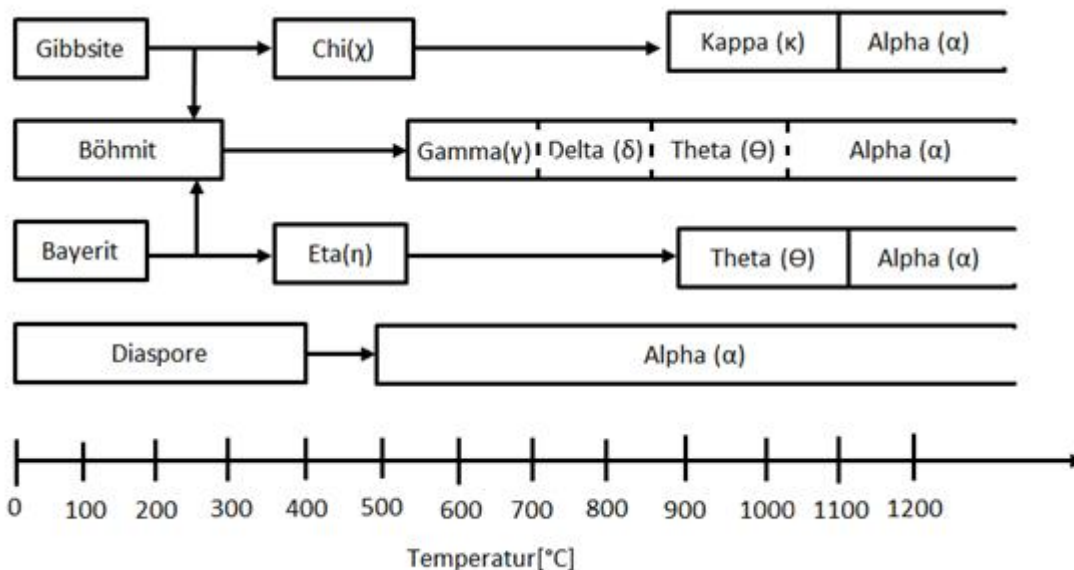


Abbildung 2: Thermische Transformation von Oxyhydraten des Aluminiums zu verschiedenen Aluminiumoxid-Modifikationen.^[5]

Unter aktiven Alumina oder auch aktiver Tonerde versteht man eine Mischung aus Oxiden und Oxyhydraten des Aluminiums. Aktive Alumina weisen sich besonders durch hohe spezifische Oberflächen, gutes Adsorptionsvermögen, hoher Reaktivität und katalytischen Eigenschaften aus.^[6] Sie werden zum Beispiel in der Trinkwasseraufbereitung verwendet, um unerwünschte Elemente wie Arsen oder Fluorid zu entfernen.^[7] Einer der wichtigsten Trägermaterialien in der petrochemischen Industrie ist γ -Aluminiumoxid. Als Beispiel kann hier der Fischer-Tropsch-Prozess genannt werden. Hier sind es die besonderen morphologischen Eigenschaften, wie spezifische Oberfläche, Porengröße und Porengrößenverteilung sowie der Säure/Base-Charakter der Oberfläche, die γ -Aluminiumoxid, zum idealen Trägermaterial für diesen Prozess machen.^[8] Ein weiteres Anwendungsgebiet von Aluminiumoxid als Trägermaterial ist in der Polymerindustrie. Hier werden diese als Träger für Ziegler-Natter-Katalysatoren eingesetzt.^[9] Ein weiteres Beispiel für die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten von Aluminiumoxid in der Katalyse ist die Methanolherstellung über Dampfreformierung. Hier wird ein Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator eingesetzt. In diesem dient Aluminiumoxid beispielsweise als struktureller Promotor.^[10]

2.2. Dawsonit als Aluminiumoxid-Quelle

Dawsonit ist ein seltenes natürlich vorkommendes Mineral, das meist als Natrium-Aluminium-Hydroxy-Carbonat $\text{NaAl}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ auftritt. Das Mineral wurde 1862 von dem kanadischen Geologen John William Dawson entdeckt und benannt. Dawsonit kann in verschiedenen Formen auftreten. Neben der dem meist anzutreffenden Natrium-Aluminium-Hydroxy-Carbonat können auch andere Varianten gefunden werden. Generell kann Dawsonit mit der Formel $\text{XM}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ beschrieben werden. Dabei muss X ein einwertiges Kation und M ein zwei- oder dreiwertiges Hauptgruppen- oder Übergangsmetall sein. Unter den meist untersuchten Dawsoniten gehören das Natrium-Dawsonit $\text{NaAl}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$, Kalium-Dawsonit $\text{KAl}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ und das Ammonium-Dawsonit $\text{NH}_4\text{Al}[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$. Dank seiner besonderen Eigenschaften sticht hier das Ammonium-Dawsonit (kurz: NH_4 -Dawsonit) heraus.^[11]

Durch Kalzinierung von NH_4 -Dawsonit können extrem feine Aluminiumoxid-Pulver gewonnen werden. Dabei sind die Kalzinierungsparameter wie Temperatur und Haltezeit von starker Bedeutung. Je nach gewählten Parametern können verschiedene Modifikationen von Aluminiumoxid gewonnen werden (Abb.1).

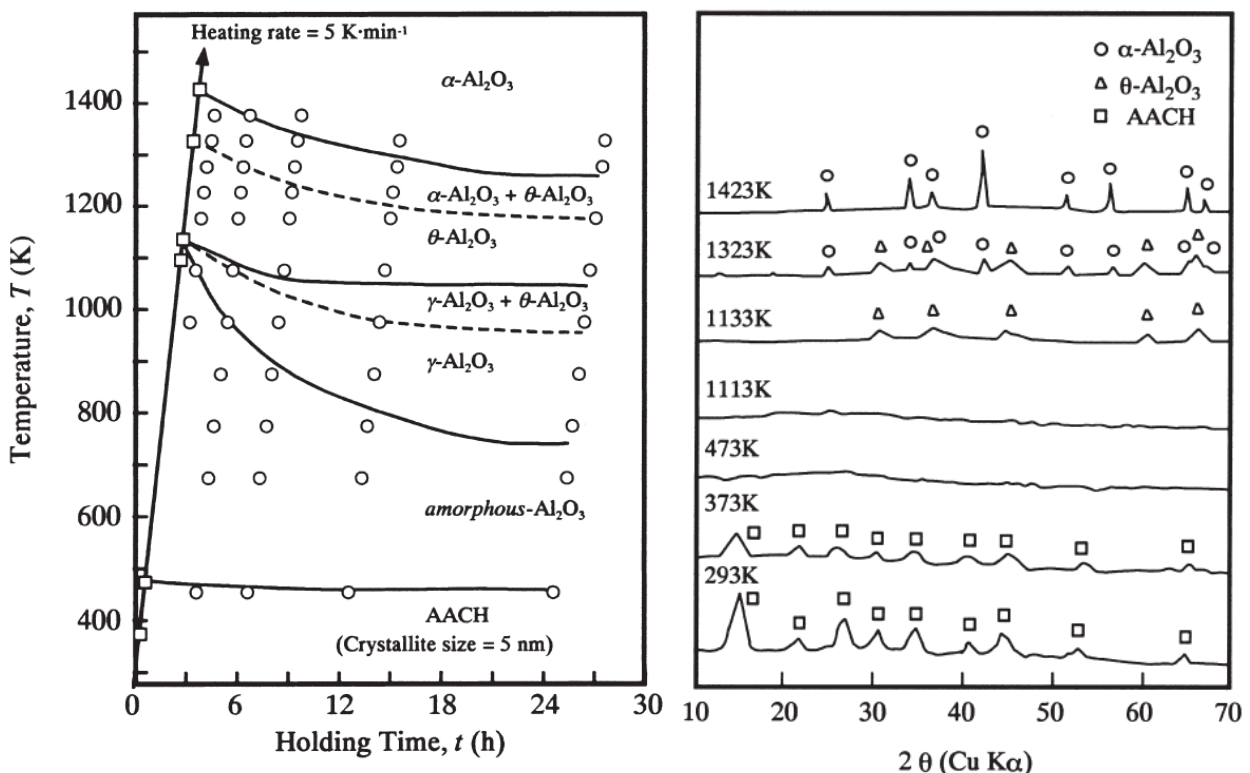


Abbildung 3: Links: Phasendiagramm von Ammonium-Dawsonit (Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH)) Rechts: Röntgendiffraktogramm von Ammonium-Dawsonit bei einer Heizrate von 5 K/min .^[12]

2. Grundlagen

Diese Aluminiumoxid-Pulver weisen sich besonders durch ihre hohe Hitzeresistenz, hohe Korrosionsresistenz, gutes Isolationsvermögen und katalytische Eigenschaften aus.^[13] Da bei der Kalzinierung von NH_4 -Dawsonit neben Aluminiumoxid nahezu nur gasförmige Nebenprodukte wie CO_2 , NH_3 oder H_2O entstehen, kann ein sehr reines Aluminiumoxid gewonnen werden, das nur sehr geringe bis hin zu keine Konzentrationen von Verunreinigungen aufweist. Über die Kalzinierungstemperatur und die Kalzinierungsdauer kann bestimmt werden, welche Aluminiumoxid Phase gewonnen werden kann. Diese Eigenschaften machen das NH_4 -Dawsonit zu einem wertvollen Präkursor für Aluminiumoxid, das für verschiedene Anwendungen, wie zum Beispiel Keramiken, Katalysatoren, Polymerzumischungen^[14] oder metallurgischen Erzeugnissen verwendet werden kann. Außerdem ist die Kalzinierung von NH_4 -Dawsonite zur Gewinnung von hoch reinem Aluminiumoxid mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche für geringere Herstellungsmengen eine vielversprechende Alternative zum Bayerverfahren. Neuste Studien untersuchen eine weitere Einsatzmöglichkeit von Dawsonite als Mineralfalle für Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre. Kohlenstoffdioxid soll hier in tiefen sedimentalen Schichten der Erdkruste in Form von Carbonat als Dawsonit gespeichert werden.^[15]

Die Gewinnung von NH_4 -Dawsonit im Labormaßstab erfolgt meist über eine Fällung von NH_4 -Dawsonit im wässrigen Medium, bei einem pH-Wert von 8 bis 10.^[11, 13] Dabei wird eine Aluminiumsalzlösung mit einer Ammoniumcarbonat-Lösung gefällt. Das weiße Produkt wird gealtert und anschließend filtriert und gewaschen. Die Alterung nach der Fällung dient zur Kristallisation des NH_4 -Dawsonites. Je höher die Alterungszeit desto höher ist der Kristallisationsgrad des NH_4 -Dawsonites.

2.3. Trägermaterial

Die vielfältigen Anforderungen an einen Feststoffkatalysator machen es in vielen Fällen nötig ein Trägermaterial zu verwenden. Dieses Trägermaterial verbessert nicht nur das Sinterverhalten wie Abbildung 4 zeigt, es bringt auch weitere nützliche

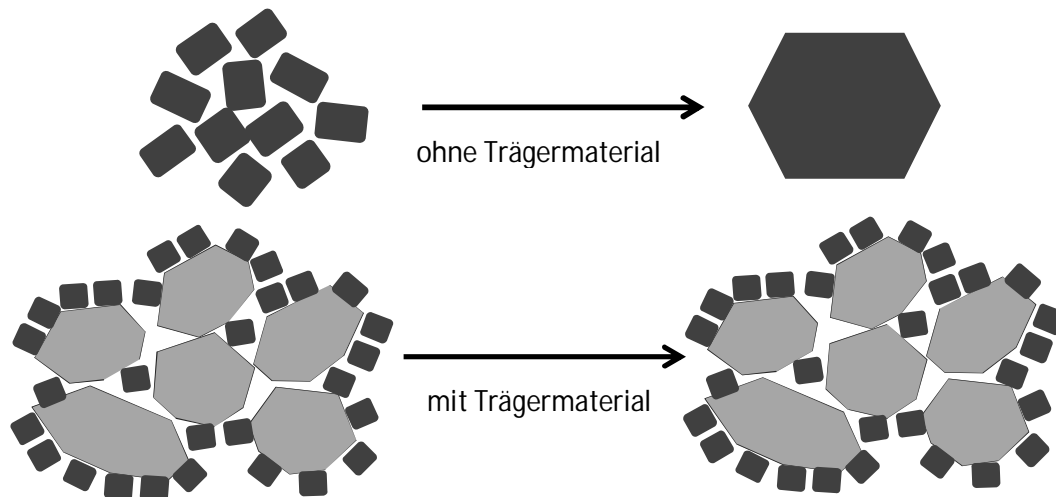


Abbildung 4: Oben: schnelles sintern von aktiven Partikeln ohne Trägermaterial Unten: Stabilisierung der aktiven Partikel durch das Trägermaterial.^[16]

Eigenschaften mit sich. Gewünschte Eigenschaften wie Form, mechanische Belastbarkeit, poröse Struktur, hohe spezifische Oberfläche, Aktivität und thermische Stabilität eines Katalysators können meist deutlich mit einem Trägermaterial als nur mit einem reinen Katalysator verbessert werden. So wird meist der Katalysator (aktive Komponente) auf ein Trägermaterial (inaktive Komponente) aufgebracht. Nicht zu Letzt wegen des geringen Preises, der hohen Schüttdichte und der thermische Stabilität ist α -Aluminiumoxid eines der meist verwendet Trägermaterialien. Weitere oft verwendete Materialien sind Siliciumoxid oder Aktivkohle. Je nachdem was für eine aktive Komponente verwendet wird, kann in zwei unterschiedliche Typen eines trägerunterstützten Katalysators unterschieden werden. Typ I wäre ein Trägermaterial mit einer sehr wertvollen aktiven Komponente wie Platin oder Gold. Das Ziel ist hier ein Maximum an aktiver Oberfläche zu Masseinheit zu schaffen. Bei Typ II handelt es sich um kostengünstige aktive Komponenten wie z.B. Eisen, Kupfer oder Zink bzw. deren Oxide. Hier wird auf ein Maximum von aktiver Oberfläche zu Volumeneinheit abgezielt.^[16] Ein Trägermaterial sollte nicht unter Reaktionsbedingungen katalytisch aktiv bzw. vernachlässigbar gering aktiv sein. Dies schränkt die Auswahl an Trägermaterialien weiter ein. Ein weiterer Punkt bei der Wahl eines Trägermaterials ist auch die Umweltverträglichkeit. Die Wahl des richtigen Trägermaterials ist so genauso entscheidend wie die Wahl des Katalysators.

2.4. Sinterverhalten von Nanopartikeln

In Abbildung 3 sind mehrere mögliche Schritte der Präparation eines Metall-Katalysators auf einem Trägermaterial abgebildet. Meist wird ein Metallsalz als Metall-Präkursor eingesetzt, welches auf der Trägermaterialoberfläche aufgebracht wird. Danach können sich, direkt bei milden Bedingungen oder nach der Reduktion, fein verteilte Metallpartikel bilden. Bei milden oxidativen Bedingungen bildet sich entweder ein dünner Oxidfilm auf der Oberfläche des Trägermaterials aus oder es entsteht ein Oxidpartikel-Oxidfilm koexistentes Gemisch auf der Oberfläche des Trägermaterials. Wird der Oxidfilm oder die Oxidpartikel weiter unter oxidativen Bedingungen behandelt, kann es zur Ausbildung von Spinellen oder anderen Oberflächenverbindungen kommen. Ausgehend von den Eigenschaften des Trägermaterials und des Metalls können bei der thermischen Behandlung unter reduzierenden Bedingungen verschiedene Prozesse eintreten. Sollte das Metall sehr beweglich sein und starken Kohäsionskräften unterliegen, tritt ein Sintern der Metallpartikel auf. Bei beweglichen Metallpartikeln kommt es bei Adhäsionskräften zwischen Trägermaterial und Metall zu einer Inselbildung. In diesem Fall kann von Metall-Trägermaterial Wechselwirkungen (eng.: **Metal-Support Interactions**, kurz: MSI) gesprochen werden.

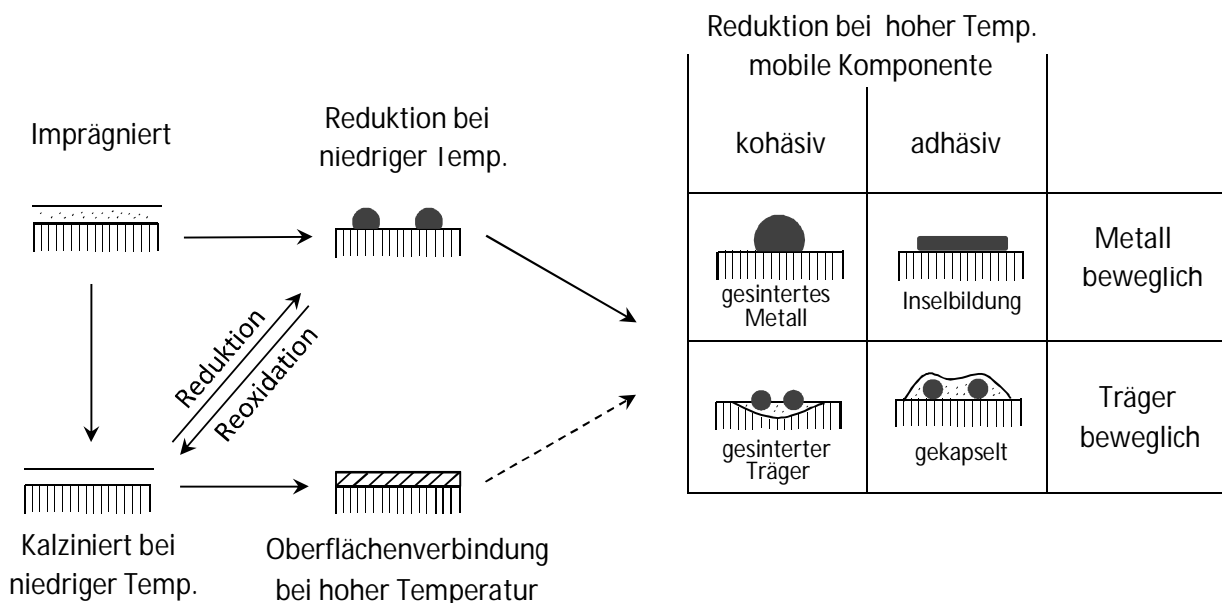


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Metall-Trägermaterial-Wechselwirkung für Partikelgröße und Partikelverteilung (In Anlehnung an B. E. Nieuwenhuys et al.).^[17]

Sollte das Trägermaterial statt den Metallpartikeln beweglich sein, kann es zur Einkapselung von Metallpartikeln kommen, wenn Adhäsionskräfte zwischen Trägermaterial und Metall wirken. Hier kann von starken Metall-Trägermaterial Wechselwirkungen (eng.: **Strong Metal-Support Interactions**, kurz: SMSI) ausgegangen werden. Wirken im Metall Kohäsionskräfte,

2. Grundlagen

wird ein Sintern der Metallpartikel beobachtet. Außerdem ist hier noch anzumerken, dass in allen Schritten in Abbildung 3. die Benetzung und die Entnetzungseffekte eine Rolle spielen.^[16] Starke Wechselwirkungen von Metall-Trägermaterial wurden beispielsweise bei TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 und TaO_2 Trägermaterialien beobachtet. Diese besitzen eine geringere freie Oberflächenenergie im Vergleich zu SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 und MgO , deren Wechselwirkungen von Metall-Trägermaterial geringer ausfallen.^[16] Eine Übersicht der freien Oberflächenenergie γ_{Oxid} ausgewählter Oxide ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht verschiedener freien Oberflächenenergien^[16]

Oxid	$\gamma/10^{-6} \cdot \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
TiO_2	28-38
MgO	110-115
Al_2O_3	68-70
SiO_2	60
ZnO	90
ZrO_2	113

Dieser Zusammenhang von freier Oberflächenenergie und Wechselwirkung von Metall-Trägermaterial kann über den Kontaktwinkel θ beschrieben werden. Dieser kann über die Formel 1 berechnet werden.

$$\gamma_{\text{Oxid}} = \gamma_{\text{Metall}} \cdot \cos \theta + \gamma_{\text{Grenzfläche}} \quad (1)$$

Wobei γ_{Metall} die freie Oberflächenenergie des Metalls und $\gamma_{\text{Grenzfläche}}$ die freie Oberflächenenergie zwischen Metall und Trägermaterial ist. Bei kleiner freier Oberflächenenergie des Oxids wird der Kontaktwinkel und somit auch die Wechselwirkungen von Metall-Trägermaterial größer.^[18]

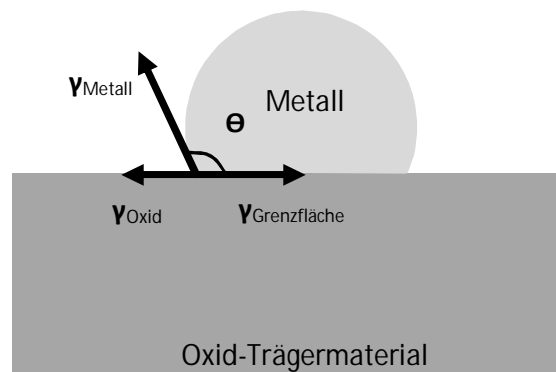


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines gesinterten Metallpartikel auf einer flachen Oxid-Trägermaterialoberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht (In Anlehnung an Fu et al.).^[18]

2. Grundlagen

Weiterhin ist anzumerken, dass das Sinterverhalten auch von der Morphologie des Trägermaterials abhängt. Beispielsweise zeigten Hornebecq et al. das Silber- und Gold-Nanopartikel durch die Einlagerung in Siliciumoxid-Nanoröhren stabilisiert werden können.^[20] Auch die spezifische Oberfläche des Trägermaterials spielt eine Rolle. Je größer die spezifische Oberfläche des Trägermaterials ist, desto mehr Fläche bietet sich dem Nanopartikel und ein Sintern mit anderen Nanopartikeln wird unwahrscheinlicher. Für die Stabilisierung von Nanopartikeln bedeutet das, dass ein Einfluss des Trägermaterials besteht. Nach Hansen et al. kann der Sinterprozess in drei Phasen unterteilt werden. Die erste Phase beschreibt ein rapides Sintern der Nanopartikel, das sich in einem Verlust von spezifischer Oberfläche zeigt. Bei einem Katalysator wäre gleichzeitig ein Verlust von Aktivität zu beobachten. In Phase zwei ist das Sintern im Vergleich

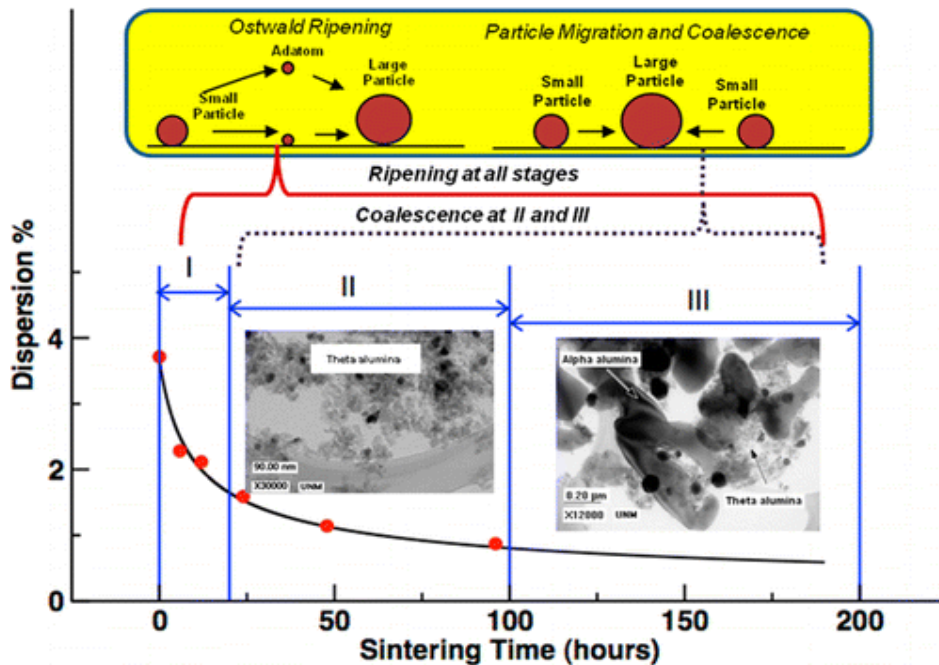


Abbildung 7: Drei Phasen Sinterung von Hansen et al. Erste Phase rapides Sintern. Phase zwei Verlangsamung der Sintergeschwindigkeit. Phase drei Stabilisierung des Sinterverhaltens.^[19]

zur ersten Phase deutlich verlangsamt. In Phase drei kann eine Stabilisierung der Sinterung beobachtet werden. Bei einem Katalysator wäre auch eine Stabilisierung der Aktivität zu beobachten. In Abbildung 7 sind alle drei Phasen zusammengefasst. Hansen et al. beschreiben das Sinterverhalten der drei Phasen über Ostwald-Reifung sowie Partikelmigration und Koaleszenz. Nach Hansen et al. findet Ostwald-Reifung in jeder Phase des Sinterprozesses statt. In Phase zwei und drei ist ein Partikelmigration und Koaleszenz zu vermuten.^[19] Es muss also eine Vielzahl von Parametern und Prozesse betrachtet werden, die mit unterschiedlicher Gewichtung Einfluss auf das Sinterverhalten nehmen. Daher ist die Wahl des Trägermaterials von maßgeblicher Relevanz, um das Sinterverhalten von Nanopartikeln zu beeinflussen.

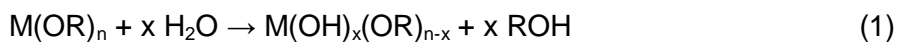
2.5. Imprägnierungsverfahren

2.5.1. Kapillarimprägnierung

Die Kapillarimprägnierung ist eine weit verbreitete Technik zur Imprägnierung von Trägermaterialien von Katalysatoren. Hier wird das Trägermaterial meist zuerst getrocknet und anschließend mit der Imprägnierungslösung versehen. Durch die Wirkung des Kapillareffekts wird die Imprägnierungslösung in die Poren des Trägermaterials gezogen. Das Volumen der Imprägnierungslösung ist hier gleich des Kapillarvolumens des Trägermaterials. So bleibt keine überschüssige Imprägnierungslösung außerhalb der Kapillaren zurück. Da hier keine sichtbare Lösung zurückbleibt, spricht man hier auch im englischen von „dry“ oder „incipient wetness“ Imprägnierungen.^[16] Die maximale Ladung, die auf ein Trägermaterial aufgebracht wird, ist hier stark abhängig von der Löslichkeit der Komponente in der Imprägnierungslösung. Die Entstehung eines Konzentrationsgradienten innerhalb der Poren hängt hier stark von den Bedingungen bei der Imprägnierung und des Trocknens ab. Besonders die Temperatur spielt eine maßgebende Rolle, da sie die Löslichkeit und die Viskosität der Imprägnierungslösung beeinflusst.^[21]

2.5.2. Sol-Gel

Der Sol-Gel-Prozess ist eine weitere Möglichkeit einen Träger mit einem Metall zu beladen. Dabei wird Sol oder ein Gel hergestellt. In einem Sol sind feste Partikel kolloidal in einer Flüssigkeit verteilt. Bei einem Gel handelt es sich um eine Agglomeration von kolloidalen verteilten Partikeln. Der Sol-Gel Prozess vereint diese. Es werden meist monometallische Alkoxide $M(OR)_n$ eingesetzt, die durch Hydrolyse ein Hydroxy-Gel ausbilden. Reaktionsgleichung 1 beschreibt solch einen Hydrolysevorgang. In der Praxis wird hier das Trägermaterial in einer Alkoxidlösung suspendiert.



Nach einiger Zeit findet eine Polymerisation der Metallhydroxyde statt und es bilden sich Metall-Sauerstoff-Metall-Bildungen aus. Dieser Vernetzungsschritt führt zu einer Quervernetzung und zu einem Oxidpartikelwachstum bzw. zu einer Gel-Ausbildung. Die ausgefallenen Partikel haften an der Oberfläche des Trägermaterials. Zum Beispiel kann durch Destillation die flüssige Phase entfernt werden und das Trägermaterial bleibt mit fein verteilten Metalloxid Partikeln auf der Oberfläche zurück.^[21a]

2.5.3. Grafting

Grafting-Imprägnierung ist ein Verfahren das häufig in der Präparation eines geträgerten Katalysators eingesetzt wird. Viele moderne Trägermaterialien weisen an der Oberfläche funktionale Gruppen auf. In dem Beispiel von Aluminiumoxid handelt es sich um OH-Gruppen. Je nach Modifikation von Aluminiumoxid, kann die Anzahl von OH-Gruppen pro Oberfläche variieren. So hat zum Beispiel α -Aluminiumoxid eine deutlich geringere Anzahl von OH-Gruppen pro Flächeneinheit als γ -Aluminiumoxid. Dies macht γ -Aluminiumoxid zu einer deutlich besseren Wahl für eine Grafting-Imprägnierung, da wesentlich mehr OH-Gruppen zur Reaktion zur Verfügung stehen. Diese funktionellen OH-Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials werden genutzt, um Metalle an der Oberfläche zu verankern. Hierfür werden meist metallorganische Verbindungen eingesetzt. Diese bestehen vorwiegend aus einem Metall M^{n+} und mehreren Liganden L . Liganden können hier zum Beispiel Alkoholat-Liganden, Amin-Liganden, oder Alkyl-Liganden sein. Generell haben diese metallorganischen Verbindungen meist eine Empfindlichkeit gegen Wasser gemeinsam. In Abbildung 8 ist eine beispielhafte Reaktion von funktionellen OH-Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials und einer metallorganischen Verbindung abgebildet. Es bildet sich eine kovalente Bindung zwischen Trägermaterial und Metall aus. In Beispiel Abbildung 8 in wird

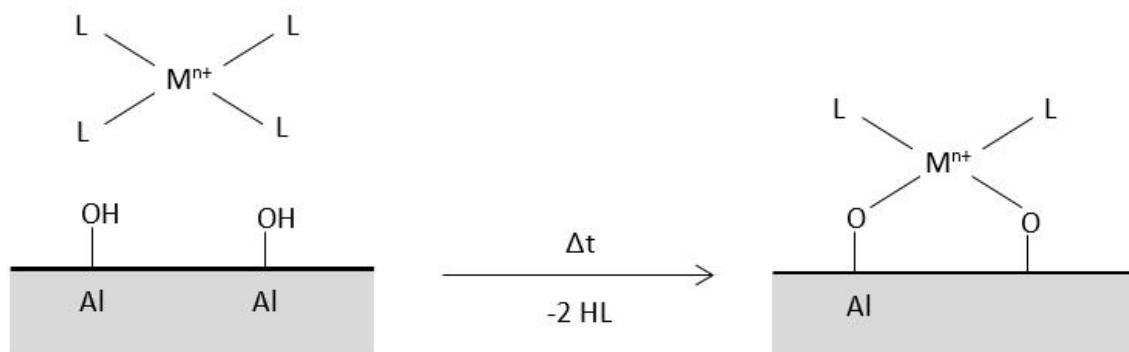


Abbildung 8: Reaktion Alkoholat-Liganden mit funktionellen OH-Gruppen an der Oberfläche des Trägermaterials.

hier eine Oxidbrücke ausgebildet. Die Reaktion findet meist in einem inerten Lösemittel oder über eine chemische Gasphasenabscheidung statt. Nicht gebundene metallorganische Verbindungen können im flüssigen Medium über einen Waschprozess mit inertem Lösemittel entfernt werden. Bei der Gasphasenabscheidung kann zum Beispiel trockenes Inertgas über das behandelte Trägermaterial geleitet werden. Um überschüssige Metallliganden zu entfernen, kann das Trägermaterial thermisch behandelt werden oder hydrolysiert werden. So können fein verteilte Metallionen auf der Oberfläche verteilt werden. Außerdem kann mit dieser Technik ein gut kontrollierbarer Grad an Metallbeladung des Trägers erreicht werden.^[16]

3. Durchführung

3.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 2: Übersicht aller verwendeten Chemikalien

Name	Formel	Reinheit	Firma
Aluminiumnitrat Nonahydrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.997% p.a.	Sigma Aldrich
Ammoniak-Lösung	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	25 %, Ph.Eur.	Roth
Ammoniumcarbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	≥30 %, NH_3 , p.a	Roth
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	absolut	Merk
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	99,5% p.a	Roth
Siliciumisopropoxid	$\text{Si}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	99,5%	Sigma Aldrich
Siliciumisopropoxid	$\text{Si}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	99,5%	Sigma Aldrich
Siliciumisopropoxid	$\text{Si}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	99,5%	Sigma Aldrich
Zirkonylnitrat	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	98 %	Sigma Aldrich
Zirkonisopropoxid	$\text{Zr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	70% in Isopropanol	Sigma Aldrich

3.2. NH₄-Dawsonit-Herstellung

Ammonium-Dawsonit wurde mittels Ko-Fällung hergestellt. Für die Fällung wurde eine 1,2 mol/l Aluminiumnitrat Metallsalzlösung hergestellt. Hierfür wurde eine 500 ml Maßlösung mit einer Einwaage von 225,66 g Aluminiumnitrat Nonahydrat verwendet. Als Fällungsreagenz diente eine 2 mol/l Ammoniumcarbonat/Ammoniak Lösung mit einem pH-Wert von pH 9. Diese wurde hergestellt, indem zunächst 192,18 g Ammoniumcarbonat in 800 ml entionisiertem Wasser gelöst und anschließend mit 20 ml einer 25%igen Ammoniaklösung versetzt wurde. Die entstandene Lösung wurde in einem Maßkolben auf 1 l aufgefüllt.

Die Fällung von NH₄-Dawsonite wurde in einem automatisierten Labmax Synthesereaktor mit einem Volumen von 2 l der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur, der pH-Wert sowie die Masse der verbrauchten Lösungen aufgezeichnet. 400 ml entionisiertes Wasser wurden in den Synthesereaktor vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Unter konstantem Rühren bei 300 rpm wurden 300g Metallsalzlösung mit einer Pumprate von 10 g/min in den Reaktor gegeben. Gleichzeitig wurde durch die Zugabe der Ammoniumcarbonat/Ammoniak-Lösung der pH-Wert auf pH 8 geregelt. Die Temperatur wurde während der Fällung konstant auf 60 °C gehalten. Es entstand bei der Fällung ein feiner weißer Niederschlag. Dieser wurde 15 h bei 60 °C und konstantem Rühren bei 300 rpm gealtert.

Um unerwünschte Salze und andere Verunreinigungen zu entfernen, wurde erhaltene weiße Suspension nach der Alterung bei 4000 rpm zentrifugiert. Anschließend wurde der klare Flüssigkeitsüberstand abdekantiert. Der sedimentierte weiße Niederschlag wurde in 1,5 l entionisiertem Wasser resuspendiert. Dieser Schritt wurde solange wiederholt, bis die Waschflüssigkeit nach der Filtration eine Leitfähigkeit kleiner 2 mS/cm aufwies.

Die Trocknung erfolgte in einem Mini Sprühtrockner B-290 der Firma Büchi. Hierfür wurde der weiße Niederschlag nun in 1 l entionisiertem Wasser resuspendiert. Sprühtrocknungsparameter: Ausgangstemperatur 200°C; Eingangstemperatur 150°C; Pumprate 30%. Es konnte ein feines weißes Pulver entnommen werden. Die Ausbeute lag durchschnittlich bei etwa 70%.

3.3. Kalzinierung

3.3.1. Dawsonit und Ti,Zr,Si-imprägnierte -Proben

Alle Dawsonit Proben wurden in einem CarboLite Tube Furnace 1600 der Firma CarboLite Gero Ltd. kalziniert. Für die Kalzinierung von Dawsonit wurde ein Gasstrom von 100 ml/ min von synthetischer Luft verwendet. Die Zusammensetzung der synthetischen Luft war Argon 79 Vol.-% und Sauerstoff 21 Vol.-%. Analog zur Kalzinierung von Dawsonit wurden Ti,Zr,Si-imprägnierte Proben unter gleicher Atmosphäre und Gasstrom behandelt.

3.3.2. Schockkalzinierung

Mit Silber-imprägnierte Proben wurden in einem CWF 1100 Muffle Ofen der Firma CarboLite Gero Ltd. kalziniert. Hierzu wurde die Probe für 20 min in den auf 300°C vorgeheizten Ofen kalziniert. Es wurde bei normaler Atmosphäre ohne Gasstrom kalziniert.

3.3.3. Drehrohrofenkalzinierung

Die Kalzinierung der Silber-imprägnierten Proben nach der Schockkalzinierung erfolgte in einem Drehrohrofen. Die imprägnierte Probe wurde in eine Quarzglasröhre gefüllt. Diese Röhre wurde in Halbrodation gebracht und mit 100 ml/min synthetischer Luft durchströmt, bestehend aus 21 % Sauerstoff und 79 % Argon.

3.4. Imprägnierung

3.4.1. Kapillarimprägnierung

Im Vorfeld der Kapillarimprägnierung wurde experimentell das Verhältnis von Imprägnierungslösung zu imprägnieren Material bestimmt. Das Verhältnis von Dawsonit und Wasser ergab 1,22 ml/g bis ein vollständiges füllen Kapillaren auftrat. Auf identische Weise wurde das Kapillarvolumen von α - Aluminiumoxid bestimmt. Für α -Aluminiumoxid wurde ein Verhältnis von 0,44 ml/g bestimmt. Eine Übersicht der verwendeten Imprägnierungslösungen und Materialien ist in Tabelle 3 zu finden. Die Lösungen wurden in entsprechender Konzentration hergestellt. Ausnahme war hier die Silber-Komplexlösung deren Konzentration 28 wt% Silber betrug.

Tabelle 3: Übersicht aller verwendeten Materialien zu Erstellung von Imprägnierlösungen.

Element	Verbindung	Lösungsmittel
Zirkonium	Zirkonylnitrat	Wasser
Titan	Titanisopropoxid	Isopropanol
Silicium	Zirkonisopropoxid	Isopropanol
Silber	Silber-Komplex-Lsg.	Wasser

Die Kapillarimprägnierung des entsprechenden Materials wurde mit den jeweiligen Imprägnierungslösungen nach den ermittelten Verhältnissen durchgeführt. Hierfür wurde das zu imprägnierende Material langsam tropfenweise mit der Imprägnierungslösung versetzt und mit einem Spatellöffel homogenisiert.

3.4.2. Sol-Gel

Für die Sol-Gel-Imprägnierung wurde etwa 1 g γ -Aluminiumoxid oder amorphes Aluminiumoxid in 100 ml wasserfreien Isopropanol suspendiert. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Metallalkoxid hinzugegeben. Nach etwa 5 Minuten Rühren wurde 1 ml entionisiertem Wasser hinzugegeben. Die Suspension wurde für weitere 30 Minuten gerührt. Isopropanol und Wasser wurde durch Vakuumdestillation bei 60 °C und 100 mbar entfernt. Das entstandene grobkörnige Pulver wurde in einem Achatmörser zerrieben.

3.4.3. Grafting

Es wurde etwa 1 g amorphes Aluminiumoxid für 2 Stunden bei 110°C getrocknet. Anschließend wurde das amorphe Aluminiumoxid in 50 ml absolut Ethanol suspendiert. Unter Rühren wurde die jeweilige Menge an Metallalkoxid hinzugegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension mit einer P4-Filterfritte abgesaugt und drei Mal mit 10 ml absolut Ethanol gewaschen. Zur Vorbereitung der Kalzinierung wurde der weiße Filterkuchen in eine Kalzinierungsschale gegeben und mit einem Spatellöffel vorsichtig zerkleinert bis ein leicht flockiges Pulver entstand. Dieses wurde in einen Achatmörser weiter zu einem feinen Pulver verrieben.

3.5. Charakterisierungsmethoden

Röntgendiffraktion-XRD:

Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurde mit Hilfe eines Bruker AXS D8 Advance Theta-theta-Diffraktometer in Bragg-Brentano Geometrie, ausgerüstet mit einer Kupferanode, incident beam Germanium Monochromator (Cu-K_α-Strahlung) und Scintillationzählers gemessen. Die Messung wurde zwischen 5 ° und 100 ° 2θ mit einer Schrittweite von 0.5 ° sowie einer Zählzeit von 30 s/Schritt durchgeführt. Die Diffraktogramme wurde mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung untersucht um Gitterparameter zu ermitteln. Die Debye-Scherrer Gleichung wurde genutzt um eine Domänengrößenanalyse der 111-Kristallebene von Silber durchzuführen. Hierfür wurde die Topas Software Version 4 von Bruker AXS verwendet.

BET-Messung:

Die BET-Oberfläche wurde mit Hilfe einer Stickstoffadsorptionisotherme bei 77 K berechnet. Hierfür wurde die Probe vorher 8 Stunden bei 100 °C ausgeheizt. Diese wurden mit einem 6-Port System der Firma Quantachrome gemessen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte gemäß der folgenden Formel von Brunauer, Emmet und Teller.^[22]

$$\frac{1}{W \left[\frac{P}{P_0} - 1 \right]} = \frac{1}{W_m * C} + \frac{C-1}{W_m * C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2)$$

3. Durchführung

Dabei ist P der Gleichgewichtsdruck und W die Masse der adsorbierten Moleküle. Die Masse der adsorbierten Schicht wird beschrieben durch W_m . P_0 beschreibt den Druck bei Standardbedingungen. Die Auswertung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung wurde nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) durchgeführt.^[23]

Rasterelektronenmikroskopie:

Alle topografischen Bilder wurden mit einem Hitachi S-4000 aufgenommen. Das System war mit einer Field-emission-gun und einem energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgerüstet, mit welchem eine Elementkartierung ausgewählter Proben durchgeführt wurde.

TG-MS/DSC-Analyse:

Alle thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit massenspektrometrischer Detektion durchgeführt. Hierfür wurde ein STA 449 F3 Jupiter Thermograf, welcher mit einem QMS200 Omnistar (Pfeiffer Vakuum) Massenspektrometer zur Gasphasenanalyse gekoppelt wurde, eingesetzt. Zusätzlich wurde ein HP DSC827e (METTLER) dynamisches Differenzkalorimeter, um abgegebener oder aufgenommener Wärmen zu detektieren, verwendet. Die Untersuchung erfolgte unter einer synthetischen Luft Atmosphäre (79% N_2 ; 21% O_2) mit einem Volumenstrom von 100 ml/min.

Ethylenoxid-Isomerisierungstests:

Um das Isomerisierungsverhalten verschiedener Trägermaterialien untersuchen zu können, wurde eine jeweils 30 mg einer 100 μm -200 μm Siebfraktion eines Trägermaterials in eine für diesen Zweck konstruierten Reaktoranlage eingebaut. Ein Fließschema des Reaktors ist in Abbildung 9 zu sehen.

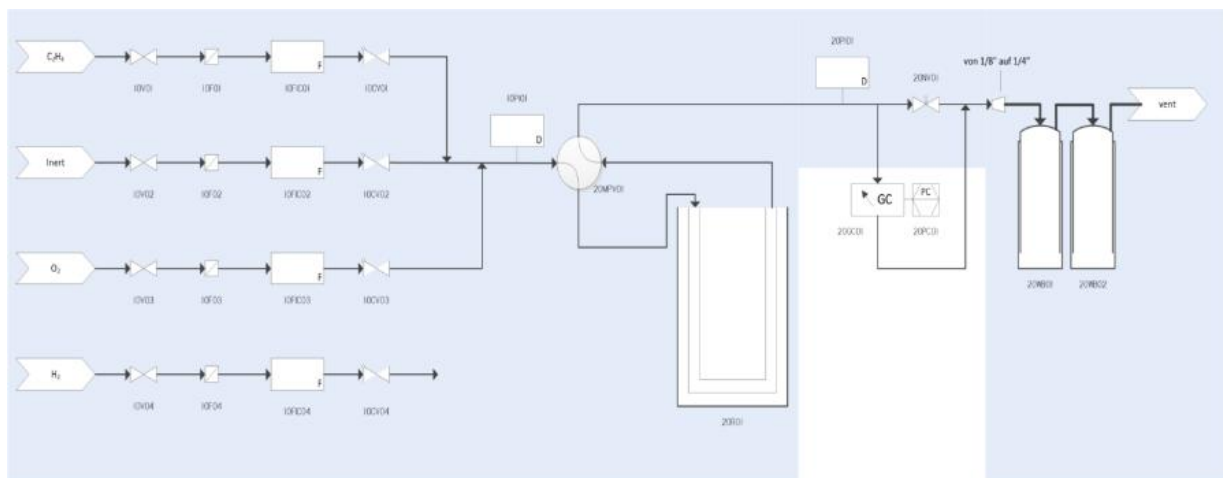


Abbildung 9: Reaktoraufbau Ethylenoxid Isomerisierung. (Zeichnung Dipl. Ing. Martin Claus)

3. Durchführung

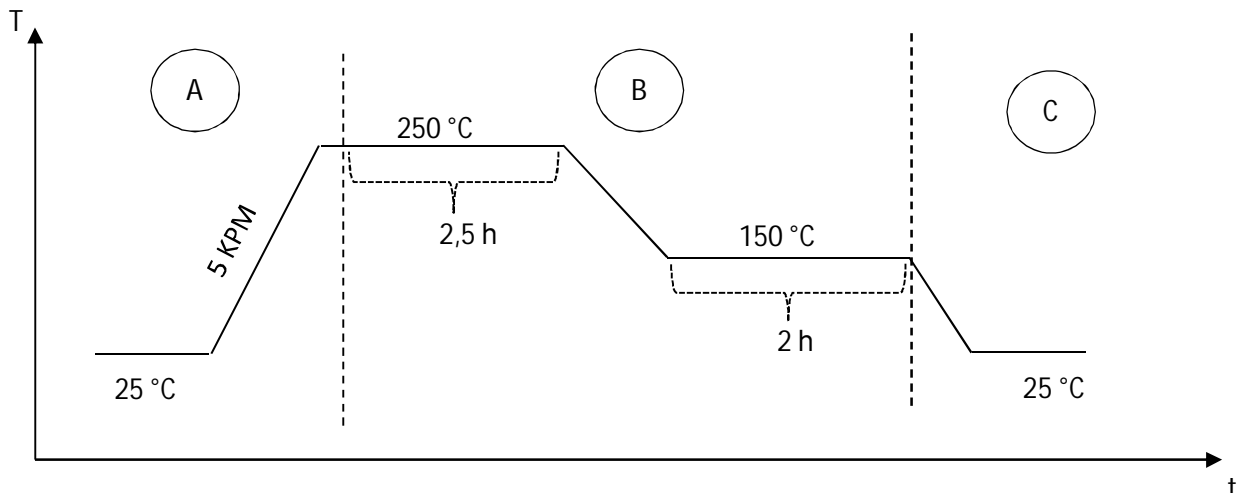


Abbildung: 10: Temperaturprogramm für alle Ethylenoxid-Isomerisierungstests.

Der Isomerisierungstest wurde mit einem mehrstufigen Temperaturprogramm durchgeführt. Das Temperaturprogramm wurde schematisch in Abbildung: 10 dargestellt. Es erfolgte zuerst eine Temperaturrampe von 5 K/min auf 250 °C. Nach etwa 10 Minuten wurde der Gasstrom von Synthetischer Luft (Gas A) auf ein Gemisch von synthetischer Luft und Ethylenoxid (Gas B) umgestellt. Nach 2,5 Stunden wurde die Temperatur auf 150°C erniedrigt und für 2 Stunden gehalten und anschließend auf 25°C abgekühlt. Bei dem Beginn der Abkühlungsphase wurde der Reaktor mit Stickstoff gespült. Eine Zusammensetzung der Gasströme ist in Tabelle 4 zu sehen.

Tabelle 4: Verwendete Gasgemische und deren Zusammensetzung des Ethylenoxid-Isomerisierungstests.

	Gas	\dot{V}
A	Stickstoff	31,6 ml/min
	Sauerstoff	8,4 ml/min
	<u>Gesamt:</u>	40,0 ml/min
B	Stickstoff	24,6 ml/min
	Sauerstoff	11,0 ml/min
	Ethylenoxid	4,4 ml/min
	<u>Gesamt:</u>	40,0 ml/min
C	Stickstoff	40,0 ml/min
	<u>Gesamt:</u>	40,0 ml/min

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Dawsonit Charakterisierung

Um definierte α -Aluminiumoxide als Trägermaterial zu erhalten, wurden Dawsonit-Fällungen im LabMax Synthesereaktor durchgeführt. Dawsonit dient hier als Präkursor für Aluminiumoxid. Die Herstellung erfolgte nach Standardsynthesevorschrift, die in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde. Die Ausbeute der hergestellten Dawsonite betrug zwischen 30g und 40g. Eine Übersicht der hergestellten Dawsonite ist in Tabelle 5 zu sehen.

Tabelle 5: Probenübersicht verschiedener Dawsonite

Probennummer	Fällungstemperatur	pH-Wert	$T_{\text{(Alterung)}}$	A	Porenvolumen
#26948	60 °C	8,0	15 h	540,8 m ² /g	1,114 cm ³ /g
#26778	60 °C	8,0	15 h	371,3 m ² /g	0,981 cm ³ /g
#26773	60 °C	8,0	15 h	502,9 m ² /g	1,174 cm ³ /g
#26933	60 °C	8,0	15 h	323,8 m ² /g	0,787 cm ³ /g

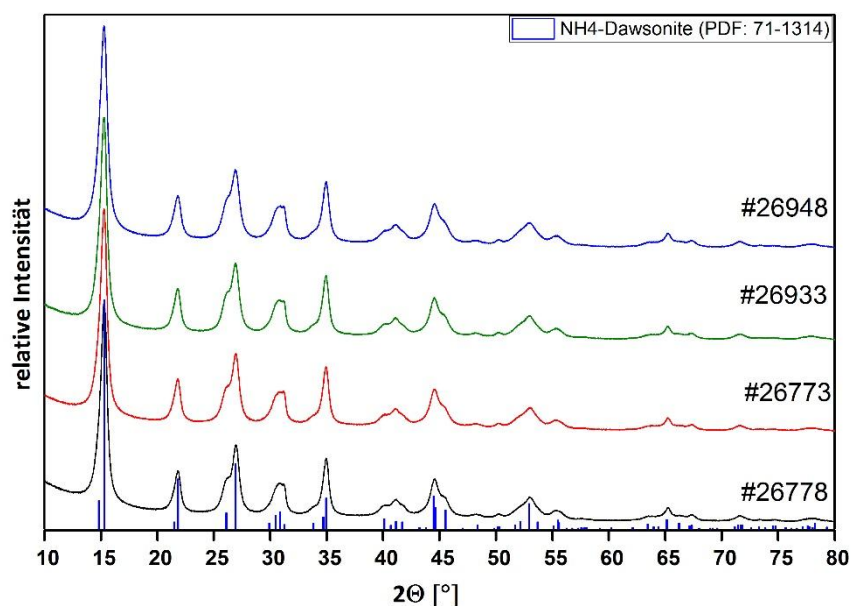


Abbildung 11: Pulverdiffraktogramme der Dawsonit-Proben #26948 (blau), #26933 (grün), #26773 (rot) und #26778 (schwarz)

Die spezifische Oberfläche der Dawsonite schwankte zwischen 300 m²/g und 500 m²/g. Diese starken Schwankungen der spezifischen Oberflächen könnten durch noch nicht identifizierte Syntheseparameter erzeugt werden. Die Porengrößenverteilung lag in einem Bereich von 1 nm bis 200 nm mit einem Maximum bei etwa 15 nm. Sowohl spezifische Oberfläche als auch Porengröße und Porenvolumen sind vergleichbar mit veröffentlichten Werten aus der Literatur.^[11, 15]

4. Ergebnisse und Diskussion

Eine XRD-Analyse dieser Dawsonite wurde angefertigt. Die Pulverdiffraktogramme der Proben zeigen ausschließlich Dawsonit-Reflexe (Abbildung 11). Es konnten keine Fremdphasen gefunden werden. Außerdem weisen alle Proben fast identische Reflexe in Intensität und Breite auf. Die scharfen Reflexe bei etwa 15° deuten auf eine hohe Kristallinität der Proben hin. So kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um Dawsonite identischer Kristallinität handelt.

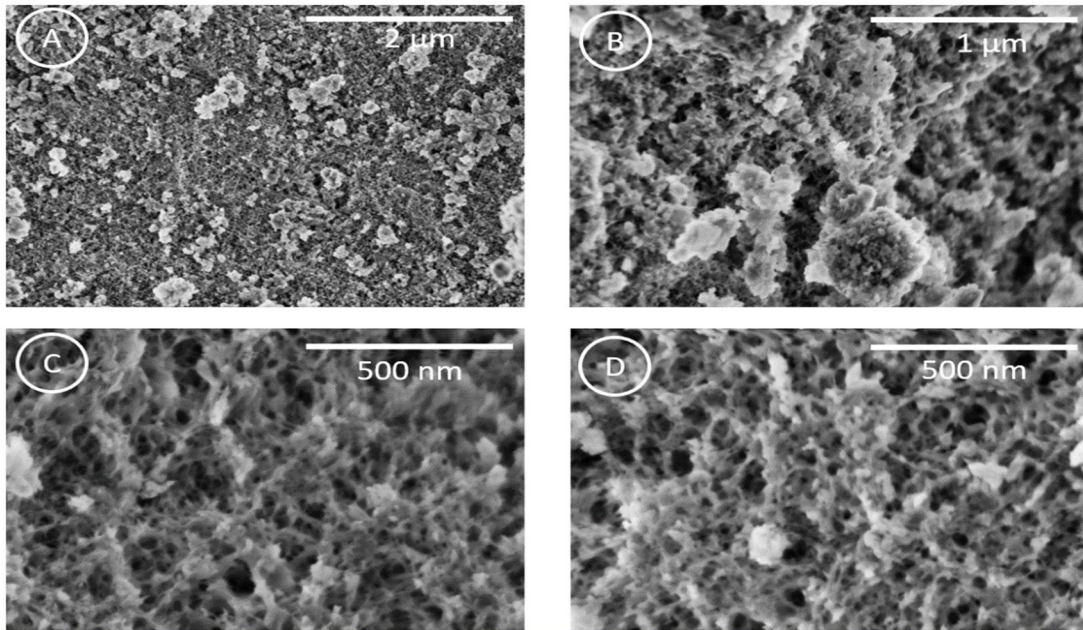


Abbildung 12: SEM Untersuchung einer Dawsonit Probe nach zwei Stündiger Alterung (Probe bereitgestellt von M. Sc. Leon Wiener).

Bereits durchgeführt Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen eines Dawsonites zeigten eine schwammartige poröse Struktur. Deutlich zu erkennen ist dies in Abbildung 11C und 11D. Diese Struktur erklärt sowohl die hohe spezifische Oberfläche als auch das Porenvolumen von Dawsonit. In Abbildung 12A und 12B sind im μm -Bereich vereinzelte sehr dichte Partikel auf der Schwammstruktur zu erkennen. So scheint eine leichte Inhomogenität auf der Oberfläche der untersuchten Dawsonit-Probe zu herrschen.

4.2. Dawsonit Kalzinierungsstudie

Um das Kalzinierungsverhalten von Dawsonit zu untersuchen, wurde eine thermografimetrische Untersuchung der Probe durchgeführt. Die Dawsonit Probe wurde hierfür in einem Strom von 100 ml/min synthetische Luft (21% O₂, 79% N₂) auf 1500°C mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt.

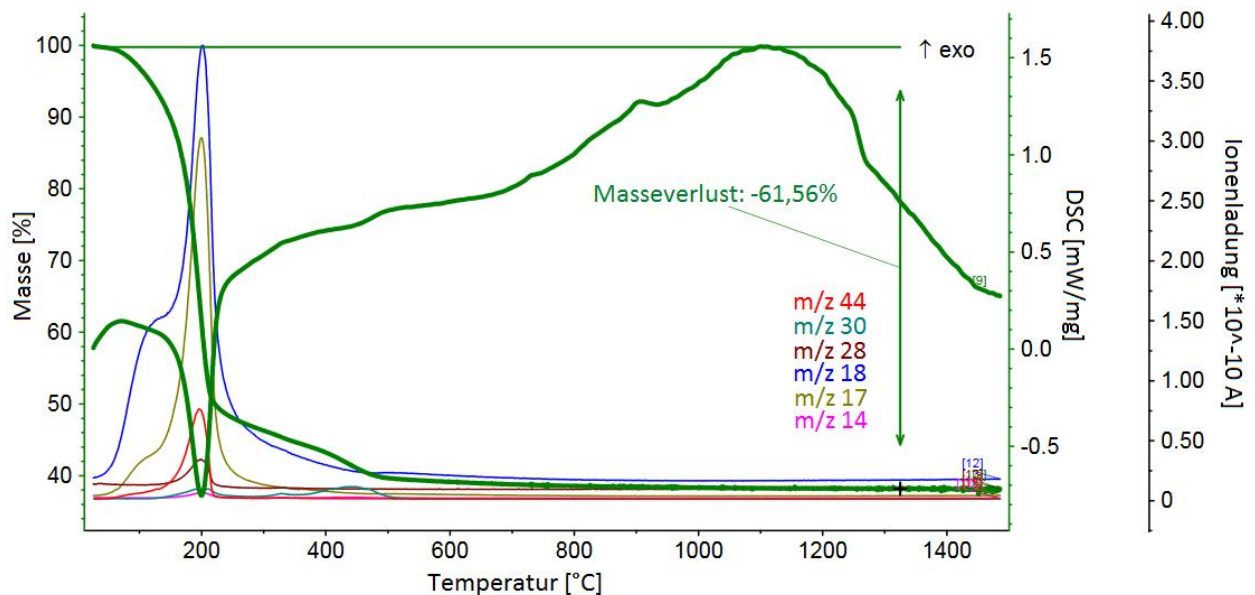


Abbildung 13: Thermografimetrische Untersuchung einer Dawsonit Probe (#26948.)

Schon bei etwa 100°C ist ein deutlicher Masseverlust erkennbar. Dieser könnte nach den im Massenspektrometer erkennbaren Signalen von 18 m/z und 17 m/z, höchstwahrscheinlich Wasser und Ammoniak zuzuordnen sein. Dieser Masseverlust erreicht ein Maximum bei 200°C. Dies geschieht zeitgleich mit einem starken endothermen Signal. Hier scheint deutlich eine Zersetzung des Dawsonites einzutreten. Folgende mögliche Zersetzungsprodukte von Dawsonit wurden verschiedenen gemessenen Massen zugeordnet: Wasser (m/z 18) und Ammoniak (m/z 17), dazu können noch andere Zersetzungsprodukte wie Kohlenstoffdioxid (m/z 44), Kohlenstoffmonoxid (m/z 28) oder Stickstoffmonoxid (m/z 30) bestimmt werden. Dabei ist auszugehen, dass sich hier ab einer Temperatur von 200°C Aluminiumoxid ausbildet. Bis zu einer Temperatur von 500°C ist ein deutlicher Masseverlust zu beobachten. Insgesamt wurde ein Masseverlust von 61,56 wt% gemessen. Dies entspricht theoretisch einer vollständigen Umsetzung von Dawsonit zu Aluminiumoxid. Ab etwa 220°C ist eine exotherme Wärmeentwicklung zu beobachten. Diese hat ein Maximum bei 1100°C. Außerdem sind mehrere kleine exotherme Spitzen bei den Temperaturen 300°C, 500°C, 750°C und 900°C erkennbar. Diese deuten auf eine mehrfache Phasenumwandlung des Aluminiumoxides hin. Um diese Phasenumwandlung untersuchen

4. Ergebnisse und Diskussion

zu können wurde eine Kalzinierungsreihe von Dawsonit von 500°C bis 1200°C in 50 °C Schritten durchgeführt. Hierfür wurde Dawsonit kalziniert und mittels BET und XRD untersucht. Abbildung 14 zeigt die gewonnen Pulverdiffraktogramme der XRD-

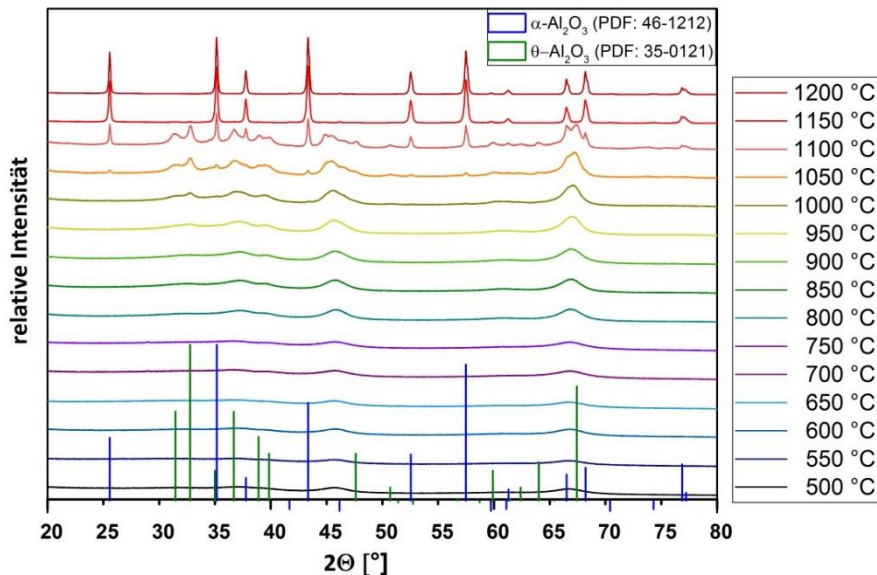


Abbildung 14: Kalzinierungsstudie von Dawsonit in einem Temperaturbereich von 500°C bis 1200°C in 50 °C Schritten.

Untersuchung. Schon bei 500°C sind leichte Reflexe der θ -Aluminiumoxid Phase zu beobachten. Die Reflexbreite der θ -Aluminiumoxid Phase ist weit. Wahrscheinlich wird dies durch eine geringe Kristallinität der Aluminiumoxid Phase hervorgerufen. Laut Morinaga et al.

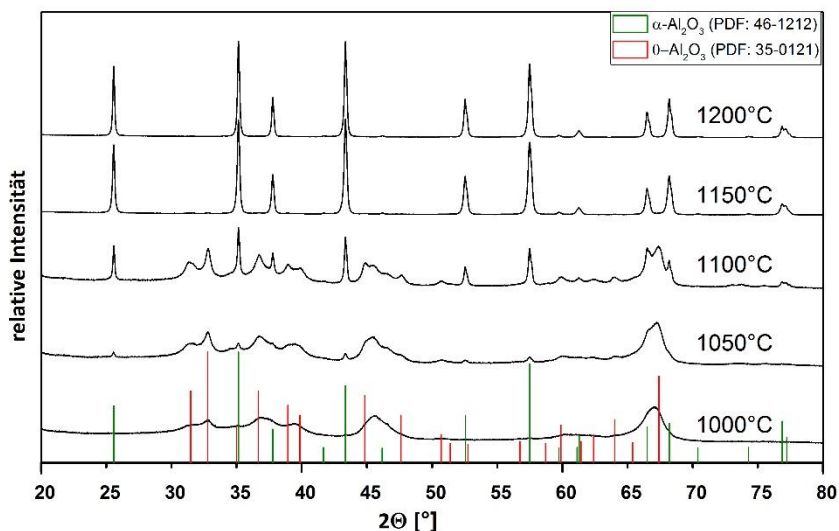


Abbildung 15: Pulverdiffraktogramme kalzinierter Dawsonite in einem Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C.

ist bei einer Temperatur von 500 °C vor allem amorphes Aluminiumoxid zu erwarten.^[12] Dies deckt sich mit den beobachteten Reflexintensitäten. Es kann hier von quasi amorphen

4. Ergebnisse und Diskussion

Aluminiumoxid gesprochen werden. Eine leichte Zunahme der Reflexintensität der Θ -Aluminiumoxid Phase ist bis zu einer Temperatur von 800 °C zu beobachten. Ab 800°C nimmt die Schärfe der Theta Phase deutlich zu. Bei einer Temperatur 1050°C tauchen Reflexe mit geringer Intensität der α -Aluminiumoxid Phase auf. So scheint hier eine vollständige Phasenumwandlung von Θ -Aluminiumoxid zu α -Aluminiumoxid im Temperaturbereich von 1050 °C bis 1150 °C statt zu finden. In Abbildung 14 ist diese Phasenumwandlung genauer dargestellt. Es ist eine deutliche Kristallinitätszunahme der Probe über den gesamten untersuchten Temperaturbereich zu erkennen. Eine Korrelation zwischen den leicht exothermen Spitzen bei Temperaturen 300 °C, 500°C, 750 °C und 900 °C der DSC-Analyse und der Pulverdiffraktogramme konnte nicht gefunden werden. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um minimale Veränderungen der Kristallstruktur. Es konnten keine Hinweise auf ein Entstehen einer γ -Aluminiumoxid Phase gefunden werden. Eventuelle Reflexe von γ -Aluminiumoxid können auch von Θ -Aluminiumoxid überdeckt worden sein.

Die Analyse der spezifischen Oberflächen mittels BET der kalzinierten Proben zeigt einen fast linearen Trend (Abbildung 15). Die spezifische Oberfläche sinkt kontinuierlich mit zunehmender Temperatur. So kann hier beobachtet werden, dass je höher die Kristallinität

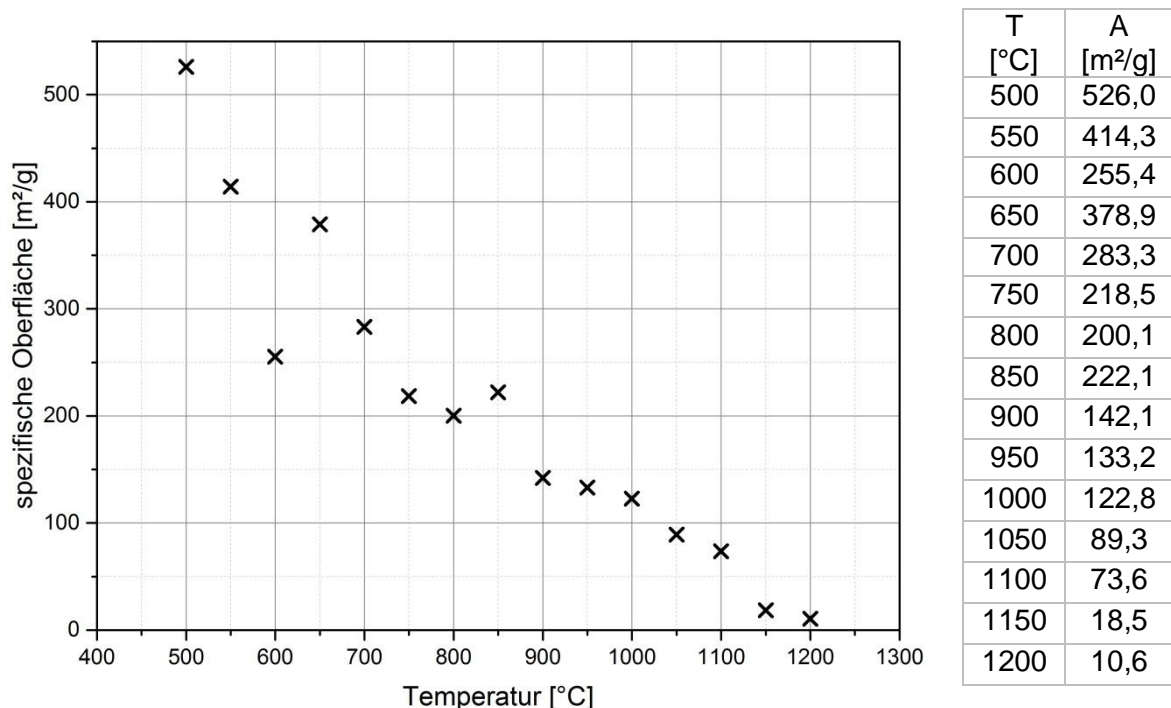


Abbildung 16: BET-Oberflächen aller Proben der Kalzinierungsstudie.

mit zunehmender Temperatur wird, desto geringer wird die spezifische Oberfläche. Bei 1150°C kann ein α -Aluminiumoxid mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche von etwa

4. Ergebnisse und Diskussion

18,5 m²/g gewonnen werden. Diese liegt deutlich über der spezifischen Oberfläche die standardmäßig bei Trägermaterialien aus α -Aluminiumoxid von 0,05 bis 10 m²/g.^[24]

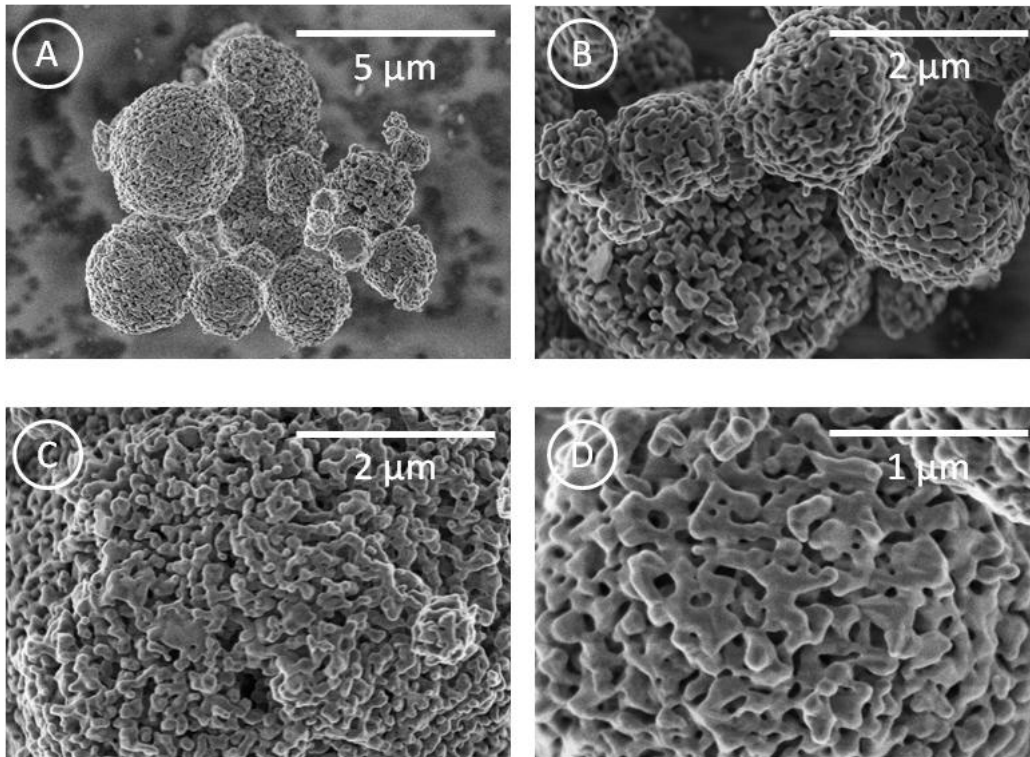


Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopie aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen der Probe #26847.

Für eine Rasterelektronenmikroskopieuntersuchung wurde die Probe #26847, welche bei 1200 °C kalziniert wurde ausgewählt. Bei dieser Probe kann davon ausgegangen werden, dass es sich nach der Analyse der Pulverdiffraktogramme, um reines α -Aluminiumoxid handelt. In Abbildung 17:-A ist deutlich eine gleichmäßige sphärische Form der α -Aluminiumoxid-Partikel zu erkennen. Die Partikelgrößenverteilung ist deutlich divergent. Die Oberfläche der Partikel ist mit einem relativ hohen Porenanteil für α -Aluminiumoxid (Abbildung 17:-D) sehr uneben. Die Struktur der Oberfläche lässt darauf schließen, dass ein Sinterprozess bei der Kalzinierung eingesetzt hat, der die Schwammstruktur des Dawsonites zerstört hat. Dies erklärt ebenfalls den hohen Oberflächenverlust mit zunehmender Kristallinität. Diese sehr unebene Morphologie der α -Aluminiumoxid Partikel sind ideal um das Sintern von Silber-Nanopartikel durch natürliche Barrieren zu reduzieren.

4. Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Güte als Trägermaterial zu untersuchen wurden vier verschiedene Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden, untersucht. Eine Übersicht der Analyseergebnisse der Proben ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der BET-Messung sowie des Ethylenoxid-Isomerisierungstests der Proben #26804, #26847, 27045 und #27050.

Probe	Temperatur °C	Porenvolumen cm ³ /g	Oberfläche m ² /g	\bar{x} Umsatz EO %
#26804	1150	0,106	18,52	5,24
#26847	1200	0,045	10,59	5,06
#27045	1250	0,044	12,64	2,35
#27050	1300	0,017	6,62	2,29

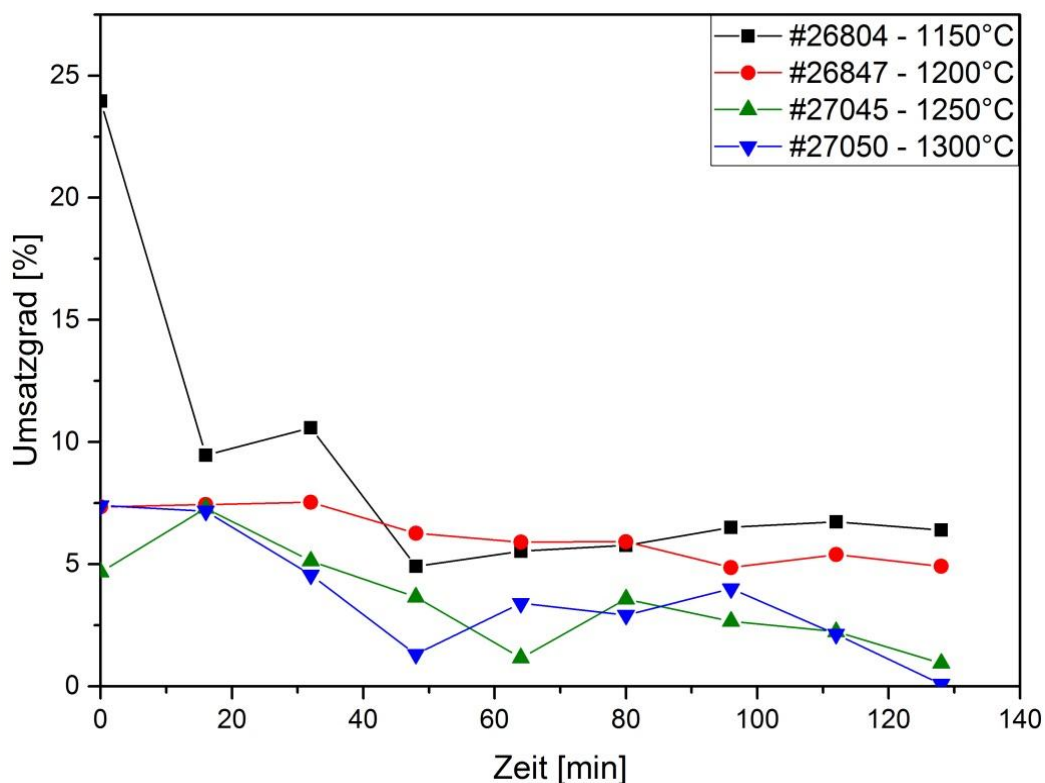


Abbildung 18: Ethylenoxid-Isomerisierungstest der Proben #26804, #26847, 27045 und #27050.

Es wurde für diese Proben ein Temperaturbereich von 1150 °C bis 1300°C in 50°C Schritten gewählt. Es ist eine deutliche Verringerung der spezifischen Oberfläche der Proben mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Diese nimmt gleichzeitig mit dem Porenvolumen ab. Alle 4 Proben wurden einem Ethylenoxid-Isomerisierungstest unterzogen (beschrieben im Abschnitt 3.5). Bei keiner Probe trat eine Entwicklung von Kohlenstoffdioxid auf. Es konnte bei 250°C eine Isomerisierung zu Acetaldehyd beobachtet werden. Es wurde bei einer Temperatur von 150°C kein Acetaldehyd detektiert. In Abbildung 18 ist der zeitliche Verlauf der Ethylenoxid-Isomerisierung bei 250°C dargestellt. Es ist eine deutliche Abnahme des Umsatzgrades mit zunehmender Zeit bei allen Proben zu erkennen. Besonders Probe

4. Ergebnisse und Diskussion

#26804 zeigt eine drastische Abnahme des Umsatzgrades. Nach 60 Minuten bei 250°C scheint eine langsame Stabilisierung des Umsatzgrades einzutreten. In diesem Bereich wurde eine Bestimmung des Umsatzgrades durchgeführt, indem der Mittelwert (\bar{x} Umsatz EO) der Messwerte zwischen 60 min und 130 min gebildet wurde. Diese zeitliche Abnahme des Umsatzgrades der Proben lässt auf eine Veränderung der Oberfläche schließen. Ab einer Kalzinierungstemperatur von 1250 °C ist eine drastische Verringerung des Umsatzgrades zu beobachten. Der gemittelte Umsatzgrad nimmt mit zunehmender Kalzinierungstemperatur ab. Dieser Effekt scheint nicht proportional zur spezifischen Oberfläche der Proben zu sein.

4.3. Modifikation definierter Aluminiumoxide

Es wurden die Oxide von Zirkonium, Titan und Silicium ausgewählt, um die Oberfläche des α -Aluminiumoxid Trägermaterials zu modifizieren. Diese Oxide wurden ausgewählt, weil diese sich bereits zu geringen Anteilen in kommerziellen Trägermaterialien für Katalysatoren der Ethylen-Epoxidierung befinden und ein breites Spektrum freier Oberflächenenergien besitzen. Unter Reaktionsbedingungen verhalten sich diese Metalloxide inert. Die Zielsetzung war mit Hilfe dieser Oxide, Ankergruppen und natürliche Barrieren zu schaffen, die im späteren Verlauf ein Sintern von Silber-Nanopartikel verringern. Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Oberflächenverteilungen dieser Metalloxide angestrebt. Die erste dieser Oberflächenverteilungen sollte eine möglichst homogene Verteilung von Metalloxidpartikeln auf der Oberfläche aufweisen die als Ankergruppen für Silber-Nanopartikel dienen sollen. Die zweite Verteilung sollte ein Netz von Metalloxid-Konturen auf der Oberfläche aufweisen. Diese Netzstruktur soll vor allem als natürliche Barriere dienen, um die Bewegungsfreiheit der Silber-Nanopartikel einzuschränken.

4.3.1. Testung verschiedener Imprägnierungsverfahren

Um diese Verteilungen zu erreichen, wurden verschiedene Imprägnierungsverfahren in einer Versuchsreihe mit Zirkonium getestet. Hierfür wurde Dawsonit, amorphes Aluminiumoxid und α -Aluminiumoxid als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Dabei wurde ein Stoffmengenanteil von 5% Zirkonium nach der Kalzinierung angestrebt. Nach der Imprägnierung wurden eine Kalzinierung, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, durchgeführt. Eine Übersicht aller imprägnierten Proben befinden sich in Tabelle 7. Die hergestellten Proben wurden mittels XRD, BET und SEM untersucht.

Tabelle 7: Gesammelte Daten der Imprägnierungsversuche mit Zirkonium.

Nummer	Material	Imp. Methode	T _{Kalzi}	t _{Kalzi}	V _{Poren}	A
#26855	Dawsonit	Kapillar	1200 °C	5 h	0,086 cm ³ /g	16,0 m ² /g
#26899	Amorph.- Al ₂ O ₃	Sol-Gel	1200 °C	5 h	0,095 cm ³ /g	14,8 m ² /g
#26910	Amorph.- Al ₂ O ₃	Grafting	1200 °C	5 h	0,159 cm ³ /g	25,0 m ² /g
#26929	α -Al ₂ O ₃	Kapillar	550 °C	5 h	0,040cm ³ /g	15,9 m ² /g

4. Ergebnisse und Diskussion

Alle Proben wurden bei der Kalzinierung mit einer Rampe von 5 K/min auf 1200 °C geheizt. Die Haltezeit bei der Kalzinierung der imprägnierten Proben betrug 5 Stunden. Eine Temperatur von 1200 °C wurde gewählt, da diese sich aus den Ehtylenoxid-Isomeresierungstests als hinreichend ergeben hat. Die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 19 zeigen, dass alle Proben Zirkoniumoxidreflexe aufweisen. Dabei weisen alle Proben unterschiedliche Intensitäten dieser Reflexe auf. So kann darauf geschlossen werden, dass die Zirkoniumoxidkonzentration in allen Proben unterschiedlich ist oder aber sich die Kristallinität der Zirkoniumoxid-Phasen unterscheidet. Außerdem weisen alle Proben außer #26929 (Kapillarimprägnierung auf α -Aluminiumoxid) eine θ - Aluminiumoxid Phase auf. Diesen sind ebenfalls in unterschiedlicher Intensität vertreten.

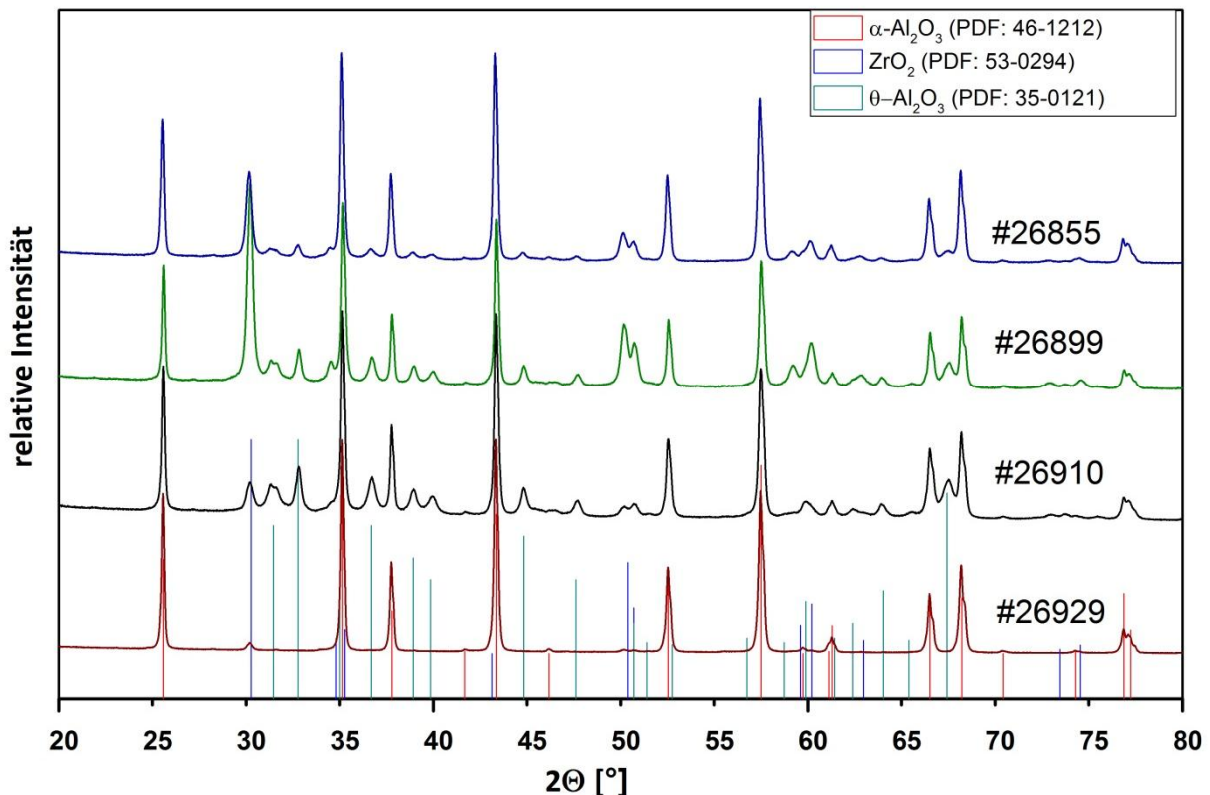


Abbildung 19: Pulverdiffraktogramme der Proben #26855, #26899, #26910 und #26929.

Die spezifischen Oberflächen der imprägnierten Proben unterscheidet sich deutlich von der Referenzprobe #26847 (reines α -Aluminiumoxid, 1200 °C). Diese erhöhten spezifischen Oberflächen könnten durch die θ - Aluminiumoxid als auch von Zirkoniumoxid-Partikeln auf der Oberfläche der Aluminiumoxid Partikel erklärt werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Kapillarimprägnierung auf Dawsonit:

Alle Proben der Versuchsreihe verschiedener Imprägnierungsverfahren wurden einer Rasterelektronenmikroskopieuntersuchung unterzogen um die Verteilung der

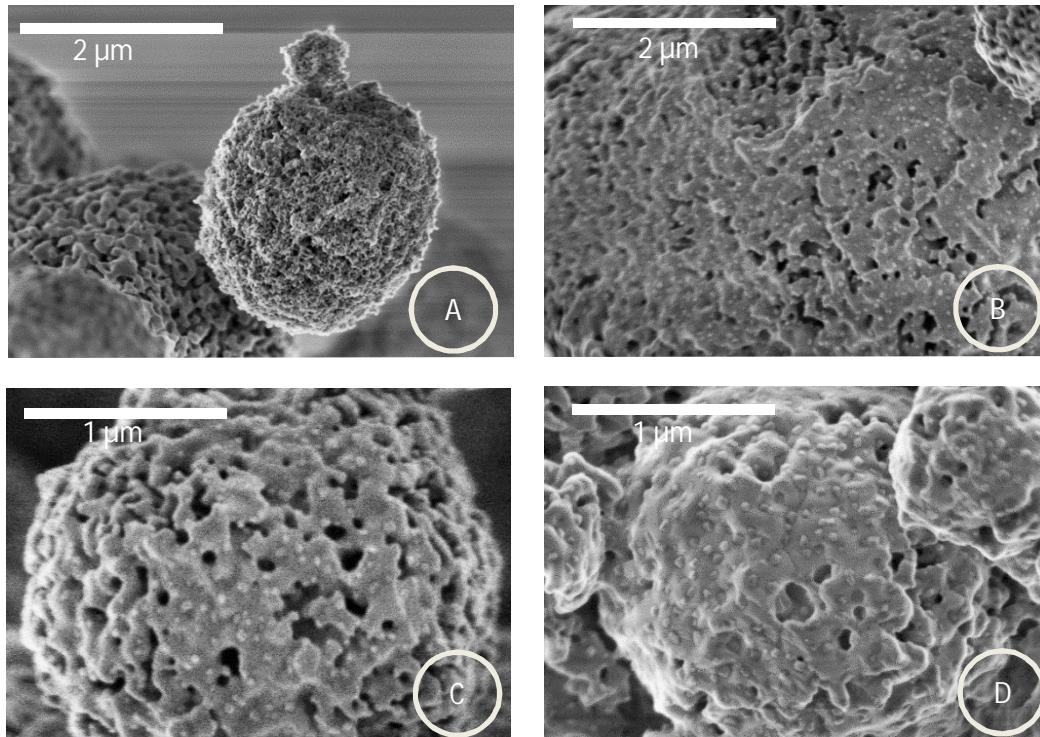


Abbildung 20: SEM aufnahmen der Proben # 26855 in verschiedenen Vergrößerungen.

Zirkoniumoxid-Partikel zu untersuchen. In Abbildung 20-A ist deutlich eine unregelmäßige Oberfläche zu erkennen, die sich deutlich, von reinem α -Aluminiumoxid das aus Dawsonit kalziniert wurde, unterscheidet. Da aus dem Pulverdiffraktogramm der Probe #26855 hervorgeht, dass hier sowohl eine α - als auch eine θ -Phase von Aluminiumoxid vertreten ist, kann es sich hier um θ -Aluminiumoxid handeln. Diese hat eine deutlich porösere und unregelmäßigere Oberfläche, die vor allem die erhöhte spezifische Oberfläche dieser Probe im Gegensatz zur reinen α -Aluminiumoxid der Probe #26847 erklären könnte. Es konnte eine sehr homogene Verteilung von Zirkoniumoxid-Partikeln auf der Oberfläche der Aluminiumoxid-partikel erreicht werden. Dies ist in der Abbildung 20-B,C und D zu erkennen. So kann mittels der Kapillarimprägnierung von Dawsonit und anschließender Kalzinierung eine homogene Verteilung von Zirkoniumoxid-Partikeln im nm-Bereich erreicht werden. Die Oberfläche der Aluminiumoxid-Partikel scheint stärker gesintert zu sein, als bei der Probe #26855. So bestätigt sich auch hier der Verdacht der bereits in der Auswertung der Pulverdiffraktogramme geäußert wurde, das Zirkonium einen starken Einfluss auf das Kalzinierungsverhalten von Dawsonit hat.

4. Ergebnisse und Diskussion

Kapillarimprägnierung auf α -Aluminiumoxid:

In Abbildung 21 sind verschiedene SEM-Aufnahmen der Probe #26929 zu sehen. Diese Probe wurde durch Kapillarimprägnierung von α -Aluminiumoxid (#26747) mittel Kapillarimprägnierung und anschließender Kalzinierung hergestellt. Aufnahmen in der

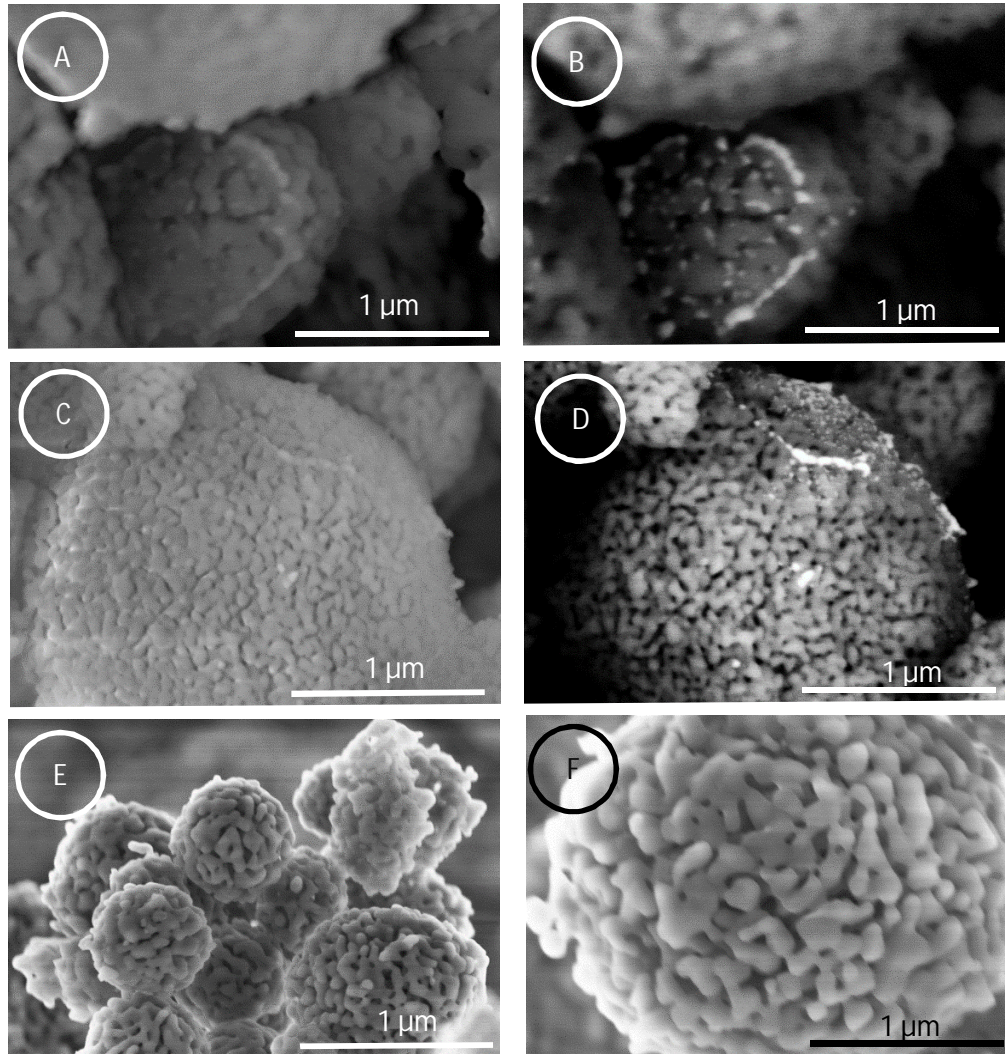


Abbildung 21: SEM aufnahmen der Proben # 26929 in verschiedenen Vergrößerungen.

Abbildung 21-A und C zeigen ein leicht zusammenhängendes Netz von Zirkoniumoxid auf α -Aluminiumoxidpartikeln. Um einen besseren Kontrast von Zirkoniumoxid und Aluminiumoxidpartikeln zu erzeugen, wurde ein Elektronenrückstreudetektor eingesetzt. Die Abbildung 21-B und D zeigen das sich ein Netz von Zirkoniumoxid (weiß hervorgehoben) begleitet mit kleineren Zirkoniumoxid-Partikeln, die verteilt zwischen dem Netz liegen. Die α -Aluminiumoxidpartikel weisen ein deutlich stärker gesinterte Oberfläche auf, gegenüber der nicht imprägnierten Probe #26847. Dies kann auf die zweifache Kalzinierung des Aluminiumoxid Trägermaterials zurückgeführt werden. Die Zielsetzung eine vernetzte Struktur von Zirkoniumoxid auf der Oberfläche der α -Aluminiumoxid-Partikel zu erzeugen ist gelungen.

Grafting an amorphen-Aluminiumoxid:

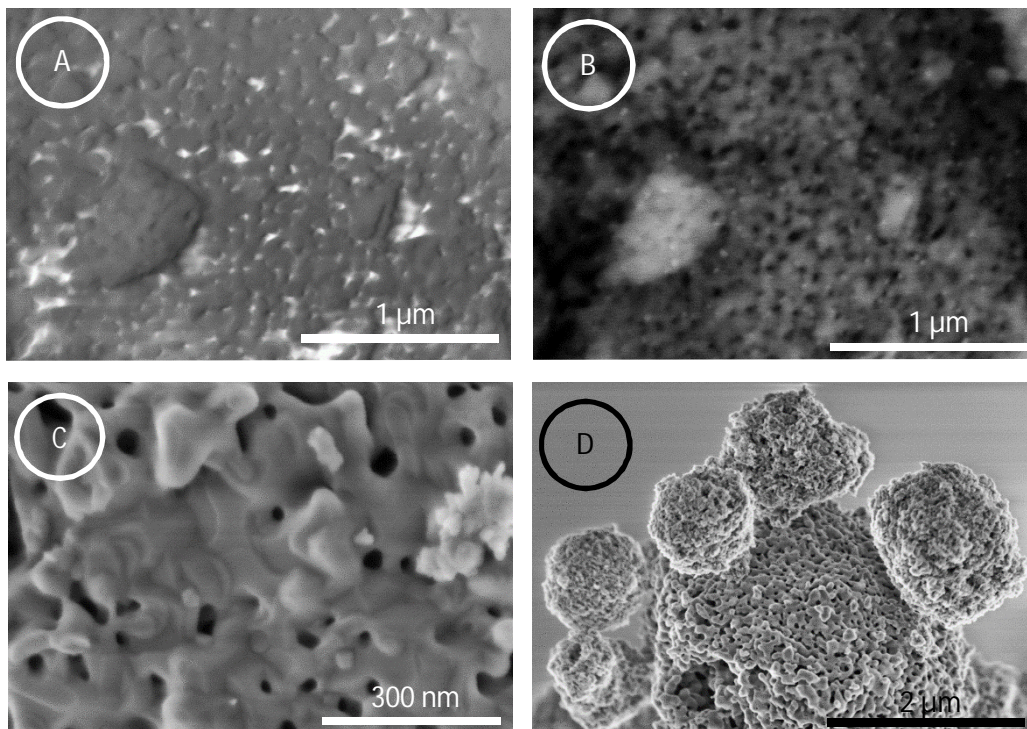


Abbildung 22: SEM aufnahmen der Proben # 26910 in verschiedenen Vergrößerungen.

Die Probe #26910 die mit Hilfe des Grafting-Imprägnierungsverfahrens hergestellt wurde, zeigt in den Aufnahmen Abbildung 22-A und C keine sichtbaren Zirkoniumoxid-Partikel. Bei der Zuhilfenahme eines Rückstreudetektors (Abbildung 22-B) konnte eine sehr geringe Anzahl von Zirkoniumoxid-Partikeln an der Oberfläche der α -Aluminiumoxid-Partikel dargestellt werden. Diese geringe Zirkoniumoxiddichte spiegelt auch die geringe Reflexintensität aus dem Pulverdiffraktogramm dieser Probe wieder. Daraus ist zu schlussfolgern, dass nur ein geringer Teil Zirkonium an den OH-Gruppen des amorphen Aluminiumoxids bei der Imprägnierung gebunden wurde. Die Verteilung der Zirkoniumoxid-Partikel ist hingegen sehr homogen. Außerdem scheinen die Zirkoniumoxid-Partikel deutlich kleiner zu sein, als der Probe #26855 (Kapilarimprägnierung auf Dawsonit). So kann mit dieser Imprägnierungsmethode eine homogene Verteilung von sehr kleinen Zirkoniumoxid-Partikeln erreicht werden, die in einer geringen Dichteverteilung auf der Oberfläche der α -Aluminiumoxid-Partikel aufweisen. Abbildung 19-D bestätigt auch hier eine Anwesenheit einer anderen Phase, da auch hier Aluminiumoxid Partikel mit zwei verschiedenen Morphologien sichtbar sind. Es kann sich hier wie bei Probe #26855 um θ -Aluminiumoxid handeln.

Sol-Gel-Imprägnierung auf amorphen Aluminiumoxid:

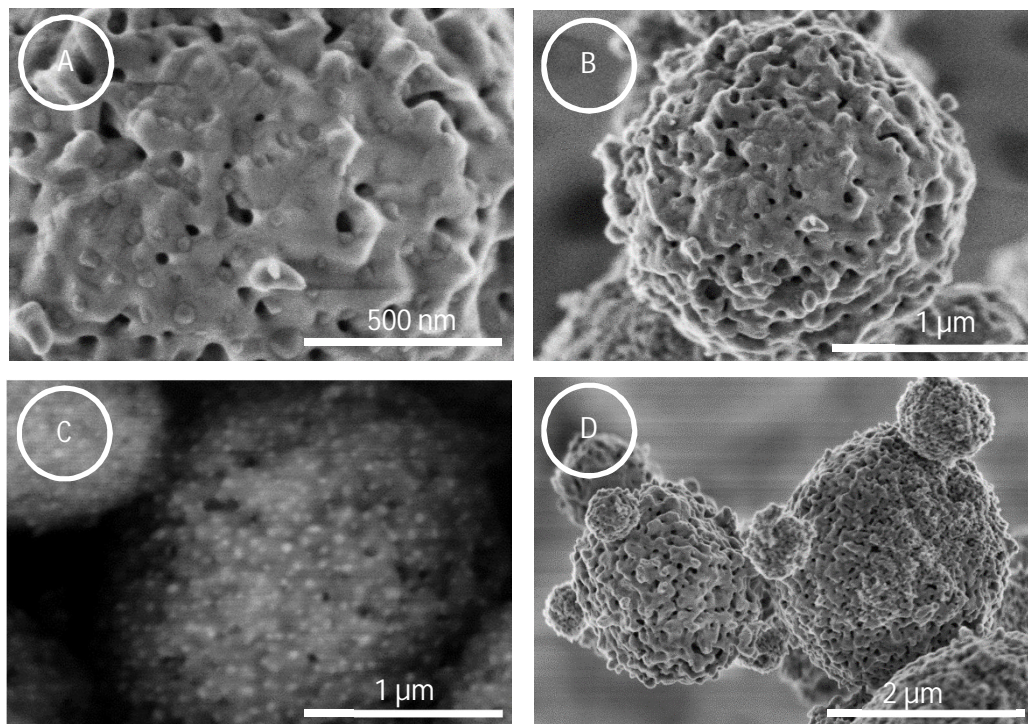


Abbildung 23: SEM aufnahmen der Proben # 26899 in verschiedenen Vergrößerungen.

Das Sol-Gel-Imprägnierungsverfahren (#26899) wurde ebenfalls mittels SEM untersucht (Abbildung 23). Es sind in Abbildung 21-A große Zirkoniumoxid-Partikel zu erkennen. Diese sind homogen verteilt, aber deutlich größer im Vergleich zu den Proben #26910 und #26855. Eine EDX Analyse bestätigte die homogene Verteilung der Zirkoniumoxid-Partikel (Abbildung 21-C). Die Größe dieser Zirkoniumoxid Partikel könnte einen Einfluss auf die geringere Oberfläche, im Vergleich zu den zuvor untersuchten Proben, haben. Die Morphologie der Probe ist sehr unregelmäßig. Dies ist besonders in Abbildung 21-D zu sehen. Wahrscheinlich ist dies auch hier auf die Anwesenheit der θ -Aluminiumoxid Phase zurückzuführen.

4.3.2. Modifikation mittels Si, Ti und Zr

Die Ergebnisse der Versuchsreihe der Imprägnierungsverfahren auf verschiedenen Ausgangsmaterialien wurde genutzt, um eine Imprägnierungsreihe mit den Elementen Zirkonium, Titan und Silicium zu erstellen. Auf eine Sol-Gel Imprägnierung wurde verzichtet, da diese sehr große Zirkoniumoxid-Partikel sowie Proben mit einer geringer spezifischen Oberfläche erzeugt. Eine Übersicht der Proben ist in Tabelle 8 zu sehen. Die Kalzinierungsdauer der Probe #27054 und #27175 wurde verdoppelt, um die Ausbildung einer reinen α -Aluminiumoxid-Phase zu gewährleisten.

Tabelle 8: Übersicht der Hergestellten modifizierten Träger.

Ausgangsmaterial			Imprägnierung				Beladung	
Nummer	Info	A [m ² /g]	Methode	Element	$T_{\text{Kalzi.}}$	$t_{\text{Kalzi.}}$	Nummer	A [m ² /g]
					[°C]	[h]		
#26847	α -Al ₂ O ₃	10,6	IWI	Zr	550	5	#26929	10,9
				Ti	550	5	#27113	15,1
				Si	550	5	#27102	12,0
#26933	Dawsonit	323,8	IWI	Zr	1200	10	#27054	10,5
				Ti	1200	5	#27088	7,3
#27141	Amorph.- Al ₂ O ₃	400,3	Grafting	Zr	1200	10	#27175	14,0
				Ti	1200	5	#27183	5,7

Die Schwankung der spezifischen Oberfläche der hergestellten Proben liegt in einem Bereich von 10 m²/g \pm 5 m²/g. Die spezifische Oberfläche der Proben #27088 und #27183 ist hier geringer, im Vergleich zu den restlichen hergestellten Proben. Ob dies mit der Titanimprägnierung zusammenhängt, kann an dieser Stelle nicht eindeutig festgestellt werden.

Silicium-Imprägnierung an Dawsonit oder amorphen Aluminiumoxid:

Eine Imprägnierung von Dawsonit oder amorphen Aluminiumoxid mit Silicium ist mit den getesteten Methoden nicht möglich. Silicium hat einen starken Einfluss auf die

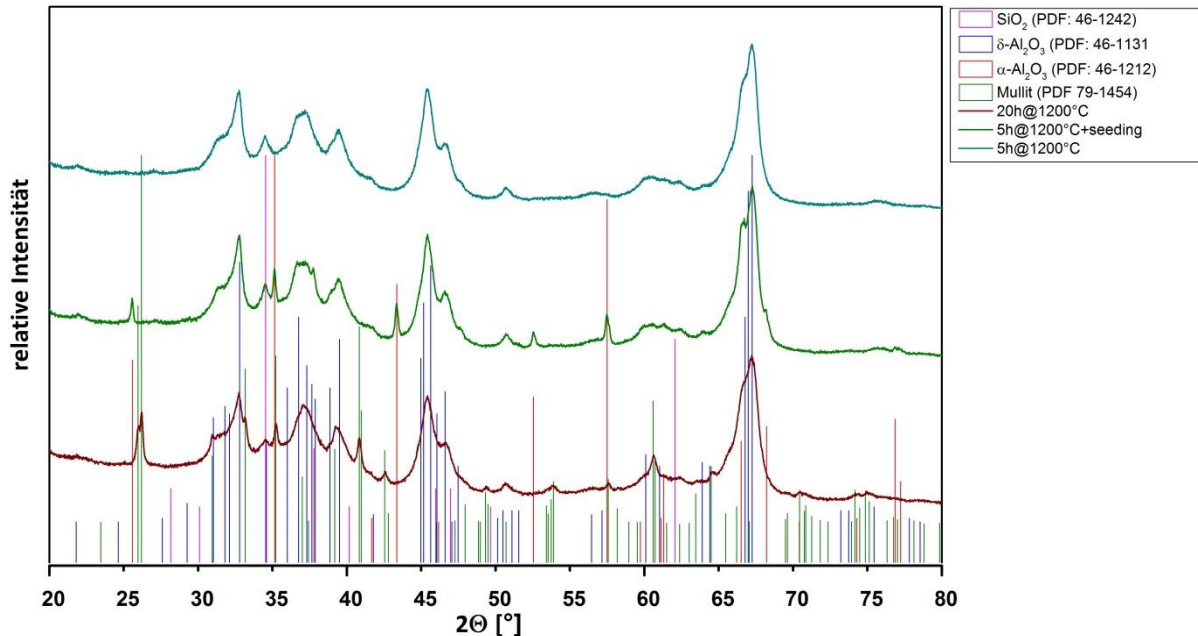


Abbildung 24: Pulverdiffraktogramme der Silicium imprägnierten Proben auf Dawsonit nach der Kalzinierung.

Phasenumwandlung von Aluminiumoxid. In Abbildung 24 sind verschiedene Pulverdiffraktogramme von Kalzinierungsversuche nach Silicium-Imprägnierung abgebildet. Bei einer Standard-Kalzinierungszeit von 5 Stunden kann nur δ-Aluminiumoxid gefunden werden. Auch nach einer Kalzinierungszeit von 20 Stunden sind neue Reflexe im Pulverdiffraktogramme zu erkennen. Diese können dem Mineral Mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) zugeordnet werden. Reflexe von α-Aluminiumoxid konnten nicht gefunden werden. Auch ein Animpfen (Seeding) mit 1% α-Aluminiumoxid vor dem Kalzinieren konnte keine Bildung einer α-Aluminiumoxid Phase begünstigen. Die Reflexe im Pulverdiffraktogramm des Seedingexperimentes zeigen nur eine geringe α-Aluminiumoxidreflexintensität. Diese Reflexe können dem angeimpften α-Aluminiumoxid zugeordnet werden. Die Hauptphase scheint auch hier δ-Aluminiumoxid zu sein. So kann zusammengefasst werden, dass weder mit einer verlängerten Kalzinierungstemperatur als auch ein Animpfen mit α-Aluminiumoxid zu einer Ausbildung einer reinen α-Aluminiumoxid führen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Kapillarimprägung auf α -Aluminiumoxid:

Eine Auswertung der Pulverdiffraktogramme (Abbildung 25) der Proben zeigt, dass fast keine Reflexintensität anderer Metalloxide außer α -Aluminiumoxid. Die sehr geringe Intensität von Silicium-, Titan- sowie Zirkoniumoxid kann auf eine sehr geringe Konzentration dieser Metalloxide hindeuten. Dabei könnten es sich auch hier um sehr amorphe Metalloxidphasen handeln. Beide Möglichkeiten könnten die geringe Reflexintensität der Metalloxidphasen erklären.

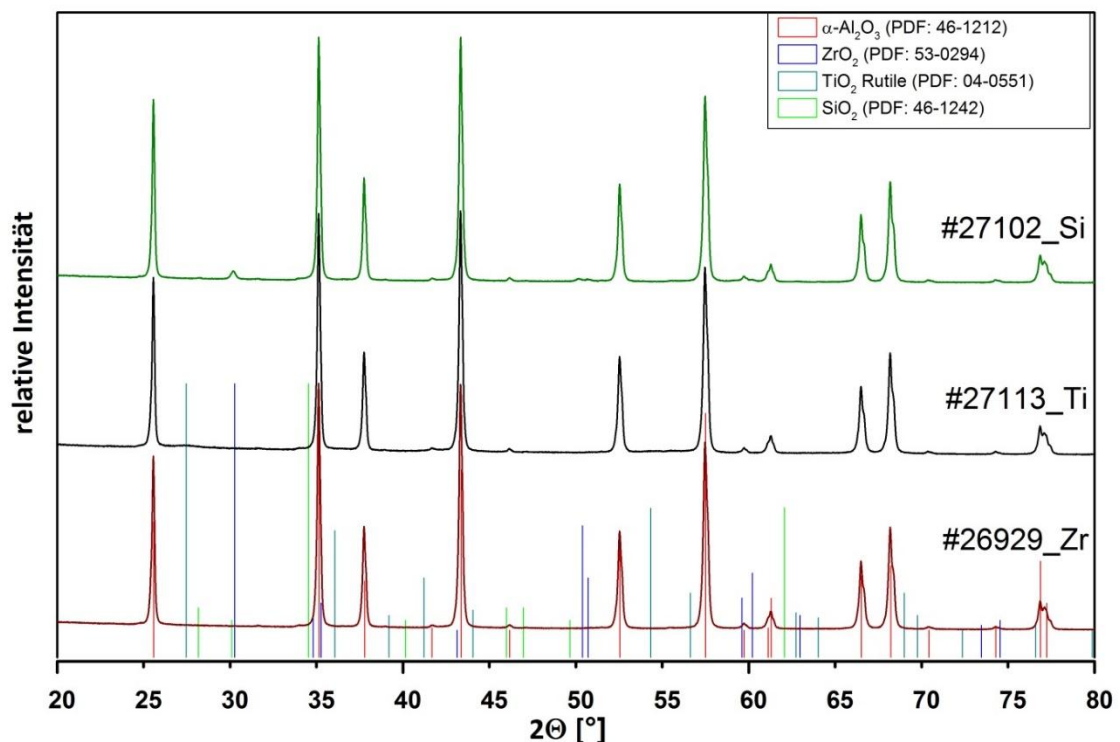


Abbildung 25: Pulverdiffraktogramme der Proben #27102, #27113 und #26929 .

4. Ergebnisse und Diskussion

Kapillarimprägnierung auf Dawsonit:

Beide Proben (Abbildung 26) weisen keine Anwesenheit einer θ -Aluminiumoxid-Phase auf. Außerdem kann eine starke Reflexintensität von α -Aluminiumoxid bei beiden Proben beobachtet werden. Es ist eine starke Zirkoniumoxid-Reflexintensität bei der Probe #27054 zu registrieren. Diese Intensität ist vergleichbar mit dem im Vorversuch ermittelten Ergebnisse für die Kapillarimprägnierung von Dawsonit. Die Reflexintensität von Titanoxid der Probe #27088 ist hier geringer als erwartet. Dies weist eventuell auf eine geringe Kristallinität von Titanoxid hin. Da die Probe #27088 bereits bei einer Kalzinierungszeit von 5 Stunden keine θ -Aluminiumoxid Reflexe aufweist, kann hier davon ausgegangen werden, dass Titan einen geringeren Einfluss auf das Kristallisationsverhalten von Aluminiumoxid hat, als Zirkoniumoxid.

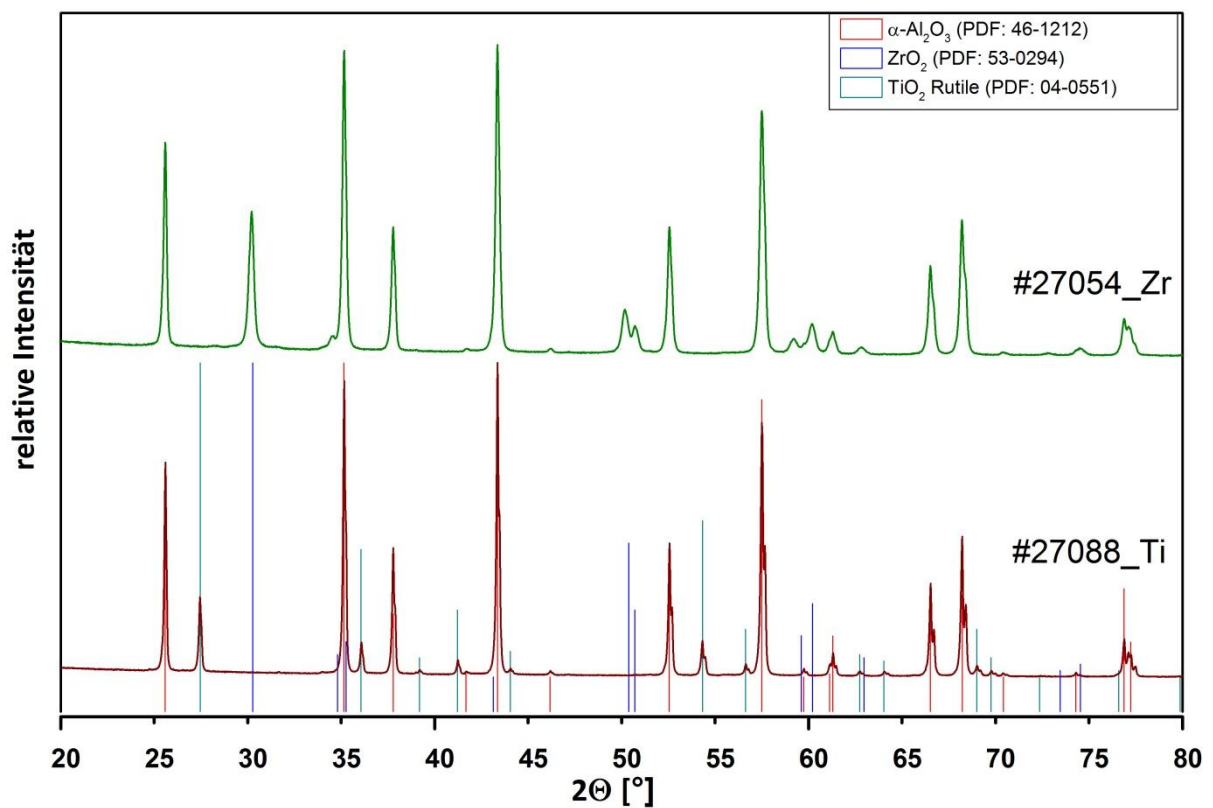


Abbildung 26 : Pulverdiffraktogramme der Probe #27054 und #27088.

4. Ergebnisse und Diskussion

Grafting-Imprägnierung auf amorphen Aluminiumoxid:

Auch bei der Grafting-Imprägnierung von Dawsonit konnte keine θ -Aluminiumoxid Phase bei beiden Proben gefunden werden. Beide Proben weisen nur α -Aluminiumoxid als einzig detektierbare Aluminiumoxid Phase auf. Die Probe #27175 weist gut sichtbare Zirkoniumoxid-Reflexe auf. Das Pulverdiffraktogramm der Probe #27183 zeigt Titanoxid-Reflexe mit einer geringen Intensität. Vergleicht man diese Reflexintensität mit ihrem entsprechenden Element-Korrelant der Kapillarimprägnierung auf Dawsonit, so ist die Metalloxid-Reflexintensität von Zirkonium und Titan bei der Grafting-Imprägnierung deutlich geringer.

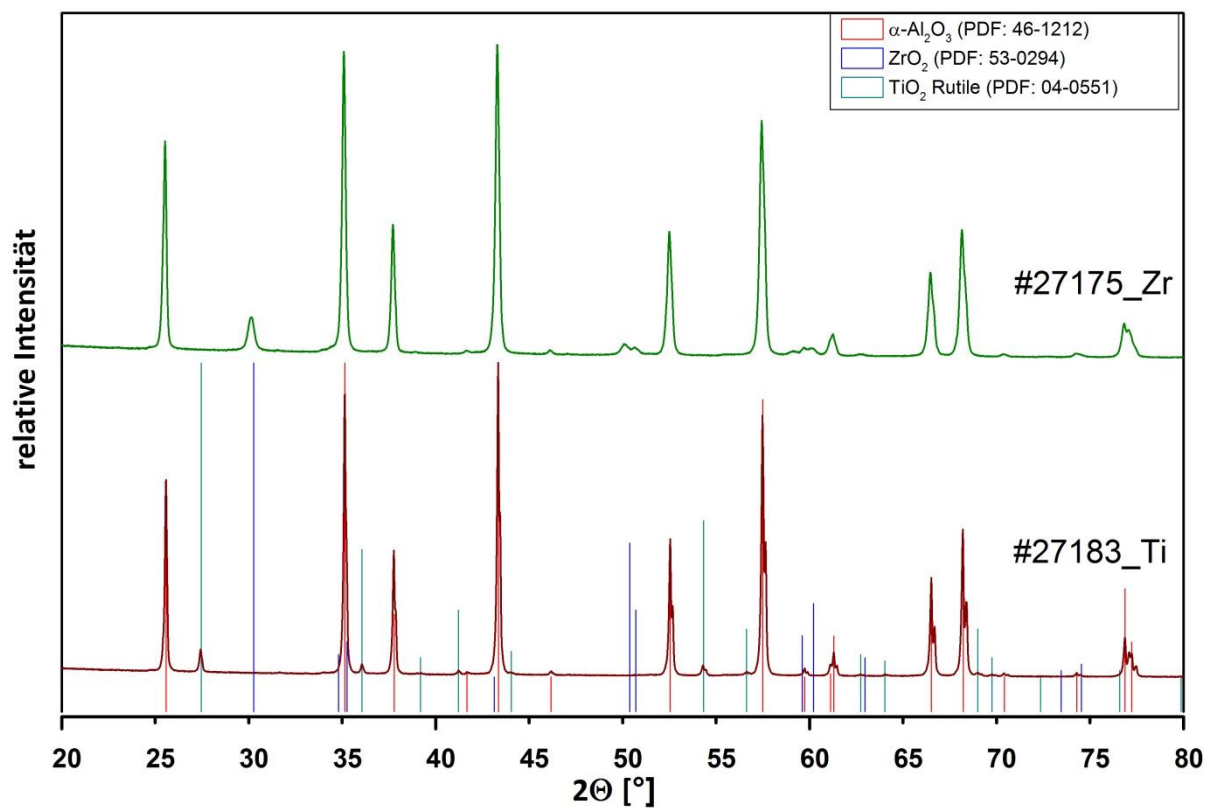


Abbildung 27: Pulverdiffraktogramme der Probe #27175 und #27183.

4. Ergebnisse und Diskussion

EO-Isomerisierung ausgewählter Proben:

Ein Ethylenoxid-Isomerisierungstest wurde mit den Proben #27054(Zr 5%) und #27088 (Ti 5%) durchgeführt. Eine grafische Darstellung der Messergebnisse bei 250°C sind in

Abbildung 28 zu finden. Für beide Proben konnte keine Entwicklung von Kohlenstoffdioxid beobachtet werden. Acetaldehyd konnte bei beiden Proben nur bei einer Temperatur von 250°C gefunden werden.

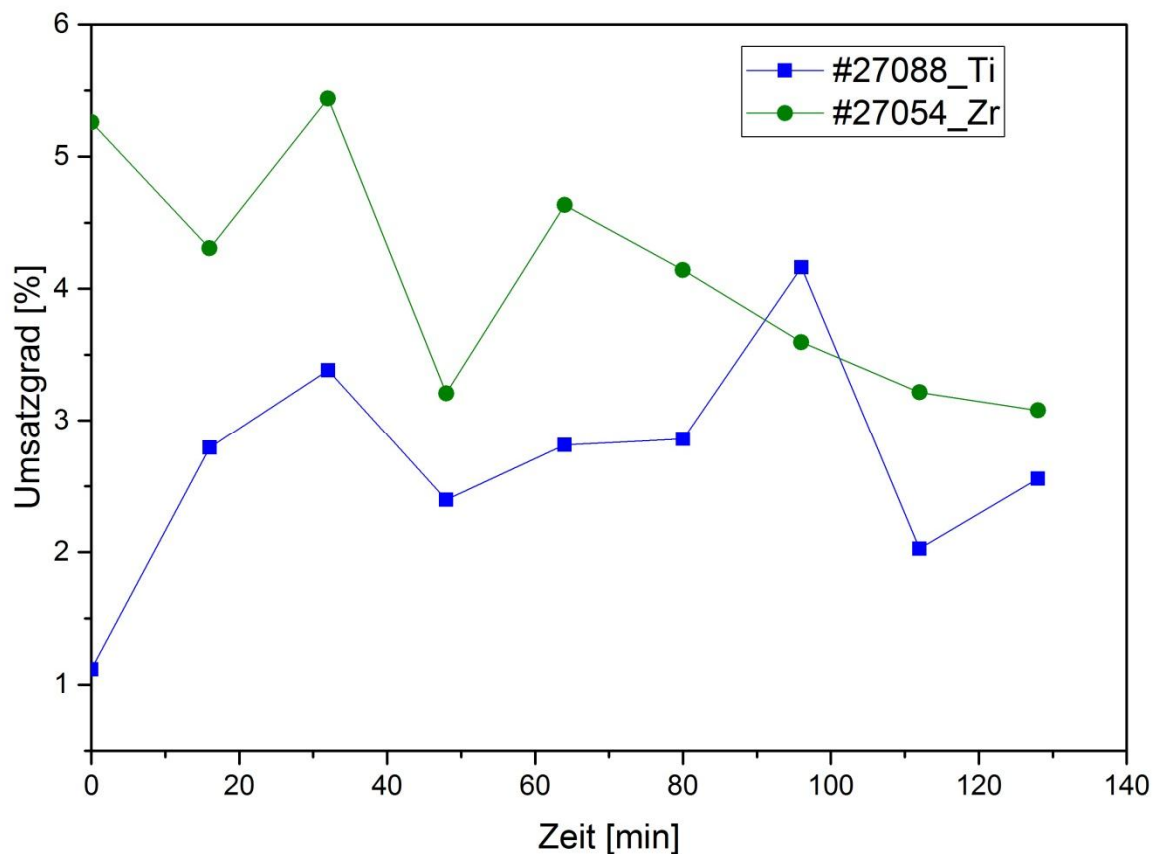


Abbildung 28: Ethylenoxid-Isomerisierungstest der Probe #27088 und #27054.

Auch hier wurde der mittlere Umsatzgrad bestimmt. Dieser betrug 3,73 % für Probe #27054 und 2,87% für Probe #27088. Diese entsprechen etwa dem Umsatzgrad der Referenzprobe #26847 mit 5,06%. So kann ausgegangen werden, dass eine Modifikation des Trägermaterials mit Titanoxid oder Zirkoniumoxid keine Auswirkungen auf das Isomerisierungsverhalten von Ethylenoxid hat.

4. Ergebnisse und Diskussion

Schlussfolgerung des Teils Modifikation definierter Aluminiumoxide:

Die Untersuchungen der modifizierten Aluminiumoxide zeigten, dass sowohl homogen verteilte Metalloxide als auch eine Netz/Gitter-Struktur auf das α -Aluminiumoxid-Trägermaterial gebracht werden konnten. Eine Ausnahme bildete hier eine homogene Verteilung von Siliciumoxid-Partikeln. Da Silicium einen starken Einfluss auf die Phasenausbildung des Aluminiumoxides hat, konnte keine Probe mit einer reinen α -Aluminiumoxid-Phase hergestellt werden. Für eine leichtere Einteilung und Auswertung der Proben wurden diese in drei Gruppen eingeteilt. Die α -Aluminiumoxid Referenzprobe #26847 wurde in Referenzgruppe A zugeteilt. Hergestellte Proben der Kapillarimprägnierung auf α -Aluminiumoxid (#26929, #27113, #27102) wurden in Gruppe B für modifizierte Proben mit Netz/Gitter-Struktur eingeteilt. In Gruppe C für homogenverteilte Metalloxide sind alle Proben der Kapillarimprägnierung auf Dawsonit (#27054, #27088) und der Grafting-Imprägnierung auf amorphen Aluminiumoxid (#27175, #27283) zu finden. Eine Übersicht der Gruppen und der Einteilung ist in Abbildung 29 dargestellt.

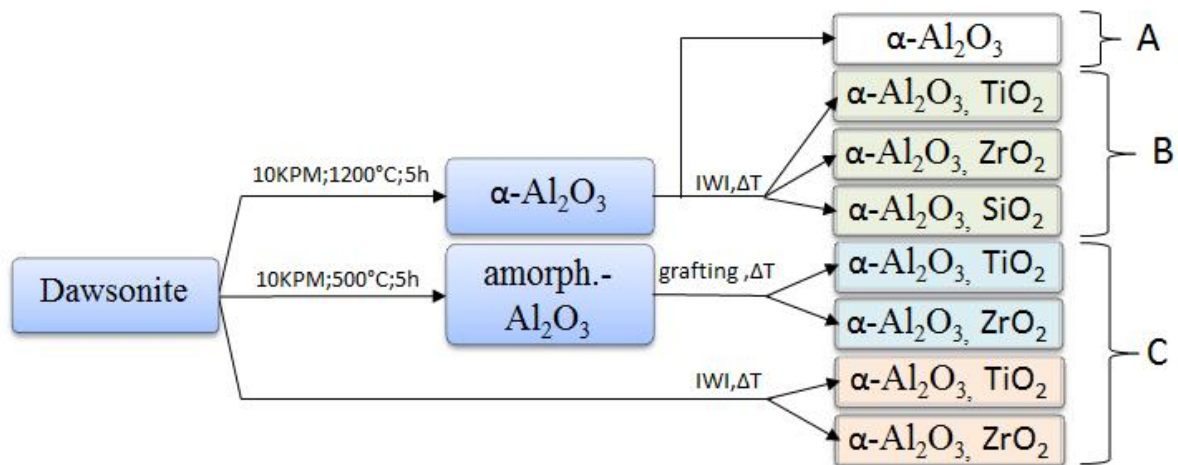


Abbildung 29: Übersicht der Probenerstellung und Einteilung in Gruppen. Gruppe A: Referenzgruppe Gruppe B: modifizierte Proben mit Netz/Gitter-Struktur, Gruppe C: homogenverteilte Metalloxide.

4.4. Immobilisierung von Silber-Nanopartikeln

Um das Immobilisierungsverhalten der in Abschnitt 4.3.2 hergestellten Proben (Tabelle 9) zu testen, wurden diese Proben mit 15 wt% Silber imprägniert und schockkalziniert. Eine BET und XRD Untersuchung der schockkalzinierten Proben wurde durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Domänengrößenanalyse der entstandenen Silber-Nanopartikel der gewonnenen Pulverdiffraktogramme der XRD-Messung wurde angefertigt. Anschließend wurde eine Kalzinierung in einem Drehrohrföfen durchgeführt. Diese diente zur Simulation des Sinterverhaltens unter Reaktionsbedingungen. Nach dieser zweiten Kalzination wurden die gewonnenen Proben erneut BET und XRD Untersuchungen sowie Domänengrößenanalyse der entstandenen Silber-Nanopartikel unterzogen. Zusätzlich wurde eine SEM/EDX Untersuchung ausgewählter Proben durchgeführt. Eine Übersicht aller hergestellten Proben und ihrer Ergebnisse ist in Tabelle 9 dargestellt. In Abbildung 30 sind 3 verschiedene Pulverdiffraktogramme abgebildet. Diese zeigen eine Beladung der Probe #27054 mit Silber-Nanopartikeln, sowie eine Alterung der Imprägnierten Probe. Das Pulver Diffraktogramm der Probe #27311 nach der Beladung mit Silber-Nanopartikeln zeigt starke Silber-Reflexe.

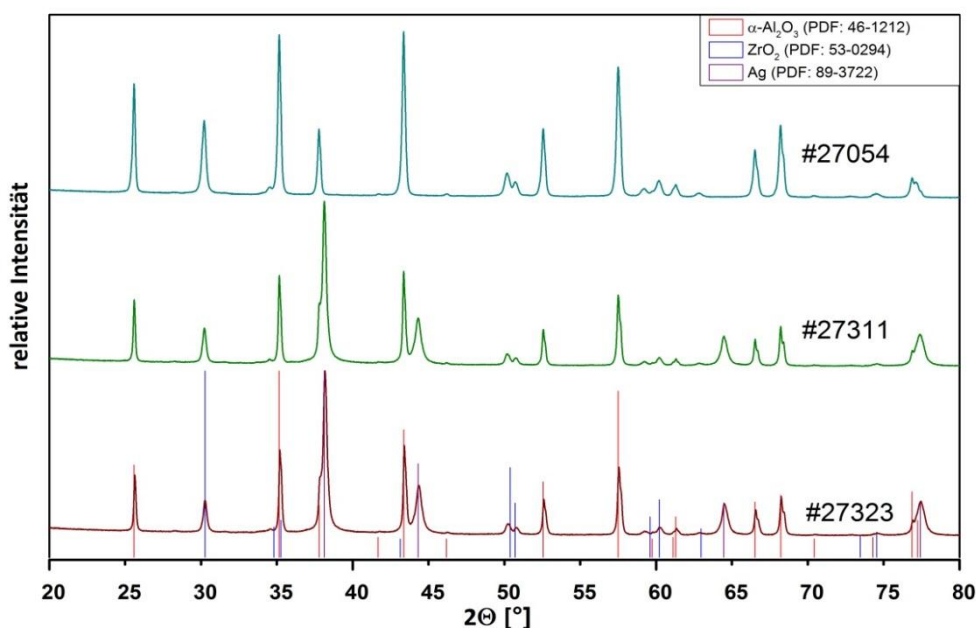


Abbildung 30: Pulverdiffraktogramme der Probe #27054, #27311 und #27323

Probe #27313 weist ebenfalls eine starke Intensität von Silberreflexen auf. Diese starken Silber-Reflexintensitäten weisen auf eine erfolgreiche Herstellung von Silber-Nanopartikeln hin. Die Abbildung 30 dargestellten Proben stellen repräsentativ die Pulverdiffraktogramme aller Silber-beladenen Proben dar. Diese unterscheiden sich nur in den bereits in Abschnitt 4.3.2 gezeigten Pulverdiffraktogramme Reflexen der Metalloxide von Zirkonium, Titan und Silicium.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 9: Übersicht der BET Ergebnisse sowie Domänengrößenanalyse aller Silber imprägnierter Proben.

Ausgangsmaterial			Beladung			Silber Impräg+ Schockkalz.			Alterung im Drehrohrföfen			Gruppe
Nummer	Info	A	Element	Nummer	A	Nummer	$d_{(Ag)}$	A	Nummer	$d_{(Ag)}$	A	
#26847	α -Al ₂ O ₃	10,59 m ² /g	-	-	-	#27043	26,6 nm	10,3 m ² /g	#27285	33,0 nm	10,1 m ² /g	A
			Ti 5%	#27113	15,1 m ² /g	#27234	13,1 nm	14,3 m ² /g	#27300	20,6 nm	18,7 m ² /g	B
			Si 5%	#27102	12 m ² /g	#27221	22,8 nm	10,9 m ² /g	#27299	33,7 nm	10,5 m ² /g	
			Zr 5%	#26929	10,9 m ² /g	#27241	23 nm	20,5 m ² /g	#27305	29,5 nm	22,2 m ² /g	
#26933	Dawsonit	323,8 m ² /g	Zr 5%	#27054	10,5 m ² /g	#27311	28,3 nm	9,90 m ² /g	#27323	29,8 nm	9,8 m ² /g	C
			Ti 5%	#27088	7,3 m ² /g	#27312	27,8 nm	8,70 m ² /g	#27325	35,4 nm	6,6 m ² /g	
#27141	amorph.-Al ₂ O ₃	400,3 m ² /g	Zr 5%	#27175	14 m ² /g	#27307	24,5 nm	9,30 m ² /g	#27331	26,6 nm	9,5 m ² /g	
			Ti 5%	#27183	5,7 m ² /g	#27306	17,2 nm	4,90 m ² /g	#27332	31,6 nm	5,3 m ² /g	

4.4.1. Domänengrößenanalyse Silber-Nanopartikel

Für eine Analyse des durchschnittlichen Durchmessers der Silber-Nanopartikel wurden sowohl die schockkalzinierten Proben $d_{(Ag)-Schock}$ als auch für die gealterten Proben im Drehrohrofen $d_{(Ag)-Alterung}$ angefertigt. Das Silber-Nanopartikelwachstum wurde über die Zunahme des durchschnittlichen Durchmessers $d_{(Ag)-Wachstum}$ über die Formel 3 bestimmt.

$$d_{(Ag)-Alterung} - d_{(Ag)-Schock} = d_{(Ag)-Wachstum} \quad (3)$$

Alle Daten der Domänengrößenanalyse sind in Tabelle 10 dargestellt. Den durchschnittlichen Durchmesser der Silber-Nanopartikel der Gruppe B nach der Schockkalzinierung ist deutlich kleiner als der Durchmesser der Referenz Probe #27043. Nach der Alterung gleicht sich die Größe der Silber-Nanopartikel der Referenzprobe mit Ausnahme der Probe #27300 an. Diese zeigt einen deutlich geringeren Silber-Nanopartikel Durchmesser nach der Alterung als die Referenzprobe. Hier muss aber beachtet werden, dass bei dieser Probe ein Silber-Nanopartikel Durchmesser Wachstum von 7,5 nm beobachtet werden kann. Dieses Wachstum ist vergleichbar mit dem Silber-Nanopartikel Durchmesser Wachstum der Referenzprobe. So kann hier nicht von einer Immobilisierung gesprochen werden. Hier muss der äußerst geringe Silber-Nanopartikel Durchmesser von 13,1 nm nach der Schockkalzinierung als ausschlaggebender Faktor in Betracht gezogen werden. Ob der sehr geringe Silber-Nanopartikel Durchmesser nach der Schockkalzinierung durch die Gitter/Netzstruktur des Titanoxides erzeugt wurde, kann hier nicht ausgeschlossen werden. So scheint eine Netz/Gitterstruktur mit der Metalloxide von Silicium, Zirkonium oder Titan keine Immobilisierung zu bewirken.

Tabelle 10: Zusammenstellung aller Testergebnisse der Gruppen A, B und C.

Info	Element	Nummer	$d_{(Ag)-Schock}$	Nummer	$d_{(Ag)-Alterung}$	$d_{(Ag)-Wachstum}$	Gruppe
α -Al ₂ O ₃	-	#27043	26,6 nm	#27285	33,0 nm	6,4 nm	A
	Ti 5%	#27234	13,1 nm	#27300	20,6 nm	7,5 nm	B
	Si 5%	#27221	22,8 nm	#27299	33,7 nm	10,9 nm	
	Zr 5%	#27241	23 nm	#27305	29,5 nm	6,5 nm	
Dawsonit	Zr 5%	#27311	28,3 nm	#27323	29,8 nm	1,5 nm	C
	Ti 5%	#27312	27,8 nm	#27325	35,4 nm	7,6 nm	
amorph.-Al ₂ O ₃	Zr 5%	#27311	24,5 nm	#27331	26,6 nm	2,1 nm	
	Ti 5%	#27306	17,2 nm	#27332	31,6 nm	14,4 nm	

In Gruppe C der homogenverteilten Metalloxide ist ein sehr geringes Silber-Nanopartikel Durchmesserwachstum bei den Proben #27311 und #27311 zu erkennen. Diese Proben wurden mit Zirkoniumoxid modifiziert. Das Silber-Nanopartikel Durchmesser Wachstum liegt

4. Ergebnisse und Diskussion

hier nur bei einem Wert von 1,5 nm und 2,1 nm. So konnte das Sintern der Silber-Nanopartikel stark reduziert und somit eine Immobilisierung mit homogen verteilten Zirkoniumoxid-Partikeln erreicht werden. Ein Einfluss von homogen verteilten Titanoxid-Partikeln konnte nicht beobachtet werden. Sowohl Probe #27306 als auch #27312 weisen nach der Alterung einen ähnlichen Silber-Nanopartikel Durchmesser auf wie die Referenz Probe.

4.4.2. SEM Untersuchung Silber-Nanopartikel

Um die Verteilung der Silber-Nanopartikel nach der Alterung auf der Oberfläche des Trägermaterials zu untersuchen, wurde eine Rasterelektronenmikroskopieuntersuchung der Referenzprobe sowie der Proben #27300, #27299 und #27305 durchgeführt. Die

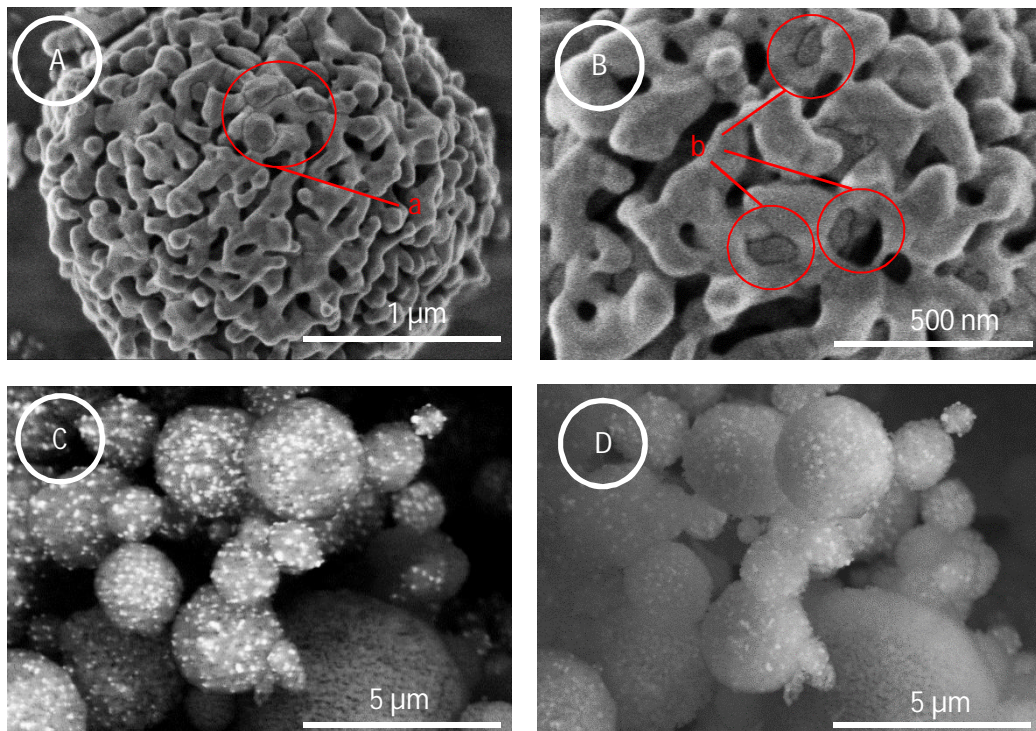


Abbildung 31: SEM Aufnahmen der Probe #27285. Bereich a.) Silber-Nanopartikel auf der Aluminiumoxid-Partikel a.) Silber-Nanopartikel in Porenstruktur eines Aluminiumoxid-Partikels

Referenzprobe #27285 in Abbildung 31 A und B besitzt eine vergleichbare Struktur der Oberfläche der Aluminiumoxid Partikel wie die der Referenzprobe #26847. So kann keine Änderung der Oberflächenmorphologie des Trägermaterials nach der Alterung beobachtet werden. Der Bereich a zeigt große Silber-Nanopartikel auf der Oberfläche des Aluminiumoxidträgers. Außerdem sind Silber-Nanopartikel in der Porenstruktur in Abbildung 31 B Bereich b zu erkennen. In Abbildung 31 D ist eine sehr homogene Verteilung von der Silber-Nanopartikeln.

Ausgewählte Aufnahmen der Proben #27299, #27300 und #27305 sind in Abbildung 32 dargestellt. Die Probe #27299 und #27305 weisen beide gleichmäßig verteilte Silber-Nanopartikel auf. Die Partikelgröße dieser ist uneinheitlich. Nur eine Minderheit der Silber-Nanopartikel ist deutlich größer. Eine genaue Unterscheidung zwischen Silber-Nanopartikeln und Metalloxid-Partikeln kann hier nicht getroffen werden. Aufnahmen der Probe #27300 zeigen deutlich kleinere Partikel auf der Oberfläche der Aluminiumoxid-Partikel. Dies bestätigt das Ergebnis der Domänengrößenanalyse.

4. Ergebnisse und Diskussion

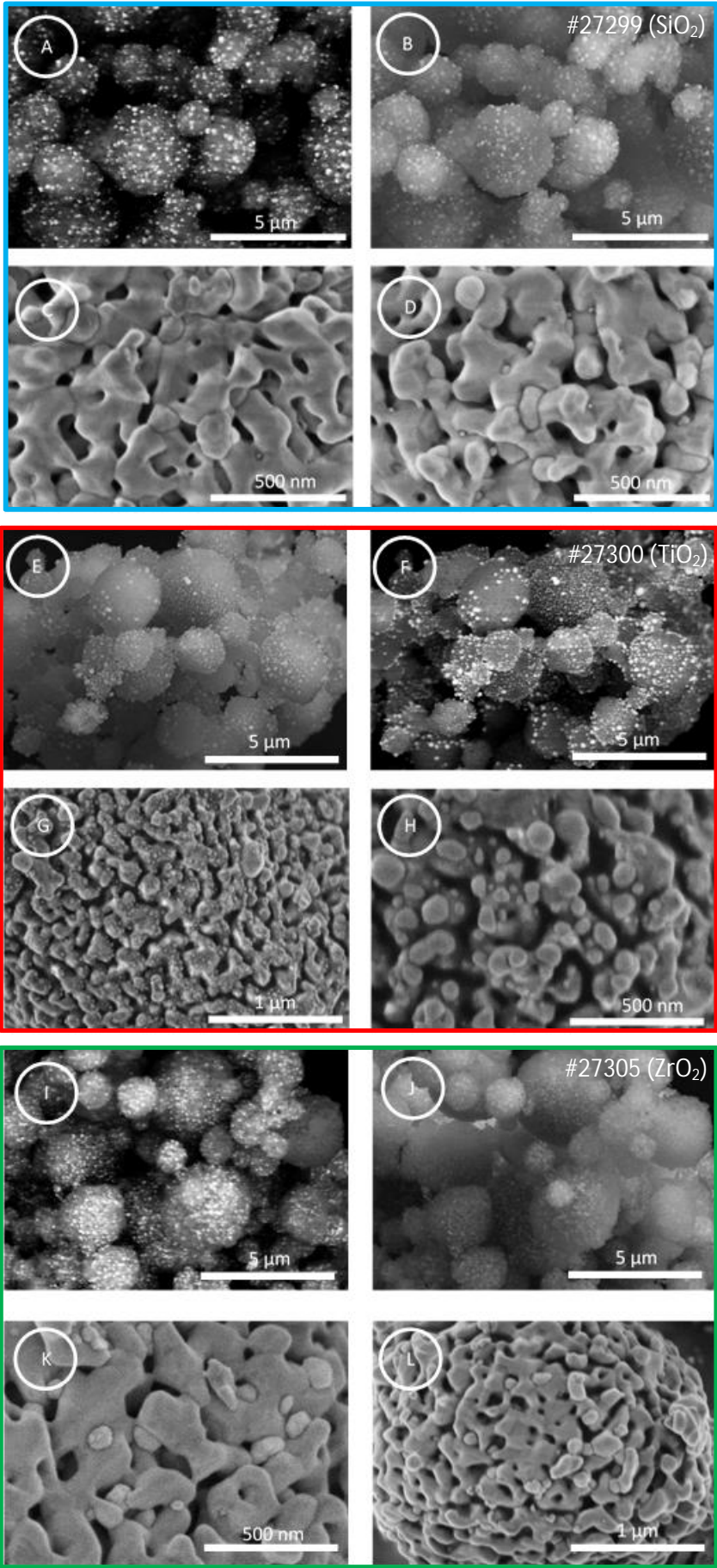


Abbildung 32: SEM Aufnahmen der Proben #27285, #27300 und #27305.

5. Ausblick

Um ein tieferes Verständnis der Abhängigkeit des Umsatzgrades zur Kalzinationstemperatur von Dawsonit zu gewinnen, sollte ein größerer Temperaturbereich mit einer feineren Aufteilung untersucht werden. Zusätzlich sollten infrarotspektroskopische Messungen dieser Proben vorgenommen werden. Mit dieser könnte die OH-Gruppen-Konzentration auf der Oberfläche der Aluminiumoxide bestimmt werden um eine Abhängigkeit dieser mit der Isomerisierung von Ehtylenoxid zu überprüfen. In diesem Zusammenhang sollte außerdem eine Testung aller modifizierten Aluminiumoxiden mit Silicium, Titan und Zirkonium durchgeführt werden. Weiterhin sollte eine Reihe modifizierter Aluminiumoxide mit breit gefächerten Konzentrationsmatrix, die eventuelle Einflüsse der Metalloxidkonzentration aufdeckt, hergestellt werden. Eine zusätzliche Testung anderer inerter Metalloxide wie Zinkoxid und deren Immobilisierungsverhalten sollte in Betracht gezogen werden, um einen etwaigen Einfluss der freien Oberflächen Energie der Metalloxide fest zu stellen. Der Einsatz anderer Imprägnierungstechniken sollte erwogen werden, um homogen verteilte Siliciumoxide auf Aluminiumoxid erzeugen zu kommen. Eine Bestimmung der Größenverteilung, der mit Silber-Nanopartikel vor und nach der Alterung mittels TEM ist notwendig, um die gewonnen Daten der Domänengrößenanalyse zu prüfen. Außerdem ist eine Beladung mit verschiedenen Silberkonzentration interessant, um den Einfluss der Silber-Nanopartikel-Dichte auf das Sinterverhalten zu beobachten. Ein Vergleich mit einer industriellen Referenz sollte für zukünftige Tests angestrebt werden, um die Güte der hergestellten Proben für industrielle Zwecke zu evaluieren. Eine genaue Konzentrationsbestimmung aller Probenbestandteile mittels XRF oder ähnlich präziser Messmethodik, sollte für jede hergestellte Probe durchgeführt werden. Weiterhin sind katalytische Tests der hergestellten Katalysatoren nach der Schockkalzinierung notwendig, um ein Verhalten unter realen Reaktionsbedingungen zu beobachten und eine gezielte Aussage über die Immobilisierung geben zu können.

6. Literaturverzeichnis

- [1] a) G. Dan, X. Guoxin and L. Jianbin, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2014**, 47, 013001; b) I. Khan, K. Saeed and I. Khan, *Arabian Journal of Chemistry*; c) O. Salata, *Journal of Nanobiotechnology* **2004**, 2, 3; d) D. V. Talapin and E. V. Shevchenko, *Chemical Reviews* **2016**, 116, 10343-10345.
- [2] X.-Y. Dong, Z.-W. Gao, K.-F. Yang, W.-Q. Zhang and L.-W. Xu, *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5, 2554-2574.
- [3] L. M. Molina, S. Lee, K. Sell, G. Barcaro, A. Fortunelli, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, M. J. Pellin, I. Barke, V. von Oeynhausen, Y. Lei, R. J. Meyer, J. A. Alonso, A. Fraile Rodríguez, A. Kleibert, S. Giorgio, C. R. Henry, K.-H. Meiwes-Broer and S. Vajda, *Catalysis Today* **2011**, 160, 116-130.
- [4] G. Boskovic, D. Wolf, A. Brückner and M. Baerns, *Journal of Catalysis* **2004**, 224, 187-196.
- [5] S. Takashi, W. Hideo, F. Masayoshi and T. Minoru in *Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders, Vol. 1* Nagoya Institute of Technology, **2009**.
- [6] a) K. H. Buchel, H. H. Moretto and P. Woditsch, *Industrielle anorganische Chemie*, Wiley-VCH, **1999**, p; b) A. F. Holleman, E. Wiberg and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, **2007**, p; c) P. C. Schmidt, *Pharmazie in unserer Zeit* **1990**, 19, 169-169.
- [7] a) A. Bhatnagar, E. Kumar and M. Sillanpää, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 171, 811-840; b) D. Mohan and C. U. Pittman, *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 142, 1-53.
- [8] M. Trueba and S. P. Trasatti, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 2005, 3393-3403.
- [9] D. Bocionek, *Herstellung von Kern-Schale-Verbundpolymeren aus Polyethylen mit einem ultrahochmolekularen Kern und einer Schale aus HD-Polyethylen*, **2003**, p.
- [10] M. Behrens and R. Schlögl, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, 639, 2683-2695.
- [11] G. Stoica in *Chemistry of Dawsonites and application in catalysis, Vol. Doctor* Universität Rovira I Virgili, Universität Rovira I Virgili, **2010**.
- [12] K. Morinaga, T. Torikai, K. Nakagawa and S. Fujino, *Acta Materialia* **2000**, 48, 4735-4741.

- [13] J. Xiao, H. Deng, Y. Wan, J. Li and Y.-x. Liu, *Journal of Central South University of Technology* **2006**, *13*, 367-372.
- [14] R. R. J. Woycheshin; Elias A. , Sobolev; Igor in *Flame retardant polymeric compositions Vol.* United States Patents, **1975**.
- [15] G. Stoica, J. C. Groen, S. Abello, R. Manchanda and J. Perez-Ramirez, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3973-3982.
- [16] G. Ertl, *Handbook of heterogeneous catalysis. Vol. 1. Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, p.
- [17] F. C. M. J. M. Van Delft and B. E. Nieuwenhuys, *Solid State Ionics* **1985**, *16*, 233-240.
- [18] Q. Fu and T. Wagner, *Surface Science Reports* **2007**, *62*, 431-498.
- [19] T. W. Hansen, A. T. DeLaRiva, S. R. Challa and A. K. Datye, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 1720-1730.
- [20] V. Hornebecq, M. Antonietti, T. Cardinal and M. Treguer-Delapierre, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1993-1999.
- [21] a) G. J. Hutchings and J. C. Védrine in *Heterogeneous Catalyst Preparation*, (Ed. M. Baerns), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 215-258; b) D. Murzin, *Engineering Catalysis*, De Gruyter, **2013**, p.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
- [23] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380.
- [24] P. Hayden and H. Pinnegar in *Catalysts for the production of ethylene oxide and their preparation processes, Vol.* Google Patents, **1990**.

I. Anhang

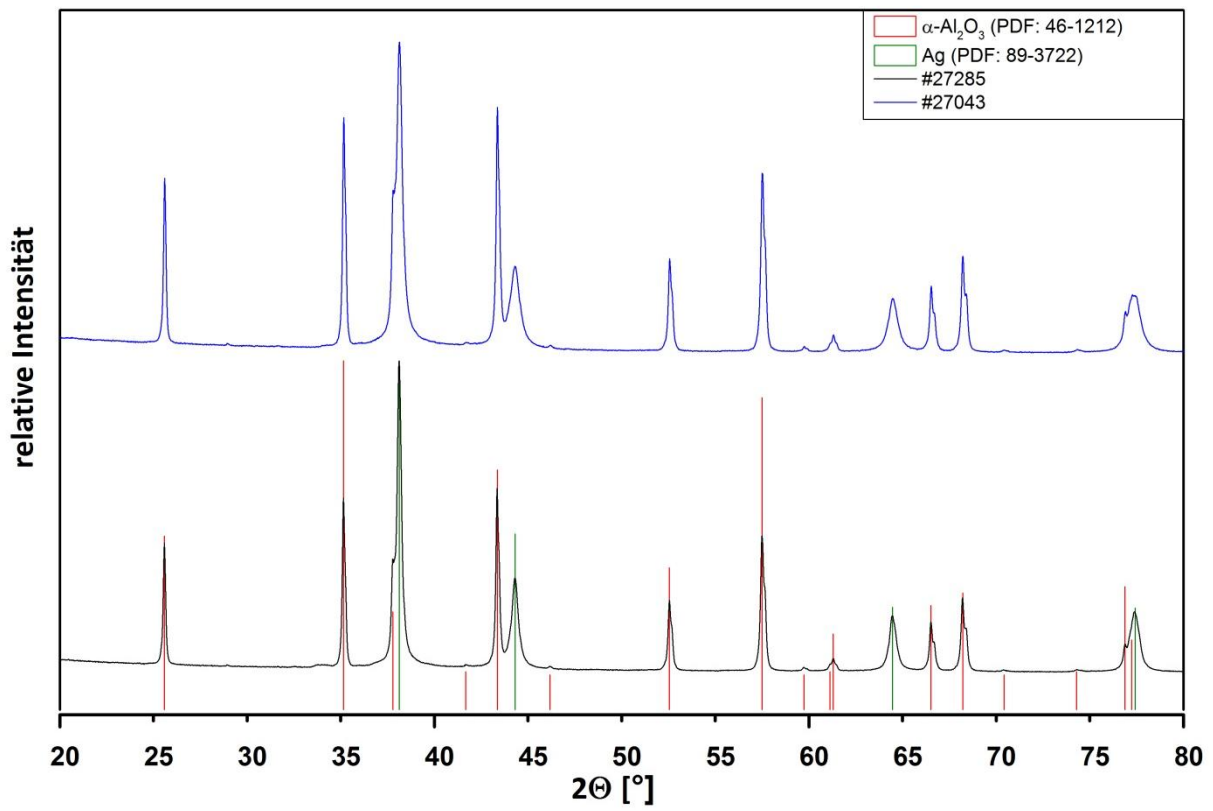


Abbildung: 1 Übersicht der Pulverdiffraktogramme der Gruppe A

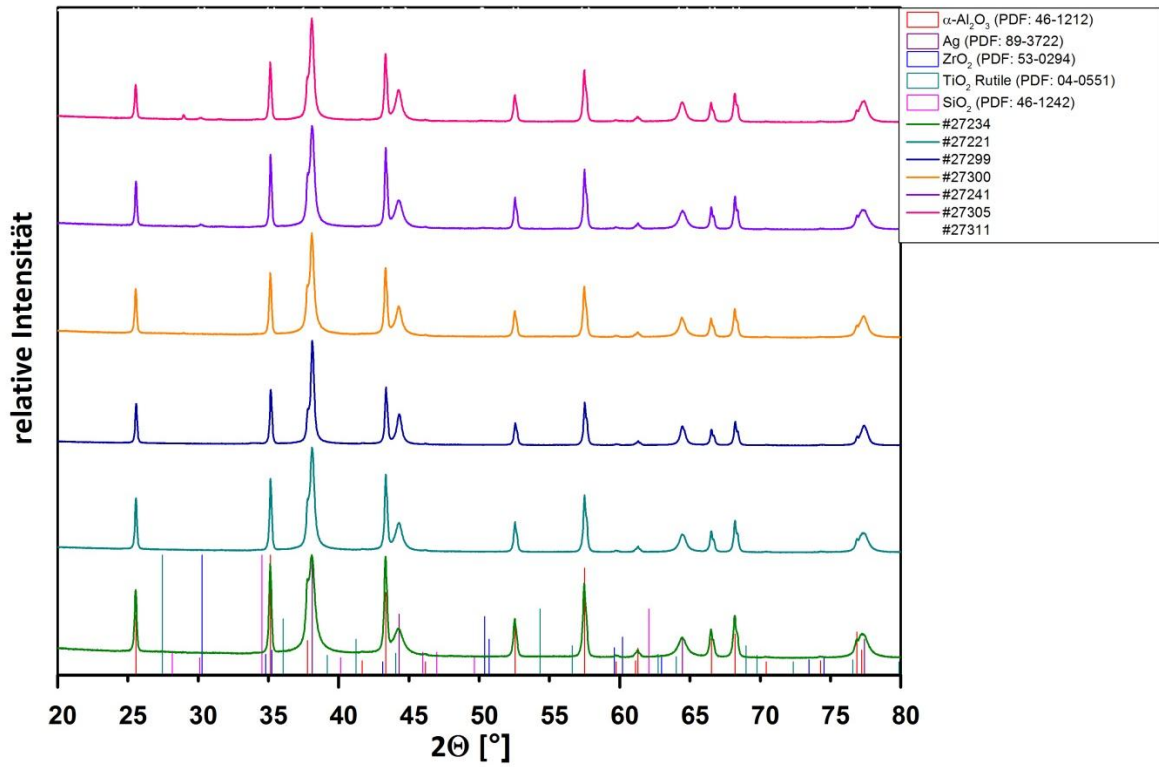


Abbildung: 2 Übersicht der Pulverdiffraktogramme der Gruppe B

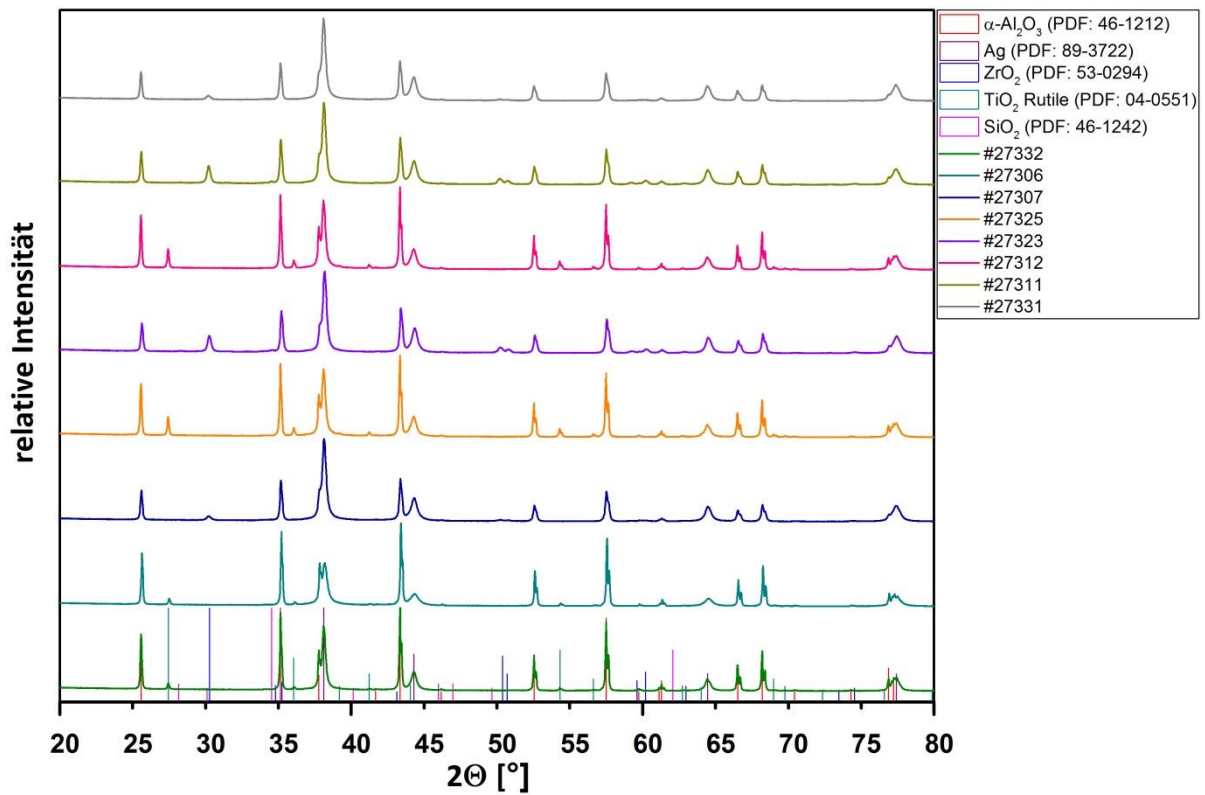


Abbildung: 3 Übersicht der Pulverdiffraktogramme der Gruppe C