

**Übergangsmetallbasierte Mischoxide und Spinelle auf
Grundlage von Al_2O_3 und Fe_2O_3 als potentielle
Katalysatoren in Oxidationsreaktionen**

Synthesewege und physikalisch-chemische Charakterisierung

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

M.Sc. Jan Herwig
geb. am 27.02.1989 in Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn
(Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

Prof. Dr. Wilhelm Schwieger
(Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg)

Datum der Verteidigung: 02.06.2021

Dissertationsbezogene bibliographische Daten und Exposé

M.Sc. Jan Herwig

Übergangsmetallbasierte Mischoxide und Spinelle auf Grundlage von Al_2O_3 und Fe_2O_3 als potentielle Katalysatoren in Oxidationsreaktionen - Synthesewege und physikalisch-chemische Charakterisierung

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation

253 Seiten, 180 Abbildungen, 80 Tabellen 46 Gleichungen, 239 Literaturzitate

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2015 bis November 2020 angefertigt. Die Betreuung der Arbeit erfolgte durch Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn.

Exposé

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung verschiedener Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -basierter Mischoxide und Spinelle der Übergangsmetalle *Ni*, *Co*, *Mn*, *Zn* und *Cu*. In einem ersten Abschnitt erfolgt die Betrachtung der Al_2O_3 -basierten Materialien, wobei die Synthese unter Verwendung des Epoxid-vermittelten Sol-Gel-Prozesses mit Übergangsmetallgehalten von 33 mol-% erfolgte. Dieser Prozess wurde mit einer polymerisationsinduzierten Phasenseparation gekoppelt und diente im Verlauf der Arbeit zur Erzeugung eines sekundären Porensystems, welches im Produkt zusätzlich zu den Sol-Gel-basierten Primärporen vorlag. Auf der Grundlage vorhergehender Arbeiten und durch darauf aufbauende systematische Untersuchung der Syntheseprozedur wurden hierarchisch-strukturierte bzw. makroporöse Spinelle $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ und $CuAl_2O_3$ erzeugt. Mithilfe von Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie konnten für alle Systeme die entsprechenden Spinellbildungstemperaturen ($T_{Spinell}$) ermittelt werden. Mittels der etablierten Charakterisierungsmethoden Quecksilber-Porosimetrie, Stickstoff-Sorption und Raster-Elektronenmikroskopie erfolgte die morphologische Untersuchung der entsprechenden Mischoxide und Spinelle. Oberhalb der Spinellbildungstemperatur ($T_{Spinell}$) zeigten die *Ni*-basierten Spinelle ($T_{Spinell} = 1000^\circ C$) und die *Co*-basierten Spinelle ($T_{Spinell} = 1100^\circ C$) Primär- bzw. Sekundärporen im Bereich von 15 nm bis 34 nm bzw. 415 nm bis 462 nm, sowie spez. BET-Oberflächen von $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Anhand einer Veränderung der Ausgangszusammensetzung konnten Sekundärporendurchmesser in $ZnAl_2O_4$ ($T_{Spinell} = 700^\circ C$) und $MnAl_2O_4$ ($T_{Spinell} = 1400^\circ C$) im Bereich von 800 nm bis 1300 nm erzeugt werden. Der *Cu*-basierte Spinell $CuAl_2O_4$ zeigte bei $T_{Spinell} = 1100^\circ C$ Sekundärporen von ca. 340 nm, wies jedoch oberhalb dieser Temperatur eine Zersetzung zu *CuO* und $\alpha\text{-}Al_2O_3$ unter Verlust der Porosität auf.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese Fe_2O_3 -basierter Spinelle und Mischoxide der Übergangsmetalle *Ni*, *Co*, *Mn*, *Zn* und *Cu* über die Fällung als Preußisch Blau Analoga (PBA) und anschließender thermischer Umwandlung untersucht. Dabei wurden in erster Linie reine PBA erzeugt und der Einfluss verschiedener Übergangsmetallkonzentrationen untersucht. In allen Fällen stellte sich im Niederschlag ein *M:Fe*-Verhältnis von 3:2 entsprechend der PBA-Summenformel $M_3[Fe(CN)_6]_2$ ein. Durch die parallele Fällung von PBA und Preußisch Blau (PB) wurde dieses Verhältnis auf ca. 1:2 angepasst, was zur Erzeugung nahezu phasenreiner Spinelle des Typs MFe_2O_4 führen sollte. Eine Beeinflussung des Porensystems konnte durch den Zusatz des strukturdirigierenden Additivs *N,N*-Dimethylformamid, sowie der solvothermalen Nachbehandlung des Niederschlags erfolgen. Durch

anschließende temperaturlaufgelöste Röntgendiffraktometrie konnten für alle PBA/PB-Komposite die entsprechenden Spinellbildungstemperaturen bestimmt werden. Mit der thermischen Umwandlung und der Zersetzung des Komposits ging jedoch die Zerstörung des Porensystems einher, was zur Erzeugung unporöser bzw. makroporösen Spinelle $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ und $CuFe_2O_4$ und entsprechender Mischoxide führte.

Im abschließenden Teil wurden die zuvor synthetisierten Spinelle bzw. Mischoxide hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften, anhand der Oxidation von CO untersucht. Dabei wiesen die Mn -basierten Mischoxide des Al_2O_3 -Systems die höchsten Umsätze im Temperaturbereich bis $400^\circ C$ auf, was auf den Einfluss von Mn_3O_4 zurückgeführt wurde. Analog konnten unter den Fe_2O_3 -basierten Materialien für das Co -basierte Spinell-Oxid-Komposit $CoFe_2O_4/Co_3O_4$ die höchsten CO -Umsätze beobachtet werden.

Abstract

The present work focuses on the preparation of d-block transition metal mixed oxides and spinels based on Al_2O_3 and Fe_2O_3 , as well as their physical and chemical characterization. A sol-gel-process accompanied by a polymerization-induced phase separation was used as a simple approach to the Al_2O_3 based materials with *Ni*, *Co*, *Mn*, *Zn* and *Cu* as the respective transition metals. A metal content of 33 mol-% opened the pathway to the respective pure spinels $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ and $CuAl_2O_4$ via thermal treatment. Utilizing X-ray diffraction, EDX and ICP-OES allowed the identification of the spinel formation temperature ($T_{Spinell}$), as well as the verification of the complete and homogeneous integration of the transition metal into the Al_2O_3 framework. The morphological characterization via mercury porosimetry, nitrogen sorption and scanning electron microscopy indicated the existence of a bimodal meso- and microporous or pure microporous morphology in the final products. For the *Ni*- ($T_{Spinell} = 1000^\circ C$) and *Co*-based ($T_{Spinell} = 1100^\circ C$) spinels, mesopore and macropore sizes were in the range of 15 nm to 34 nm and 415 nm to 462 nm, respectively. BET surface areas were shown to be around $2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ to $61\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The formation of a secondary macropore system in the *Mn*-based ($T_{Spinell} = 1400^\circ C$) and *Zn*-based ($T_{Spinell} = 700^\circ C$) spinels was achieved via a variation of the initial composition and yielded pore sizes ranging from 800 nm to 1300 nm. The *Cu*-*Al*-spinel ($T_{Spinell} = 1100^\circ C$) showed a pure macroporous constitution with a broad pore size distribution in the range of 340 nm, but displayed low thermal stability, leading to decomposition to *CuO* and $\alpha\text{-}Al_2O_3$ at higher temperatures.

The precipitation of Prussian Blue Analogues (PBA) was chosen to be the pathway for the formation of Fe_2O_3 -based mixed metal oxides and spinels with transition metals *Ni*, *Co*, *Mn*, *Zn* and *Cu*. In a first part the influence of different initial transition metal concentrations was investigated, always resulting in the chemical composition of the PBA $M_3[Fe(CN)_6]_2$ with $M:Fe = 3:2$. Hence the synthesis was altered leading to the utilization of a co-precipitation approach of PBA and PB. This resulted in the ideal composition for the preparation of nearly pure spinels (MFe_2O_4) with $M:Fe = 1:2$ and the respective mixed metal oxides. Furthermore, the influence of the structure-directing agent DMF as well as the solvothermal treatment of the precipitate on the pore size distribution was investigated. Crucial altering was observed due to agglomeration effects of the crystalline seeds. Spinel formation temperatures at $740^\circ C$ ($NiFe_2O_4$), $936^\circ C$ ($CoFe_2O_4$), $960^\circ C$ ($MnFe_2O_4$), $585^\circ C$ ($ZnFe_2O_4$) and $987^\circ C$ ($CuFe_2O_4$) were identified via thermal resolved X-ray diffraction. Unfortunately, during thermal treatment and spinel formation, a preservation of the pore system was not achieved due to the decomposition of the crystalline PBA framework, a complete disintegration of the porosity was observed, which led to a broad pore size distribution.

Furthermore, selected samples were investigated as potential oxidation catalysts using the oxidation of carbon monoxide as a model reaction. In the Al_2O_3 -based group the mixed metal oxides of *Mn* showed the highest *CO*-conversion, due to the existence of bivalent Mn^{2+}/Mn^{3+} ionic couple in Mn_3O_4 and their enhanced activity in the Mars-van-Krevelen (MvK) mechanism. On the other hand, the PBA/PB-based *Co*-Spinel-oxide-composite showed the highest *CO*-conversion in the Fe_2O_3 group. Here the existence of bivalent Co^{2+}/Co^{3+} in Co_3O_4 and their beneficial behavior in the MvK-mechanism was decisive for the good activity during the test reaction.

„Wir müssen Ausdauer und vor allem Vertrauen in uns selbst haben. Wir müssen glauben, dass wir begabt sind und dass wir etwas erreichen können.“

Marie Curie (1867-1934) - Chemikerin, Nobelpreisträgerin

Für meine Familie

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn für die Bereitstellung des interessanten Themas, die fachliche Anleitung und Hilfestellung hinsichtlich der katalytischen Untersuchungen, die anregenden fachlichen Diskussionen, den gewährten Freiraum für eigenständiges Arbeiten und die stetige Unterstützung während meiner Promotionszeit.

Prof. Dr. Dirk Enke danke ich für die fachliche Anleitung und Unterstützung bezüglich der Synthese, der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien, sowie für den stetigen Input und die Wissensvermittlung auf dem Bereich der porösen Materialien über die letzten 8 Jahre.

Ich danke Prof. Dr. Wilhelm Schwieger von der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die stetige Unterstützung bei meinem Forschungsvorhaben. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frau Jenny Bienias-Dragon für die Charakterisierung der Materialien mittels Quecksilber-Porosimetrie und Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption. An dieser Stelle möchte ich auch meinen Kollegen und Mitstreitern M.Sc. Lennart Bode, M.Sc. Felix Marske, M.Sc. Elisa Brade und M.Sc. Konstantin Storch bedanken.

Mein Dank geht auch an den gesamten Arbeitskreis von Prof. Dr. Dirk Enke der Universität Leipzig. Insbesondere danke ich Dr. Richard Kohns, M.Sc. Alexander Grimm, M.Sc. Ralf Meyer, Dr. Simon Carstens, M.Sc. Antonia Hoppe, M.Sc. Louisa Eckert und Dr. Susan Wassersleben.

Weiterhin danke ich dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Michael Bron. Besonderer Dank gilt Eik Koslowski für die Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie. Weiterer Dank gilt Herrn Roland Schlosser für die Unterstützung und Realisierung verschiedener Reparatur-, Umbau- und Anpassungsmaßnahmen der zahlreichen verwendeten Anlagen und Apparaturen.

Ebenfalls geht mein Dank an Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis elektronenmikroskopische Aufnahmen anfertigen zu können. Dr. Norman Quandt und M.Sc. Toni Buttler aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus danke ich in diesem Zusammenhang für deren Hilfestellung.

Herrn Dr. Joachim Pohl danke ich für die vielen interessanten, fachlichen Gespräche zum Thema Mechanochemie und mechanochemischer Synthese.

Besonderer Dank gilt den Korrekturlesern Dr. Richard Kohns, M.Sc. Alexander Grimm und meinem guten Freund Sebastian Dose.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Freundin Julia gilt an dieser Stelle mein größter Dank. Ohne die Hilfe und Unterstützung dieser Menschen, wäre mein Studium und die Anfertigung dieser Promotionsarbeit undenkbar gewesen - Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	I
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 Einleitung und Problemstellung.....	1
1.2 Ziele dieser Arbeit.....	7
2 THEORETISCHER HINTERGRUND.....	9
2.1 Sol-Gel-Synthese	9
2.1.1 Grundlagen der Sol-Gel-Chemie.....	9
2.1.2 Polymerisations-induzierte Phasenseparation.....	15
2.1.3 Synthese von Mischmetalloxiden mittels Sol-Gel-Chemie	17
2.2 Preußisch Blau Analoga	19
2.2.1 Grundlagen	19
2.2.2 Porenerzeugung in Preußisch Blau Analoga.....	25
2.2.3 Mischmetalloxidsynthese über Preußisch Blau Analoga	29
2.3 Spinelle.....	31
2.4 Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonoxid.....	35
3 EXPERIMENTELLES	39
3.1 Verwendete Chemikalien	39
3.2 Synthese der Sol-Gel-basierten Systeme.....	39
3.2.1 Synthese der Gelkörper.....	41
3.2.2 Thermische Nachbehandlung	41
3.3 Synthese der Preußisch Blau-basierten Systeme	41
3.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Preußisch Blau Analoga	42
3.3.2 Solvothermale Behandlung der Preußisch Blau Analoga.....	42
3.3.3 Thermische Behandlung der Preußisch Blau Analoga	43
3.4 Charakterisierung.....	43
3.4.1 Quecksilber-Porosimetrie	43
3.4.2 Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	44
3.4.3 Raster-Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektroskopie (REM-EDX) ..	44
3.4.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD).....	45
3.4.5 Raman-Spektroskopie.....	46
3.4.6 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) ..	47
3.4.7 Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrische Analyse (DTA-TGA)	47
3.4.8 Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung	48
3.5 Katalytische Untersuchung - Oxidation von Kohlenstoffmonoxid	48

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	51
4.1	Konzept 1: Sol-Gel-Synthese.....	51
4.1.1	<i>Ni-Al</i> - und <i>Co-Al</i> -System	52
4.1.2	<i>Zn-Al</i> -System	65
4.1.3	<i>Mn-Al</i> -System	82
4.1.4	<i>Cu-Al</i> -System	103
4.1.5	Zwischenfazit der Spinellsynthese über den Sol-Gel-Prozess	113
4.2	Konzept 2: Synthese über Preußisch Blau Analoga	115
4.2.1	<i>Zn</i> -basierte PBA	115
4.2.2	<i>Ni</i> -basierte PBA	119
4.2.3	<i>Mn</i> -basierte PBA	123
4.2.4	<i>Co</i> -basierte PBA	128
4.2.5	<i>Cu</i> -basierte PBA	132
4.2.6	Co-Fällung von Preußisch Blau und Preußisch Blau Analoga	136
4.2.7	Beeinflussung der Porenstruktur des PBA/PB-Komposits	144
4.2.8	Spinell- und Mischoxidsynthese basierend auf PBA	152
4.2.9	Zwischenfazit der Mischmetalloxid- und Spinellsynthese über die PBA-Route	174
4.3	Katalytische Untersuchung: CO-Oxidation.....	177
4.3.1	Sol-Gel-basierte Materialien	178
4.3.2	PBA-basierte Materialien	183
5	FAZIT DER ARBEIT UND AUSBLICK.....	189
5.1	Fazit der Arbeit.....	189
5.2	Ausblick und zukünftige Herausforderungen.....	192
5.2.1	Materialsynthetische Ansatzpunkte	192
5.2.2	Anwendungsbezogene Ansatzpunkte	197
	LITERATURVERZEICHNIS	III
	ANHANG	IX
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	XXV
	TABELLENVERZEICHNIS	XXXIII

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbole

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
d_p	Porendurchmesser	nm
V_P	spezifisches Porenvolumen	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
A_{BET}	spezifische BET-Oberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
p	Druck	Pa
P_i	Polymerisationsgrad der Komponente i	
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{Kalz.}}$	Kalzinierungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{Spinell}	Spinellbildungstemperatur	$^{\circ}\text{C}$

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
θ	Benetzungswinkel	$^{\circ}$
Θ	Beugungswinkel	$^{\circ}$
φ_i	Volumenanteil der Komponente i	
χ	Van-Laar'scher Wechselwirkungsparameter	
σ	Oberflächenspannung	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
Gl.	Gleichung
Kap.	Kapitel
v.l.n.r.	von links nach rechts
PO	Propylenoxid
<i>EtOH</i>	Ethanol
w.E.	willkürliche Einheiten
BET	Brunauer, Emmett, Teller
PEO	Polyethylenoxid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

REM	Raster-Elektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersive Spektroskopie
ICP-OES	<i>engl. „Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy“</i> (Induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektroskopie)
XRD	Röntgendiffraktometrie
Ma.-%	Masseprozent
mol-%	Molprozent
DTA	Differenz-Thermoanalyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse
CVD	<i>engl. „chemical vapor deposition“</i> (Chemische Gasphasenabscheidung)
PB	Preußisch Blau
PBA	Preußisch Blau Analoga
IUPAC	<i>engl. „International Union of Pure and Applied Chemistry“</i> (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
PCP	<i>engl. „Porous Coordination Polymer“</i> (Poröses Koordinationspolymer)
HSAB	<i>engl. „Hard and Soft Acids and Bases“</i> (harte und weiche Säuren und Basen)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
SCR-DeNO _x	<i>engl. „Selective catalytic reduction“</i> (Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden)
MOF	<i>engl. „Metal-Organic Framework“</i> (metallorganische Gerüstverbindung)
bspw.	Beispielsweise
Kalz.	Kalzinierung
MvK	Mars-van-Krevelen
n.b.	nicht bestimmt
v.A.	vor Allem
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
Ref.	Referenz
sog.	sogenannte(n)
VOC	<i>engl. „volatile organic compounds“</i> (leichtflüchtige organische Verbindungen)

1 Einleitung

1.1 Einleitung und Problemstellung

In Zeiten von Rohstoffverknappung, der Abwendung von fossilen Brennstoffen und steigender Preise für Öl und Gas, greifen immer mehr Menschen in Deutschland auf die Verwendung biogener Rohstoffe und erneuerbarer Energien zur Bereitstellung von Wärme im Haushalt zurück. Dabei wird die Verwendung von Holz, Holzpellets, Stroh, Biogasen, Bioölen und vielen weiteren Vertretern aus dem Bereich der Biomasse zur Gewinnung von Energie häufiger beobachtet. Es kommt somit zu einer Verdrängung altbekannter fossiler Brennstoffe, wie z.B. Heizöl, Kohle oder Erdgas in heimischen Wärmeanlagen. Dieser Trend wird sich vor dem Hintergrund der akuten Rohstoffverknappung und dem gesteigerten Umweltbewusstsein in den nächsten Jahren stetig fortsetzen. Nicht zuletzt ist der Rückgang von fossilen Brennstoffen auf die Umweltschädlichkeit durch bspw. Havarien bei der Ölförderung, Fracking bei der Erdgasförderung und Grundwasserabsenkung beim Kohleabbau zurückzuführen. Weiterhin ist seit mehreren Jahren ein Ende der Ressourcen dieser Brennstoffe absehbar. BP Statistical Review bemmaß die „Reichweite“ verschiedener fossiler Brennstoff im Jahr 2013 weltweit auf 112 Jahre für Kohle, 54 Jahre für Erdöl und 64 Jahre für Erdgas [1].

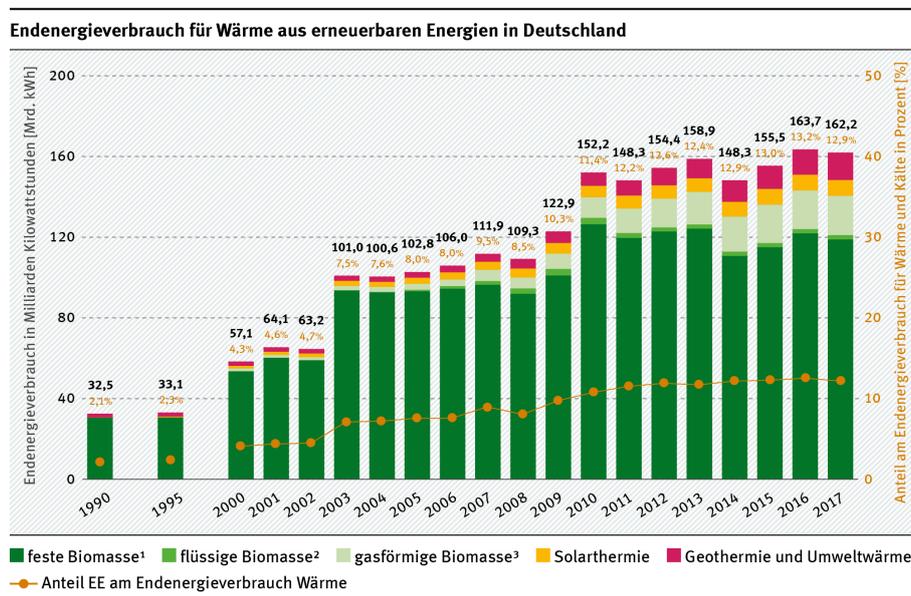


Abb. 1.1: Statistische Entwicklung des Energieverbrauchs für Wärme aus erneuerbaren Energien in Deutschland zwischen 1990 und 2017 [2].

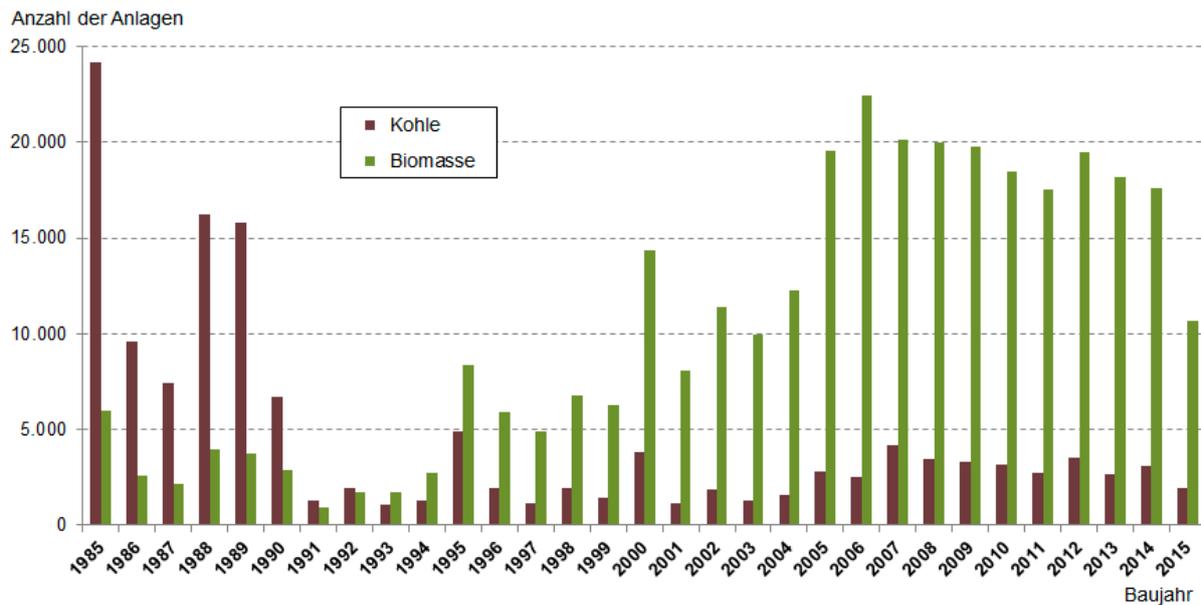


Abb. 1.2: Bestand an Kleinfeuerungsanlagen nach Baujahr und Brennstoff [3].

Dies unterstützt weiterhin den Wandel weg von diesen Energielieferanten und hin zu erneuerbaren Energien, auf Basis von bspw. Biomasse. Dieser Trend wird ebenfalls anhand des Energieverbrauchs für Wärme aus erneuerbaren Energien (Abb. 1.1) und der Anzahl an Neuinstallationen von Kleinfeuerungsanlagen für Kohle und Biomasse (Abb. 1.2) verdeutlicht. Dabei zeigt sich anhand von Abb. 1.1 seit der Jahrtausendwende eine eindeutige Zunahme der Verwendung fester Biomasse zur Erzeugung von Wärme. In den Jahren von 2017 bis 2018 ist zwar ein leicht rückläufiger Trend in der Verwendung fester Biomasse (Naturholz, Restholz und Holzpellets) erkennbar, jedoch ist diese mit einem Anteil von ca. 71 % der bedeutendste Energielieferant in Bezug auf Wärmebereitstellung für Haushalte [2]. Weiterhin kann in Bezug auf die Neuinstallation von Kleinfeuerungsanlagen ein eindeutiger Trend hinsichtlich der gesteigerten Verwendung von Biomasse erkannt werden. Dabei kommt es bereits seit Anfang der Neunzigerjahre zu einer vermehrten Verwendung von Kleinfeuerungsanlagen, welche auf die Verwendung von Biomasse ausgelegt sind. Insgesamt wurden im Jahr 2018 vom Bundesverband der Schornsteinfeger in Deutschland ca. 12.000.000 Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe registriert. Diese Feuerungsanlagen teilen sich auf in ca. 914.000 Einzelraumfeuerungsanlagen (Kamine und Öfen) und 11.200.000 Zentralfeuerungsanlagen [4]. Neben der begrenzten Verfügbarkeit fossiler Brennstoffe, zeigt sich ein weiterer gravierenderer Nachteil in der erhöhten Emission verschiedener Schadstoffe, wie z.B. Feinstaub, Treibhausgase (v.A. CO_2), NO_x , Benzol und PAK. Die vom sächsischen Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie für das Jahr 2015 gemessenen Werte in Tab. 1.1 verdeutlichen diese Beobachtung und können als repräsentativ für Deutschland betrachtet werden. Diese Treibhausgase sind nachgewiesenermaßen verantwortlich für die Erderwärmung und den daraus resultierenden Klimawandel [5]. Auf dieser Grundlage wurde von der Bundesregierung die Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutz-Gesetzes (BImSchG) erlassen, welche als 1. Bundes-Immissionsschutzverordnung (1. BImSchV) für kleine und mittlere Feuerungsanlagen im Jahr 2010 novelliert wurde. Dabei wurde in erster Instanz eine Richtlinie erlassen, welche Brennstoffe in Feuerungsanlagen verwendet werden dürfen, um erhöhte Emissionswerte von Schadstoffen infolge der Verwendung von ungeeigneten Brennstoffen und sonstigen Abfällen zu vermeiden. Weiterhin wurden für zulässige Brennstoffe neue Grenzwerte für die Emission von Staub und CO definiert, welche in zwei Stufen (Stufe 1 ab 2010 und Stufe 2 ab 2015) in Kraft treten. Diese neuen Grenzwerte sind in Tab. 1.2 gezeigt [6].

Tab. 1.1: Übersicht über Emissionen aus Kleinfeuerungsanlagen in Sachsen 2015 [3].

	Feinstaub	Treibhausgase	NO_x	PAK	Benzol
	/ t·a ⁻¹	/ t·a ⁻¹	/ t·a ⁻¹	/ kg·a ⁻¹	/ kg·a ⁻¹
Feste Biomasse	473,24	538.413	282,13	3634,90	14.112,20
Kohle	206,05	260.521	179,38	46,49	1441,00
Öl	0,04	26.844	14,14	0,03	2,70
Gas	0,04	73.186	59,18	0,00	0,10

Tab. 1.2: Emissionsgrenzwerte der 1. BImSchV für Staub und CO, nach Brennstoff und Nennwärmeleistung [6].

Stufe	Brennstoff	Nennwärmeleistung	Staub	CO
		/ kW	/ g·cm ⁻³	/ g·cm ⁻³
Stufe 1	Steinkohle, Braunkohle, Grillholzkohle, Brenntorf	≥ 4 ≤ 500	0,09	1,0
		> 500	0,09	0,5
	Naturholz	≥ 4 ≤ 500	0,10	1,0
		> 500	0,10	0,5
	Holzbriketts, Holzpellets	≥ 4 ≤ 500	0,06	0,8
		> 500	0,06	0,5
Lackiertes bzw. beschichtetes Holz	≥ 30 ≤ 100	0,10	0,8	
	> 100 ≤ 500	0,10	0,5	
	> 500	0,10	0,3	
	Stroh, Heizöl, Gase	≥ 4 ≤ 100	0,10	1,0
Stufe 2	Steinkohle, Braunkohle, Grillholzkohle, Brenntorf, Naturholz, Holzbriketts, Holzpellets	≥ 4	0,02	0,4
		≥ 30 ≤ 500	0,02	0,4
	Lackiertes bzw. beschichtetes Holz	> 500	0,02	0,3
	Stroh, Heizöl, Gase	≥ 4 < 100	0,02	0,4

Verschiedene Studien des Bundesverbands des Schornsteinfegerhandwerks zeigen, dass zwar ein Großteil der in Deutschland kontrollierten Kleinfeuerungsanlagen diese Grenzwerte der 1. BImSchV einhalten, jedoch weisen allein in den Jahren 2015 bis 2018 ca. 10 % bis 25 % der beobachteten Anlagen zu hohe CO-, Staub-, bzw. CO- und Staubemissionen auf.

Zur Reduzierung von Emissionen aus Verbrennungsprozessen existieren bereits verschiedene Systeme auf Basis von Abgasreinigungssystemen mit integrierten katalytischen Baugruppen. An dieser Stelle können bspw. der 3-Wege-Katalysator in PKW, sowie Abluftreinigungsanlagen in Kohleheizkraftwerken oder Produktionsanlagen genannt werden [7]. Der dabei zugrunde liegende Prozess ist die heterogene Katalyse. Zumeist werden als Katalysatoren poröse Materialien verwendet, da diese meist über Meso- bzw. Mikroporen hohe Oberflächen und infolgedessen eine große Anzahl reaktiver Zentren bieten. In dieser Form der Katalyse ist jedoch nicht nur die Reaktion an den aktiven Zentren wichtig, ferner muss ebenfalls Stofftransport in die Gesamtbetrachtung mit einbezogen werden. Das Zusammenspiel von Reaktion an den aktiven Zentren und dem Stofftransport zu diesen Zentren ist essentiell für die Gesamtreaktion, da die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses stets vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bestimmt wird. Um dies zu verdeutlichen können an dieser Stelle die 7 Teilschritte der heterogenen Katalyse betrachtet werden. Diese Teilschritte sind im Einzelnen in Abb. 1.3 gezeigt.

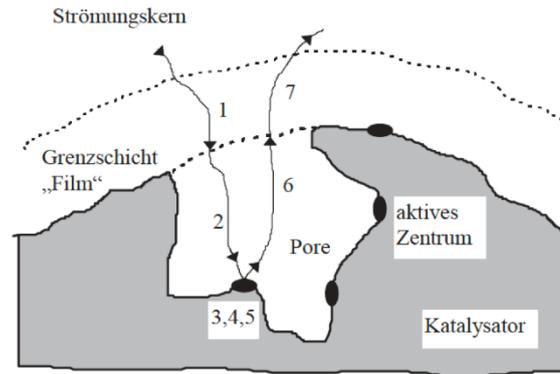


Abb. 1.3: 7 Teilschritte der heterogenen Katalyse nach [8].

1. *Filmdiffusion der Edukte*: Dabei werden die Edukte durch Diffusion aus dem Strömungskern durch den Film an die Oberfläche des Katalysators transportiert (Grenzschicht, in dem die Strömungsgeschwindigkeit in Richtung der Katalysatoroberfläche abnimmt)
2. *Porendiffusion*: Die Edukte diffundieren durch die Poren von der äußeren Oberfläche zum aktiven Zentrum
3. *Adsorption der Edukte am aktiven Zentrum*
4. *Oberflächenreaktion am aktiven Zentrum*
5. *Desorption der Produkte vom aktiven Zentrum*
6. *Porendiffusion*: Die Produkte diffundieren vom aktiven Zentrum zur äußeren Oberfläche des Katalysators
7. *Filmdiffusion*: Die Produkte werden durch Diffusion von der äußeren Oberfläche des Katalysators in den Strömungskern transportiert.

Es kann bei diesen 7 Schritten eine Unterteilung vorgenommen werden. Die Schritte 1, 2, 6 und 7 werden dabei als Makrokinetik bezeichnet, wohingegen die Schritte am aktiven Zentrum (3, 4 und 5) als Mikrokinetik bezeichnet werden können. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, wie z.B. der Reaktionstemperatur, können einzelne Reaktionsschritte geschwindigkeitsbestimmend sein. Bei der Herstellung fester Katalysatoren kann es somit essentiell sein, das Porensystem des Katalysators „maßzuschneidern“, um somit ein effektives Zusammenspiel von Reaktion und Stofftransport zu gewährleisten. Dabei wird in erster Linie eine möglichst hohe Oberfläche durch das Vorhandensein von Mikro- bzw. Mesoporen, und ein effizienter Stofftransport durch Makroporen im Material erzeugt. Eine hierarchische Verbindung von Reaktionsporen (Mikro- und Mesoporen) und Durchflusporen (Makroporen) ist dabei vorteilhaft für die Effektivität dieses Prinzips.

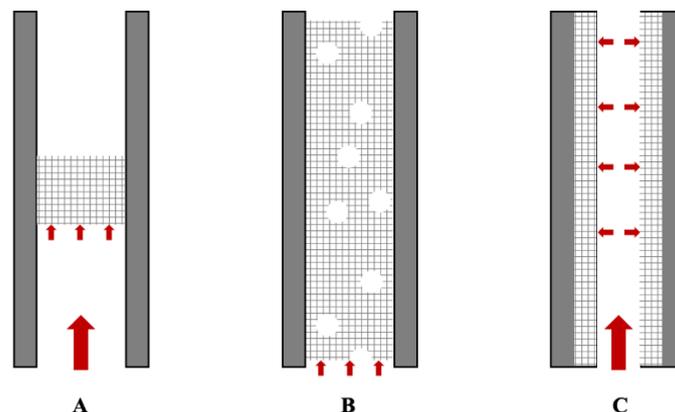


Abb. 1.4: Verschiedene Möglichkeiten zur Verbindung von Reaktions- und Durchflusporen nach [9].

Diese Verbindung der beiden Porensysteme kann dabei anhand von Abb. 1.4 verdeutlicht werden. In Fall A erfolgt der Stofftransport durch die Durchflussporen hin zu den Reaktionsporen, welche jedoch darauffolgend den Stofftransport behindern. Fall B zeigt ebenfalls eine Verbindung von Durchfluss- und Reaktionsporen, wobei letztere jedoch den Stofftransport von der äußeren Oberfläche durch die Poren behindern. Fall C zeigt eine optimale Anordnung der Porensysteme, wobei ein effektiver Durchfluss durch die Pore zu den Reaktionsporen (in den Wänden der Durchflussporen) erfolgen kann. Die hierarchische Verbindung der Porensysteme bietet zahlreiche Vorteile für chemische Reaktionen, insbesondere in Bezug auf Deaktivierung des Katalysators zeigten hierarchisch-strukturierte Materialien bspw. eine verringerte Koksbildung. Weiterhin können hierarchisch-strukturierte Katalysatoren eine Steigerung der Selektivität während des Prozesses zeigen [10-12].

Es existieren zahlreiche Synthesansätze zur Generierung entsprechender hierarchisch-strukturierter Materialien. Hierarchische Zeolithe sind bspw. über Templat-gestützte (z.B. über Kohlenstoff- oder Tensidzusatz) bzw. Templat-freie (z.B. über Dealuminierung bzw. Desilizierung) Ansätze zugänglich [11]. Bei der Synthese von porösen Gläsern mit Poren im Mesoporenbereich können durch verschiedene Formgebungsverfahren, wie z.B. Gefriertrocknung (*“freeze-casting“*) oder Replikation gezielt Makroporen im Material erzeugt werden [13, 14]. Der von Nakanishi et al. beschriebene Sol-Gel-Prozess mit Polymerisations-induzierter Phasenseparation kann zur Synthese hierarchisch-strukturierter Mischmetalloxide verwendet werden [15-17]. Die über diese Ansätze synthetisierten Materialien zeigen einen optimalen Aufbau der Porenstruktur nach Abb. 1.4 C, wobei sowohl eine große Oberfläche, als auch ein effektiver Stofftransport gewährleistet werden kann. Zumeist finden diese Materialien Einsatz als Trägermaterialien in der heterogenen Katalyse, da eine sehr geringe bzw. keine katalytische Aktivität vorliegt. Dies macht meist einen zusätzlichen Syntheseschritt bei der Herstellung fester Katalysatoren notwendig. Das Einbringen einer aktiven Komponente, z.B. Edelmetalle oder Übergangsmetalle, erfolgt dabei meist über Imprägnierung, wobei zwei Arten unterschieden werden können. Die Kapillar- oder Diffusionsimprägnierung beruht auf dem Einbringen des trockenen Trägermaterials in eine Lösung, welche die abzuschheidende aktive Komponente (meist als Precursorverbindung) enthält. Die Poren des Trägers werden durch Kapillarkräfte mit Lösungsmittel gefüllt. Durch eine anschließende Trocknung werden die aktive Komponente bzw. der Vorläufer auf der Oberfläche innerhalb der Poren abgeschieden. Ein anschließender Zersetzungsschritt führt zur Zersetzung des Vorläufers und der Erzeugung der aktiven Komponente. Eine besondere Stellung nimmt hierbei die sog. „incipient-wetness“-Imprägnierung ein, wobei das Lösungsmittelvolumen exakt dem Porenvolumen des Trägermaterials entspricht. Das Einbringen eines aktiven Materials auf die Trägeroberfläche bleibt jedoch nicht ohne Nachteile. In erster Linie kann es, beeinflusst durch verschiedene Parameter, z.B. Konzentration der Lösung bzw. Trocknungsbedingungen, zu einer inhomogenen Verteilung der aktiven Komponente und zur Verkleinerung der spezifischen Katalysatoroberfläche durch „pore blocking“ kommen.

Um diese Nachteile zu kompensieren sind zahlreiche weitere Methoden vorteilhaft. Durch Ionenaustauschprozesse können bspw. hierarchisch-strukturierte Zeolithe mit aktiven Komponenten versehen werden [18, 19]. Außerdem bietet die Abscheidung aus der Gasphase (*chemical vapor deposition, CVD*) eine flexible Möglichkeit dünne Schichten eines aktiven Materials, relativ einfach und unabhängig vom Trägermaterial, auf diesem abzuschneiden, wobei jedoch der notwendige hohe Dampfdruck des Precursors als nachteilig zu betrachten ist [20, 21]. Mittels des Sol-Gel-Prozesses kann eine homogene Verteilung des aktiven Materials innerhalb des Trägers erreicht werden. Dabei kommt es während der Gelierung des Trägermaterials zu einem Einschluss der aktiven Komponente bzw. des Precursors innerhalb des Trägers, wobei man von einer sog. Co-Gelierung sprechen kann. Vorteilhaft ist hierbei die Möglichkeit der gezielten Einstellung sowohl der Konzentration der Aktivkomponente, als auch der Struktur des Trägermaterials [22].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Materialien mit möglichst homogener Verteilung der aktiven Komponente ist die Co-Fällung [23]. Hierbei erfolgt durch eine gezielte Änderung der

Bedingungen (pH-Wert bzw. Temperatur) eine Ausfällung der zuvor als Precursor in Lösung befindlichen Aktivkomponente und des Trägermaterials. Eine spezielle Variante der Fällung stellt die Bildung von Preußisch Blau Analoga dar. Hierbei erfolgt die Fällung eines Metall-Metall-Hexacyanometallats (bei Verwendung von Eisen als Hexacyanoferrat). Der Vorteil dieser Methode ist die nahezu höchstmögliche Homogenität der Übergangsmetall- und Eisen-Verteilung durch das Vorliegen beider Spezies nebeneinander auf molekularer Ebene. Die Fällung wird dabei durch die Vereinigung der Vorläuferverbindung eingeleitet, wobei das schwerlösliche Preußisch Blau Analoga sofort als Niederschlag ausfällt. Die Vorläuferverbindungen der einzelnen Komponenten sind dabei meist Metallsalze. Eine genaue Kontrolle der Bedingungen ist hierbei entscheidend für die Homogenität des Niederschlags. Eine langsame Erhöhung des pH-Wertes kann durch den gezielten Einsatz von Additiven erreicht werden, welche durch z.B. Temperaturerhöhung langsam das eigentliche Fällungsagens bilden [24, 25].

Insbesondere im Hinblick auf die zuvor bereits erwähnte Novellierung der 1. BImSchV, mit derer neue Grenzwerte für Emissionen von Staub und CO festgelegt wurden existieren bereits verschiedene Katalysatoren. Die Basis vieler dieser Katalysatoren bilden Edelmetalle bzw. deren Oxide, wie z.B. Platin, Palladium oder Gold [26-32]. Diese unterliegen jedoch oftmals einer raschen Deaktivierung. Dabei ist eine Minderung des Umsatzes vor allem infolge von Koksbildung bzw. der Vergiftung durch Katalysatorgifte (z.B. Schwefelverbindungen, Wasser) beobachtbar [30, 33-36]. Neben dieser Tatsache und vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit kommt weiterhin erschwerend hinzu, dass die Preise für Platin, Palladium und Gold in den letzten Jahren einer stetigen Erhöhung unterliegen. Ende 2019 lag der Preis für eine Feinunze (ca. 31,10 g) Platin bei 844 €, für Gold bei 1334 € und für Palladium bei 1740 € [37]. Auf dieser Grundlage steht die Entwicklung alternativer Katalysatoren im Mittelpunkt aktueller Forschungsbestrebungen. Verschiedene Arbeiten zeigten dabei bereits das vielfältige Potential Übergangsmetall-basierter Materialien, als kostengünstige Alternativen für Edelmetall-basierte Katalysatoren bei der Oxidation von CO zu fungieren [38-42]. Insbesondere Nickel [43, 44], Cobalt [45, 46], Mangan [47, 48], Zink [49] und Kupfer [50] zeigten sich, in Verbindung mit Al_2O_3 - bzw. Fe_2O_3 -basierten Trägern, als äußerst vielversprechend als aktive Komponente bei der Herstellung kostengünstiger Katalysatoren für die katalytische Oxidation von CO bei niedrigen Temperaturen.

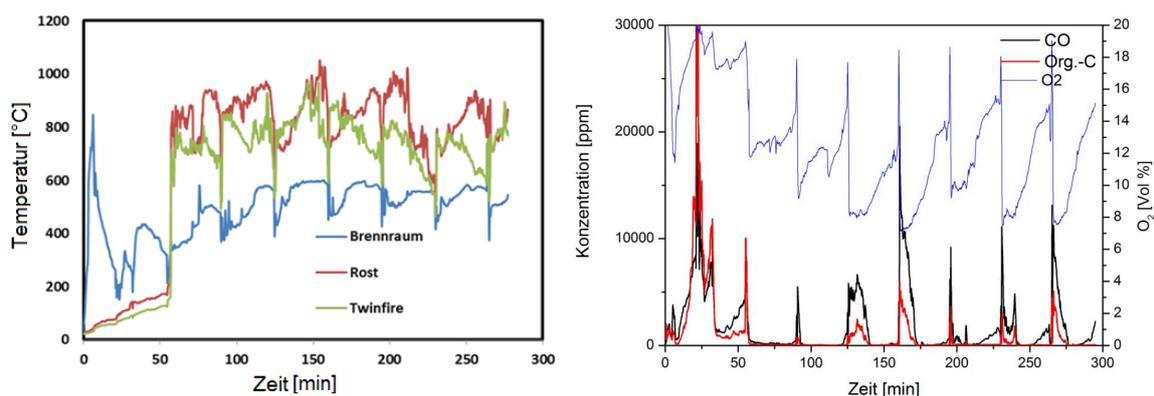


Abb. 1.5: Zeitlicher Verlauf der Temperatur, sowie CO - und VOC -Konzentration bei der Verbrennung von Buchenholz [38].

Die entsprechenden Katalysatoren müssen verschiedenen Anforderungen gerecht werden. Dabei sind neben einer möglichst hohen BET-Oberfläche und Durchflusssporen im Makroporenbereich, weiterhin eine Temperaturstabilität der Struktur und der Phasenzusammensetzung erforderlich, um dauerhaft und über mehrere Heizperioden hinweg die entstehenden Emissionen zu reduzieren. Bei der Verbrennung von Holz können im Brennraum mitunter Temperaturen bis zu $1100^{\circ}C$ erreicht werden. Insbesondere während der Anfeuerung können entsprechende Temperaturmaxima beobachtet werden, gleichzeitig

kommt es während dieser Phase der Verbrennung zur höchsten Freisetzung von CO und VOC (Abb. 1.5) [38]. Um diese thermische Stabilität insbesondere bei Übergangsmetall-basierten Katalysatoren zu gewährleisten eignet sich die Bildung von Spinellen, da hier die aktive Komponente sehr fest in die Struktur eingebaut ist und die Spinelle äußerst stabil gegenüber hohen Temperaturen sind [50-54].

1.2 Ziele dieser Arbeit

Wie bereits in der Einleitung gezeigt, kann die Sol-Gel-Synthese zur einfachen Herstellung monolithischer hierarchisch-strukturierter bzw. makroporöser Katalysatoren verwendet werden. Dabei kann die Porenstruktur über eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation gezielt maßgeschneidert werden. Eine homogene Verteilung bzw. eine hohe Dispersion der aktiven Komponente, in diesem Falle Übergangsmetalle, kann dabei durch eine Co-Gelierung erreicht werden.

Eine höhere Dispersion der aktiven Komponente kann über die Fällung als Preußisch Blau Analoga erreicht werden. Durch die Variation der Syntheseprozedur und Zusammensetzung kann gezielt Einfluss auf die Struktur des Fällungsproduktes genommen werden. Beide Methoden besitzen weitere Vor- und Nachteile, welche nachfolgend zusammengefasst sind (Tab. 1.3).

Tab. 1.3: Vor- und Nachteile der Synthese über Sol-Gel-Chemie und über Preußisch Blau Analoga.

	Sol-Gel-Synthese	Synthese über Preußisch Blau Analoga
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> – einfaches Verfahren ohne die Notwendigkeit spezieller Apparaturen oder hoher Temperaturen – gezielte Einstellung des Makroporensystems möglich – gute Kontrollierbarkeit des Gehaltes der Aktivkomponente – hohe Reinheit und Homogenität der Produkte – Möglichkeit einer einfachen Formgebung 	<ul style="list-style-type: none"> – einfaches Verfahren ohne die Notwendigkeit spezieller Apparaturen oder hoher Temperaturen – einfacher synthetischer Zugang zu porösen Mischmetalloxiden – kostengünstige Edukte (z.B. Metallsalze) – hohe Homogenität des Produkts durch Vorliegen der Metallspezies nebeneinander auf molekularer Ebene
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> – aufwändige Herstellung rissfreier Monolithe – teils kostenintensive Edukte (z.B. Metallalkoxide) 	<ul style="list-style-type: none"> – keine Herstellung monolithischer Strukturen, meist lediglich feines Pulver bzw. Granulat – gezielte Einstellung des Gehalts der aktiven Komponente bzw. der Zusammensetzung erschwert möglich

Die Anwendung Spinell- und Mischmetalloxid- basierter Katalysatoren auf Basis von Al_2O_3 und Fe_2O_3 bei der Oxidation von CO wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [40, 55-60]. Die meisten dieser Materialien weisen jedoch lediglich Meso- bzw. Mikroporen auf. Durchflusssporen auf Basis eines Makroporensystems fehlen in nahezu allen beschriebenen Fällen. Weiterhin wurden die literaturbekanntesten Systeme mithilfe einer Vielzahl von Syntheseprozeduren hergestellt, was eine Vergleichbarkeit der katalytischen Aktivität der einzelnen Systeme zusätzlich erschwert. Eine

Untersuchung der katalytischen Aktivität Sol-Gel-basierter Spinelle auf Basis der Übergangsmetalle *Ni*, *Co*, *Zn*, *Mn* und *Cu* für die Oxidation von *CO* wurde bisher noch nicht publiziert. Weiterhin liegen bisher keine literaturbekannten Daten bezüglich der katalytischen Oxidation von *CO* an Produkten aus der thermischen Zersetzung von PBA vor. Auf dieser Grundlage ist eindeutig ersichtlich, dass an dieser Stelle Forschungsbedarf in Bezug auf die Synthese und katalytische Testung Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -basierter Mischoxide und Spinelle besteht.

Somit lassen sich die Ziele dieser Arbeit wie folgt definieren:

Al₂O₃ als Grundsystem

- Sol-Gel-Synthese *Al*-basierter Monolithe mit 33 mol-% *Ni*, *Co*, *Zn*, *Mn* und *Cu* als aktive Komponente,
- Erzeugung eines hierarchisch- bzw. makroporös-strukturierten Porensystems infolge der Polymerisations-induzierten Phasenseparation durch Anpassung der Ausgangszusammensetzung,
- Charakterisierung hinsichtlich Textur und Zusammensetzung,
- Untersuchung zur thermisch induzierten Bildung der entsprechenden Al_2O_3 -basierten Spinelle $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ und $CuAl_2O_4$,
- Untersuchungen zur Temperaturstabilität der Porenstruktur, Oberfläche und Phasenkomposition im Temperaturbereich von 500°C bis 1500°C,
- Untersuchung ausgewählter Spinelle in der katalytischen Oxidation von *CO*, über die Aufnahme von Temperatur-Umsatz-Kurven und Identifizierung der charakteristischen Temperaturen für 20 %, 50 % und 90 % *CO*-Umsatz im Temperaturbereich bis 400°C.

Fe₂O₃ als Grundsystem

- Synthese *Fe*-basierter Preußisch Blau Analoga (PBA) mit *Ni*, *Co*, *Zn*, *Mn* und *Cu* als Gegenion und Charakterisierung der Struktur und Zusammensetzung,
- Anpassung des *Ni*-, *Co*-, *Zn*-, *Mn*- und *Cu*-Gehalts hinsichtlich eines im Spinell MFe_2O_4 vorliegenden Verhältnisses ($M:Fe = 1:2$, mit $M = Ni, Co, Zn, Mn$ und Cu),
- Untersuchung zur Beeinflussung der Struktur über Additiv-Zugabe und solvothermale Behandlung,
- Untersuchung zur Bildung der Fe_2O_3 -basierten Spinelle $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ und $CuFe_2O_4$ durch Zersetzung der PBA,
- Charakterisierung hinsichtlich Temperaturstabilität der Porenstruktur, Oberfläche und Phasenkomposition oberhalb der Spinellbildungstemperatur,
- Untersuchung der katalytischen Aktivität bei der Oxidation von *CO*, über die Aufnahme von Temperatur-Umsatz-Kurven im Temperaturbereich bis 400°C und Identifizierung der charakteristischen Temperaturen für 20 %, 50 % und 90 % *CO*-Umsatz.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Sol-Gel-Synthese

Zur Herstellung einiger in dieser Arbeit betrachteter Materialien wurde eine Syntheseroute basierend auf dem Sol-Gel-Prozess verwendet. Im nachfolgenden Kapitel wird auf die Grundlagen der Sol-Gel-Chemie eingegangen, wobei insbesondere die Teilschritte des Sol-Gel-Prozesses am Beispiel von Aluminiumoxid-basierten Materialien genauer betrachtet werden. Im Fokus des sich anschließenden Teils steht die Erzeugung eines zusätzlichen Makroporensystems durch Polymerisations-induzierte Phasenseparation nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Betrachtung der literaturbekannten Beispiele der Synthese von Mischmetalloxiden und Spinellen durch Sol-Gel-Chemie.

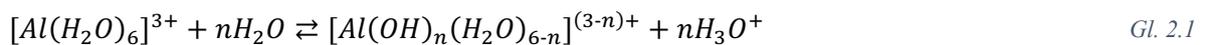
2.1.1 Grundlagen der Sol-Gel-Chemie

Zur Erklärung der theoretischen Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses und der im Nachfolgenden erläuterten Polymerisations-induzierten Phasenseparation werden zum besseren Verständnis einige grundlegende Begriffe definiert:

Precursor:	Unter <i>Precursor</i> versteht man eine Materialvorstufe. Im klassischen Sol-Gel-Prozess handelt es sich meistens um Metalle, welche von mehreren organischen (Alkoxide) bzw. anorganischen Liganden (Metallsalze) umgeben sind. [61]
Sol:	Das <i>Sol</i> ist eine kolloidale Suspension fester Partikel (~ 1 nm - 1000 nm). Aufgrund der geringen Partikelgröße ist die Gravitationskraft vernachlässigbar klein und Partikelwechselwirkungen lediglich auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beschränkt. Die geringe Trägheit der Partikel ermöglicht eine Bewegung ähnlich der <i>Brown'sche Molekülbewegung</i> . [61]
Gel:	Als <i>Gel</i> wird ein Makromolekül bezeichnet, welches als dreidimensionales Netzwerk vorliegt und eine flüssige Phase sowohl kontinuierlich durchdringt, als auch vollständig umschließt. Die Kontinuität kann vereinfacht damit beschrieben werden, dass man durch die feste Phase von einer Seite der Probe zur Anderen „wandern“ kann, ohne die flüssige Phase zu betreten. [61, 62]
Gelpunkt	Während der Gelierung, ist der <i>Gelpunkt</i> der Punkt, an dem die „letzte“ Bindung des Makromoleküls gebildet wird.
Gelierungszeit:	Die <i>Gelierungszeit</i> ist definiert als die Zeit ab dem Start der Hydrolyse bis zum Gelierungspunkt, während derer die Fluidität des Systems abnimmt. [63]
Hydrolyse:	Die Reaktion eines <i>Precursors</i> mit Wasser unter Bildung einer Hydroxylgruppe am Precursor wird als <i>Hydrolyse</i> bezeichnet. Nachfolgend

	kann der Precursor <i>Kondensationsreaktionen</i> durch <i>Oxolation</i> und <i>Olation</i> eingehen. [61]
Oxolation:	Die <i>Oxolation</i> ist eine Kondensationsreaktion, welche zur Bildung von <i>oxo-Brücken</i> ($M-O-M$) durch nukleophile Addition (A_N) bzw. nukleophile Substitution (S_N) führt. [64, 65]
Olation:	<i>Olation</i> ist eine Kondensationsreaktion zwischen zwei Metallzentren, wobei eine <i>hydroxo-Brücke</i> ($M-OH-M$) gebildet wird. [66]
Phasenseparation:	Eine <i>Phasenseparation</i> ist die Trennung eines homogenen Stoffgemisches in zwei sich durchdringende Phasen, aufgrund einer Änderung physikalischer (z.B. Temperatur) oder chemischer (z.B. Polymerisation) Gegebenheiten.
Phasenseparationszeit:	Die <i>Phasenseparationszeit</i> ist die Zeit, die eine homogene Mischung benötigt, um zwei oder mehr getrennte Phasen zu bilden, welche sich gegebenenfalls gegenseitig durchdringen.
Primärporen:	Der Begriff <i>Primärporen</i> beschreibt das Porensystem, welches durch den „klassischen“ Sol-Gel-Prozess erzeugt wird. Diese Poren stellen die Partikelzwischenräume dar, welche infolge der Netzwerkbildung (Gelierung) entstehen. Die Porengröße liegt im Bereich zwischen 1 nm und 100 nm. Eine Beeinflussung kann dabei durch die Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur) erfolgen.
Sekundärporen:	Infolge der Polymerisations-induzierten Phasenseparation und die darauffolgende Entfernung der organischen Polymerphase entsteht ein Porensystem, welches als <i>Sekundärporen</i> bezeichnet wird. Die Porengröße liegt in der Regel im Bereich oberhalb von 100 nm.

Der klassische Sol-Gel-Prozess geht von Metall- bzw. Nichtmetall-Alkoholaten als Precursor aus, welche in Bezug auf Hydrolyse und Kondensation eine erhöhte Reaktivität zeigen. Metallsalze können ebenfalls als Precursor für Sol-Gel-basierte Materialien fungieren und zeigen eine vergleichsweise geringere Suszeptibilität gegenüber Hydrolyse und Kondensation. In wässrigen Lösungen wird das Metallion von Wassermolekülen solvatisiert, wobei die Hydrolyse am Beispiel eines Aluminiumsalz-Precursors nach folgendem Schema stattfindet (Gl. 2.1):



Unterhalb von pH 3 liegt die unhydrolysierte Spezies $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ vor. Wird der pH-Wert erhöht, so wird das Gleichgewicht auf die Seite der hydrolysierten Spezies verschoben. Eine sich anschließende Kondensation durch Oxolation und Olation führt zur Bildung mehrkerniger Hydroxide oder oxo-Hydroxide. Diese Bildungsprodukte können unbegrenzt stabil sein. Jedoch kann in Abhängigkeit verschiedener Parameter (z.B. Methode der pH-Erhöhung) eine Metastabilität auftreten, wodurch $\alpha-Al(OH)_3$ ($n = 3$) oberhalb von pH 7 als Niederschlag ausfallen kann [67, 68]. Wood et al. beschrieb die anschließende Bildung eines zweikernigen Komplexes, welcher aus kantenverknüpften Oktaedern besteht und durch Olation zweier hydrolysierten Monomere gebildet wird (Abb. 2.1). Eine Kondensation tritt dabei bevorzugt an der Stelle auf, an der ein freies Elektronenpaar der Hydroxidgruppe mit einem gebundenen Wasser-Liganden unter Wasser-Abspaltung reagiert. Dabei ist der zur Hydroxidgruppe cis-ständige Wasser-Ligand der azideste und geht somit bevorzugt eine Kondensationsreaktion unter Protonenabgabe ein [69].

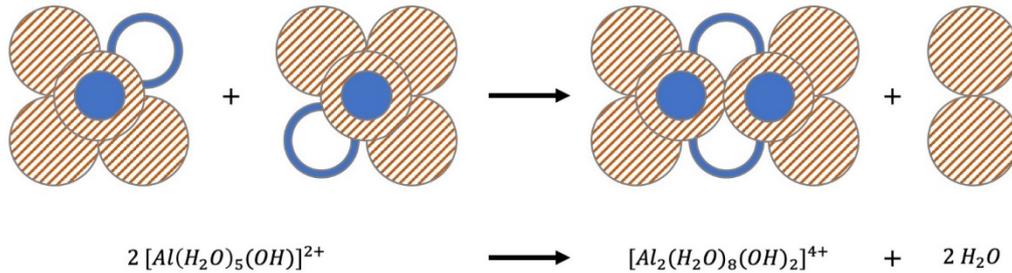


Abb. 2.1: Kondensationsreaktion zweier hydrolysierter Monomere unter Bildung eines zweikernigen Komplexes nach [61].

Im Anschluss an die Bildung des zweikernigen Komplexes kann dieser mit einem weiteren hydrolysierten Monomer zum dreikernigen Komplex $[Al_3(H_2O)_9(OH)_3(\mu-OH)]^{5+}$ kondensieren. Grundsätzlich können zwei verschiedene Trimere entstehen (Abb. 2.2), wobei jedoch die kompaktere Tri- μ -OH-Struktur (Abb. 2.2 A) gegenüber dem linearen Trimer (Abb. 2.2 B) bevorzugt gebildet wird. Der Grund für dieses Verhalten ist die stärkere Wasserstoff-Brückenbindung zwischen terminalen Hydroxo-Gruppen und dem Aqua-Liganden in der kompakteren Tri- μ -OH-Struktur, wobei drei Al-Atome mit einer Hydroxobrücke verbunden werden. Ein weiteres Wachstum des dreikernigen Komplexes ist hauptsächlich durch den nucleophilen Charakter des Tri- μ -OH-Liganden bestimmt. [61]

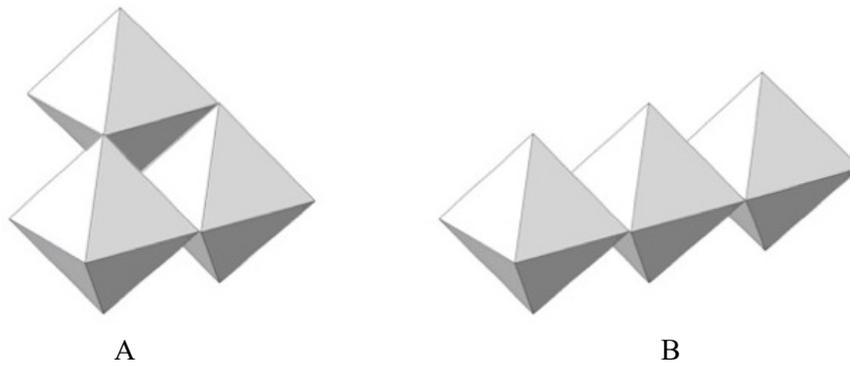


Abb. 2.2: Die zwei unterschiedlichen Strukturen des $[Al_3(H_2O)_9(OH)_3(\mu-OH)]^{5+}$ nach [61].

Die weitere Deprotonierung des Trimers führt im weiteren Verlauf zur Bildung des $[Al_3(H_2O)_9(OH)_3(\text{tri-}\mu\text{-O})]^{4+}$ -Kations, welches ein sehr nucleophiles Elektronenpaar am Tri- μ -O-Liganden besitzt. Kondensationsreaktionen mit zwei weiteren Tri- μ -OH-Trimern führen zur Bildung des Al_{13} -Ions, wobei das Tri- μ -OH-Trimer aufgrund des voluminösen Charakters in eine tetraedrische Koordination gedrängt wird. Farthing und Akitt konnten mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie diesen Mechanismus bestätigen und dem Al_{13} -Ion eine Keggin-Struktur zuweisen, wobei formal $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ angegeben werden kann [70].

Die Beeinflussung der Reaktivität der Precursoren spielt eine entscheidende Rolle bei dem Übergang vom Sol zum Gel. Oftmals werden bei der Synthese Metall- und Übergangsmetall-basierter Gele feine Niederschläge erhalten, was auf die hohe Reaktivität bezüglich Hydrolyse und Kondensation der Precursoren zurückzuführen ist. Es existieren verschiedene Möglichkeiten die Reaktivität der Precursoren zu beeinflussen:

- Verringerung der Reaktionstemperatur [22, 71],
- Besetzung freier Koordinationsplätze durch Chelatisierung [72],
- Beeinflussung der pH-Wertänderung [73, 74],
- Stabilisierung der Metallspezies [16].

2 | Theoretischer Hintergrund

Unter Verwendung von Metallsalzen als Precursoren spielt die Änderung des pH-Wertes eine entscheidende Rolle. Werden Aluminiumsalze in Wasser gelöst bildet sich ein Gleichgewicht nach Gl. 2.1 aus. Unterhalb eines pH-Wertes von 3 liegt das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite des Hexaaquakomplexes [67]. Erst durch eine langsame und kontrollierte Erhöhung des pH-Wertes kann eine Hydrolyse erreicht werden und für die Kondensation nötige freie Hydroxo-Gruppen gebildet werden. Eine Erhöhung des pH-Wertes mittels Basen (z.B. NaOH) führt zum Ausfallen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ wodurch eine Gelierung gehindert wird. Gash et al. [74] konnten zeigen, dass die Verwendung von Epoxiden besser zur Hydrolyse des Hexaaquakomplexes geeignet ist. Ein typischer Vertreter dieser „Protonenfänger“ ist Propylenoxid ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), welches unter Protonenaufnahme eine irreversible Ringöffnung eingeht (Abb. 2.3). Somit kann der pH-Wert gleichmäßig erhöht und das Gleichgewicht vollständig auf die Seite der hydrolysierten Produkte verschoben werden.

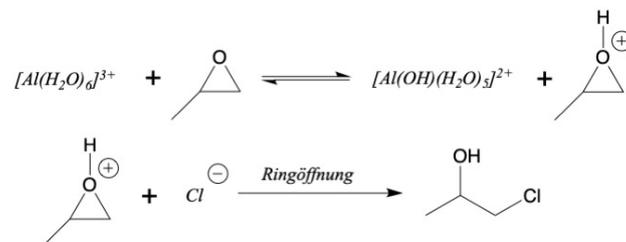


Abb. 2.3: Funktionsweise von Propylenoxid als Protonenfänger nach [74].

Durch die Änderung der Reaktionsbedingungen, wie z.B. Temperatur und pH-Wert können während des Übergangs vom Sol zum Gel unterschiedliche Strukturen erhalten werden (Abb. 2.4). Die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes wird durch die Vernetzung der hydrolysierten und kondensierten Primärpartikel hervorgerufen. Hierfür sind vor allem die an der Oberfläche befindlichen Hydroxo- und Oxo-Gruppen verantwortlich, welche eine Partikelkondensation über Oxolation und Olation bewirken können [75].

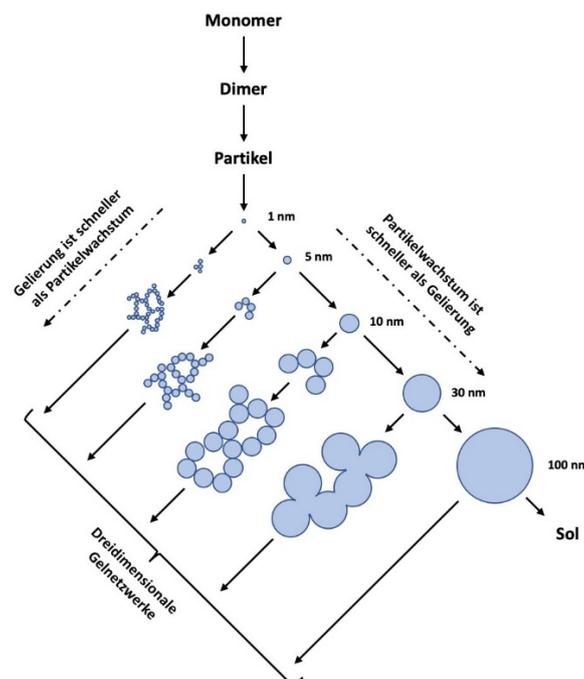


Abb. 2.4: Abhängigkeit des Sol-Gel-Übergangs von den Reaktionsbedingungen nach [75].

Zu Beginn der Gelierung werden durch die Kondensation von Sol-Partikeln kurze Ketten gebildet. Durch Anlagerung weiterer Partikel am Kettenende erfolgt ein Kettenwachstum, wobei ebenfalls eine

Ausweitung und Vernetzung in dreidimensionale Richtung durch Partikelanlagerung an den Seiten erfolgt. Diese Vernetzung der Ketten führt zur Ausbildung von Mikrogelregionen, welche auch als Gelphasen bezeichnet werden. Charakteristisch für solche Gelphasen ist eine eingeschränkte Beweglichkeit der Partikel im Vergleich mit der Sol-Lösung. Als Folge der verringerten Beweglichkeit wird ein leichter Anstieg der Viskosität verzeichnet. Weiterhin sind die Gelphasen optisch nicht von der Lösungsmittelpase unterscheidbar, da Brechungsindex und Dichte des Mikrogels derer des Lösungsmittels entsprechen. Die Gelphasen wachsen durch Anlagerung weiterer Partikel und verbinden sich infolgedessen zu einem durchgängigen netzwerkartigen Makromolekül, welches das gesamte Volumen ausfüllt. Das Ende der Gelierung wird am Gelpunkt erreicht, d.h. an dem Punkt, an dem die letzte Bindung im Netzwerk geknüpft wurde. Durch einen sprunghaften Anstieg der Viskosität, infolge der stark verringerten Beweglichkeit der Partikel, kann dieser Punkt detektiert werden. Schematisch ist der Übergang vom Sol zum Gel in Abb. 2.5 dargestellt.

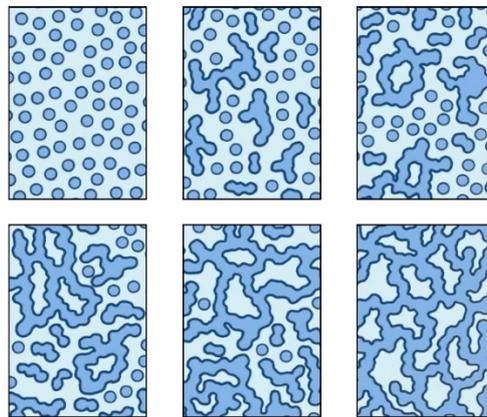


Abb. 2.5: Schematischer Ablauf der Gelierung nach [75].

Ab dem Gelpunkt tritt eine weitere Änderung der Struktur und Eigenschaften innerhalb des Gels auf, welche als Gelalterung bezeichnet wird. Während dieser Alterung können verschiedene Prozesse parallel stattfinden [61]:

1. Bei der **Polykondensation** kommt es zu Kondensationsreaktionen freier Hydroxylgruppen auf der Oberfläche. Dies führt zu einer Erhöhung der Konnektivität und Steifheit des Gelnetzwerkes, was in einer Steigerung der mechanischen Stabilität resultiert.
2. Durch **Synärese** kommt es zu einer erhöhten Schrumpfung des Gelnetzwerkes und einer damit einhergehenden Verdrängung von Flüssigkeit aus den Poren. Der Grund hierfür sind Kondensationsreaktionen zwischen Hydroxyl-Gruppen, welche sich auf der Oberfläche befinden. Eine Schrumpfung ist mit dem verringerten Platzanspruch einer Oxo-Brücke ($M-O-M$) im Vergleich zu zwei Hydroxyl-Gruppen erklärbar (Abb. 2.6 A). Eine erhöhte Schrumpfung kann des Weiteren durch die Kondensation weiterer, auf der Oberfläche vorhandener, OH -Gruppen benachbarter Ketten erklärt werden, sofern diese in ausreichender räumlicher Nähe sind (Abb. 2.6 B). Die Flexibilität geht jedoch während der Synärese verloren, wodurch mit fortschreitender Gelalterung eine Abnahme der Synärese beobachtet werden kann.
3. Die **Ostwald-Reifung** beruht auf Auflösungs- und Abscheideprozessen, welche durch unterschiedliche Löslichkeit der Metalloxide an Oberflächen mit unterschiedlichen Krümmungen hervorgerufen werden. Konvexe Strukturen weisen dabei höhere Löslichkeiten als konkave Strukturen auf, was dazu führt, dass kleinere Partikel an nach außen gewölbten Stellen aufgelöst und an nach innen gewölbten Stellen wieder abgeschieden werden (Abb. 2.7). Triebkraft für die Ostwald-Reifung ist eine Verringerung der Gesamtwölbung und eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Partikeln. Infolgedessen erhöht sich der mittlere Porendurchmesser und die spezifische

Oberfläche nimmt ab. Die Geschwindigkeit der Ostwald-Reifung wird hauptsächlich von Faktoren beeinflusst, welche die Löslichkeit des Metalloxids bestimmen, wie z.B. Temperatur, pH-Wert, Metalloxid-Konzentration und die Lösungsmittelart.

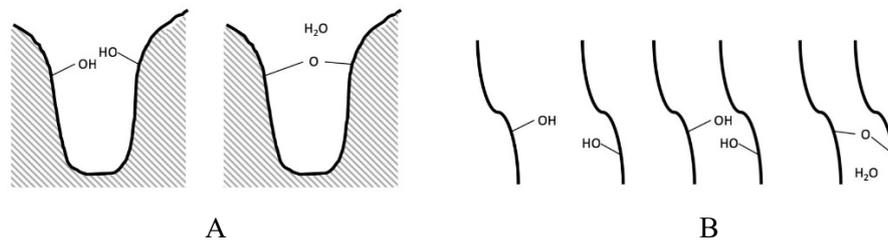


Abb. 2.6: Synärese nach [61].

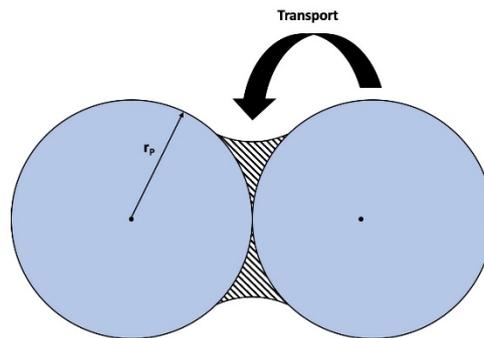


Abb. 2.7: Ostwald-Reifung nach [61].

An die Gelalterung schließt sich meist die Geltrocknung an. Nach Sherwood [76-78] kann dieser Schritt in 3 Teile untergliedert werden, welche jeweils nacheinander ablaufen:

1. In einem ersten Teil der Trocknung, entspricht der Volumenverlust des Gelkörpers dem Flüssigkeitsverlust durch Verdampfung. Die Geschwindigkeit der Verdampfung pro Fläche ist dabei zeitunabhängig, weshalb dieser Teil als **Stufe des konstanten Verdampfungsstroms** (engl. „*constant rate period*“) bezeichnet wird. Es kommt während dieser Stufe zur Verdampfung von Flüssigkeit in Oberflächennähe. Aufgrund der Minimierung von Oberflächenenergien und des Auftretens von Kapillarkräften bildet sich ein Meniskus am Poreneingang. Mit fortschreitender Trocknung ist eine Abnahme des Porenradius, durch Schrumpfung des Netzwerkes um das 5- bis 10-fache zu beobachten. Durch diese Kompression wird der Gelkörper steifer. Diese erste Stufe wird am kritischen Punkt beendet. An diesem Punkt ist die Steifheit des Netzwerkes groß genug, dass keine weitere Schrumpfung eintritt. Der Porenradius entspricht hier dem Radius des Meniskus.
2. In der zweiten Stufe, welche auch als **Stufe des verringerten Verdampfungsstroms in Oberflächennähe** bezeichnet wird, wandert der Meniskus aufgrund der fehlenden Kompression in die Pore und Luft tritt in die Poren ein. Verbleibende Porenflüssigkeit wird lediglich über Filmfluss an die Oberfläche transportiert. Aufgrund des verringerten Dampfdrucks außerhalb der Pore tritt an der Oberfläche Verdampfung auf. Diese Stufe der Trocknung tritt auf, solange ein kontinuierlicher Filmfluss zur Oberfläche vorhanden ist.
3. Je weiter die Pore geleert wird, desto größer wird der Abstand des Meniskus zur Oberfläche, wodurch die Flussgeschwindigkeit des Films abnimmt. Sobald dieser Fluss abreißt, tritt ein Transport der Flüssigkeit zur Oberfläche lediglich über Dampfdiffusion auf. Während dieser **Stufe des verringerten Verdampfungsstromes im porösen Festkörper** kommt es zur Verdampfung der restlichen Flüssigkeit innerhalb des Gelkörpers. Da die Poren innerhalb des Gels vergleichsweise klein sind wandert der Dampf innerhalb des Festkörpers durch *Knudsen Diffusion*, was bedeutet, dass Zusammenstöße zwischen Molekülen und Wand häufiger auftreten als zwischen Molekülen

untereinander. Dies führt zu einer relativ geringen Diffusionsgeschwindigkeit und somit zu einer Abnahme der Trocknungsgeschwindigkeit.

2.1.2 Polymerisations-induzierte Phasenseparation

Materialien, welche über den Sol-Gel-Prozess hergestellt wurden, sind meist mesoporös ($d_p = 2 - 50 \text{ nm}$). Für Anwendungen in der Katalyse, kann jedoch ein zusätzliches Durchflusssystem im Makroporenbereich ($> 50 \text{ nm}$) vorteilhaft sein [9]. Dieses zusätzliche Porensystem kann durch eine, polymerisations-induzierte Phasenseparation erzeugt werden, wobei sich das System während der Gelierung in zwei getrennte Phasen separiert. Die Zeit für die Phasenseparation muss dabei in der Größenordnung der Gelierungszeit liegen, um so zwei sich durchdringende Phasen zu erhalten. Läuft die Gelierung zu schnell ab, so wird das System in einem frühen Stadium der Separation „eingefroren“ und die resultierende Struktur weist keine Interkonnektivität auf. Auf der anderen Seite führt eine zu lange Phasenseparationszeit zur Ausbildung partikulärer Aggregate. Die Stabilität eines phasenseparierbaren Systems kann mithilfe der Gleichung für die freie Enthalpie G (Gl. 2.2), sowie mithilfe der Flory-Huggins-Gleichung (Gl. 2.3) beschrieben werden [79, 80].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 2.2}$$

$$\Delta G = RT \left[\left(\frac{\varphi_1}{P_1} \right) \ln \varphi_1 + \left(\frac{\varphi_2}{P_2} \right) \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right] \quad \text{Gl. 2.3}$$

Hierbei ist ΔG die Änderung der freien Mischungsenthalpie, ΔH die Änderung der Mischungsenthalpie, ΔS die Änderung der Mischungsentropie, T die Temperatur, R die universelle Gaskonstante, φ_i die Volumenanteile, P_i die Polymerisationsgrade und χ_i der van-Laar'sche Wechselwirkungsparameter. Die Phasenseparation kann nun über zwei Vorgänge erreicht werden. Durch ein Absenken der Temperatur, kann die freie Mischungsenthalpie erhöht werden, wodurch das System instabiler wird. Ist die Temperatur so niedrig, dass ΔG positiv wird, ist das System instabil genug, um in zwei Phasen zu separieren. In diesem Fall spricht man von *physikalischem* Kühlen. Der zweite Vorgang wird durch eine Absenkung der Mischungsentropie hervorgerufen. Dabei kommt es durch Polymerisationsreaktionen zu einer Änderung der Zusammensetzung (φ_i , P_i) und der Wechselwirkungen innerhalb der Eduktmischung (χ). Dieser Vorgang kann als *chemisches Kühlen* bezeichnet werden [17, 63]. Die beiden Vorgänge sind in Abb. 2.8 gegenübergestellt.

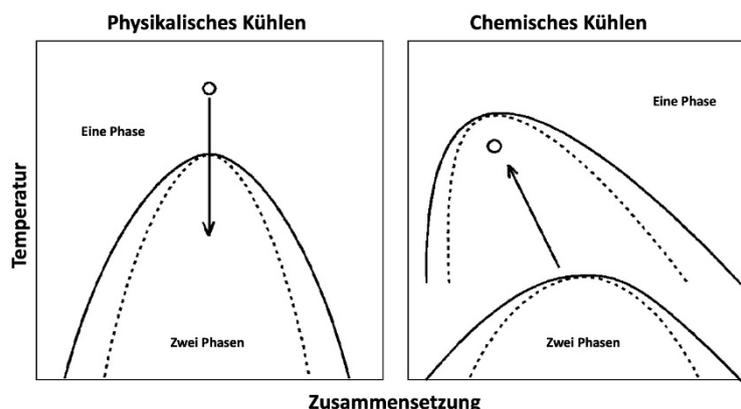


Abb. 2.8: Schematische Gegenüberstellung von physikalischem und chemischem Kühlen nach [17].

Die Phasenseparation kann von verschiedenen Triebkräften bestimmt werden, wobei angenommen wird, dass stets eine Kombination aus verschiedenen Triebkräften für das Auftrennen der Phasen verantwortlich ist. Eine grobe Einteilung kann jedoch in „entropiegetriebene Systeme“ und

„enthalpiegetriebene Systeme“ erfolgen. Je nachdem welches System vorliegt überwiegt eine Triebkraft.

Da die Gelierung während des Sol-Gel-Übergangs als eine Art Polymerisation betrachtet werden kann, erfolgt eine Änderung der Zusammensetzung. Eine Folge dieser Änderung ist eine Abnahme der Entropie. In der Mischung hat die Polymerkomponente bereits zu Anfang eine herabgesetzte Löslichkeit, welche durch eine Polymerisationsreaktion der Gelphase weiter verringert wird. Infolge dieser verringerten Löslichkeit kommt es zur Separation der Phasen.

Aufgrund der Kondensationsreaktion der Partikel während der Gelierung kommt es zur Ausbildung unpolare Oxo-Brücken. Eine Abnahme der Polarität der Gelphase ist die Folge. Da meist bei der Sol-Gel-Synthese ein polares Lösungsmittel (z.B. Wasser oder Ethanol) vorliegt, kommt es zur Trennung des Systems in eine polare Lösungsmittelphase und eine unpolare Gelphase.

Eine weitere Triebkraft ist die Enthalpieänderung während der Gelierung. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Polymerspezies mit der Gelphase über Wasserstoffbrückenbindung kann es für die Polymerphase energetisch günstiger sein, Wechselwirkungen mit OH -Gruppen an der Oberfläche einzugehen. Dies führt dazu, dass der hydrophobe Teil des Polymers in Richtung der Lösungsmittelphase zeigt, welche sich als Folge von der Gelphase separiert.

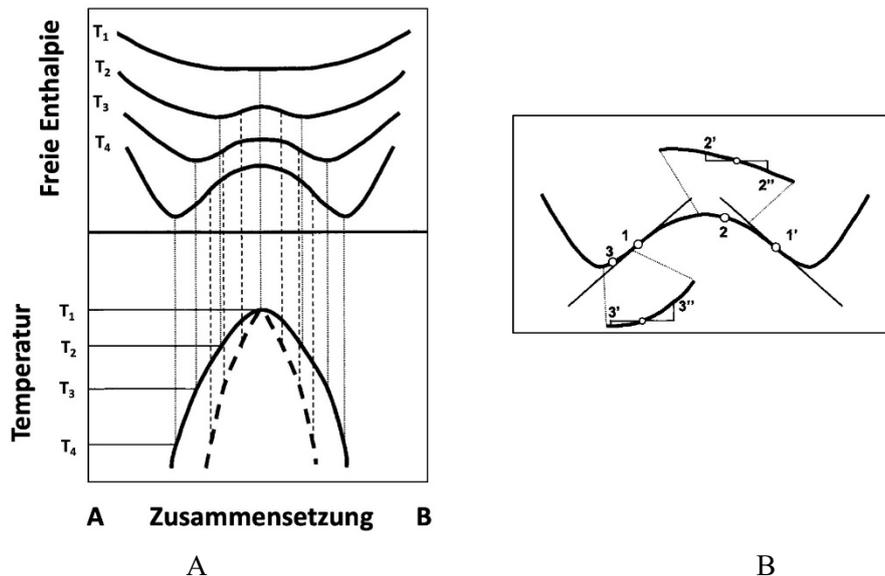


Abb. 2.9: Phasendiagramm für ein Mehrkomponentensystem mit Mischungslücke (A) und eine Ausschnitt aus dem Verlauf der freien Enthalpie für T_3 (B) nach [81].

Grundsätzlich kann die Phasenseparation eines entmischbaren Systems über zwei Mechanismen stattfinden. Zum einen kann über Keimbildung und Keimwachstum die Bildung einer zweiten Phase erfolgen. Zum anderen führt eine Phasenseparation nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung zum Entstehen mehrerer getrennter Phasen.

Beide Mechanismen können am Beispiel der Mischung zweier Flüssigphasen erläutert werden, welche eine Mischungslücke aufweisen. Bei der Auftragung der freien Enthalpie bei unterschiedlichen Temperaturen gegen die Zusammensetzung lässt sich erkennen, dass eine Mischung über die gesamte Zusammensetzung möglich ist, sobald die freie Energie lediglich ein Minimum (T_1) aufweist (Abb. 2.9 A). Existieren jedoch zwei Minima (T_2 , T_3 , T_4) weist das System im Phasendiagramm instabile bzw. metastabile Bereiche auf und Phasenseparation tritt auf. Punkte unterhalb der Spinodalen (Abb. 2.9 A gestrichelte Linie) sind instabil, wobei eine Phasenseparation über spinodale Entmischung stattfindet. Punkte, welche sich zwischen Mischungskuppel und der Spinodalen befinden gelten als metastabil. Hierbei kommt es zur Phasentrennung über Keimbildung und Keimwachstum. Betrachtet man in Abb. 2.9 B die Zusammensetzung an Punkt 2 befinden wir uns innerhalb der Spinodalen und somit im

instabilen Bereich. In diesem Bereich führen bereits kleinste Fluktuationen der Zusammensetzung zu einer Zusammensetzung gleich derer an den Punkten 2' bzw. 2''. Da beim Erreichen von Punkt 2'' mehr Energie erhalten wird als beim Erreichen von 2' verloren geht, nimmt die Gesamtenergie ab und die geringen Fluktuationen verstärken sich. Aufgrund der Instabilität dieses Systems, erfolgt eine Phasenseparation ohne das Auftreten einer Energiebarriere und kann somit als spinodale Entmischung bezeichnet werden.

Im Gegensatz dazu führen kleine Fluktuationen der Zusammensetzung an Punkt 3 (metastabiler Bereich) zu den Zusammensetzungen 3' und 3''. Diese Zusammensetzungen sind im Vergleich zu Punkt 3 energetisch ungünstiger, was dazu führt, dass die Zusammensetzung 3 erhalten bleibt. Eine Phasenseparation kann in diesem Bereich nur durch Keimbildung und Keimwachstum erfolgen, da es sich um einen aktiven Prozess handelt. Eine Trennung der Bereiche der spinodalen Entmischung und Entmischung über Keimbildung und Keimwachstum erfolgt am Wendepunkt der Kurve, an welchem $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$ gilt [81].

Je nach Art des Mechanismus der Phasenseparation werden unterschiedliche Strukturen erhalten, welche in Abb. 2.10 gezeigt sind. Eine frühe Fixierung der Struktur führt beim Keimbildungs-Keimwachstumsmechanismus zu einer tropfenförmigen Abscheidung von Phase A in einer Matrix aus Phase B. Eine spätere Fixierung hat eine Durchdringungsstruktur zur Folge, welche der finalen Struktur der spinodalen Entmischung sehr ähnlich ist, jedoch aus irregulär geformten Partikelaggregaten besteht. Eine „echte“ Durchdringungsstruktur wird jederzeit nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung erhalten, wobei in frühen Stadien die Phasengrenze und somit die Durchdringungsstruktur diffus ist. Mit fortschreitender Separationszeit wird diese Grenze schärfer. Die resultierende Matrixphase weist keine sphärischen Partikel auf und besitzen einen gleichmäßigen Aufbau [81].

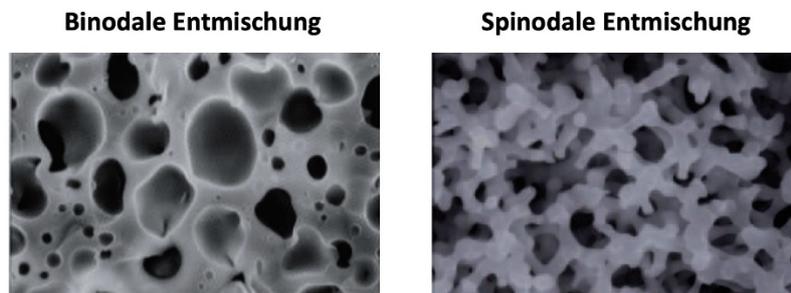


Abb. 2.10: Resultierende Strukturen nach binodaler und spinodaler Entmischung [17].

2.1.3 Synthese von Mischmetalloxiden mittels Sol-Gel-Chemie

Die Synthese von Mischmetalloxiden über die Sol-Gel-Synthese ist in der Literatur teilweise bereits beschrieben. Duan et al. [82] beschrieb 2005 die Synthese von Co^{2+} -dotiertem Gahnit-Nanopartikeln ($ZnAl_2O_4$) über einen Citrat-Sol-Gel-Prozess, ausgehend von den Übergangsmetallnitraten. Über die Rosafärbung des getrockneten Gels konnte Duan auf eine hexagonale Koordination von Co^{2+} schließen. Die durch eine Kalzinierung bei 600°C entstehende blaue Färbung wurde Co^{2+} in einer tetraedrischen Koordination zugeschrieben. Die Bildung von Gahnit und die resultierende Kristallitgröße im Bereich zwischen 16 nm und 30 nm konnte mittels XRD-Untersuchungen bestätigt werden. Eine Epoxid-vermittelte Sol-Gel-Synthese von Cr^{3+} dotiertem Al_2O_3 wurde 2008 von Fujita [83] veröffentlicht. Durch die Zugabe eines Polymers konnte eine polymerisationsinduzierte Phasenseparation eingeleitet werden, wobei die Makroporengröße direkt über den Polymergehalt gesteuert werden konnte. Es konnte im resultierenden Al_2O_3 -Gerüst ein homogener Einbau von Cr_2O_3 mit einem Gehalt von 0,1 mol-%

nachgewiesen werden. Hierarchisch-strukturiertes $ZnFe_2O_4$ wurde 2013 erstmals von Kido et al. [15] synthetisiert. Hierbei kam ebenfalls die Epoxid-vermittelte Sol-Gel-Synthese zum Einsatz, wobei ausgehend von den Metallsalzen Polyacrylsäureamid (PAam) zur Generierung eines makroporösen netzwerkartigen Eisen-Polymer-Komposit zugegeben wurde (Abb. 2.11). Eine weitere Besonderheit besteht in der Wahl des Lösungsmittels. Hierbei wurde Glycerin zur Stabilisierung des Netzwerks verwendet. Die hohe Viskosität von Glycerin verhindert ein Sedimentieren von intermediären Eisenaggregaten, wodurch eine Netzwerkbildung gegenüber der Bildung eines Niederschlags begünstigt wird. Weiterhin wirkt ein koordinierender Effekt des Glycerins (Polyol) einer Niederschlagsbildung entgegen. Im resultierenden Gel konnten Makroporen im Bereich zwischen 550 nm und 1290 nm erzeugt werden. Die spezifische BET-Oberfläche betrug je nach Kalzinierungstemperatur zwischen $19 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $179 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, wobei mittels Röntgendiffraktometrie $ZnFe_2O_4$ ab einer Kalzinierungstemperatur von 300°C nachgewiesen werden konnte. Die monolithische Struktur ging jedoch aufgrund der Zersetzung des Eisen-PAam-Komposits verloren, wodurch lediglich Bruchstücke zurückblieben.

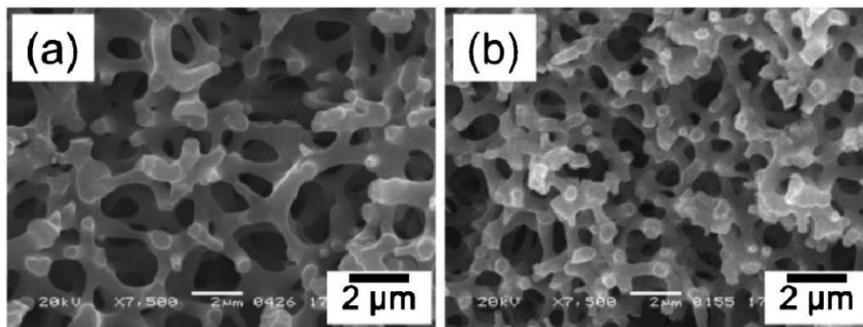


Abb. 2.11: REM-Aufnahme des getrockneten Gel-Netzwerks, des von Kido synthetisierten $ZnFe_2O_4$ -Spinels [15].

Tripathi [84] beschrieb 2016 die Epoxid-vermittelte Sol-Gel-Synthese von $MgFe_2O_4$ ausgehend von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Das resultierende Gel wurde bei Temperaturen zwischen 500°C und 900°C kalziniert. Mittels EDX-Untersuchungen konnte ein Atom-Verhältnis von $Mg:Fe:O$ von 1:2:4, entsprechend dem Spinell nachgewiesen werden. Die spezifische BET-Oberfläche betrug nach einer Kalzinierung bei 900°C $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und der Porendurchmesser lag bei 12 nm. Eine Anwendungsmöglichkeit dieser Materialien ist die photokatalytische Zersetzung von Xylene-Orange. Die Sol-Gel-Synthese verschiedener hierarchisch-strukturierter TiO_2 - V_2O_5 -Mischoxide, ausgehend von den Alkoxiden wurde in der Dissertation von Kullmann [22] beschrieben. Der V_2O_5 -Gehalt im resultierenden Material betrug 7,5 Ma.-%. Eine spezifische BET-Oberfläche von $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sowie Mesoporendurchmesser von 5 nm bis 10 nm und Makroporendurchmesser von 160 nm – 1400 nm konnten bestimmt werden. Die Mischoxide wurden weiterhin in der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden (SCR-DeNO_x) getestet. Weiterhin betrachtete Kullmann die Epoxid-vermittelte Sol-Gel-Synthese der Al_2O_3 -basierten Spinellen $NiAl_2O_4$ und $CoAl_2O_4$ (Abb. 2.12). Mittels ICP-OES konnten Ni- bzw. Co-Gehalte von 3 – 33 mol-% nachgewiesen werden. EDX-Untersuchungen bestätigten einen homogenen Einbau der Metalloxide in die Al_2O_3 -Matrix welche durch eine Kalzinierung oberhalb von 950°C ($NiAl_2O_4$) bzw. 1050°C ($CoAl_2O_4$) in die jeweiligen Spinelle umgewandelt werden konnte. Die kalzinierte Struktur wies Mesoporen im Bereich zwischen 10 nm und 25 nm auf. Weiterhin konnten Makroporen zwischen 600 nm und 1800 nm durch eine Polymerisationsinduzierte Phasenseparation erzeugt werden. Die spezifische BET-Oberfläche betrug je nach Polymer- und Übergangsmetallgehalt $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Eine katalytische Testung dieser Materialien erfolgte anhand des Trockenreformierens von CH_4 mittels CO_2 zur Erzeugung von Synthesegas (CO und H_2).

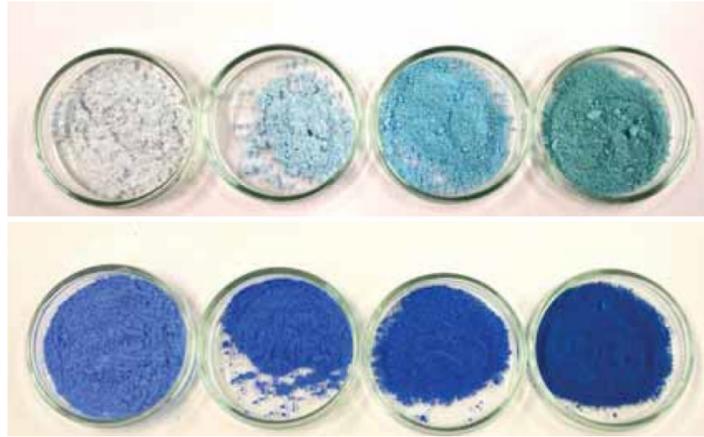


Abb. 2.12: Al_2O_3 -basierte Spinelle NiAl_2O_4 (oben) und CoAl_2O_4 (unten) mit zunehmenden Ni- bzw. Co-Gehalt (v.l.n.r.: 3 mol-%, 11 mol-%, 22 mol-% und 33 mol-%) [22].

2.2 Preußisch Blau Analoga

Eine weitere Herstellungsmethode in dieser Arbeit betrachteter poröser Mischmetalloxide und Spinelle stellt die Synthese über die Zwischenstufe der Preußisch Blau Analoga dar. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Grundlagen, Strukturen und Synthesewege des klassischen Preußisch Blau, sowie übergangsmetallbasierter Preußisch Blau Analoga betrachtet. Des Weiteren steht die Erzeugung von Porenstrukturen in diesen Materialien und Variationsmöglichkeiten im Fokus dieses Abschnittes. Den Abschluss bildet die Übersicht über literaturbekannte Synthesemethoden poröser Mischmetalloxide über die Zwischenstufe der Preußisch Blau Analoga.

2.2.1 Grundlagen

Preußisch Blau (PB) sowie Preußisch Blau Analoga (PBA) können als poröse Koordinationspolymere (engl. „porous coordination polymers, PCP“) der Klasse der Koordinationsverbindungen zugeschrieben werden [85]. Nach IUPAC sind diese Verbindungen wie folgt definiert [86]:

„Eine Koordinationsverbindung ist eine Verbindung, welche eine Koordinationseinheit beinhaltet. Eine Koordinationseinheit ist ein Ion oder neutrales Molekül, welches aus einem zentralen Atom, im Normalfall einem Metall, besteht. Dieses Zentralatom ist mit einer Reihe weiterer Atome oder Gruppen verbunden, welche als Liganden bezeichnet werden.“

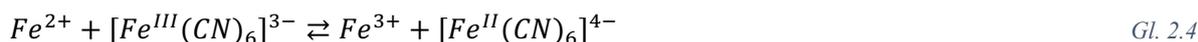
„Ein Koordinationspolymer ist eine Koordinationsverbindung mit sich in ein-, zwei- oder dreidimensionaler Richtung wiederholenden Koordinationseinheiten.“

Synthese und Struktur von Preußisch Blau

Preußisch Blau ist im Allgemeinen auch als „Berliner Blau“ oder „unlösliches Turnbulls-Blau“ bekannt. Nach IUPAC-Nomenklatur handelt es sich dabei um Eisen(III)-hexacyanoferrat(II/III), wobei ebenfalls die allgemeine Summenformel als $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ geschrieben werden kann [71].

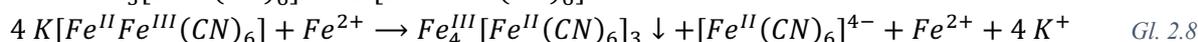
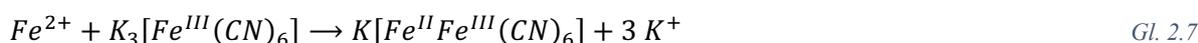
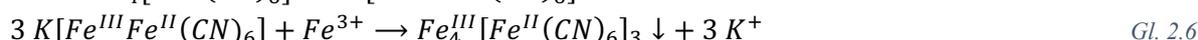
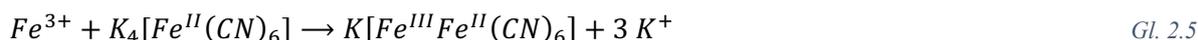
Als Fällungsprodukt kann PB auf der einen Seite durch die Zugabe von Fe^{3+} -Ionen zu einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes (Kaliumhexacyanoferrat(II), $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$), auf der anderen Seite durch die Zugabe von Fe^{2+} -Ionen zu einer Lösung des roten Blutlaugensalzes (Kaliumhexacyanoferrat(III), $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) erhalten werden. In beiden Fällen bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den Eisen-Ionen und der Eisen-cyano-Spezies nach Gl. 2.4 aus.

2 | Theoretischer Hintergrund



Aufgrund des vollständig auf der rechten Seite liegenden Gleichgewichtes kommt es in beiden Fällen ($Fe^{3+}/K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ bzw. $Fe^{2+}/K_3[Fe^{III}(CN)_6]$) bei einem molaren Verhältnis von 1:1 zur Bildung des kolloidal gelösten löslichen Berliner Blau $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$. Erst durch Zugabe von Fe^{3+} - bzw. Fe^{2+} -Ionen im Überschuss bildet sich der entsprechende Preußisch Blau Niederschlag als $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ [71, 87].

Gl. 2.5 und Gl. 2.6 zeigen die Reaktionsgleichungen zur Synthese von PB ausgehend von Fe^{3+} und dem gelben Blutlaugensalz. Die PB-Synthese ausgehend von Fe^{2+} und dem roten Blutlaugensalz ist in Gleichungen Gl. 2.7 und Gl. 2.8 dargestellt [88]



Im Preußisch Blau sind die Fe^{3+} high-spin konfiguriert, wobei $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ Fe^{2+} in einer low-spin Konfiguration enthält. Zwischen beiden Eisen-Ionen kann es zu Elektronentransfer kommen, was sich in der tiefblauen charakteristischen Farbe des Preußisch Blau widerspiegelt. Dieser Elektronentransfer ist in reinen Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Verbindungen nicht möglich, was zu farblosem $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ führt [89]. Im „normalen“ Preußisch Blau kann durch gezielte Veränderung der Ligandensphäre eine Abschirmung der Fe^{2+} -Ionen erreicht und ein Elektronentransfer unterbunden werden. Ein Beispiel ist der Einbau von 1,4,7-Trithiacyclononan (9-Thiakrone-3) zur Synthese von Ukrainischem Rot ($[Fe^{II}L]_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$) [90].

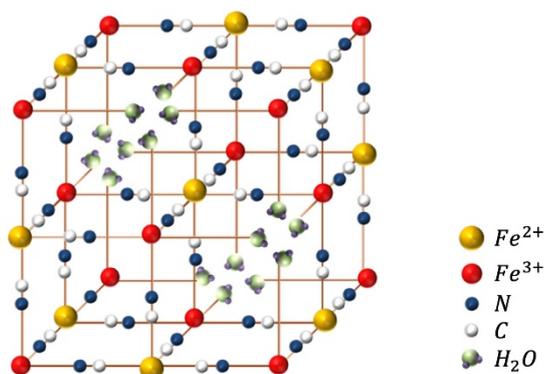


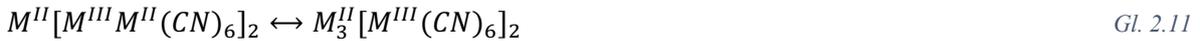
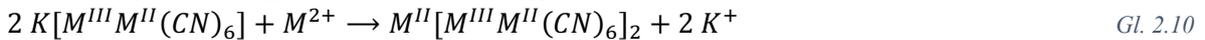
Abb. 2.13: Kristallstruktur von Preußisch Blau ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$, $x = 14 - 16$) nach [91].

Die Struktur von Preußisch Blau leitet sich von einem einfachen Würfelgitter ab, wobei die Ecken mit Fe -Atomen besetzt sind, welche von jeweils 8 Cyanogruppen oktaedrisch umgeben sind (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) [92]. Unter Beachtung des Pearson-Prinzip (HSAB-Prinzip) kann angenommen werden, dass das weiche Lewis-basische Kohlenstoffende der Cyanogruppe mit dem weichen Lewis-sauren Fe^{2+} und das harte Lewis-basische Stickstoffende der Cyanogruppe mit dem harten Lewis-sauren Fe^{3+} verbunden ist [71, 93]. Diese Struktur ist jedoch nur eine idealisierte Darstellung. In der Realität liegt Preußisch Blau immer als Hydrat ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$, mit $x = 14 - 16$) vor. Außerdem sind $1/4$ der Fe^{2+} -Plätze unbesetzt sind, sowie $3/4$ der Fe^{3+} -Plätze von lediglich 4 Cyanogruppen und dafür von zwei Wassermolekülen koordiniert. Zusätzlich zu diesen koordinierenden Wassermolekülen kommt es

zur Einlagerung von Wasser in die kubischen Hohlräume (zeolithisches Wasser) [71, 85, 91, 94]. Diese reale Struktur für Preußisch Blau ist in Abb. 2.13 dargestellt.

Synthese und Struktur von Preußisch Blau Analoga

Durch Austausch eines oder mehrerer Eisenspezies (Eisensalz bzw. Hexacyanoferrat) während der Synthese können die den Eisen-Hexacyanoferrat (PB) sehr ähnlichen Metall-Hexacyanometallate dargestellt werden [85]. Eine verallgemeinerte Summenformel dieser Substanzen kann als $M_z^I[M^II(CN)_6]_y \cdot xH_2O$ dargestellt werden. Die Synthese dieser auch als Preußisch Blau Analoga (PBA) bekannten Materialien ist analog zu der von Preußisch Blau. Die Verwendung eines molaren Verhältnisses von M^{II} zu M^{III} von 1 führt zur Bildung einer kolloidal gelösten Preußisch Blau Analoga-Spezies $K[M^{III}M^{II}(CN)_6]$, welche erst unter Zusatz von M^{2+} im Überschuss in das entsprechende schwerlösliche Preußisch Blau umgesetzt wird. Die Synthese eines PBA, ausgehend von einem zweiwertigen Metallkation und dem entsprechenden Hexacyanometallat(III) ist in Gl. 2.9, Gl. 2.10 und Gl. 2.11 dargestellt.



Aufgrund eines fehlenden Gleichgewichtes (Gl. 2.4) für einige Metalle sind bei der Synthese von PBA ausgehend von M^{2+} -Ionen und Hexacyanometallaten(III) in den meisten Fällen Verbindungen des Typs $M_3^{III}[M^{II}(CN)_6]_2$ zu beobachten [85, 94-96]. Je nach Zusammensetzung der Ausgangslösungen lassen sich jedoch weitere PBA-Strukturen beobachten (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Übersicht verschiedener PBA-Strukturen in Abhängigkeit der eingesetzten Metallspezies.

Ausgangsmetall-spezies	Erwartete PBA-Struktur	z	Beispiel	Ref.
$M^{III}, [M^{III}(CN)_6]^{3-}$	$M^{III}[M^{III}(CN)_6]$	1	$Fe^{III}[Co^{III}(CN)_6]$	[97, 98]
$M^{III}, [M^{II}(CN)_6]^{4-}$	$M_4^{III}[M^{II}(CN)_6]_3$	0,75	$Fe_4^{III}[Co^{II}(CN)_6]_3 \cdot 16H_2O$	[99, 100]
$M^{II}, [M^{III}(CN)_6]^{3-}$	$M_3^{II}[M^{III}(CN)_6]_2$	0,66	$Mn_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot 14H_2O$ $Zn_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$	[94, 101-103]
$M^{II}, [M^{II}(CN)_6]^{4-}$	$M_2^{II}[M^{II}(CN)_6]$	0,50	$Cu_2^{II}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot nH_2O$	[101]

Die Strukturen von PB und PBA sind nahezu gleich. PBA sind ebenfalls aus einem einfachen kubischem Würfelgitter aufgebaut, an dessen Ecken M^{2+} - bzw. M^{3+} -Ionen lokalisiert und über Cyanogruppe miteinander verbunden sind. PBA's weisen ähnlich den PB $[M^{II}(CN)_6]$ - bzw. $[M^{III}(CN)_6]$ -Leerstellen auf, wobei die PBA je nach Verteilung dieser Fehlstellen den Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (NaCl-Typ), $F\bar{4}3m$ (Zinkblende-Typ) und $Pm\bar{3}m$ (CsCl-Typ) zugeordnet werden können. In $Fm\bar{3}m$ und $F\bar{4}3m$ liegen die $[M(CN)_6]$ -Leerstellen statistisch zufällig verteilt vor, wohingegen in $Pm\bar{3}m$ eine Ordnung der Fehlstellen vorhanden ist [94, 104-109]. Je nach Struktur des PBA kann der Anteil der Fehlstellen im Kristallgitter über das stöchiometrische Verhältnis der Metallspezies z angegeben werden (Tab. 2.1). Ist $z = 1$ liegen keine $[M(CN)_6]$ -Leerstellen vor. Bei $z = 0,75$ sind 25 % der $[M(CN)_6]$ -Plätze, bei $z = 0,66$ sind 33 % der $[M(CN)_6]$ -Plätze und bei $z = 0,50$ sind 50 % der $[M(CN)_6]$ -Plätze unbesetzt. Weiterhin bestimmt dieses Verhältnis die im Kristallgitter vorhandene Art des vorliegenden Wassers. Gilt $z < 1$ kann angenommen werden, dass Wasser sowohl in den kubischen Lücken (zeolithisches Wasser), als auch an die Metallspezies koordiniert vorliegt, wohingegen bei $z = 1$ lediglich an Metallzentren koordiniertes Wasser vorhanden ist [101, 104, 110, 111].

Kristallisation

Die Synthese von PB und PBA findet nahezu ausschließlich über Fällungsreaktionen statt und beruht auf der Kristallisation der in Wasser unlöslichen PB- bzw. PBA-Spezies. Grundsätzlich wird als Kristallisation die Überführung eines Stoffes aus einer fluiden Phase in einen kristallinen Zustand (Zustand höchster Ordnung) bezeichnet. Die Kristallisation setzt sich aus Kristallkeimbildung und Kristallwachstum zusammen, wobei diese beiden Prozesse je nach System nacheinander oder gleichzeitig ablaufen können. Beide Prozesse setzen jedoch das Vorhandensein einer Übersättigung der Lösung voraus, welche durch Temperaturveränderung, Lösungsmittelentzug (z.B. Verdampfung) oder durch Zugabe eines Verdrängungsmittels (z.B. Zugabe org. Lösungsmittel zu wässrigen Salzlösungen) erreicht werden kann. Im Fall der Synthese von Preußisch Blau kommt es infolge einer chemischen Reaktion zur Bildung eines Produktes, welche durch eine geringe Löslichkeit in der Lösung übersättigt vorliegt („Fällungskristallisation“). In übersättigten Lösungen ist das System durch Kristallkeimbildung und Kristallwachstum bestrebt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der festen und der fluiden Phase einzustellen [112].

Die Keimbildung ist Voraussetzung für die Entstehung wachstumsfähiger Kristalle und kann grundsätzlich in primäre und sekundäre Keimbildung unterschieden werden. Liegen keine arteigenen Kristallkeime in der übersättigten Lösung vor, spricht man von primärer Keimbildung, welche weiterhin in homogene und heterogene Keimbildung unterschieden werden kann. Erstere kann als Keimentstehung aus „klaren“ Lösungen betrachtet werden, wobei es infolge zufälliger Zusammenstöße zwischen Elementarbausteinen A (z.B. einzelne Atome, Ionen oder Moleküle) zur Bildung von Molekülverbänden kommt. Dieser Vorgang ist schematisch in Gl. 2.12 dargestellt



Hier steht k_A für die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung und k_Z für die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls. Die gebildeten Kristallkeime sind stabil, wenn $k_A > k_Z$ gilt. Dies ist der Fall, wenn sich die freie Enthalpie ΔG des Systems nicht durch Änderung der Kristallkeimgröße L ändert. An diesem Punkt gilt Gl. 2.13.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial L} = 0 \quad \text{Gl. 2.13}$$

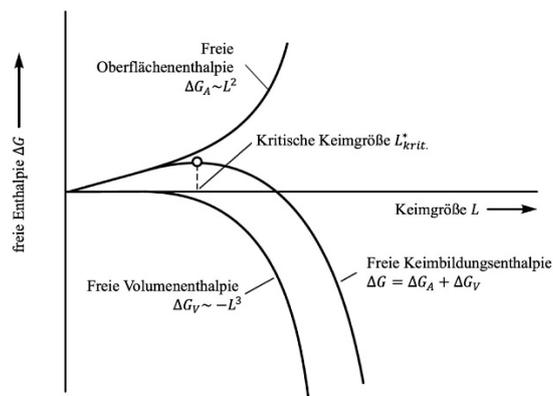


Abb. 2.14: Freie Keimbildungsenthalpie ΔG in Abhängigkeit der Keimgröße L nach [112].

Der prinzipielle Zusammenhang zwischen der Kristallkeimgröße L und der freien Enthalpie ΔG ist in Abb. 2.14 dargestellt. Die freie Enthalpie setzt sich dabei aus der freien Oberflächenenthalpie ΔG_A und

der freien Volumenenthalpie ΔG_V zusammen. Die freie Oberflächenenthalpie steigt mit zunehmender Oberflächenspannung γ_{CL} zwischen Kristalloberfläche und Lösung und mit zunehmender Kristalloberfläche A_K . Sie muss dem System zugeführt werden und nimmt daher positive Werte an. Die freie Volumenenthalpie wird bei der Festphasenbildung infolge eines abnehmenden Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses frei und nimmt daher negative Werte an.

An dem Punkt, an dem $k_A > k_Z$ gilt, ist die kritische Kristallkeimgröße L_{krit}^* erreicht, welche mit steigender Übersättigung abnimmt. Ist die Keimgröße L unterhalb der kritischen Keimgröße nimmt ΔG mit steigender Keimgröße zu, und die Stabilität des Kristallkeims sinkt ($k_A < k_Z$). Ist die Keimgröße oberhalb der kritischen Keimgröße nimmt ΔG mit steigender Keimgröße ab und es kommt zu weiteren Anlagerungsreaktionen (Kristallwachstum), welche aufgrund der Gesetzmäßigkeiten für gestörte Gleichgewichte allein ablaufen [112].

Entgegen der homogenen Keimbildung, welche ohne das Vorhandensein von Fremdpartikeln abläuft, müssen bei der heterogenen Keimbildung Fremdpartikel in der übersättigten Lösung vorhanden sein. Durch die vorhandene Fremdpartikeloberfläche ist die freie Oberflächenenthalpie herabgesetzt und die aufzubringende Keimbildungsarbeit erniedrigt. Weiterhin sind die kritischen Keimgrößen bei der heterogenen Keimbildung kleiner, da geringere Übersättigungen notwendig sind. Das Ausmaß der Absenkung ist abhängig von der Oberflächen- und Gitterstruktur der Kristalle, den Oberflächen und der Übersättigung. Die Oberflächen der Fremdpartikel bilden den Ausgangspunkt für die Anlagerung von Elementarbausteinen [112, 113].

Neben der primären Keimbildung, während derer Keime ohne das Vorhandensein arteigener Kristalle gebildet werden, liegen bei der sekundären Keimbildung arteigene Kristalle in einer übersättigten Lösung vor. Dabei kann man zwischen scheinbarer und echter Sekundärkeimbildung unterscheiden. Erstere liegt vor, wenn z.B. Impfkristalle in eine übersättigte Lösung eingebracht werden. Dadurch kommt es zur Ablösung von Kristallstaub von der Oberfläche des Impfkristalls, welcher wiederum als Kristallkeimquelle fungieren kann („Initial Breeding“). Die echte Sekundärkeimbildung beruht auf Kollisionen zwischen in der Lösung vorhandener Kristalle untereinander („Attrition Breeding“) und Kollisionen mit mechanischen Bauteilen z.B. Rührelemente („Contact Nucleation“). Durch diese Kollisionen kommt es infolge des Abriebs zur Entstehung von Bruchstücken, welche im Anschluss als Kristallkeim zur Verfügung stehen [113].

Sind in einer übersättigten Lösung Kristallkeime durch primäre bzw. sekundäre Keimbildung vorhanden, setzt das Kristallwachstum an der Oberfläche dieser Keime ein. Die Triebkraft ist die Übersättigung der Lösung. Während des Kristallwachstums finden simultan zwei Prozesse statt. Auf der einen Seite werden die Elementarbausteine durch Konvektion und Diffusion zum Kristall transportiert. Dort werden diese dann in einem zweiten Prozess durch Integration und Einbaureaktionen an der Oberfläche des Kristalls eingebracht [114]. Während des konvektiven und diffusiven Transports kommt es zur Ausbildung einer Diffusionsgrenzschicht und einer Reaktionsschicht an der Oberfläche des Kristalls, wobei ein Konzentrationsgefälle Δc als Triebkraft fungiert. Innerhalb dieser Diffusionsgrenzschicht kommt es zur Oberflächendiffusion der Elementarbausteine, welche durch den Einbau der Bausteine an einer energetisch günstigen Stelle beendet wird, wobei die Einbaureaktion als Grund für das Konzentrationsgefälle betrachtet werden kann. Je nachdem ob die Diffusion oder der Einbau der Elementarbausteine schneller abläuft, spricht man von Diffusionslimitierung oder Integrationslimitierung (Abb. 2.15) [112].

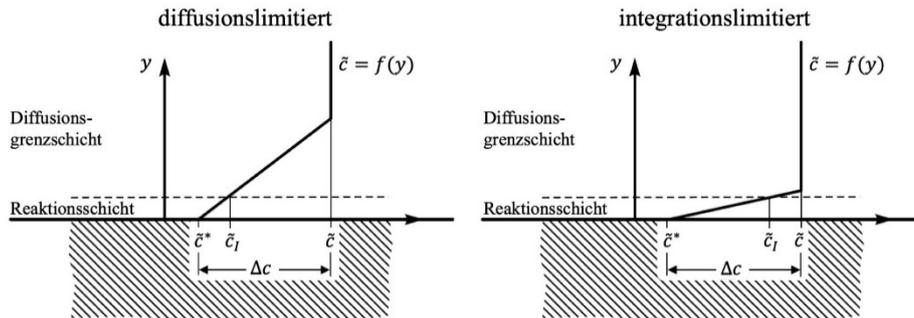


Abb. 2.15: Konzentrationsverlauf bei Diffusions- bzw. Integrationslimitierung nach [112].

Das Konzentrationsgefälle Δc setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Anteil liegt in der Diffusionsgrenzschicht vor und kann mit dem Term $(\tilde{c} - \tilde{c}_l)$ beschrieben werden, wobei \tilde{c} die Konzentration innerhalb der Diffusionsgrenzschicht und \tilde{c}_l die Konzentration am Übergang zwischen Diffusionsgrenzschicht und Reaktionsschicht sind. Der zweite Anteil des Konzentrationsgefälles liegt in der Reaktionsschicht vor und wird als Term $(\tilde{c}_l - \tilde{c}^*)$ beschrieben, wobei \tilde{c}^* die Konzentration an der Oberfläche darstellt. Liegt nun eine Diffusionslimitierung vor kann angenommen werden, dass der erste Anteil überwiegt, es gilt somit $(\tilde{c} - \tilde{c}_l) \gg (\tilde{c}_l - \tilde{c}^*)$. Bei Vorhandensein einer Integrationslimitierung kann angenommen werden, dass der zweite Anteil überwiegt und $(\tilde{c} - \tilde{c}_l) \ll (\tilde{c}_l - \tilde{c}^*)$ gilt [112].

Die Einbaureaktion erfordert ein gewisses Angebot an energetisch günstigen Einbauplätzen an der Oberfläche und in der Gitterstruktur. Dabei können Flächenkeime als Ausgangspunkt für die Bildung einer neuen Lage von Gitterbausteinen auf der Kristalloberfläche sein. In realen Kristallen finden sich häufig Stör- oder Fehlstellen, welche zu Versetzungen an der Oberfläche führen. Die Austrittsstellen dieser Versetzungen können energetisch günstige Flächenkeime für Anlagerungen (Kristallwachstum) darstellen [113].

Liegen in einer Lösung Primärpartikel vor, welche durch Kristallkeimbildung- und Kristallwachstum gebildet und gewachsen sind, können durch Kollision dieser Partikel untereinander bzw. mit Partikelkollektiven größere Partikelverbände entstehen. Diese Kollisionen werden maßgeblich von anziehenden Kräften (z.B. van-der-Waals-Kräften) und abstoßenden-repulsiven Kräften (z.B. elektrostatische Kräfte) beeinflusst. Infolge der Kollision kann es zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten kommen. Erstere werden gebildet, wenn keine Übersättigung in der Lösung vorliegt und können unter geringem mechanischem Kraftaufwand wieder zerstört (redispersiert) werden [115]. Aggregierte Partikel können jedoch bei Anwesenheit einer übersättigten Lösung zu Agglomeraten zusammenwachsen [116]. Diese Agglomerate sind durch das Vorhandensein chemischer Bindung zwischen den Partikeln gekennzeichnet und benötigen zur Redispersierung einen höheren Energieaufwand. Im Gegensatz zum Kristallwachstum ist bei der Agglomeration und Aggregation die Übersättigung nicht die primäre Triebkraft für die Verbindung von Partikeln. Es sind jedoch zwei Vorgänge für die Verbindung von zwei oder mehreren Partikeln notwendig [112]:

- Kollision zwischen den Partikeln,
- Haften zwischen den Partikeln (entweder durch Partikelkräfte bei Abwesenheit von Übersättigung oder durch Ausbildung von chemischen Bindungen bei Vorhandensein von Übersättigung).

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Partikeln wurde auf der Grundlage der repulsiven und attraktiven Kräfte zwischen den Teilchen, die DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) entwickelt [112, 117, 118]. Mithilfe dieser Theorie kann die

Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen in Abhängigkeit des Partikelabstands beschrieben werden. Dieser Zusammenhang ist vereinfacht in Abb. 2.16 dargestellt.

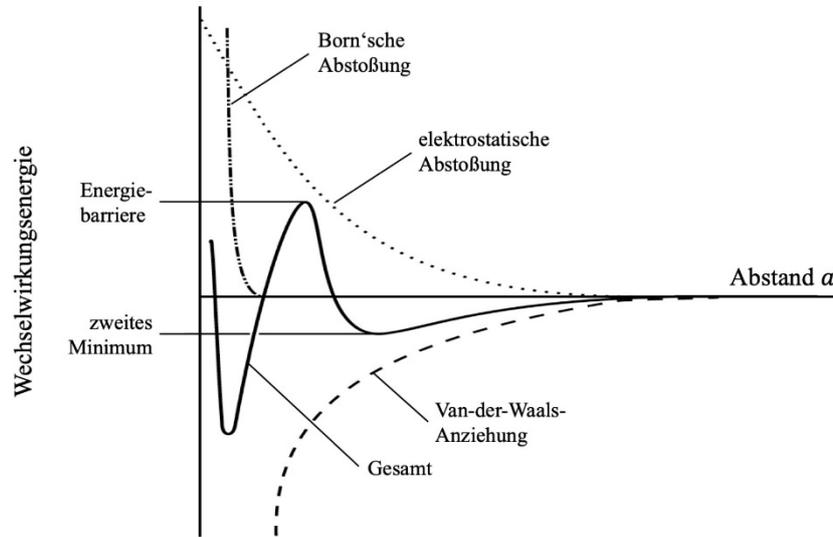


Abb. 2.16: Zusammenhang zwischen Wechselwirkungsenergie und Partikelabstand a nach der DLVO-Theorie nach [112, 117].

Folgende grundlegende Aussagen werden mit der DLVO-Theorie getroffen [112]:

- In verdünnten Lösungen führen hohe Oberflächenladungen zu weitreichenden Abstoßungskräften und behindern somit die Aggregation und Agglomeration.
- In konzentrierten Lösungen können Teilchen ein kinetisch stabiles Kolloid bilden bzw. je nach Konzentration dispergiert vorliegen.
- Mit abnehmender Oberflächenladung wird die Verbindung der Partikel (Aggregation und Agglomeration) verstärkt.
- Geht die Wechselwirkungsenergie gegen 0 tritt keine Hemmung der Partikelverbindung auf.
- Gehen das elektrische Potential bzw. die Oberflächenladungen der Partikel gegen 0, dominieren die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte.

2.2.2 Porenerzeugung in Preußisch Blau Analoga

Die Porenstrukturen von Preußisch Blau und Preußisch Blau Analoga werden grundsätzlich von der Kristallstruktur des PB bzw. PBA, sowie der Aggregation und Agglomeration während der Fällungskristallisation beeinflusst. Wie nahezu alle Koordinationspolymere weisen PB und PBA ähnlich den metallorganischen Gerüstverbindungen (MOF's) aufgrund der regelmäßigen Kristallstruktur Poren auf. Dabei kann grundsätzlich zwischen Poren unterschieden werden, welche infolge von Fehlstellen vorliegen und Poren, welche als Hohlräume innerhalb der kubischen Elementarzelle vorliegen und somit die Zugänge zu den größeren Fehlstellenporen bilden (Abb. 2.17). In typischen PBA's, welche aus M^{II} -Salzen und $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ hergestellt wurden, sind infolge der Ladungsneutralität nur $M^{II}:M^{III}$ -Verhältnisse von 2:3 möglich. Durch dieses Verhältnis sind bei der Ausbildung der kubischen Einheitszelle 33 % der $[M(CN)_6]$ -Oktaederplätze nicht besetzt. Diese Fehlstellenporen besitzen Durchmesser von ca. 8,5 Å, was der effektiven Größe eines $[M(CN)_6]$ -Oktaeders entspricht [119, 120]. Diese Poren sind im Normalfall mit zeolithischem Wasser gefüllt, welches über Wasserstoffbrückenbindungen mit an Metallzentren-koordiniertem Wasser verbunden ist. Die Freilegung dieser Poren kann vergleichsweise einfach über die thermische Entfernung des Wassers erfolgen. Im Temperaturbereich bis 100°C zeigen Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} - und Zn^{2+} -

basierte PBA einen Massenverlust von bis zu 30 %, was ca. 14 H_2O -Molekülen pro Formeleinheit entspricht [105]. Aufgrund der Länge der CN -Brücken (ca. 4,5 Å) sind die größeren Fehlstellenbedingten Poren über Fenster zugänglich. Aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften der Metallionen ist die Größe der Einheitszelle abhängig von den Metallen, aus denen das PBA aufgebaut ist. Eine allgemeine Reihenfolge für die Einheitszellengröße kann als $Cu < Ni < Co < Mn < Zn < Cd$ angenommen werden. Cu -basierte PBA weisen dabei die kleinste Einheitszelle auf. Als Grund für dieses Verhalten kann die Donor-Fähigkeit der CN -Liganden Elektronen aus den 5σ -Orbitalen (antibindender Charakter) abzugeben, sowie die Elektronenverteilung von Cu^{2+} bei Aufnahme der Elektronen ($3d^{10}$) herangezogen werden. Dieses Verhalten führt zu vergleichsweise starken Wechselwirkungen zwischen Cu und den CN -Liganden und somit zu kürzeren $Cu-N \equiv C-Fe-C \equiv N-Cu$ -Bindungen [120].

Roque et al. konnte mittels Stickstofftieftemperatur-Adsorption nachweisen, dass in Cu - und Co -basierten PBA Mesoporen infolge der Aggregation kleinerer Kristallite gebildet werden können. Die Isothermen der Fällungsprodukte zeigen dabei stark ausgeprägte Hysteresen oberhalb eines p/p_0 -Wertes von 0,8, welche auf das Vorhandensein von Mesoporen zurückgeführt wurde. Analog dazu zeigten röntgendiffraktometrische Untersuchungen für Cu - und Co -basierte PBA kleinere Kristallitgrößen im Vergleich zu Mn -, Zn -, Ni - und Cd -basierte PBA. Alle Fällungsprodukte wiesen Plateaubereiche infolge der Mikroporenfüllung auf, wobei jedoch sich die Höhe der Plateaus aufgrund unterschiedlicher Zugänglichkeiten der Poren für N_2 , infolge unterschiedlicher Einheitszellengrößen, unterscheidet [119].

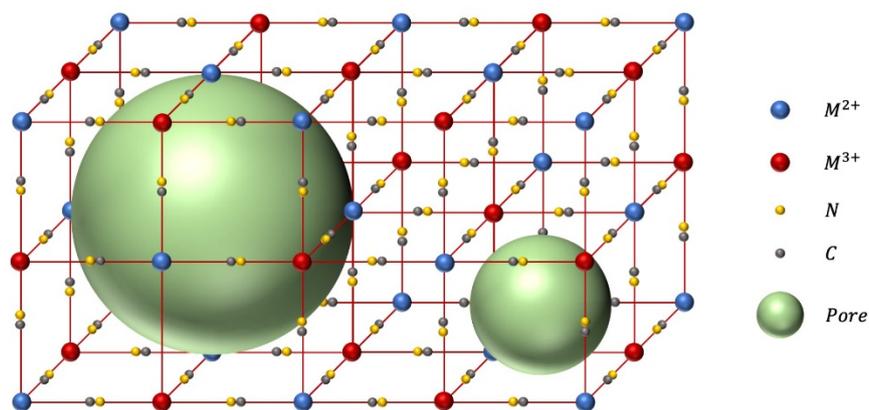


Abb. 2.17: Kristallstruktur von PB und PBA mit größeren, durch Fehlstellen erzeugte Poren und kleineren Netzwerkporen nach [119].

Die Veränderung der Ligandensphäre der einzelnen Metallzentren bietet die Möglichkeit Einfluss auf die Porenstruktur zu nehmen. Roy et al. [121, 122] zeigte, dass die Zugabe von Alkylpyrazoniumsalzen während der Fällung von PBA zu mesoporösen Strukturen führt. Dabei findet in einem ersten Schritt ein Austausch eines Cyanoliganden der Hexacyanoferrat(III)-Spezies gegen ein Alkylpyrazonium-Ion statt. Eine anschließende Fällung wird durch die Zugabe eines zweiwertigen Metallsalzes eingeleitet. Infolge des amphiphilen Tensidcharakters der Alkylpyrazonium-Pentacyanoferrat-Spezies, fungiert dieses als Templat, wobei die unpolaren Alkylketten nach innen gerichtet sind und die polaren Pentacyano-Reste in einer äußeren Schicht während der Metallsalzzugabe zum PBA verbrückt werden (Abb. 2.18 A). Roy et al. [121] schlugen für das Fällungsprodukt nach der Templatentfernung eine idealisierte mesoporöse hexagonal-geordnete Struktur vor, welche jedoch aufgrund der Instabilität während der Templatentfernung bis heute nicht beobachtet werden konnte (Abb. 2.18 B).

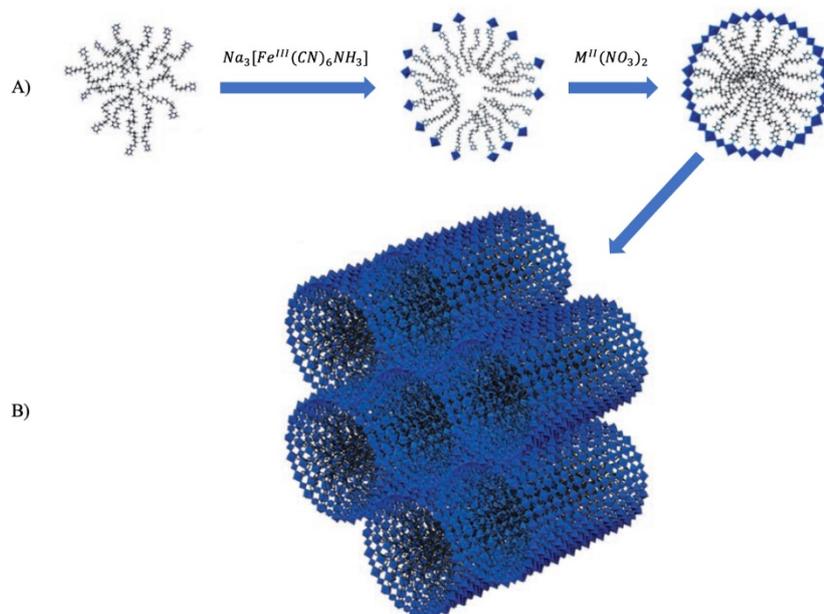


Abb. 2.18: Syntheseweg mesoporöser geordneter PBA durch Verwendung von Alkylpyrazonium-Salzen (A) und idealisierte Struktur eines mesoporösen hexagonalen PBA (B) nach [122].

Eine Methode mesoporöse Koordinationspolymere, ohne die Verwendung eines Templats, zu synthetisieren bietet die Erzeugung von kristallinen Mesostrukturen durch gezielte Bildung und Aggregation von Nanokristallen. Durch die geeignete Wahl der Reaktionszeiten und Lösungsmittel kann gezielt die Kristallitgröße und infolgedessen die Porengröße beeinflusst werden. Weiterhin kann ein „Anlösen“ der Porenwände durch das Lösungsmittel erfolgen und somit die Porosität in Abhängigkeit der Reaktionszeit und des verwendeten Lösungsmittels maßgeschneidert werden. Diese Methode wurde erstmals von Yue et al. für die Synthese von mesoporösen metallorganischen Gerüstverbindungen (MOF's) vorgeschlagen und anschließend auf die Synthese von Preußisch Blau Analoga übertragen [123, 124]. Bei der Fällung von *Ni*-basierten PBA's konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Wasser als Lösungsmittel durch die Verlängerung der Reaktionszeit die Größe der *Ni*-PBA-Kristallite von 11 nm (2 h), auf 13 nm (18 h) bis auf 26 nm (78 h) zunahm. In einem ersten Schritt werden durch die Reaktion der Ni^{2+} -Spezies und der Hexacyanoferrat(II)-Spezies Nanokristalle erzeugt, welche im Anschluss mesoporöse Aggregate bilden. Eine Stabilisierung der Nanopartikel kann über die Koordination von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) an der PBA-Oberfläche erfolgen, wobei die Amidgruppe koordinativ an die Metallzentren des PBA bindet. Durch diese Koordination an der Oberfläche der Nanopartikel wird die Oberflächenspannung reduziert, was zu einer Unterdrückung der spontanen Aggregation und einer Stabilisierung der Nanopartikel führt. Diese Stabilisierung kann jedoch aufgrund der hohen Oberflächenenergie und der nur teilweise vorliegenden Bedeckung nicht konstant aufrechterhalten werden, wodurch es zu einem schrittweisen Wachstum und einer kontrollierten Aggregation zu größeren poröse Partikelverbänden (Aggregate) kommt [125, 126]. Ein ähnlicher Stabilisierungseffekt kann unter Verwendung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) beobachtet werden und wird gezielt zur Synthese von PB- und PBA-Nanopartikeln genutzt [127, 128]. In einem zweiten Schritt bzw. zeitgleich mit dem ersten Schritt finden Auflöse- und Abscheidungsprozess an der Oberfläche der aggregierten Partikel statt. Infolgedessen wachsen diese Aggregate zusammen und bilden einzelne Agglomerate wobei die Mesoporen in Makroporen transformiert werden [123]. Der von Yue et al. beschriebene Mechanismus basierend auf der Aggregation und Wachstum ist in Abb. 2.19 schematisch dargestellt.

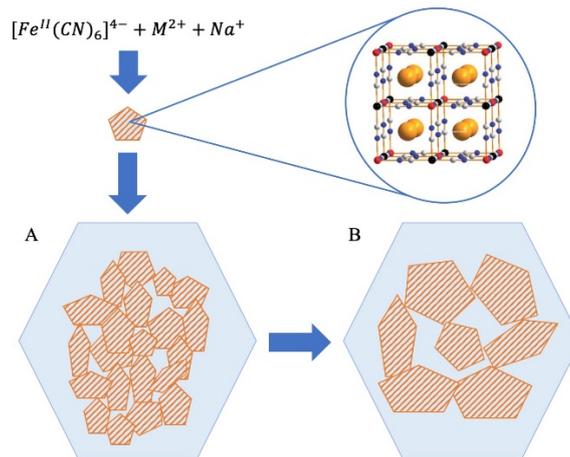


Abb. 2.19: Schematische Darstellung der Bildung mesoporöser Aggregate (A) und Transformation zu makroporösen Strukturen (B) durch Aggregation und Wachstum nach [123].

Die Synthese von PBA unter hohen Temperaturen bzw. hohen Drücken in Lösung bietet die Möglichkeit direkten Einfluss auf die resultierende Partikel, infolge der Beeinflussung der Kristallisation und so indirekt Einfluss auf die Porengröße zu nehmen. Diese Synthesemethode wird auch als Solvothermalsynthese bzw. bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel Hydrothermalsynthese bezeichnet.

Wie bereits zuvor gezeigt, beruht das Kristallwachstum auf dem diffusiven Transport der Elementarbausteine zu Oberfläche der Kristallkeime und der an der Oberfläche stattfindenden Einbaureaktion. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D in Lösungen kann über die Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 2.14) unter Einbezug der Boltzmann-Konstante k_B , der dynamischen Viskosität η und dem Teilchenradius r beschrieben werden.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Einbaureaktion k_r kann mit dem Arrhenius-Ansatz (Gl. 2.15) beschrieben werden [112].

$$k_r = k_{r,0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{RT}\right) \quad \text{Gl. 2.15}$$

Hierbei sind $k_{r,0}$ die Aktionskonstante, ΔE_r die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante. Wird die Fällung und Kristallisation der PBA unter hohen Temperaturen, beispielsweise in Autoklaven durchgeführt, zeigt sich, dass das Kristallwachstum deutlich schneller abläuft und größere Nanopartikel gebildet werden. Weiterhin begünstigen solvothermale Bedingungen Prozesse wie z.B. die Ostwald-Reifung von Kristallen. Kleinere Kristalle bzw. Nanopartikel sind in einigen Lösungsmitteln unter normalen Bedingungen unlöslich, können aber unter erhöhter Temperatur aufgelöst werden. Dies führt zu einem Wachstum größerer Kristalle auf Kosten kleinerer Kristalle [129]. Yue et al. [130] konnte zeigen, dass durch eine solvothermale Behandlung des suspendierten Ni-basierten PBA-Fällungsprodukts bei 150°C für 72 h die resultierende Partikelgröße deutlich erhöht werden konnte. Das unbehandelte Fällungsprodukt wies spezifische BET-Oberflächen von 243 m²·g⁻¹ und Porendurchmesser von 31 nm auf, wohingegen eine solvothermale Behandlung zu einer Reduzierung der BET-Oberfläche um 86 % auf 34 m²·g⁻¹ und eine Vergrößerung des Porendurchmesser auf > 250 nm führte.

2.2.3 Mischmetalloxidsynthese über Preußisch Blau Analoga

Die Synthese von Metalloxiden bzw. Mischmetalloxiden, ausgehend von PBA als Precursor ist bereits vereinzelt in der Literatur beschrieben. Die homogene Verteilung der Metalloxide im resultierenden Produkt, infolge der direkten Nachbarschaft der Metallatome auf molekularer Ebene im Precursor führt zu einem starken Augenmerk auf die Synthese metalloxidbasierter Katalysatoren über diese Route [131-135]. Jedoch zeigt sich in den letzten Jahren ein gesteigertes Interesse an der Herstellung von Anoden-Materialien für *Li*-Ionen-Batterien [136], hochleistungs-Elektrobauteilen [137], sowie Drug-Carrier für medizinische Anwendungen [138, 139].

Zhang et al. [131] zeigte die Synthese von *Mn-Co*-basierten Spinellen ($Mn_xCo_{3-x}O_4$) über einen zweistufigen Prozess. In einem ersten Schritt wurde ausgehend von $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ und $K_3[Co(CN)_6]$ das PBA $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ synthetisiert. Die Verwendung von PVP als sog. „capping agent“ führte zu einer formkontrollierten Synthese und zur Bildung von kubischen Partikeln, infolge der Selbstorganisation von PBA-Nanopartikeln. Durch Partikelwachstum, infolge der Ostwald-Reifung wurden PBA-Partikel mit Durchmesser von 468 nm beobachtet, welche wenig Defekte aber das Vorhandensein einer Porenstruktur aufwiesen. Durch eine thermische Zersetzung dieser PBA bei 450°C für 2 h konnte in einem zweiten Schritt das entsprechende Mischmetalloxid erzeugt werden. TGA-Untersuchungen zeigten dabei einen Gesamtmasseverlust von 50,6 %, wobei die Zersetzung in zwei Schritten ablief. In einem ersten Schritt zwischen 25°C und 200°C erfolgt die Entfernung von Wasser. Während des zweiten Schrittes zwischen 300°C und 400°C erfolgten die sukzessive Zersetzung des PBA und die Erzeugung des Mischmetalloxides. Aufgrund einer niedrigen Aufheizrate während der Thermobehandlung konnte ein Erhalt der kubischen Form im resultierenden Mischmetalloxid $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($= Mn_xCo_{1-x}Co_2O_4$) erreicht werden, wobei die Partikelinnenräume hohl waren (Abb. 2.20).

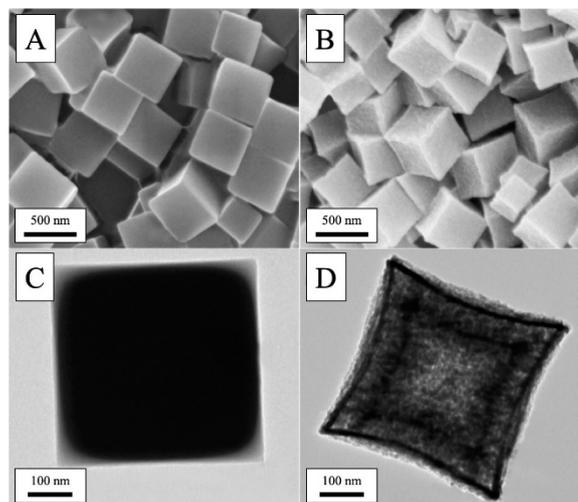


Abb. 2.20: Elektronenmikroskopische Aufnahmen des *Mn-Co*-basierten PBA (A - SEM-Aufnahme, C - TEM-Aufnahme) und des *Mn-Co*-basierten Mischmetalloxid mit innerem Hohlraum (B - SEM-Aufnahme, D - TEM-Aufnahme nach [131]).

Diese innere Kavität kann als Resultat des sog. „Kirkendall-Effektes“ betrachtet werden. Dieser besagt, dass es durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Elemente während der thermischen Behandlung zu einer nicht-Gleichgewichtsdiffusion kommt. Infolgedessen bilden sich Leerstellen, welche im weiteren Verlauf wachsen und somit die entsprechenden Hohlräume bilden. Die thermische Zersetzung der PBA führt zur Ausbildung einer dünnen Oxidschicht an der Außenseite der Partikel, welche den inneren PBA-Teil von der O_2 -Atmosphäre abschirmt. Durch in der Schicht vorhandene Poren erfolgt jedoch eine langsame Diffusion von O_2 ins Innere der Partikel, wobei außerdem eine nach Außen gerichtete Diffusion von Metall-Ionen eintritt. Infolge der höheren Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen im Vergleich zu O_2 bilden sich Leerstellen welche im weiteren Verlauf den inneren

Hohlraum bilden [85, 140]. Der *Kirkendall-Effekt* wird häufig im Zusammenhang mit der Synthese von Metalloxid-basierten Nanokäfigen (engl. „nanocubes“) und hochporösen Mischmetalloxiden ausgehend von Preußisch Blau Analoga beschreiben [136, 141-143].

Das von Zhang synthetisierte Mischmetalloxid $Mn_xCo_{3-x}O_4$ zeigte während EDX-Untersuchungen eine homogene Verteilung von Mn und Co, wobei mittels XPS das Vorhandensein von Mn^{2+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} sowie Co^{2+} und Co^{3+} nachgewiesen wurde. Mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption konnten Typ IV-Isothermen mit zwei charakteristischen Hystereseschleifen beobachtet werden. Die erste Hysterese zwischen $p/p_0 = 0,4 - 0,7$ kann Mesoporen in den Käfigwänden zugeschrieben werden. Die zweite Hystereseschleife ($p/p_0 = 0,75 - 1,0$) resultiert aus den inneren makroporösen Hohlräumen der Mischmetalloxidpartikel. Weiterhin konnte eine bimodale Porenverteilung mit Porengrößen von 11 nm und 89 nm beobachtet werden, wobei die spezifische BET-Oberfläche $77,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ betrug. Das Mischmetalloxid wurde als Katalysator während der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit NH_3 (NH_3 -SCR-De NO_x) bei einer Raumgeschwindigkeit von 38.000 h^{-1} getestet und zeigte bereits bei 85°C 50 % Umsatz an NO . Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 150°C konnte der Umsatz auf 99 % gesteigert werden. Zhang et al. führten diesen erhöhten Umsatz bei vergleichsweise geringen Temperaturen auf die Wandporosität und die hohlen Partikelinnenräume, sowie auf die homogene Verteilung der Metalle zurück. Weiterhin wurde das Auftreten von Mn^{4+} , Co^{3+} und verschiedenen Sauerstoffspezies in Oberflächenregionen, sowie die Wechselwirkung zwischen dem Manganoxid und Cobaltoxid als begünstigend für die katalytische Aktivität angesehen.

Über eine ebenfalls zweistufige Syntheseprozedur konnte Zakaria et al. [95] poröse Co-basiert und Co-Fe-basierte Nanokäfige erzeugen. Ausgehend von $CoCl_2$ bzw. $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ konnten durch die Zugaben von $K_3[Co(CN)_6]$ die PBA $Co_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$ bzw. $Fe_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$ als Fällungsprodukt erzeugt werden. Die Zugabe von des Chelatisierungsagens Trinatrium-Citrat konnte die Keimbildung verlangsamt werden, wodurch es im Verlauf der Synthese zu einem verstärkten Kristallwachstum und zur Entstehung größerer Partikel im Bereich von ca. 200 nm kam. Durch eine anschließende thermische Behandlung der getrockneten Fällungsprodukte bei 260°C für 4 h konnten diese in die jeweiligen Metall- bzw. Mischmetalloxide umgewandelt werden. Mittels TGA-DTA-MS konnten während der Zersetzung exotherme Peaks bei $260^\circ\text{C} - 310^\circ\text{C}$ (Entstehung CO_2 und N_2O) und 470°C (N_2 und CO) beobachtet werden [144]. Durch Röntgenbeugungs-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die PBA phasenrein waren und eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur aufwiesen. Die Reflexe des kalzinierten Co-basierten PBA $Co_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$ konnten mittels XRD eindeutig Co_3O_4 zugeordnet werden, wobei mittels XPS sowohl Co^{2+} , als auch Co^{3+} nachgewiesen werden konnte. Die XRD-Reflexe des kalzinierten Fe-Co-basierten PBA $Fe_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$ konnten den typischen Spinellreflexen zugeordnet werden, wobei die Struktur der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ entspricht. Mittels XPS konnte das Verhältnis $Co^{2+}:Co^{3+}:Fe^{3+}$ und die Summenformel $Co_{1,0}^{II}Co_{0,2}^{III}Fe_{1,8}^{III}O_4$ bestimmt werden, wobei das Verhältnis von $Co:Fe$ von 1,2:1,8 mittels ICP-OES bestätigt wurde.

Ein ähnlicher Ansatz wurde von Kumar et al. [133] zur Erzeugung von Mischmetalloxiden, bestehend aus NiO , $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ angewandt. In einem ersten Schritt wurde durch Zugabe einer wässrigen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung zu einer wässrigen $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ -Lösung das entsprechende Preußisch Blau Analoga $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ erzeugt. Wie bereits bei Zakaria et al. gezeigt konnte durch die Zugabe von Trinatrium-Citrat die Keimbildung verlangsamt werden, wodurch sich definierte kubische PBA-Partikel bilden konnten. Diese kubischen Partikel wiesen Kantenlängen von ca. 350 nm auf und konnten durch eine thermische Behandlung bei 350°C für 2 h unter Formerhalt zu dem entsprechenden Ni-Fe-basierten Mischmetalloxid umgewandelt werden. Während der thermischen Umwandlung kam es infolge der Zersetzung der Cyano-Liganden im Bereich zwischen 240°C und 360°C zu einer Verringerung der Kantenlänge der kubischen Partikel auf ca. 200 nm, welche von einem Masseverlust von ca. 22 % begleitet wurde. Mittels EDX-Untersuchungen konnte im kalzinierten Produkt die homogene Verteilung von Ni und Fe bestätigt werden und ein $Ni:Fe$ -Verhältnis von 3:2 bestimmt werden, welches dem

Verhältnis im PBA-Precursor entspricht. Durch XRD-Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich das kalzinierte Mischmetalloxid aus kubisch-flächenzentriertem NiO ($Fm\bar{3}m$), kubischem $\gamma-Fe_2O_3$ ($P4_132$) und rhomboedrischem $\alpha-Fe_2O_3$ ($R\bar{3}c$) zusammensetzt. Das Vorhandensein einer definierten Porenstruktur im kalzinierten Produkt konnte mittels TEM bestätigt werden, wobei von Kumar et al. festgehalten wurde, dass der Volumenverlust während der Zersetzung der Cyano-Liganden die bereits im PBA vorhandene Porosität deutlich erhöht. Mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption konnte für die im ersten Schritt erzeugten kubischen PBA-Partikel, aufgrund des Vorhandenseins von Mikroporen Isothermen des Typ I beobachtet werden, wobei die spezifische BET-Oberfläche bei $313\text{ m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt wurde. Durch die Kalzinierung und die eingetretene Erhöhung der Porosität wurden im kalzinierten Produkt eine Isotherme des Typ IV und eine H1-Hysterese beobachtet, was auf das Vorhandensein von Mesoporen infolge von Agglomeration einheitlicher Partikel schließen lässt. Durch die Zerstörung der Mikroporen, infolge der Porenaufweitung trat eine Abnahme der BET-Oberfläche um 90 % im Vergleich zum PBA auf $30,1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ auf.

2.3 Spinelle

Spinelle sind Verbindungen des Typs AB_2O_4 . A und B stehen hierbei für verschiedene Kationen, welche in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen. Am weitesten verbreitet sind Spinelle mit A^{2+} und B^{3+} . Es sind jedoch auch andere Wertigkeiten bekannt, wie z.B. A^{6+}/B^{1+} und A^{4+}/B^{2+} .

Es sind verschiedene Spinellstrukturen bekannt, welche sich in Abhängigkeit der Metallart und des Ionenradius bilden:

1. Die Elementarzelle der **normalen Spinellstruktur** besteht aus 32 kubisch-dichtest-gepackten O^{2-} -Ionen, welche somit 64 Tetraederlücken und 32 Oktaederlücken bilden. 8 der 64 Tetraederlücken sind mit A^{2+} und die Hälfte der Oktaederlücken sind mit B^{3+} besetzt, wodurch jedes O^{2-} -Ion verzerrt tetraedrisch von einem A^{2+} und drei B^{3+} umgeben ist. Beispiele für normale Spinelle sind die Verbindungen $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MnMn_2O_4$ (Mn_3O_4) und $FeCr_2O_4$.
2. Die Elementarzelle der **inversen Spinellstruktur** besteht ebenfalls aus 32 kubisch-dichtest-gepackten O^{2-} -Ionen. Hier ist jedoch die Hälfte der Tetraederlücken mit B^{3+} und die Oktaederlücken mit A^{2+} besetzt sind (Abb. 2.21). Die Bildung dieser inversen Spinellstruktur ist auf unterschiedliche Gitterenergien und Ligandenfeldstabilisierungsenergien zurückzuführen [71]. Beispiele für inverse Spinelle sind z.B. $FeFe_2O_4$ (Fe_3O_4), $CoFe_2O_4$ und $NiFe_2O_4$.
3. Eine weitere Spinellstruktur bilden die **ungeordneten Spinelle**. Hierbei sind A^{2+} und B^{3+} statistisch auf die vorhandenen Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt. Ein Beispiel für einen ungeordneten Spinell ist die Verbindung $NiAl_2O_4$.

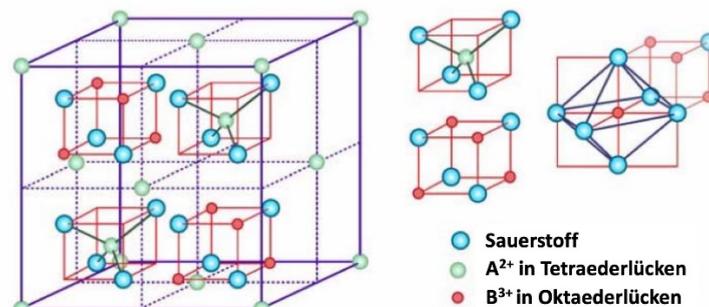


Abb. 2.21: Elementarzelle der inversen Spinellstruktur nach [145].

Neben den bereits in Kap. 2.1 und Kap. 2.2 vorgestellten Herstellungsmethoden ist die Synthese von Spinellen und Spinellstrukturen über weitere Routen möglich. Hierbei werden im nächsten Abschnitt kurz die CVD-Methode und die Co-Fällung vorgestellt.

Laut IUPAC wird die Abscheidung durch Adsorption oder Reaktion aus der Gasphase als „*chemical vapor deposition*“ (CVD) bezeichnet [146]. Als vielseitige Methode zur Synthese von Katalysatoren ist sie eine vergleichsweise simple und flexible Technik, um Zielverbindungen auf Materialien verschiedenster Formen und Größen abzuscheiden. Es lassen sich somit nahezu alle metallischen und nichtmetallischen Materialien, sowie weitere Verbindungen (Oxide, Carbide und Nitride) herstellen [147].

Die Wahl der passenden Ausgangsstoffe ist essentiell, wobei diese jedoch gewisse Voraussetzungen erfüllen sollten:

- Stabilität bei Raumtemperatur,
- Ausreichende Flüchtigkeit bei niedrigen Temperaturen,
- Herstellbarkeit mit hoher Reinheit,
- Fähigkeit ohne Nebenreaktion auf dem Trägermaterial zu reagieren.

Tab. 2.2: Ausgewählte Beispiele für Precursoren in der CVD [147].

Precursorart	Beispiel
Metallcarbonyle	$Co_2(CO)_8$ $Ni(CO)_4$
Metallchloride	$TiCl_4$ $ZrCl_4$
Metallalkoxide	$Ti(OC_2H_5)_4$ $Zr(OC_2H_5)_4$
Metallorganische Verbindungen	$Fe(C_5H_5)_2$

Eine CVD-Reaktion kann grundsätzlich in offenen oder geschlossenen Reaktoren ablaufen. Bei der Reaktion im geschlossenen Reaktor werden die festen Precursoren zusammen mit dem Trägermaterial vorgelegt. Nach dem Verschließen des Reaktors wird dieser aufgeheizt, sodass die festen Precursoren in die Gasphase übergehen und anschließend mit dem Träger reagieren. Im offenen Reaktor werden ein Trägergas und der gasförmige Precursor kontinuierlich hinzu dosiert und fließen bei der jeweils für die Reaktion benötigten Temperatur durch den Reaktor.

Kouotou et al. [148] konnte mittels CVD dünne $CoFe_2O_4$ -Filme, ausgehend von $Fe(acac)_3$ und $Co(acac)_3$ herstellen. Die in Ethanol gelösten Precursoren wurden in einen N_2/O_2 -Trägerstrom eingebracht und dem Reaktor bei 220°C kontinuierlich zugeführt. Bei 400°C erfolgte die Abscheidung auf verschiedene Trägermaterialien (Stahl, Silizium-Wafer, Glas). Die Entstehung von $CoFe_2O_4$ bei 400°C konnte Kouotou mittels XRD-Untersuchungen nachweisen. Mittels EDX wurde ein Verhältnis von Co zu Fe von 0,5 im resultierenden Material bestimmt. Weiterhin konnte eine katalytische Aktivität für die Oxidation von CO , Propan, n-Butan und Dimethylether nachgewiesen werden. $CoFe_2O_4$ - und $CuFe_2O_4$ -Nanoröhren konnten von Kohli et al. [149] auf einem anodisierten Al_2O_3 -Träger abgeschieden werden. Ausgehend von den Precursoren $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_3$ und $Co(acac)_3$ wurden diese in eine O_2 -Strom eingebracht. In einem Zweizonenofen erfolgte dann im kontinuierlichen Strom die Abscheidung auf einem auf 450°C temperierten Al_2O_3 -Träger. Im Anschluss an die Abscheidung wurde das Trägermaterial mittels $NaOH$ entfernt und die Nanoröhren erneut bei 450°C kalziniert. Eine anschließende XRD-Untersuchung konnte die Existenz der jeweiligen Spinelle belegen.

Die Co-Fällung stellt eine weitere Methode zur Synthese von Spinellen dar. Hierbei werden einer wässrigen Lösung der verschiedenen Metallsalze Fällungsagenzien (z.B. $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_4OH) zugesetzt. Infolge des pH-Anstiegs, tritt die Fällung der entsprechenden Niederschläge als Hydroxide bzw. Carbonate ein. Diese Niederschläge werden im Anschluss getrocknet und bei entsprechenden Temperaturen zu den Spinellen umgesetzt. Die Synthese von Zn -substituiertem $CoFe_2O_4$ wurde von Nasrin et al. [150] beschrieben. Ausgehend von $FeCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wurde das molare Verhältnis zwischen Zn und Co zwischen 1:5 und 5:1 variiert. Als Fällungsagenz diente $NaOH$ welches langsam der wässrigen Lösung der Precursoren zugesetzt wurde. Nach einer mehrstufigen Trocknung wurde der gewonnene Niederschlag bei $1000^\circ C$ bzw. $1100^\circ C$ kalziniert. Mittels XRD-Untersuchungen konnte eine Erhöhung der Gitterkonstanten bei steigendem Zn -Gehalt nachgewiesen werden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten Partikel im Größenbereich zwischen $2 \mu m$ und $11 \mu m$, wobei sowohl einzelne Partikel, als auch größere Partikelaggregate vorlagen. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften des Materials beschreibt Nasrin die Anwendungsmöglichkeit im Bereich der Speichermedien. Ein weiteres Beispiel ist die Synthese von Zn -substituiertem $CoCo_2O_4$ (Co_3O_4) durch Yan et al. [151]. K_2CO_3 diente als Fällungsagenz und wurde der Metallnitrat-Lösung langsam zugegeben. Die Zusammensetzung wurde im Bereich $0 \leq x \leq 0,98$ für $Zn_xCo_{1-x}Co_2O_4$ variiert, wobei die spezifische BET-Oberfläche ca. $74 m^2 \cdot g^{-1}$ betrug. Bei der katalytischen Zersetzung von N_2O zeigte der Spinell $Zn_{0,36}Co_{0,64}Co_2O_4$ die höchste Aktivität.

Tab. 2.3: Übersicht verschiedener Anwendungsmöglichkeiten für Spinelle.

Anwendungsgebiet	Spinell bzw. Material	Referenz
Elektronische Bauteile		
Superkondensatoren	$NiCo_2O_4$, $MgCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$, $NiMn_2O_4$	[152-157]
Kathode in Brennstoffzellen	$CuFe_2O_4$	[158]
Rotierende Scheibenelektrode (RDE)	$Mn_xCo_{3-x}O_4$	[101]
Magnetische Bauteile		
Transformatoren	$Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$,	[159]
Lautsprechermagneten	$(Zn, Mn)Fe_2O_4$, $(Zn, Ni)Fe_2O_4$, $SrFe_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$	[160, 161]
Wasseraufreinigung		
Schwermetall-Adsorption	$MnFe_2O_4$, $FeFe_2O_4$ (Fe_3O_4)	[162, 163]
Abbau von Farbstoffen	$CuAl_2O_4$, $CuFe_2O_4$	[164, 165]
Katalyse		
Trockenreformierung von CH_4	$NiAl_2O_4$, $Ni_xMg_{1-x}Al_2O_4$, $NiFe_2O_4$	[166-169]
Dampfreformierung von CH_4	$NiAl_2O_4$	[170]
Trockenreformierung von C_3H_8	$FeCe_2O_4$	[171]
Hydrogenolyse von Glycerin	$CuAl_2O_4$	[172]
Zersetzung von N_2O	$Zn_xCo_{1-x}Al_2O_4$	[151, 173]
Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (SCR-DeNOx)	$CuMn_2O_4$, $CrMn_2O_4$, $Mn_xCo_{3-x}O_4$, $Cu_xCo_{2-x}O_4$	[131, 174-176]
VOC-Oxidation	$CoCo_2O_4$ (Co_3O_4), $Mn_xCo_{3-x}O_4$	[177-179]
Dehydrogenierung von Buten	$ZnFe_{2-x}Al_xO_4$, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$	[52, 180-182]

In der Literatur sind zahlreiche Veröffentlichungen bezüglich der Anwendung Alkali-Metall- und Übergangsmetallbasierter Spinelle zu finden. Nach wie vor werden Spinelle aufgrund ihrer vielfältigen Farbgebung als Pigmente (Partikelgröße: $0,2 - 2,0 \mu m$) und keramische Farbkörper (Partikelgröße: ca. $10 \mu m$) verwendet. Letztere Gruppe weist hauptsächlich Übergangsmetall-haltige Al - bzw. Cr -basierte

Spinelle, wie z.B. $CoAl_2O_4$ (rotstichig blau), $Co(Al, Cr)_2O_4$ (grünstichig blau), $(Co, Ni, Zn)(Al, Cr)_2O_4$ (blau) und $Zn(Al, Cr, Fe)_2O_4$ (braun) auf [71]. Unabhängig von der Farbvielfalt der Spinelle, führen die unterschiedlichen strukturellen und magnetischen Eigenschaften zu weiteren bedeutenden Anwendungsmöglichkeiten. Eine Übersicht verschiedener Anwendungsgebiete und der dabei eingesetzten Spinelle ist in Tab. 2.3 zu finden.

Insbesondere *Fe*-basierte Spinelle (Ferrite) bieten aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften interessante Anwendungsgebiete. Der dabei vorhandene Ferrimagnetismus resultiert aus dem Vorhandensein zweier paramagnetischer Zentren (M^{2+} und M^{3+}). Die resultierenden magnetischen Eigenschaften können dabei gezielt durch die Veränderung der Spinellzusammensetzung maßgeschneidert werden. So führt der Zusatz von *Ni*, *Zn*, *Mn*, *Cu*, *Mg* oder *Cd* zur Entstehung von weichmagnetischen Ferriten. Diese werden, infolge ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit und geringen Koerzitivfeldstärke hauptsächlich als Magnetkerne in Transformatoren, Drosseln und Spulen eingesetzt [183, 184]. Dementgegen führen Zusätze von *Sr*, *Co* oder *Ba* zur Entstehung von hartmagnetischen Ferriten, welche durch die hohe Koerzitivfeldstärke hauptsächlich als Dauermagneten in Lautsprechern und kleineren Elektromotoren eingesetzt werden [185].

Zahlreiche Spinelle zeigen katalytische Aktivität für verschiedene Reaktionen. Im Nachfolgenden wird beispielhaft die oxidative Dehydrogenierung von 1-Buten zu 1,3-Butadien mittels dem *Zn*-haltigem, *Fe*- und *Al*-basiertem Spinell $ZnFe_{2-x}Al_xO_4$ ($x = 0,0; 0,1; 0,25; 0,50; 0,75$ und $1,0$) vorgestellt. Die Synthese dieses Spinells erfolgte dabei über *Co*-Fällung aus wässrigen Lösungen der entsprechenden Nitrate $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ und $Al(NO_3)_3$ durch Zugabe von NH_4OH . Die getrockneten Niederschläge wurden im Anschluss bei $550^\circ C$ bzw. $750^\circ C$ kalziniert. Mittels XRD konnte gezeigt werden, dass bei $x = 0,0$ lediglich Reflexe des *Zn-Fe*-Spinells $ZnFe_2O_4$ vorlagen, welche bei Erhöhung des *Al*-Anteils zu größeren 2θ -Werten verschoben wurden und in ihrer Breite zunahm. Mit steigendem *Al*-Gehalt konnte weiterhin beobachtet werden, dass die Kristallitgröße von 291 \AA auf 90 \AA ($550^\circ C$) und von $> 600 \text{ \AA}$ auf 190 \AA ($750^\circ C$) abnahm. Durch die Erhöhung des *Al*-Anteils im Spinell kommt es zur Bildung einer separierten $\alpha-Fe_2O_3$ - und *ZnO*-Phase, was zu einer Verkleinerung der Gitterparameter der Einheitszelle führt. Die katalytische Testung wurde im Flow-Reaktor bei $420^\circ C$ durchgeführt. Als Trägergas diente Helium, welchem 5 mol-% 1-Buten (C_4H_8), sowie 5 mol-% Sauerstoff (O_2) zugemischt wurde. Die Flussrate betrug $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse der katalytischen Testung einen höheren 1-Buten-Umsatz unter Verwendung der bei $550^\circ C$ kalzinierten Spinelle. In Bezug auf einen erhöhten *Al*-Anteil ergibt sich eine verminderte intrinsische Aktivität. Für die oxidative Dehydrogenierung erweisen sich *Al* und *Zn* als inaktiv, was dazu führt, dass Fe^{3+} als einziges reduzierbares Metall die aktive Komponente bildet. Infolge der Abnahme der homogenen Verteilung von *Al* und der Entstehung einer aktiven $\alpha-Fe_2O_3$ -Phase kommt es bei einer höheren Kalzinierungstemperatur zur Erhöhung der intrinsischen Aktivität. Es konnte jedoch kein Verdünnungseffekt durch eine Erhöhung des *Al*-Gehaltes festgestellt werden. Toledo et al. erklärte dies mit dem charge transfer zwischen Fe^{3+} und O^{2-} in der *Fe-O*-Bindung. Sauerstoff, welcher an Fe^{3+} und Al^{3+} gebunden ist, besitzt einen basischeren Charakter als Sauerstoff, welcher lediglich an Fe^{3+} in $ZnFe_2O_4$ gebunden ist. Somit ist die Dissoziation der *C-H*-Bindung durch die Anwesenheit von Al^{3+} begünstigt. Infolge der Unselektivität des Katalysators kommt es während der Reaktion zur Isomerisierung des 1-Butens zu *cis*- bzw. *trans*-2-Buten. Diese Isomerisierung ist aufgrund der homogenen Verteilung von *Al* bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen und erhöhten *Al*-Gehalten der Spinelle begünstigt. Grundsätzlich beruht die Bildung der Isomere auf zwei verschiedenen Mechanismen. Einerseits führt ein acider Charakter des Katalysators zur Bildung einer 2-Butyl-Kation-Zwischenstufe, infolge derer sich eher das *trans*-2-Buten bildet. Andererseits kommt es durch einen basischen Charakter des Katalysators zur Bildung einer π -Allyl-Zwischenstufe, welche im weiteren Verlauf zur verstärkten Bildung des *cis*-2-Butens führt. Durch die Abnahme des Verhältnisses von *cis*-

2-Buten zu trans-2-Buten infolge eines erhöhten Al-Gehaltes im Spinell kann eine Zunahme des aciden Charakters des Spinells nachgewiesen werden.

2.4 Katalytische Oxidation von Kohlenstoffmonoxid

Die katalytische Oxidation von CO stellt im Rahmen dieser Arbeit eine geeignete Testreaktion dar. Sie dient zur Evaluierung der im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Materialien im Bezug auf eine potentielle Anwendung in oxidativen katalytischen Reaktionen. Im nachfolgenden Abschnitt werden kurz die Mechanismen vorgestellt, welche der katalytischen Oxidation von CO zu Grunde liegen und ein kurzer Überblick über literaturbekannte katalytisch aktive Materialien, basierend auf Metallen, Metalloxiden und Spinellen gegeben.

Heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen liegt eine Vielzahl verschiedener Reaktionsmechanismen zu Grunde. Die Art des jeweils vorliegenden Mechanismus ist dabei von mehreren Faktoren abhängig, wobei in erster Linie die Art des Katalysators, sowie die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Feedgas-Zusammensetzung) von entscheidender Bedeutung sind. In Abhängigkeit der Katalysatorart zeigen sich z.B. deutliche mechanistische Unterschiede zwischen Metallen und Metalloxiden, wobei bei Letzteren insbesondere die Oxidationsstufe des Metalls, sowie Struktureigenschaften (z.B. Defekte und Defektkonzentrationen) eine wichtige Rolle spielen.

Die drei, für die katalytische Oxidation von CO am wichtigsten erachteten Mechanismen sind der *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus*, der *Eley-Rideal-Mechanismus* und der *Mars-van-Krevelen-Mechanismus*, wobei Letzterer eine Sonderstellung einnimmt.

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Für die Oxidation von CO an Edelmetallen, beispielsweise Pt oder Pd ist der *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* mehrheitlich akzeptiert. Engel und Ertl [186] untersuchten die CO -Oxidation an $Pd(111)$ -Oberflächen und konnten einen vereinfachten Mechanismus nach Gl. 2.16 - Gl. 2.19 erstellen, dieser ist grafisch in Abb. 2.22 dargestellt.

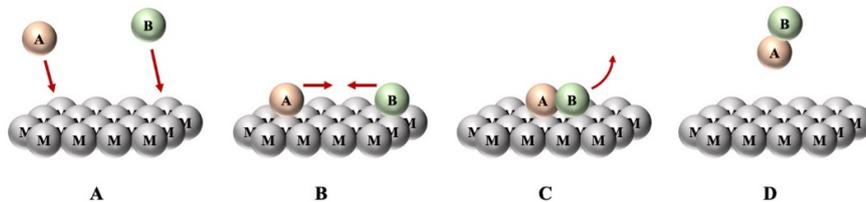
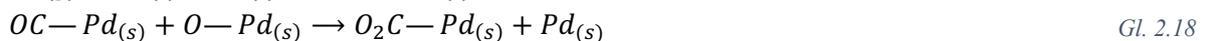
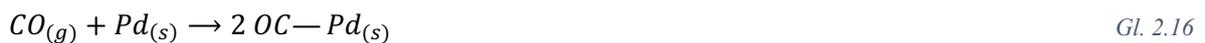


Abb. 2.22: Vereinfachte schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

Der *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* beruht auf der Chemisorption von CO und O_2 an zwei räumlich getrennten Metall-Zentren (z.B. Pd , Pt) (Gl. 2.16, Abb. 2.22 A). Es ist mehrheitlich akzeptiert, dass die Adsorption von CO an Übergangsmetallzentren in ähnlicher Weise wie die Bildung von Metallcarbonylen verläuft. Es kommt infolgedessen nicht zu einer Dissoziation des CO , wohingegen der

Adsorption von O_2 oberhalb von -100°C eine Dissoziation folgt (Gl. 2.17). Ein Hindernis bei der CO -Oxidation an Edelmetallen, wie z.B. Pd ist die maximale Bedeckung, welche bei der Adsorption von O_2 und CO erreicht werden kann. Dabei kann O_2 maximal 0,25 Monolagen ausbilden, wohingegen CO alle Adsorptionsplätze besetzen kann. Dieses unterschiedliche Verhalten führt dazu, dass im Fall einer zeitlich verzögerten Adsorption von CO und O_2 , alle Adsorptionsplätze von CO belegt sein können und eine O_2 -Adsorption inhibiert wird. Dementgegen findet im Anschluss an eine Adsorption von O_2 , CO immer Adsorptionsplätze. Infolge dieses Verhaltens beobachteten Engel und Ertl bei der Sättigung von Pd -Oberfläche mit CO keine Bildung von CO_2 während der Zugabe von O_2 . Durch diese Beobachtung konnte ebenfalls indirekt der im Nachfolgendem vorgestellte *Eley-Rideal-Mechanismus* für die Oxidation von CO an Pd ausgeschlossen werden. Im Anschluss an die Adsorption beider Spezies und der Dissoziation von O_2 kommt es zur Annäherung der Adsorbat-Spezies durch Oberflächendiffusion (Abb. 2.22 B). Dabei ist eine größere Mobilität von CO gegenüber O_2 zu beobachten. Dieser Diffusionsschritt kann für die Oxidation von CO geschwindigkeitsbestimmend sein [39]. Sind beide Adsorbate in ausreichender Nähe kommt es zur Reaktion, infolge derer CO_2 gebildet wird, welches weiterhin an einem Pd -Zentrum adsorbiert ist (Gl. 2.18, Abb. 2.22 C). Durch einen Desorptionsschritt kann dieses CO_2 nur in die Gasphase übergehen und das Pd -Zentrum für die erneute Adsorption von CO bzw. O_2 zur Verfügung gestellt werden (Gl. 2.19, Abb. 2.22 D).

Eley-Rideal-Mechanismus

Der *Eley-Rideal-Mechanismus* ist dem *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* sehr ähnlich, jedoch bei der katalytischen Oxidation von CO eher seltener anzutreffen und soll an dieser Stelle lediglich der Vollständigkeit halber beschrieben werden. Im Gegensatz zum *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* wird bei dem *Eley-Rideal-Mechanismus* lediglich ein Reaktionspartner aus der Gasphase an der Katalysatoroberfläche gebunden wird (Abb. 2.23 A). Durch Kollisionen mit anderen Reaktionspartnern, welche in der Gasphase vorliegen (Abb. 2.23 B), kann es zur Reaktion und Produktbildung kommen (Abb. 2.23 C). Das Produkt kann direkt im Anschluss in die Gasphase übergehen und die Oberfläche für nachfolgende Adsorption eines Reaktionspartners zur Verfügung stellen (Abb. 2.23 D) [187].

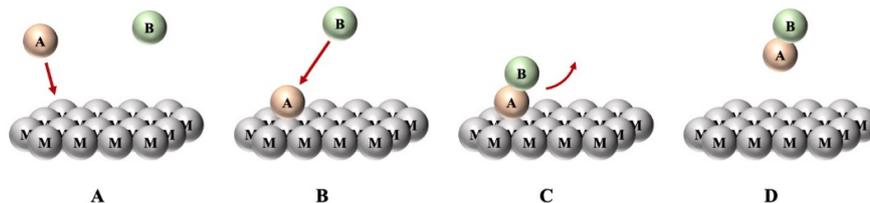


Abb. 2.23: Vereinfachte schematische Darstellung des Eley-Rideal-Mechanismus.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei stark vom Bedeckungsgrad der chemisorbierten Komponente und des Drucks des anderen Reaktionspartners in der Gasphase abhängig [188]. Die Produkte der Reaktionen nach dem *Eley-Rideal-Mechanismus* sind hochenergetisch, da die eigentliche Reaktion nicht direkt an der Oberfläche stattfindet und somit Energie der exothermen Reaktion nicht an die Oberfläche abgegeben werden kann. Wie eingangs erwähnt ist es für Moleküle eher seltener Reaktionen nach dem *Eley-Rideal-Mechanismus* einzugehen, da diese Reaktionen in erster Linie exotherm und ohne Aktivierungsbarriere ablaufen müssen. Ein Beispiel für Reaktionen, die diese Voraussetzungen erfüllen sind Radikalreaktionen [189].

Mars-van-Krevelen-Mechanismus

Die Oxidation von CO an Edelmetallen findet nahezu ausschließlich nach dem *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* statt. Liegt der Katalysator jedoch in oxidischer Form z.B. als Metalloxid vor, tritt häufig der Fall ein, dass eine katalytische Umsetzung unter Veränderung des Oxidationszustandes des Metalls, bzw. Metalloxids abläuft. Dieser Redox-basierte Mechanismus ist als *Mars-van-Krevelen-Mechanismus* bekannt und schematisch in Abb. 2.24 dargestellt.

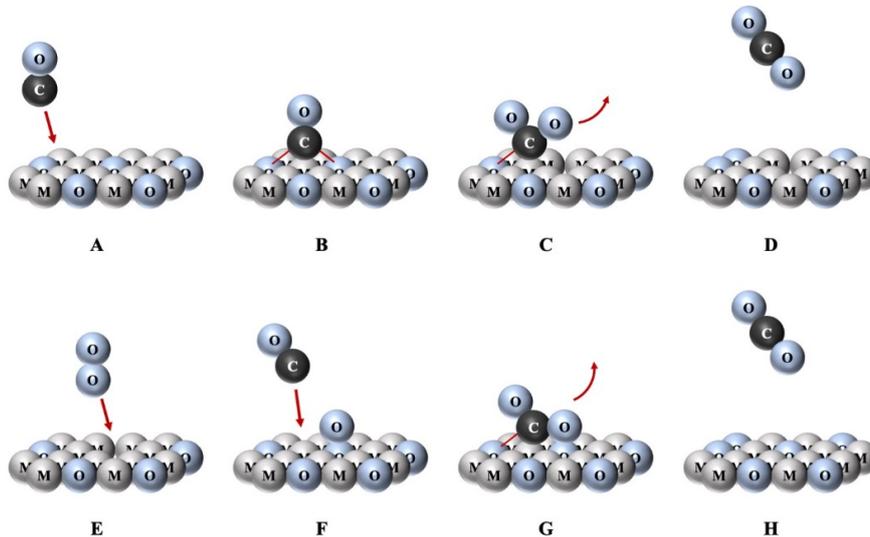


Abb. 2.24: Vereinfachte schematische Darstellung des Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

Der *MvK-Mechanismus* kann grundsätzlich in zwei Oxidationsschritte unterteilt werden. Ein erster Oxidationsschritt wird durch die Adsorption von CO an der Metalloxidoberfläche eingeleitet (Abb. 2.24 A). CO bindet dabei vornehmlich an der Brücke zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen, wodurch verschiedene CO_x -Spezies ($x = 1 - 3$) über die beteiligten Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebildet werden (Abb. 2.24 B). Durch Messungen der Bindungslänge zwischen C und O , sowie der Bindungswinkel zwischen $O-C-O$ konnten drei verschiedene Spezies detektiert werden, welche infolge der Adsorption von CO an der Oberfläche entstehen.

- Carbonat-Spezies ($CO_3^{\delta-}$), durch Bindung an zwei Gittersauerstoffatome,
- Kohlenstoffdioxid-Spezies ($CO_2^{\delta-}$), durch Bindung an ein Gittersauerstoffatom,
- Kohlenstoffmonoxid-Spezies ($CO^{\delta-}$), durch Bindung an Übergangsmetallatom.

Im Anschluss tritt ein Zwischenschritt auf, infolgedessen unter Erzeugung einer Leerstelle (Vakanz) ein Gittersauerstoffatom entfernt wird und daraufhin über Chemisorption gebundenes CO_2 ($CO_2^{\delta-}$) vorliegt (Abb. 2.24 C). Diese Spezies kann im Anschluss in die Gasphase desorbieren und eine ungefüllte Leerstelle hinterlassen (Abb. 2.24 D).

In einem zweiten Oxidationsschritt tritt eine Füllung der vorliegenden Vakanz durch Adsorption von O_2 aus der Gasphase ein (Abb. 2.24 E). Infolge der Adsorption und Leerstellenfüllung liegt ein weiteres Sauerstoffatom chemisorbiert an dem Leerstellen-füllenden Gittersauerstoff vor (Abb. 2.24 F). Durch die Adsorption eines weiteren CO -Moleküls aus der Gasphase wird erneut eine Carbonat-Spezies ($CO_3^{\delta-}$) mit dem chemisorbierten Sauerstoffatom und einem Gittersauerstoffatom gebildet (Abb. 2.24 G). Anschließend kann unter Desorption des Oberflächen-Sauerstoffs eine physisorbierte Kohlenstoffdioxid-Spezies ($CO_2^{\delta-}$) gebildet werden, welche im Anschluss von der Oberfläche desorbieren kann (Abb. 2.24 H) und somit eine freie Metalloxidoberfläche für einen erneuten Zyklus hinterlässt [190].

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle Tab. 3.1 ist eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien gegeben. Alle Stoffe wurden, soweit nicht anders beschreiben, ohne vorherige Reinigung oder Vorbehandlung verwendet. Des Weiteren wurde ausschließlich vollentsalztes Wasser für die Synthese verwendet, welches im Nachfolgenden lediglich als Wasser bezeichnet wird.

Tab. 3.1: Übersicht, der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Formel	Reinheit	Hersteller
Aluminiumchlorid Hexahydrat	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	99 %, rein	ACROS ORGANICS
Nickel(II)chlorid Hexahydrat	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	98+ %	ACROS ORGANICS
Cobalt(II)chlorid Hexahydrat	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	p.A.	ACROS ORGANICS
Mangan(II)chlorid Tetrahydrat	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	99+ %, p.A.	ACROS ORGANICS
Kupfer(II)chlorid Dihydrat	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	99 %	ACROS ORGANICS
Zink(II)chlorid	$ZnCl_2$	98,5 %, p.A.	ACROS ORGANICS
Ethanol (vergällt mit MEK)	C_2H_5OH	--	ACROS ORGANICS
Polyethylenoxid (M.W. 900.000)	$H(C_2H_4O)_nOH$	--	Sigma Aldrich
Propylenoxid	C_3H_6O	99 %, rein	ACROS ORGANICS
Kaliumhexacyanoferrat(III)	$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$	> 99 %	ACROS ORGANICS
Nickel(II)sulfat Hexahydrat	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	98+ %	ACROS ORGANICS
Cobalt(II)sulfat Heptahydrat	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	99+ %, reinst	ACROS ORGANICS
Mangan(II)sulfat Tetrahydrat	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	99 %	ACROS ORGANICS
Kupfer(II)sulfat Pentahydrat	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	99+ %, p.A.	ACROS ORGANICS
Zink(II)sulfat Heptahydrat	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	99,5 %, p.A.	ACROS ORGANICS
Eisen(II)sulfat Heptahydrat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99,5 %, p.A.	ACROS ORGANICS
Eisen(III)chlorid Hexahydrat	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	99+ %, p.A.	ACROS ORGANICS
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	C_3H_7NO	99,8 %	ACROS ORGANICS

3.2 Synthese der Sol-Gel-basierten Systeme

Die Synthese der Sol-Gel-basierten Systeme erfolgen in Anlehnung an die Arbeiten von Tokudome et al. [73] und Kullmann [22]. Eventuelle Abweichungen von den literaturbekannten allgemeinen Synthesevorschriften werden in den jeweiligen Kapiteln angesprochen und deren Bedeutung erläutert. Die nachfolgende allgemeine Vorschrift stellt die Grundlage der Synthese der in dieser Arbeit betrachteten Sol-Gel-basierten Materialien dar.

Tab. 3.2 zeigt das molare Verhältnis der Edukte für die Sol-Gel-basierten Systeme. Das molare Verhältnis $n_M:n_{Al}$ mit $M = Ni, Co, Mn, Zn, Cu$ wurde in allen Systemen entsprechend des Verhältnisses im Spinell MAl_2O_4 konstant bei 0,5 belassen.

3 | Experimentelles

Tab. 3.2: Molares Verhältnis der Edukte für die Sol-Gel-Synthese mit $M = Ni, Co, Mn, Zn, Cu$ nach [22].

	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $MCl_2 \cdot xH_2O$	<i>EtOH</i>	H_2O	<i>PEO</i>	<i>PO</i>	$\frac{n_M}{n_{Al}}$	$\frac{n_M}{n_M + n_{Al}}$
Molares Verhältnis $n_M:n_{Al}$	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1	0,5	0,33
n / Mol	0,34 0,17	2,77	7,22- 0,1707·x	$1,78 \cdot 10^{-6}$	1,59		

Zur Untersuchung der Synthese hierarchischer bzw. makroporöser *Zn*- und *Mn*-basierter Sol-Gel-Proben erfolgte eine Variation des molaren Verhältnisses zwischen Übergangsmetallprecursoren und *EtOH* (*Zn*-basiert) bzw. *PO* (*Mn*-basiert). Für die *Zn*-basierten Proben ist das molare Verhältnis der Edukte in Tab. 3.3 gezeigt. Weiterhin ist das molare Verhältnis der Edukte für die *Mn*-basierten Proben in Tab. 3.4 gezeigt. In beiden Fällen wurde das molare Verhältnis zwischen $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und $ZnCl_2$ bzw. $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ konstant bei einem Wert von 0,5 gehalten.

Tab. 3.3: Molares Verhältnis der Edukte für die Sol-Gel-Synthese der *Zn*-basierten Sol-Gel-Proben mit verändertem *EtOH*-Gehalt.

Probenbezeichnung	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $ZnCl_2$	<i>EtOH</i>	H_2O	<i>PEO</i>	<i>PO</i>
33Zn-EtOH/5,4	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/5,0	1	5,0	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/4,0	1	4,0	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/3,0	1	3,0	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/2,0	1	2,0	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/1,8	1	1,8	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/1,6	1	1,6	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/1,4	1	1,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/1,3	1	1,3	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/1,2	1	1,2	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Zn-EtOH/1,0	1	1,0	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1

Tab. 3.4: Molares Verhältnis der Edukte für die Sol-Gel-Synthese der *Mn*-basierten Sol-Gel-Proben mit verändertem *PO*-Gehalt.

Probenbezeichnung	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$	<i>EtOH</i>	H_2O	<i>PEO</i>	<i>PO</i>
33Mn-PO/3,4	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,4
33Mn-PO/3,2	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,2
33Mn-PO/3,1	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,1
33Mn-PO/3,0	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	3,0
33Mn-PO/2,8	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	2,8
33Mn-PO/2,6	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	2,6
33Mn-PO/2,4	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	2,4
33Mn-PO/2,2	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	2,2
33Mn-PO/2,0	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	2,0
33Mn-PO/1,8	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	1,8
33Mn-PO/1,6	1	5,4	18,1	$3,47 \cdot 10^{-6}$	1,6

3.2.1 Synthese der Gelkörper

In einem ersten Schritt wurden in einem verschließbaren Polypropylenbecher die jeweiligen Metallchloride ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $MCl_2 \cdot xH_2O$ mit $M = Ni, Co, Cu, Mn, Zn$) und die entsprechende Menge Polyethylenoxid in Ethanol und Wasser gelöst. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, wurde diese mittels Eisbades für 10 Minuten gekühlt. Anschließend wurde der eisgekühlten Lösung unter stetigem Rühren zügig Propylenoxid zugegeben und die Mischung für weitere drei Minuten unter fortwährender Kühlung gerührt. Nachfolgend wurde das Eisbad entfernt und die Lösung für weitere sieben Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Rührer entfernt und der Propylenbecher fest verschlossen wurde. Im Anschluss wurde die Lösung im verschlossenen Becher zur Gelierung und Gelalterung in einen Trockenschrank überführt und dort bei $50^\circ C$ für 24 h belassen. Nach der Gelalterung wurde der Becher geöffnet, das überständige Lösungsmittel abdekantiert, die gelierten Körper in ein Ethanolbad überführt und dort für drei Tage bei Raumtemperatur unter statischen Bedingungen gewaschen. Eine anschließende Trocknung erfolgte im Trockenschrank bei $50^\circ C$ für sieben Tage.

3.2.2 Thermische Nachbehandlung

Die getrockneten Körper wurden zur Entfernung der Polymerphase und zur Erzeugung des jeweiligen Spinells einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Dazu wurden die Grünkörper in Korundtiegel überführt und in einem Muffelofen auf die jeweilige Zieltemperatur erhitzt. Die Aufheizrate betrug $5 K \cdot min^{-1}$ und die jeweilige Endtemperatur wurde für 2 h gehalten. Eine anschließende Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte im geschlossenen Ofen.

3.3 Synthese der Preußisch Blau-basierten Systeme

Die Synthese der PBA und PBA/PB-Komposite erfolgte durch die Fällung aus wässrigen Lösungen der Precursoren $MSO_4 \cdot xH_2O$ und $K_3[Fe(CN)_6]$, wobei je nach System der Zusatz verschiedener Additive zu den jeweiligen Lösungen erfolgte.

Tab. 3.5 zeigt die Stoffmengen der Edukte für die Synthese der Übergangsmetall-basierten PBA bei Veränderung des molaren Verhältnisses n_M/n_{Fe} mit ($M = Zn, Ni, Mn, Co$ und Cu).

Tab. 3.5: Stoffmengen der Edukte für die Synthese der Übergangsmetall-basierten PBA PBA_M0,5, PBA_M1,5 und PBA_M2,5 (mit $M = Zn, Ni, Mn, Co$ und Cu).

	Lösung 1		Lösung 2	
	$MSO_4 \cdot xH_2O$	H_2O	$K_3[Fe(CN)_6]$	H_2O
	n / mmol	n / mmol	n / mmol	n / mmol
PBA_M0,5	12,5	2767,3	25,0	2767,3
PBA_M1,5	37,5	2767,3	25,0	2767,3
PBA_M2,5	62,5	2767,3	25,0	2767,3

Die Anpassung des molaren Verhältnisses n_M/n_{Fe} zu einem für die Synthese von Spinellen des Typs MFe_2O_4 erfolgte durch die Co-Fällung von PBA und PB. Dazu erfolgte der Zusatz von $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Die Stoffmengen der Edukte für die Synthese der PBA/PB-Komposite mit und ohne den Zusatz des strukturdirigierenden Additivs DMF sind in Tab. 3.6 zusammengefasst.

Tab. 3.6: Stoffmengen der Edukte für die Synthese der Übergangsmetall-basierten PBA über Co-Fällung mit PB und variiertem DMF-Gehalt ($M = Zn, Ni, Mn, Co$ und Cu).

Lösung	Edukt		PBA_MFe-DMF0	PBA_MFe-DMF10	PBA_MFe-DMF20
1	$MSO_4 \cdot xH_2O$	n / mmol	20,18	20,18	20,18
	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	n / mmol	3,85	3,85	3,85
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	n / mmol	11,55	11,55	11,55
	H_2O	n / mmol	2767,27	2490,54	2213,82
	DMF	n / mmol	--	64,84	129,69
2	$K_3[Fe(CN)_6]$	n / mmol	25,00	25,00	25,00
	H_2O	n / mmol	2767,27	2490,54	2213,82
	DMF	n / mmol	--	64,84	129,69

3.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Preußisch Blau Analoga

Für die Synthese der PBA-basierten Systeme wurden getrennt voneinander in zwei Bechergläsern die jeweiligen Mengen an Kaliumhexacyanoferrat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) und des komplementären Metallsulfats ($MSO_4 \cdot xH_2O$ mit $M = Ni, Co, Mn, Zn, Cu$) eingewogen. Im Anschluss wurden die Precursoren mit Wasser und sofern vorgesehen weiteren Zusätzen (DMF) versetzt und bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Nachdem sich homogene Lösungen gebildet haben, wurden diese unter starkem Rühren vereinigt, indem die Hexacyanoferrat(III)-Lösung zügig zur Metallsulfat-Lösung gegeben wurde. Die gebildete Suspension wurde zur Alterung für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der gebildete Niederschlag mittels Vakuum abfiltriert, dreimal mit Wasser gewaschen und im Anschluss bei 80°C für zwei Tage getrocknet.

3.3.2 Solvothermale Behandlung der Preußisch Blau Analoga

Für die solvothermale Behandlung der PBA-basierten Systeme wurden analog zu Kap. 3.3.1 zwei Lösungen hergestellt, welche im Anschluss vereinigt wurden. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension in eine Teflonhülse überführt und fest verschlossen. Diese Teflonhülse wurde daraufhin in einen Stahlautoklav gesetzt, welcher ebenfalls fest verschlossen und anschließend in einen Trockenschrank überführt wurde. Der verwendete Stahlautoklav und die dazu gehörige Teflonhülse sind in Abb. 3.1 gezeigt. Die solvothermale Behandlung fand bei 120°C für 72 h statt. Im Anschluss wurde der Stahlautoklav aus dem Trockenschrank entfernt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Daraufhin wurde die Teflonhülse entfernt und vorsichtig geöffnet. Die Suspension wurde anschließend mittels Vakuum abfiltriert und dreimal mit Wasser gewaschen. Der gewonnene Niederschlag wurde wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben bei 80°C für zwei Tage getrocknet.



Abb. 3.1: Stahlautoklav und Teflonhülse für die solvothermale Behandlung der PBA.

3.3.3 Thermische Behandlung der Preußisch Blau Analoga

Zur Umwandlung der getrockneten Preußisch Blau Analoga in die entsprechenden Mischmetalloxide wurden diese thermisch behandelt. Dazu wurden die getrockneten PBA in einen Korundtiegel überführt, im Muffelofen platziert und auf die jeweilige Zieltemperatur aufgeheizt. Die Aufheizrate betrug dabei $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Sobald die Zieltemperatur erreicht wurde, wurde diese für 2 h gehalten. Im Anschluss erfolgte die Abkühlung auf Raumtemperatur im geschlossenen Ofen.

3.4 Charakterisierung

In den nachfolgenden Abschnitten werden kurz die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Diese dienen der Untersuchung der erzeugten Materialien hinsichtlich mikro- und makroskopischer Struktur, elementarer und phasenbezogener Zusammensetzung, sowie des Verhaltens während der thermischen Behandlung.

3.4.1 Quecksilber-Porosimetrie

Quecksilber-Porosimetrie dient der Analyse der Porenstruktur des zu untersuchenden Materials, hinsichtlich Meso- und Makroporendurchmesser und Porenvolumen. Grundlage der Methode ist die Füllung von Poren mit Quecksilber, wobei die Eigenschaft von Quecksilber Oberflächen nicht zu benetzen ausgenutzt wird. Diese Eigenheit führt dazu, dass zur Füllung von Poren ein äußerer Druck auf das System ausgeübt werden muss. Die Washburn-Gleichung (Gl. 3.1) beschreibt dabei den direkten Zusammenhang zwischen dem angelegten Druck und dem Durchmesser der Poren, welche bei dem jeweiligen Druck gefüllt werden [191, 192]. Das Porenvolumen bei einem bestimmten Druck wird durch das Gesamtvolumen an Quecksilber repräsentiert, welches von der Probe bis zu diesem Druck aufgenommen wurde.

$$p = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_p}$$

Gl. 3.1

Hierbei ist p der angelegte Druck, σ die Oberflächenspannung von Quecksilber, θ der Benetzungswinkel von Quecksilber und r_p der Porenradius. Die Untersuchung erfolgte mit den Geräten PASCAL 140 und PASCAL 440 der Firma ThermoFischer. Ersteres Gerät diente der Analyse der Poren im Bereich zwischen 3,8 μm und 116 μm , wobei ein Maximaldruck von 400 kPa erreicht wird. Letzteres Gerät wurde zur Untersuchung von Poren im Bereich zwischen 3,6 nm und 15 μm verwendet, wobei ein Maximaldruck von 400 MPa erreicht wird.

3.4.2 Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption

Die Untersuchungsmethode der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption beruht auf der schrittweisen Adsorption eines inerten Gases an der Oberfläche eines Festkörpers. Dabei wird einer im Vakuum befindlichen Probe Gas schrittweise zudosiert, wobei der Druck p bis zum Sättigungsdampfdruck des Gases p_0 erhöht wird. Aus der Auftragung des relativen Drucks p/p_0 gegen das adsorbierte Gasvolumen wird eine Adsorptionsisotherme erhalten. Umgekehrt kann durch Verminderung des Drucks die Desorption des adsorbierten Gases eingeleitet werden, wobei durch die erneute Auftragung des relativen Drucks p/p_0 gegen das Gasvolumen der Desorptionszweig der Stickstoff-Isotherme erhalten werden kann. Die Bestimmung des Isothermentyps erfolge nach der Empfehlung der IUPAC [193]. Während der Adsorption von Stickstoff an der Oberfläche des Materials kann sich eine Monolage ausbilden, wobei unter Zuhilfenahme des Raumannspruches eines Stickstoffmoleküls die spezifische BET-Oberfläche des Materials berechnet werden kann. Weiterhin können aus den Daten der Adsorptionsisotherme Rückschlüsse auf Porenvolumen und Porendurchmesser gezogen werden.

Die zu untersuchenden Proben wurden vor der Analyse im Vakuum bei 120°C (Sol-Gel-basierte Proben) bzw. 80°C (PBA-basierte Proben) aktiviert und von physisorbiertem Wasser befreit. Im Anschluss erfolgte die Untersuchung mit dem Gerät Autosorb iQ der Firma 3P-Instruments. Die Berechnung der spezifischen BET Oberfläche erfolgte im p/p_0 -Bereich von 0,05 - 0,30 und die Bestimmung des Porenvolumens erfolgte bei einem Relativdruck p/p_0 von 0,99.

3.4.3 Raster-Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Spektroskopie (REM-EDX)

Zur Untersuchung der makroskopischen Struktur der Proben, hinsichtlich Homogenität der Struktur und Elementverteilung wurde die Raster-Elektronen-Mikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie verwendet. Die Grundlage dieser Methode ist die Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit der Oberfläche des zu untersuchenden Materials. Über verschiedene Detektoren können Signale detektiert werden, welche direkt aus der Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche resultieren. Folgende Signale können dabei detektiert werden:

- elementspezifische Röntgenstrahlung,
- Röntgenbremsstrahlung,
- Rückgestreute Elektronen,
- Sekundärelektronen,
- Auger-Elektronen.

Mithilfe des Sekundärelektronendetektors lässt sich die Topographie der Probe untersuchen, wobei die Kontraste der Probe über die Detektion rückgestreuter Elektronen mithilfe des BSE-Detektors (*engl.* „back-scattered electrons“) erzeugt werden. Zusätzlich diente ein EDX-Detektor (*engl.* „energy-dispersive X-Ray spectroscopy“) der Detektion der elementspezifischen Röntgenstrahlung und somit der qualitativen und quantitativen Analyse der Probenzusammensetzung. Diese Röntgenstrahlung wird von den jeweiligen in der Probe vorhandenen Elementen emittiert, wenn Elektronen aus energetisch

höheren Schalen in Lücken von „herausgeschlagenen“ Elektronen fallen. Der Energieunterschied zwischen den Schalen wird durch die Emission von Strahlung kompensiert, wobei die Energie dieser Strahlung charakteristisch für das jeweilige Element ist.

Die Probe wurde zur Analyse auf einem leitfähigen Probenträger fixiert, anschließend in die Probenkammer eingebracht und diese evakuiert. Der Elektronenstrahl rastert die Probe während der Analyse ab. Zur Untersuchung diente ein Phenom Pro X Rasterelektronenmikroskop der Firma PhenomWorld, welches mit einem BSD, SED und EDX-Detektor ausgestattet war. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen wurde im Bereich zwischen 5 kV und 15 kV variiert.

3.4.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie können Rückschlüsse auf die Phasenzusammensetzung und die Kristallinität der zu untersuchenden Probe gezogen werden. Die Methode beruht auf der Beugung eines Röntgenstrahls an geordneten Strukturen im Kristallgitter. Über die Bragg'sche Gleichung (Gl. 3.2) kann der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ und dem Beugungswinkel θ hergestellt werden. Dabei ist n eine natürliche Zahl, welche die Beugungsordnung angibt und d der Abstand zwischen den Gitterebenen im Kristallgitter.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \cos \theta \quad \text{Gl. 3.2}$$

Vor der Untersuchung wurden die Proben fein gemörsert und plan auf einem Probenträger aufgebracht. Anschließend erfolgte die Untersuchung mit dem Gerät D8 Advanced der Firma Bruker, wobei eine $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenquelle zur Erzeugung der Röntgenstrahlung diente. Als Detektor wurde ein Positronensensitiver Lynx Eye Detektor verwendet. Die Zuordnung der Phasen zu den jeweiligen Reflexen im Röntgendiffraktogramm erfolgte mithilfe der Software Match! der Firma Crystal Impact. Die Referenzen wurden der Datenbank „*Crystallography Open Database*“ [194] entnommen.

Weiterhin wurden die Kristallgrößen L mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 3.3) unter Einbeziehung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ , dem Braggwinkel θ_0 (Winkel des betrachteten Reflexes), dem Scherrer-Formfaktor K und der Substanzhalbwertsbreite β (in rad) berechnet. Für den Scherrer-Formfaktor wurde ein Wert von 0,9 angenommen.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta_0 \cdot \beta} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Die Substanzhalbwertsbreite β kann aus der Halbwertsbreite des intensivsten für die Phase charakteristischen Reflexes $FWHM$, sowie der Gerätehalbwertsbreite b nach Gl. 3.4 bzw. Gl. 3.5 berechnet werden. Für die Gerätehalbwertsbreite wurde ein Wert von $0,042^\circ$ ($7,3 \cdot 10^{-4}$ rad) verwendet.

$$FWHM^2 = b^2 + \beta^2 \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$\beta = \sqrt{FWHM^2 - b^2} \quad \text{Gl. 3.5}$$

Ferner wurden die PBA-basierten Proben mittels temperaturabhängiger Röntgen-Pulverdiffraktometrie im Temperaturbereich bis 1000°C untersucht. Hierzu wurde das SmartLab-Pulverdiffraktometer der Firma Rigaku mit einer $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenquelle und einem HyPix 3000 2D-Detektor verwendet. Zur thermischen Behandlung der Probe im Temperaturbereich bis 1000°C während der Untersuchung diente eine HTK 1200N Hochtemperatur-Ofenkammer der Firma Anton Parr.

3.4.5 Raman-Spektroskopie

Mittels Raman-Spektroskopie können Informationen über Schwingungs- und Rotationszuständen von Molekülen gewonnen werden. Diese Art der Spektroskopie ist eng verwandt mit der IR-Spektroskopie, wobei jedoch Unterschiede in der Art der Anregung und in den Voraussetzungen, welche an das zu untersuchende Material gestellt werden, vorliegen. Bei der IR-Spektroskopie erfolgt die Anregung mittels Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 3000 nm bis 50000 nm. Durch eine Absorption dieser charakteristischen Strahlung kommt es zur Anregung innerer Molekülschwingung und -rotation. Eine Voraussetzung ist dabei, dass die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung mit der Änderung des Dipolmoments im Molekül verbunden ist. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Raman-Spektroskopie die Anregung mittels monochromatischer Strahlung (Laser) einer definierten Wellenlänge. Im Anschluss erfolgt die spektroskopische Untersuchung der emittierten gestreuten Strahlung. Die Frequenz der monochromatischen Strahlung ist dabei frei wählbar, jedoch muss darauf geachtet werden, dass keine Absorption erfolgt [195].

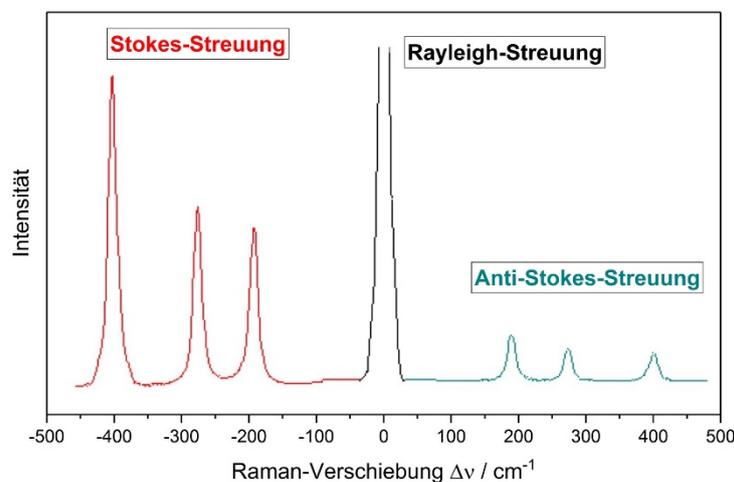


Abb. 3.2: Raman-Spektrum mit Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung.

Der Raman-Spektroskopie liegt der sog. Raman-Effekt zugrunde, welcher 1923 von A. Smekal vorausgesagt und 1928 von C.V. Raman entdeckt wurde. Dieser Effekt beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen und führt dazu, dass in der emittierten Strahlung neben der intensiven Erregerlinie (Rayleigh-Streuung mit Wellenlänge der Anregungsstrahlung) weitere schwache Raman-Linien im Emissionsspektrum detektierbar sind (Abb. 3.2). Diese auch als Stokes- und Anti-Stokes bzw. Raman-Streuung bekannten Linien weisen eine von der Anregungsstrahlung unterschiedliche Frequenz auf. Der Frequenzunterschied zwischen Rayleigh- und Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuung wird als Raman-Verschiebung bezeichnet, entspricht der Änderung der Schwingungs- und Rotationszuständen der Moleküle im zu untersuchenden Material und ist somit spezifisch für das streuende Atom bzw. Molekül [195].

Der Streuprozess kann anhand von Abb. 3.3 beschrieben werden. In einem ersten Schritt (Abb. 3.3 A) erfolgt die Anregung der Atome bzw. Moleküle aus dem Grundzustand (**G**) in einen angeregten Zustand (**A**) durch die einfallende Laser-Strahlung (f_{Laser}). Im Anschluss daran kann das System durch Rayleigh-Streuung (f_{Rayleigh} mit gleicher Frequenz wie anregende Strahlung) in den Grundzustand zurückfallen (Abb. 3.3 B). Außerdem kann das System aus dem angeregten Zustand in einen energetischen Endzustand (**G-E**) durch Stokes-Streuung (f_{Stokes} mit größerer Wellenlänge als anregende Strahlung) zurückkehren (Abb. 3.3 C). In einem dritten Fall erfolgt die Rückkehr in den Grundzustand über Anti-Stokes-Streuung. In diesem Fall kommt es zur Energieabgabe der thermisch angeregten Moleküle an die Photonen, was zur Emission von Strahlung ($f_{\text{Anti-Stokes}}$) mit einer kleineren Wellenlänge als die Anregungsstrahlung führt (Abb. 3.3 D).

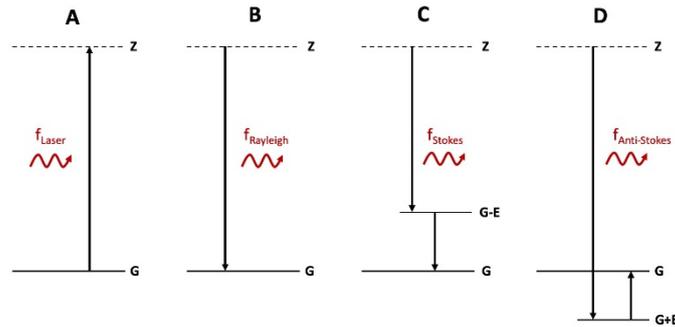


Abb. 3.3: Rayleigh-, Stokes-Raman- und Anti-Stokes-Raman-Streuung.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurde die zu untersuchende Probe fein gemörsert und auf dem Probenträger platziert. Im Anschluss erfolgte die Aufnahme mit dem Renishaw inVia Raman Microscope mit CCD Kamera und Leica DMI 3000 Inverted Microscope. Zur Anregung wurde ein Renishaw HPNR Diodenlaser mit einer maximalen Leistung von 15 W verwendet. Die anregende Strahlung besaß eine Wellenlänge von 785 nm, wobei ein Grating von 1200 l/mm verwendet wurde.

3.4.6 Optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES)

Zur quantitativen und qualitativen Elementaranalyse der Proben diente die Optische Emissionsspektroskopie mittel induktiv gekoppeltem Plasma. Diese Methode beruht auf der Anregung der Elektronen und Atome mittels induktiv gekoppeltem Plasmas. Daraufhin emittieren diese Atome und Elektronen elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge charakteristisch für das Element ist (qualitative Analyse) und über eine Kalibrierung die Intensität der Strahlung mit der Elementkonzentration in Relation gebracht werden kann (quantitative Analyse).

Die zu analysierenden Proben wurden mit einem Gemisch aus Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure versetzt und über einen Mikrowellen-Aufschluss (1200 W, 60 bar, 100 min) in Lösung gebracht. Im Anschluss wurde die Lösung in die Plasmafackel eingebracht wodurch eine Anregung der Atome und Elektronen ermöglicht wurde. Die Untersuchung erfolgte mit dem Gerät OPTIMA 8000 der Firma PerkinElmer.

3.4.7 Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrische Analyse (DTA-TGA)

Differenz-Thermoanalyse und die Thermogravimetrische Analyse dienen der Untersuchung des thermischen Verhaltens der zu untersuchenden Probe. Beide Methoden beruhen auf der kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur eines Probenraums, in welchem die zu untersuchende Probe und ein inertes Standardmaterial eingebracht ist. Bei der Thermogravimetrischen Analyse wird über eine Feinwaage der Massenverlust der zu analysierenden Probe während der Thermobehandlung verfolgt und dieser gegen die Temperatur aufgetragen. Bei der Differenzthermoanalyse wird die Temperatur der Probe während des Aufheizens verfolgt und mit einem inerten Standard verglichen. Durch abweichende Temperaturen zwischen Standard und Probe können Aussagen über endotherme bzw. exotherme Prozesse wie z.B. Phasenumwandlungen getroffen werden.

Die DTA-TGA wurde mithilfe des Geräts STA 409C der Firma Netzsch durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C betrachtet wurde. Als inerter Standard diente pulverförmiges $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.4.8 Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung

Die Messung der Partikelgröße beruht auf dem Prinzip, der Beugung eines monochromatischen Laserstrahls, wobei eine Abhängigkeit des Beugungswinkels von der Partikelgröße besteht. Der Laserstrahl wird dabei an größeren Partikeln geringer gebeugt als an kleineren Partikeln, wodurch an größeren Partikeln ein kleinerer Beugungswinkel entsteht. Während der Analyse wird ein Beugungsspektrum aufgenommen, wobei aus den winkelabhängigen Intensitäten mithilfe der Fraunhofer-Näherung die Partikelgrößen berechnet werden können.

Die Untersuchung der Proben erfolgte am Gerät CILAS 920 der Firma 3P-Instruments, wobei die pulverförmige Probe in Wasser suspendiert und im Anschluss der Messkammer zugeführt wurde. Um ein möglichst genaues Ergebnis zu erhalten, wurden Partikelagglomerate während der Suspendierung der Probe unter Rühren, mittels Ultraschall aufgelöst.

3.5 Katalytische Untersuchung - Oxidation von Kohlenstoffmonoxid

Im nachfolgenden Abschnitt wird kurz die Durchführung der katalytischen Untersuchung mithilfe der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid beschrieben.

Die Untersuchung der Proben auf ihr Verhalten während der katalytischen Testreaktion wurde in einer kontinuierlichen Durchflussapparatur mit einem zylindrischen Festbettreaktor durchgeführt. Es wurden 200 mg Probe mit einer definierten Korngröße zwischen 90 μm und 200 μm ohne vorherige Verdünnung auf einer Fritte platziert und leicht verdichtet, sodass sich ein möglichst homogenes Katalysatorbett bildete. Im Anschluss wurde der Reaktor in die Anlage eingebaut, welche mittels eines Steigrohrs auf Dichtheit getestet wurde. Anschließend erfolgte die Kalibrierung des NDIR-Detektor UNOR 6N, der Firma MAIHAK. Dazu wurde synthetische Luft im Bypass am Reaktor vorbeigeführt und somit ein CO -Umsatz von 100 % simuliert. Die vom Detektor ausgegebene Stromstärke wurde als obere Grenze des Umsatzes an CO gesetzt. Nachfolgend wurde das zu oxidierende Gas (1000 ppm CO in synthetischer Luft) im Bypass zum Detektor geführt, wodurch ein CO -Umsatz von 0 % simuliert wurde und die vom Detektor ausgegebene Stromstärke als untere Grenze für den Umsatz an CO gesetzt. Im Anschluss wurde das Bypassventil geschlossen und das CO /Luft-Gasgemisch durch den Reaktor und durch das Katalysatorbett geleitet. Anschließend wird mittels eines Röhrenofens und einem im Katalysatorbett befindlichen Thermoelement die Temperatur der Probenschüttung auf die jeweilige Temperatur geregelt. Für die Aufnahme der Temperatur-Umsatz-Kurve wurde der Umsatz in Intervallen von 30°C im Temperaturbereich von 25°C bis 400°C gemessen. Im Anschluss an die katalytische Untersuchung wurde der Reaktor unter kontinuierlichem Durchfluss von synthetischer Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Die dabei verwendete Anlage ist in Abb. 3.4 gezeigt. Weiterhin sind die Messbedingungen in Tab. 3.7 zusammengefasst.

Tab. 3.7: Bedingungen für die katalytische Testreaktion.

Parameter	Wert
Katalysatormasse / g	0,200
Partikelgröße / μm	90 - 200
GHSV / h^{-1}	17.000
Analysegas	1000 ppm CO in synthetischer Luft
Temperaturbereich / °C	20 - 400
Feuchtegehalt / %	0



Abb. 3.4: Anlage zur Untersuchung der katalytischen Oxidation von CO.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeit vorgestellt und diskutiert. Es folgt eine Unterteilung in die zwei, im Rahmen dieser Arbeit verfolgten, Konzepte zur Erzeugung von Mischmetalloxiden und Spinellen. Der erste Teil befasst sich mit dem Konzept der Sol-Gel-Synthese zur Erzeugung der Al_2O_3 -basierten Mischmetalloxide. Im zweiten Teil liegt der Fokus auf der Synthese von Fe_2O_3 -basierten Mischmetalloxiden über die Fällung als Preußisch Blau Analoga und deren thermische Umwandlung zu den jeweiligen Mischoxiden und Spinellen. Am Ende jedes Teilabschnittes erfolgt eine kurze Zusammenfassung der erhaltenen Erkenntnisse zu den einzelnen Systemen.

4.1 Konzept 1: Sol-Gel-Synthese

Dieses Unterkapitel befasst sich mit den Al_2O_3 -basierten Mischoxiden, welche über den Sol-Gel-Prozess synthetisiert wurden und die Umwandlung dieser zu den Spinellen $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$ und $CuAl_2O_4$. Innerhalb dieses Kapitels wird detailliert auf die Charakterisierung der einzelnen Mischmetalloxide und Spinelle, bezüglich der Porenstruktur, Zusammensetzung und thermischer Stabilität der Porenstruktur eingegangen. Alle Systeme wiesen, wie in Tab. 3.2 gezeigt ein konstantes Stoffmengenverhältnis von PEO zu den Metallprecursoren ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und $MCl_2 \cdot xH_2O$ mit $M = Ni, Co, Zn, Mn, Cu$) von $3,47 \cdot 10^{-6}$ auf.

Die allgemeine Probenbezeichnung folgt dem Schema **XXM-EtOH/Y-PO/Z-T/t**. Eine Erläuterung der einzelnen Teile ist in Tab. 4.1 gegeben. Die Teile EtOH/Y bzw. PO/Z sind optional und können bei Verwendung des in Tab. 3.2 angegebenen Stoffmengenverhältnisses entfallen.

Tab. 4.1: Erklärung zur allgemeinen Probenbezeichnung.

Teil	Erklärung
XX	Stoffmengenkonzentration des Übergangsmetalls M in mol-% bezogen auf die Gesamtstoffmenge beider Metalle <i>Al</i> und <i>M</i>
M	Übergangsmetallspezies (<i>Ni, Co, Zn, Mn, Cu</i>)
Y	Stoffmengenverhältnis von EtOH zu den Metallen <i>Al</i> und <i>M</i> (mit $M = Ni, Co, Zn, Mn, Cu$)
Z	Stoffmengenverhältnis von PO zu den Metallen <i>Al</i> und <i>M</i> (mit $M = Ni, Co, Zn, Mn, Cu$)
T	Kalzinierungstemperatur in °C
t	Kalzinierungsdauer in h

Beispielhaft wird an dieser Stelle die Probe **33Mn-PO/2,2-900/2** genannt. Diese Probe beinhaltet **33** mol-% **Mn**, bezogen auf die Summe der Stoffmengen von *Al* und *Mn*. Weiterhin wurde bei der Synthese ein Stoffmengenverhältnis von **PO** zu den Metallen *Al* und *Mn* von **2,2** verwendet. Es wurde ein Stoffmengenverhältnis von **EtOH** zu *Al* und *Mn* nach Tab. 3.2 (5,4) verwendet, weshalb der Teil EtOH/Y entfällt. Im Anschluss an die Sol-Gel-Synthese wurde diese Probe bei 900°C für 2 h kalziniert.

4.1.1 Ni-Al- und Co-Al-System

Ni-basiertes System

Die Ausgangslösung besaß vor der Zugabe von PO eine intensive Grünfärbung, welche sich durch die Zugabe von PO nicht veränderte (Abb. 4.1 A). Der Gelkörper hingegen wies eine hellblaue bis türkise Färbung auf und veränderte diese während des Waschvorgangs nicht (Abb. 4.1 B). Sowohl das Trocknungsprodukt, als auch das bei 1000°C für 2 h kalzinierte Produkt zeigte eine hellblaue Färbung. Letzteres zeichnete sich weiterhin durch das Vorhandensein einer hellgrünen Schicht an der Außenseite aus (Abb. 4.1 C und Abb. 4.1 D). Diese Schicht ist auf das Vorhandensein von NiO zurückzuführen. Während des Waschvorgangs wurde nicht in die Struktur eingebautes Ni²⁺ aus der Gelstruktur entfernt, an der Außenseite des Gelkörpers angereichert. Während der Kalzinierung kommt es zur Reaktion mit Sauerstoff, wobei infolgedessen Nickel(II)-oxid (NiO) gebildet wird.

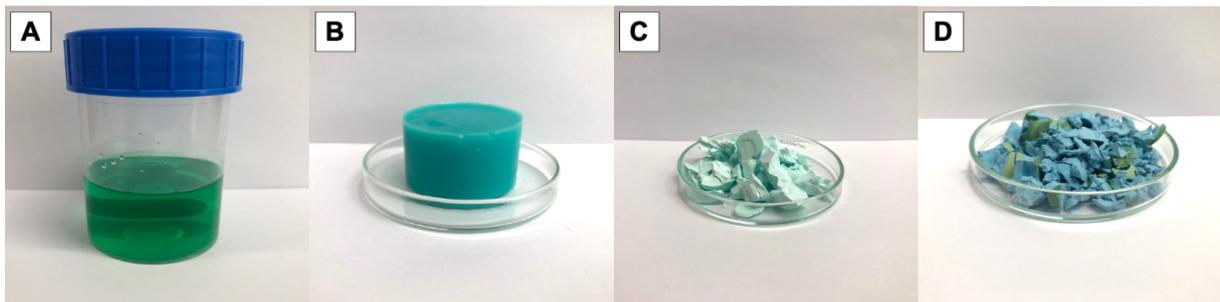


Abb. 4.1: Verschiedene Stufen der Synthese der Ni-basierten Proben (A - Lösung von NiCl₂ · 6H₂O in EtOH/H₂O, B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).

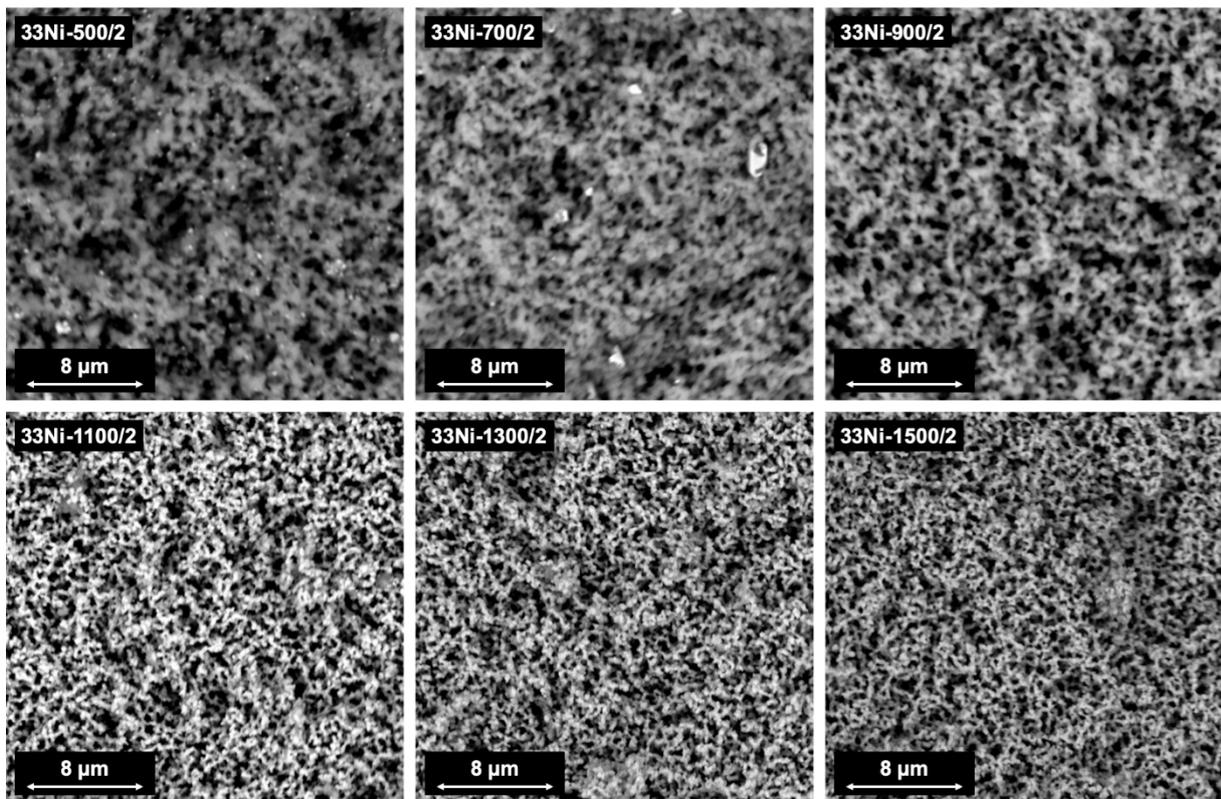


Abb. 4.2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Ni nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der kalzinierten *Ni*-basierten Proben zeigen ein ausgeprägtes Makroporensystem, wobei eindeutig die „*interconnected structure*“ des Porensystems erkennbar ist (Abb. 4.2). In Analogie mit den Ergebnissen von Kullmann [22] ist zu erkennen, dass infolge des Einflusses von *Ni*, die Strukturen einen partikulären Charakter besitzen. Zurückzuführen ist dies auf den Austausch von *Al* durch *Ni* und der damit verbundenen Beeinflussung der Gelierung und Phasenseparation. In Bezug auf die Kalzinierungstemperatur lässt sich in Abb. 4.2 erkennen, dass, verglichen mit den bei höheren Temperaturen kalzinierten Proben, die Stege der Durchdringungsstruktur nach der Kalzinierung bei niedrigeren Temperaturen dicker und weniger einheitlich sind. Eine Kalzinierung bei höheren Temperaturen führt zur Ausbildung einer definierten Durchdringungsstruktur mit einheitlicher Steggröße.

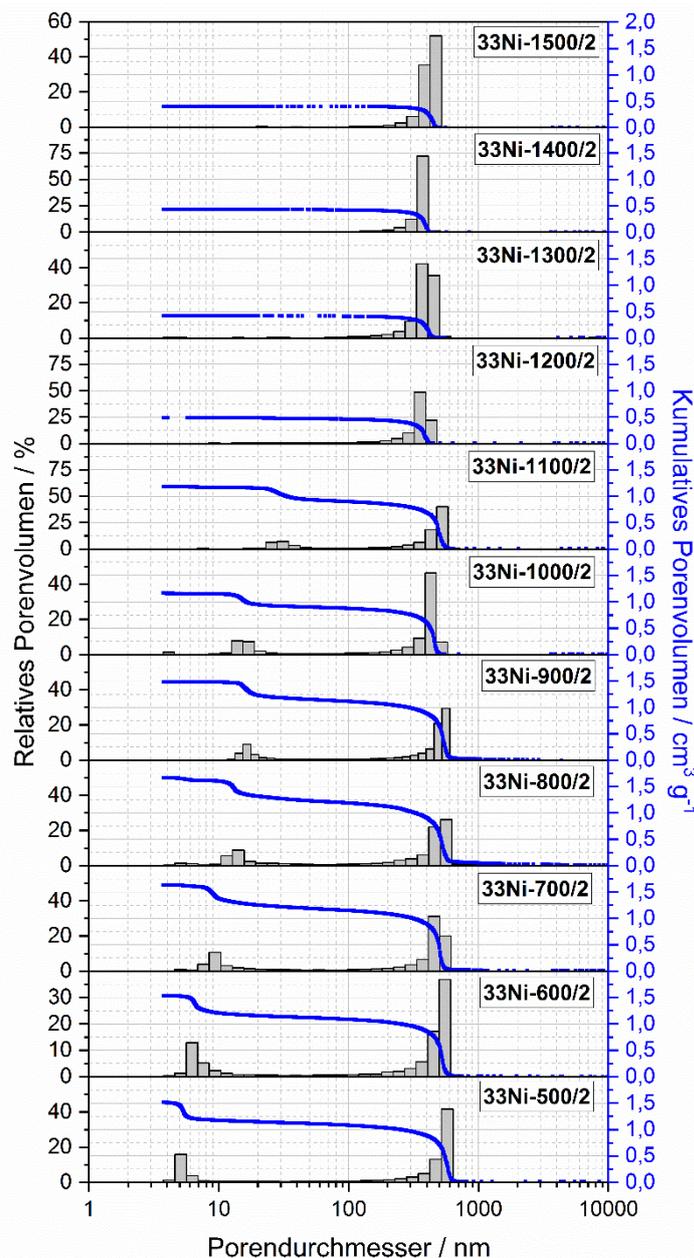


Abb. 4.3: Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe 33Ni nach der Kalzinierung zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Die Untersuchung des Einflusses der thermischen Behandlung auf die Porenstruktur und die thermische Stabilität des Porengerüsts der Probe 33Ni erfolgte mittels Quecksilber-Pososimetrie. Die

Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe 33Ni nach der Kalzinierung im Bereich zwischen 500 und 1500°C für 2 h sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die entsprechenden Texturdaten der Quecksilber-Pososimetrie werden in Tab. 4.2 aufgelistet.

Betrachtet man die Porengrößenverteilung und die Quecksilber-Intrusionskurve der *Ni*-basierten Proben lässt sich erkennen, dass über einen Temperaturbereich von 500 bis 1100°C ein hierarchisches Porensystem aufrechterhalten werden kann. Weiterhin weisen die *Ni*-basierten Proben über den gesamten Temperaturbereich bis 1500°C ein definiertes Sekundärporensystem im Makroporenbereich auf.

Aus den Texturdaten der Quecksilber-Pososimetrie wird deutlich, dass der Primärporendurchmesser sukzessiv mit steigender Kalzinierungstemperatur zunimmt. Es konnte dabei ein Anstieg von 5,5 nm für die Probe 33Ni-500/2 auf 33,8 nm für die Probe 33Ni-1100/2 beobachtet werden. Dieser Anstieg ist gleichzeitig mit einer stetigen Abnahme des Primärporenvolumens verbunden, welches im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1000°C um ca. 35 % von 0,43 cm³·g⁻¹ (33Ni-500/2) auf 0,28 cm³·g⁻¹ (33Ni-1100/2) absinkt. Oberhalb von 1100°C sind keine Primärporen mehr detektierbar, woraus hervorgeht, dass lediglich eine monomodale Porenstruktur ab 1200°C vorliegt. Bezüglich des Sekundärporensystems ist ein gegenläufiges Verhalten beobachtbar.

Über den gesamten Temperaturbereich der Kalzinierung von 500°C bis 1500°C sind Sekundärporen im Makroporenbereich erkennbar, wobei mit steigender Kalzinierungstemperatur ab 1000°C eine Abnahme des Porendurchmessers nachweisbar ist. Die bei 500°C kalzinierte Probe 33Ni-500/2 wies Poren im Bereich von 582 nm auf, welche durch eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 1000°C auf 462 nm und weiterer Erhöhung auf 1200°C auf 415 nm verkleinert wurden. Oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 1200°C ist die Veränderung der Sekundärporengröße vernachlässigbar. Ab einer Kalzinierungstemperatur von 800°C ist mit der Erhöhung der Kalzinierungstemperatur, eine sukzessive Abnahme des Porenvolumens verbunden. Die Probe 33Ni-800/2 weist mit 1,18 cm³·g⁻¹ das höchste beobachtete Sekundärporenvolumen der *Ni*-basierten Proben auf. Im Temperaturbereich von 500°C bis 900°C bleibt das Sekundärporenvolumen nahezu konstant und schwankt lediglich um ca. 10 % zwischen 1,08 cm³·g⁻¹ und 1,18 cm³·g⁻¹. Oberhalb von 900°C tritt jedoch eine kontinuierliche Abnahme des Porenvolumens um ca. 19 % auf 0,88 cm³·g⁻¹ für die Probe 33Ni-1000/2 und um weitere 54 % auf 0,40 cm³·g⁻¹ für Probe 33Ni-1500/2 auf.

Tab. 4.2: Mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmte Texturdaten für die Probe 33Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d _P / nm	V _P / cm ³ ·g ⁻¹	d _P / nm	V _P / cm ³ ·g ⁻¹
33Ni-500/2	5,5	0,43	582	1,08
33Ni-600/2	6,5	0,45	523	1,09
33Ni-700/2	9,4	0,46	501	1,15
33Ni-800/2	13,3	0,48	546	1,18
33Ni-900/2	16,0	0,37	552	1,11
33Ni-1000/2	15,0	0,29	462	0,88
33Ni-1100/2	33,8	0,28	486	0,90
33Ni-1200/2	--	--	415	0,46
33Ni-1300/2	--	--	424	0,41
33Ni-1400/2	--	--	434	0,42
33Ni-1500/2	--	--	430	0,40

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Sowohl die Zunahme des Primärporendurchmessers bis 1100°C, als auch die Abnahme des Sekundärporendurchmessers ab 1000°C sind Sintereffekten im Material zuzuschreiben. Durch die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur kommt es zu einer Verbindung kleinerer Primärporen (Mesoporen), wodurch Wände zwischen den Poren verschwinden und diese vereinigt werden. Infolgedessen sind eine Erhöhung des Primärporendurchmessers und eine Verringerung des Primärporenvolumens zu beobachten. Die Verringerung des Sekundärporendurchmessers ist äußerst gering, sodass nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Makroporen, infolge von Sinterung verbunden werden. Ferner kommt es durch Sintereffekte zu einem Volumenverlust und Verdichtung der Probe, wodurch die netzwerkartige Makroporenstruktur verdichtet wird und das Sekundärporenvolumen abnimmt.

Neben der Quecksilber-Pososimetrie, diente die Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption der Untersuchung der thermischen Stabilität der Porenstruktur. Die Stickstoffsorptionsisothermen ausgewählter *Ni*-basierter Proben sind in Abb. 4.4 dargestellt, wobei ein deutlicher Einfluss der Kalzinierungstemperatur erkennbar ist. Die Probe 33Ni-500/2 weist eine Isotherme auf, die dem Typ IV zugeordnet werden kann und charakteristisch für mesoporöse Materialien ist [196]. Weiterhin zeigt diese Probe eine Hystereseschleife vom Typ H2. Diese Form der Hysterese tritt meist bei Materialien mit ungeordneter Porenstruktur auf, welche häufig eine undefinierte breite Porengrößenverteilung aufweisen. Typische Materialien, die diese Form der Hysterese aufweisen sind unter anderem anorganische Gele und poröse Gläser [193]. Ein leichter Anstieg des Adsorptivvolumens im oberen p/p_0 -Bereich ($> 0,9$) zeugt von kleineren Makroporen im Material, welche bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie im Porengrößenbereich um 100 nm nachgewiesen wurden. Die Isothermen der Proben 33Ni-700/2, 33Ni-900/2 und 33Ni-1100/2 lassen sich ebenfalls dem Typ IV zuordnen zeigen aber, aufgrund des steilen Anstiegs des Adsorptivvolumens bei höheren p/p_0 -Werten einen Übergang zum Typ II. Dieser letztere Typ ist charakteristisch für makroporöse bzw. unporöse Materialien [196]. Die Isothermenform dieser Proben spricht für die Verringerung des Primärporenvolumens infolge der Sintervorgänge bei erhöhten Temperaturen. Die Probe 33Ni-700/2 zeigt analog zur Probe 33Ni-500/2 einen starken Anstieg des Adsorptivvolumens oberhalb von 0,95 und zeugt somit ebenfalls vom Vorhandensein von kleineren Makroporen im Bereich der Detektionsgrenze der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption. Alle Isothermen der *Ni*-basierten Proben (mit Ausnahme von 33Ni-500/2) weisen Hystereseschleifen des Typs H1 auf, welche typisch für Agglomerate einheitlicher sphärischer Partikel sind. Diese weisen meist schmale Porengrößenverteilungen auf, wobei oftmals zylindrische Porenkanäle vorliegen [193, 196]. Dabei wird deutlich, dass mit steigender Kalzinierungstemperatur der Anstieg des Volumens im Adsorptionszweig der Isothermen, zu höheren p/p_0 -Werten verschoben wird. Dieses Verhalten spricht für die Abnahme des Gesamtporenvolumens und die Zunahme eines unporösen Charakters der Proben. Der Anstieg verschiebt sich von 0,7 (700°C), über 0,8 (900°C) bis auf 0,9 (1100°C). Oberhalb dieser Kalzinierungstemperatur sind lediglich Isothermen des Typs II zu erkennen, was auf das Vorhandensein eines reinen makroporösen Materials hindeutet und somit die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie bestätigt. Die Proben 33Ni-1300/2 und 33Ni-1500/2 weisen einen leichten Anstieg des Adsorptivvolumens oberhalb von 0,98 auf, was für ein, im Vergleich zu den vorhergehenden Proben, geringes Porenvolumen spricht.

Der Verlust der Mesoporen (Primärporen) infolge von Sintereffekten bei erhöhten Kalzinierungstemperaturen korreliert direkt mit der Abnahme der spezifischen BET-Oberfläche. Dieser Einfluss wird anhand der Ergebnisse in Tab. 4.3 deutlich. Bis zum Verschwinden des Primärporensystems oberhalb von 1100°C kommt es zu einer Abnahme der BET-Oberfläche um ca. 85 % von 269 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Ni-500/2) auf 41 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Ni-1100/2), infolge der Erhöhung des Primärporendurchmessers und der Verringerung des Primärporenvolumens. Oberhalb von 1100°C tritt ein vollständiges Verschwinden der Primärporen (Mesoporen) auf, welches sich besonders stark in der Abnahme der BET-Oberfläche um 82 % auf 7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Ni-1200/2) widerspiegelt. Eine weitere

4 | Ergebnisse und Diskussion

Erhöhung der Kalzinierungstemperatur hat lediglich einen geringen Einfluss auf die BET-Oberfläche, welche bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1500°C auf 2 m²·g⁻¹ (33Ni-1500/2) absinkt. Weiterhin ist der Einfluss der Temperaturerhöhung anhand des spezifischen Porenvolumens erkennbar. Dieses sinkt von 0,43 cm³·g⁻¹ (33Ni-500/2) um 30 % auf 0,30 cm³·g⁻¹ (33Ni-900/2). Oberhalb von 900°C kommt es zu einem stärkeren Verlust des Porenvolumens, welches aufgrund der Sinterung der Mesoporen um ca. 94 % auf 0,02 cm³·g⁻¹ fällt. Die Probe 33Ni-1500/2 zeugt bei einem spezifischen Porenvolumen unterhalb von 0,01 cm³·g⁻¹ von einem reinen makroporösem bzw. nahezu unporösen Charakter.

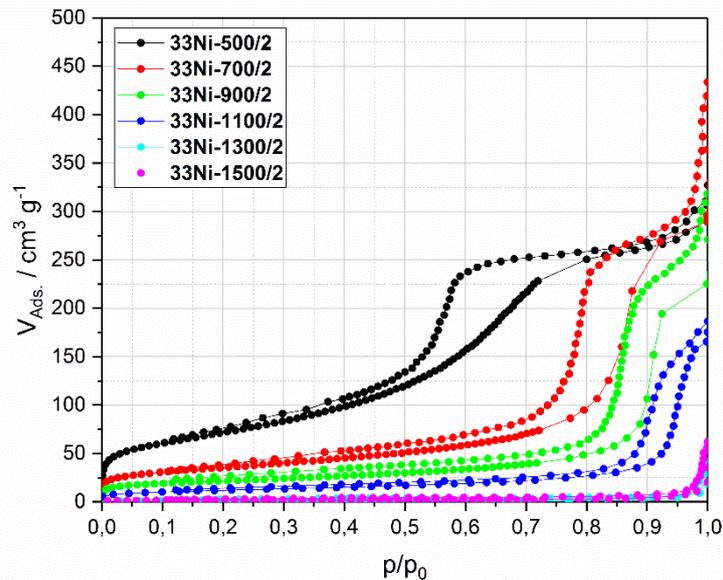


Abb. 4.4: Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Tab. 4.3: Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Probe	A_{BET} / m ² ·g ⁻¹	V_{P} / cm ³ ·g ⁻¹
33Ni-500/2	269	0,43
33Ni-600/2	184	n.b.
33Ni-700/2	119	0,41
33Ni-800/2	91	n.b.
33Ni-900/2	74	0,30
33Ni-1000/2	61	n.b.
33Ni-1100/2	41	0,24
33Ni-1200/2	7	n.b.
33Ni-1300/2	6	0,02
33Ni-1400/2	5	n.b.
33Ni-1500/2	2	< 0,01

Zur Untersuchung Elementverteilung und zur Quantifizierung der Elementkonzentration im Material wurden SEM-EDX und ICP-OES verwendet. Abb. 4.5 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Ni-1000/2, wobei für einen ausgewählten Bereich ein Element-Mapping für Al (rot) und Ni (grün) durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der Quantifizierung der Elementkonzentration sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Anhand der gefärbten Bereiche ist in Abb. 4.5 zu erkennen, dass sowohl Aluminium, als auch Nickel homogen über das Netzwerk verteilt vorliegen. Diese Beobachtung lässt die Annahme zu, dass Nickel über eine Co-Gelierung in das Aluminiumnetzwerk eingebaut wurde.

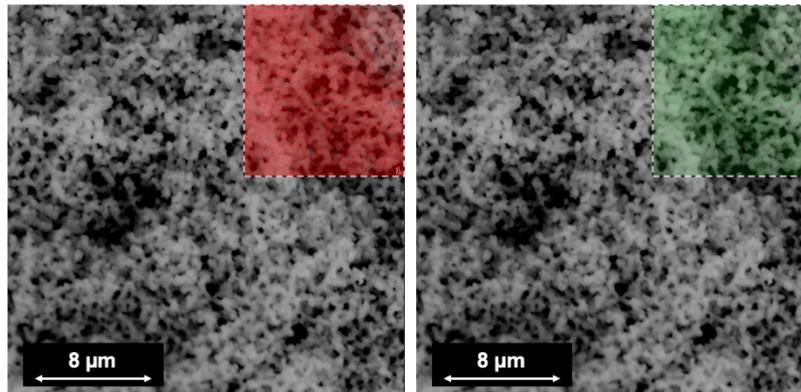


Abb. 4.5: SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Ni-1000/2 mit Element-Mapping für Al (rot), Ni (grün).

Tab. 4.4: Zusammensetzung der Probe 33Ni-1000/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		ICP-OES	
	Al / mol-% ^b	Ni / mol-% ^b	Al / mol-% ^b	Ni / mol-% ^b	Al / mol-% ^b	Ni / mol-% ^b
33Ni-1000/2	66,7	33,3	70,8	29,2	73,4	26,6

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{Al} + n_{Ni}$).

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse von Probe 33Ni-1000/2 mittels EDX und ICP-OES zeigen für beide Messmethoden einen annähernd gleichen Gehalt an Nickel. Dieser liegt jedoch unterhalb des auf der eingewogenen Masse von $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ basierenden theoretischen Wertes (33,3 mol-%). Die jeweilige Abweichung liegt bei ca. 4,1 mol-% (EDX) und 6,7 mol-% (ICP-OES) und kann auf ein Auswaschen von Ni^{2+} zurückgeführt werden. Dabei wurde nicht fest in Gelstruktur eingebaute Ni^{2+} -Ionen, während des Waschvorgangs mittels Ethanol, aus der Struktur herausgelöst.

Verglichen mit ICP-OES, wurde mittels EDX ein geringfügig höherer Nickelgehalt nachgewiesen. Diese Beobachtung ist auf die Messmethodik zurückzuführen. Bei der Untersuchung mittels ICP-OES wird ein Nickelgehalt über die gesamte Probe, welche zuvor einer Homogenisierung unterzogen wird, gemessen. Im Gegensatz dazu wird bei EDX lediglich die Oberfläche der als Bruchstück vorliegenden Probe untersucht. Durch das Herauslösen von nicht vollständig eingebautem Ni kommt es zu einer Anreicherung von Ni an der Oberfläche der Probe. Infolgedessen nimmt der Nickelgehalt graduell von den äußeren Schichten der Probe zum Inneren der Probe ab.

Zur Untersuchung der Phasenzusammensetzung und Temperaturstabilität der Probe 33Ni wurde diese mittels Röntgendiffraktometrie nach einer Kalzinierung für 2 h im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C untersucht. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 4.6 dargestellt.

Anhand der Diffraktogramme der Probe 33Ni ist zu erkennen, dass bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 600°C die Reflexe ausschließlich Nickel(II)-oxid zuzuordnen sind. Es lassen sich typische Reflexe bei 37,2°, 43,2° und 62,9° 2Theta erkennen. Ab 700°C treten erste Reflexe bei 44,9° und 65,6° 2Theta auf, welche $\gamma-Al_2O_3$ bzw. $NiAl_2O_4$ zugeordnet werden können. Beide Phasen zeigen ähnliche Lagen der spezifischen Reflexe, was auf die defekte Spinellstruktur des $\gamma-Al_2O_3$ zurückzuführen ist. Ferner ist ab einer Kalzinierungstemperatur von 700°C eine Schulter des für NiO typischen Reflexes bei 37,2° 2Theta erkennbar, welche ebenfalls $\gamma-Al_2O_3$ zugeschrieben werden kann. Ein weiteres Indiz für die

Anwesenheit von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist das Verhältnis der Intensität der Reflexe bei 37° und 45° 2θ . Im Fall von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beträgt dieses laut Datenbank-Referenzen („*Crystallography Open Database*“) 1,6:1, wohingegen dieses Verhältnis bei NiAl_2O_4 ca. 2,7:1 beträgt. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 900°C dominieren die NiO -typischen Reflexe, wobei diese in ihrer Breite abnehmen. Oberhalb von 900°C tritt eine Verschiebung des Reflexes bei $37,2^\circ$ 2θ um ca. $0,3^\circ$ zu kleineren 2θ -Werten auf, was dazu führt, dass dieser Reflex eindeutig NiAl_2O_4 zugeordnet werden kann. Außerdem verschiebt sich das Intensitätsverhältnis der Reflexe bei 37° und 45° zu einem für NiAl_2O_4 typischen Wert von ca. 2,7:1. Es kommt weiterhin zu einer drastischen Abnahme der Intensität des NiO -typischen Reflexes bei $43,2^\circ$ 2θ . Durch die Existenz NiAl_2O_4 -typischer Reflexe bei $19,1^\circ$, $31,4^\circ$ und $59,7^\circ$ 2θ und das Fehlen NiO -typischer Reflexe lässt sich davon ausgehen, dass ab einer Kalzinierungstemperatur von 1000°C NiAl_2O_4 phasenrein im kalzinierten Produkt vorliegt. Unterstützt wird diese Aussage durch die Abwesenheit einer grünen Oxidschicht an der Außenseite, der oberhalb von 1000°C kalzinierten Produkte. Oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 1000°C tritt keine merkliche Veränderung in der Lage der Reflexe auf. Die vorhandenen NiAl_2O_4 -typischen Reflexe werden lediglich schmaler, was auf eine Zunahme der Kristallitgröße im kalzinierten Produkt zurückzuführen ist. Hierzu wurde die Kristalldomänengröße für die NiAl_2O_4 -haltigen Proben mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 3.3) und unter Verwendung der Halbwertsbreite des intensivsten Reflexes bei $37,0^\circ$ 2θ berechnet. Diese Berechnung ergab für die bei 900°C kalzinierte Probe eine Kristalldomänengröße von 9 nm. Infolge des erhöhten Kristallisationsgrades bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur tritt eine Vergrößerung der Kristalldomänen auf, wobei Werte von 11 nm nach der Kalzinierung bei 1100°C (33Ni-1100/2), und 40 nm für die bei 1500°C kalzinierte Probe 33Ni-1500/2 berechnet wurden.

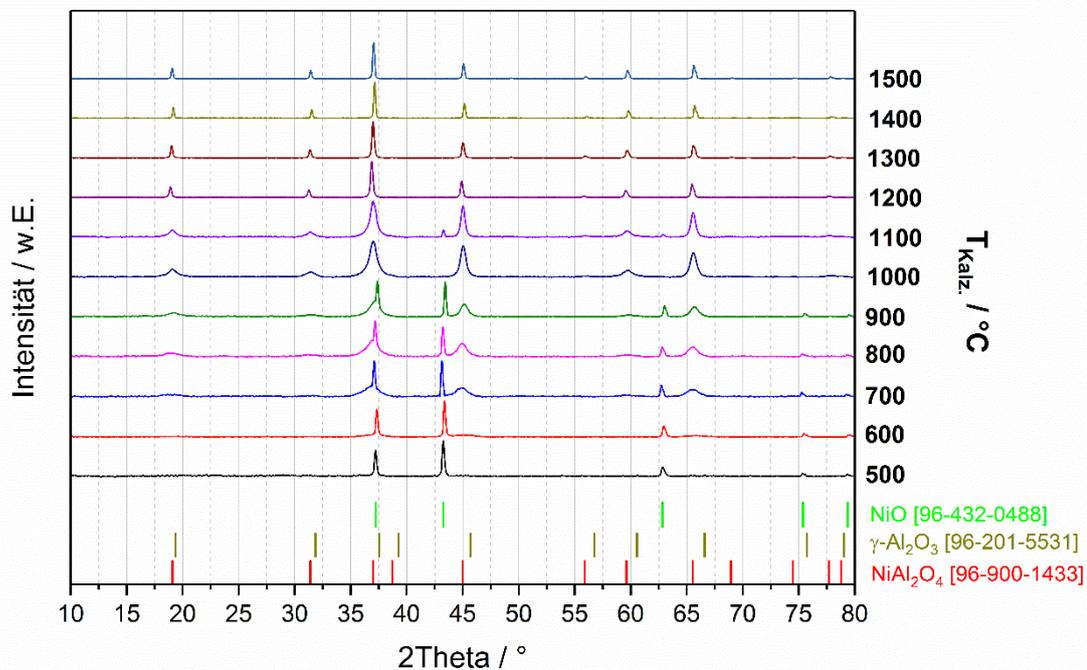


Abb. 4.6: Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C .

Co-basiertes System

Die nachfolgenden Proben wurden unter Verwendung eines Cobalt-Gehaltes von 33 mol-% und eines Polymergehaltes von $3,47 \cdot 10^{-6}$ mol-% nach Tab. 3.2 synthetisiert. Wie in Abb. 4.7 A erkennbar ist, wies

die Ausgangslösung des Cobalt-Precursors $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und Aluminium-Precursors $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in Ethanol und Wasser vor der Zugabe von PO eine tiefblaue Färbung auf. Die Färbung der Lösung korreliert direkt mit der entsprechenden Koordination der Co -Spezies in Lösung. Liegt Cobaltchlorid in einer wässrigen Lösung vor, so bildet sich ein Hexaaqua-Komplex aus, in dem Cobalt oktaedrisch koordiniert vorliegt. Eine rosa Färbung ist dabei charakteristisch für die oktaedrische Koordination von Co^{2+} . Wird jedoch Cobaltchlorid in Ethanol gelöst, kommt es zu einer tiefen Blaufärbung der Lösung, sich ein nahezu vollständig auf der Seite von $[CoCl_4]^{2-}$ liegendes Gleichgewicht nach Gl. 4.1 ausbildet. Die blaue Färbung der Lösung von Cobaltchlorid in einer Wasser/Ethanol-Lösung (Abb. 4.7) resultiert aus einer Wellenlängen-Verschiebung der farbgebenden Absorption des oktaedrischen $Co(II)$ -Komplexes (rosa) in den Wellenlängenbereich der tetraedrischen $Co(II)$ -Komplexe (blau). Dies wird oftmals für schwache Liganden, wie z.B. Chlorid-Ionen, beobachtet.

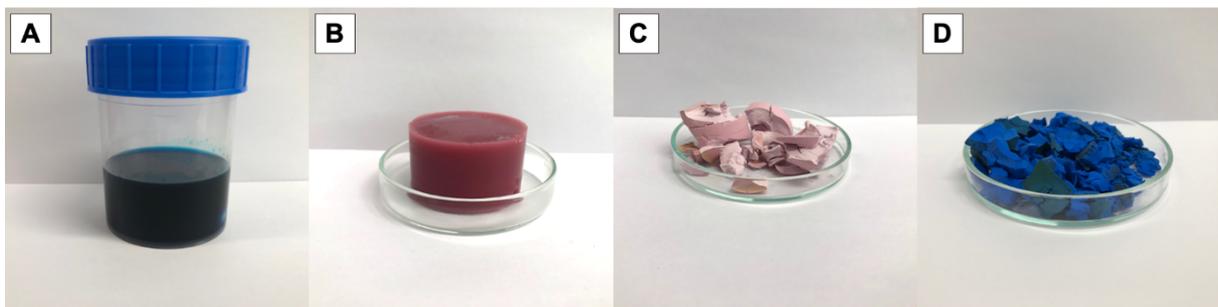


Abb. 4.7: Verschiedene Stufen der Synthese der Co -basierten Proben (A - Lösung von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in $EtOH/H_2O$, B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).

Durch die Zugabe von PO werden Chlorid-Ionen infolge der irreversiblen Ringöffnungsreaktion verbraucht. Es bildet sich dabei vornehmlich das 2-Chlor-Propan-1-ol. Die Entfernung der Chlorid-Ionen führt zu einer Verlagerung des Gleichgewichts auf die Seite von $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ und hin zu oktaedrisch koordiniertem Co^{2+} -Ionen. Nach der Gelierung liegt Cobalt weiterhin in einer oktaedrischen Koordination vor, was sich an der dunkel-rosa bzw. rot-violetten Färbung in Abb. 4.7 B zeigt. Infolge der Trocknung nahm die Intensität der Färbung ab und der Trockenkörper zeigte je nach Trocknungsgrad eine mehr oder weniger intensive Rosafärbung (Abb. 4.7 C). Durch die Kalzinierung wird der Cobalt-Aluminatspinell ($CoAl_2O_4$) gebildet, in welchem Co^{2+} in den Tetraederlücken der kubisch dichtesten Packung der O^{2-} -Ionen vorliegt. Infolgedessen besitzt das Kalzinierungsprodukt die typische Färbung von Thénards Blau [71], wie in Abb. 4.7 D zu sehen ist. An der Außenseite des Kalzinierungsproduktes ist eine dunkelgrüne Schicht zu erkennen, welche auf das Vorhandensein von Co_3O_4 schließen lässt. Analog zum Ni -basierten System liegt auch beim Co -basierten System ein unvollständiger Einbau des Übergangsmetalls in die Gelstruktur vor. Infolgedessen diffundieren überschüssige Cobaltionen während des Waschvorgangs nach Außen und werden in den äußeren Schichten angereichert. Durch eine anschließende Kalzinierung kommt es zur Oxidation der Co -Spezies und zur Bildung von Co_3O_4 .

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Co -basierten Proben in Abb. 4.8 zeigen die typische „interconnected structure“, welche bereits für das Ni -basierte System beobachtet wurde und welches auf die Polymerisations-induzierte Phasenseparation zurückzuführen ist. Das Makroporensystem der Sekundärporenstruktur ist sowohl nach der Kalzinierung bei $1100^\circ C$, $1300^\circ C$ als auch $1500^\circ C$ für 2 h erkennbar. Dabei zeigt sich nach der Kalzinierung bei $1100^\circ C$ eine teilweise partikuläre Struktur. Die typische Durchdringungstruktur besitzt eine voluminöse Erscheinung, wobei keine definierten Stege innerhalb der Struktur erkennbar sind. Durch eine Kalzinierung bei $1300^\circ C$ nimmt der partikuläre

Charakter der Struktur deutlich ab und die Durchdringungsstruktur wird einheitlicher. Infolge der Kalzinierung bei höheren Temperaturen bilden sich definierte Stege innerhalb der Struktur, was dazu führt, dass das Sekundärporensystem einheitlicher erscheint. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 1500°C hat einen geringen Einfluss auf die Porenstruktur. Es trat keine erkennbare Veränderung der Erscheinung der Durchdringungsstruktur auf.

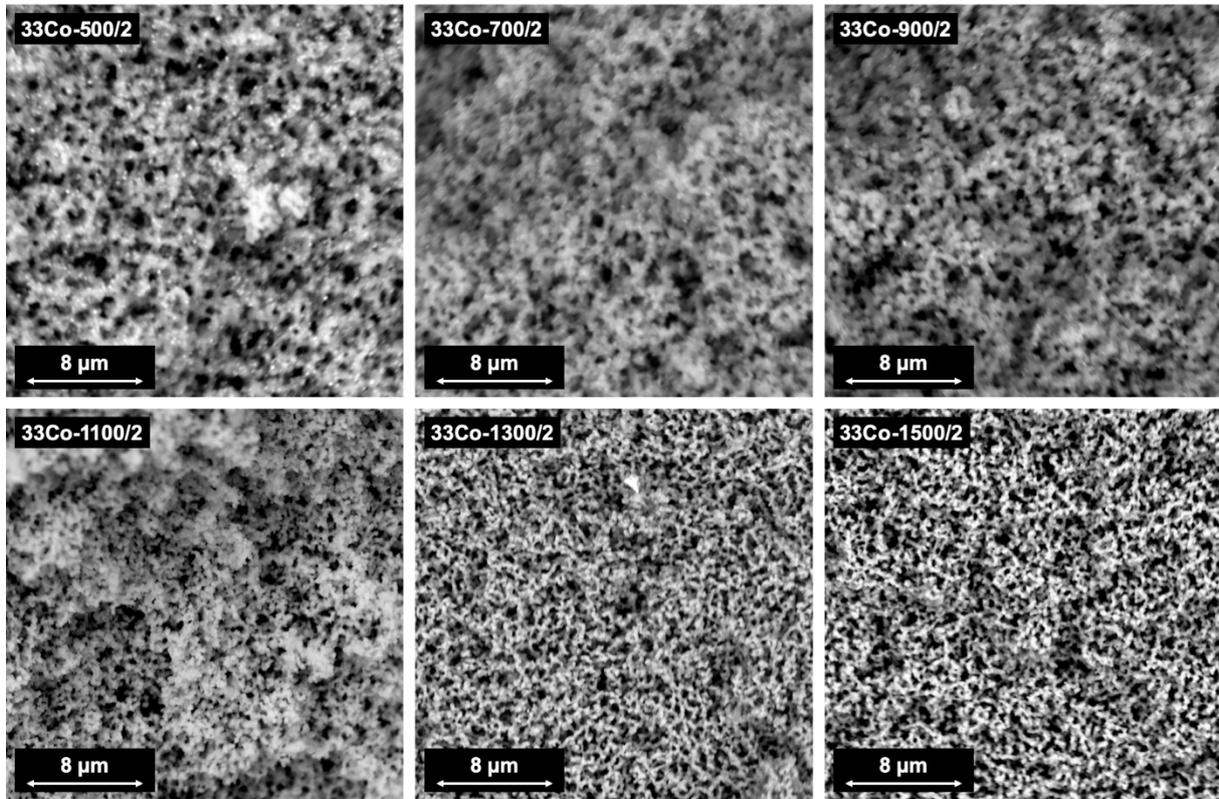


Abb. 4.8: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Co nach der Kalzinierung bei 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Porenstruktur und die Temperaturstabilität des Porengerüsts der Probe 33Co wurden mittels Quecksilber-Pososimetrie untersucht. Die entsprechenden Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe 33Co nach der Kalzinierung für 2 h im Temperaturbereich zwischen 500 und 1500°C sind in Abb. 4.9 dargestellt. Die entsprechenden Texturdaten der Quecksilber-Pososimetrie sind in Tab. 4.5 zu finden.

Anhand der Porengrößenverteilung und der Quecksilber-Intrusionskurven in Abb. 4.9 zeigt sich über den gesamten betrachteten Temperaturbereich von 500°C bis 1500°C das Vorhandensein eines Sekundärporensystems im Makroporenbereich, welches auf die Polymerisations-induzierte Phasenseparation zurückzuführen ist. Ein Primärporensystem im Mesoporenbereich, basierend auf dem Sol-Gel-Übergang ist bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1200°C erkennbar und die Probe kann bis zu dieser Temperatur als hierarchisch strukturiert betrachtet werden. Oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 1200°C ist die Probe rein makroporös. Der Sekundärporendurchmesser bleibt über den gesamten Temperaturbereich nahezu unverändert, lediglich das Sekundärporenvolumen sinkt merklich infolge von Sintereffekten im Material. Die Daten der Quecksilber-Pososimetrie bestätigen diese Annahme. Der Sekundärporendurchmesser liegt im Makroporenbereich und schwankt bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1000°C insignifikant zwischen 544 nm (33Co-500/2) und 557 nm (33Co-900/2). Oberhalb dieser Temperatur kommt es infolge der erwähnten Sintereffekte zu einer leichten Abnahme auf 440 nm für Probe 33Co-1500/2. Aus den Daten ist außerdem eine kontinuierliche Abnahme des Sekundärporenvolumens erkennbar. Die bei 500°C für 2 h kalzinierte

Probe 33Co-500/2 zeigte mit $2,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ das höchste gemessene Porenvolumen. Wird die Kalzinierungstemperatur auf 1000°C erhöht, fällt das Porenvolumen um ca. 51 % auf $0,99 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Co-1000/2). Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1500°C führt zu einer verstärkten Sinterung und zu einer Verringerung des Porenvolumens um 62 %, welches entsprechend auf $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für Probe 33Co-1500/2 abfällt.

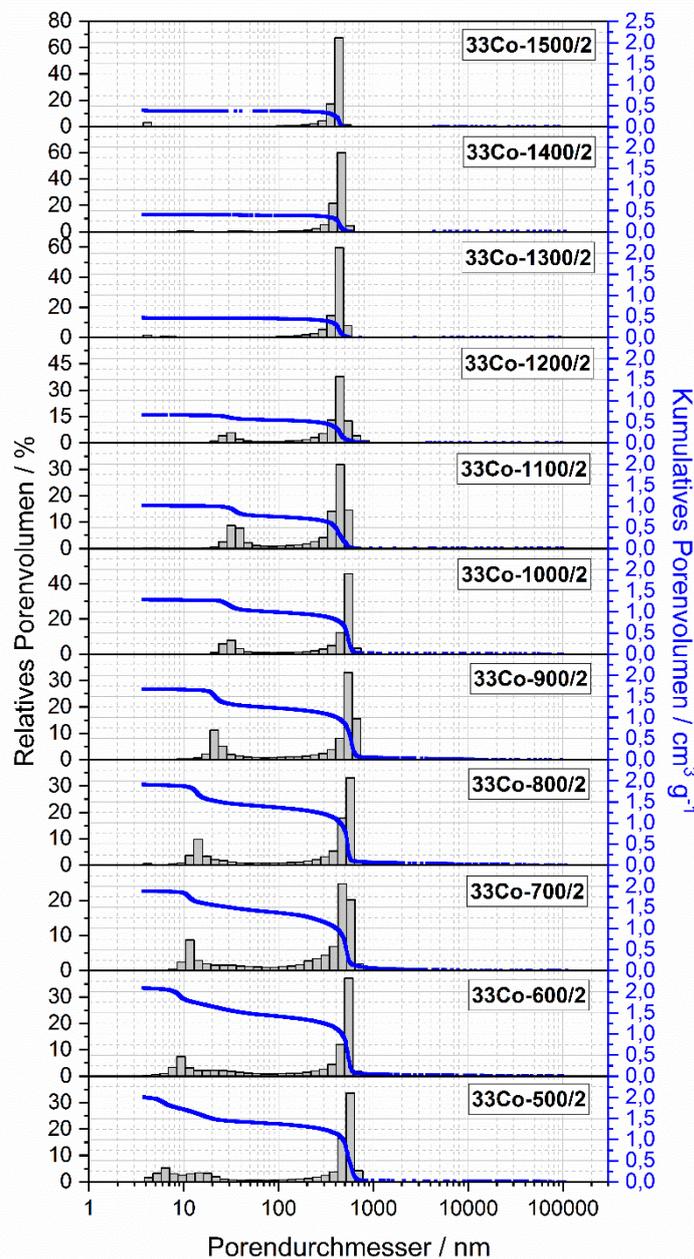


Abb. 4.9: Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven für die Probe 33Co nach der Kalzinierung zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Das Primärporensystem ist bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1200°C erkennbar. Über den betrachteten Temperaturbereich steigt ähnlich zum Ni-basierten System der Porendurchmesser von 7,1 nm (33Co-500/2) auf 29,4 nm (33Co-1200/2). Analog ist diese Beobachtung auf die Verbindung der Primärporen unter Verlust der Zwischenporenwände zurückzuführen. Durch Sintereffekte infolge der Thermobehandlung kommt es weiterhin zum Verschwinden der Primärporen, was sich direkt in der Abnahme des Primärporenvolumens widerspiegelt. Probe 33Co-500/2 zeigt mit $0,64 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ das größte Porenvolumen. Dieses sinkt infolge der Thermobehandlung bei 1100°C um ca. 58 % auf $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

4 | Ergebnisse und Diskussion

(33Co-1100/2) und durch eine weitere Temperaturerhöhung auf 1200°C um 41 % auf 0,11 cm³·g⁻¹ (33Co-1200/2).

Tab. 4.5: Mittels Quecksilber-Intrusion bestimmte Texturdaten für die Probe 33Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d _P / nm	V _P / cm ³ ·g ⁻¹	d _P / nm	V _P / cm ³ ·g ⁻¹
33Co-500/2	7,1	0,64	544	2,01
33Co-600/2	8,8	0,64	527	1,42
33Co-700/2	12,5	0,51	523	1,37
33Co-800/2	15,2	0,50	537	1,36
33Co-900/2	21,7	0,45	557	1,22
33Co-1000/2	32,7	0,30	527	0,99
33Co-1100/2	34,5	0,27	433	0,75
33Co-1200/2	29,4	0,11	444	0,54
33Co-1300/2	--	--	430	0,44
33Co-1400/2	--	--	437	0,39
33Co-1500/2	--	--	440	0,38

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Wie bereits für das *Ni*-basierte System, wurde die thermische Stabilität der Porenstruktur des *Co*-basierten Systems mittels Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption untersucht. Die Stickstoffsorptionsisothermen ausgewählter Proben sind in Abb. 4.10 dargestellt und die Texturdaten der *Co*-basierten Proben sind in Tab. 4.6 zusammengefasst.

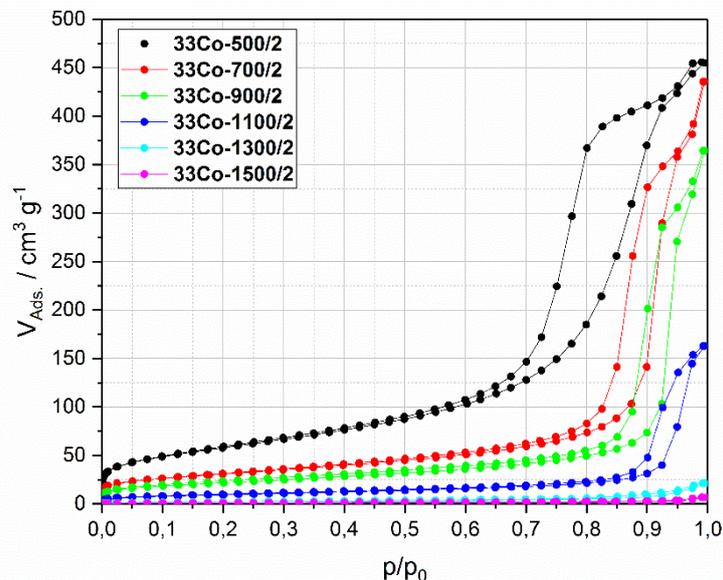


Abb. 4.10: Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Analog zum *Ni*-basierten System ist unter den *Co*-basierten Proben die Isotherme der bei 500°C für 2 h kalzinierten Probe dem Typ IV zuzuordnen, wobei eine H₂-Hysterese erkennbar ist. Die breite Primärporenverteilung dieser Probe, welcher charakteristisch für diesen Isothermentyp ist, wurde bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie beobachtet (Abb. 4.9). Die Isothermen der bei 700°C, 900°C und

1100°C für 2 h kalzinierten Proben 33Co-700/2, 33Co-900/2 und 33Co-1100/2 sind ebenfalls dem Typ IV im Übergang zum Typ II zuzuordnen. Die Hysterese ist dabei vom Typ H1. Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur hat zwei Auswirkungen auf den Verlauf der Stickstoff-Isothermen. Zum einen wird bei höheren Temperaturen der Anstieg des Adsorptionszweiges zu höheren p/p_0 -Werten verschoben. So zeigt 33Co-500/2 einen Anstieg bei 0,65, wohingegen die Isothermen der weiteren Proben bei 0,8 (33Co-700/2), 0,85 (33Co-900/2) und 0,9 (33Co-1100/2) einen Anstieg aufweisen. Zum anderen sinkt mit steigender Kalzinierungstemperatur das Adsorptionsvolumen. Diese beiden Effekte lassen, ähnlich zum Ni-basierten System, darauf schließen, dass für die Primär- bzw. Mesoporen bei steigender Kalzinierungstemperatur infolge von Sintereffekten das Porenvolumen sinkt bzw. diese Poren sukzessiv verschwinden. Die Isothermen der Proben 33Co-1300/2 und 33Co-1500/2 lassen sich dem Typ II zuordnen, wobei keine Hysterese zu beobachten ist. Diese Form zeugt von einem rein makroporösen System, wobei keine Primärporen im Mesoporenbereich vorliegen.

Die Texturdaten in Tab. 4.6 verdeutlichen den Einfluss der thermischen Behandlung sowohl auf die spezifische BET-Oberfläche, als auch auf das spezifische Porenvolumen. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 800°C nimmt die BET-Oberfläche von 192 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Co-500/2) um ca. 47 % auf 102 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Co-800/2) ab. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer drastischen Abnahme der BET-Oberfläche, welche bis 900°C um weitere 33 % auf 62 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Co-900/2) absinkt. Diese Tendenz setzt sich bei weiterer Temperaturerhöhung fort, wobei das Verschwinden der Primärporen ab 1300°C anhand der BET-Oberfläche deutlich wird. So weist die Probe 33Co-1300/2 eine BET-Oberfläche von 4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Der Verlust des Primärporensystems, infolge von Sinterung, wird ebenfalls anhand der Verringerung des spezifischen Porenvolumens deutlich. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1300°C ist eine Abnahme des Porenvolumens von nahezu 95 % von 0,71 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf 0,03 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ zu beobachten.

Tab. 4.6: Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Co-500/2	192	0,71
33Co-600/2	145	n.b.
33Co-700/2	109	0,68
33Co-800/2	102	n.b.
33Co-900/2	68	0,56
33Co-1000/2	42	n.b.
33Co-1100/2	28	0,25
33Co-1200/2	19	n.b.
33Co-1300/2	4	0,03
33Co-1400/2	4	n.b.
33Co-1500/2	2	< 0,01

Zur Veranschaulichung der Elementverteilung und der Quantifizierung der Konzentration von Co und Al im Material wurde Probe 33Co-1100/2 mittels SEM-EDX und ICP-OES untersucht. Abb. 4.11 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme, bei der ein Element-Mapping für Al (rot) und Co (violett) durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der Quantifizierung der Elementkonzentration sind in Tab. 4.7 zusammengefasst.

Das Element-Mapping für Co und Al zeigt für beide Elemente eine homogene Verteilung über den betrachteten Bereich, sodass analog zu der Ni-basierten Probe auch für die Co-basierte Probe von einer Co-Gelierung von Co im Al-Netzwerk ausgegangen werden kann.

4 | Ergebnisse und Diskussion

Die Quantifizierung der Elementkonzentration mittels EDX und ICP-OES zeigt ähnlich zum *Ni*-basierten System einen verringerten *Co*-Gehalt im Vergleich zum theoretischen Wert, basierend auf der Einwaage von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Auch hier ist die Abweichung von 5,5 mol-% (EDX) und 8,8 mol-% (ICP-OES) auf Fehler der Messmethode und Auswaschen von nicht in die Struktur eingebautem Cobalt zurückzuführen. Vergleicht man beide Analysemethoden ist ebenfalls eine Abweichung des *Co*-Gehaltes erkennbar, welcher analog zum *Ni*-System auf die Oberflächensensitivität der Quantifizierung mittels EDX zurückzuführen ist. Aufgrund der Auswaschungseffekte von Co^{2+} , kommt es zur Anreicherung dieser in den äußeren Bereichen der Probe und zur Bildung von Cobalt-Oxid-Spezies, welche bereits als grünliche Schicht an der Probenaußenseite identifiziert werden konnten.

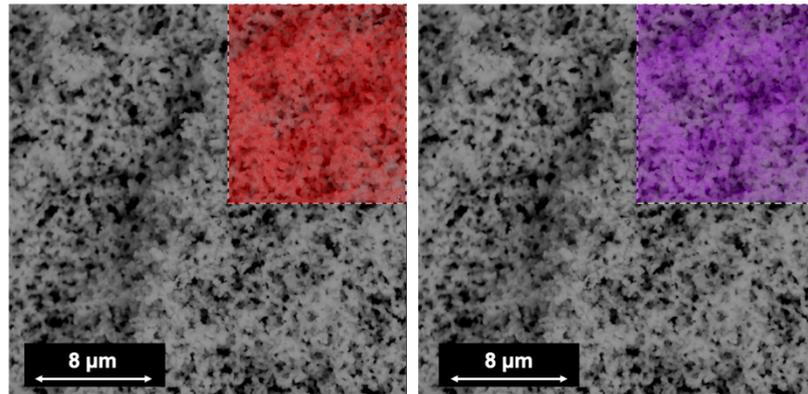


Abb. 4.11: SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Co-1100/2 mit Element-Mapping für Al (rot), Co (violett).

Tab. 4.7: Zusammensetzung der Probe 33Co-1100/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		ICP-OES	
	Al / mol-% ^b	Co / mol-% ^b	Al / mol-% ^b	Co / mol-% ^b	Al / mol-% ^b	Co / mol-% ^b
33Co-1100/2	66,8	33,2	72,3	27,7	75,6	24,4

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{Al} + n_{Co}$).

Die Untersuchung der Phasenzusammensetzung, sowie die Temperaturstabilität der Probe 33Co im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C wurden mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe sind in Abb. 4.12 dargestellt.

Anhand der Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung lässt sich festhalten, dass bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 700°C alle Reflexe eindeutig Co_3O_4 zugeordnet werden können. Deutlich wird dies an den Reflexen bei 31,3° und 36,9° 2Theta. Verglichen mit den $\gamma-Al_2O_3$ -typischen Reflexen liegen die von Co_3O_4 um ca. 0,6° zu kleineren 2Theta-Werten verschoben, und sind deckungsgleich mit den Reflexen der zwischen 500°C und 700°C kalzinierten Proben. Die in diesem Bereich kalzinierten Proben besaßen außerdem eine für Co_3O_4 typische dunkelgrüne Färbung. Nach einer Kalzinierung bei 800°C ist eine Verbreiterung der Reflexe zu erkennen, was auf eine Zusammensetzung aus mehreren ähnlichen Phasen, in diesem Fall Co_3O_4 und $\gamma-Al_2O_3$, und die Überlagerung der entsprechenden Reflexe zurückzuführen ist. Oberhalb dieser Kalzinierungstemperatur nehmen die Reflexe in ihrer Breite ab und es tritt eine Verschiebung der Reflexlage um ca. 0,6° zu niedrigeren 2Theta-Werten auf. Die Lage der Reflexe ist dabei nahezu deckungsgleich mit der Lage der für $CoAl_2O_4$ -typischen Referenzreflexe. Ab einer Kalzinierungstemperatur von 1000°C verschwindet der Co_3O_4 -typische Reflex bei 19° 2Theta und es ist ein neuer Reflex mit schwacher Intensität bei 49° 2Theta erkennbar, welcher $CoAl_2O_4$ zugeordnet werden kann. Oberhalb von 1000°C sind die

Veränderungen in der Reflexlage und Intensitätsverhältnisse vernachlässigbar. Die Reflexe nehmen lediglich in ihrer Breite ab, sodass angenommen werden kann, dass die Spinellphase bis 1500°C temperaturbeständig ist und lediglich in der Kristallitgröße zunimmt. Diese Zunahme konnte durch die Berechnung der Kristalldomänengröße der $CoAl_2O_4$ -haltigen Proben mittels Scherrer-Gleichung (Gl. 3.3), anhand des intensivsten $CoAl_2O_4$ -Reflexes bei $37,5^\circ 2\theta$, verdeutlicht werden. Die bei 1000°C kalzinierte Probe 33Co-1500/2 weist eine Kristalldomänengröße von ca. 19 nm auf. Durch die Zunahme des Kristallisationsgrades bei steigender Kalzinierungstemperatur erhöht sich die Größe diese Kristalldomänen auf 24 nm (33Co-1100/2) und 42 nm (33Co-1300/2). Ab einer Kalzinierungstemperatur von 1400°C tritt keine Erhöhung der Domänengröße auf, wobei ein konstanter Wert von 44 nm berechnet wurde.

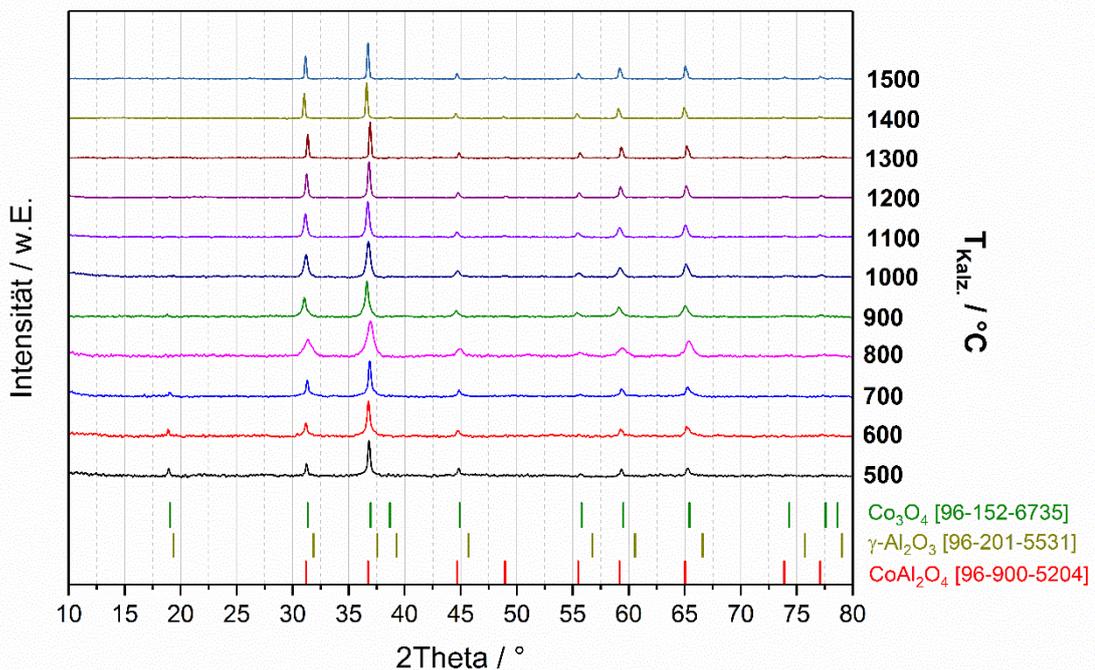


Abb. 4.12: Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

4.1.2 Zn-Al-System

Ausgehend von der Lösung von $ZnCl_2$ und $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in Ethanol und Wasser sollte über den Epoxid-vermittelten Sol-Gel-Prozess und anschließender thermischer Behandlung der Zink-Aluminium-Spinell ($ZnAl_2O_4$), auch Gahnit genannt, synthetisiert und hinsichtlich der thermischen Stabilität der Porenstruktur und der Phasenzusammensetzung untersucht werden.

Die Lösung war farblos-transparent, wobei sich die Erscheinung durch die Zugabe von Propylenoxid nicht veränderte (Abb. 4.13 A). Der Gelkörper, wie in Abb. 4.13 B zu sehen, hingegen war weiß und wies eine Schicht aus suspendierten weißen Partikeln an der Außenseite auf. Während des Trocknungsschrittes trat keine Farbveränderung auf. Das getrocknete Produkt erschien weiterhin weiß und besaß eine homogene Erscheinung (Abb. 4.13 C). Die ca. 1 – 2 cm großen Bruchstücke waren stabil, zeigten keinen Abrieb an den äußeren Schichten und wiesen eine glänzende Oberfläche auf. Während der Kalzinierung trat ebenfalls keine Farbveränderung ein. Form und Größe der trockenen Bruchstücke konnten während der Kalzinierung nicht erhalten werden. Das kalzinierte Produkt lag als feines Granulat mit Korngrößen im mm-Bereich vor, war fest und wies keinen Abrieb auf (Abb. 4.13 D).

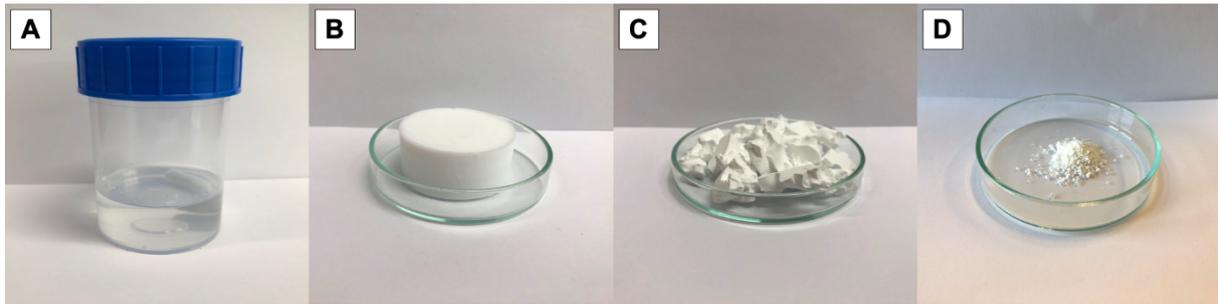


Abb. 4.13: Verschiedene Stufen der Synthese der Zn-basierten Proben (A - Lösung von $ZnCl_2$ in $EtOH/H_2O$, B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).

Erzeugung des Sekundärporensystems

Basierend auf der Zusammensetzung der Ausgangslösung nach Tab. 3.2 konnte mittels Quecksilber- Porosimetrie für die Zn-basierten Proben nach der Kalzinierung bei $1100^\circ C$ kein Sekundärporensystem im Makroporenbereich beobachtet werden. Eine Kalzinierungstemperatur von $1100^\circ C$ war die bisher höchste Temperatur zur Erzeugung des Spinells (vgl. $CoAl_2O_4$ in Kap. 4.1.1) und diente bei der Untersuchung des Zn-Al-Systems einer ersten Abschätzung bzgl. Porenstruktur und gleichzeitiger Spinellbildung. Abb. 4.14 zeigt die Porengrößenverteilung und die Quecksilber-Intrusionskurve der Probe 33Zn-EtOH/5,4-1100/2. Weiterhin fasst Tab. 4.8 die entsprechenden Texturdaten zusammen.

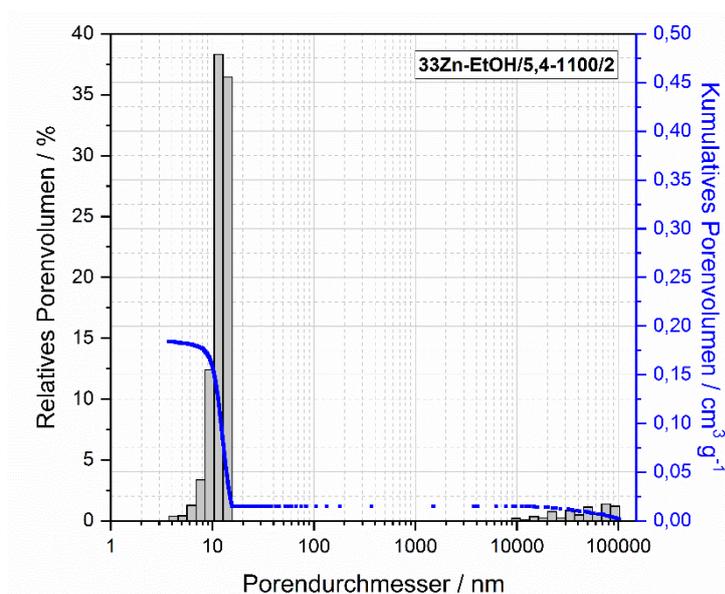


Abb. 4.14: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionsverteilung der Probe 33Zn-EtOH/5,4-1100/2 mit der Zusammensetzung nach Tab. 3.2.

Tab. 4.8: Mittels Quecksilber- Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Zn-EtOH/5,4-1100/2.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_P / nm	V_P / $cm^3 \cdot g^{-1}$	d_P / nm	V_P / $cm^3 \cdot g^{-1}$
33Zn-EtOH/5,4-1100/2	12,6	0,19	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Die Probe, welche ausgehend von der Zusammensetzung nach Tokudome [73] bzw. Kullmann [22] synthetisiert wurde zeigt lediglich eine monomodale Porenstruktur. Die Primärporen im Bereich von

4 nm bis 15 nm basieren auf dem Sol-Gel-Übergang, wobei ein Porenvolumen von $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen wurde. Ein zweites, sekundäres Porensystem auf Basis einer Polymerisations-induzierten Phasenseparation, vergleichbar mit dem der *Ni*- und *Co*-basierten Systemen, ist im Messbereich der Quecksilber-Pososimetrie nicht zu erkennen.

Zur genaueren Betrachtung der entstehenden Struktur und zur Überprüfung der Abwesenheit einer sekundären Porenstruktur außerhalb des Messbereiches der Quecksilber-Pososimetrie wurde die Probe 33Zn-EtOH/5,4-1100/2 mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Die entsprechende Aufnahme ist in Abb. 4.15 zu sehen. Die Struktur der betrachteten Probe ist sehr homogen und glatt. Dabei sind nahezu keine Unregelmäßigkeiten zu erkennen. Weiterhin sind keine Makroporen (Sekundärporen), basierend auf einer Polymerisations-induzierten Phasenseparation zu erkennen und bestätigt infolgedessen die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie. Es kann somit angenommen werden, dass eine Zusammensetzung der Ausgangslösung nach Tab. 3.2 für das *Zn*-basierte Sol-Gel-System nicht zu einer Phasenseparation und der Bildung eines bimodalen bzw. hierarchischen Porensystems mit Makroporen führt.

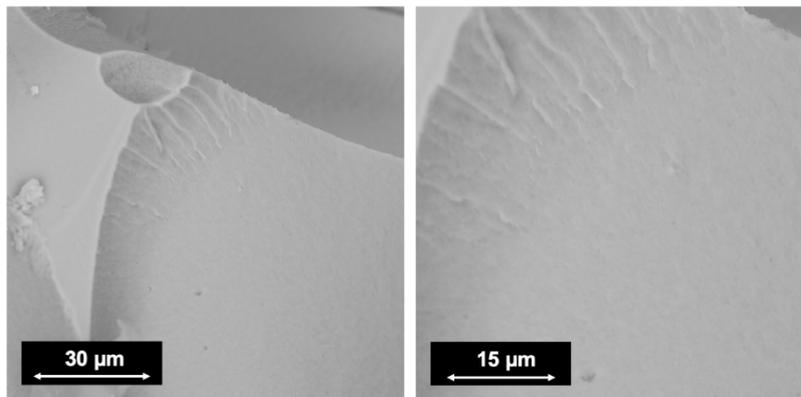


Abb. 4.15: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Zn-EtOH/5,4-900/2.

Zur Untersuchung des Einflusses der Ausgangszusammensetzung der Syntheselösung auf den Sol-Gel-Übergang und somit auf die Polymerisations-induzierte Phasenseparation, wurde diese, ausgehend von der Zusammensetzung nach Kullmann [22] und Tokudome et al. [73], schrittweise variiert. Dabei zeigte sich, dass eine Veränderung des EtOH-Gehaltes eine signifikante Beeinflussung der Morphologie nach sich zieht. Dieser Einfluss wird in Abb. 4.16 und anhand der Texturdaten in Tab. 4.9 deutlich.

Die Verringerung des molaren Verhältnisses von EtOH zu den Metallprecursoren ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{ZnCl}_2$) hat bis zu einem Verhältnis von 2,0 keinen Einfluss auf die Porenstruktur. Das Sol-Gel-basierte Primärporensystem unterliegt lediglich geringen Schwankungen in Bezug auf Porendurchmesser und Porenvolumen. Die Primärporendurchmesser der Proben liegen im Mesoporenbereich zwischen 22 nm und 24 nm, wobei das Porenvolumen im Bereich zwischen $0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ schwankt. Ein sekundäres Porensystem im Makroporenbereich, resultierend aus einer Polymerisations-induzierten Phasenseparation, ist nach der Kalzinierung bei 1100°C für 2 h nicht zu beobachten. Eine weitere Verringerung des molaren Verhältnisses von EtOH zu den Metallprecursoren auf 1,8 führt zu einer leichten Abnahme des Primärporendurchmessers auf 18,7 nm, wobei keine Veränderung des Primärporenvolumens eintritt. Die Porengrößenverteilung der Probe 33Zn-EtOH/1,8-1100/2 in Abb. 4.16 zeigt jedoch erstmals das Vorhandensein eines zusätzlichen Porensystems im Bereich zwischen 50 nm und 150 nm, wobei der mittlere Porendurchmesser bei 98 nm liegt und das spezifische Porenvolumen $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt. Der Porendurchmesser dieses makroporösen Sekundärporensystems nimmt durch eine weitere Verringerung des EtOH-Gehaltes auf 330 nm (33Zn-EtOH/1,8-1100/2, $n_{\text{EtOH}}:n_{\text{Al+Zn}} = 1,8$) und im weiteren Verlauf auf 2568 nm (33Zn-

EtOH_{1,2-1100/2}, $n_{EtOH}:n_{Al+Zn} = 1,2$) zu. Infolgedessen kann eine eindeutige Trennung in Primär- und Sekundärporensystem vorgenommen werden. Mit Ausnahme von Probe 33Zn-EtOH/1,8-1100/2, welche ein geringfügig kleineres Sekundärporenvolumen zeigt, bleibt dieses in allen Fällen nahezu konstant und liegt im Bereich von $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Anhand von Abb. 4.16 lässt sich erkennen, dass eine weitere Verringerung auf ein Verhältnis von $n_{EtOH}:n_{Al+Zn} = 1,0$ zu einer deutlichen Verbreiterung der Porenverteilung des Sekundärporensystems führt. Dieses erstreckt sich auf einen Bereich zwischen 500 nm und 10 μm . Der geringe Einfluss eines zusätzlichen Makroporensystems spiegelt sich deutlich in der spezifischen BET-Oberfläche wider. Dieses schwankt für die untersuchten Proben um ca. $10 - 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und rangiert für alle Proben im Bereich zwischen $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

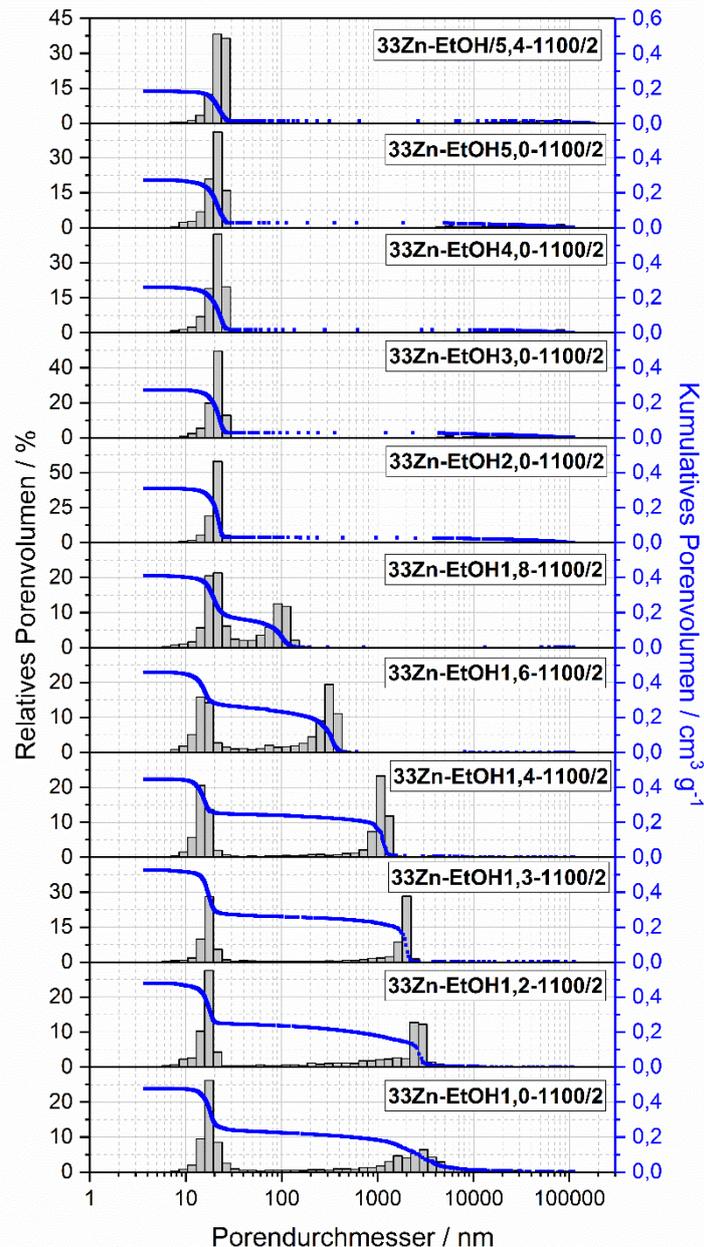


Abb. 4.16: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Zn-basierten Proben mit variiertem EtOH-Gehalt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h.

Abb. 4.17 A und Abb. 4.17 B zeigen die kalzinierten Zn-basierten Proben nach Tab. 3.2 und mit verringertem EtOH-Gehalt. Dabei weist die Ausgangsprobe 33Zn-EtOH/5,4-1100/2 die bereits beschriebene granulatartige Erscheinung mit fester Struktur ohne das Auftreten eines Abriebs der

äußeren Schichten auf. Durch eine Absenkung des *EtOH*-Gehalts und daraus resultierenden Sekundärporenstruktur im Makroporenbereich, liegt die kalzinierte Probe 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 als Bruchstücke im Größenbereich von 1 - 2 cm vor. Die Form der Bruchstücke des getrockneten Grünkörpers konnte während der Kalzinierung erhalten werden, wobei lediglich eine Abnahme der Bruchstückgröße beobachtet werden konnte. Das kalzinierte Produkt war fest, ließ sich jedoch unter geringem Kraftaufwand zerbrechen. Weiterhin konnte ein Abrieb der äußeren Schichten beobachtet werden, welcher auf die Makroporosität der Probe zurückzuführen ist.

Tab. 4.9: Mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmte Texturdaten der Zn-basierten Proben mit variiertem *EtOH*-Gehalt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Zn-EtOH/5,4-1100/2	25,0	0,19	--	--
33Zn-EtOH/5,0-1100/2	24,1	0,24	--	--
33Zn-EtOH/4,0-1100/2	22,7	0,24	--	--
33Zn-EtOH/3,0-1100/2	22,2	0,25	--	--
33Zn-EtOH/2,0-1100/2	21,6	0,28	--	--
33Zn-EtOH/1,8-1100/2	18,7	0,26	98	0,15
33Zn-EtOH/1,6-1100/2	16,0	0,20	330	0,25
33Zn-EtOH/1,4-1100/2	19,5	0,21	1084	0,24
33Zn-EtOH/1,3-1100/2	16,5	0,27	1964	0,26
33Zn-EtOH/1,2-1100/2	17,6	0,24	2568	0,24
33Zn-EtOH/1,0-1100/2	18,3	0,25	2758	0,22

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

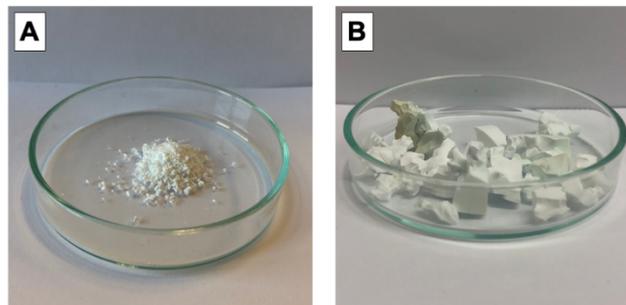


Abb. 4.17: Kalzinierte Zn-basierte Proben 33Zn-EtOH/5,4-1100/2 (A) und 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 (B).

Der Einfluss des veränderten molaren Verhältnisses von Ethanol zu den Precursoren $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ZnCl_2 konnte weiterhin mittels Elektronenmikroskopie beobachtet werden. Abb. 4.18 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zn-basierten Proben, bei kontinuierlicher Verringerung des molaren Verhältnisses von Ethanol zu den Precursoren $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ZnCl_2 .

Es ist eine deutliche Änderung der Morphologie der Zn-basierten Proben infolge des veränderten *EtOH*-Gehaltes zu erkennen. Die Probe 33Zn-EtOH/2,0-1100/2 besitzt keine für eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation typische Porenstruktur und wirkt nahezu unporös. Weder Risse, noch größere Unebenheiten lassen sich auf der Oberfläche erkennen. Diese wirkt ausgesprochen glatt und homogen in ihrem Aussehen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie zeigt Probe 33Zn-EtOH/1,8-1100/2 in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Porosität. Analog zur Probe 33Zn-EtOH/2,0-1100/2 ist die Oberfläche glatt und weist weder Risse, noch Unebenheiten auf. Diese Beobachtung kann jedoch auf die Größe der Sekundärporen von 98 nm und die geringe Vergrößerung bei der Aufnahme zurückgeführt werden, wodurch das Vorhandensein eines

Porenporensystem im unteren Makroporenbereich nicht ausgeschlossen werden kann. Erstmals kann ein zusätzliches Porensystem in der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Probe 33Zn-EtOH/1,6-1100/2 beobachtet werden. Die Oberfläche wirkt deutlich partikulär, jedoch homogen in ihrer Beschaffenheit. Der partikuläre Charakter führt zu einer verbreiterten Porengrößenverteilung, welche in Abb. 4.16 für Probe 33Zn-EtOH/1,6-1100/2 zu beobachten ist. Die Probe 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 wiederum zeigt ein ausgeprägtes Sekundärporensystem im Makroporenbereich. Eine definierte Durchdringungsstruktur, welche für ein Porensystem infolge der spinodalen Entmischung während der Phasenseparation charakteristisch ist, lässt sich eindeutig erkennen. Der Porendurchmesser kann dabei auf ca. 1 μm bis 2,5 μm abgeschätzt werden, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie steht. Eine weitere Verringerung des molaren Verhältnisses von EtOH zu den Precursoren $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ZnCl_2 zieht eine deutliche Vergrößerung des zusätzlichen Porensystems nach sich. Hierbei können deutliche dickere Stege der Durchdringungsstruktur im Bereich (7 μm für 33Zn-EtOH/1,2-1100/2 bzw. 10 - 20 μm für 33Zn-EtOH/1,0-1100/2) und somit deutliche größere Makroporen beobachtet werden. Der Sekundärporendurchmesser kann auf 10 μm (33Zn-EtOH/1,2-1100/2) bzw. 40 - 80 μm (33Zn-EtOH/1,0-1100/2) abgeschätzt werden und ist somit deutlich größer als die mittels Quecksilber-Pososimetrie detektierten Durchmesser der Sekundärporen. Diese Diskrepanz kann mit dem Auftreten kolloidalen Partikel innerhalb der Sekundärporenstruktur, welche infolge einer „Sekundärentmischung“ entstehen, erklärt werden. Sowohl in 33Zn-EtOH/1,2-1100/2, als auch in 33Zn-EtOH/1,0-1100/2 lassen sich Partikel im Größenbereich von 1 μm (33Zn-EtOH/1,2-1100/2) bzw. 4 μm (33Zn-EtOH/1,0-1100/2) innerhalb der makroporösen Durchdringungsstruktur erkennen. Dieser Effekt wird an späterer Stelle näher erläutert.

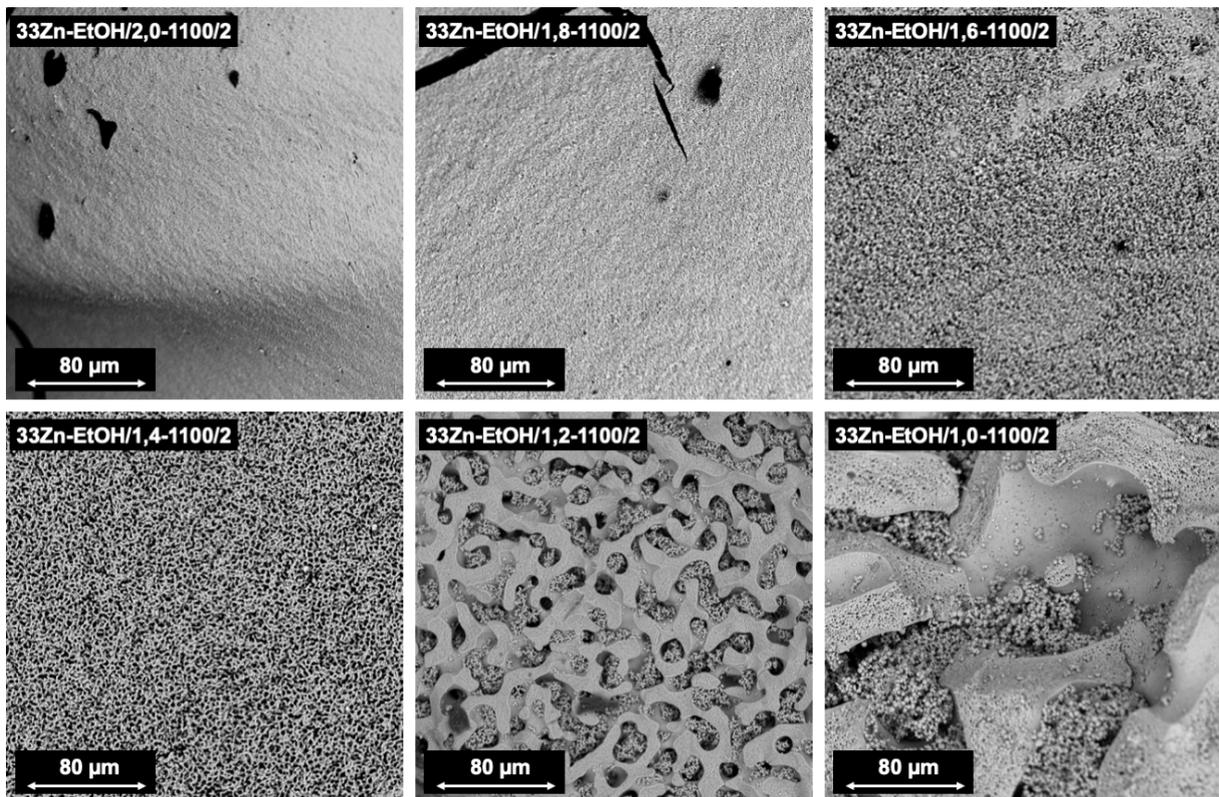


Abb. 4.18: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Zn-basierten Proben bei variiertem Ethanol-Gehalt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h.

Die Erzeugung eines phasenseparierten Systems mit definierter Durchdringungsstruktur kann dabei wie folgt erklärt werden. Infolge des geringeren Lösungsmittelvolumens und der somit erhöhten Konzentration der Polymerphase und der anorganischen Spezies liegt im System bereits ein verringertes

Maß an Entropie vor. Infolge der Gelierung kommt es zu einer weiteren Abnahme der Entropie. Nach der Gleichung für die freie Mischungsenthalpie ΔG (Gl. 4.2) führt eine Verringerung der Entropie zwangsläufig zu einem Anstieg von ΔG und zu einer verstärkten Tendenz zur Phasenseparation.

$$\Delta G = H - T \cdot \Delta S$$

Gl. 4.2

Weiterhin ist durch das in Lösung befindliche Polymer die Löslichkeit in der Lösungsmittelphase bereits herabgesetzt. Eine Verknüpfung der Sol-Partikel führt zu einer weiteren Absenkung der Löslichkeit und einer Erhöhung der Tendenz des Systems zur Phasenseparation.

Die Entstehung einzelner Partikel innerhalb der Poren der Durchdringungstruktur kann durch die Absenkung der Löslichkeit der anorganischen Phase infolge des verringerten Lösungsmittelvolumens erklärt werden. Das Lösungsmittel liegt während und nach der Phasenseparation homogen in der Polymerphase und anorganischen Phase verteilt vor. Infolge des abgesenkten Lösungsmittelvolumens kommt es zur Sättigung des Lösungsmittels mit anorganischer Spezies, woraufhin eine Anreicherung zusätzlicher anorganischer Spezies in der Lösungsmittel-Polymerphase eintritt. Während der Gelierung und Phasenseparation findet in dieser Lösungsmittel-Polymerphase eine zusätzliche Kondensation der gelösten anorganischen Phase statt, wobei diese ausfällt und im Anschluss tröpfchen- bzw. kugelförmig in der Polymerphase vorliegt. Während der Kalzinierung kommt es zur Entfernung der Polymerphase, was dazu führt, dass in den zurückbleibenden Hohlräumen (Sekundärporen) die zuvor kondensierte zusätzliche anorganische Phase, wie in Probe 33Zn-EtOH/1,2-1100/2 und 33Zn-EtOH/1,0-1100/2 (Abb. 4.18) vorliegt. Diese Abscheidung feiner Partikel ist ähnlich dem Prozess der „Sekundärentmischung“, welcher bei der Synthese von porösen Gläsern beobachtet werden kann. Jedoch wurde eine „Sekundärentmischung“ bei der Sol-Gel-Synthese noch nicht beobachtet. Während der Herstellung von porösen Gläsern kommt es zur Abscheidung von feindispersen SiO_2 . Der Grund hierfür liegt in der erhöhten Löslichkeit von SiO_2 in der natriumreichen Boratphase, bei erhöhten Temperaturen und der verringerten Löslichkeit im sauren Extraktionsmedium während der nasschemischen Entfernung der Boratphase.

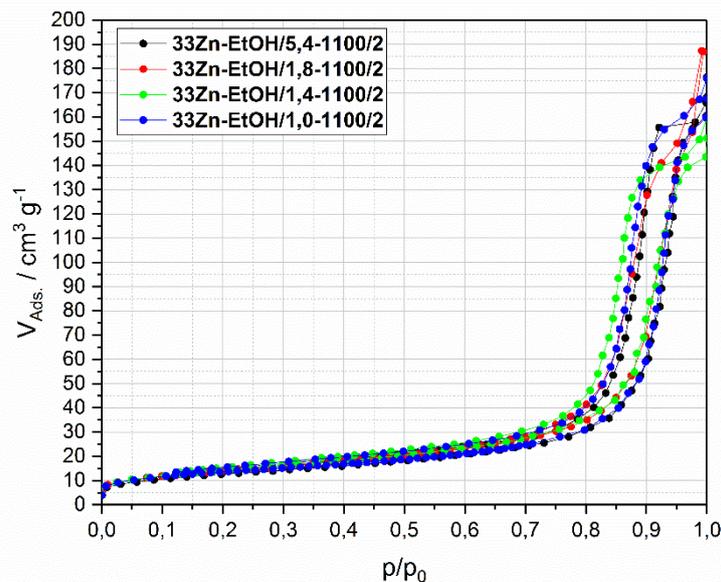


Abb. 4.19: Stickstoffsorptionsisothermen der Zn-basierten Proben mit variiertem EtOH-Gehalt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h.

4 | Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.10: Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Zn-basierte Proben mit variiertem EtOH-Gehalt.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_{P} / nm
33Zn-EtOH/5,4-1100/2	48	0,24	22,6
33Zn-EtOH/1,8-1100/2	50	0,29	16,3
33Zn-EtOH/1,4-1100/2	51	0,22	18,7
33Zn-EtOH/1,0-1100/2	47	0,24	18,3

Der Einfluss eines veränderten EtOH-Gehaltes wurde neben Quecksilber-Porosimetrie, ebenfalls mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die Stickstoffsorptionsisothermen der Zn-basierten Proben sind in Abb. 4.19 dargestellt. Weiterhin sind die Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption in Tab. 4.10 zusammengefasst.

Die Verringerung des EtOH-Gehaltes der Zn-basierten Proben zeigt keinen Einfluss auf die Form der Stickstoff-Isothermen. Alle Isothermen zeigen einen nahezu gleichen Verlauf und lassen sich dem Typ IV mit Übergang zu Typ II zuordnen, wobei eine Hystereseschleife des Typs H1 zu erkennen ist. Anhand der Texturdaten der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption in Tab. 4.10 zeigt sich, dass eine Veränderung des EtOH-Gehaltes keinen Einfluss auf das Sol-Gel-basierte Primärporensystem (Mesoporen) besitzt. Die spezifische Oberfläche besitzt für die betrachteten Proben nahezu gleiche Werte. Diese liegen im Bereich von $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und zeigen lediglich vernachlässigbare Schwankungen von $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Es ist des Weiteren kein Einfluss auf das spezifische Porenvolumen und den Primärporendurchmesser zu erkennen. Auch hier wurden marginale Schwankungen im Bereich zwischen $0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für das spezifische Porenvolumen bzw. zwischen 16 nm und 23 nm für den Primärporendurchmesser beobachtet. Jedoch liegen die gemessenen Werte in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilber-Porosimetrie.

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und der Elementverteilung im Material wurde die Probe 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 mittels EDX und ICP-OES untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tab. 4.11 zusammengefasst.

Tab. 4.11: Zusammensetzung der Probe 33Zn-1100/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		ICP-OES	
	Al / mol-% ^b	Zn / mol-% ^b	Al / mol-% ^b	Zn / mol-% ^b	Al / mol-% ^b	Zn / mol-% ^b
33Zn-EtOH/1,4-1100/2	66,6	33,4	73,8	26,2	75,9	24,1

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{\text{Al}} + n_{\text{Zn}}$).

Die Elementaranalyse von Al und Zn mittels EDX und ICP-OES liefern ähnliche Ergebnisse. Die Abweichung von 2,1 mol-% zwischen beiden Methoden ist wie bereits bei dem Ni- und Co-basierten System beschrieben auf die Oberflächensensitivität der EDX-Untersuchung zurückzuführen. Auch das Zn-basierte System weist eine erhöhte Zn-Konzentration in den äußeren Bereichen auf, welche aufgrund der Diffusion von nicht vollständig in die Struktur eingebautem Zn^{2+} aus der inneren Gelstruktur in die äußeren Bereiche während des Waschvorgangs entsteht. In diesen Bereichen kann sich Zn anreichern, bzw. aus der Probe entfernt werden. Letzteres führt zu einer Abweichung der Messergebnisse von den theoretischen Werten der Zn-Konzentration. Im Vergleich zur theoretisch möglichen Zn-Konzentration weichen die gemessenen Konzentrationen um 7,2 mol-% (EDX) und 9,3 mol-% (ICP-OES) ab. Insgesamt konnte mit beiden Methoden der Einbau eines Großteils des Zn in die Al-Gelstruktur nachgewiesen werden.

Zur Veranschaulichung der Verteilung von *Al* und *Zn* innerhalb der Struktur wurde die Probe 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 mittels SEM-EDX untersucht. Abb. 4.20 zeigt die entsprechende SEM-EDX-Aufnahme mit Element-Mapping für *Al* (rot) und *Zn* (Gelb).

Anhand des Element-Mappings in Abb. 4.20 lässt sich eine homogene Verteilung von *Al* und *Zn* auf den Stegen der Durchdringungstruktur nachweisen. Die Bereiche, in welchen *Al* detektiert wurde zeigen ebenfalls das Vorkommen von *Zn*, wobei keine Agglomerationen der einzelnen Metalle erkennbar ist. Teilweise sind Bereiche zu erkennen, in denen keines der untersuchten Metalle detektierbar ist. Dies resultiert aus der Oberflächenempfindlichkeit der Messmethode. Aufgrund der Unebenheit der Probe, infolge der Porenstruktur, liegen unterschiedliche Abstände zwischen Probenoberfläche und Detektor vor. Dies führt zu einer verringerten Intensität der emittierten elementspezifischen Röntgenstrahlung für die Bereiche, die weiter vom Detektor entfernt sind. Infolgedessen werden in diesen Bereichen geringere Messwerte für die jeweiligen Elemente verzeichnet bzw. vorliegende Elemente nicht detektiert.

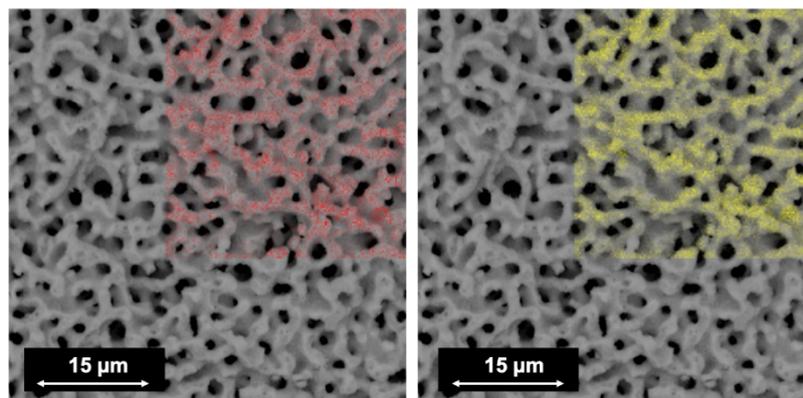


Abb. 4.20: SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 mit Element-Mapping für *Al* (rot), *Zn* (gelb).

Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Porenstruktur

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität, in Bezug auf die Phasenzusammensetzung und Porenstruktur wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden angewandt. Infolge der Polymerisationsinduzierten Phasenseparation liegt im Grünkörper neben der anorganischen *Al*- und *Zn*-haltigen Phase eine organische Polymerphase vor. Diese wird während der Kalzinierung entfernt und das Sekundärporensystem infolgedessen freigelegt. Diese Zersetzung wurde mittels DTA-TG untersucht. Abb. 4.21 zeigt die DTA- und TGA-Kurven der Proben 33Zn-EtOH/5,4 (hergestellt nach der Zusammensetzung aus Tab. 3.2) und 33Zn-EtOH/1,4 (hergestellt mit verringertem EtOH-Gehalt).

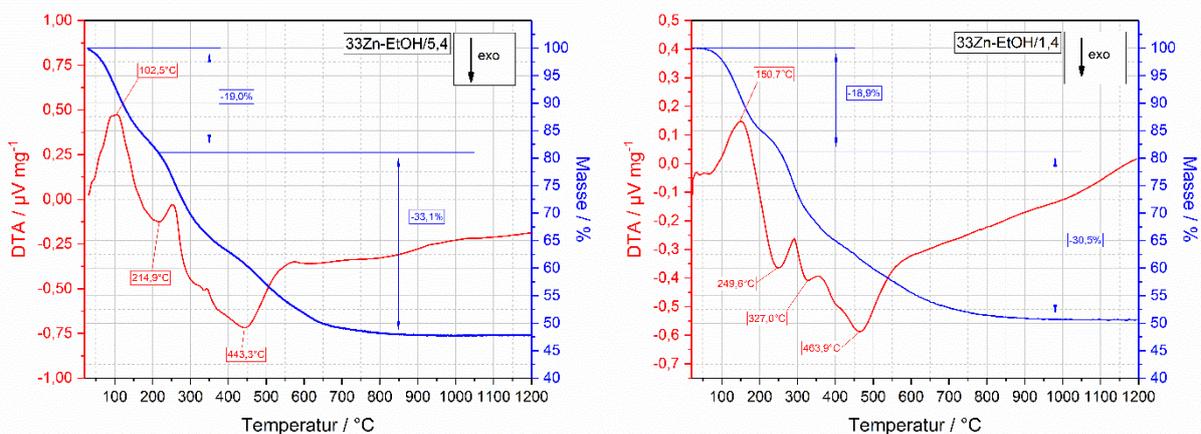


Abb. 4.21: DTA- und TGA-Kurven der Proben 33Zn-EtOH/5,4 und 33Zn-EtOH/1,4 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

Aus Abb. 4.21 wird ersichtlich, dass die Zersetzung des Zn-basierten Grünkörpers, unabhängig vom EtOH-Gehalt, in zwei Stufen verläuft, welche durch einen exothermen Charakter mit zwei Minima der DTA-Kurve gekennzeichnet sind. Der Gesamtmasseverlust beider Proben ist nahezu gleich. Dieser liegt für 33Zn-EtOH/5,4 bei ca. 52,1 % und für 33Zn-EtOH/1,4 bei ca. 49,4 %. Anhand des nahezu gleichen Masseverlustes der beiden Proben, kann die Annahme getroffen werden, dass in beiden Systemen nach der Trocknung im Grünkörper gleiche Mengen an organischer Polymerphase vorlag. In Abhängigkeit vom EtOH-Gehalt ist die Struktur dieser Polymerphase jedoch unterschiedlich ausgeprägt. Während die Entfernung der organischen Komponente in 33Zn-EtOH/1,4 zur Freilegung einer homogenen Durchdringungstruktur führte, konnte nach der Entfernung der Polymerphase in Probe 33Zn-EtOH/5,4 keine Sekundärporenstruktur mit Makroporen beobachtet werden. Es kam dabei zur Bildung einzelner granulartiger Partikel, was die zuvor getroffene Annahme unterstützt, dass sich während der Gelierung bei höheren EtOH-Gehalten, die Polymerphase infolge der Polymerisations-induzierten Phasenseparation so stark von der anorganischen Gelphase separiert hat, dass diese Phasen komplett räumlich getrennt vorliegen. Als Indiz für ein solches Verhalten kann das Vorhandensein einer weißen separaten Schicht an der Oberfläche des Grünkörpers betrachtet werden, welche nach der Kalzinierung nicht mehr beobachtet werden konnte. Es kann somit grundsätzlich angenommen werden, dass bei der Verwendung eines EtOH-Gehalts nach Tokudome [73] bzw. Kullmann [22] ebenfalls eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation eintrat. Diese wurde jedoch, durch die verlängerte Gelierzeit in einem stark fortgeschrittenen Stadium „eingefroren“. Infolgedessen liegen die anorganische Gelphase und die organische Polymerphase räumlich stark getrennt in unterschiedlichen Schichten vor. Es kann somit von einer makroskopischen Phasenseparation gesprochen werden.

Während der ersten Stufe findet bis zu einer Temperatur von 215°C (33Zn-EtOH/5,4) bzw. 250°C (33Zn-EtOH/1,4) eine Trocknung unter Entfernung von physisorbiertem Wasser und eine teilweise Zersetzung der Polymerphase statt, wobei für beide Proben ein Masseverlust von ca. 19 % detektierbar ist. Die Entfernung von physisorbiertem Wasser ist durch ein endothermes Signal der DTA-Kurve bei 102,5°C (33Zn-EtOH/5,4) bzw. 150,7°C (33Zn-EtOH/1,4) erkennbar. Die Polymerentfernung kann anhand der exothermen Signale bei 214,9°C (33Zn-EtOH/5,4) und 249,8°C (33Zn-EtOH/1,4) erkannt werden. Diese Zersetzung schreitet in einer zweiten Stufe weiter fort, wobei es infolgedessen zur Entstehung von CO_2 und einem Masseverlust von 33,1 % für 33Zn-EtOH/5,4 bzw. 30,5 % für 33Zn-EtOH/1,4 kommt. Diese zweite exotherme Stufe ist durch ein Minimum in der DTA-Kurve bei ca. 443,3°C (33Zn-EtOH/5,4) und 463,9°C (33Zn-EtOH/1,4) gekennzeichnet. Letztere Probe zeigt ein zusätzliches intermediäres Minimum bei ca. 327,0°C, welches bei der Probe mit erhöhtem EtOH-Gehalt deutlich schwächer ausgeprägt ist. Außerdem kommt es während der zweiten Stufe zu einer Dehydroxylierung der Al-basierten Gel Phase, welche vorrangig als Böhmit ($Al(OH)_3$) vorliegt. Beide Systeme zeigen bei einer Aufheizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ab einer Temperatur von ca. 870°C eine Massekonstanz.

Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Phasenzusammensetzung des kalzinierten Körpers und der thermischen Stabilität der entstehenden Phasen wurde die Probe 33Zn-EtOH/1,4 mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Ferner sollte mittels XRD die Temperatur bestimmt werden, bei der sich der Zink-Aluminium-Spinell $ZnAl_2O_4$ bildet (Spinellbildungstemperatur), sowie die Größe der verschiedenen Kristalldomänen mittels Scherrer-Gleichung (Gl. 3.3) berechnet werden.

Über den in Abb. 4.22 betrachteten Temperaturbereich sind lediglich geringe Veränderungen der Reflexe innerhalb der Diffraktogramme zu erkennen. Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur führt zu einer Verringerung der Reflexbreite. Dieser Effekt ist besonders deutlich unterhalb von 800°C zu beobachten und ist auf eine Zunahme der Kristallitgröße im Material zurückzuführen. Beispielhaft kann dieses Verhalten anhand des intensivsten Reflexes bei $36,9^\circ 2\theta$ verdeutlicht werden. Die entsprechende Kristalldomänengröße konnte mithilfe der Scherrer-Gleichung berechnet werden. Dabei weist die Probe 33Zn-EtOH/1,4-500/2 eine Domänengröße von 4 nm auf. Mit steigender

Kalziniertemperatur kommt es zu einem Wachstum der Kristalldomänen auf 7 nm (33Zn-EtOH/1,4-700/2), 15 nm (33Zn-EtOH/1,4-900/2) und 18 nm (33Zn-EtOH/1,4-1100/2). Ab einer Kalziniertemperatur von 1300°C ist keine Vergrößerung der Domänen zu erkennen, wobei für die bei 1300°C, 1400°C und 1500°C kalzinierten Proben konstante Werte von ca. 35 nm berechnet werden konnten.

Die Reflexe von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ZnAl_2O_4 liegen aufgrund der defekten Spinellstruktur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehr nahe beieinander. Der Unterschied der Referenzreflexe beider Spezies beträgt lediglich 0,1 - 0,2°. Dieser geringe Unterschied führt dazu, dass insbesondere bei breiten Reflexen im Diffraktogramm keine eindeutige Zuordnung und Identifizierung der vorliegenden Kristallphase vorgenommen werden kann. Weiterhin ist mit steigender Kalziniertemperatur keine Verschiebung der Reflexe beobachtbar. Jedoch ist eine Veränderung der Intensität der beiden charakteristischen Reflexe bei 39,9° und 31,3° zu erkennen. Nach einer Kalziniertemperatur bei 500°C für 2 h beträgt das Verhältnis der Reflexe ca. 0,5:1. Mit steigender Kalziniertemperatur erhöht sich dieses Verhältnis und bleibt ab einer Temperatur von 800°C konstant bei einem Wert von 0,8:1. Das Intensitätsverhältnis der entsprechenden Reflexe der ZnAl_2O_4 -Referenzprobe liegt bei 0,7:1, wohingegen bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein Verhältnis von 0,4:1 zu beobachten ist (Hier nicht erkennbar, da die Referenzreflexe normiert wurden). Dieser Effekt lässt die Annahme zu, dass ab einer Kalziniertemperatur von 800°C ZnAl_2O_4 als Hauptphase im Material vorliegt. Unterhalb dieser Temperatur kann $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als mehrheitlich im Material vorliegend angenommen werden. Eine abschließende Bestätigung kann jedoch mittels Röntgendiffraktometrie nicht getroffen werden.

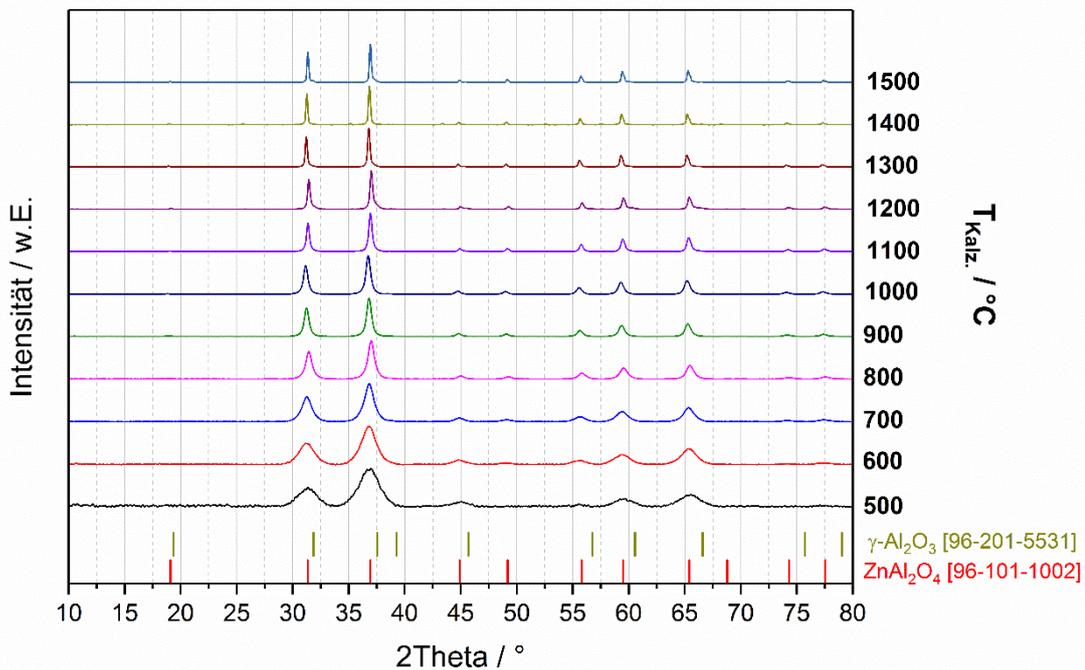


Abb. 4.22: Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalziniertemperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Aufgrund der mangelnden Eindeutigkeit der Röntgendiffraktogramme wurden die im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C kalzinierten Zn-basierten Proben mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die entsprechenden Raman-Spektren und eine tabellarische Übersicht der entsprechenden Raman-Verschiebungen sind in Abb. 4.23 bzw. Tab. 4.12 zu finden.

Dabei ist zu erkennen, dass nach der Kalziniertemperatur bei 500°C und 600°C für 2 h keine charakteristischen Banden im Raman-Spektrum erkennbar sind. Die Raman-Spektren der Zn-basierten Sol-Gel-Proben

zeigen nach der Kalzinierung oberhalb von 700°C für den Zn-Al-Spinell $ZnAl_2O_4$ charakteristischen Banden bei 420 cm^{-1} und 661 cm^{-1} , deren Ursprung im Nachfolgenden erläutert wird.

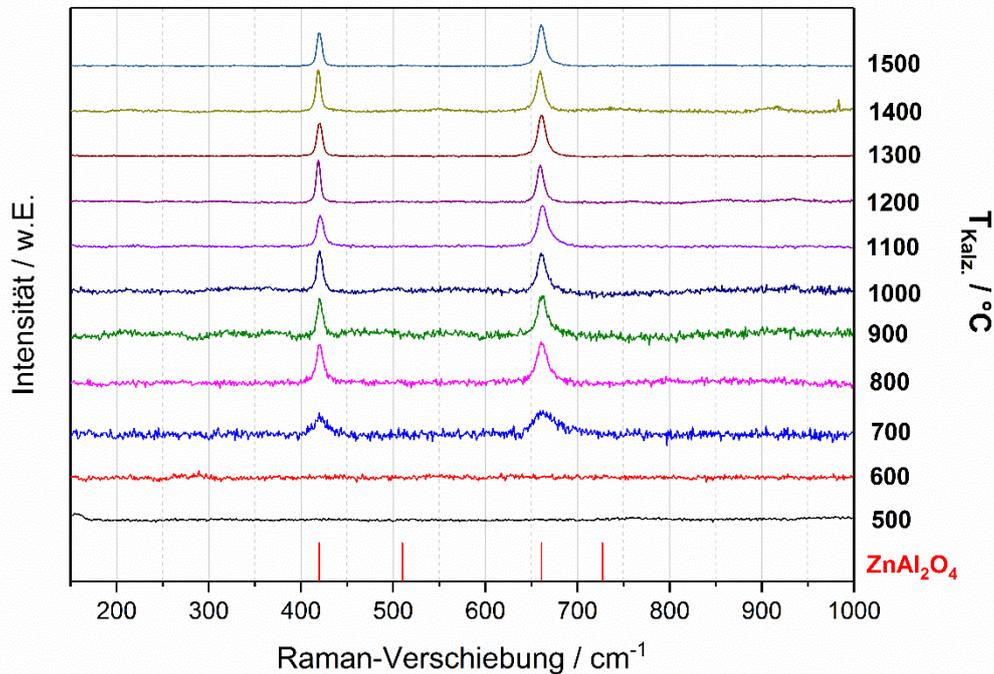


Abb. 4.23: Raman-Spektren der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Bereich zwischen 500°C und 1500°C, sowie die entsprechende $ZnAl_2O_4$ -Referenz aus [197, 198].

Tab. 4.12: Raman-Verschiebungen der Zn-basierten Proben nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1500°C und Übersicht über die Raman-Verschiebung der $ZnAl_2O_4$ -Referenz nach [197, 198].

Probe	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Phase	Raman-Verschiebung (Referenz) / cm^{-1}
33Zn-EtOH/1,4-700/2	421, 660	$ZnAl_2O_4$	420 (E_g)
33Zn-EtOH/1,4-800/2	420, 661		510 ($F_{2g}(2)$)
33Zn-EtOH/1,4-900/2	420, 662		661 ($F_{2g}(2)$)
33Zn-EtOH/1,4-1000/2	420, 660		727 (A_{1g})
33Zn-EtOH/1,4-1100/2	421, 662		
33Zn-EtOH/1,4-1200/2	419, 660		
33Zn-EtOH/1,4-1300/2	420, 661		
33Zn-EtOH/1,4-1400/2	418, 659		
33Zn-EtOH/1,4-1500/2	419,661		

Wird der Ursprung der Einheitszelle der Spinelle AB_2O_4 als Symmetriezentrum ($\bar{3}m$) der Struktur betrachtet, kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass die Kationen A^{2+} und B^{3+} an den Positionen 8a(T) (Tetraederlücken) und 16d(M) (Oktaederlücken) positioniert sind. Die Anionen O^{2-} sind ebenfalls an festen Plätzen (32e) positioniert. Die Einheitszelle der Spinelle wird aus 56 Atomen gebildet, jedoch sind lediglich 14 für den Aufbau der einfachsten Einheitszelle nötig. Mithilfe der Gruppentheorie können verschiedene Schwingungsmodi für die Spinellgruppe vorausgesagt werden, wovon 3 akustische Modi und 39 optische Modi sind [197, 199]:

$$A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 5F_{1u}(IR) + 2F_{2u}$$

Die mit R designierten Modi sind Raman-aktiv, wohingegen die mit IR designierten Modi IR-aktiv sind. Weiterhin sind die $E_{g,u}$ -Modi zweifach entartet und die $F_{1g,2g,1u,2u}$ -Modi dreifach entartet. Die drei akustischen Modi lassen sich F_{1u} zuordnen. Die Schwingungsmodi können in der nicht reduzierten Darstellung den einzelnen Atom-Spezies an deren fixen Wyckoff-Positionen zugeordnet werden [197]:

Tab. 4.13: Zusammenhang zwischen den Wyckoff-Positionen der Atome, der Position in der Elementarzelle und der zugehörigen Schwingungsmodi.

Wyckoff-Position	Position in der EZ	Zugehörige Modi
8a	Tetraederlücken	$F_{1u}(\text{IR}) + F_{2g}(\text{R})$
16d	Oktaederlücken	$A_{2u} + E_u + F_{2u} + 2F_{1u}(\text{IR})$
32e	Kubische dichteste Packung	$A_{1g}(\text{R}) + A_{2u} + E_u + E_g(\text{R}) + 2F_{2g}(\text{R}) + F_{1g}$ $+ F_{2u} + 2F_{1u}(\text{IR})$

Die Raman-Spektren von Spinellen können somit lediglich 5 Modi ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$) aufweisen, wobei diese mit steigender Raman-Verschiebung wie folgt angeordnet werden können:

$$F_{2g}(1) < E_g < F_{2g}(2) < F_{2g}(3) < A_{1g}$$

ZnAl_2O_4 bildet dabei jedoch eine Ausnahme, da aufgrund der starken Fluoreszenz lediglich 2 Modi (E_g und $F_{2g}(3)$) bei 420 cm^{-1} und 661 cm^{-1} beobachtbar sind. Weiterhin kann in seltenen Fällen ein $F_{2g}(2)$ mit niedriger Frequenz bei einer Raman-Verschiebung bei 510 cm^{-1} beobachtet werden [198].

Das Auftreten dieser Banden ab einer Kalzinierungstemperatur von 700°C lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Bildung des Spinells ZnAl_2O_4 im Temperaturbereich zwischen 600°C und 700°C erfolgt. Die entsprechenden Banden sind bis zur oberen Temperaturgrenze erkennbar und deuten somit die thermische Stabilität der Gahnit-Phase bis zu einer Temperatur von 1500°C an.

Die Temperaturstabilität und Veränderung der Porenstruktur bzw. Morphologie der Zn-basierten Sol-Gel-Proben, bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur, wurde mittels Quecksilber-Pososimetrie untersucht. Die entsprechenden Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven sind in Abb. 4.24 gezeigt. Die dazugehörigen Texturdaten werden in Tab. 4.14 zusammengefasst.

Anhand von Abb. 4.24 lässt sich erkennen, dass die Sekundärporen im Makroporenbereich, resultierend aus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation, über den gesamten betrachteten Temperaturbereich vorhanden sind. Der Sekundärporendurchmesser schwankt lediglich marginal im Bereich von 1000 nm bis 1400 nm . Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Ni- und Co-basierten Systeme, ist keine Vergrößerung des Porendurchmessers während der thermischen Behandlung, welcher infolge von Sintereffekten eintreten würde, zu erkennen. Als mögliche Erklärung für diese Beobachtung kann der, im Vergleich zum Ni- bzw. Co-basierten System, gesteigerte Porendurchmesser betrachtet werden. Bei den größeren Poren der Zn-basierten Proben liegen die Porenwände bzw. die Stege der Durchdringungsstruktur deutlich weiter auseinander und sind deutlich dicker, was dazu führt, dass ein erhöhter Energieeintrag, durch erhöhte Temperaturen oder längere Haltezeiten der Kalzinierungstemperatur, benötigt wird um Sintereffekte während der Kalzinierung beobachten zu können. Anhand der Texturdaten aus Tab. 4.14 zeigt sich, dass das Sekundärporenvolumen von $0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für 33Zn-EtOH/1,4-500/2 um ca. 50 % auf $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für Probe 33Zn-EtOH/1,4-1500/2 sinkt. Infolge des unveränderten Porendurchmessers der Sekundärporen können Sintereffekte für die Verringerung des Porenvolumens ausgeschlossen werden. An dieser Stelle ist eine mögliche Erklärung die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Durchdringungsstruktur. Durch eine thermische Behandlung bei erhöhter Temperatur, kommt es zu einer deutlichen Glättung der Stege der makroporösen Durchdringungsstruktur und somit zu einer Abnahme des Porenvolumens.

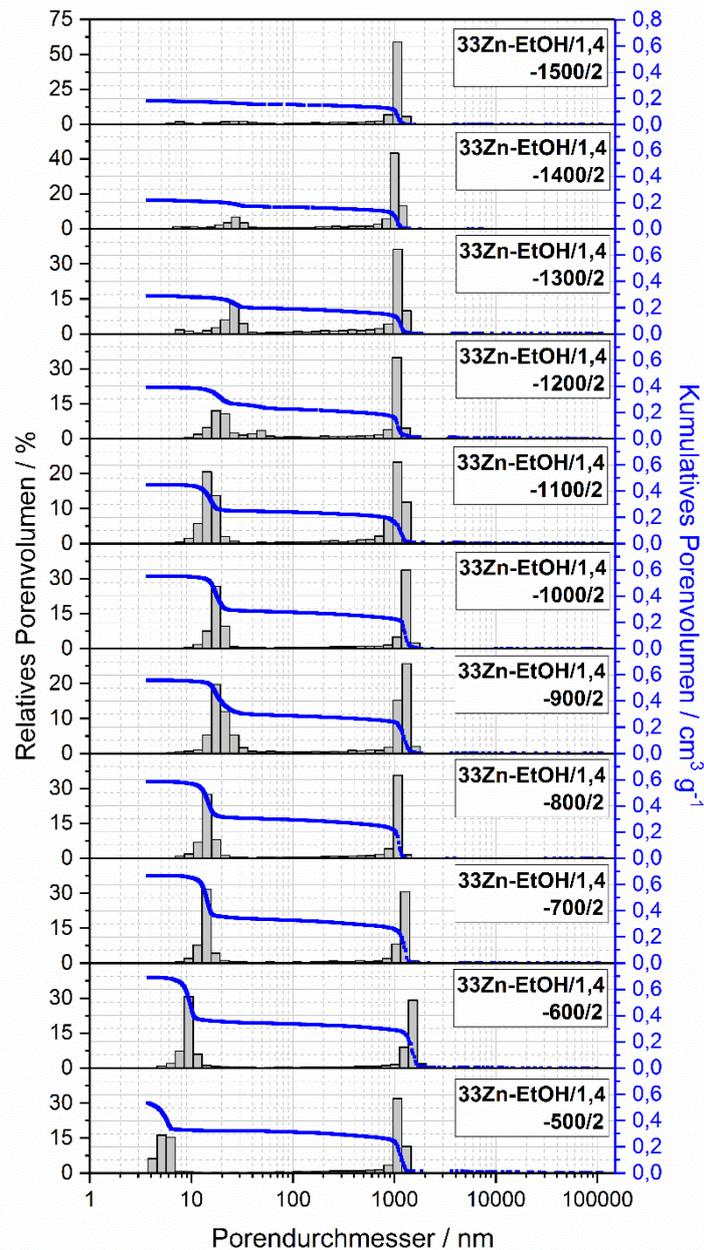


Abb. 4.24: Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven für die Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Anhand der Sol-Gel-basierten Primärporen lassen sich deutlich die Effekte von Sinterprozessen beobachten. Diese Poren liegen im Mesoporenbereich und sind bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1400°C nachweisbar. Der Primärporendurchmesser wird dabei infolge der thermischen Behandlung von 5,9 nm (33Zn-EtOH/1,4-500/2) auf 30,1 nm (33Zn-EtOH/1,4-1400) erhöht. Das Mesoporenvolumen nimmt jedoch deutlich von $0,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ab. Eine Ausnahme bildet dabei die Probe 33Zn-EtOH/1,4-500/2 welche ein deutlich geringeres Porenvolumen als die Probe 33Zn-EtOH/1,4-600/2 zeigt. Im weiteren Verlauf folgen alle Proben diesem Trend und zeigen ein kontinuierlich abnehmendes Primärporenvolumen. Die Erhöhung des Primärporendurchmessers ist dabei auf die Verbindung von Poren infolge der Erweichung der Struktur während der thermischen Behandlung zurückzuführen. Während der Erweichung tritt Sinterung durch viskoses Fließen ein. Anhand des Zweiteilchenmodells (Abb. 4.25) wird deutlich, dass die Sinterung eine Verkleinerung des Kugelvolumens nach sich zieht. Daraus resultiert die Vergrößerung des Abstands zwischen diesen Partikeln bzw. zwischen den Stegen, was zu einer Erhöhung des Porendurchmessers (Hohlräume

zwischen den Partikeln) führt. Weiterhin führt die Erweichung der Struktur zu einem Verschließen kleinerer Poren, was in einer Erhöhung des mittleren Porendurchmessers resultiert. Durch dabei auftretende Spannungen im Material wird außerdem eine Verbreiterung der Porenzugänge größerer Poren erreicht und der mittlere Durchmesser der Porenverteilung weiter erhöht (Abb. 4.26).

Tab. 4.14: Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Zn-EtOH/1,4-500/2	5,9	0,22	1116	0,31
33Zn-EtOH/1,4-600/2	9,9	0,69	1451	0,34
33Zn-EtOH/1,4-700/2	13,1	0,34	1287	0,33
33Zn-EtOH/1,4-800/2	13,8	0,29	1108	0,29
33Zn-EtOH/1,4-900/2	20,6	0,27	1235	0,29
33Zn-EtOH/1,4-1000/2	19,8	0,27	1277	0,28
33Zn-EtOH/1,4-1100/2	19,5	0,21	1084	0,24
33Zn-EtOH/1,4-1200/2	19,9	0,17	1060	0,22
33Zn-EtOH/1,4-1300/2	26,1	0,10	1168	0,19
33Zn-EtOH/1,4-1400/2	30,1	0,05	1076	0,16
33Zn-EtOH/1,4-1500/2	--	--	1091	0,15

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

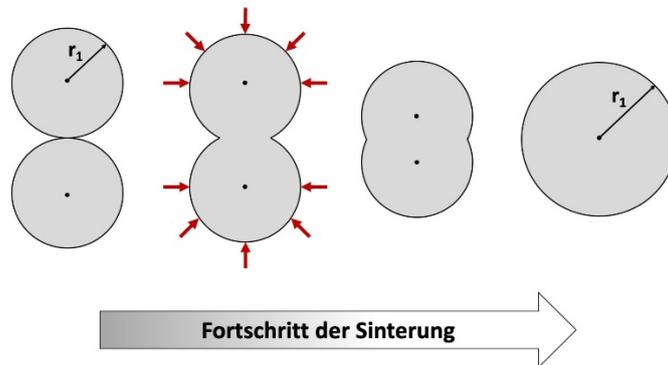


Abb. 4.25: Verschiedene Stufen der Sinterung im Zweiteilchenmodell.

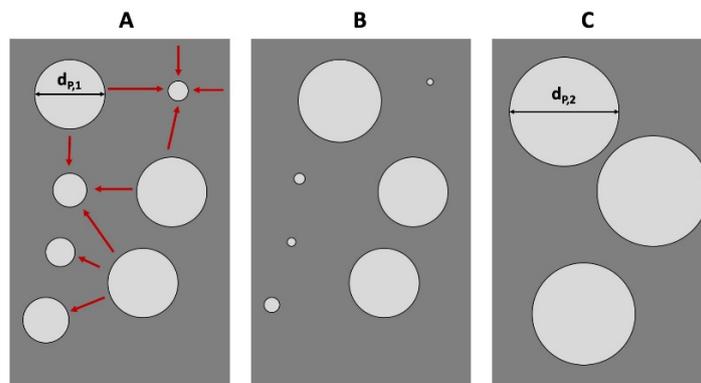


Abb. 4.26: Vergrößerung des Porendurchmessers von $d_{P,1}$ (Porendurchmesser vor der Sinterung) auf $d_{P,2}$ (Porendurchmesser nach der Sinterung) durch mechanischen Stress (rote Pfeile); A - Vor der Sinterung, B - während der Sinterung, C - nach der Sinterung.

Der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Porenstruktur und -textur wurde ebenfalls mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption verfolgt. Die Stickstoffsorptionsisothermen ausgewählter Zn-basierter Proben, nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C sind in Abb. 4.27 dargestellt. Die entsprechenden Texturdaten werden in Tab. 4.15 zusammengefasst.

Anhand der Stickstoffsorptionsisothermen lässt sich ein eindeutiger Einfluss der thermischen Behandlung erkennen. Die Isotherme der bei 500°C für 2 h kalzinierte Probe 33Zn-EtOH/1,4-500/2 lässt sich dem Typ IV zuordnen mit dem Auftreten einer H₂-Hysterese und bestätigt somit das Vorhandensein von Primärporen im Mesoporenbereich. Ein steiler Anstieg im unteren p/p_0 -Bereich lässt auf das Vorkommen von Mikroporen schließen. Die Isothermen der weiteren Zn-basierten Proben (mit Ausnahme von 33Zn-EtOH/1,4-1500/2) lassen sich ebenfalls dem Typ IV zuordnen, zeigen aber aufgrund eines steilen Anstiegs im oberen p/p_0 -Bereich einen Übergang zum Typ II und lassen somit auf das Vorkommen von größeren Mesoporen bzw. kleineren Makroporen im Größenbereich zwischen Primär- und Sekundärporen bzw. an der Messgrenze der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption schließen. Alle Isothermen weisen Hystereseschleifen des Typs H1 auf. Anhand von Abb. 4.27 lässt sich erkennen, dass mit steigender Kalzinierungstemperatur der Anstieg der Isotherme zu größeren p/p_0 -Werten verschoben ist und das adsorbierte Stickstoff-Volumen abnimmt. Der Adsorptionszweig der Probe 33Zn-EtOH/1,4-700/2 weist einen Anstieg bei 0,7 auf, wohingegen 33Zn-EtOH/1,4-900/2 und 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 einen nahezu gleichen Verlauf besitzen und einen Anstieg im Adsorptionszweigs ab 0,8 aufweisen. Die Probe 33Zn-EtOH/1,4-1300/2 weist einen Anstieg im Adsorptionsvolumen oberhalb von 0,85. Die Isotherme der Probe 33Zn-EtOH/1,4-1500/2 lässt sich dem für makroporöse bzw. unporöse Materialien charakteristischen Typ II zuordnen und besitzt keine Hystereseschleife.

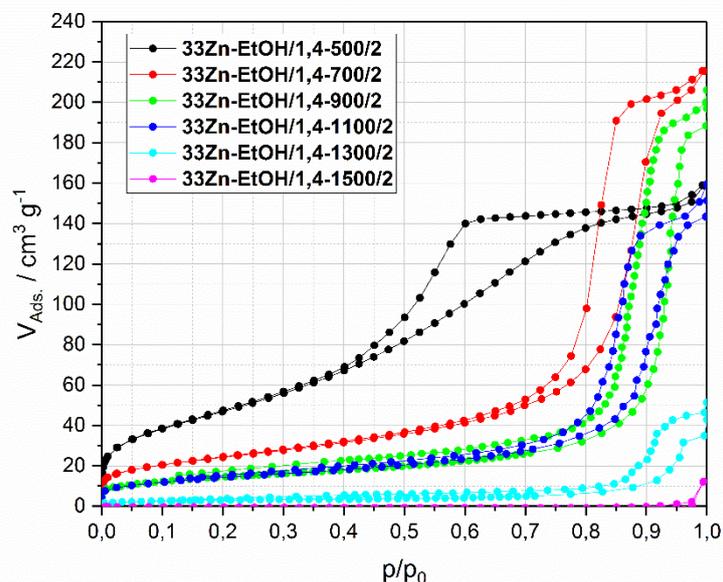


Abb. 4.27: Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Die thermische Behandlung besitzt einen deutlichen Einfluss auf die spezifische BET-Oberfläche und das spezifische Porenvolumen der Zn-basierten Proben (Tab. 4.15). Die BET-Oberfläche nimmt kontinuierlich im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C von 179 m²·g⁻¹ (33Zn-EtOH/1,4-500/2) auf 1 m²·g⁻¹ (33Zn-EtOH/1,4-1500/2) ab. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 900°C ist ein Verlust der BET-Oberfläche von ca. 70 % zu beobachten. Im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1100°C bleibt die Größe der BET-Oberfläche nahezu konstant und liegt im Bereich von 52 m²·g⁻¹. Eine weitere Temperaturerhöhung im Bereich von 1200°C bis 1500°C führt zu einer starken Abnahme

der BET-Oberfläche um bis zu 98 % auf $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Zn-EtOH/1,4-1500/2). Dieser starke Einfluss ist eindeutig auf das Verschwinden von Primärporen infolge von Sintereffekten zurückzuführen.

Tab. 4.15: Texturdaten aus der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption für die Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Zn-EtOH/1,4-500/2	179	0,25
33Zn-EtOH/1,4-600/2	128	0,30
33Zn-EtOH/1,4-700/2	87	0,33
33Zn-EtOH/1,4-800/2	67	0,29
33Zn-EtOH/1,4-900/2	52	0,28
33Zn-EtOH/1,4-1000/2	54	0,25
33Zn-EtOH/1,4-1100/2	51	0,22
33Zn-EtOH/1,4-1200/2	26	0,12
33Zn-EtOH/1,4-1300/2	11	0,05
33Zn-EtOH/1,4-1400/2	7	0,02
33Zn-EtOH/1,4-1500/2	1	< 0,01

Der Einfluss der thermischen Behandlung auf das spezifische Porenvolumen ist erst ab einer Kalzinierungstemperatur von 1100°C zu erkennen. Unterhalb dieser Temperatur variiert das spezifische Porenvolumen zwischen ca. $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Oberhalb dieser Kalzinierungstemperatur kommt es infolge von Sintereffekten zu einem starken Verlust der Primärporen und somit zu einer starken Abnahme des spezifischen Porenvolumens. Dieses sinkt bis zu einer Temperatur von 1300°C um nahezu 80 % auf $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Zn-EtOH/1,4-1300/2) und korreliert direkt mit dem Absinken der spezifischen BET-Oberfläche. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 1500°C liegt das spezifische Porenvolumen unterhalb von $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und bestätigt somit das Verschwinden der Sol-Gel-basierten Primärporen, welches bereits durch die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie gezeigt wurde.

Weiterhin wurde der Einfluss der thermischen Behandlung auf die aus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation resultierenden Sekundärporenstruktur mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Die entsprechenden Aufnahmen ausgewählter Zn-basierter Proben sind in Abb. 4.28 gezeigt.

Anhand dieser Aufnahmen wird ersichtlich, dass die thermische Behandlung einen geringen Einfluss auf die Sekundärporenstruktur im Makroporenbereich besitzt. In allen Aufnahmen ist eine für die Polymerisations-induzierte Phasenseparation typische Durchdringungstruktur zu erkennen. Die Proben 33Zn-EtOH/1,4-700/2, 33Zn-EtOH/1,4-900/2 besitzen glatte Stegstrukturen mit einheitlicher Stegdicke. Die Porengröße lässt sich auf 1 - $1,5 \mu\text{m}$ abschätzen und steht somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilber- porosimetrie. Die Durchdringungsstruktur unterliegt einigen Veränderungen durch die Kalzinierung oberhalb von 900°C . Die Stegstrukturen zeigen kleine Poren im Bereich von 200 nm bis 500 nm, welche an Lufteinschlüsse bzw. Luftblasen erinnern. Diese Stegporosität lässt sich vermutlich auf eine schnelle Zersetzung der Polymerspezies und auf das Entstehen von Gasen, vornehmlich CO_2 zurückführen. Durch eine höhere Temperatur findet diese Zersetzung unter harscheren Bedingungen statt. Im Vergleich mit der Kalzinierung bei geringeren Temperaturen (500°C , 700°C oder 900°C) besteht eine stärkere Krafteinwirkung auf die Gel- bzw. Gerüststruktur, wodurch Risse und Poren infolge der starken schnellen Gasentwicklung gebildet werden. Bei geringeren Temperaturen herrschen mildere Bedingungen und das entstehende Gas verlässt die Struktur unter geringerem Stress und durch kleinere, im REM nicht sichtbare, Poren.

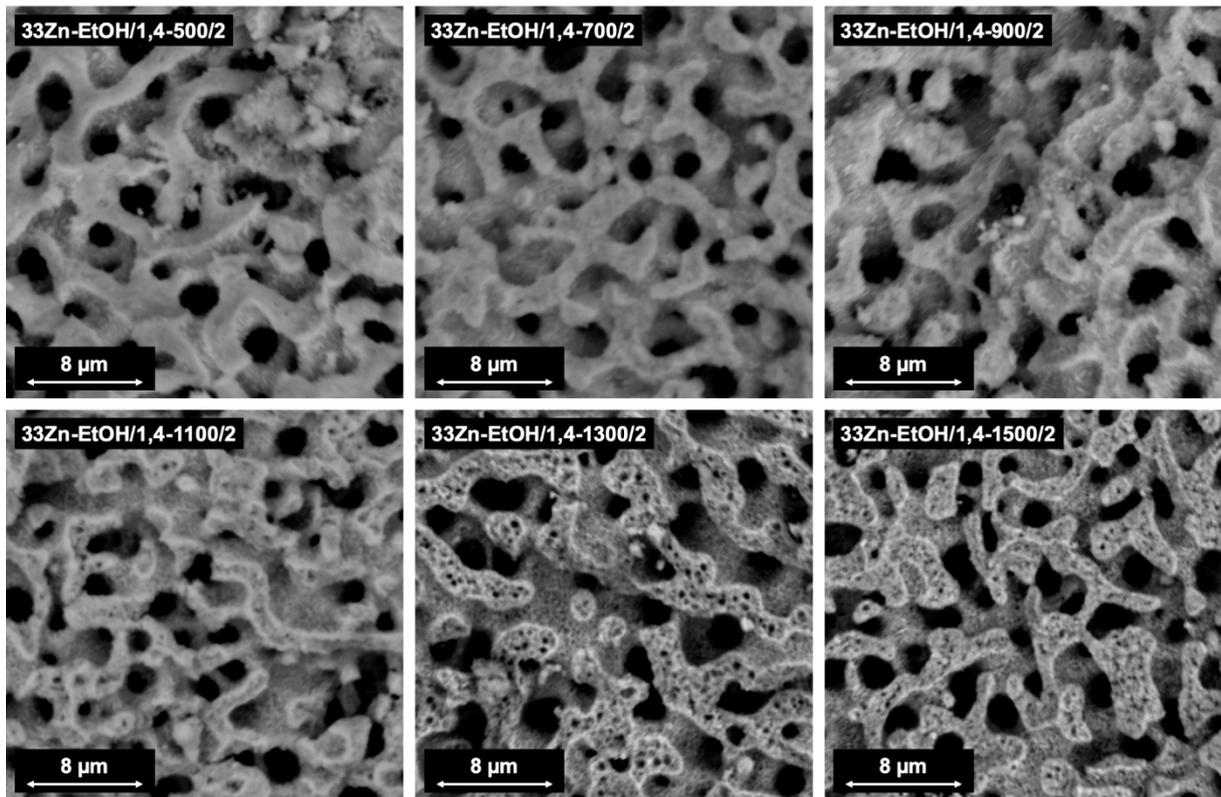


Abb. 4.28: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.

4.1.3 Mn-Al-System

Ausgehend von der Lösung der Precursoren $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ und $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in Ethanol und Wasser sollte über den Epoxid-vermittelten Sol-Gel-Prozess unter Einleitung einer Polymerisations-induzierten Phasenseparation und anschließender thermischen Behandlung ein hierarchisch bzw. makroporöses Mangan-Aluminium-Mischoxid bzw. der Mangan-Aluminium-Spinell $MnAl_2O_4$ (Galaxit) synthetisiert werden. Anschließend sollte die thermische Stabilität der Porenstruktur, sowie die Entwicklung der Phasenzusammensetzung über den Temperaturbereich von 500°C und 1500°C untersucht werden.

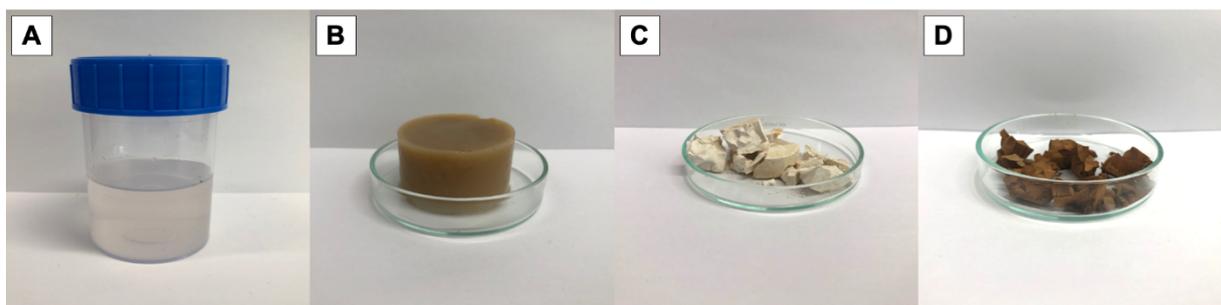


Abb. 4.29: Verschiedene Stufen der Synthese der Mn-basierten Proben (A - Lösung von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in EtOH/ H_2O , B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).

Die Lösung der Precursoren war anfangs farblos, wies jedoch eine leichte Trübung auf (Abb. 4.29 A). Durch die Zugabe von Propylenoxid trat im ersten Moment keine Farbveränderung ein. Der Gelkörper hingegen zeigte, wie in Abb. 4.29 B zu erkennen ist, eine dunkelbraune Färbung, welche direkt auf das Vorhandensein einer Manganoxidspezies, vornehmlich Mangan(IV)-Oxid (MnO_2) oder Mangan(II,III)-Oxid (Mn_3O_4) zurückgeführt werden kann. Im Anschluss an die Trocknung ist die Färbung des

Trockenproduktes homogen und im Vergleich zum Gelkörper deutlich heller. Eine leichte Braunfärbung lässt auch hier den Schluss zu, dass ein geringer Anteil einer Manganoxid-Spezies im Trockenprodukt vorhanden ist (Abb. 4.29 C). Die Oberfläche des getrockneten Produktes ist leicht abrasiv bzw. kreideartig. Das Kalzinierungsprodukt weist infolge der Oxidation der Manganspezies eine homogene dunkelbraune Färbung auf und lag als 1–2 cm große Bruchstücke vor, welche unter geringem Kraftaufwand zerbrochen werden konnten (Abb. 4.29 D).

Erzeugung des Sekundärporensystems

Zur Beurteilung der Porenstruktur wurde die Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO3,1, welche auf der Zusammensetzung nach Tokudome [73] und Kullmann [22] basiert, nach der Kalzinierung bei 900°C für 2 h, mittels Quecksilber- porosimetrie untersucht. Die Porengrößenverteilung, sowie die Quecksilber-Intrusionskurve dieser Ausgangsprobe sind in Abb. 4.30 dargestellt. Außerdem sind in Tab. 4.16 die entsprechenden Texturdaten zusammengefasst.

Die Ausgangsprobe 33Mn-EtOH/5,4-PO2,2-900/2 weist eine monomodale Porenstruktur mit einer breiten Porenverteilung im Bereich zwischen 9 nm und 200 nm auf. Der mittlere Porendurchmesser der Ausgangsprobe beträgt 27,8 nm, wobei das Gesamtporenvolumen $0,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt. Ca. 79 % ($0,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) des Porenvolumens fallen dabei auf Mesoporen (2 – 50 nm). Entgegen dem Ni-, Co- und Zn-basierten Systems ist kein sekundäres Porensystem erkennbar. An dieser Stelle kann aufgrund vorliegenden monomodalen Porenstruktur in Abb. 4.30 angenommen werden, dass eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation ausblieb und sich infolgedessen keine, vom Primärporensystem separierte Sekundärporenstruktur bildete.

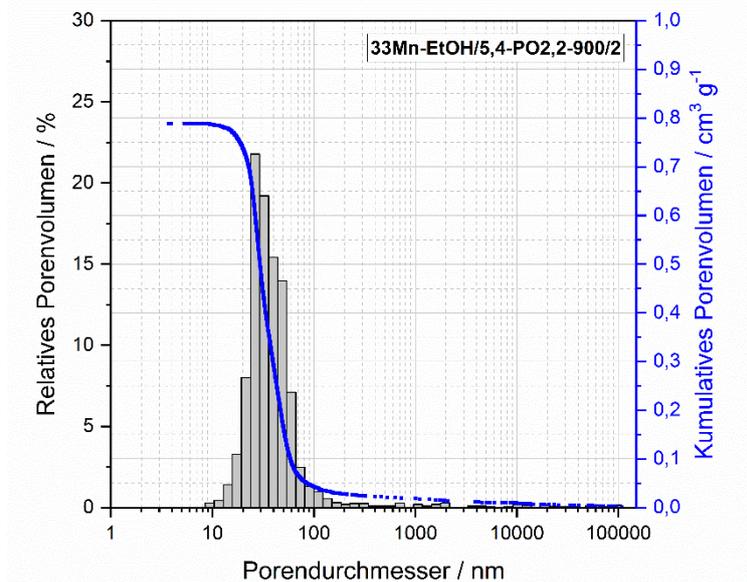


Abb. 4.30: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2 mit der Zusammensetzung nach Tab. 3.2.

Tab. 4.16: Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2	27,8	0,79	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

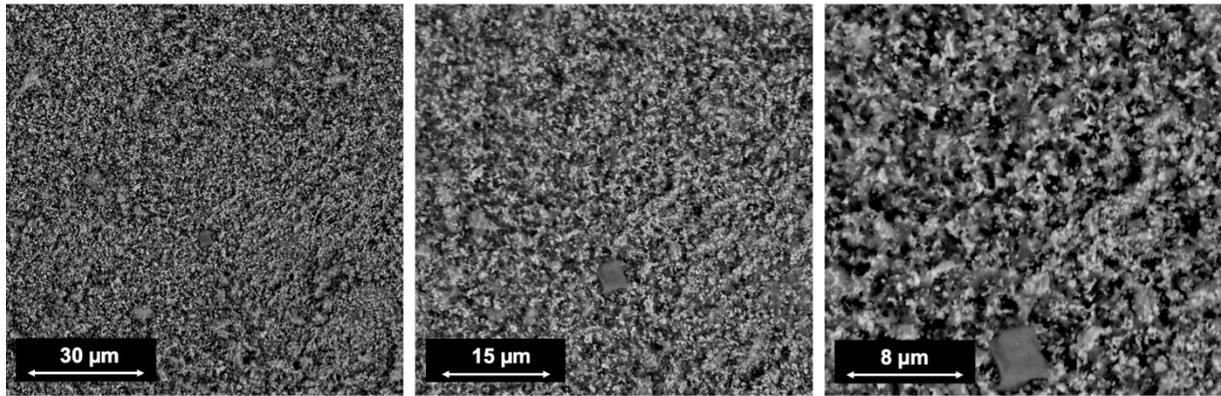


Abb. 4.31: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2.

Abb. 4.31 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2. Die Struktur der Probe wirkt sehr partikulär. Weiterhin zeigt die Probe keine für eine Polymerisationsinduzierte Phasenseparation charakteristische Durchdringungsstruktur, wie sie bei den vorherigen Systemen beobachtet wurde. Eine Abschätzung der Porengröße ist aufgrund der Inhomogenität der Struktur und der geringen Porengröße schwierig. Jedoch lässt sich eine obere Grenze der Porengröße auf < 500 nm abschätzen und korreliert somit mit den Ergebnissen der Quecksilber- porosimetrie.

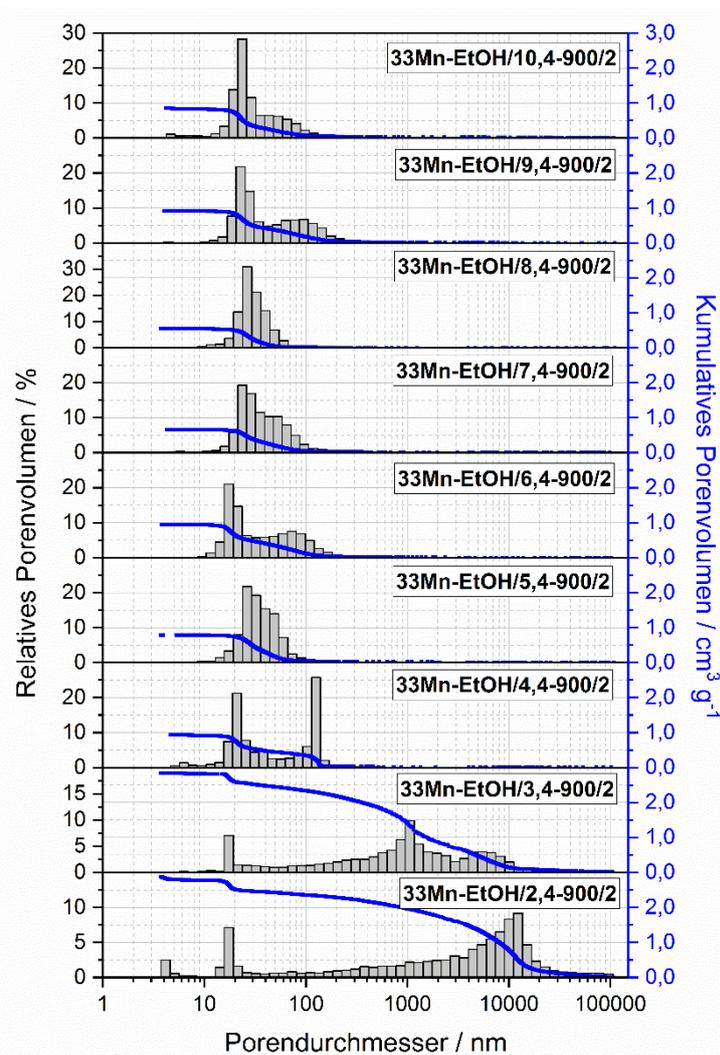


Abb. 4.32: Porenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Mn-basierten Proben mit variiertem EtOH-Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.

Analog zur Erzeugung der Sekundärporenstruktur im *Zn*-basierten System wurde für das *Mn*-basierte System eine Variation der Zusammensetzung der Synthese-Lösung vorgenommen. Dabei wurde auf Grundlage der Ergebnisse des *Zn*-basierten Systems eine Variation des molaren Verhältnisses von Ethanol zu den Precursoren $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ und $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ im Bereich von 10,4 bis 2,4 vorgenommen. Die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie ausgewählter bei 900°C für 2 h kalzinierter *Mn*-basierter Proben mit variiertem EtOH-Gehalt ist in Abb. 4.32 dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass im Gegensatz zum *Zn*-basierten System eine Erzeugung eines sekundären Porensystems nach dem Mechanismus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation nicht eingeleitet werden konnte. Eine Verringerung des molaren Verhältnisses von EtOH zu den Precursoren, unterhalb des in Tab. 3.2 vorgegebenen Verhältnisses ($n_{EtOH}/n_{Al+Mn} = 5,4$), führt zwar zur Entstehung von Poren oberhalb von 100 nm, jedoch zeigen die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie, dass die resultierende Porenstruktur nicht einheitlich ist und in einer breiten Porengrößenverteilung im Bereich zwischen 100 nm und 11 µm (33Mn-EtOH/3,4-900/2) bzw. 100 nm und 30 µm (33Mn-EtOH/2,4-900/2) resultiert. Diese Verringerung des EtOH-Gehaltes führte, ähnlich dem *Zn*-System, zu einer Erhöhung der Sol-Konzentration im System und einer verkürzten Gelierungszeit. Infolgedessen ist eine Kontrolle von Hydrolyse und Kondensation erschwert. Eine Erhöhung des EtOH-Gehaltes und eine damit verbundene Verringerung der Precursor- und Sol-Konzentration führt zur Erzeugung von Makroporen unterhalb von 200 nm. Die dabei zu beobachtende Porengrößenverteilung ist breit und erstreckt sich über einen Bereich von 20 nm bis 200 nm, wobei keine klare Trennung in Primär- und Sekundärporen vorgenommen werden kann. Die Durchmesser der aus der Gelierung resultierenden Primärporen werden durch diese Veränderung nicht verändert und liegen weiterhin im Mesoporenbereich zwischen 10 nm und 30 nm.

Da entgegen dem *Zn*-basierten System die Veränderung des molaren Verhältnisses von EtOH zu den Precursoren nicht zur Erzeugung eines zusätzlichen Sekundärporensystems, nach dem Mechanismus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation, geführt hat, wurde der Einfluss des Propylenoxid-Gehaltes auf die Porenstruktur des *Mn*-basierten Systems untersucht. Dazu wurde das molare Verhältnis des Gelierungsadditiv Propylenoxid (PO) zu den Precursoren (n_{PO}/n_{Al+Mn}) im Bereich von 3,4 bis 1,6 variiert. Die Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der entsprechenden Proben nach der Kalzinierung bei 900°C für 2 h sind in Abb. 4.33 dargestellt. Die zugehörigen Texturdaten werden entsprechend in Tab. 4.17 zusammengefasst.

Wie in Abb. 4.33 erkennbar ist, führt eine Veränderung des PO-Gehaltes zu einer starken Beeinflussung der Porenstruktur. Durch eine Erhöhung des molaren Verhältnisses von PO zu den Precursoren auf 3,2 (33Mn-PO/3,2-900/2) bzw. 3,4 (33Mn-PO/3,4-900/2) kann zwar ein sekundäres Porensystem im Makroporenbereich erzeugt werden, jedoch ist die Porengrößenverteilung breit und erstreckt sich auf einen Bereich zwischen 40 nm und 300 nm. Der mittlere Porendurchmesser liegt bei 108 nm, wobei das Porenvolumen bei $0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/3,2-900/2) bzw. $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/3,4-900/2) liegt. Im Vergleich zu Probe 33Mn-PO/3,1-900/2 in Abb. 4.33 sind sowohl der Primärporendurchmesser, als auch das Primärporenvolumen marginal verringert und liegen im Bereich von 24 nm bzw. $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Das Gesamtporenvolumen (Summe aus Primärporenvolumen und Sekundärporenvolumen) der Probe 33Mn-PO/3,2-900/2 liegt im Bereich der Ausgangsprobe 33Mn-PO/3,1-900/2 und sinkt marginal mit steigendem PO-Gehalt.

Einen deutlich stärkeren Einfluss hat die Verringerung des molaren Verhältnisses von PO zu den Precursoren. In diesem Fall führt die Veränderung zur Erzeugung einer sekundären Porenstruktur. Ab einem molaren Verhältnis von $n_{PO}/n_{Al+Mn} = 2,6$ kann ein deutlich separiertes zusätzliches Porensystem beobachtet werden. Dabei zeigt die Probe 33Mn-PO/2,6-900/2 Sekundärporen im Bereich zwischen 100 nm und 400 nm. Der mittlere Porendurchmesser liegt bei 280 nm, wobei ein Porenvolumen von $0,59 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ detektiert werden kann. Eine weitere Verringerung des PO-Gehaltes resultiert in einer Vergrößerung des Sekundärporendurchmessers auf 514 nm (33Mn-PO/2,4-900/2)

bzw. auf 800 nm (33Mn-PO/1,8-900/2). Es ist stets eine enge Porengrößenverteilung zu beobachten und deutet somit auf die Homogenität der Porenstruktur hin. Das resultierende Sekundärporenvolumen folgt keinem Trend und schwankt bei der Verringerung des PO-Gehaltes zwischen $0,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,74 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Bei einer weiteren Verringerung des molaren Verhältnisses auf $n_{PO}/n_{Al+Mn} = 1,6$ sind wiederum keine Sekundärporen mittels Quecksilber-Pososimetrie mehr detektierbar.

Weiterhin resultiert die Verringerung des PO-Gehaltes unterhalb des Gehaltes der Ausgangsprobe 33Mn-PO/3,1-900/2 sowohl in einer kontinuierlichen Verringerung des Primärporendurchmesser von 27,7 nm (33Mn-PO/3,0-900/2) auf 10,2 nm (33Mn-PO/1,8-900/2), als auch in einer Abnahme des damit verbundenen Mesoporenvolumens, welches von $0,54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/3,0-900/2) auf $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/1,8-900/2) sinkt.

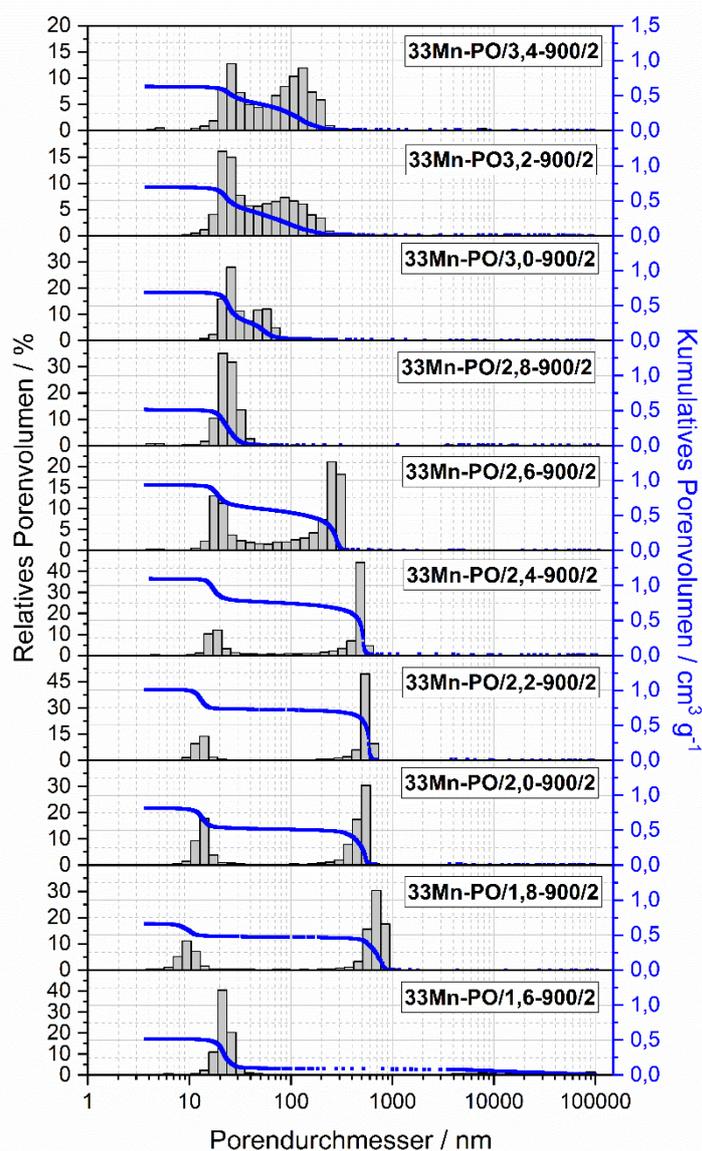


Abb. 4.33: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve für die Mn-basierten Proben mit variiertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.

Tab. 4.17: Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Mn-basierten Proben mit variiertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d _P / nm	V _P / cm ³ ·g ⁻¹	d _P / nm	V _P / cm ³ ·g ⁻¹
33Mn-PO/3,4-900/2	24,0	0,25	109	0,38
33Mn-PO/3,2-900/2	23,3	0,38	108	0,31
33Mn-PO/3,1-900/2	27,8	0,79	--	--
33Mn-PO/3,0-900/2	27,7	0,54	60	0,25
33Mn-PO/2,8-900/2	20,0	0,50	--	--
33Mn-PO/2,6-900/2	18,6	0,34	280	0,59
33Mn-PO/2,4-900/2	17,1	0,35	514	0,74
33Mn-PO/2,2-900/2	14,8	0,29	536	0,72
33Mn-PO/2,0-900/2	13,7	0,30	552	0,51
33Mn-PO/1,8-900/2	10,2	0,19	800	0,47
33Mn-PO/1,6-900/2	20,5	0,43	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Zur genaueren Betrachtung des Einflusses von PO-Gehaltes auf die Porenstruktur wurde die Gelierung zeitlich verfolgt. Es wurde die Zeit gemessen, welche zwischen dem Zeitpunkt der Überführung in den Trockenschrank und dem Startpunkt der Gelierung liegt. Da Viskositätsmessungen zur Identifizierung der Gelierung in diesem Setup (Gelierung im Trockenschrank) nicht möglich waren, wurde als Startpunkt der Gelierung der Zeitpunkt definiert, an dem erste Trübungen infolge einer Polymerisations-induzierten Phasenseparation beobachtet werden konnten. Weiterhin wurde der zeitliche Verlauf der Gelierung vermerkt (rot gestrichelter Bereich). Der Gelpunkt ist dann erreicht, wenn eine Trübung der gesamten Lösung und eine deutlich verringerte Fließfähigkeit beobachtbar sind. Dazu wurde die optische Erscheinung der Lösung während der Gelierung im Trockenschrank mit einem Abstand von 10 s kontrolliert.

Die grafische Darstellung des Einflusses der PO-Konzentration auf die Gelierungszeit ist in Abb. 4.34 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Verringerung des molaren Verhältnisses n_{PO}/n_{Al+Mn} zwei Effekte zur Folge hat. Auf der einen Seite wird der Beginn der Gelierung zeitlich verzögert. So setzt bei Probe 33Mn-PO/3,1 eine Gelierung nach ca. 390 s ein, wohingegen die Verringerung des PO-Gehaltes bei Probe 33Mn-PO/2,5 zu einer zeitlichen Verzögerung auf 470 s und im weiteren Verlauf auf bis zu 1070 s bei Probe 33Mn-PO/1,6 führt. Auf der anderen Seite führt die Verringerung des Verhältnisses n_{PO}/n_{Al+Mn} zu einer Verlängerung der Zeit zwischen Anfang und Ende der Gelierung. Die Probe 33Mn-PO/3,1 geliert innerhalb von 30 s, wobei diese Zeit auf 40 s (33Mn-PO/2,8), 100 s (33Mn-PO/2,5), 110 s (33Mn-PO/2,2 und 33Mn-PO/1,8) und 180 s (33Mn-PO/1,6) verlängert werden konnte.

Sowohl die zeitliche Verzögerung des Anfangs der Gelierung, als auch die Verlängerung der Gelierungszeit, kann mit der verringerten Konzentration von PO in der Lösung erklärt werden. Durch die Zugabe von Propylenoxid zu der Lösung der Precursoren und der Polymerkomponente wird die Hydrolyse des Aluminiumhexaaqua-Komplexes $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ eingeleitet. Infolgedessen wird die hydrolysierte Spezies $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ gebildet, welche nachfolgend über Oxolation und Olation kantenverknüpfte Oktaederstrukturen bildet. Diese bilden im weiteren Verlauf die Primärpartikel, welche letztlich zu einem Netzwerk verknüpft werden und somit die Gelierung einleiten. Durch eine herabgesetzte Konzentration von PO in der Lösung der Precursoren ist die Hydrolyse gehemmt. Daraus resultiert ein langsamerer Anstieg der Konzentration der hydrolysierten Spezies und fortfolgend der Primärpartikel. Infolgedessen wird die Gelierung verlangsamt und die Gelierungszeit verlängert.

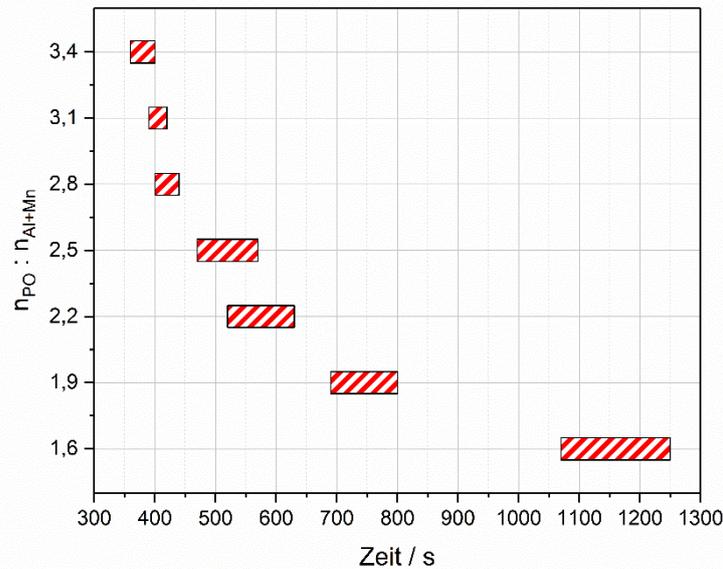


Abb. 4.34: Zeiten zwischen Anfang der Gelierung und Gelpunkt in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis zwischen PO und den Metallen (Al und Mn).

Die zeitliche Verlängerung der Gelierung zeigt nach Abb. 4.33 einen eindeutigen Einfluss auf die Polymerisations-induzierte Phasenseparation. Diese läuft zeitgleich mit der Gelierung nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung ab. Am Gelpunkt ist die Struktur komplett vernetzt und die Viskosität so weit erhöht, dass eine Phasenseparation an diesem Zeitpunkt beendet ist. Ist die Gelierungszeit kürzer, kommt es zu einer frühen Verfestigung der Struktur, wobei die Struktur in einem früheren Stadium der Phasenseparation „eingefroren“ wird. Als Folge der zeitlich verkürzten spinodalen Entmischung werden kleinere Poren unterschiedlicher Größe gebildet. Auf der anderen Seite wird die Struktur, bei einer längeren Gelierungszeit später verfestigt und die Zeit für die Phasenseparation (spinodale Entmischung) ist verlängert. Infolgedessen werden größere einheitliche Poren mit einer definierten Durchdringungstruktur gebildet. Dieser Effekt ist eindeutig in Abb. 4.33 zu erkennen. Hier wird ab einem Verhältnis n_{PO}/n_{Al+Mn} von 2,6 eine ausreichend lange Gelierungszeit und Phasenseparationszeit erreicht. Infolgedessen tritt die Bildung eines phasenseparierten Systems ein, welches infolge der Polymerentfernung, größere Sekundärporen aufweist. Diese Sekundärporen sind infolge der fortgeschrittenen Phasenseparation deutlich größer als die Primärporen aus der Gelierung, was eine klare Trennung und Primär- und Sekundärporensystem erlaubt. Es kann somit von einer bimodalen bzw. hierarchischen Porenstruktur gesprochen werden. Bei höheren PO-Gehalten bzw. höheren n_{PO}/n_{Al+Mn} -Verhältnissen (z.B. $n_{PO}/n_{Al+Mn} > 2,6$) besteht die Wahrscheinlichkeit, dass ebenfalls eine Phasenseparation nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung eingetreten ist, diese wurde jedoch in einem frühen Stadium (kleineren Poren), durch die kurze Gelierungszeit, beendet und eine Trennung beider Porensysteme infolge vergleichbarer Porengrößen ist nicht möglich.

Der Einfluss des molaren Verhältnisses n_{PO}/n_{Al+Mn} auf die Porenstruktur und Textur wurde weiterhin mittels Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption untersucht. Die Stickstoffsorptionsisothermen ausgewählter Mn-basierter Proben sind in Abb. 4.35 dargestellt. Die entsprechenden Texturdaten sind in Tab. 4.18 zu finden.

Aus Abb. 4.35 ist ersichtlich, dass die Änderung des molaren Verhältnisses n_{PO}/n_{Al+Mn} einen deutlichen Einfluss auf die Form und Lage der Stickstoffsorptionsisothermen der entsprechenden Proben besitzt. Aufgrund einer breiten Porenverteilung im Meso- und Makroporenbereich ist für die Probe 33Mn-PO/3,4-900/2 eine Typ II-Isotherme beobachtbar, wobei eine Hysterese des Typs H3 zu erkennen ist. Dieser Hysteresetyp weist keine Limitierung der Adsorption bei hohen p/p_0 auf und ist

charakteristisch für nicht-starre Aggregate bzw. plättchenförmige Partikel und daraus resultierende Schlitzporen [196].

Die Stickstoffsorptionsisothermen der Mn-basierten Proben mit einem Verhältnis von $n_{PO}/n_{Al+Mn} = 2,6$ bzw. $n_{PO}/n_{Al+Mn} = 2,8$ sind dem Typ IV im Übergang zum Typ II zuzuordnen und deuten das Auftreten von größeren Mesoporen bzw. kleineren Makroporen im Bereich der oberen Messgrenze der Methode an. Diese Poren wurden bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie beobachtet und liegen im Porengrößenbereich zwischen Primär- und Sekundärporensystem bei ca. 100 nm. Eine hier beobachtbare H1-Hysterese spricht für definierte Zylinderporen bzw. für Aggregate aus einheitlich geformten sphärischen Partikeln [196]. Unterschiede bestehen hier im adsorbierten Volumen, wobei keine eindeutige Tendenz erkennbar ist. Das geringere Adsorptionsvolumen der Probe 33Mn-PO/2,6-900/2 ist auf das Auftreten von kleineren Makroporen zurückzuführen. Diese wurden bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie nachgewiesen und liegen ebenfalls im Bereich von 100 nm. Dementgegen zeigten die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie der Probe 33Mn-PO/3,0-900/2 lediglich Primärporen (im Meso- und Makroporenbereich) unterhalb von 100 nm im Material, was das geringfügig höhere Adsorptionsvolumen dieser Probe erklärt. Unterhalb von $n_{PO}/n_{Al+Mn} = 2,6$ sind, für 33Mn-PO/2,2-900/2 und 33Mn-PO/1,8-900/2, Typ IV Isothermen erkennbar. Diese für mesoporöse Materialien charakteristischen Isothermen sind in der Regel untypisch für hierarchisch strukturierten Proben. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass die Sekundärporen der hierarchischen Struktur außerhalb des Messbereiches der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption liegen und somit nicht detektiert werden können. Die Isothermenform wird daher in erster Linie durch die als Primärporensystem vorliegenden Mesoporen bestimmt. Die Probe 33Mn-PO/2,2-900/2 weist eine Hysterese des Typs H1 auf und spricht somit wie bereits erwähnt, für definierte Zylinderporen im Material. Weiterhin zeigt Probe 33Mn-PO/1,8-900/2 eine H2-Hysterese und zeugt somit von einer ungeordneten Porenstruktur mit nicht einheitlich geformten Poren [196].

Von den in Tab. 4.18 dargestellten Texturdaten zeigt lediglich die spezifische BET-Oberfläche eine direkte Abhängigkeit vom PO-Gehalt. Diese steigt bei sinkendem PO-Gehalt bis zu einem Verhältnis $n_{PO}/n_{Al+Mn} = 2,2$ auf $114 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Diese Steigerung um ca. 180 % verglichen mit der Probe mit dem höchsten PO-Gehalt (33Mn-PO/3,4-900/2, $41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ist begründet durch die Verringerung des Primärporendurchmessers bei nahezu konstant bleibendem Primärporenvolumen. So wurde die Abnahme des Primärporendurchmessers bei Verringerung des n_{PO}/n_{Al+Mn} -Verhältnisses bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie gezeigt und diskutiert (Tab. 4.17). Die Abnahme der spezifischen BET-Oberfläche unterhalb von $n_{PO}/n_{Al+Mn} = 2,2$ lässt sich im Fall von 33Mn-PO/2,0-900/2 und 33Mn-PO/1,8-900/2 auf die Abnahme des Mesoporenvolumens zurückführen. Die rein mesoporöse Probe 33Mn-PO/1,6-900/2 weist hingegen einen Anstieg des Primärporendurchmessers im Vergleich mit den vorhergehenden Proben auf. Diese Tatsache kann ebenfalls zur Erklärung für die verringerte BET-Oberfläche herangezogen werden.

In Bezug auf das spezifische Porenvolumen aus der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption ist keine eindeutige Abhängigkeit vom n_{PO}/n_{Al+Mn} -Verhältnis erkennbar. Tab. 4.18 zeigt, dass das Porenvolumen bei Abnahme des PO-Gehaltes im Bereich zwischen $0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ schwankt. Die gemessenen Werte korrelieren mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie und liegen mit diesen in guter Übereinstimmung. Die einzigen Proben, welche hierbei als Ausnahmen betrachtet werden können sind 33Mn-PO/2,0-900/2 und 33Mn-PO/1,8-900/2. Beide Proben zeigen ein verringertes Porenvolumen von $0,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Jedoch liegt auch hier das mittels Stickstoff-Sorption ermittelte Porenvolumen in guter Übereinstimmung mit dem Primärporenvolumen aus der Quecksilber-Pososimetrie.

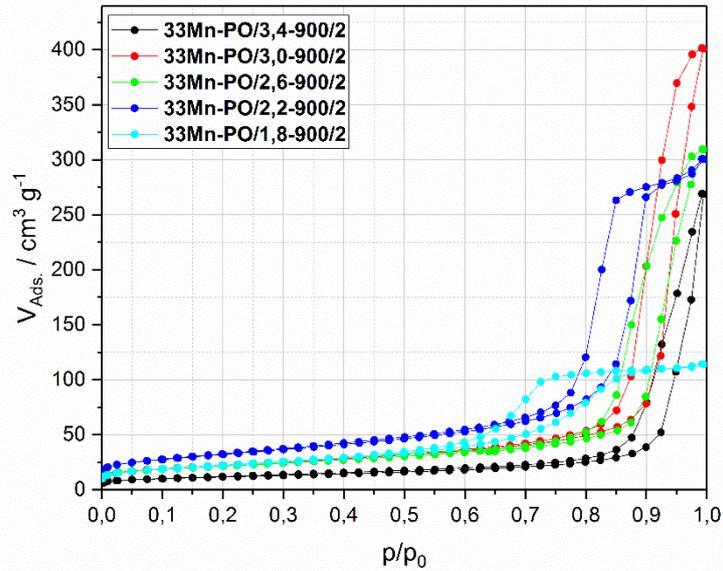


Abb. 4.35: Stickstoffsorptionsisothermen ausgewählter Mn-basierter Proben bei verändertem PO-Gehalt.

Tab. 4.18: Texturdaten aus der Stickstoff-Tiefstemperatur-Adsorption für die Mn-basierten Proben bei variiertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung im Temperaturbereich bei 900°C für jeweils 2 h.

Probe	BET-Oberfläche	Spez. Porenvolumen
	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	V_P / $cm^3 \cdot g^{-1}$
33Mn-PO3,4-900/2	41	0,42
33Mn-PO3,2-900/2	59	0,49
33Mn-PO3,1-900/2	56	0,52
33Mn-PO3,0-900/2	79	0,62
33Mn-PO2,8-900/2	78	0,51
33Mn-PO2,6-900/2	80	0,48
33Mn-PO2,4-900/2	84	0,42
33Mn-PO2,2-900/2	114	0,47
33Mn-PO2,0-900/2	101	0,34
33Mn-PO1,8-900/2	79	0,12
33Mn-PO1,6-900/2	81	0,42

Weiterhin wurden von ausgewählten kalzinierten Mn-basierten Proben, mittels Raster-Elektronenmikroskopie untersucht, um den Einfluss des n_{PO}/n_{Al+Mn} -Verhältnisses auf die Sekundärporenstruktur zu veranschaulichen. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abb. 4.36 dargestellt.

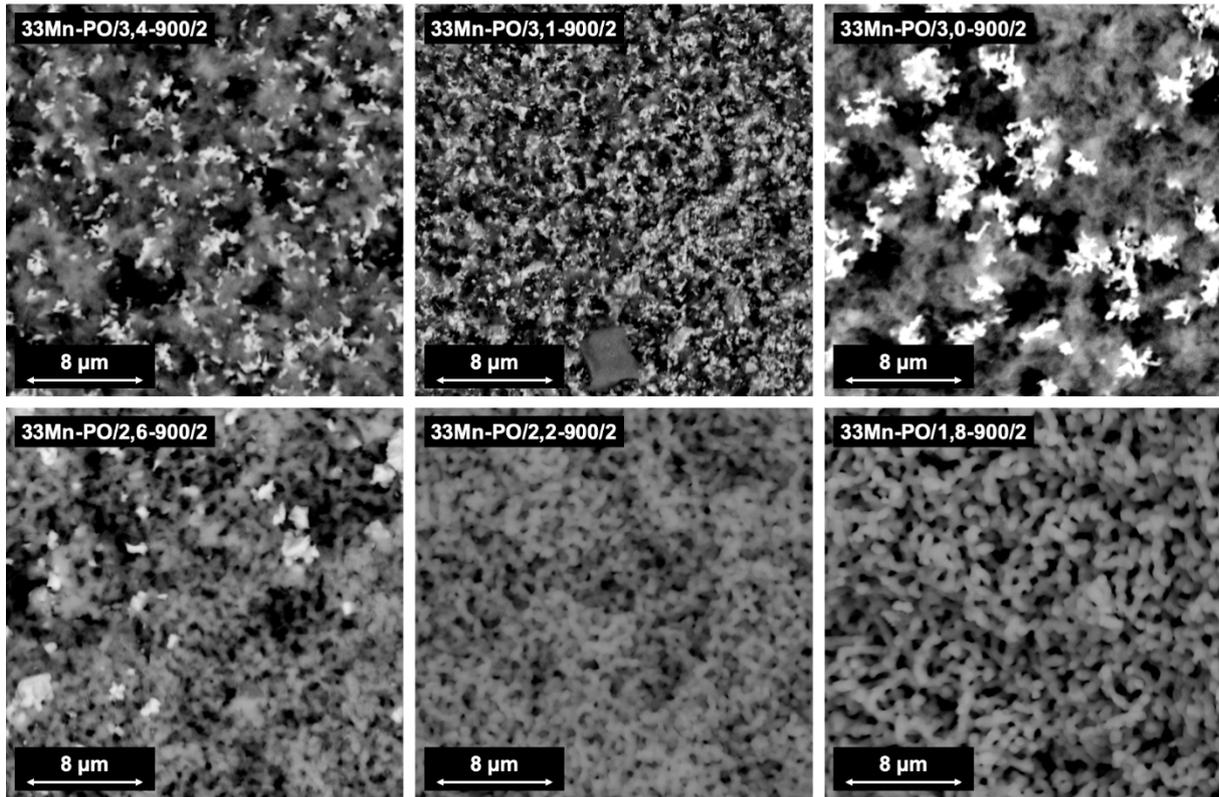


Abb. 4.36: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mn-basierten Proben mit verändertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.

Abb. 4.36 zeigt den Einfluss des PO-Gehaltes bzw. des Verhältnisses n_{PO}/n_{Al+Mn} deutlich. Hohe PO-Gehalte wie in den Proben 33Mn-PO/3,4-900/2, 33Mn-PO/3,1-900/2 und 33Mn-PO/3,0-900/2 führen zur Bildung äußerst partikulärer Strukturen. Die Porenstruktur wirkt sehr inhomogen, wobei eine breite Porengrößenverteilung mit Poren unterhalb von 1 µm zu erkennen ist. Die Struktur zeigt deutlich, dass durch einen erhöhten PO-Gehalt, die Struktur in einem frühen Stadium der spinodalen Entmischung „eingefroren“ wurde und somit kleine Poren und eine inhomogene Porenstruktur gebildet wurden. Die partikuläre Struktur verdeutlicht, dass infolge des hohen PO-Gehaltes die Gelierung begünstigt wurde und schneller als das Partikelwachstum ablief. Durch dieses verringerte Partikelwachstum wird die Gelstruktur hauptsächlich aus kleineren Partikeln aufgebaut. Teilweise lassen sich plättchenartige Kristallite (weiße Partikel) an der Oberfläche der Struktur erkennen. Diese resultieren möglicherweise aus dem unvollständigen Einbau von Mangan in die Gelstruktur und die damit verbundene Diffusion an die äußeren Flächen der Struktur während des Waschvorgangs. Dort bildete sich während der Kalzinierung eine entsprechende Mangan-Oxid-Spezies, wobei die Kristalle eine plättchenartige Erscheinung aufweisen.

Ab einem n_{PO}/n_{Al+Mn} -Verhältnis von 2,6 (33Mn-PO/2,6-900/2) ist eine definierte Durchdringungsstruktur mit nahezu homogener Porenverteilung zu erkennen. Auch hier sind vereinzelt plättchenartige Kristallite an der Oberfläche erkennbar. Die für eine Durchdringungsstruktur typische Erscheinung zeugt davon, dass eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation nach dem Mechanismus der spinodalen Entmischung eingetreten ist. Die Porengröße kann auf ca. 100 nm bis 500 nm abgeschätzt werden und korreliert somit gut mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie. Bei einer weiteren Verringerung des molaren Verhältnisses n_{PO}/n_{Al+Mn} bleibt die typische Durchdringungsstruktur erhalten, jedoch treten eine Vergrößerung der Struktur und eine Erhöhung der Porengröße ein. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Stegdicke von ca. 100 nm bis 200 nm auf ca. 500 nm zunimmt. Diese Beobachtungen bestätigen die Annahme, dass mit der Abnahme des PO-Gehaltes eine Zunahme von Gelierungs- und

Phasenseparationszeit eintritt und als Konsequenz die Phasenseparation in einem späteren Stadium mit größeren Poren beendet wird.

Zur Quantifizierung des *Mn*- und *Al*-Gehaltes in den *Mn*-basierten Proben wurde exemplarisch die Probe 33Mn-PO/2,2-900/2 mittels EDX und ICP-OES untersucht. Die Ergebnisse der Quantifizierung sind in Tab. 4.19 zusammengefasst. Weiterhin wurde zur Untersuchung des homogenen Einbaues von *Mn* in die Gelstruktur ein Element-Mapping mittels SEM-EDX für *Al* und *Mn* vorgenommen. Die entsprechenden SEM-EDX-Aufnahmen sind in Abb. 4.37 dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass im Vergleich zur theoretisch maximal möglichen *Mn*-Konzentration im Material mit beiden Methoden geringere Konzentrationen gemessen wurden. Zurückzuführen ist dies auf den, bereits bei den vorhergehenden Systemen vermerkten, unvollständigen Einbau von Mangan in die Gelstruktur und das damit verbundene Herauslösen und Entfernen während des Waschvorgangs. Wie bereits bei dem *Ni*-, *Co*- und *Zn*-basiertem System ist auch beim *Mn*-basierten System eine Diskrepanz zwischen den Messwerten der EDX-Analyse und der ICP-OES-Analyse erkennbar. Auch hier wurde nicht in die Struktur eingebautes *Mn* über Diffusionsvorgänge in die äußeren Schichten transportiert und dort während der Kalzinierung zu Mangan-Oxid oxidiert. Die oberflächensensitive Methode des EDX führt somit zur Messung einer erhöhten Mangan-Konzentration, als die ICP-OES-Analyse, welche die Konzentration über die gesamte, zuvor homogenisierte Probe misst.

Anhand des Element-Mappings für *Al* und *Mn* in Abb. 4.37 lässt sich erkennen, dass eine homogene Verteilung der beiden Elemente über die Durchdringungsstruktur der bei 900°C für 2 h kalzinierten Probe 33Mn-PO/2,2-900/2 vorliegt. Es sind keine Agglomerationen bzw. Stellen ohne Rot- oder Orange-Färbung zu erkennen. Ebenfalls liegen keine Mangan-Oxid-Kristalle vor, welche aus dem Auswaschen von *Mn* aus der Gelstruktur resultieren könnten. Vergleicht man die Intensität der jeweiligen Färbungen für das *Al*- bzw. *Mn*-Mappings, ist ein eindeutiger Überschuss an *Al* im Material zu erkennen, was in Korrelation mit den Ergebnissen der Quantifizierung steht.

Tab. 4.19: Zusammensetzung der Probe 33Mn-PO/2,2-900/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		ICP-OES	
	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>
	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b
33Mn-PO/2,2-900/2	66,6	33,4	73,8	26,2	78,9	21,2

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{Al} + n_{Mn}$).

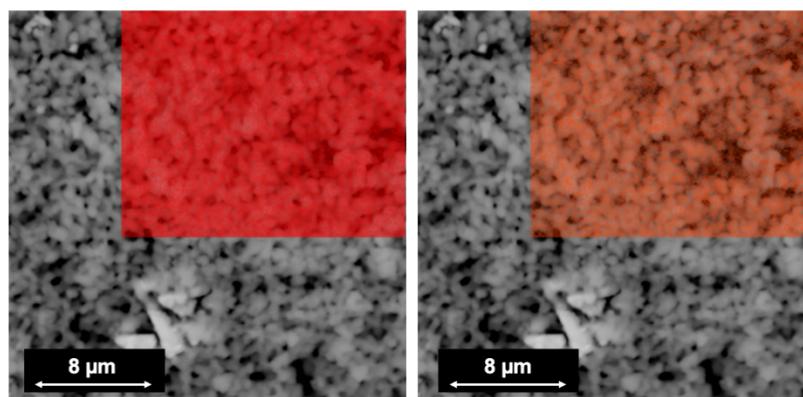


Abb. 4.37: SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Mn-PO/2,2-900/2 mit Element-Mapping für *Al* (rot), *Mn* (orange).

Untersuchung zur thermischen Stabilität der Porenstruktur

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens und der thermischen Stabilität der *Mn*-basierten Proben wurde in erster Linie die Zersetzung des getrockneten Gelkörpers mittels DTA-TGA untersucht. Infolge

der Polymerisations-induzierten Phasenseparation liegt im Gelkörper neben der anorganischen Gelstruktur eine organische Polymerphase vor, welche infolge einer thermischen Behandlung (Kalzinierung) entfernt werden sollte. Die Kalzinierung diente weiterhin der Phasenumwandlung (Spinellbildung) und Kristallisation im Material.

Im vorherigen Abschnitt wurde die Erzeugung der Sekundärporenstruktur infolge einer Polymerisations-induzierten Phasenseparation erläutert. Die Ausgangsprobe 33Mn-PO/3,1 zeigte kein Auftreten eines zusätzlichen Porensystems. Mittels DTA-TGA sollte nachfolgend gezeigt werden, dass in der Ausgangsprobe eine separierte Polymerphase vorlag, jedoch die Struktur der Probe, wie zuvor beschrieben, in einem frühen Stadium der Phasenseparation „eingefroren“ war und sich infolgedessen lediglich kleine Poren während der Kalzinierung bildeten. Die entsprechenden DTA- und TGA-Kurven der Proben 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1 und 33Mn-EtOH/5,4-PO/2,2 sind in Abb. 4.38 dargestellt.

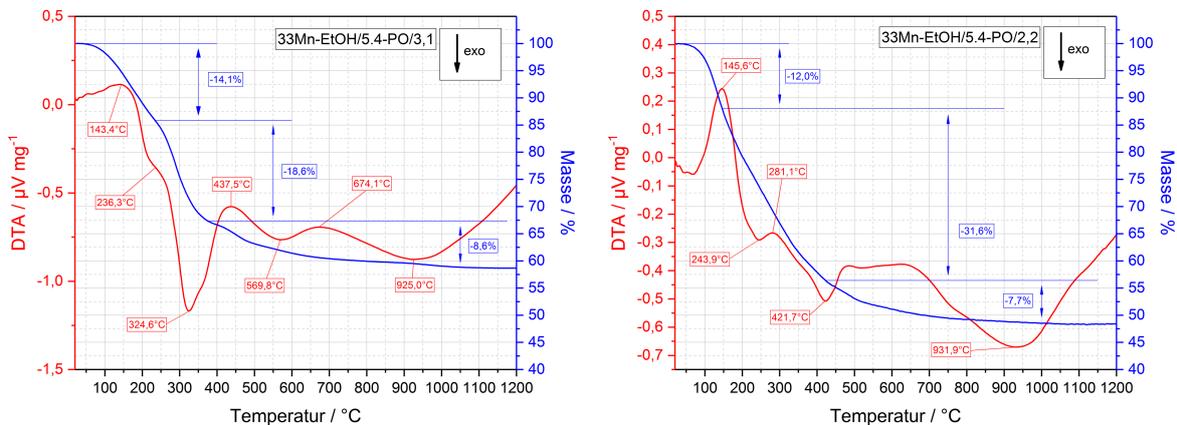


Abb. 4.38: DTA-TGA-Kurven der Proben 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1 und 33Mn-EtOH/5,4-PO/2,2 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

Anhand der TGA-Kurve der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1 zeigt sich, dass die Zersetzung der Ausgangsprobe in drei Stufen erfolgt. Eine erste Stufe verläuft bis zu einer Temperatur von 236°C, wobei ein Masseverlust von 14,1 % erfolgt. Dabei kommt es zu einer Desorption von physisorbiertem Wasser und der Entfernung von Restwasser aus der Porenstruktur. In diesem Temperaturbereich findet ebenfalls eine Zersetzung der während der Gelierung gebildeten und in die Gelstruktur eingebauten Mn-Spezies statt. Im Allgemeinen liegt Mangan nach der Gelierung bzw. ab pH 4 als Manganit ($MnO(OH)$) vor welches sich oberhalb von 120°C unter Wasserabspaltung zersetzt. Diese Dehydratisierung kann anhand der DTA-Kurve als ein endothermes Signal bei ca. 143°C, sowie als „Schulter“ bei 236°C erkannt werden. Die zweite Stufe des Masseverlust erfolgt bis zu einer Temperatur von 375°C unter einem Verlust von 18,6 %, wobei es zu einer Zersetzung vorhandenem Böhmit ($AlO(OH)$) innerhalb der Gelstruktur kommt. Weiterhin können hier exotherme Pyrolyseprozesse und die thermische Zersetzung der Polymerkomponente zugeordnet werden, was in der Entstehung von elementarem Kohlenstoff, CO und CO_2 , infolge der Pyrolyse und der thermischen Zersetzung, sowie einer Freilegung der Sekundärporenstruktur resultiert. Diese Prozesse korrelieren mit einem signifikanten exothermen DTA-Signal bei ca. 325°C. In einer angeschlossenen dritten Stufe kommt es bis zu einer Temperatur von 765°C zu einem Masseverlust von 8,6 %, was auf die Oxidation des elementaren Kohlenstoffs und der damit verbundenen Entstehung von CO bzw. CO_2 zurückzuführen ist. Ab ca. 765°C liegt ein Masseverlust innerhalb des Messfehlers, sodass von einer Massenkonstanz ausgegangen werden kann. Die DTA-Kurve zeigt bis zu dieser Temperatur zahlreiche endo- und exotherme Signale bei 438°C (endo), 570°C (exo), 674°C (endo) und 925°C (exo), die auf weitere Zersetzungsprozesse sowie Phasenumwandlungen hinweisen. Letztere können auf die Oxidation der Mn-Spezies zu verschiedenen Mangan-Oxiden zurückgeführt werden. Der Gesamtmasseverlust liegt bei ca. 41,3 %.

Die TGA-Kurve der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/2,2 zeigt keine eindeutigen Stufen wie die zuvor betrachtete Ausgangsprobe, sondern eine kontinuierliche Abnahme der Masse um insgesamt 51,3 %. Der um 10 % höherer Masseverlust der Mn-basierten Probe mit gesenktem PO-Gehalt deutet auf einen insgesamt höheren Einbau und anschließende Zersetzung der Precursorspezies bzw. der Polymerkomponente hin. Die DTA-Kurve der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/2,2 zeigt mehrere endo- bzw. exotherme Signale. Diese Signale sind im Vergleich zu den bei 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1 beobachteten Signalen zu höheren Temperaturen verschoben. Wird der Masseverlust bis zu diesen Temperaturen betrachtet, lassen sich ähnliche Stufen wie die der DTA-TGA-Analyse der Ausgangsprobe ableiten. Ein endothermes Signal ist bei ca. 146°C zu erkennen, wobei ein Masseverlust von 12 % zu beobachten ist. Dieser Verlust ist auf die Entfernung von physisorbiertem Wasser zurückzuführen. Analog zur Ausgangsprobe 33Mn-EtOH/5,4-PO3,1 zeigt 33Mn-EtOH/5,4-PO/2,2 ein endothermes Signal bei ca. 146°C und ist verbunden mit einem Masseverlust von 12,0 %. Entsprechend der Ausgangsprobe kann hier von einer ersten Zersetzung der Mn-Spezies ($MnO(OH)$), unter Verlust von H_2O bzw. O_2 , ausgegangen werden. Ein deutliches exothermes Signal ist bei ca. 422°C messbar und liegt somit ca. 100°C über dem vergleichbaren exothermen Signal der Ausgangsprobe. Bis zu dieser Temperatur kann ein Masseverlust von 31,6 % beobachtet werden, welcher aus der Zersetzung von Böhmit innerhalb der Gelstruktur und der Pyrolyse und Zersetzung der Polymerkomponente zu elementarem Kohlenstoff bzw. CO und CO_2 resultiert. Das letzte exotherme Signal ist bei ca. 932°C erkennbar, wobei bis zu dieser Temperatur ein Masseverlust von 7,7 %, infolge einer Umwandlung der Mangan-Oxide erfolgt. Es ist anzunehmen, dass ein Masseverlust infolge der Entfernung von Sauerstoff bei der Umwandlung von Mn_2O_3 zu Mn_3O_4 nach Gl. 4.3 eintritt.



Anhand der in Abb. 4.39 gezeigten Röntgendiffraktogramme der Mn-basierten Proben, nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C lassen sich mehrere Phasenumwandlungen erkennen. Die bei 500°C für 2 h kalzinierte Probe 33Mn-PO/2,2-500/2 zeigt mehrere sehr schwache Reflexe im Bereich zwischen 30° und 40° 2Theta, welche für einen geringen Kristallisationsgrad der Probe sprechen. Eine genaue Phasenzuordnung ist hier nicht eindeutig möglich, jedoch lässt die Lage der Reflexe auf das Vorhandensein des Manganspinells Hausmannit (Mn_3O_4) schließen. Eindeutiger ist die Zuordnung im Temperaturbereich zwischen 600°C und 800°C. In diesem Temperaturbereich lässt sich eindeutig Hausmannit (Mn_3O_4) als Hauptphase erkennen. Dies wird deutlich anhand der intensivsten Reflexe bei 28,9°, 32,3° und 36,1° 2Theta. Weiterhin lässt die geringe Halbwertsbreite der Reflexe auf das Vorhandensein größerer Kristallite schließen. Mittels Scherrer-Gleichung (Gl. 3.3) kann, anhand des intensivsten Mn_3O_4 -Reflexes bei 36,1°, die Größe der Kristalldomänen berechnet werden. Die Berechnungen verdeutlichen das Wachstum der Kristalldomänen infolge der gesteigerten Kristallinität der Mn_3O_4 -Phase bei höheren Kalzinierungstemperaturen. Dabei konnten Domänengrößen von 39 nm (33Mn-PO/2,2-600/2), 43 nm (33Mn-PO/2,2-700/2) und 50 nm (33Mn-PO/2,2-800/2) berechnet werden. Fremdphasen sind in diesem Temperaturbereich nicht zu identifizieren. Reflexe einer möglichen $\gamma-Al_2O_3$ -Phase können aufgrund der ähnlichen Lage ($\gamma-Al_2O_3$ besitzt defekte Spinellstruktur) von den Mn_3O_4 -Reflexen überdeckt werden und sind somit nicht eindeutig identifizierbar.

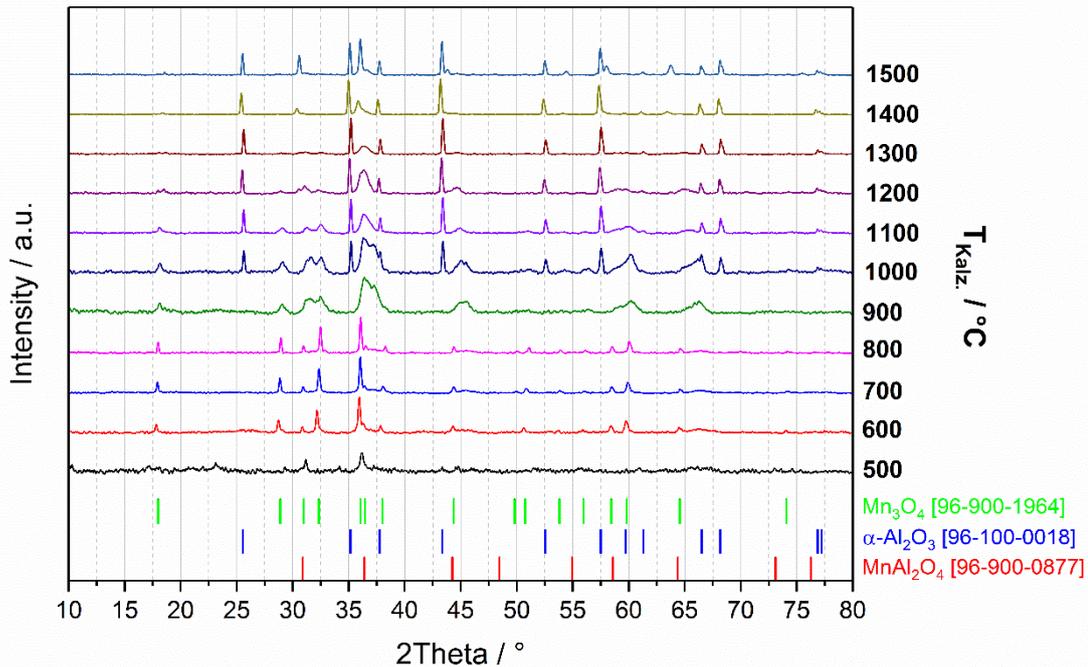


Abb. 4.39: Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Zwischen 800°C und 900°C kommt es zu einer deutlichen Verbreiterung der Mn_3O_4 -Reflexe bei 32,3° und 36,1° 2Theta, was für eine Verkleinerung der Kristallitgröße und einen möglichen Einbau in die Gelstruktur (Al_2O_3 -Netzwerk) spricht. Ab einer Kalzinierungstemperatur von 1000°C sind neben den typischen Mn_3O_4 -Reflexen, für $\alpha-Al_2O_3$ charakteristische scharfe Reflexe bei 22,6°, 35,2°, 43,4° und 52,6° 2Theta erkennbar und bleiben bis zur maximalen Kalzinierungstemperatur von 1500°C erhalten. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung im Bereich zwischen 1100°C und 1300°C kommt es zu einer sukzessiven Verbreiterung und Intensitätsabnahme der typischen Mn_3O_4 -Reflexe, sowohl im Bereich zwischen 29° und 32° 2Theta, als auch im Bereich um 36° 2Theta. Dieses Verhalten ist auf eine Abnahme der Mn_3O_4 -Kristallgröße, bzw. auf eine Einbaureaktion in die $\alpha-Al_2O_3$ -Phase zurückzuführen. Für die Mn_3O_4 -Phase konnten Kristalldomänengrößen von 14,3 nm (33Mn-PO/2,2-1100/2), 12,5 nm (33Mn-PO/2,2-1200/2) und 9,3 nm (33Mn-PO/2,2-1300/2) berechnet werden. Die Größe der $\alpha-Al_2O_3$ -Phase bleibt jedoch nahezu konstant, wobei Domänengrößen von 45,2 nm (33Mn-PO/2,2-1000/2), 48,2 nm (33Mn-PO/2,2-1100/2), 48,4 nm (33Mn-PO/2,2-1200/2) und 47,3 nm (33Mn-PO/2,2-1300/2) berechnet wurden.

Die Spinellphase $MnAl_2O_4$ ist erstmals ab einer Temperatur von 1400°C zu beobachten. Zwar liegen einige für $MnAl_2O_4$ typischen Reflexe nahezu deckungsgleich mit denen von Mn_3O_4 , bspw. bei 30,9°, 36,4°, 44,3°, 58,6° und 64,4° 2Theta, jedoch kann letztere Phase aufgrund von zwei Charakteristika der Diffraktogramme bei 1400°C und 1500°C ausgeschlossen werden. Erstes Charakteristikum ist die Abwesenheit der für Mn_3O_4 typischen Reflexe bei 18,0°, 28,9°, 32,3° und 59,8° 2Theta. Zweites Charakteristikum ist die Veränderung der Intensitätsverhältnisse zwischen den Reflexen bei 30,9° und 36,1° 2Theta. In der Mn_3O_4 -Referenz liegt dieses Verhältnis bei 0,16:1, wohingegen dieses für die $MnAl_2O_4$ -Referenz 0,35:1 beträgt. Weiterhin ist ein Unterschied in den Intensitätsverhältnissen der Reflexe bei 54,9°, 58,5° und 64,6° 2Theta zu beobachten. Im Fall von Mn_3O_4 aus der Referenz, beträgt dieses 0,51:1,54:1, wohingegen im Fall von $MnAl_2O_4$ ein Verhältnis von 0,36: 0,86:1 vorliegt. Zwischen 1400°C und 1500°C kann weiterhin eine Abnahme der Breite der $MnAl_2O_4$ -Reflexe beobachtet werden. Für die entsprechenden Kristalldomänen wurden Größen von 35,0 nm (33Mn-

PO/2,2-1400/2) und 43,5 nm (33Mn-PO/2,2-1500/2) berechnet. Die weiterhin vorliegenden α - Al_2O_3 -Kristalldomänen wiesen konstante Domänengrößen von 48,2 nm auf.

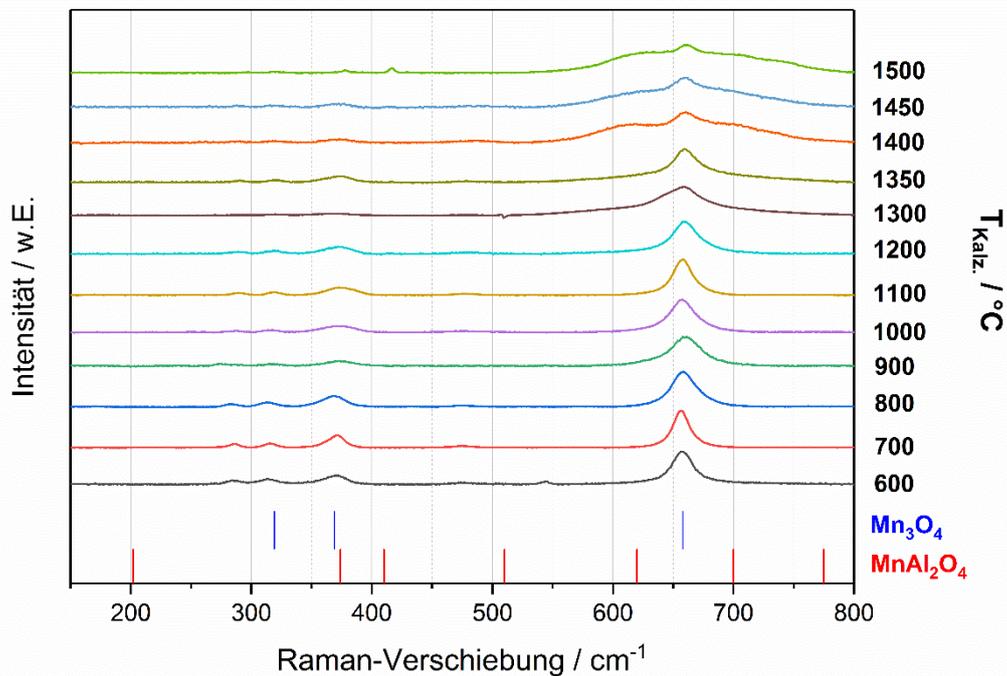


Abb. 4.40: Raman-Spektren der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1500°C für jeweils 2 h und Lage der Raman-Verschiebung der Referenzen nach [48, 197].

Tab. 4.20: Raman-Verschiebungen der Mn-basierten Proben nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1500°C und Übersicht über die Raman-Verschiebung der $MnAl_2O_4$ - und Mn_3O_4 -Referenz nach [48, 197].

Probe	Raman-Verschiebung / cm^{-1}	Phase	Raman-Verschiebung (Referenz) / cm^{-1}
33Mn-PO/2,2-600/2	315, 370, 657	$MnAl_2O_4$	202 ($F_{1g}(1)$)
33Mn-PO/2,2-700/2	316, 371, 656		374 (E_g)
33Mn-PO/2,2-800/2	315, 369, 658		395 (E_g)
33Mn-PO/2,2-900/2	316, 372, 660		510 ($F_{1g}(2)$)
33Mn-PO/2,2-1000/2	316, 372, 657		644 ($F_{1g}(3)$)
33Mn-PO/2,2-1100/2	319, 374, 658		700 (A_{1g})
33Mn-PO/2,2-1200/2	319, 373, 659		775 (A_{1g})
33Mn-PO/2,2-1300/2	659		Mn_3O_4
33Mn-PO/2,2-1350/2	320, 374, 660	319 (E_g)	
33Mn-PO/2,2-1400/2	318, 373, 617, 660, 701	368 (T_{2g})	
33Mn-PO/2,2-1450/2	317, 374, 623, 659, 705		
33Mn-PO/2,2-1500/2	377, 416, 628, 661, 705		

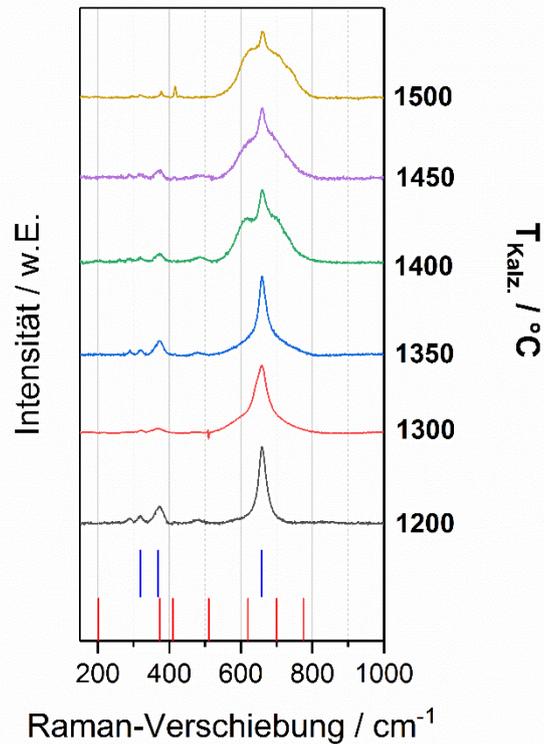


Abb. 4.41: Raman-Spektren der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Die Veränderung der Phasenzusammensetzung und die Bildung des Mangan-Aluminium-Spinells (MnAl_2O_4) konnte weiterhin mittels Raman-Spektroskopie verdeutlicht werden. Die entsprechenden Raman-Spektren der im Temperaturbereich von 500°C bis 1500°C kalzinierten Proben sind in Abb. 4.40 und Abb. 4.41 dargestellt.

Dabei zeigt sich in allen betrachteten Proben das Auftreten einer intensiven Bande bei 658 cm^{-1} , welcher dem A_{1g} -Schwingungsmodus zugeordnet werden kann. Weiterhin sind anhand von Abb. 4.41 bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1450°C das Auftreten von schwachen Banden bei 319 cm^{-1} und 369 cm^{-1} erkennbar. Diese sind den schwach ausgeprägten E_g - und T_{2g} -Schwingungen zuzuordnen. Die entsprechenden Raman-Verschiebungen liegen für diese Modi in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Referenzen für den Manganspinell Mn_3O_4 [48, 200, 201].

Die Untersuchung der Mn-basierten Sol-Gel-Proben mittels XRD (Abb. 4.39) zeigte erste MnAl_2O_4 -Reflexe ab einer Kalzinierungstemperatur von 1400°C. Analog zeigt die Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie nach der Kalzinierung bei 1400°C, dass sowohl eine Verschiebung der Banden unterhalb einer Raman-Verschiebung von 420 cm^{-1} , als auch das Erscheinen von zwei Schultern um den A_{1g} -Modus bei 658 cm^{-1} eintritt. Die Schultern resultieren aus der Überlagerung entsprechender Banden von Mn_3O_4 und MnAl_2O_4 . Die entsprechenden Schultern liegen bei Raman-Verschiebungen von 644 cm^{-1} und 700 cm^{-1} und lassen sich den $F_{2g}(3)$ und A_{1g} -Modi von MnAl_2O_4 zuordnen. Weiterhin ist in diesem Temperaturbereich die für Mn_3O_4 charakteristische Bande bei 658 cm^{-1} zu erkennen und weist auf eine Mischung von MnAl_2O_4 und Mn_3O_4 oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 1400°C hin. Die Mn-basierte Sol-Gel-Probe nach der Kalzinierung von 1500°C (33Mn-PO/2,2-1500/2) zeigt anhand von Abb. 4.41 eine Übereinstimmung mit der literaturbekannten MnAl_2O_4 -Referenz mit Banden bei Raman-Verschiebungen von 374 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 644 cm^{-1} und 700 cm^{-1} [197]. Die charakteristischen Banden bei 202 cm^{-1} ($F_{2g}(1)$) und 510 cm^{-1} ($F_{2g}(2)$) sind sehr schwach und konnten aus diesem Grund an dieser Stelle nicht beobachtet werden. Anhand der betrachteten Raman-Spektren kann die Spinellbildungstemperatur für den Mangan-Aluminium-Spinell MnAl_2O_4 auf 1400°C festgelegt

werden. Aufgrund der ab 1400°C beobachteten Banden in den entsprechenden Raman-Spektren kann jedoch nach der Kalzinierung bei 1400°C bzw. 1500°C von einer Mischung aus $MnAl_2O_4$ und Mn_3O_4 ausgegangen werden.

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität der Porenstruktur der Mn -basierten Proben wurde exemplarisch die Probe 33Mn-PO/2,2 im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für 2 h kalziniert und im Anschluss mittels Quecksilber- porosimetrie untersucht. Die entsprechenden Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven sind in Abb. 4.42 dargestellt. Die dazugehörigen Texturdaten sind in Tab. 4.21 zusammengefasst.

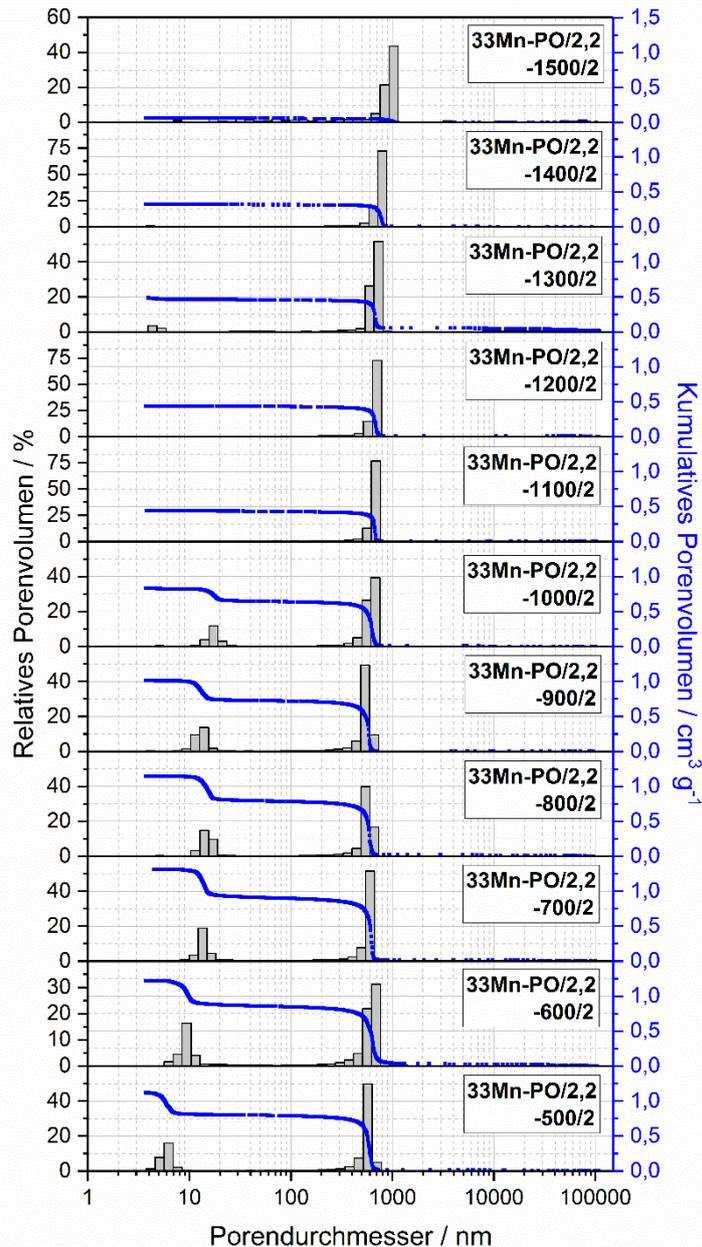
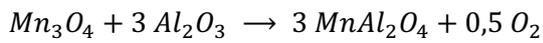


Abb. 4.42: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Anhand der Porengrößenverteilungen lässt sich erkennen, dass die Sekundärporen aus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation über den gesamten Temperaturbereich erhalten bleiben. Der Porendurchmesser bleibt bis zu einer Temperatur von 1300°C nahezu konstant und schwankt im

Bereich zwischen 500 nm und 700 nm. Oberhalb dieser Kalzinierungstemperatur kommt es, infolge von Sintereffekten, zu einer Zunahme des Sekundärporendurchmessers auf 791 nm (33Mn-PO/2,2-1400/2) und weiterhin auf 984 nm (33Mn-PO/2,2-1500/2). Eine deutliche Veränderung der Sekundärporenstruktur lässt sich anhand des Porenvolumens erkennen. Infolge von Sintereffekten im Material kommt es zu einer signifikanten Verringerung des Porenvolumens ab einer Kalzinierungstemperatur von 800°C. Unterhalb dieser Temperatur ist das Porenvolumen nahezu konstant und schwankt im Bereich zwischen $0,79 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Nach einer Kalzinierung bei 900°C für 2 h sinkt dieses Porenvolumen, infolge der Sinterung der Porenstruktur, um ca. 9 % auf $0,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und weiterhin kontinuierlich um weitere 43 % auf $0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/2,2-1300/2). Diese Sintereffekte beruhen auf einer Volumenverringerung der Stegstruktur und einer daraus resultierenden Kompression der Porenstruktur unter Verschluss und Verschmelzen von Poren. Das Porenvolumen wird oberhalb von 1300°C signifikant verringert und beträgt nach der Kalzinierung bei 1400°C lediglich 40 % des Ausgangsporenvolumens ($0,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Nach einer Kalzinierung bei 1500°C ist auch die Sekundär-Porenstruktur nahezu komplett verschwunden, wobei das Porenvolumen auf $0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ absinkt, was lediglich 9 % des Ausgangsporenvolumens entspricht.

Diese starke Veränderung der Porenstruktur kann direkt auf die Bildung des Mangan-Aluminium-Spinells und den damit verbundenen Volumenverlust zurückgeführt werden. Anhand der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ist erkennbar, dass die Bildung der $MnAl_2O_4$ -Spezies aus der Reaktion von Hausmannit (Mn_3O_4) und $\alpha\text{-Al}_2O_3$ nach Gl. 4.4 erfolgt. Während dieser Reaktion kommt es zur Sauerstoffabgabe, was zu einer erhöhten mechanischen Spannung auf die Struktur und zu einer Volumenabnahme der Gelstruktur führt. Infolgedessen treten eine deutliche Abnahme des Porenvolumens und ein Verschwinden der Sekundärporenstruktur auf.



Gl. 4.4

Tab. 4.21: Mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Mn-PO/2,2-500/2	6,8	0,38	585	0,79
33Mn-PO/2,2-600/2	9,8	0,37	629	0,84
33Mn-PO/2,2-700/2	14,8	0,41	618	0,89
33Mn-PO/2,2-800/2	16,9	0,37	596	0,78
33Mn-PO/2,2-900/2	17,4	0,29	582	0,72
33Mn-PO/2,2-1000/2	18,1	0,19	616	0,64
33Mn-PO/2,2-1100/2	--	--	677	0,44
33Mn-PO/2,2-1200/2	--	--	680	0,44
33Mn-PO/2,2-1300/2	--	--	671	0,41
33Mn-PO/2,2-1400/2	--	--	791	0,32
33Mn-PO/2,2-1500/2	--	--	984	0,07

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

In Bezug auf die Sol-Gel-basierten Primärporen ist ein ähnlicher Trend zu erkennen. Diese Primärporen im Mesoporenbereich sind bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1000°C zu erkennen. Dabei unterläuft der Primärporendurchmesser einer Vergrößerung von 6,8 nm (33Mn-PO/2,2-500/2) auf 18,1 nm (33Mn-PO/2,2-1000/2). Weiterhin kommt es zu einer signifikanten Verringerung des Porenvolumens um 50 % von $0,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/2,2-500/2) auf $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/2,2-

1000/2). Sintereffekte können erneut als Grund für die Veränderung der Porenstruktur herangezogen werden. Dabei kommt es zum Verlust von Wänden zwischen den Poren, was direkt in der Vergrößerung des Porendurchmessers resultiert. Weiterhin werden kleinere Poren, durch eine Verdichtung der Probe (Zusammenziehen der Stegstruktur) und das Verschmelzen von Porenwänden, verschlossen. Oberhalb der Kalzinierungstemperatur von 1000°C liegt eine monomodale Porenstruktur vor, welche ausschließlich Sekundärporen im Makroporenbereich aufweist.

Für eine weitere Betrachtung der thermischen Stabilität der Porenstruktur wurde die Probe 33Mn-PO/2,2, nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für 2 h, mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die entsprechenden Stickstoffsorptionsisothermen sind in Abb. 4.43 dargestellt und die dazugehörigen Texturdaten in Tab. 4.22 zusammengefasst.

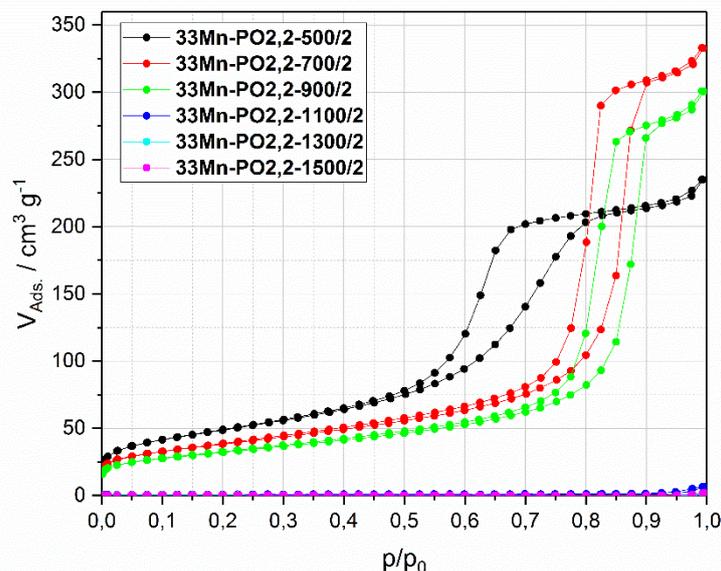


Abb. 4.43: Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Es ist anhand von Abb. 4.43 ein signifikanter Einfluss der thermischen Behandlung zu erkennen. Die Isothermen der bei 500°C, 700°C und 900°C kalzinierten Proben 33Mn-PO/2,2-500/2, 33Mn-PO/2,2-700/2 und 33Mn-PO/2,2-900/2 lassen sich dem Typ IV zuordnen, welcher charakteristisch für mesoporöse Materialien ist. Ein leichter Anstieg im p/p_0 -Bereich oberhalb von 0,95 deuten auf das Vorhandensein von Makroporen am Rand des Messbereiches bzw. zwischen Primär- und Sekundärporensystem hin. Die Probe 33Mn-PO/2,2-500/2 weist eine Hysterese des Typs H2 auf, welche auf eine ungeordnete Struktur und undefinierte Porengrößenverteilung schließen lässt [193]. Diese Hysterese liegt im p/p_0 -Bereich zwischen 0,50 und 0,85. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 700°C bzw. 900°C resultiert in der Verschiebung der Hysterese zu höheren p/p_0 -Werten und zur Veränderung hin zu einer Typ H1 Hysterese. Die Hysteresen liegen im Bereich zwischen 0,7 und 0,9 und deuten durch den steilen Anstieg auf einen Übergang zu einer Typ II Isotherme, die Verringerung des Primärporenvolumens und einen gesteigerten Einfluss von Makroporen hin. Diese Beobachtung wurde bereits bei der Analyse mittels Quecksilber-Pososimetrie gemacht, wobei festgestellt wurde, dass das Primärporenvolumen geringfügig sinkt und die Probe einen eher monomodalen, makroporösen Charakter annimmt. Die thermische Behandlung bei erhöhten Temperaturen zeigt weiterhin einen Einfluss auf das Adsorptionsvolumen, wobei dieses bei erhöhter Kalzinierungstemperatur steigt. Anhand der Texturdaten (Tab. 4.22) zeigt sich, dass das gemessene Porenvolumen im

Temperaturbereich zwischen 500°C und 900°C nicht kontinuierlich abnimmt, sondern im Bereich zwischen 0,36 cm³·g⁻¹ und 0,52 cm³·g⁻¹ schwankt.

Ein direkter Einfluss der thermischen Behandlung zeigt sich in Bezug auf die spezifische BET-Oberfläche. Diese nimmt im Temperaturbereich zwischen 500°C und 900°C stetig um 53 % von 219 m²·g⁻¹ auf 103 m²·g⁻¹ ab. Diese Abnahme resultiert aus der Vergrößerung des Primärporendurchmessers bei nahezu gleichbleibendem Primärporenvolumen, infolge des Verlustes von Porenwänden.

Ab einer Kalzinierungstemperatur von 1100°C verändert sich die Isothermenform hin zu einer reinen Typ II Isotherme mit sehr geringem Adsorptionsvolumen. Diese Veränderung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie, wobei ein monomodales rein makroporöses Porensystem nachgewiesen werden konnte. Anhand der Texturdaten lässt sich erkennen, dass im Messbereich der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption (< 200 nm) ein äußerst geringes Porenvolumen von < 0,01 cm³·g⁻¹ detektiert werden konnte und die Probe als rein makroporös bzw. unporös angesehen werden kann. Weiterhin ist oberhalb von 900°C eine signifikante Abnahme der spezifischen BET-Oberfläche nachweisbar. Dabei ist infolge von Sintereffekten bei einer Temperaturerhöhung von 900°C auf 1000°C ein Verlust um ca. 49 % von 103 m²·g⁻¹ auf 53 m²·g⁻¹ zu beobachten. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur resultiert in einem Verlust von 83 % auf 9 m²·g⁻¹, und weiter auf 1 m²·g⁻¹, was auf die Verringerung des Gesamtporenvolumens und die geringe Porosität der Proben zurückzuführen ist. Die Probe 33Mn-PO/2,2-1500/2 kann mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von < 1 m²·g⁻¹ und einem Porenvolumen < 0,01 cm³·g⁻¹ als unporös betrachtet werden, was bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie gezeigt werden konnte.

Tab. 4.22: Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Probe	A _{BET} / m ² ·g ⁻¹	V _P / cm ³ ·g ⁻¹
33Mn-PO/2,2-500/2	219	0,36
33Mn-PO/2,2-600/2	181	n.b.
33Mn-PO/2,2-700/2	129	0,52
33Mn-PO/2,2-800/2	105	n.b.
33Mn-PO/2,2-900/2	103	0,47
33Mn-PO/2,2-1000/2	53	n.b.
33Mn-PO/2,2-1100/2	9	0,01
33Mn-PO/2,2-1200/2	1	n.b.
33Mn-PO/2,2-1300/2	< 1	< 0,01
33Mn-PO/2,2-1400/2	< 1	n.b.
33Mn-PO/2,2-1500/2	< 1	< 0,01

Der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Sekundärporenstruktur bzw. die aus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation resultierenden Durchdringungsstruktur wurde weiterhin mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Aufnahmen ausgewählter Mn-basierter Proben nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für 2 h sind in Abb. 4.44 dargestellt.

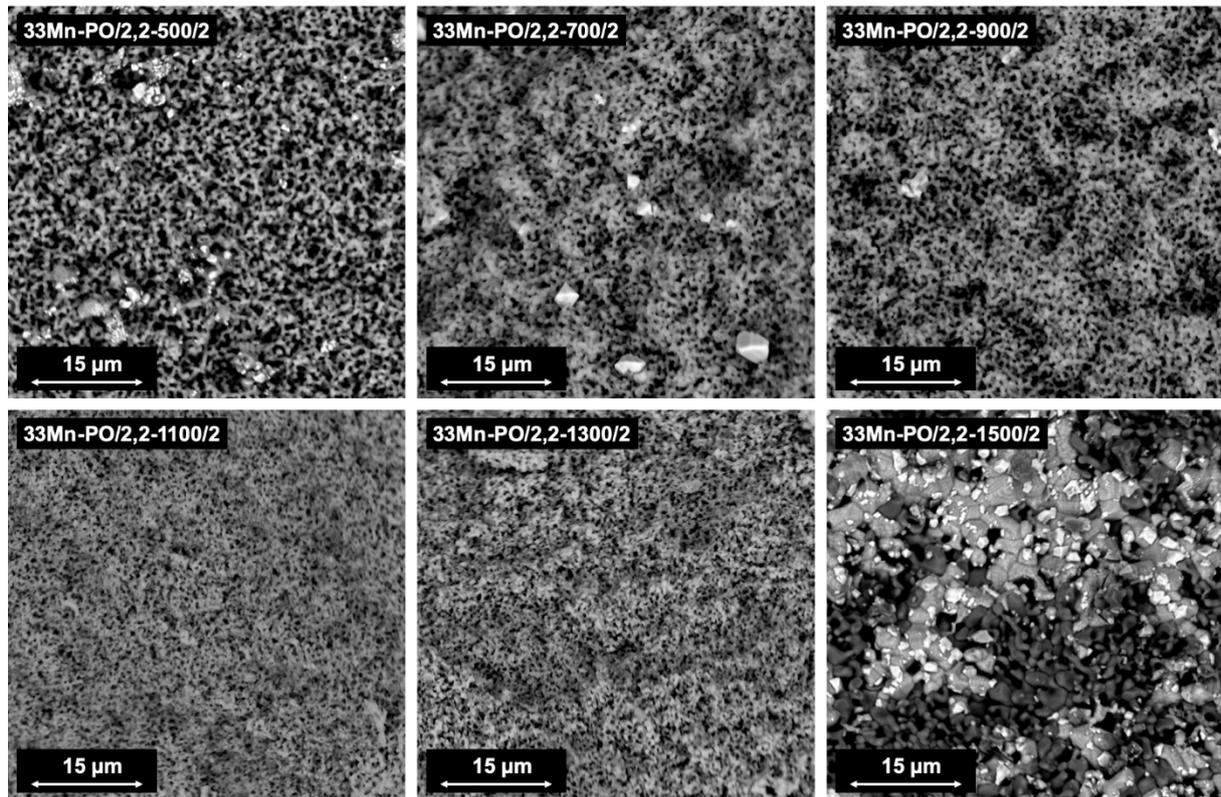


Abb. 4.44: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Anhand von Abb. 4.44 lässt sich der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Sekundärporenstruktur erkennen. Im Temperaturbereich von 500°C bis 1300°C ist die typische Durchdringungsstruktur erkennbar, welche aus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation resultiert. Dabei lässt sich über diesen Temperaturbereich keine Veränderung der Porengröße erkennen. Diese lässt sich auf unter 0,5 µm bis 1 µm abschätzen und korreliert somit mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie. Eine merkliche Veränderung der Porenstruktur lässt sich nicht erkennen. Es kann lediglich eine leichte Verringerung der Stegdicke beobachtet werden, was dazu führt, dass die Durchdringungsstruktur feiner wird. Sowohl nach der Kalzinierung bei 500°C, als auch bei 700°C sind deutlich Kristalle im Bereich von 1 – 2 µm (33Mn-PO/2,2-500/2) bzw. 3 – 5 µm (33Mn-PO/2,2-700/2) erkennbar. EDX-Untersuchungen zeigten, lediglich das Vorhandensein von *Mn* in diesen Kristalliten. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass diese Kristalle die Mangan-Oxid-Spezies, im Genaueren Hausmannit (Mn_3O_4) sind, welche bereits mittels XRD identifiziert werden konnten. Nach der Kalzinierung bei 900°C für 2 h sind diese Kristalle nicht mehr zu beobachten. Mittels XRD konnte anhand der Verbreiterung der typischen Mn_3O_4 -Reflexe angenommen werden, dass zwischen 800°C und 900°C eine Abnahme der Mn_3O_4 -Kristalldomänengröße eintritt. Die SEM-Aufnahmen in Abb. 4.44 bestätigen diese Annahme eindrucksvoll. Die im Röntgendiffraktogramm in Abb. 4.39 bei 500°C bis 800°C erkennbaren schmalen Mn_3O_4 -Reflexe korrelieren mit den Kristallen im Größenbereich zwischen 1 µm und 5 µm. Oberhalb von 800°C findet eine signifikante Reduzierung der Kristallgröße und der Einbau der kleineren Mn_3O_4 -Kristalle in die α - Al_2O_3 -Gelstruktur statt, was dazu führt, dass in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der bei 900°C, 1100°C und 1300°C für 2 h kalzinierten Proben keine Mn_3O_4 -Kristalle erkennbar sind. Eine deutliche Veränderung der Struktur ist in der elektronenmikroskopischen Aufnahme der bei 1500°C kalzinierten Probe 33Mn-PO/2,2-1500/2 zu erkennen. Es können zwei getrennte kristalline Strukturen beobachtet werden, von denen eine Struktur heller und eine dunkler erscheint. Eine wie bei geringeren Kalzinierungstemperaturen erkennbare Durchdringungsstruktur fehlt bei Probe 33Mn-PO/2,2-1500/2 gänzlich, was direkt mit den Ergebnissen

der Quecksilber- porosimetrie bzw. Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption korreliert und die Annahme zulässt, dass eine Porosität, infolge der Spinellbildung nach Gl. 4.4 gänzlich fehlt und die Probe unporös ist.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass in der betrachteten Probe (33Mn-PO/2,2-1500/2) die Mangan-Aluminium-Spinellphase $MnAl_2O_4$ vorliegt. Mittels SEM-EDX sollte nun geklärt werden, welche der beiden vorliegenden Phasen die Spinellphase beinhaltet. Abb. 4.45 zeigt die entsprechende SEM-EDX-Aufnahme mit Element-Mapping für Al und Mn.

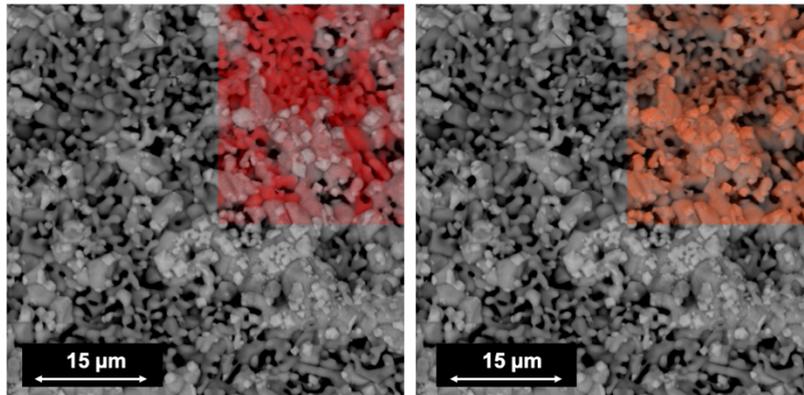


Abb. 4.45: SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Mn-PO/2,2-1500/2 mit Element-Mapping für Al (rot) und Mn (orange).

Das Element-Mapping in Abb. 4.45 zeigt, dass in Probe 33Mn-PO/2,2-1500/2 infolge der thermischen Behandlung keine homogene Verteilung von Mangan und Aluminium vorliegt. Es sind eindeutig Bereiche mit deutlichen Al bzw. Mn-Überschuss zu erkennen. Dabei können die hellen Strukturen als Mn-reichere Phase identifiziert werden. In diesen Bereichen liegen geringe Mengen Al vor. Mithilfe des Röntgendiffraktogramms in Abb. 4.39 können diese Bereiche als $MnAl_2O_4$ identifiziert werden. In den dunklen Bereichen kann anhand des EDX-Mappings ein Überschuss an Al nachgewiesen werden. Das entsprechenden Röntgendiffraktogramm zeigte neben den typischen $MnAl_2O_4$ -Reflexen das Vorhandensein von $\alpha-Al_2O_3$, sodass die in Abb. 4.45 gezeigten dunkleren Strukturen als $\alpha-Al_2O_3$ identifiziert werden können. Aufgrund der getrennt vorliegenden Phasen kann geschlussfolgert werden, dass eine thermische Behandlung der Mn-basierten Proben bei 1500°C zu einer Phasentrennung und die Separation einer $\alpha-Al_2O_3$ -Phase durch die Bildung des Mangan-Aluminium-Spinells $MnAl_2O_4$ führt.

4.1.4 Cu-Al-System

Ausgehend von der Lösung der Cu- bzw. Al-Precursoren $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ in Wasser und Ethanol sollte analog zu den Ni-, Co-, Zn- und Mn-basierten Systemen über einen epoxid-vermittelten Sol-Gel-Prozess und anschließender thermischer Behandlung ein Kupfer-Aluminium-Mischoxid bzw. der Kupfer-Aluminium-Spinell $CuAl_2O_4$ synthetisiert werden. Durch eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation während der Gelierung sollte eine bimodal-hierarchische bzw. monomodal-makroporöse Porenstruktur innerhalb des Mischmetalloxids bzw. im Spinell erzeugt werden. Im Anschluss an die Synthese sollten Untersuchungen der thermischen Stabilität der Porenstruktur, sowie zur Entwicklung der Phasenzusammensetzung und Phasenstabilität im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C erfolgen.

Die Lösung der Cu- bzw. Al-Precursor-Salzen in Wasser und Ethanol besaß vor der Zugabe von Propylenoxid eine tiefgrüne Färbung. Die Färbung korreliert direkt mit der Konzentration der Chlorid-Ionen in der Lösung. Schwach konzentrierte Lösungen enthalten den oktaedrischen Hexaaqua-Komplex $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ und zeigen eine hellblaue Färbung. Halbkonzentrierte Lösungen von $CuCl_2 \cdot xH_2O$, wie

die in Abb. 4.46 A gezeigte Lösung, zeigen die grüne Färbung des Tetrahydrats $[CuCl_2(H_2O)_4]$, wohingegen hochkonzentrierte bzw. salzsaure Lösungen, eine für den Tetrachloro-Cuprat-Komplex $[CuCl_4]^{2-}$ typische dunkelgrüne bzw. braungrüne Färbung zeigen [71].

Nach der Gelierung bleibt die grünliche Färbung im Gelkörper erhalten (Abb. 4.46 B), ist jedoch deutlich schwächer als die Färbung der Lösung. Der Gelkörper weist eine homogene Färbung auf und ist mit einer dünnen Partikelsuspension überzogen. Diese kann während des Waschens leicht entfernt werden und weist auf einen nicht vollständigen Einbau der Metall-Spezies während der Gelierung hin. Der getrocknete Grünkörper weist, wie in Abb. 4.46 C zu sehen, ebenfalls eine grünliche Färbung auf und besitzt eine feste Struktur ohne das Auftreten einer abrasiven Schicht bzw. Abriebs an der Außenseite. Nach der Kalzinierung bei 1100°C für 2 h zeigt sich die für $CuAl_2O_4$ typische braune Färbung [202]. Das Material ist fest und zeigt keine abrasive Schicht, lässt sich jedoch unter geringem Kraftaufwand zerdrücken (Abb. 4.46 D).

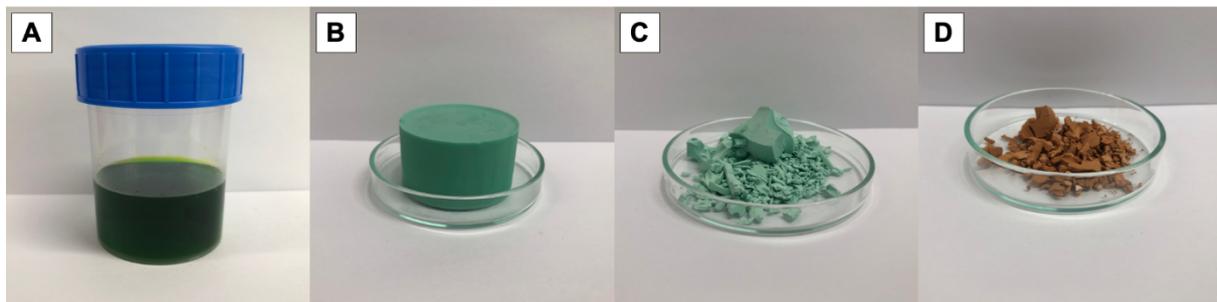


Abb. 4.46: Verschiedene Stufen der Synthese der Cu-basierten Proben (A - Lösung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in $EtOH/H_2O$, B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h).

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurde in erster Linie die Zersetzung des getrockneten Grünkörpers während der thermischen Behandlung untersucht. Infolge der Polymerisations-induzierten Phasenseparation liegt neben der anorganischen Gelphase eine organische Polymerphase vor, welche während der thermischen Behandlung entfernt und somit ein sekundäres Porensystem freilegen sollte. Die Zersetzung dieser Polymerphase wurde mittels DTA-TGA exemplarisch anhand der Probe 33Cu untersucht. In Abb. 4.47 ist die entsprechende DTA- und TGA-Kurve gezeigt.

Bei der thermischen Behandlung der Probe 33Cu lässt sich ein Masseverlust in vier Stufen erkennen. Eine erste Stufe erfolgt bis zu einer Temperatur von $176,5^\circ\text{C}$, wobei ein Masseverlust von 9,8 % beobachtet werden kann. Diese Stufe kann auf die Entfernung von physisorbiertem Wasser, der Entfernung von Restfeuchtigkeit aus der Porenstruktur und einer anfänglichen Zersetzung von Böhmit zurückgeführt werden. Letzterer Prozess korreliert mit einem exothermen Signal der DTA-Kurve bei ca. $202,8^\circ\text{C}$. Infolge der weiteren thermischen Zersetzung von Böhmit und der daraus folgenden Entfernung von Wasser kommt es zu einem zweiten Masseverlust bis zu einer Temperatur von 266°C . Während dieser Stufe findet eine erste Zersetzung der mehrkernigen Al- bzw. Mischmetallverbindungen unter Abspaltung von Wasser statt, wobei ein Masseverlust von 21,2 % bestimmt wurde. Diese Zersetzungsprozesse korrelieren mit einem entsprechenden exothermen Signal der DTA-Kurve bei ca. $244,8^\circ\text{C}$. Eine Zersetzung der Polymerkomponente zu CO und CO_2 kann anhand der dritten Stufe bis zu einer Temperatur von 531°C beobachtet werden. Die exotherme Zersetzung kann ebenfalls anhand eines exothermen DTA-Signals bei $542,9^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Weiterhin bildet sich infolge von Pyrolyseprozessen eine geringe Menge elementarer Kohlenstoff während der Zersetzung der Polymerkomponente. Dieser liegt in der freigelegten Porenstruktur vor und wird während dieser vierten Stufe zu CO_2 zersetzt, was sich in einem Masseverlust von 5,4 % widerspiegelt. Der Gesamtmasseverlust liegt für die Probe 33Cu im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C bei ca. 44,2 %.

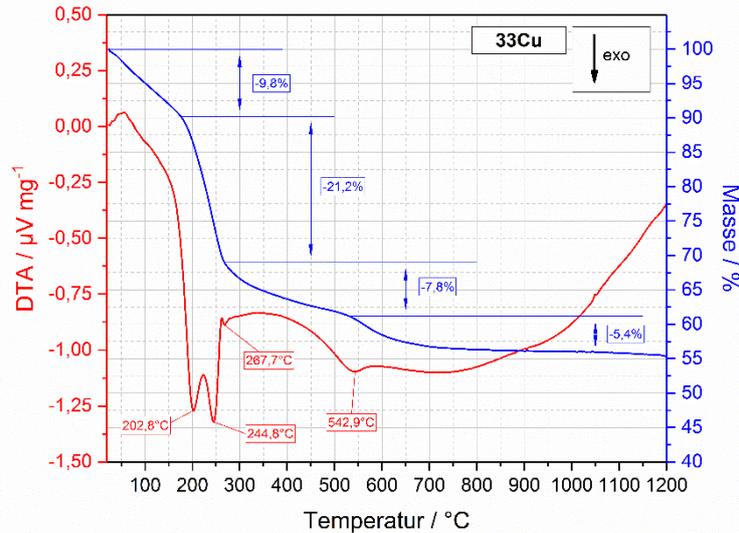


Abb. 4.47: DTA- und TGA-Kurven der Proben 33Cu im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

Die Untersuchung der Phasenzusammensetzung des *Cu*-basierten Systems und die thermische Stabilität der entstehenden Phasen wurden, exemplarisch für die Probe 33Cu, im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme und entsprechende Referenzreflexe sind in Abb. 4.48 dargestellt.

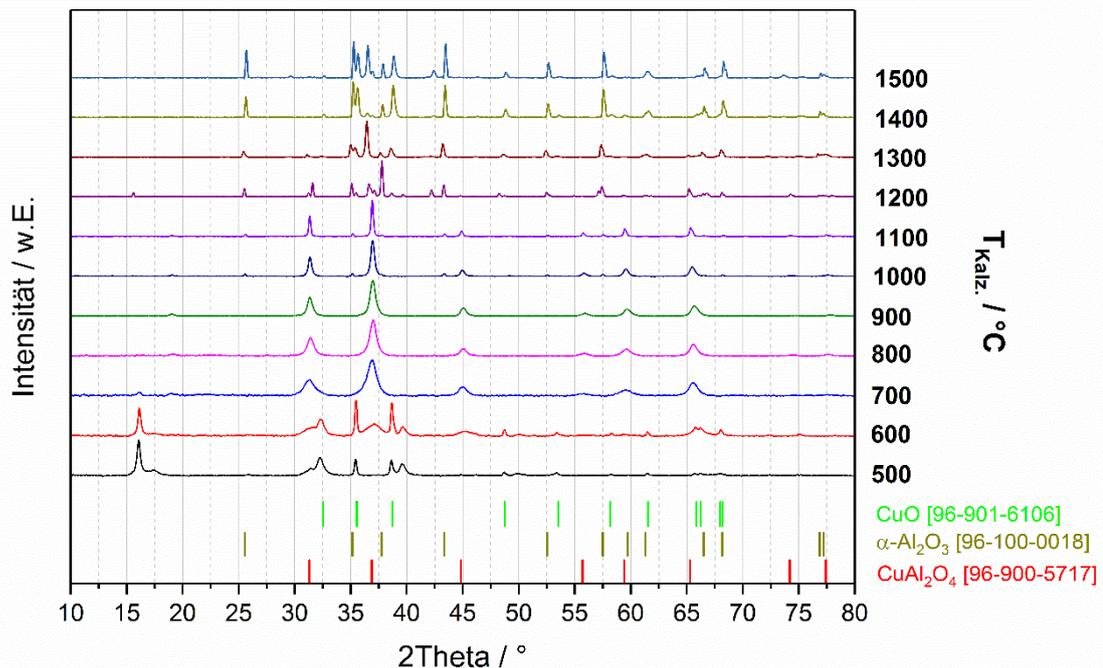


Abb. 4.48: Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Anhand der Diffraktogramme können verschiedene Phasenumwandlungen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C beobachtet werden. Nach einer Kalzinierung bei 500°C bzw. 600°C für 2 h zeigt das Röntgendiffraktogramm der *Cu*-basierten Proben Reflexe, welche *CuO* zugeordnet werden können. Die für *CuO* charakteristischen Reflexe sind bei 32,3°, 35,5° und 38,6° 2Theta erkennbar. Die bei 600°C für 2 h kalzinierte Probe zeigt zusätzlich schwache für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ charakteristische Reflexe, wobei diese Phase bei 500°C noch in einer amorphen Form vorlag. Die Reflexe sind bei 31,7° (als

Schulter des CuO -Reflexes), sowie bei $37,2^\circ$ und $45,2^\circ$ 2θ erkennbar. Im Vergleich zum Kupfer-Aluminium-Spinell ($CuAl_2O_4$) liegen die Reflexe von $\gamma-Al_2O_3$ um $0,2 - 0,5^\circ$ zu höheren 2θ -Werten verschoben. Ab $700^\circ C$ verschwinden die typischen CuO -Reflexe, wobei die Intensität des $\gamma-Al_2O_3$ -Reflexes bei $37,2^\circ$ 2θ zunimmt und der Reflex um $0,2^\circ$ zu kleineren 2θ -Werten verschoben ist, was auf die Entstehung des Kupfer-Aluminium-Spinells hindeutet. Weiterhin ist eine Intensitätszunahme und geringfügige Verschiebung der Reflexe bei $31,7^\circ$ und $45,1^\circ$ 2θ zu erkennen, was die Annahme der Entstehung von $CuAl_2O_4$ unterstützt. Die charakteristischen Reflexe des Kupfer-Aluminium-Spinells liegen bei 2θ -Werten von $31,3^\circ$, $36,9^\circ$ und $44,9^\circ$. Bis zu einer Temperatur von $1100^\circ C$ bleiben diese, für den Spinell charakteristischen Reflexe, erkennbar und nehmen lediglich in der Reflexbreite ab, was auf eine Vergrößerung der Kristallgröße schließen lässt. Dabei kann mittels der Scherrer-Gleichung (Gl. 3.3) anhand der charakteristischen $CuAl_2O_4$ -Reflexe bei $31,3^\circ$ und $36,9^\circ$ 2θ Kristalldomänengrößen von $10,5$ nm für die bei $800^\circ C$ kalzinierte Probe 33Cu-800/2 berechnet werden. Infolge der durch Kalzinierung bei höheren Temperaturen erhöhte Kristallinität des Spinells, tritt eine Vergrößerung der $CuAl_2O_4$ -Kristalldomänengröße auf $13,2$ nm (33Cu-900/2), $20,3$ nm (33Cu-1000/2) und $36,1$ nm (33Cu-1100/2) ein.

Ab $1200^\circ C$ ist eine Umwandlung der beobachteten Phasen erkennbar. Die Intensität der für $CuAl_2O_4$ charakteristischen Reflexe nimmt deutlich ab, wohingegen $\alpha-Al_2O_3$ als neue Phase, anhand typischer Reflexe bei $25,6^\circ$ und $43,4^\circ$ 2θ , identifiziert werden kann. Weiterhin sind erneut charakteristische CuO -Reflexe bei $35,5^\circ$, $38,6^\circ$ und $48,7^\circ$ 2θ zu erkennen, wobei diese sehr geringe Intensitäten aufweisen. Eine neue Phase ist anhand neuer Reflexe bei $36,6^\circ$, $37,8^\circ$ und $42,2^\circ$ 2θ erkennbar und kann, anhand bekannter Referenzreflexe, als Kupfer-Delafossit ($CuAlO_2$) identifiziert werden. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur im Bereich von $1300^\circ C$ bis $1500^\circ C$ führt zu einer deutlichen Abnahme der Intensität der $CuAlO_2$ -Reflexe, sowie zu einer Intensitätssteigerung der charakteristischen Reflexe von $\alpha-Al_2O_3$ und CuO . Das Diffraktogramm der bei $1500^\circ C$ kalzinierten Probe zeigt anhand der beobachtbaren Reflexe ausschließlich $\alpha-Al_2O_3$ und CuO .

Diese Phasenumwandlung des Kupfer-Aluminium-Spinells oberhalb von $1200^\circ C$ zeigt deutlich die geringe thermische Stabilität der Spinellphase. Dabei kommt es zur endothermen Zersetzung von $CuAl_2O_4$ nach Gl. 4.5 [203].



Das entstehende Mischoxid $CuAlO_2$, gehört zur Gruppe der Delafossite und stellt als Vertreter des p-Typus einen transparenten Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. $3,5$ eV dar [203, 204]. Diese Phase ist bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch nicht stabil und unterliegt bei geringeren Al_2O_3 -Konzentrationen und langsamer Abkühlung einer Reoxidation zu $CuAl_2O_4$ und CuO/Cu_2O nach Gl. 4.6 bzw. Gl. 4.7.



Diese thermodynamischen Phasentransformationen lassen sich ebenfalls anhand des Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System $Cu_2O-CuO-Al_2O_3$ zeigen (Abb. 4.49). Anhand dieses Diagramms zeigt sich ebenfalls, dass der Kupfer-Aluminium-Spinell $CuAl_2O_4$ bei Raumtemperatur thermodynamisch nicht stabil ist und bei langsamer Abkühlung unterhalb von $612^\circ C$ als CuO und Al_2O_3 vorliegt. Wird jedoch, wie bei der Untersuchung der thermischen Phasenstabilität in dieser Arbeit, die Delafossit-Phase oberhalb von $1200^\circ C$ erhitzt, ist die Reoxidation gehindert. Dies tritt auch ein, wenn $CuAlO_2$ unter Sauerstoffausschluss erhitzt wird. Infolgedessen findet eine Zersetzung der Delafossit-

Phase nach Gl. 4.8 ein. Die Zersetzungsprodukte konnten in den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 4.48) der bei 1400°C und 1500°C kalzinierten Proben nachgewiesen werden.



Erfolgt diese Zersetzung in Anwesenheit von Sauerstoff, kann das entstehende Kupfer(I)-Oxid zu Kupfer(II)-Oxid oxidiert werden (Gl. 4.9).

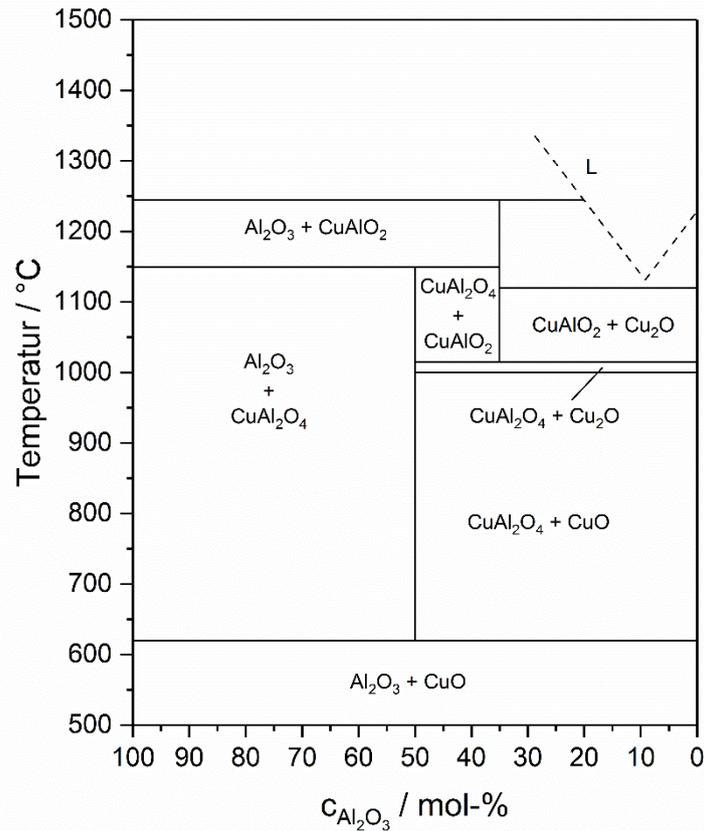


Abb. 4.49: Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$ nach [205].

Neben der thermischen Stabilität der Phasenzusammensetzung wurde ebenfalls die thermische Stabilität der Porenstruktur im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C untersucht. Dies erfolgte in erster Linie mittels Quecksilber-Pososimetrie. Die entsprechende Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe 33Cu sind in Abb. 4.50 gezeigt. Die dazugehörigen Texturdaten sind in Tab. 4.23 zusammengefasst.

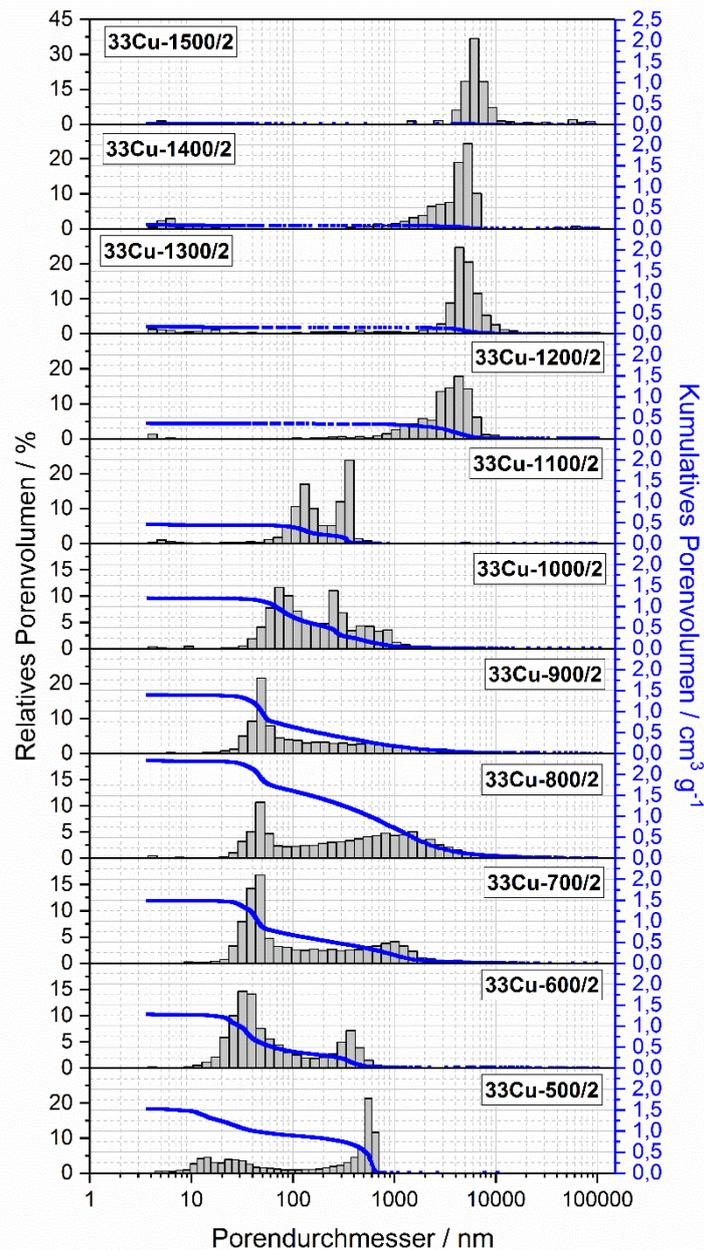


Abb. 4.50: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Die bei 500°C für 2 h kalzinierte Probe 33Cu-500/2 zeigt eine bimodale Porenstruktur mit einer breiten Primärporenverteilung im Bereich zwischen 3 nm und 100 nm und einer Sekundärporenverteilung mit Makroporen im Bereich zwischen 200 nm und 700 nm. Die mittleren Porendurchmesser liegen dabei bei 14 nm und 606 nm. Weiterhin beträgt das Sekundärporenvolumen $0,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, wobei ein Primärporenvolumen von $0,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen wurde. Wie bereits anhand der TGA-Kurve erkennbar ist, kommt es ab einer Temperatur von 600°C zu einem weiteren Masseverlust. Dies geht einher mit einer Verkleinerung des Sekundärporendurchmessers auf 350 nm bei einer Kalzinierungstemperatur von 600°C, wobei das Sekundärporenvolumen um 56 % auf $0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sinkt. Infolge der Spinellbildung oberhalb von 700°C kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Porengrößenverteilung innerhalb der Sekundärporenstruktur, wobei eine deutliche Verbreiterung der Verteilung eintritt und Poren im Bereich zwischen 100 nm und 2000 nm (33Cu-700/2) bzw. 100 nm und 7000 nm (33Cu-800/2) entstehen. Die breite Porengrößenverteilung zeugt von einer ungeordneten Porenstruktur und deutet auf eine inhomogene Durchdringungsstruktur hin. Die Bildung des Spinells

und die Zerstörung der geordneten Sekundärporenstruktur führt weiterhin zu einer deutlichen Zunahme des Sekundärporenvolumens auf $0,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Cu-700/2) bzw. $1,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Der gleichmäßige Anstieg des Sekundärporenvolumens und die breite Porenverteilung deuten weiterhin auf eine Zerstörung der Sekundärporenstruktur während der Messung hin. Die Probe ist sehr instabil und wird unter dem aufgetragenen Druck des Quecksilbers kontinuierlich komprimiert, wodurch augenscheinlich eine breite Porenverteilung gemessen wird. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 900°C ist die Sekundärporenstruktur nahezu komplett verschwunden bzw. eine genaue Trennung von Primär- und Sekundärporenstruktur nicht möglich. Die breite Porengrößenverteilung liegt im Bereich zwischen 100 nm und 7000 nm , wobei der mittlere Porendurchmesser bei 2759 nm liegt. Oberhalb dieser Temperatur kommt es, infolge von Sintereffekten, zu einer deutlichen Reduzierung der Sekundärporengröße auf 261 nm (33Cu-1000/2) bzw. 341 nm (33Cu-1100/2), wobei dies in Zusammenhang mit der Separation von CuO aus der Spinellphase stehen könnte (vgl. Abb. 4.48). Dies führt zu einem erhöhten mechanischen Stress und Volumenverlust innerhalb der Gelphase. Ein starker Verlust des Sekundärporenvolumens ab 1200°C ist direkt auf die Zersetzung der CuAl_2O_4 -Spezies und der damit verbundenen Bildung der CuAlO_2 - bzw. CuO -Phase zurückzuführen. Letztere Phase besitzt einen Schmelzpunkt von 1326°C , was dazu führt, dass bei einer Kalzinierungstemperatur von 1200°C Sinterprozesse zu deutlichen Veränderungen der gesamten Porenstruktur führen und die Porosität infolgedessen deutlich abnimmt. Das Porenvolumen sinkt oberhalb von 1200°C auf $0,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Cu-1200/2) und im weiteren Verlauf auf $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Cu-1500/2). Letztere Probe kann aufgrund des geringen Porenvolumens, welches im Bereich der Messungsgenauigkeit liegt als vollständig unporös angesehen werden.

Tab. 4.23: Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Cu-500/2	14,0	0,63	606	0,89
33Cu-600/2	26,7	0,89	350	0,39
33Cu-700/2	36,5	0,82	850	0,67
33Cu-800/2	47,2	0,73	2224	1,60
33Cu-900/2	99,4	0,77	2759	0,62
33Cu-1000/2	69,4	0,59	261	0,60
33Cu-1100/2	154,4 ^c	0,24 ^c	341	0,36
33Cu-1200/2	--	--	3454	0,35
33Cu-1300/2	--	--	3378	0,15
33Cu-1400/2	--	--	2919	0,08
33Cu-1500/2	--	--	6065	0,02

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

^c Werte für den Bereich zwischen 1 und 200 nm Porengröße.

Die Primärporenstruktur wird durch die Kalzinierung bei erhöhter Temperatur weniger stark beeinflusst. Die Primärporengröße steigt bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1100°C auf $154,4 \text{ nm}$, wobei das Porenvolumen kontinuierlich auf $0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sinkt. Dieses Verhalten ist auf die Phasenveränderung hin zur Spinellstruktur und auf mögliche Sintereffekte innerhalb der thermisch instabilen Spinellphase zurückzuführen. Ab einer Kalzinierungstemperatur von 1200°C ist das Primärporensystem komplett verschwunden und die Probe ist rein monomodal makroporös, wobei lediglich das auf der Polymerisations-induzierten Phasenseparation beruhende Porensystem vorliegt.

Neben der Untersuchung mittels Quecksilber-Pososimetrie wurden ausgewählte Proben des *Cu*-basierten Systems mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption hinsichtlich der thermischen Stabilität der Porenstruktur analysiert. Die Stickstoffsorptionsisothermen der *Cu*-basierten Proben sind in Abb. 4.51 dargestellt. Weiterhin sind die entsprechenden Texturdaten in Tab. 4.24 zusammengefasst.

Alle Isothermen der betrachteten Proben zeigen einen äußerst schwachen bzw. nahezu keinen Anstieg des Adsorptionsvolumens im unteren p/p_0 -Bereich. Weiterhin lassen sich die Isothermen aller Proben dem Typ II zuordnen und deuten somit auf das Vorkommen von Makroporen hin. Diese wurden für alle Proben bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie im Bereich um 100 nm nachgewiesen. Lediglich die Isothermen der bei 500°C, 700°C und 900°C kalzinierten Proben zeigen Hysteresen des Typs H3 und deuten somit das Vorkommen von Primärporen im Mesoporenbereich bzw. kleineren Makroporen an. Dieser Hysteresetyp ist charakteristisch für nicht starre Aggregate und das Vorkommen von Schlitzporen [196]. Diese Beobachtung korreliert teilweise mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie, wobei aufgrund eines instabilen Charakters der Probe 33Cu-900/2, diese während der Messung stark komprimiert wurde. Es zeigt sich weiterhin, dass mit steigender Kalzinierungstemperatur der Anstieg des Adsorptionsastes zu höheren p/p_0 -Werten verschoben ist, was auf einen steigenden Makroporenanteil im Material hindeutet. Die Proben, welche bei 1100°C, 1300°C bzw. 1500°C kalziniert wurden zeigen nahezu keinen Anstieg des Adsorptionsvolumens und deuten somit auf einen rein makroporösen bzw. unporösen Charakter hin.

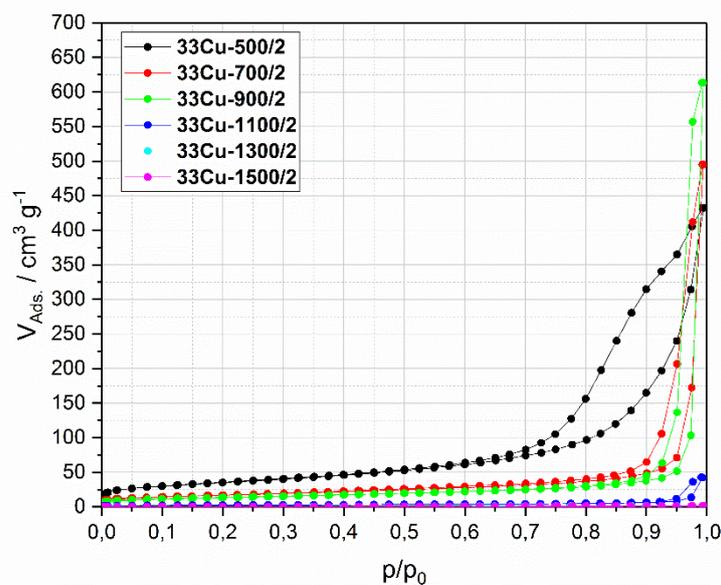


Abb. 4.51: Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.

Der Einfluss der Temperaturerhöhung lässt sich ebenfalls anhand der spezifischen BET-Oberfläche und des Porenvolumens erkennen. Dabei wird deutlich, dass die spezifische BET-Oberfläche infolge des Verlustes von Primärporen im Mesoporenbereich und Absinken deren Porenvolumens, sowie der Zunahme des Makroporenanteils an der Gesamtporosität, deutlich abnimmt. Die BET-Oberfläche sinkt bei einer Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 500°C auf 1100°C von $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Cu-500/2) um 94 % auf $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Cu-1100/2) und im weiteren Verlauf auf einen Wert innerhalb des Messfehlers der Methode. Oberhalb von 1100°C ist die Zersetzung der Spinellphase und die niedrigere Sintertemperatur der *CuO*-Phase die treibenden Kräfte für die Verringerung der BET-Oberfläche. Des Weiteren kommt es oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 1100°C, infolge der thermischen Zersetzung der *CuAl₂O₄*-Phase und den damit verbundenen Sintereffekten innerhalb der entstandenen

CuO-Phase, zu einer abrupten Abnahme des spezifischen Porenvolumens. Unterhalb dieser Temperatur schwankt das Porenvolumen im Bereich von $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,97 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tab. 4.24: Texturdaten aus der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption für die Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
33Cu-500/2	124	0,67
33Cu-600/2	86	0,78
33Cu-700/2	59	0,77
33Cu-800/2	53	0,70
33Cu-900/2	48	0,95
33Cu-1000/2	32	0,48
33Cu-1100/2	8	0,66
33Cu-1200/2	1	< 0,01
33Cu-1300/2	< 1	< 0,01
33Cu-1400/2	< 1	< 0,01
33Cu-1500/2	< 1	< 0,01

Die thermische Stabilität der *Cu*-basierten Probe wurde weiterhin optisch mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen ausgewählter Proben nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C sind in Abb. 4.52 dargestellt.

Dabei ist bei den bei 500°C , 700°C , 900°C und 1100°C für 2 h kalzinierten Proben eindeutig eine Durchdringungsstruktur zu erkennen, welche charakteristisch für eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation ist. Die teilweise partikuläre Struktur wird oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 900°C deutlich homogener und definierter. Die Proben 33Cu-700/2 und 33Cu-900/2 zeigen eine inhomogene ungeordnete Porenstruktur welche in guter Korrelation mit der, mittels Quecksilber-Pososimetrie nachgewiesenen, breiten Sekundärporenverteilung steht. Weiterhin kann diese inhomogene Durchdringungsstruktur mit partikulärem Charakter und Stegen unterschiedlicher Größe mit einem hohen Sekundärporenvolumen korrelieren, welches ebenfalls bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie beobachtet wurde.

Oberhalb von 1100°C zeigt sich deutlich das Ergebnis der thermischen Zersetzung der Spinellphase. Dabei sind deutlich zwei unterschiedliche Bereiche mit kristalliner Erscheinung erkennbar. Die vorher definierte Durchdringungsstruktur ist in der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Probe 33Cu-1300/2 nicht erkennbar und die Struktur wirkt komplett unporös. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie. Die Struktur zeigt das Vorkommen von hellen und dunklen kristallinen Bereichen, wobei ein Überschuss der dunklen Bereiche erkennbar ist. Aus den XRD-Ergebnissen ist bereits bekannt, dass sich infolge der Zersetzung der Spinellphase *CuO* und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bildet. Aufgrund der Zusammensetzung und dem in dieser Arbeit verwendeten *Al*-Gehalt von 66 mol-% liegt ein Überschuss der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase vor, welche somit in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen als dunkler Bereich identifiziert werden kann. Die Kristallgrößen beider Phasen können auf $1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Beide Kristallphasen sind ebenfalls in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe 33Cu-1500/2 erkennbar, wobei eine deutliche Zunahme der Kristallgrößen der beiden Phasen auf $5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ erkennbar ist.

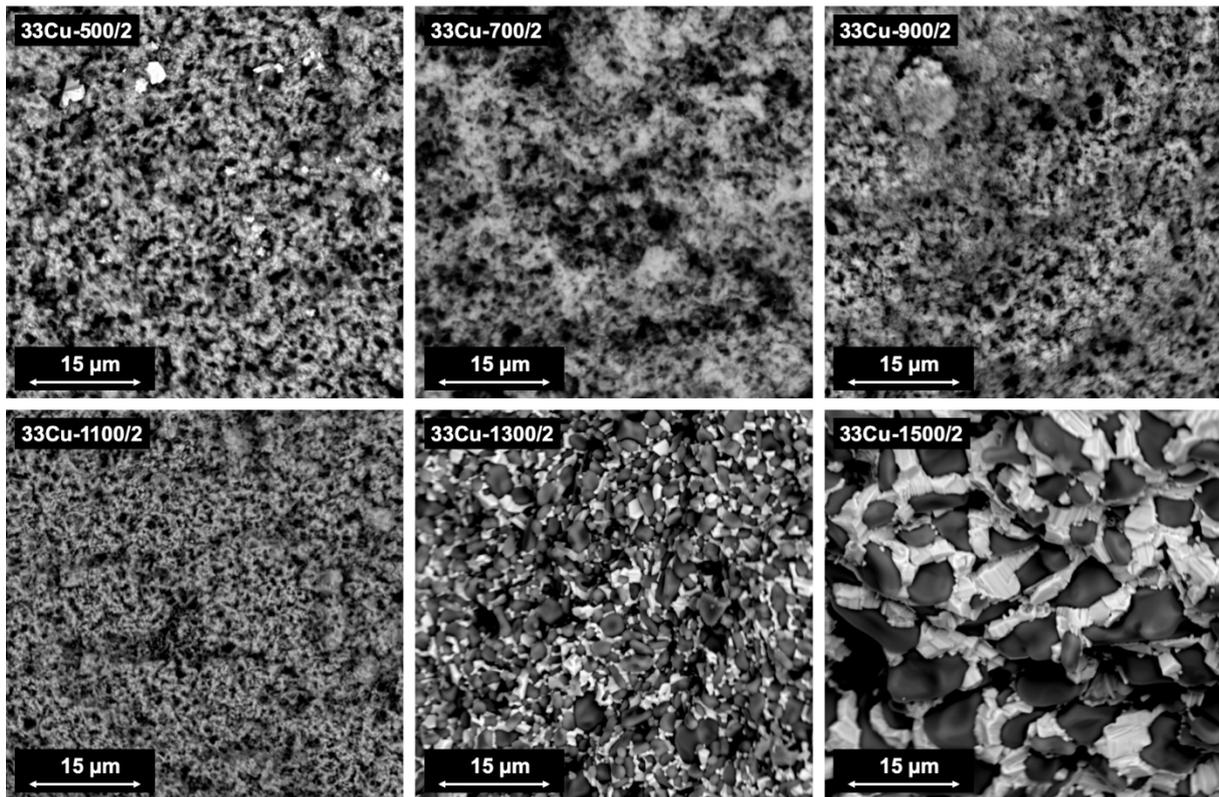


Abb. 4.52: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Cu-EtOH/5,4-PO/3,1 nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.

Die Untersuchung der elementaren Zusammensetzung sowie die Quantifizierung der *Al*- und *Cu*-Konzentrationen wurde mittels EDX und ICP-OES exemplarisch an den Probe 33Cu-1100/2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Quantifizierung sind in Tab. 4.25 zusammengefasst. Weiterhin wurde zur Untersuchung der homogenen Verteilung von *Al* und *Cu* ein Element-Mapping der entsprechenden Elemente mittels SEM-EDX anhand von Probe 33Cu-1100/2 durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen und der thermischen Instabilität der Kupfer-Aluminium-Spinellphase wurde ebenfalls ein Element-Mapping der bei 1300°C für 2 h kalzinierten Probe 33Cu-1300/2 durchgeführt. Die entsprechenden SEM-EDX-Aufnahmen sind in Abb. 4.53 gezeigt.

Tab. 4.25: Zusammensetzung der Probe 33Cu-1100/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		ICP-OES	
	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b	/ mol-% ^b
33Cu-1100/2	66,8	33,2	69,9	30,1	71,7	28,3

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{Al} + n_{Cu}$).

Die Ergebnisse der Quantifizierung von *Cu* und *Al* stehen in guter Übereinstimmung mit der berechneten theoretisch möglichen Konzentration. Die Abweichung beträgt lediglich 3,1 mol-% (EDX) bzw. 4,9 mol-% (ICP-OES) und bestätigt somit einen nahezu vollständigen Einbau von *Cu* in die anorganische Gelstruktur der *Al*-basierten Phase. Während des Waschschrtes wurde analog zu den vorhergehenden Systemen nicht in die Struktur eingebautes *Cu* entfernt bzw. in die äußeren Schichten der Probe transportiert. Weiterhin kommt es analog zu den vorhergehenden *Ni*-, *Co*-, *Zn*- und *Mn*-basierten Systemen auch beim *Cu*-basierten System zu einer Abweichung zwischen der mittels EDX-

und der ICP-OES-Untersuchung bestimmten Elementkonzentrationen. Diese ist ebenfalls auf die Oberflächenempfindlichkeit der EDX-Untersuchung, sowie die Anreicherung von *Cu* in den äußeren Schichten der Probe während des Waschschrilles zurückzuführen.

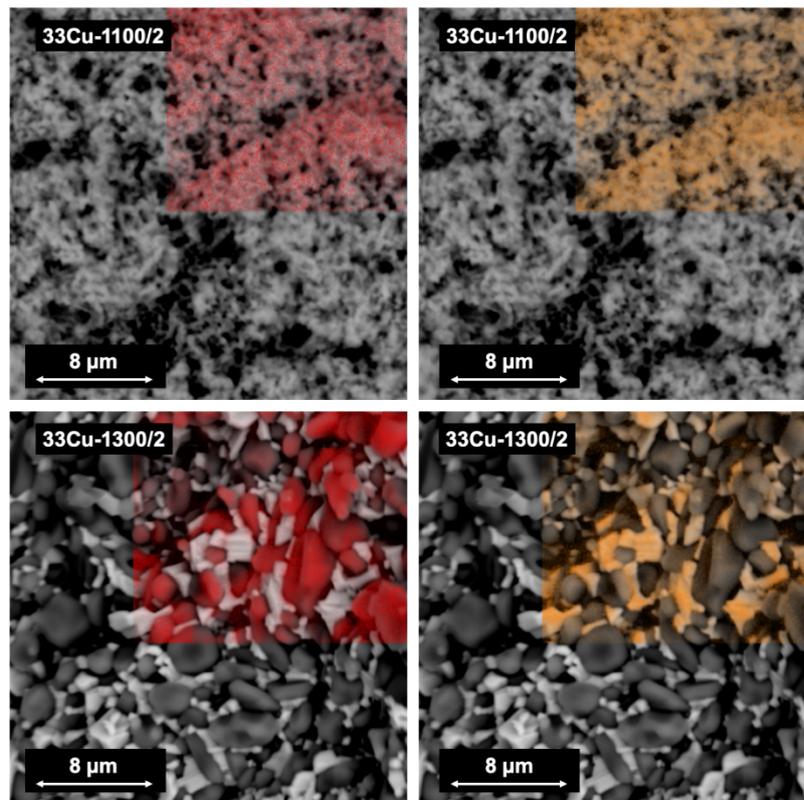


Abb. 4.53: SEM-EDX Aufnahmen der Proben 33Cu-1100/2 (oben) und 33Cu-1300/2 (unten) mit Element-Mapping für Al (rot) und Cu (orange).

Die SEM-EDX-Aufnahmen in Abb. 4.53 zeigen für die Probe 33Cu-1100/2 eine homogene Verteilung für Kupfer und Aluminium über die Durchdringungsstruktur. Es lassen sich keine Agglomerationen eines der beiden Elemente oder Bereiche mit *Al*- bzw. *Cu*-Überschuss erkennen. Es lässt sich somit von einem homogenen Einbau der *Cu*-Spezies in die Al_2O_3 -Gelstruktur ausgehen.

Probe 33Cu-1300/2 zeigt die bereits diskutierte grobkristalline Struktur, welche aus der thermischen Zersetzung der Kupfer-Aluminium-Spinellphase resultiert. Es sind eindeutig die hellen bzw. dunklen Bereiche erkennbar, wobei, wie bereits erläutert, ein Überschuss der dunkleren Bereiche vorliegt. Anhand des Element-Mappings der SEM-EDX-Untersuchung kann bestätigt werden, dass die dunklen, im Überschuss vorliegenden, Bereiche der *Al*-Spezies zuzuordnen sind. Anhand der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich diese Phase vollständig aus $\alpha-Al_2O_3$ und *CuO* zusammensetzt. Analog dazu können die hellen im Unterschuss vorliegenden Bereiche der, aus der Zersetzung von $CuAl_2O_4$ resultierenden *Cu*-Spezies zugeordnet werden. Mithilfe der röntgendiffraktometrischen Untersuchung (Abb. 4.48) lässt sich diese Spezies eindeutig als *CuO* identifizieren.

4.1.5 Zwischenfazit der Spinellsynthese über den Sol-Gel-Prozess

Neben den bereits von Kullmann [22] synthetisierten *Ni-Al*- bzw. *Co-Al*-Mischoxiden und den Spinellen $NiAl_2O_4$ und $CoAl_2O_4$, konnten, ausgehend von vorherigen Arbeiten [22, 73] im Rahmen dieser Arbeit erstmals *Mn*-, *Zn*- und *Cu-Al*-Mischoxide, sowie die entsprechenden Spinelle $MnAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ und $CuAl_2O_4$ über einen Sol-Gel-Prozess synthetisiert werden. Aufgrund des Sol-Gel-

Übergangs wiesen alle Materialien ein Primärporensystem im Mesoporenbereich auf, welches jedoch infolge von Sinterprozessen während der thermischen Behandlung bei höheren Temperaturen nicht beobachtet werden konnte. Durch den Zusatz von PEO konnte eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation eingeleitet werden, mit derer ein zusätzliches Porensystem im Makroporenbereich (Sekundärporensystem) in den jeweiligen *Ni-Al*-, *Co-Al*- und *Cu-Al*-Mischoxiden und Spinellen erzeugt werden konnte. Die Erzeugung eines Sekundärporensystem im Makroporenbereich in den *Mn-Al*- bzw. *Zn-Al*-basierten Mischoxiden und Spinellen bedurfte einer Anpassung der Ausgangszusammensetzung, wobei eine Absenkung des PO-Gehaltes (*Mn-Al*) bzw. des EtOH-Gehaltes (*Zn-Al*) vorgenommen wurde.

Weiterhin konnte für die jeweiligen Systeme die Spinellbildungstemperatur mithilfe von XRD und Raman-Spektroskopie bestimmt werden. Die Morphologie, sowie die Texturdaten (Porengröße, Porenvolumen, spez. BET-Oberfläche) der erzeugten Mischoxide und Spinelle wurde mittels Quecksilber-Porosimetrie, Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption und Elektronenmikroskopie untersucht. Diese Daten sind in Tab. 4.26 zusammengefasst.

Tab. 4.26: Bildungstemperatur und Texturdaten für die *Ni*-, *Co*-, *Mn*-, *Zn*- und *Cu*-basierten Spinelle.

Spinell	$T_{\text{Spinellbildung}}$ / °C	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b		A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
		d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	
<i>NiAl₂O₄</i>	1000	15,0	0,29	462	0,88	61
<i>CoAl₂O₄</i>	1100	34,5	0,27	433	0,75	28
<i>ZnAl₂O₄</i>	1400	13,1	0,34	1287	0,33	87
<i>MnAl₂O₄</i>	700	--	--	791	0,32	< 1
<i>CuAl₂O₄</i>	800	47,2	0,73	2224	1,60	53

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Mittels ICP-OES konnten eine geringe Entfernung der Übergangsmetallspezies infolge des Waschschrilles nachgewiesen werden. SEM-EDX-Untersuchungen zeigten, dass die entsprechenden Systeme eine homogene Verteilung der jeweiligen Metalle aufwiesen, was für eine Co-Gelierung des Übergangsmetalls in der *Al*-basierten Gelstruktur spricht. Ferner wurden die erzeugten Mischoxide und Spinelle hinsichtlich der thermischen Stabilität des Porensystems und der Phasenzusammensetzung untersucht. Dabei zeigten die *Ni-Al*, *Co-Al*- und *Zn-Al*-basierten Systeme eine thermische Stabilität des Makroporensystems bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1500°C (2 h Kalzinierungszeit). Das *Mn-Al*- und *Cu-Al*-basierte System war nach der Kalzinierung bei 1500°C für 2 h nahezu unporös. Ferner zeigte Letzteres eine Zersetzung des Spinells oberhalb von 1100°C, was in Zusammenhang mit dem Verlust der Porosität steht. Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1500°C waren alle weiteren Spinelle stabil und zeigten keine Veränderung der Phasenkomposition.

4.2 Konzept 2: Synthese über Preußisch Blau Analoga

Im nachfolgenden Kapitel wird die Synthese von Übergangsmetall-basierten Preußisch Blau Analoga (PBA), durch eine Fällungsreaktion aus wässriger Lösung behandelt. Weiterhin wird die Beeinflussung der Porenstruktur unter Zusatz verschiedener Agenzien, sowie durch eine solvothermale Behandlung der Fällungsprodukte betrachtet. Dabei wird detailliert auf die Charakterisierung der Morphologie und Zusammensetzung eingegangen. Abschließend erfolgt eine Betrachtung der Synthese von Fe_2O_3 -basierten Mischmetalloxiden durch eine thermische Behandlung der PBA-Fällungsprodukte.

Die allgemeine Probenbezeichnung folgt dem Schema **PBA_MFeX-DMFV/HY-T/t**. Eine Erläuterung der Bezeichnung ist in Tab. 4.27 gegeben. Die Teile **DMFV** bzw. **HY** sind optional und können bei Synthese ohne Zusätze bzw. ohne solvothermale Behandlung entfallen.

Tab. 4.27: Erklärung zur allgemeinen Probenbezeichnung der Proben aus der Synthese über Preußisch Blau Analoga.

Teil	Erklärung
M	Übergangsmetallspezies ($M = Ni, Co, Zn, Mn, Cu$)
Fe	Kennzeichnung für PBA aus der Co-Fällung mit PB
X	Stoffmengenverhältnis der Metalle (n_M/n_{Fe})
DMF	Kennzeichnung für den Zusatz von <i>N,N</i> -Dimethylformamid
V	Volumenkonzentration des Zusatzes in Lösung (in Vol.-%)
H	Kennzeichnung für solvothermale Behandlung
Y	Dauer der solvothermalen Behandlung in h
T	Kalzinierungstemperatur in °C
t	Kalzinierungsdauer in h

Beispielhaft wird an dieser Stelle die Probe **PBA_Mn1,5-DMF10/H24-1000/2** genannt. Diese Probe basiert auf Mangan (**Mn**) als Übergangsmetall, wobei ein molares Verhältnis n_{Mn}/n_{Fe} von **1,5** vorliegt. Während der Synthese wurde beiden Lösungen **10 Vol.-% DMF** zugesetzt und das Fällungsprodukt für **24 h bei 120°C solvothermal behandelt**. Abschließend wurde das getrocknete Produkt für **2 h bei 1000°C kalziniert**.

4.2.1 Zn-basierte PBA

Die Synthese der Zn-basierten PBA erfolgte ausgehend von den wässrigen Lösungen von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ und $K_3[Fe(CN)_6]$. In Abb. 4.54 sind die verschiedenen Stufen der Synthese der Zn-basierten PBA zu sehen. Die wässrige Lösung des Precursor-Salzes $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ist wie in Abb. 4.54 A zu erkennen farblos. Durch die Zugabe der wässrigen Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ kommt es zur spontanen Trübung und sofortiger Verfärbung der Lösung. Der gebildete Niederschlag ist sehr fein und weist eine hellbraune Färbung auf, welche sich während des Rührens über 30 min farblich nicht verändert (Abb. 4.54 B). Für das Zn-basierte PBA $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ wurde in der Literatur bereits eine gelbliche bzw. hellbraune Färbung beschrieben [206]. Nach der Filtration des bräunlichen Niederschlags und der Trocknung des Filtrats bei 80°C für 2 Tage, weist das Trockenprodukt eine homogene kräftig grüne Färbung auf (Abb. 4.54 C), welche sich von der für das Zn-basierte PBA charakteristischen Färbung unterscheidet. Zurückgeführt werden kann diese Abweichung auf einen verringerten Trocknungsgrad und das Vorhandensein von Kristallwasser innerhalb der PBA-Kristallstruktur. Weiterhin ist erkennbar, dass das Trockenprodukt als grobe 0,5 cm bis 1 cm große Bruchstücke vorliegt, welche unter geringem Kraftaufwand zerbrochen werden können. Ferner konnte an den äußeren Schichten des Trockenprodukts ein feiner Abrieb festgestellt werden. Dieser Abrieb und

4 | Ergebnisse und Diskussion

die Brüchigkeit lassen die Annahme zu, dass im Material ein geringer Agglomerationsgrad und ein hoher Makroporenanteil vorliegen.

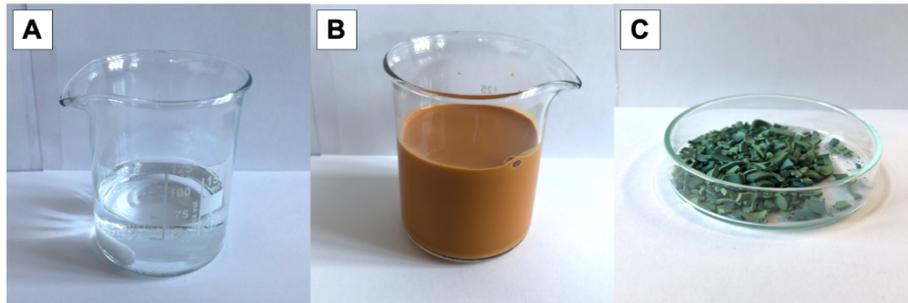


Abb. 4.54: Verschiedene Stufen der Synthese der Zn-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, B - Suspension des Zn-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).

Zur Untersuchung der Porosität der Probe PBA_Zn1,5 wurde diese mittels Quecksilber-Pososimetrie untersucht. Die resultierende Porengrößenverteilung und die entsprechende Quecksilber-Intrusionskurve sind in Abb. 4.55 dargestellt. Die zugehörigen Texturdaten sind in Tab. 4.28 zusammengefasst.

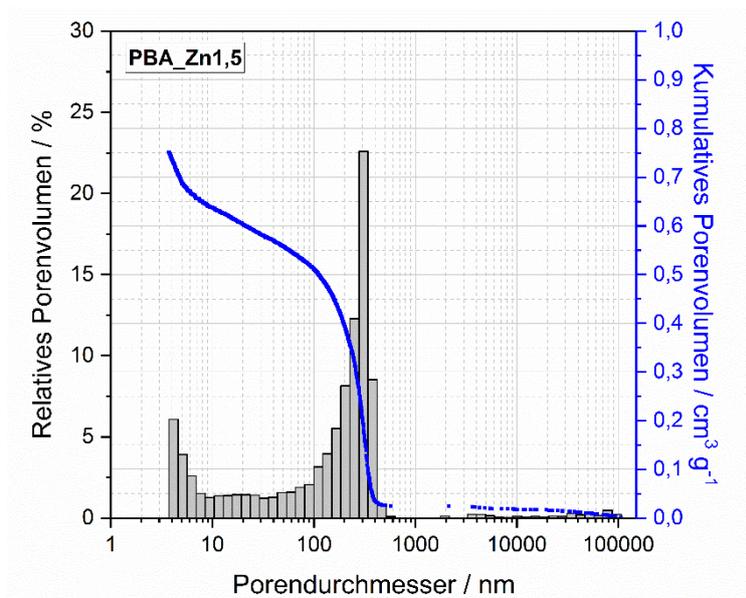


Abb. 4.55: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Zn1,5.

Tab. 4.28: Texturdaten der Probe PBA_Zn1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber-Pososimetrie.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Zn1,5	10,7	0,24	328	0,51

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße

Die Probe PBA_Zn1,5 weist eine breite Porenverteilung im Bereich zwischen 4 nm und 500 nm auf. Die steilen Anstiege der Intrusionskurve im Bereich zwischen 500 nm und 100 nm, sowie ab 8 nm lassen auf ein hierarchisches Porensystem schließen. Das zugehörige Primärporensystem weist Mesoporen mit einem mittleren Porendurchmesser von 10,7 nm auf, wobei ein Porenvolumen von $0,24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf dieses Porensystem fällt. Der steile Anstieg der Intrusionskurve unterhalb von 8 nm

ohne obere Grenze deutet auf das Vorhandensein von Poren im unteren Mesoporenbereich ($< 4 \text{ nm}$) und Mikroporen hin. Entsprechend der Struktur der PBA entsteht dieses Porensystem aus Fehlstellen in der Gitterstruktur der PBA-Kristalle, sowie durch die Agglomeration kleinerer Primärpartikel im Nanometerbereich während der Fällung.

Ein entsprechendes Sekundärporensystem zeigt Makroporen mit einem mittleren Porendurchmesser von 328 nm und einem Porenvolumen von $0,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Entstehung dieses Porensystems beruht auf der Agglomeration von PBA-Partikeln, welche während der Fällung einem Kristallwachstum unterliegen. Die mittels Quecksilber- porosimetrie beobachtbaren Poren sind das Resultat der zwischenpartikulären Hohlräume der PBA-Kristalle.

Neben Quecksilber- porosimetrie wurde die Porenstruktur und Morphologie der Probe PBA_Zn1,5 mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die entsprechende Stickstoffsorptionsisotherme ist in Abb. 4.56 gezeigt, wobei die dazugehörigen Texturdaten in Tab. 4.29 zusammengefasst sind.

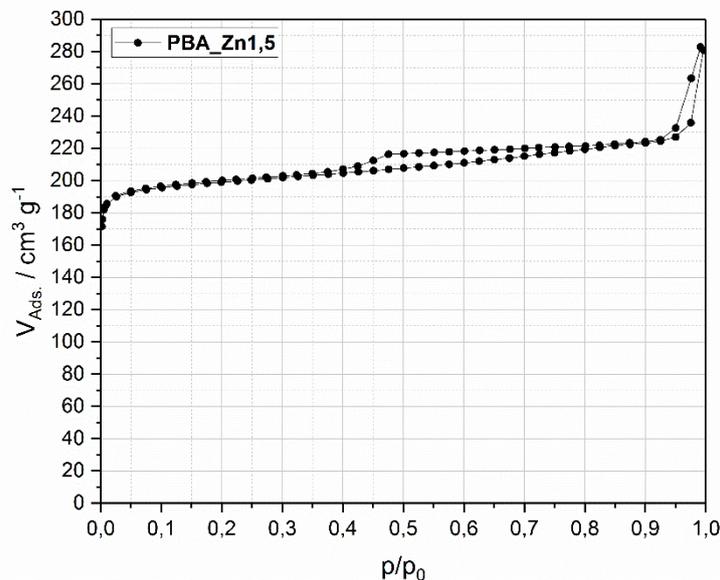


Abb. 4.56: Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Zn1,5.

Tab. 4.29: Texturdaten der Probe PBA_Zn1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.

Probe	A_{BET} $/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} $/ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Zn1,5	614	0,44

Die Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Zn1,5 kann grundsätzlich in drei Teile unterteilt werden. Der erste Teil unterhalb eines relativen Drucks von 0,1 deutet auf den Isothermentyp I hin. In diesem Bereich ist ein steiler Anstieg des adsorbierten Volumens auf ca. $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ zu beobachten und bestätigt somit die Annahme, dass die Probe PBA_Zn1,5 einen Mikroporenanteil aufweist. Dieser große Mikroporenanteil der Porenstruktur spiegelt sich in einem erhöhten Wert der BET-Oberfläche wider, welche ca. $634 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ beträgt.

Der zweite Teil liegt im p/p_0 -Bereich zwischen 0,4 und 0,8, wobei eine Hysterese des Typs H2 erkennbar ist. Diese deutet auf das Vorhandensein von größeren unregelmäßig geformten Mesoporen hin. Diese breite Mesoporenverteilung war bereits in den Ergebnissen der Quecksilber- porosimetrie beobachtbar. Der dritte Teil, im oberen p/p_0 -Bereich ($> 0,9$) weist einen weiteren steilen Anstieg des

4 | Ergebnisse und Diskussion

adsorbierten Volumens auf und kann dem oberen Teil der Typ II-Isotherme zugeordnet werden, welche charakteristisch für makroporöse Materialien ist. Der entsprechende Makroporenanteil konnte bereits mittels Quecksilber- porosimetrie nachgewiesen werden. Das mittels Stickstoff-Sorption gemessene Porenvolumen von $0,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ liegt unterhalb des mittels Quecksilber- porosimetrie gemessenen Wertes, was auf die obere Messgrenze der Stickstoff-Tieftemperatur-adsorption zurückzuführen ist.

Abb. 4.57 zeigt die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe PBA_Zn1,5. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Struktur der Probe einen partikulären Charakter besitzt. Die zerklüftete Struktur weist eine inhomogene Porenstruktur auf, wobei eine breite Porengrößenverteilung zu erkennen ist. Diese wurde bereits mittels Quecksilber- porosimetrie nachgewiesen. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind Poren mit Durchmessern bis zu $3 \mu\text{m}$ bis $4 \mu\text{m}$ zu erkennen und liegen somit über den mittels Quecksilber- porosimetrie gemessenen Werten. Infolge der Agglomeration der PBA-Partikel während der Fällung und Kristallisation kommt es dabei zur Verbindung der Partikel und zu einem „Zusammenwachsen“. Aufgrund eines geringen Agglomerationsgrads werden in der Struktur Hohlräume zwischen den Partikeln gebildet, welche die sekundäre Porenstruktur der Probe PBA_Zn1,5 bilden. Die Partikelgröße ist nahezu einheitlich. Hierbei kann diese auf 400 nm bis 800 nm abgeschätzt werden. Diese makroporöse Struktur kann direkt mit dem bereits beschriebenen Abrieb der äußeren Schichten und der Brüchigkeit der Probe in Verbindung gebracht werden.

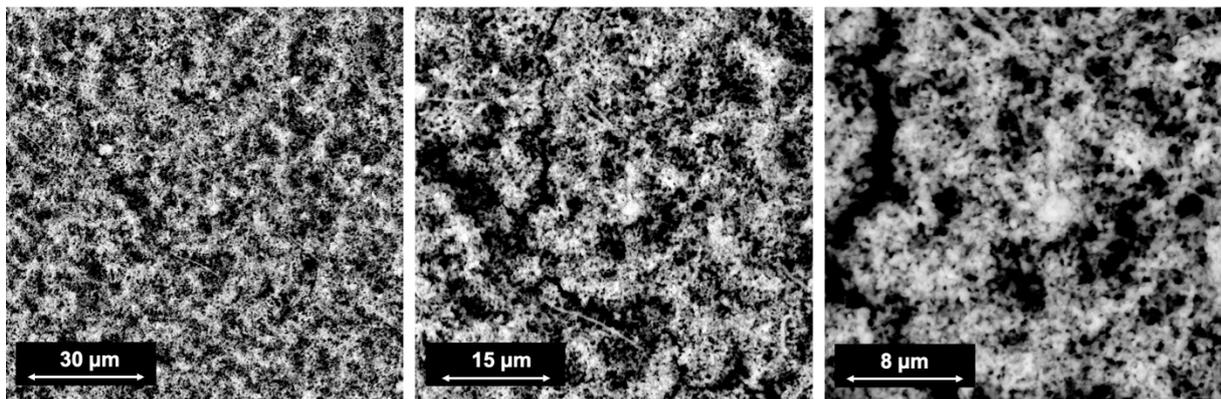


Abb. 4.57: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Zn-basierten PBA-Probe PBA_Zn1,5.

Die elementare Zusammensetzung der getrockneten Zn-basierten PBA-Probe wurde in Abhängigkeit des molaren Zn/Fe-Verhältnisses mittels EDX untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tab. 4.30 gezeigt.

Tab. 4.30: Zusammensetzung der Zn-basierten PBA-Proben mit verändertem Zn-Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		
	Zn / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Zn / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Zn:Fe-Verhältnis
PBA_Zn0,5	33,5	66,5	54,4	45,6	1,19:1
PBA_Zn1,5	60,2	39,8	61,1	38,9	1,57:1
PBA_Zn2,5	71,4	28,6	59,5	40,5	1,47:1

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{\text{Fe}} + n_{\text{Zn}}$).

Anhand der Elementaranalyse der Zn-basierten PBA bei verändertem Verhältnis der Edukteinwaage ist die Auswirkung auf das molare Verhältnis von Zink zu Eisen ersichtlich. Ausgehend von einem Stoffmengen-Verhältnis der Edukte ($n_{\text{ZnSO}_4} : n_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}$) von 0,5 stellt sich im resultierenden PBA ein Zn:Fe-Verhältnis von 1,19:1 ein. Wird das Edukt-Verhältnis auf 1,5 bzw. 2,5 erhöht kann ein Zn:Fe-

Verhältnis von 1,57:1 bzw. 1,47:1 im PBA erreicht werden. Die Bildung eines kleineren molaren $Zn:Fe$ -Verhältnisses in PBA_Zn0,5 wurde in der Literatur bereits anhand des reinen Preußisch Blau beschrieben und ist ebenfalls auf PBA übertragbar [71]. Dabei kommt es zur Bildung des löslichen Berliner Blaus $K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ bzw. dessen Analoga $K[Zn^{II}Fe^{III}(CN)_6]$, wobei im Produkt ein molares $Zn:Fe$ -Verhältnis von 1:1 vorliegt [71]. In PBA_Zn0,5 wurde dementsprechend ein Kalium-Gehalt von ca. 30 mol-% (bezogen auf $n_{Zn} + n_{Fe} + n_K$) nachgewiesen, welcher jedoch zur Diskussion des $Zn:Fe$ -Verhältnisses im PBA in Tab. 4.30 nicht gezeigt wurde. Bei der Synthese der Proben PBA_Zn1,5 und PBA_Zn2,5 liegen Zn^{2+} -Ionen im Überschuss vor. Dies führte dazu, dass sich zuerst das entsprechende lösliche PBA $K[ZnFe(CN)_6]$ bildete, welches durch die im Überschuss vorhandenen Zn^{2+} -Ionen sofort zum entsprechenden unlöslichen Preußisch Blau Analoga $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ umgesetzt wurde. Letzteres weist wie in Tab. 4.30 gezeigt ein molares $Zn:Fe$ -Verhältnis von ca. 1,5:1 bzw. 3:2 auf. Bestätigt wurde dies durch einen, in den Proben PBA_Zn1,5 und PBA_Zn2,5 vorhandenen, Kalium-Gehalt im Bereich von < 1 mol-%. Oberhalb eines Stoffmengen-Verhältnisses der Edukte von 1,5:1 bildet sich stets das entsprechende PBA mit einem molaren $Zn:Fe$ -Verhältnis von 1,5:1, wobei überschüssiges nicht zum PBA reagiertes $ZnSO_4$ bzw. K^+ während des Waschschrattes vollständig entfernt werden konnte.

Das SEM-EDX-Element-Mapping (Abb. 4.58) der getrockneten Zn -basierten PBA-Probe zeigt über die Probenoberfläche das Vorkommen von Zn und Fe , wobei keine Agglomerationen bzw. Bereiche mit höheren Konzentrationen einer der beiden Spezies erkennbar ist. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die vorliegende getrocknete Probe nahezu ausschließlich aus Zn -basiertem PBA $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ besteht und keine ungebundene Zn - bzw. Fe -Spezies vorliegt. Weiterhin kann die Annahme getroffen werden, dass durch den, der Filtration angeschlossenen, Waschschratt eine vollständige Entfernung nicht umgesetzten Eduktes erfolgte. Eine homogene Verteilung des PBA über die Probe kann jedoch nicht beobachtet werden, da an einigen Stellen keine Färbung erkennbar ist und an diesen Stellen kein Zn oder Fe nachgewiesen werden konnte. Dies kann in erster Linie auf einen Messfehler während der EDX-Messung zurückgeführt werden. Infolge eines unregelmäßigen Abstands zwischen Probe und Detektor, wird im betrachteten Bereich eine zu geringe Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung detektiert.

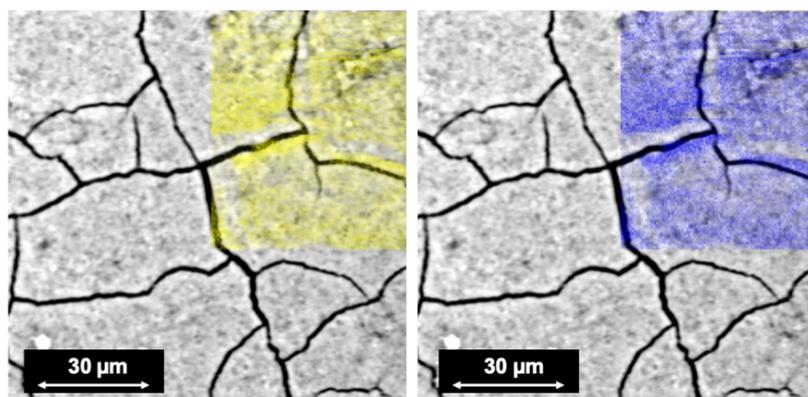


Abb. 4.58: SEM-EDX-Aufnahme der Probe PBA_Zn1,5 mit Element-Mapping für Zn (gelb) und Fe (violett).

4.2.2 Ni-basierte PBA

Die Fällung der Ni -basierten PBA erfolgte aus der Zugabe einer wässrigen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung zur wässrigen Lösung von $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Abb. 4.59 A). Wie in Abb. 4.59 B zu erkennen ist, besaß die entstehende Suspension eine dunkelbraune Färbung und wies einen homogenen Niederschlag mit sehr

4 | Ergebnisse und Diskussion

feinen Partikeln auf. Nach der Filtration des Niederschlags und der anschließenden Trocknung konnte ein dunkelbraun-schwarzes Trocknungsprodukt erhalten werden. Dieses granulatartige Produkt bestand aus 1 mm bis 2 mm großen Partikeln. Weiterhin konnten weder eine Instabilität, noch Abrieb an den Partikeln beobachtet werden. Das Trockenprodukt war nicht brüchig und wies eine sehr feste Konsistenz auf, was als Indiz für eine geringe Porosität bzw. einen geringen Makroporenanteil im Material, infolge eines hohen Agglomerationsgrads gewertet werden kann (Abb. 4.59 C).

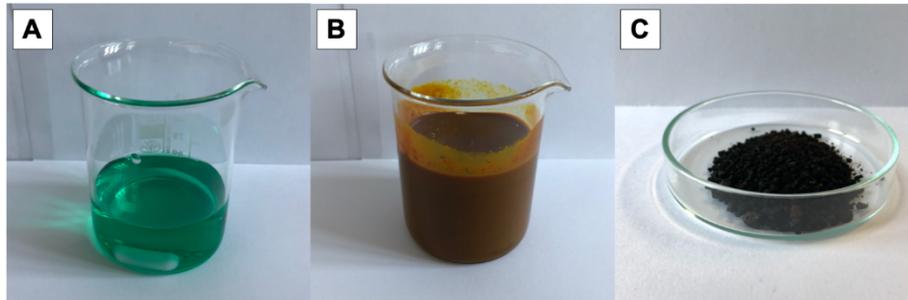


Abb. 4.59: Verschiedene Stufen der Synthese der Ni-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, B - Suspension des Ni-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).

In Abb. 4.60 ist die Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Ni-basierten PBA-Probe PBA_Ni1,5 zu sehen. Die entsprechenden Texturdaten sind in Tab. 4.31 zusammengefasst.

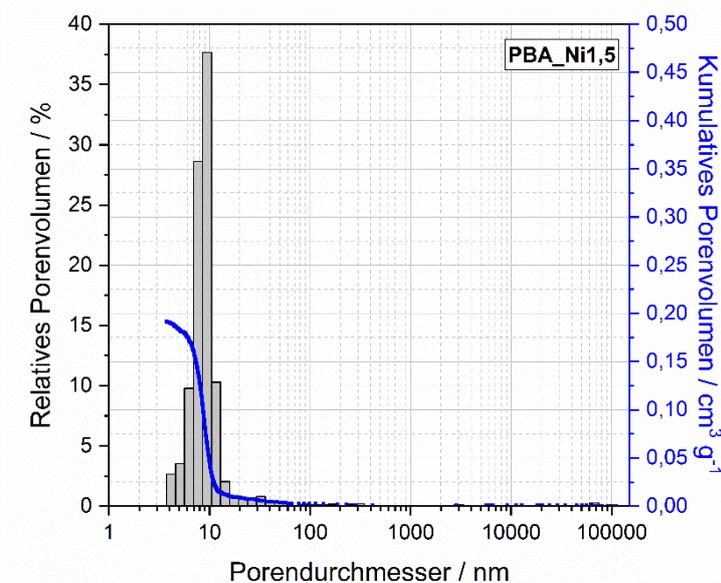


Abb. 4.60: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Ni1,5.

Tab. 4.31: Texturdaten der Probe PBA_Ni1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber-Pososimetrie.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Ni1,5	8,6	0,19	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Im Gegensatz zu der Zn-basierten PBA-Probe PBA_Zn1,5 weist die Ni-basierte Probe PBA_Ni1,5 ein monomodales Porensystem auf, wobei die Porenstruktur nahezu ausschließlich aus Mesoporen aufgebaut ist. Der mittlere Porendurchmesser liegt mit ca. 8,6 nm im gleichen Bereich wie der mittlere

Porendurchmesser des Primärporensystems von PBA_Zn1,5. Außerdem zeigt sich, dass das Porenvolumen der Probe PBA_Ni1,5 mit $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ marginal unterhalb der Zn-basierten PBA-Probe liegt. Das Vorhandensein einer monomodal-mesoporösen Morphologie kann auf verschiedene Gründe zurückgeführt werden. Einerseits kann ein sehr langsames bzw. ausbleibendes Kristallwachstum während der Fällung zur Entstehung sehr kleiner Partikel führen. Dies führt dazu, dass infolge der Agglomeration lediglich sehr kleine zwischenpartikuläre Hohlräume gebildet werden. Auf der anderen Seite können Effekte wie Auflöse- und Abscheideprozesse während der Agglomeration der Ni-PBA-Partikel dazu führen, dass kleinere Poren im Fällungsprodukt gebildet werden. Dabei kommt es durch Auflösung kleinerer frei in Lösung vorliegender Kristalle und Abscheidung der so gebildeten Grundbausteine an der Oberfläche agglomerierter Partikel zu einer Verkleinerung zwischenpartikulärer Hohlräume. Eine finale Aussage dazu, welcher Effekt für die Bildung des monomodalen Porensystems verantwortlich ist kann jedoch an dieser Stelle nicht gegeben werden. Die hier beobachtete Mesoporosität korreliert direkt mit der beobachteten Erscheinung der Probe als festes Granulat, bei dem kein Abrieb der äußeren Schichten beobachtet werden konnte.

Die Ni-basierte PBA-Probe PBA_Ni1,5 wurde weiterhin mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption, hinsichtlich der resultierenden Porenstruktur untersucht. Die Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Ni1,5 ist in Abb. 4.61 zu sehen, wobei die entsprechenden Texturdaten in Tab. 4.32 zu finden sind.

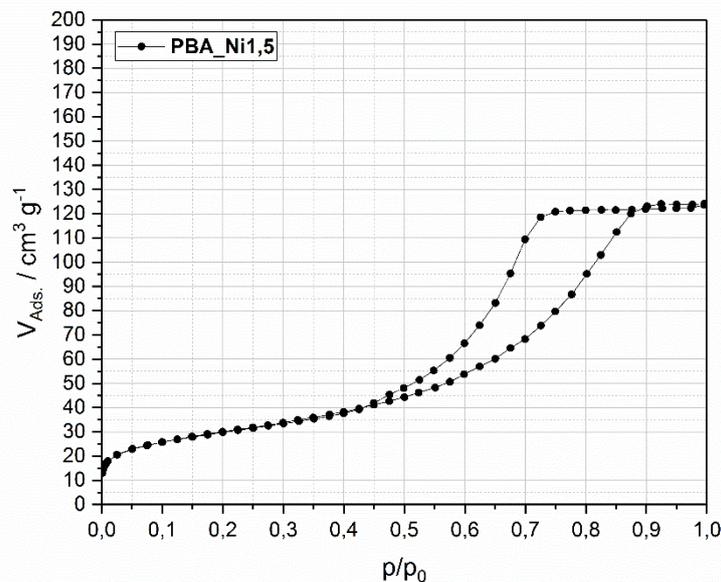


Abb. 4.61: Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Ni1,5.

Tab. 4.32: Texturdaten der Probe PBA Ni1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.

Probe	A_{BET} $/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} $/ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Ni1,5	105	0,22

Die Isotherme der Ni-basierten PBA-Probe ist eindeutig dem für mesopore Materialien charakteristischen Typ IV zuzuordnen, wobei aufgrund der Kapillarkondensation innerhalb der Mesoporen eine deutliche H₂-Hysterese im p/p_0 -Bereich von 0,45 bis 0,9 zu erkennen ist. Die Isothermenform korreliert sehr gut mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie, wobei ebenfalls das Vorkommen von Mesoporen nachgewiesen wurde. Ferner spricht der hier vorliegende Hysteresetyp

eindeutig für eine inhomogene Porengrößenverteilung und ungleichmäßige Form der Poren, wobei weiterhin Netzwerkeffekte zur Erklärung herangezogen werden müssten. Weiterhin ist erkennbar, dass das spezifische Porenvolumen aus der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption von $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessenen Porenvolumen steht. Infolge des mesoporösen Charakters der Probe ist eine vergleichsweise große spezifische BET-Oberfläche von $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ messbar, welche verglichen mit der Zn-basierten PBA-Probe deutlich geringer ist, da letztere Probe zusätzlich Mikroporen aufweist.

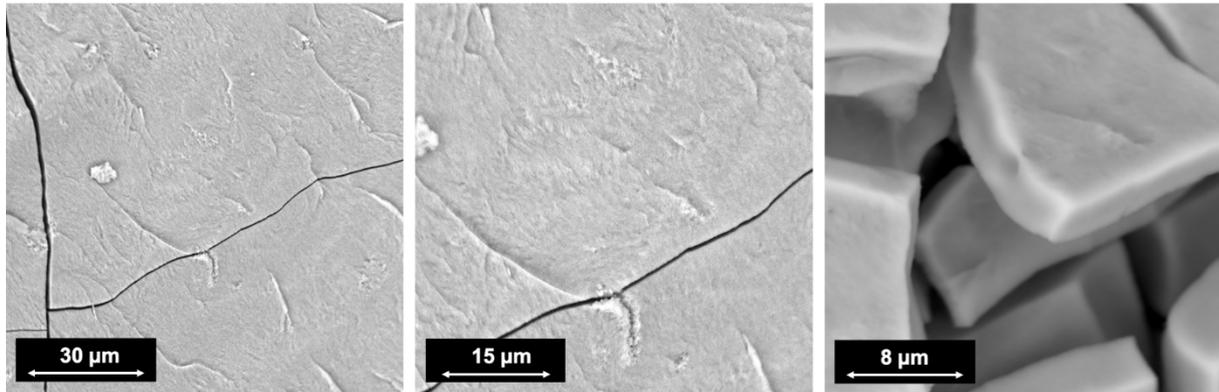


Abb. 4.62: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Ni1,5.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe PBA_Ni1,5 zeigt eine glatte Oberfläche. Es sind vereinzelt schmale Risse auf der Probenoberfläche erkennbar, welche durch auftretende Kapillarkräfte während der Trocknung entstanden sind. Die Probe PBA_Ni1,5 zeigt, im Gegensatz zu PBA_Zn1,5, keine partikuläre Struktur. Infolgedessen liegt, wie bereits durch die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie gezeigt wurde, keine makroporöse Morphologie vor. Die Entstehung eines sehr feinen Niederschlags während der Fällung kann zur Bildung der in Abb. 4.62 beobachteten Morphologie führen. Dabei kommt es durch die Bildung sehr kleiner Partikel (im Nanometerbereich) zur Bildung äußerst kleiner Partikelzwischenräume. Diese Hohlräume werden durch eine erhöhte Tendenz zur Agglomeration weiter verkleinert und verschwinden infolgedessen nahezu komplett. Weiterhin kommt es bei der Filtration des während der Synthese entstehenden Niederschlags zu einer zusätzlichen Verdichtung des Filtrats und der PBA-Partikel, was zu einer weiteren Verringerung der Makroporosität führt. Abb. 4.62 zeigt weiterhin, dass die Probe PBA_Ni1,5 eine schichtartige Morphologie aufweist, wobei Schichtdicken im Bereich von $4 \mu\text{m}$ vorliegen. Infolge von Aufladungseffekten während der elektronenmikroskopischen Aufnahme kommt es zum Aufbrechen dieser Schichtstruktur und zur Vergrößerung der während der Trocknung entstehenden Risse.

Die Ni-basierten PBA-Proben wurden bei Variation des Stoffmengenverhältnisses der Edukte auf ihre elementare Zusammensetzung mittels EDX untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 4.33 zusammengefasst.

Tab. 4.33: Zusammensetzung der Ni-basierten PBA-Proben mit variablem Ni-Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		
	Ni / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Ni / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Ni:Fe-Verhältnis
PBA_Ni0,5	33,3	66,7	53,5	46,5	1,15:1
PBA_Ni1,5	59,9	40,1	58,1	41,9	1,39:1
PBA_Ni2,5	71,4	28,6	61,1	38,9	1,57:1

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ni}}$).

Analog zu den Beobachtungen bei den Zn-basierten PBA konnte für die Probe PBA_Ni0,5, bei einem Stoffmengen-Verhältnis der Edukte $NiSO_4$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ von 0,5, ein Ni:Fe-Verhältnis von 1,15:1 nachgewiesen werden und ist auf die Bildung des entsprechenden löslichen PBA $K[Ni^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ zurückzuführen. Bei PBA_Ni0,5 wurde ebenfalls ein Kalium-Gehalt von ca. 29 mol-% (bezogen auf $n_{Ni} + n_{Fe} + n_K$) gemessen werden. Weiterhin konnte bei der Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses der beiden Edukte auf 1,5 (PBA_Ni1,5) bzw. 2,5 (PBA_Ni2,5) ein Ni:Fe-Verhältnis von 1,39:1 bzw. 1,57:1 berechnet werden. In beiden Fällen kann von der Bildung des unlöslichen PBA $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ mit einem molaren Ni:Fe-Verhältnis von 3:2 bzw. 1,5:1 ausgegangen werden. Der gemessene Kaliumgehalt von < 1 mol-% (bezogen auf $n_{Ni} + n_{Fe} + n_K$) bestätigt diese Annahme und verdeutlicht eine nahezu vollständige Entfernung von in Lösung befindlichen K^+ -Ionen, nach der Bildung des unlöslichen PBA.

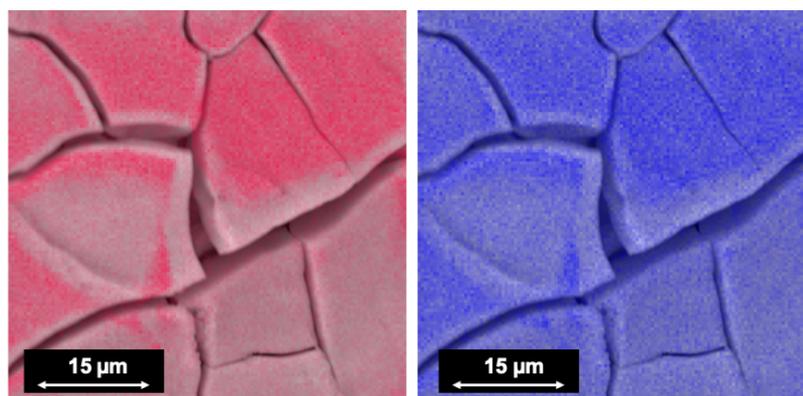


Abb. 4.63: SEM-EDX-Aufnahme der Probe PBA_Ni1,5 mit Element-Mapping für Ni (rot) und Fe (blau).

Abb. 4.63 zeigt die SEM-EDX-Aufnahme der Probe PBA_Ni1,5 mit Element-Mapping für Ni (rot) und Fe (blau). Es ist dabei zu erkennen, dass in der betrachteten PBA-Probe eine homogene Verteilung von Nickel und Eisen vorliegt. Es sind keine Agglomerate einer der beiden Spezies auf der Oberfläche zu erkennen, was für das Vorliegen einer nahezu reinen PBA-Spezies ($Ni_3[Fe(CN)_6]_2$) in der betrachteten oberen Schicht der Probe spricht. Weiterhin lässt das gleichmäßige Vorliegen der beiden Elemente in Abb. 4.63 die Annahme zu, dass ein vollständiger Umsatz der Edukte ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$ und $K_3[Fe(CN)_6]$) während der Fällung erfolgte bzw. nicht umgesetzte Edukte vollständig während des Waschschrattes entfernt wurden.

4.2.3 Mn-basierte PBA

Ausgehend von der wässrigen Lösung von $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (Abb. 4.64 A) wurde durch Zugabe von $K_3[Fe(CN)_6]$ die Synthese von Mn-basierten PBA durchgeführt. Die entstehende Suspension wies, wie in Abb. 4.64 B erkennbar ist, eine homogene schwarzbraune Färbung auf und zeigte das Auftreten eines Niederschlags, welcher aus feinen Partikeln mit dunkelbrauner Färbung bestand. Nach der Filtration und der Trocknung bei $80^\circ C$ für 2 h konnte ein Feststoff mit einer für das Mn-PBA charakteristischen bräunlichen Färbung erhalten werden, welcher eine matte Oberfläche aufweist (Abb. 4.64 C) [206]. Dieses Produkt lag als plättchenförmiger Feststoff vor, wobei die Form und Schichtdicke des nach der Filtration vorliegenden Filterkuchens beibehalten werden konnte. Diese Plättchen besaßen eine feste Konsistenz, waren jedoch stellenweise brüchig. Weiterhin wurde ein Partikelabrieb an der Oberfläche des Produktes beobachtet, was auf einen geringeren Agglomerationsgrad der Partikel während der Fällung und einem daraus resultierenden Makroporenanteil dieser Probe schließen lässt.

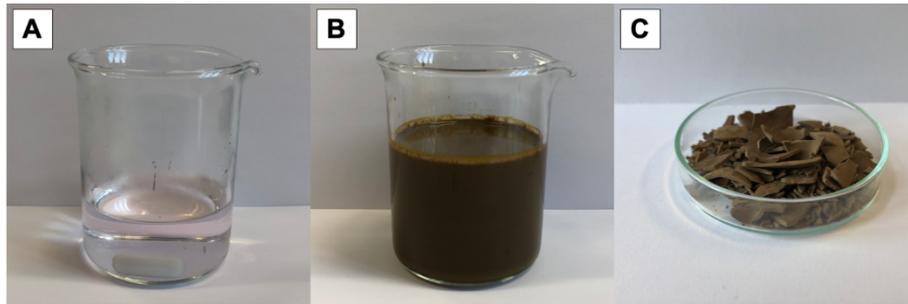


Abb. 4.64: Verschiedene Stufen der Synthese der Mn-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, B – Suspension des Mn-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).

Abb. 4.65 zeigt die Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Mn-basierten PBA-Probe PBA_Mn1,5. Die entsprechenden Texturdaten aus der Quecksilber- porosimetrie sind in Tab. 4.34 zusammengefasst.

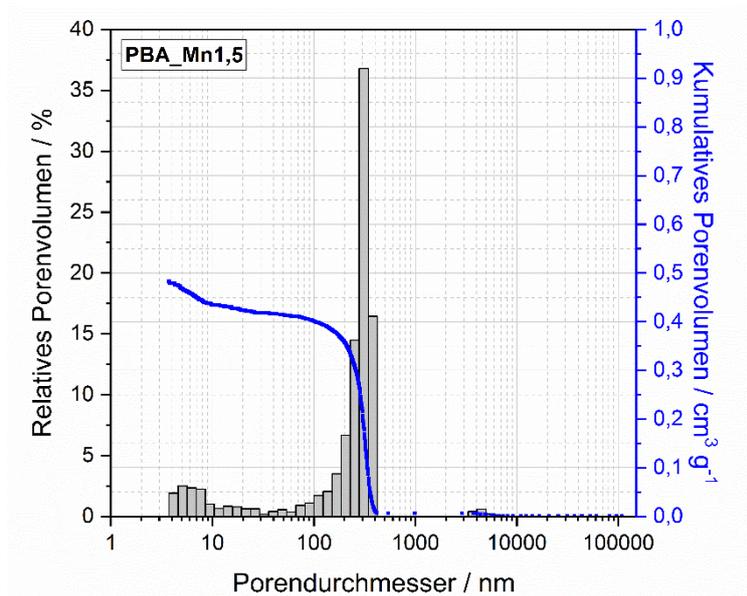


Abb. 4.65: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Mn1,5.

Tab. 4.34: Texturdaten der Probe PBA_Mn1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber- porosimetrie.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_P / nm	V_P / $cm^3 \cdot g^{-1}$	d_P / nm	V_P / $cm^3 \cdot g^{-1}$
PBA_Mn1,5	15,7	0,10	313	0,42

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Die Probe PBA_Mn1,5 weist eine hierarchische bzw. bimodale Porenstruktur auf. Dabei sind Makroporen im Bereich zwischen 100 nm und 400 nm, sowie Mesoporen im Bereich zwischen 4 nm und 30 nm zu erkennen. Die mittlere Porengröße für das Primärporensystem beträgt 15,7 nm, wobei für das Sekundärporensystem eine mittlere Porengröße von 313 nm gemessen wurde. Das Gesamtporenvolumen liegt bei ca. $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, wobei für das Sekundärporensystem der prozentuale Anteil bei 81 % ($0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) liegt. Das Porenvolumen des Primärporensystems beträgt $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Dabei zeigt die Quecksilber-Intrusionskurve an der unteren Grenze des Messbereiches einen steilen Anstieg und deutet somit auf das Vorhandensein von Meso- bzw. Mikroporen unterhalb von 4 nm hin.

Das Sekundärporensystem wurde infolge der Agglomeration und des Zusammenlagerns unterschiedlich großer Partikelverbände gebildet, wobei ähnlich dem *Zn*-basierten System die Poren aus den zwischenpartikulären Hohlräumen entstehen. Die breite Porengrößenverteilung des sekundären Porensystems wird dabei durch die breite Verteilung der Partikelgrößen erzeugt, wobei die Agglomeration kleiner Partikel zur Bildung kleinerer Partikelzwischenräume und die Agglomeration größerer PBA-Partikel zur Bildung größerer Zwischenräume führen. Weiterhin kann durch zusätzliche Effekte, wie z.B. Auflöse- und Abscheideprozesse während der Fällung (Kristallisation) eine Verkleinerung der Porengröße erreicht werden. Dabei kommt es zum Auflösen kleinerer Partikel und der Abscheidung der so gebildeten Elementarbausteine an den Zwischenräumen größerer agglomerierter Partikelverbände.

Zur weiteren Untersuchung der Porenmorphologie und Struktur der *Mn*-basierten PBA-Probe wurde diese mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Mn1,5 ist in Abb. 4.66 dargestellt, wobei die dazugehörigen Texturdaten in Tab. 4.35 zusammengefasst sind.

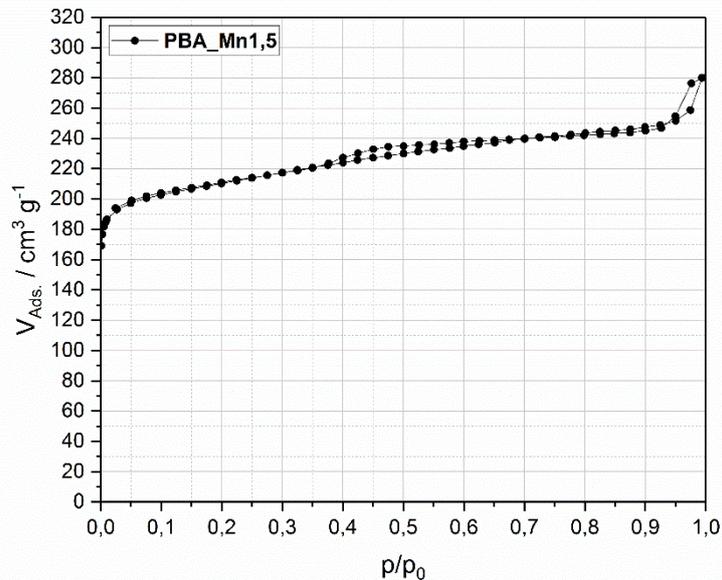


Abb. 4.66: Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Mn1,5.

Tab. 4.35: Texturdaten der Probe PBA_Mn1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Mn1,5	635	0,43

Die Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Mn1,5 ist nahezu identisch zu der Isotherme der *Zn*-basierten PBA-Probe PBA_Zn1,5 und kann ebenfalls in drei Abschnitte unterteilt werden. Analog zu PBA_Zn1,5 ist bei PBA_Mn1,5 im unteren p/p_0 -Bereich ein steiler Anstieg des adsorbierten Volumens auf $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ zu erkennen, welche dem unteren p/p_0 -Bereich einer Typ I-Isotherme gleicht. Dieser steile Anstieg bestätigt die aus der Quecksilber-Pososimetrie getroffenen Annahme, dass in PBA_Mn1,5 Mikroporen vorliegen. Diese Mikroporen sind auf Fehlstellen innerhalb der Kristallstruktur des PBA zurückzuführen. In dieser Struktur sind 33 % der *Fe*- bzw. *Mn*-Zentren nur von 5 anstatt 6 *CN*-Gruppen umgeben, wobei diese Fehlstellen zu Hohlräumen im Bereich von $4,5 \text{ \AA}$ bis $8,5 \text{ \AA}$ führen [119, 120]. Das Vorkommen von Mikro- bzw. kleineren Mesoporen ist ebenfalls anhand der spezifischen BET-

Oberfläche zu erkennen. Diese nimmt mit $635 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ einen ähnlichen Wert, verglichen mit der BET-Oberfläche der Probe PBA_Zn1,5 ($614 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), an. Der mittlere Bereich der Stickstoffsorptionsisotherme in Abb. 4.66 indiziert einen schwachen Anstieg des Adsorptionsvolumens und ist dem Typ IV zuzuordnen, wobei im p/p_0 -Bereich zwischen 0,35 und 0,65 eine H₂-Hysterese zu erkennen ist. Diese Form der Isotherme ist charakteristisch für mesoporöse Materialien, wobei die Mesoporen bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie nachgewiesen werden konnten. Die Hystereseschleife deutet auf eine undefinierte Porenstruktur und breite Porenverteilung hin. Im oberen p/p_0 -Bereich ist ab 0,95 ein weiterer Anstieg des Adsorptionsvolumens zu erkennen und ist dem oberen p/p_0 -Bereich einer Typ II Isotherme ähnlich. Dieser Anstieg des Volumens ist verbunden mit dem Vorkommen von Makroporen, welche ebenfalls mittels Quecksilber-Pososimetrie gezeigt wurden und im Bereich von 300 nm liegen. Das mittels Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption gemessene Porenvolumen liegt marginal unterhalb des mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessenen Volumens, wobei diese geringe Abweichung auf die Messgrenze der Stickstoff-Sorption zurückzuführen ist.

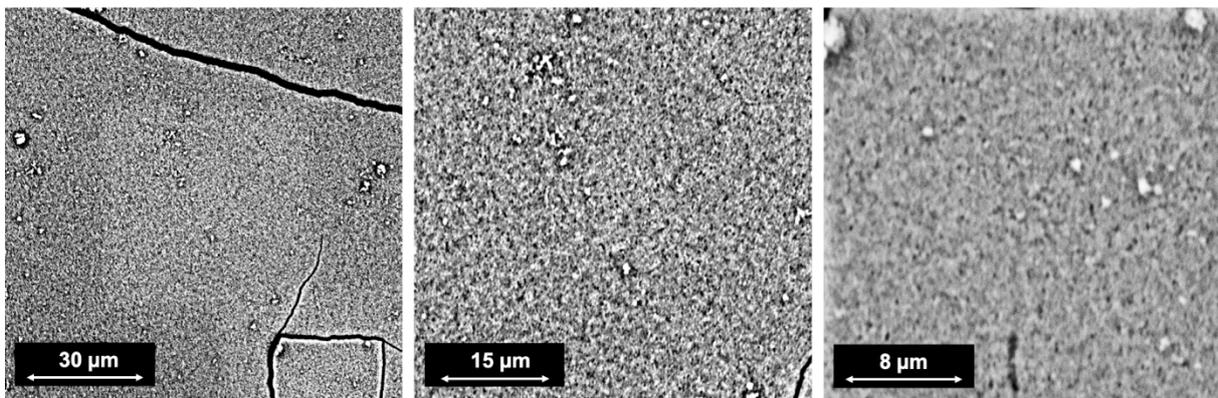


Abb. 4.67: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Mn1,5 .

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe PBA_Mn1,5 sind in Abb. 4.67 gezeigt. Die Aufnahmen zeigen den partikulären Charakter der Probe. Die Oberfläche der Probe besteht aus gleichmäßigen Partikeln im Größenbereich unterhalb von $1 \mu\text{m}$, welche homogen über die Probenoberfläche verteilt sind. Die Porosität der Oberfläche wird dabei aus den zwischenpartikulären Hohlräumen gebildet. Diese ist im Vergleich zur Probe PBA_Ni1,5 höher, jedoch verglichen mit PBA_Zn1,5 deutlich geringer und korreliert direkt mit der Agglomeration der PBA-Partikel. Durch die Agglomeration und Kristallisation während der Fällung kommt es zu einer Verbindung der Partikel und infolgedessen zu einer Verkleinerung der zwischenpartikulären Hohlräume. Die Porengröße der Probe PBA_Mn1,5 ist uneinheitlich und lässt sich auf $< 500 \text{ nm}$ abschätzen. Dabei wird eine breite Porengrößenverteilung durch eine Streuung des Partikeldurchmessers hervorgerufen. Die anhand von Abb. 4.67 ermittelte Porengröße und die breite Streuung stehen somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie. Weiterhin korreliert die partikuläre Morphologie der Probe PBA_Mn1,5 direkt mit der abrasiven Erscheinung der Probe, sowie dem nach der Trocknung beobachteten Abrieb an den äußeren Schichten der Probe, welche bereits anhand von Abb. 4.64 beobachtet wurde.

Analog zum *Zn*- und *Ni*-basierten System wurden verschiedene Proben des *Mn*-basierten PBA-Systems hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung mittels EDX-Messungen untersucht und das molare *Mn:Fe*-Verhältnis der Produkte bestimmt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tab. 4.36 zusammengefasst. Dabei ist ein ähnliches Verhalten wie bei den vorhergehenden Systemen zu beobachten. Die Probe PBA_Mn0,5 , mit einem Stoffmengen-Verhältnis der Edukte von 0,5 zeigt im resultierenden PBA ein *Mn:Fe*-Verhältnis von 1,03:1. Analog zu den Erkenntnissen der *Zn*- und *Ni*-

basierten PBA, kann bei dem hier betrachteten *Mn*-basierten PBA davon ausgegangen werden, dass sich, infolge des im Unterschuss vorliegenden Mn^{2+} , das lösliche PBA $K[Mn^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ bildete. Diese Aussage wird durch den Nachweis von Kalium im Konzentrationsbereich von 31 mol-% (bezogen auf $n_{Mn} + n_{Fe} + n_K$) bei der Probe PBA_Mn0,5 verdeutlicht. Ausgehend davon kann für die Proben PBA_Mn1,5 und PBA_Mn2,5 ein molare *Mn:Fe*-Verhältnis von 1,39:1 und 1,29:1 bestimmt werden. Ein im Vergleich zu PBA_Mn0,5 verringerter Kaliumgehalt von 6 mol-% lässt die Annahme zu, dass in den Proben PBA_Mn1,5 und PBA_Mn2,5 vornehmlich das *Mn*-PBA $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ gebildet wurde. Im Vergleich zu dem *Zn*- und *Ni*-basierten System weicht das molare Verhältnis von Mangan zu Eisen im Produkt jedoch von dem für das ideale PBA typischen Verhältnis (3:2 bzw. 1,5:1) ab. Dies kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits kann eine unvollständige Entfernung von nicht zum PBA umgesetzten $K_3[Fe(CN)_6]$ zu einer erhöhten Eisenkonzentration im Produkt führen, wodurch nach der Trocknung eine Mischung aus PBA und Edukt verbleibt und somit das molare *Mn:Fe*-Verhältnis verringert wird. Andererseits ist es vorstellbar, dass während der Fällung und der anschließenden Reifung eine Rückreaktion durch eventuelle Oxidationsprozesse des Mangans eintritt und sich erneut das lösliche PBA $K[Mn^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ bildet. Dies würde ebenfalls den im Vergleich zu PBA_Zn1,5, PBA_Zn2,5, PBA_Ni1,5 und PBA_Ni2,5 leicht erhöhten Kaliumgehalt in den *Mn*-basierten PBA PBA_Mn1,5 und PBA_Mn2,5 erklären. Durch die erhöhte Oxidationsneigung von Mn^{2+} ist es vorstellbar, dass es zur Bildung löslicher *Mn*-Spezies kam, welche während des Waschschrilles entfernt und infolgedessen die Mangankonzentration und das molare *Mn:Fe*-Verhältnis verringert wurde. Eine abschließende Aussage kann jedoch an dieser Stelle nicht getroffen werden.

Tab. 4.36: Zusammensetzung der *Mn*-basierten PBA-Proben mit verändertem *Mn*-Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		
	<i>Mn</i> / mol-% ^b	<i>Fe</i> / mol-% ^b	<i>Mn</i> / mol-% ^b	<i>Fe</i> / mol-% ^b	<i>Mn:Fe</i> -Verhältnis
PBA_Mn0,5	33,4	66,6	50,7	49,3	1,03:1
PBA_Mn1,5	60,5	39,5	58,2	41,8	1,39:1
PBA_Mn2,5	71,5	28,5	56,3	43,7	1,29:1

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{Fe} + n_{Mn}$).

Die SEM-EDX-Aufnahme mit Element-Mapping für *Mn* (gelb) und *Fe* (blau) in Abb. 4.68 zeigt eine nahezu homogene Verteilung der beiden Elemente über die betrachtete Oberfläche der Probe PBA_Mn1,5. Analog zu den vorhergehenden Proben PBA_Zn1,5 und PBA_Ni1,5 sind weder Agglomerationen von *Mn* oder *Fe*, noch Bereiche mit erhöhten Konzentrationen zu erkennen. Dies spricht für eine vollständige Bildung der *Mn*-basierten PBA-Spezies $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ ohne das Vorkommen ungebundener *Mn*- oder *Fe*-Spezies. Weiterhin konnte über den betrachteten Bereich ein Vorkommen von *K* im unteren Bereich der Detektionsgrenze beobachtet werden (nicht gezeigt), was für eine nahezu vollständige Entfernung der Edukte $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ während des Waschschrilles spricht.

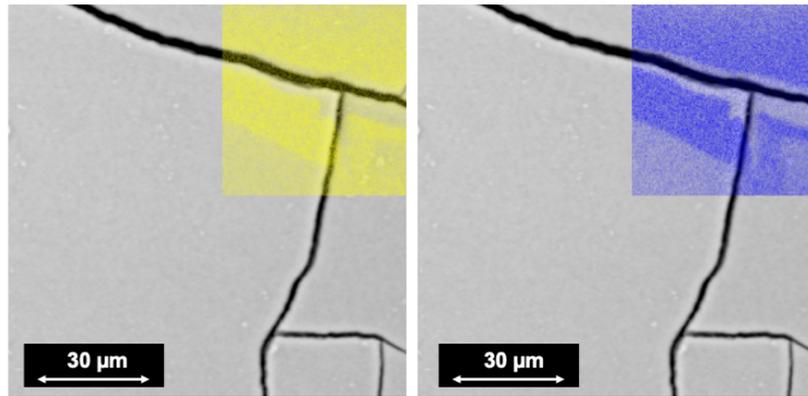


Abb. 4.68: SEM-EDX-Aufnahmen der Probe PBA_Mn1,5 mit Element-Mapping für Mn (gelb) und Fe (blau).

4.2.4 Co-basierte PBA

Die Fällung der Co-basierten PBA erfolgt durch die Zugabe der wässrigen Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ zur wässrigen Lösung von $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Letztere Lösung ist in Abb. 4.69 A gezeigt und wies eine für Co^{2+} charakteristische tiefrote bis violette Färbung auf, welche auf die Bildung des Cobalt(II)-Hexaaquakomplexes ($[Co(H_2O)_6]^{2+}$) zurückzuführen ist. Die Farbe dieses oktaedrischen high-spin Komplexes geht auf die Absorption um 20.000 cm^{-1} und den damit verbundenen d→d-Übergang (${}^4t_{1g} \rightarrow {}^4t_{2g}(P)$) zurück [71]. Abb. 4.69 B zeigt die dunkelrote bis schwarze Färbung der entstehenden Suspension, welche fein verteilte Niederschlagspartikel aufwies. Die Bildung größerer Agglomerate konnte nicht beobachtet werden und die Lösung wies eine homogene Verteilung des Niederschlags auf. Nach der Filtration und anschließender Trocknung lag das Co-basierte PBA als dunkelroter bis violett-schwarzer Feststoff vor (Abb. 4.69 C). Eine tiefrote Färbung des Co-basierten PBA $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ wurde bereits in der Literatur beschrieben [206]. Das granulartartige Produkt bestand aus 1 – 2 mm großen Partikeln, welche mechanisch sehr stabil waren. Weiterhin zeigten die Partikel eine glänzende, glatte Oberfläche ohne das Auftreten eines Partikelabriebs an den äußeren Schichten oder einer Brüchigkeit der Partikel. Die hohe Festigkeit der Partikel und der fehlende Abrieb sind, ähnlich dem Ni-basierten System, als Indiz dafür zu werten, dass im Material ein hoher Agglomerationsgrad vorliegt und infolgedessen der Makroporenanteil bzw. die Porosität im Produkt gering ist.

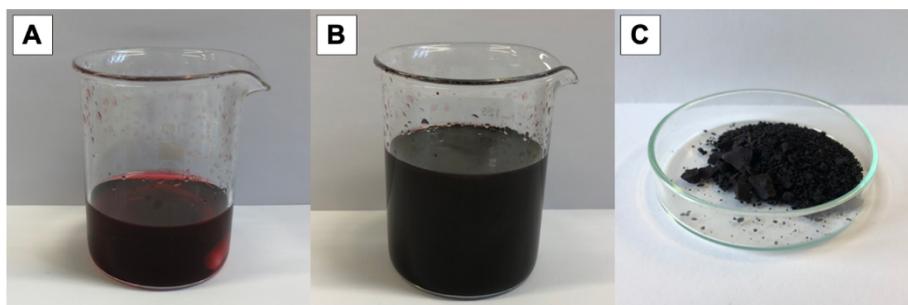


Abb. 4.69: Verschiedene Stufen der Synthese der Co-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, B - Suspension des Co-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).

Zur Untersuchung der Porosität der Co-basierten PBA-Probe sind in Abb. 4.70 die Porengrößenverteilung, sowie die Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Co1,5 dargestellt. Dementsprechend sind die Texturdaten aus der Quecksilber-Porosimetrie in Tab. 4.37 zusammengefasst.

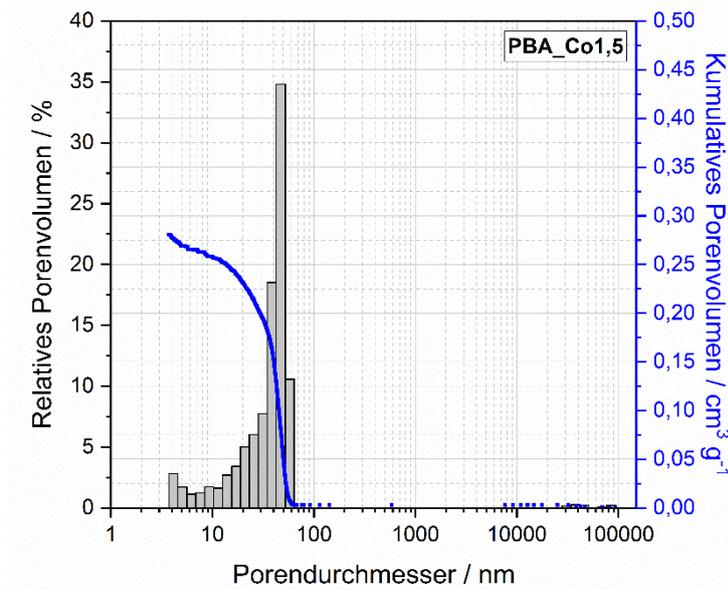


Abb. 4.70: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Co1,5.

Tab. 4.37: Texturdaten der Probe PBA_Co1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber-Pososimetrie.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Co1,5	48,6	0,28	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Anhand der Porengrößenverteilung ist zu erkennen, dass die Probe PBA_Co1,5 eine monomodale Porenstruktur aufweist, welche aus Poren im Bereich zwischen 4 nm und 60 nm gebildet wird. Im Gegensatz zur ebenfalls monomodalen Ni-basierten PBA-Probe PBA_Ni1,5 liegt der mittlere Porendurchmesser im oberen Mesoporenbereich und beträgt 48,6 nm. Dies spricht dafür, dass ähnlich zur Ni-basierten PBA-Probe, die Porenstruktur der Co-basierten Probe ebenfalls aus der Agglomeration von Nanopartikeln resultiert. Dabei kann die Annahme getroffen werden, dass die Co-PBA-Nanopartikel marginal größer sind als die Ni-PBA-Nanopartikel. Infolgedessen sind, im Vergleich zu PBA_Ni1,5, die aus den zwischenpartikulären Hohlräumen gebildeten Poren in PBA_Co1,5 ebenfalls größer. Verglichen mit PBA_Ni1,5 ist das Porenvolumen von PBA_Co1,5 leicht erhöht und beträgt ca. $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. An der unteren Grenze des Messbereiches ($\sim 4 \text{ nm}$) ist ein Anstieg der Quecksilber-Intrusionskurve zu erkennen, was, wie bereits bei den vorhergehenden Systemen erläutert wurde, auf das Vorhandensein von Poren im unteren Mesoporenbereich bzw. Mikroporen hindeutet. Diese können jedoch an dieser Stelle nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Neben der Quecksilber-Pososimetrie wurde ebenfalls die Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption zur Charakterisierung der Porenstruktur der Probe PBA_Co1,5 angewandt. Die Stickstoff-sorptionsisotherme ist in Abb. 4.71 dargestellt und die dazugehörigen Texturdaten in Tab. 4.38 zusammengefasst.

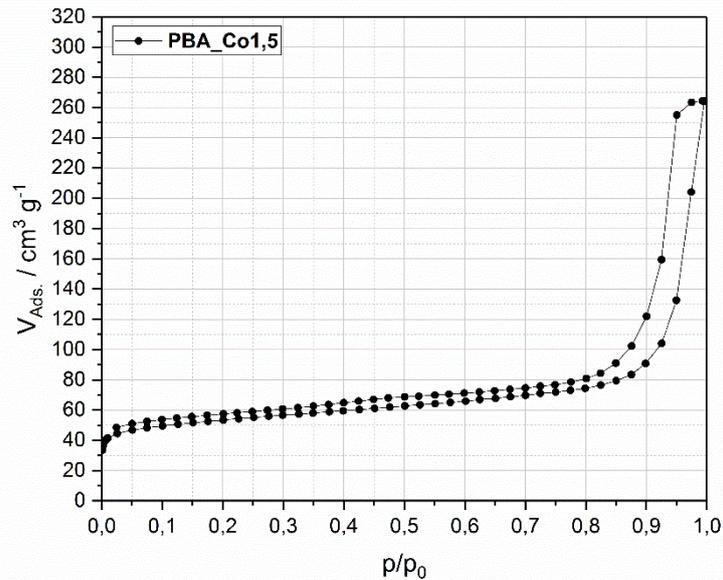


Abb. 4.71: Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Co1,5.

Tab. 4.38: Texturdaten der Probe PBA_Co1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Co1,5	171	0,41

Die Isotherme der Probe PBA_Co1,5 kann dem Typ IV im Übergang zum Typ II zugeordnet werden. Die Isothermenform ist kongruent mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie. Hierbei konnten bereits für Typ IV-Isothermen charakteristische Mesoporen nachgewiesen werden. Weiterhin ist das Vorkommen eines geringen Makroporenanteils erkennbar, welcher den für Typ II-Isothermen typischen Anstieg des Adsorptionsvolumens bei höheren p/p_0 -Werten erklärt. Ebenfalls ist im p/p_0 -Bereich zwischen 0,80 und 0,99 eine Hysterese des Typs H1 zu erkennen. Diese Hystereseform spricht dafür, dass die Porenstruktur von PBA_Co1,5 aus Agglomeraten bzw. Verbänden gleichmäßig geformter, sphärischer Partikeln aufgebaut ist [193, 196]. Im unteren p/p_0 -Bereich ist ein Anstieg des Adsorptionsvolumens auf ca. $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ zu erkennen, was auf einen geringen Mikroporenanteil hindeutet. Im Vergleich zur Ni-basierten Probe ist die spezifische BET-Oberfläche höher und liegt bei $171 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, was auf den geringeren Mikroporenanteil zurückzuführen ist. Dieser führt weiterhin dazu, dass das spezifische Porenvolumen aus der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption ($0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) geringfügig oberhalb des mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessenen Porenvolumens liegt. Hierbei ist die untere Messgrenze der Stickstoffsorption ausschlaggebend, wobei im Gegensatz zur Quecksilber-Pososimetrie hier das Porenvolumen von Poren unterhalb von 4 nm ebenfalls gemessen wird und somit in das Messergebnis einfließt.

Die elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe PBA_Co1,5 zeigt, dass die Oberfläche der Probe eine feste nahezu unporöse Struktur aufweist. Entgegen der vorhergehenden Proben PBA_Zn1,5 und PBA_Mn1,5 ist die Morphologie deutlich weniger partikulär. Es lässt sich zwar eine partikuläre Zusammensetzung erkennen, jedoch ist diese infolge eines erhöhten Agglomerationsgrads und einem verstärkten Zusammenwachsen der PBA-Partikel weniger deutlich ausgeprägt als die Vergleichssysteme. Aus diesem erhöhten Agglomerationsgrad resultiert auch die verringerte Porosität der Probe, welche sich lediglich auf das Vorkommen von Mikro- und Mesoporen beschränkt. Dabei sind durch die verstärkte Verbindung der PBA-Partikel die Zwischenräume verkleinert bzw. vollständig

verschlossen und die, wie bei den Systemen PBA_Zn1,5 und PBA_Mn1,5 erkennbaren, Makroporen in der Probe PBA_Co1,5 auf Mesoporengröße verkleinert bzw. vollständig verschlossen. Diese Agglomeration kann auch für die Erklärung der hohen mechanischen Stabilität der Probe, welche bereits bei der optischen Erscheinung des Trockenprodukts (Abb. 4.69 C) beschrieben wurde, herangezogen werden. Abb. 4.72 zeigt weiterhin das Vorkommen vereinzelter Kristallite auf der Oberfläche. An dieser Stelle kann jedoch keine genaue Erklärung für die Entstehung dieser Kristalle getroffen werden. Eine denkbare Erklärung ist die späte Kristallisation nicht entfernter Edukte während der Trocknung. Durch eine unvollständige Entfernung nicht reagierter Edukte während des Waschvorgangs liegen diese auf der PBA-Oberfläche als dünner Film vor, wodurch es während der Trocknung des PBA zur Kristallisation der Edukte bzw. zusätzlichen PBA's auf der Oberfläche kommt.

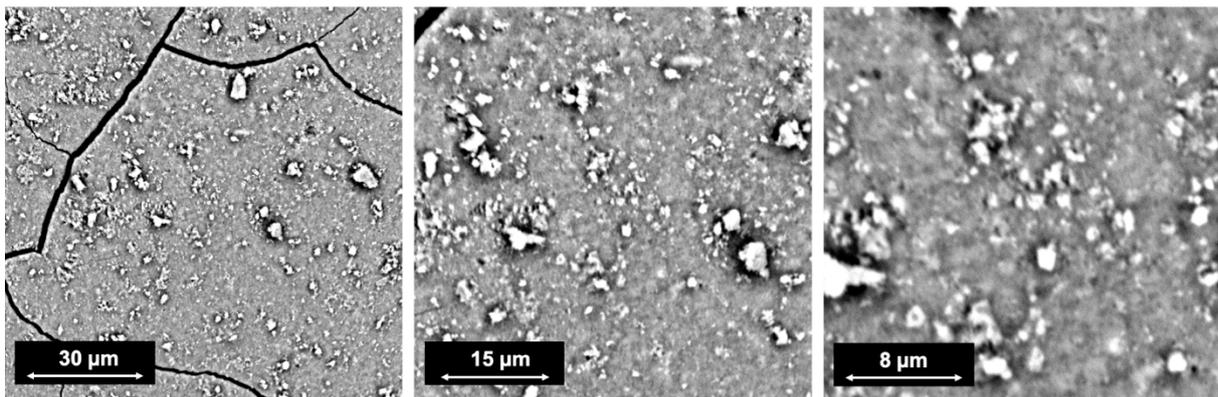


Abb. 4.72: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Co1,5.

Die Co-basierten PBA-Proben PBA_Co0,5, PBA_Co1,5 und PBA_Co2,5 wurden mittels EDX hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 4.39 zusammengefasst. Dabei ist analog zu den vorhergehenden Systemen bei Verwendung eines Stoffmengenverhältnisses der Edukte $CoSO_4$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ von 0,5 die Entstehung eines molaren Co:Fe-Verhältnisses von 1,07:1 im resultierenden Niederschlag erkennbar. Dieses Verhältnis spricht, wie bereits bei dem Zn-, Ni- und Mn-basierten System für die Bildung eines löslichen PBA, in diesem Fall $K[Co^{II}Fe^{III}(CN)_6]$, infolge der im Unterschuss vorliegenden Co^{2+} -Ionen. Weiterhin kann für die Probe PBA_Co0,5 ein Kaliumgehalt von 27 mol-% (bezogen auf $n_{Co} + n_{Fe} + n_K$) gemessen werden, welcher die Annahme der Bildung des löslichen Co-basierten PBA verdeutlicht. Eine Erhöhung des Stoffmengen-Verhältnisses der Edukte auf 1,5 (PBA_Co1,5) bzw. 2,5 (PBA_Co2,5) führt zur Erhöhung des Co:Fe-Verhältnisses im Niederschlag auf 1,41:1 bzw. 2,05:1. Im Fall der Probe PBA_Co1,5 kann, aufgrund eines Verhältnisses ähnlich dem charakteristischen Co:Fe-Verhältnis im PBA (1,5:1 bzw. 3:2) von der Bildung des unlöslichen Co-basierten PBA $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ ausgegangen werden. Bekräftigt wird diese Aussage durch einen verringerten Kaliumgehalt von < 1 mol-% (bezogen auf $n_{Co} + n_{Fe} + n_K$). Für die Probe PBA_Co2,5 wurde ein Co:Fe-Verhältnis von 2,05:1 berechnet. Dieser Wert weicht von dem für PBA charakteristischen Verhältnis von 1,5:1, ab, was auf einen erhöhten Co-Gehalt bzw. einen verringerten Fe-Gehalt spricht. Eine Erklärung für diese Abweichung ist die Oxidation eines Teils der Co^{2+} -Ionen zu Co^{3+} während der Niederschlagsreifung. Infolgedessen ist die Möglichkeit der Bildung eines reinen Co-PBA, mit der Summenformel $Co_3^{II}[Co^{III}(CN)_6]_2$, gegeben. Die Synthese reiner Co-basierter PBA mit der zuvor benannten Summenformel wurde bereits mehrfach in der Literatur, ausgehend von Kalium-Hexacyanocobaltat ($K_3[Co^{III}(CN)_6]$), beschrieben [207-209]. Jedoch wurde bisher keine Entstehung ausgehend von während der Fällung eintretender Oxidation der Cobalt-Spezies beobachtet.

4 | Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.39: Zusammensetzung der Co-basierten PBA-Proben mit verändertem Co-Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		
	Co / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Co / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Co:Fe-Verhältnis
PBA_Co0,5	33,3	66,7	51,7	48,3	1,07:1
PBA_Co1,5	60,2	39,8	58,5	41,5	1,41:1
PBA_Co2,5	71,3	28,7	67,2	32,8	2,05:1

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{Fe} + n_{Co}$).

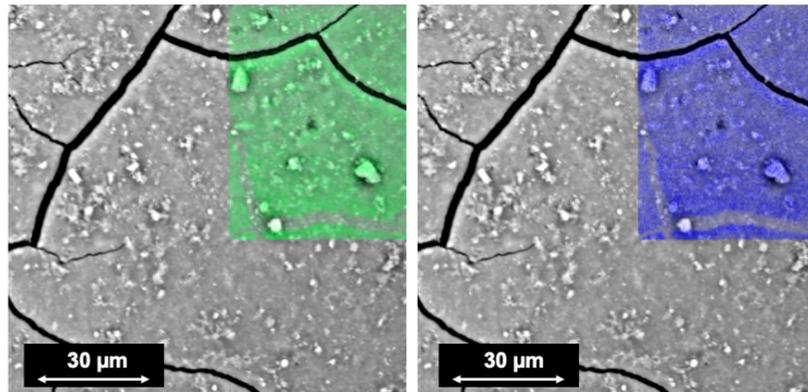


Abb. 4.73: SEM-EDX-Aufnahmen der Probe PBA_Co1,5 mit Element-Mapping für Co (grün) und Fe (blau).

Die SEM-EDX-Aufnahme mit Element-Mapping für Co (grün) und Fe (blau) der Probe PBA_Co1,5 zeigt eine über die betrachtete Probenoberfläche homogene und gleichmäßige Verteilung von Cobalt und Eisen. Es lassen sich weder auf der Probenoberfläche, noch in den Randbereichen der Bruchkanten Bereiche mit erhöhter Fe- oder Co-Konzentration erkennen. Dies unterstützt die Annahme, dass die Edukte zum entsprechenden PBA $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ umgesetzt wurden und möglicherweise nicht umgesetzte Edukte während des Waschschrattes entfernt wurden. Weiterhin kann ebenfalls für die auf der Oberfläche befindlichen Kristallite eine homogene Verteilung von Fe und Co detektiert werden. Die zuvor getroffene Annahme, dass nicht reagierte Edukte während der Trocknung an der PBA-Oberfläche kristallisiert sind, kann somit verworfen werden. Ferner handelt es sich bei den Kristalliten um nicht in die Struktur eingebaute bzw. nicht mit den PBA-Partikelverbänden agglomerierte Kristalle der reinen PBA-Spezies.

4.2.5 Cu-basierte PBA

Die Synthese der Cu-basierten PBA erfolgte aus der Zugabe der wässrigen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung zur wässrigen Lösung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Letztere Lösung ist in Abb. 4.74 A gezeigt und weist die für Kupfer(II)-sulfat charakteristische blau Färbung auf, welche auf die Bildung des Kupfer-Hexaaqua-Komplexes $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ zurückzuführen ist, wobei Cu^{2+} Jahn-Teller-verzerrt oktaedrisch von H_2O umgeben ist. In Cu^{2+} liegt eine d^9 -Elektronenkonfiguration vor, wobei das e_g -Orbital nicht vollständig besetzt ist. Ein Elektronenübergang aus einem energetisch tiefergelegenen t_{2g} -Orbital kann durch die Absorption von Lichtenergie erfolgen. Infolge der charakteristisch absorbierten Wellenlänge nimmt der $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ -Komplex eine hellblaue Färbung an [71]. Durch die Zugabe von $K_3[Fe(CN)_6]$ bildet sich sofort eine dunkelgrün bis braun gefärbte Suspension mit feinem grünlich braunem Niederschlag (Abb. 4.74 B). Die Größe der Partikel des Niederschlags war homogen, wobei keine Bildung größerer Agglomerate auftrat. Das Filtrat wies nach der Trocknung eine tiefschwarze bis dunkelgrüne Farbe auf (Abb. 4.74 C). Das trockene Produkt lag als plättchenförmige violett gefärbte Bruchstücke vor, wobei

die Oberfläche einen leichten Partikelabrieb aufwies. Ferner waren die Bruchstücke äußerst spröde, was auf die Porosität des Materials hindeutet.

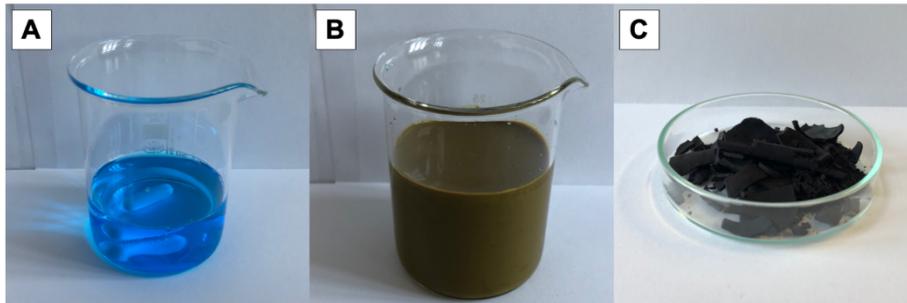


Abb. 4.74: Verschiedene Stufen der Synthese der Cu-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, B - Suspension des Cu-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).

Die Porenstruktur der Cu-basierten PBA-Probe PBA_Cu1,5 wurde mittels Quecksilber- porosimetrie untersucht. Die entsprechende Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve sind in Abb. 4.75 gezeigt. Die mittels Quecksilber- porosimetrie gemessenen Texturdaten sind in Tab. 4.40 zusammengefasst.

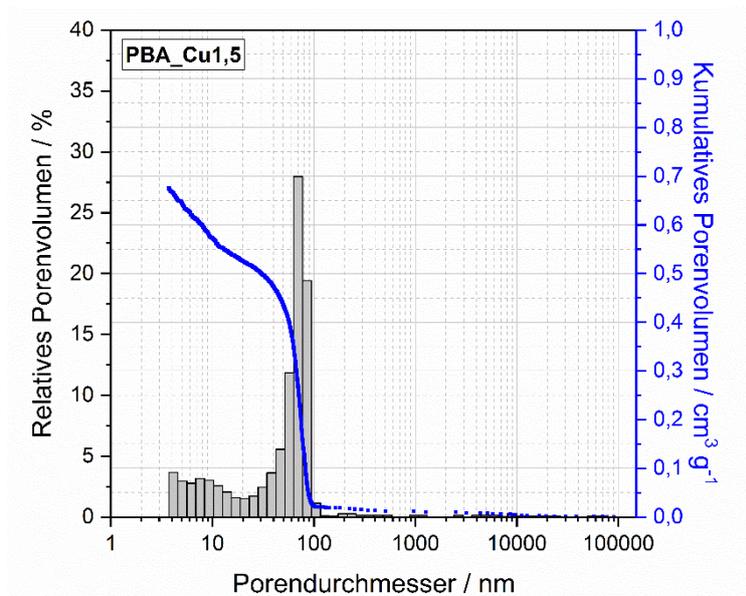


Abb. 4.75: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Cu1,5.

Tab. 4.40: Texturdaten der Probe PBA_Cu1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber- porosimetrie.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_P / nm	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Cu1,5	82,0	0,65	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

Anhand von Abb. 4.75 ist zu erkennen, dass die Probe PBA_Cu1,5 eine breite Porengrößenverteilung im Bereich von 4 nm bis 110 nm aufweist, wobei der mittlere Porendurchmesser bei ca. 82,0 nm liegt. Analog zu der Ni- und Co-basierten Probe kann auch für die Cu-basierte Probe von einer monomodalen Porenstruktur ausgegangen werden. Die Porengrößenverteilung wirkt nahezu identisch zu PBA_Co1,5, jedoch besitzt die Cu-basierte Probe ein höheres Porenvolumen von $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Analog zu den

vorhergehenden PBA-Proben ist auch bei PBA_Cu1,5 ein Anstieg der Quecksilber-Intrusionskurve an der unteren Messgrenze zu beobachten, was auf Mikro- bzw. Mesoporen unterhalb von 4 nm hindeutet. Diese resultieren aus der Kristallstruktur des PBA, welche zahlreiche Fehlstellen und Defekte aufweist. Wie bereits bei dem Co-basierten System lässt sich die Entstehung einer monomodalen Porenstruktur auf zwei mögliche Effekte zurückzuführen. Auf der einen Seite kann eine Agglomeration kleinerer Nanopartikel zur Entstehung von zwischenpartikulären Hohlräumen im Mesoporenbereich führen. Ein zweiter Effekt ist die Verringerung der Größe zwischenpartikulärer Hohlräume durch Auflöse- und Abscheideprozesse (Auflösung kleinerer Partikel und Abscheidung an den Kontaktstellen der Partikel innerhalb der Agglomerate).

Die Probe PBA_Cu1,5 wurde weiterhin hinsichtlich der Porenstruktur und BET-Oberfläche mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die entsprechende Stickstoffsorptionsisotherme ist in Abb. 4.76 gezeigt und die dazugehörigen Texturdaten sind in Tab. 4.41 zusammengefasst.

Die für Probe PBA_Cu1,5 erhaltene Isotherme ist dem Typ IV zuzuordnen. Im unteren p/p_0 -Bereich ist ein steiler Anstieg des adsorbierten Volumens auf ca. $120 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ähnlich einer Typ I-Isotherme zu beobachten, welcher auf das Vorkommen von Mikroporen zurückzuführen ist. Weiterhin spiegelt sich das Vorkommen von Mikroporen in der hohen spezifischen BET-Oberfläche von $412 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wider. Bis zu einem p/p_0 -Wert von 0,85 ist ein lediglich marginaler Anstieg des adsorbierten Volumens zu beobachten. Oberhalb von 0,85 tritt jedoch ein erneuter Anstieg im Adsorptionsvolumen auf, was direkt mit dem Vorkommen von größeren Mesoporen und Makroporen korreliert. Die in diesem Bereich beobachtete H1-Hysterese erlaubt die Annahme, dass die Probe PBA_Cu1,5 aus Agglomeraten sphärischer Partikel aufgebaut ist, wobei die Porenstruktur durch die zwischenpartikulären Hohlräume gebildet wird [193]. Weiterhin liegt das über Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption gemessene Porenvolumen mit einem Wert von $0,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ im Bereich des mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessenen Volumens. Eine Abweichung ist auf die obere Messgrenze der Stickstoffsorption zurückzuführen, wobei größere Poren bei einem Relativdruck von 0,995 nicht komplett gefüllt werden konnten.

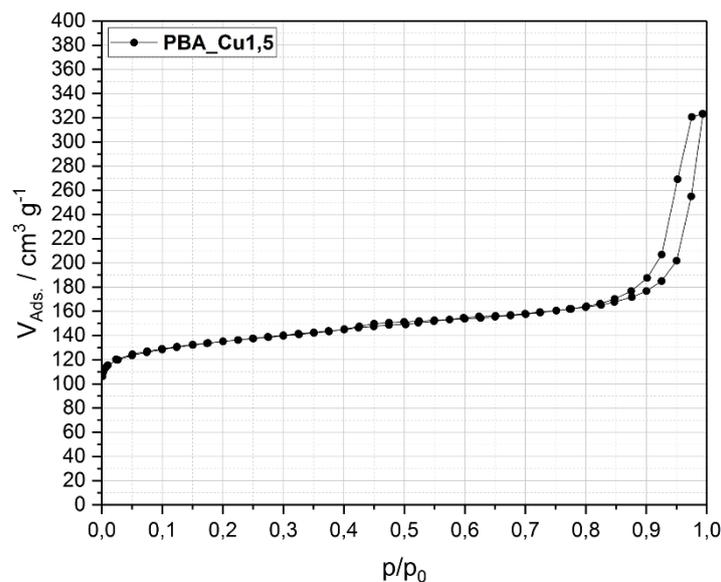


Abb. 4.76: Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Cu1,5.

Tab. 4.41: Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe PBA_Cu1,5.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_Cu1,5	412	0,50

Weiterhin erfolgte eine Charakterisierung der Porenstruktur und Morphologie der Probe PBA_Cu1,5 mittels Elektronenmikroskopie. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abb. 4.77 gezeigt. Diese zeigen, die partikuläre Struktur der Probe, welche bereits anhand der H1-Hysterese angedeutet wurde. Die Porenstruktur wird hierbei durch die zwischenpartikulären Hohlräume zwischen den PBA-Partikeln gebildet. Anhand der Aufnahmen lassen sich Poren im Größenbereich unterhalb von $1,5 \mu\text{m}$ erkennen und liegen somit oberhalb der mittels Quecksilber-Pososimetrie detektierten Porengrößen. Charakteristisch für agglomeratartige Materialien sind die Inhomogenität der Porengröße und die beobachtete breite Verteilung der Porengrößen, sowie die inhomogene Porenform. Letztes resultiert aus der ungleichmäßigen Agglomeration und dem „Zusammenwachsen“ der PBA-Partikel, wobei infolgedessen ungleichmäßig geformte Agglomerate und Poren gebildet werden.

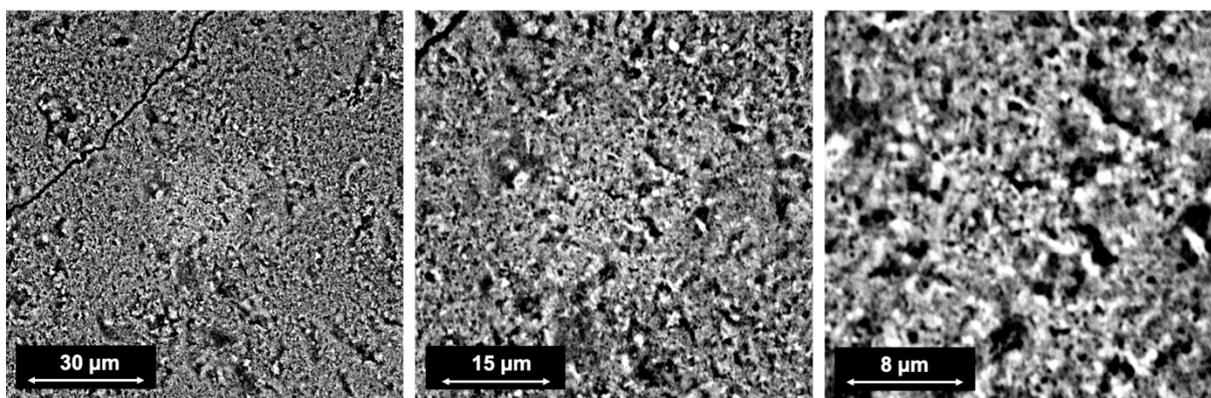


Abb. 4.77: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Cu1,5.

Die Cu-basierten PBA-Proben PBA_Cu0,5, PBA_Cu1,5 und PBA_Cu2,5 wurden unter Variation des Stoffmengenverhältnisses der Edukte CuSO_4 und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung untersucht und das im Niederschlag entstandene molare Cu:Fe-Verhältnis berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.42 zusammengefasst.

Es ist dabei eine eindeutige Veränderung des resultierenden molaren Cu:Fe-Verhältnis erkennbar. Mit steigendem Stoffmengenverhältnis der Edukte kommt es zu einer Steigerung des molaren Cu:Fe-Verhältnis im Niederschlag. Die Probe PBA_Cu0,5 weist ein resultierendes Cu:Fe-Verhältnis von 1,05:1 auf und verdeutlicht analog zu den vorhergehenden Systemen die Bildung des löslichen Cu-basierten PBA $\text{K}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Unterstützt wird diese Aussage durch den Nachweis eines Kaliumgehaltes von ca. 26 mol-%. Die Bildung des löslichen PBA wird ebenfalls durch die im Vergleich zu Fe^{3+} -Ionen im Unterschuss vorliegenden Cu^{2+} -Ionen verdeutlicht. Eine Erhöhung des Stoffmengenverhältnisses der Edukte auf 1,5 (PBA_Cu1,5) bzw. 2,5 (PBA_Cu2,5) resultiert direkt in einer Erhöhung des Cu:Fe-Verhältnis im Niederschlag auf 1,24:1 bzw. 1,42:1. Im Vergleich zu den vorhergehenden Systemen liegt dieser Wert für PBA_Cu1,5 unterhalb des charakteristischen Cu:Fe-Verhältnis für reine PBA. Ein dem zugrundeliegender, im Vergleich zu den vorhergehenden Systemen verringerter Cu-Gehalt bzw. erhöhter Fe-Gehalt kann analog zum Mn-basierten System auf einen unvollständigen Umsatz von CuSO_4 zum PBA und das Vorkommen des löslichen Cu-PBA $\text{K}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ in PBA_Cu1,5 zurückgeführt werden. Außerdem konnte in PBA_Cu1,5 eine Kalium-Konzentration von ca. 9 mol-% nachgewiesen werden. Nichtsdestotrotz kann die Annahme getroffen werden, dass in PBA_Cu1,5 und insbesondere in PBA_Cu2,5 das unlösliche Cu-basierte PBA

4 | Ergebnisse und Diskussion

$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ in unterschiedlichen Anteilen vorliegt. Ein im Vergleich zu PBA_Cu0,5 verringerter Kaliumgehalt in PBA_Cu2,5 von ca. 2 mol-% unterstützt diese Annahme.

Tab. 4.42: Zusammensetzung der Cu-basierten PBA-Proben mit verändertem Cu-Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		
	Cu / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Cu / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	Cu:Fe-Verhältnis
PBA_Cu0,5	33,2	66,8	51,2	48,8	1,05:1
PBA_Cu1,5	60,0	40,0	55,4	44,6	1,24:1
PBA_Cu2,5	71,4	28,6	58,6	41,4	1,42:1

^a Werte berechnet aus der Edukteinwaage.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{\text{Fe}} + n_{\text{Cu}}$).

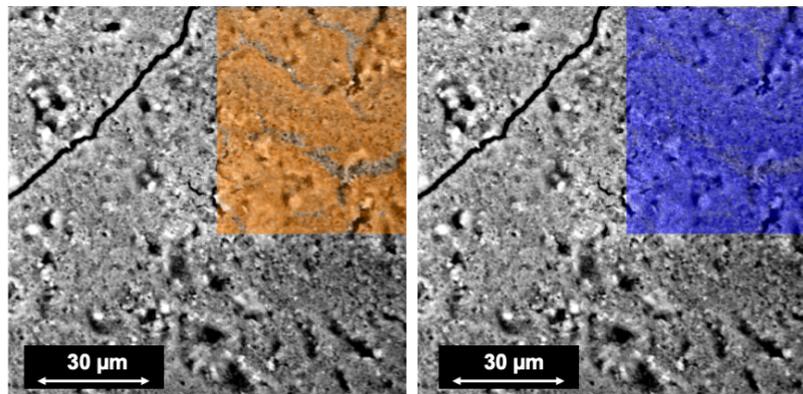


Abb. 4.78: SEM-EDX-Aufnahmen der Probe PBA_Cu1,5 mit Element-Mapping für Cu (orange) und Fe (blau).

Abb. 4.78 zeigt die SEM-EDX-Aufnahme der Probe PBA_Cu1,5 mit Element-Mapping für Cu (orange) und Fe (blau). Dabei ist deutlich erkennbar, dass beide Elemente homogen über die Oberfläche verteilt vorliegen. Es sind weder Agglomerate, noch Bereiche mit verringerter Konzentration eines Elements erkennbar. Dies lässt folglich die Annahme zu, dass PBA_Cu1,5 fast vollständig aus dem Cu-basierte PBA $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ besteht und keine Agglomerate bzw. Kristallite der Edukte $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in der getrockneten Probe vorliegen. Weiterhin konnte mittels SEM-EDX der in der Probe vorliegende Kaliumgehalt, im vernachlässigbaren Bereich unterhalb des Messfehlers detektiert werden (hier nicht gezeigt).

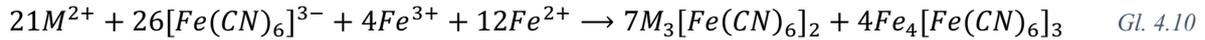
4.2.6 Co-Fällung von Preußisch Blau und Preußisch Blau Analoga

Die Ergebnisse der Elementaranalyse für die Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA in Kap. 4.2.1 bis Kap. 4.2.5 zeigten bereits, dass oberhalb eines molaren Verhältnisses der Edukte von 1,5:1 das molare Verhältnis von M zu Fe im Fällungsprodukt unabhängig vom Ausgangsverhältnis ist. In nahezu jedem Fall konnte ein molares M:Fe-Verhältnis von 3:2 erhalten werden, was vor dem Hintergrund der Ladungsneutralität stets zur Summenformel $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (mit $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Cu) führt. Die thermische Umwandlung dieser PBA zu Übergangsmetall-basierten Spinellen der Formel AB_2O_4 hätte zur Folge, dass stets ein Überschuss einer Übergangsmetall-Oxid-Spezies im finalen Produkt vorliegt. Für die Synthese phasenreiner Spinelle wird somit ein molares M:Fe-Verhältnis von 1:2 entsprechend der idealen Summenformel der Ferritspinelle (MFe_2O_4 mit $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Cu) benötigt.

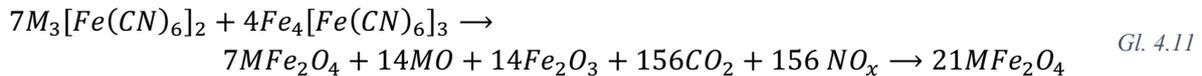
Zum Erreichen dieses molaren Verhältnisses wurde, auf Grundlage des vorhergehenden Abschnitts zu der Synthese reiner PBA, der Ansatz der Co-Fällung verfolgt. Hintergrund dieser Methode ist die simultane Fällung des zu synthetisierten PBA ($\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ mit $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Co}$ und Cu) und

reinem Preußisch Blau ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) durch die Zugabe einer wässrigen Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ zu einer wässrigen Lösung des entsprechenden Übergangsmetallsulfats ($MSO_4 \cdot xH_2O$) und Eisen(II)-Sulfat ($FeSO_4 \cdot 6H_2O$). Die Entstehung des reinen PB erfolgt durch die Reaktion von $K_3[Fe(CN)_6]$ mit $FeSO_4 \cdot 6H_2O$, wobei in einem ersten Schritt das lösliche Berliner Blau $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ gebildet wird. Erst durch einen Überschuss von Fe^{3+} (aus $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) kommt es zu einer Folgereaktion und der Bildung des reinen PB ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) [71].

Durch gezielte Wahl der molaren Verhältnisse der Edukte kann nach der Gesamtreaktionsgleichung (Gl. 4.10) im entstehenden Niederschlag ein molares Verhältnis von $M:Fe$ von 3:2 erreicht werden.



Während der anschließenden thermischen Behandlung kann durch die Zersetzung des PBA sowohl die Übergangsmetall-Spinell-Spezies, als auch infolge des Übergangsmetall-Überschusses im PBA das Übergangsmetalloxid erzeugt werden. Die Zersetzung des reinen Preußisch Blau führt jedoch zur Entstehung von Eisen(II)-Oxid, welches während der thermischen Behandlung mit dem Übergangsmetalloxid letztendlich zum Übergangsmetallspinell umgesetzt werden kann (Gl. 4.11).



Die Untersuchung der elementaren Zusammensetzung der getrockneten Produkte der Co-Fällung erfolgte mittels EDX. Weiterhin wurden die getrockneten Proben nach vorheriger Kalzinierung bei 1000°C für 2 h mittels ICP-OES hinsichtlich der Zusammensetzung und des molaren Verhältnisses von $M:Fe$ untersucht. Die Ergebnisse der Elementaranalyse, sowie die daraus berechneten molaren Verhältnisse $M:Fe$ sind in Tab. 4.43 gezeigt.

Tab. 4.43: Zusammensetzungen der Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA aus der Co-Fällung mit Preußisch Blau (PB) und das entsprechende molare $M:Fe$ -Verhältnis (mit $M = Zn, Ni, Mn, Co, Cu$) aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.

Probe	Theoretischer Wert ^a		EDX		ICP-OES		$M:Fe$
	Fe / mol-% ^b	M / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	M / mol-% ^b	Fe / mol-% ^b	M / mol-% ^b	
PBA_ZnFe			67,9	32,1	--	--	0,47 (EDX)
PBA_ZnFe-1000/2	66,6	33,4	--	--	65,0	35,0	0,54 (ICP)
PBA_NiFe			68,9	31,1	--	--	0,45 (EDX)
PBA_NiFe-1000/2	66,7	33,3	--	--	65,1	34,9	0,54 (ICP)
PBA_MnFe			63,8	36,2	--	--	0,57(EDX)
PBA_MnFe-1000/2	66,5	33,5	--	--	63,1	36,9	0,58 (ICP)
PBA_CoFe			65,9	34,1	--	--	0,51 (EDX)
PBA_CoFe-1000/2	66,7	33,3	--	--	67,0	33,0	0,49 (ICP)
PBA_CuFe			68,5	31,5	--	--	0,46 (EDX)
PBA_CuFe-1000/2	66,7	33,3	--	--	64,1	35,9	0,56 (ICP)

^a Werte berechnet aus der Einwaage der Edukte.

^b bezogen auf die Gesamtstoffmenge ($n_{Fe} + n_M$).

Die Co-Fällung von PBA und PB liefert, sowohl in den Trockenprodukten ($M_3[Fe(CN)_6]_2$ und $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), als auch im kalzinierten Produkt (MFe_2O_4) ein molares $M:Fe$ -Verhältnis von 0,45 bis 0,58. Der berechnete Wert liegt nahe dem molaren Verhältnis im reinen MFe_2O_4 -Spinell ($M:Fe = 0,5$). Mit Ausnahme der Probe PBA_CoFe liegen die $M:Fe$ -Verhältnisse aus der ICP-OES-Untersuchung oberhalb des Verhältnisses aus der EDX-Untersuchung, was auf die Detektion eines höheren Übergangsmetallgehalt bei der ICP-Analyse zurückzuführen ist. Bereits zuvor wurde für diese Beobachtung auf die Oberflächenempfindlichkeit der EDX-Untersuchung und eine Anreicherung der Fe -Atome an der Oberfläche der Probe zurückgeführt. Dabei erfolgt die Bestimmung der Konzentration lediglich in den äußeren Schichten der Probe. Mittels ICP-Untersuchung wird hingegen eine Konzentration der betrachteten Atom-Spezies über die gesamte Probe gemessen. Ferner sind die Abweichungen zwischen der gemessenen Elementkonzentration und der aus der Einwaage berechneten theoretischen Konzentration für die Übergangsmetalle und Eisen als marginal zu betrachten und liegen im Bereich zwischen 0,8 mol-% und 2,7 mol-% (EDX) bzw. 0,3 mol-% und 3,4 mol-% (ICP). Infolge des detektierten molaren $M:Fe$ -Verhältnisses von ca. 0,5 kann somit davon ausgegangen werden, dass die Methode der Co-Fällung von PB und PBA zur Synthese eines nahezu phasenreinen Spinells geeignet ist. Eine finale Bestätigung dieser Annahme kann jedoch nur mittels weiterer geeigneter Charakterisierungsmethoden nach der thermischen Behandlung (z.B. XRD) erfolgen.

Abb. 4.79 zeigt die Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit Preußisch Blau. Die entsprechenden Texturdaten aus der Quecksilber- porosimetrie sind in Tab. 4.44 zusammengefasst.

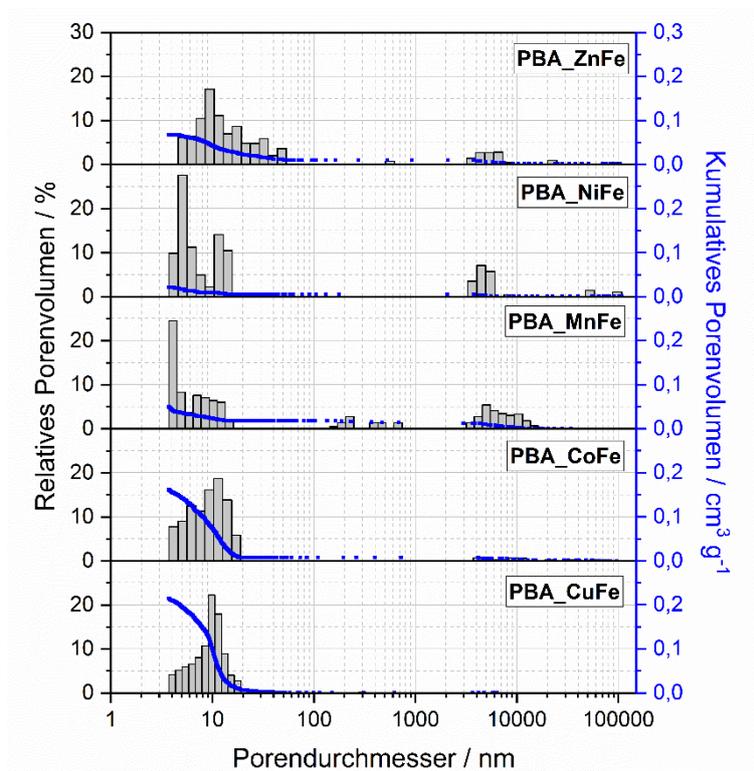


Abb. 4.79: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit Preußisch Blau (PB).

Tab. 4.44: Texturdaten aus der Quecksilber- porosimetrie für die Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d _p / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹	d _p / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹
PBA_ZnFe	34,6	0,06	--	--
PBA_NiFe	5,3	0,02	--	--
PBA_MnFe	8,4	0,03	--	--
PBA_CoFe	13,2	0,15	--	--
PBA_CuFe	11,0	0,21	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße

Die Porengrößenverteilung der Übergangsmetallbasierten PBA aus der Co-Fällung mit PB zeigen, dass alle Proben monomodale Porensysteme mit Porengrößen im Mesoporenbereich aufweisen. Lediglich die Probe PBA_ZnFe besitzt einen geringen Makroporenanteil im Bereich zwischen 50 nm und 60 nm. Die in Abb. 4.79 gezeigten Porenverteilungen zeigen, im Fall der Mn-, Ni- und Zn-basierten Proben, das Vorkommen von Makroporen oberhalb von 3000 nm auf. Diese können aufgrund ihrer Größe nicht dem PBA-Porensystem oder den Verbund agglomerierter PBA-Partikel zugeordnet werden. Ferner sind diese Poren auf makroskopische Partikelzwischenräume zwischen den einzelnen Granulatpartikeln zurückzuführen. Während der Quecksilber- porosimetrie wird das Granulat kompaktiert und die daraus resultierenden Hohlräume zwischen den frei vorliegenden Partikeln werden als Poren detektiert. Der mittlere Porendurchmesser liegt für alle Systeme mit Ausnahme des Zn-basierten Systems im Mesoporenbereich unterhalb von 15 nm. PBA_ZnFe weist infolge der breiteren Porengrößenverteilung einen mittleren Porendurchmesser von 34,6 nm auf.

Die Porenvolumina der PBA aus der Co-Fällung liegen im Bereich von 0,02 cm³·g⁻¹ bis 0,21 cm³·g⁻¹, wobei die Cu-basierte Probe PBA_CuFe das höchste Porenvolumen und die Ni-basierte Probe PBA_NiFe das geringste Porenvolumen aufweist. Ferner können die Proben PBA_ZnFe, PBA_NiFe und PBA_MnFe aufgrund des Porenvolumens unterhalb von 0,1 cm³·g⁻¹ an dieser Stelle als unporös in den Messgrenzen der Quecksilber- porosimetrie betrachtet werden. Eventuell vorhandene Mikroporen bzw. Mesoporen unterhalb von 3,6 nm können mit weiteren komplementären Methoden wie z.B. Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption nachgewiesen werden, worauf im Nachfolgenden eingegangen wird.

Im Vergleich mit den reinen PBA aus 4.2.1 bis 4.2.5 ist insbesondere im Fall der Zn-, Mn-, Co- und Cu-basierten Proben eine deutliche Abnahme der Porengröße und des Porenvolumens erkennbar. Anhand des Gesamtporenvolumens lässt sich dabei eine Abnahme von 92 % (Zn-basiert), 89 % (Ni-basiert), 94 % (Mn-basiert), 46 % (Co-basiert) und 68 % (Cu-basiert) erkennen. Eine genaue Aussage über die Grundlagen für diese Abnahme des Porendurchmessers und Porenvolumens kann an dieser Stelle nicht getroffen werden. Eine denkbare Erklärung ist, dass infolge der parallelen Fällung von PBA und PB eine breite Partikelgrößenverteilung in der Suspension entsteht. Daraus ergibt sich eine Abscheidung einer der beiden Spezies nebeneinander, was zu einer Verdichtung des resultierenden Niederschlags führt. Kleine Partikel lagern sich dabei in den zwischenpartikulären Hohlräumen ein und wachsen dort durch Agglomeration mit größeren Partikelverbänden zusammen. Die daraus resultierende Porenstruktur ist durch eine geringe Porosität gekennzeichnet und besitzt infolgedessen keine Makroporen oder Poren im oberen Mesoporenbereich.

Zur weiteren Betrachtung der resultierenden Porenstruktur wurden die aus der Co-Fällung entstandenen PBA/PB-Fällungsprodukte mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die

entsprechenden Stickstoffsorptionsisothermen, sowie die Texturdaten sind in Abb. 4.80 bzw. Tab. 4.45 dargestellt.

Dabei ist zu erkennen, dass die *Cu*-, *Co*- und *Ni*-basierten Proben Typ IV-Isothermen aufweisen, wobei sich die dabei auftretenden Hysteresen dem Typ H2 zuordnen lassen. Dabei zeigt sich vom *Cu*- über das *Co*-basierte hin zum *Mn*-basierten System eine deutliche Abnahme des adsorbierten Volumens, welches direkt mit der jeweils geringeren BET-Oberfläche und dem Porenvolumen korreliert. Es konnten weiterhin BET-Oberflächen von $241 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen werden. Das entsprechende Porenvolumen liegt im Bereich zwischen $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (PBA_NiFe) und $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (PBA_CuFe) und steht in guter Übereinstimmung mit den mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessenen Porenvolumina. Die für mesoporöse Materialien charakteristische Typ IV-Isotherme bestätigt somit die Beobachtungen der Quecksilber-Pososimetrie, dass die vorliegenden *Cu*-basierten, *Co*-basierten und *Ni*-basierten PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung lediglich mesoporös sind und die Porenstruktur auf die aus der Kristallstruktur von PBA resultierenden Poren zurückzuführen ist. Die Isothermen der Proben PBA_NiFe, PBA_CoFe und PBA_CuFe zeigen H2-Hysteresen, welche charakteristisch für Poren mit schmalen Zugängen und größeren Hohlräumen sind. Diese Aussage kann jedoch nicht generalisiert getroffen werden und Netzwerkeffekte müssen zur genaueren Interpretation betrachtet werden [193]. Die Probe PBA_CuFe weist einen Mikroporenanteil auf, welcher über den steilen Anstieg im unteren p/p_0 -Bereich detektiert wird. Dieser Anstieg ist bei den Proben PBA_CoFe und PBA_NiFe schwächer ausgeprägt bzw. nicht vorhanden, was auf einen rein mesoporösen Charakter dieser Proben hindeutet.

Ein sehr großer Mikroporenanteil wird bei der *Zn*-basierten Probe PBA_ZnFe infolge des starken Anstiegs des adsorbierten Volumens im p/p_0 -Bereich unterhalb von 0,1 angedeutet und lässt sich auf die Fehlstellen der *Zn*-PBA-Kristallstruktur zurückführen. Der verglichen mit den anderen hier betrachteten Systemen große Mikroporenanteil spiegelt sich weiterhin in der großen BET-Oberfläche ($346 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) und dem erhöhten Porenvolumen von $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ wider. Das Porenvolumen ist dabei um ein Vierfaches größer als das mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessene Porenvolumen der Probe PBA_ZnFe und lässt sich auf die tiefer liegende untere Messgrenze der Stickstoffsorption zurückführen. Infolge des steilen Anstiegs der Adsorptionsisotherme im unteren p/p_0 -Bereich kann die Stickstoffisotherme der Probe PBA_ZnFe dem für mikroporöse Materialien charakteristischen Typ I zugeordnet werden. Dabei lässt sich ein weiterer Anstieg des Adsorptionsvolumens im oberen p/p_0 -Bereich ($> 0,97$) erkennen, welcher auf die bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie nachgewiesenen Poren im Porengrößenbereich bis 60 nm zurückzuführen ist.

Die *Mn*-basierte Probe PBA_MnFe zeigt nahezu keinen Anstieg des adsorbierten Volumens, was zur Entstehung einer Typ II-Isotherme ohne das Auftreten einer charakteristischen Hysterese führt. Die geringe Adsorption lässt sich auf die, bereits mittels Quecksilber-Pososimetrie angedeuteten nicht vorhandene Porosität der Probe zurückführen. Dies spiegelt sich in der geringen BET-Oberfläche von $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und dem geringen Porenvolumen von $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ wider. Letzteres korreliert dabei sehr gut mit dem mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessenen Porenvolumen ($0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) und liegt im Bereich des Messfehlers der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption. Grundsätzlich bestätigt die Stickstoffsorption die bereits bei der Quecksilber-Pososimetrie getroffenen Annahmen, dass die aus der Co-Fällung resultierenden PBA/PB-Komposite lediglich Mesoporen (PBA_CuFe, PBA_CoFe und PBA_NiFe) aufweisen und keine bzw. äußerst wenige Makroporen vorliegen. Ferner konnten für die Systeme PBA_ZnFe und PBA_CuFe Meso- und Mikroporen im Bereich unterhalb von 3,6 nm nachgewiesen werden.

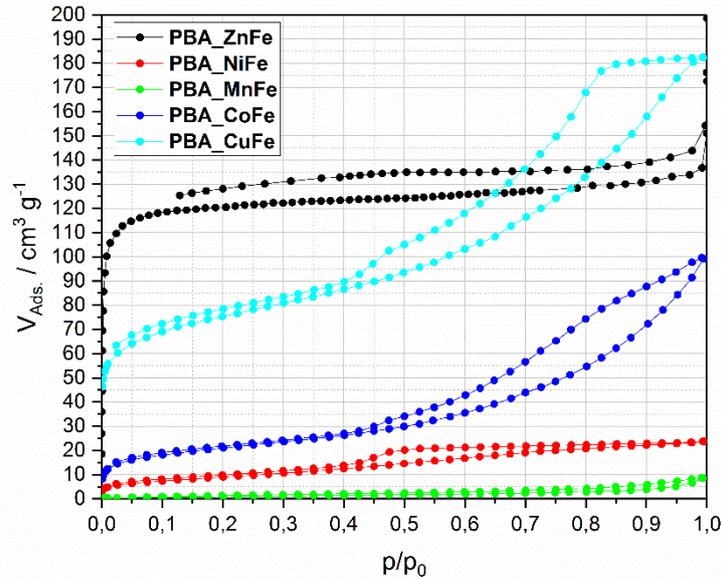


Abb. 4.80: Stickstoff-Isothermen der Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierte PBA aus der Co-Fällung mit PB.

Tab. 4.45: Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB.

Probe	BET-Oberfläche	Spez. Porenvolumen
	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_ZnFe	346	0,24
PBA_NiFe	34	0,04
PBA_MnFe	4	0,01
PBA_CoFe	73	0,15
PBA_CuFe	241	0,28

Weiterhin konnte mittels Elektronenmikroskopie eine bildgebende Methode zur Untersuchung der Morphologie und der Struktur der PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung angewendet werden. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA/PB-Komposite sind in Abb. 4.81 dargestellt.

Alle Proben weisen bei den verwendeten Vergrößerungen eine unporöse Oberfläche auf, wobei keine Makroporen oder partikuläre Strukturen erkennbar sind. Dies deutet auf einen hohen Agglomerationsgrad der Proben und auf eine verstärkte Verdichtung der Probenoberfläche infolge des „Zusammenwachsens“ der PBA- und PB-Partikel während der Fällung und Kristallisation hin. Lediglich die Probe PBA_CuFe zeigt eine leicht poröse Struktur mit Poren im Bereich von 1 - 1,5 μm , wobei ein partikulärer Charakter der Probe angedeutet ist. Die in Abb. 4.81 bei PBA_CuFe erkennbaren Makroporen konnten jedoch mittels der vorhergehenden Charakterisierungsmethoden nicht nachgewiesen werden und lassen die Schlussfolgerung zu, dass Poren dieser Größe lediglich in den äußeren Schichten der Probe vorkommen und der Kern der Probe nahezu unporös ist. Ein ähnlich partikulärer Charakter lässt sich bei PBA_NiFe und PBA_MnFe erkennen, wobei jedoch infolge der verstärkten Agglomeration die Oberfläche der Probe unporös erscheint. Die Probe PBA_ZnFe zeigt eine deutlich glattere Oberfläche, wobei weder Poren, noch einzelne Partikel oder Partikelverbände erkennbar sind, sodass für PBA_ZnFe ein erhöhter Agglomerationsgrad und eine deutlich gesteigerte Verdichtung der Partikel angenommen werden kann. Diese Probe zeigt infolge der Co-Fällung mit PB die deutlichste Veränderung der Morphologie. Die reine PBA-Probe (Kap. 4.2.1) wies zuvor eine stark

partikuläre Struktur auf, wobei eine teils undefinierte Porenstruktur durch die Zwischenräume der agglomerierten Partikelverbände gebildet wurde. Weiterhin weisen die *Zn*-, *Ni*- und *Mn*-basierten Proben deutliche Risse in der betrachteten Oberfläche auf, welche auf die auftretende mechanische Belastung durch die Kapillarkräfte während der Trocknung entstehen.

Die Probe PBA_CoFe weist ebenfalls eine unporöse Oberfläche auf, wobei ähnlich zu PBA_ZnFe keine Partikel oder Partikelverbände erkennbar sind. Die Oberfläche ist jedoch verglichen mit PBA_ZnFe weniger glatt und weist einen eher rauen Charakter auf. Infolge der verstärkten Agglomeration und Verdichtung der Probe lassen sich kammartige Erhebungen auf der Oberfläche erkennen, welche an eine „Verschmelzung“ der Partikel erinnern und vermutlich aus der Anlagerung kleinerer Partikel an der Oberfläche und deren Agglomeration resultieren. Eine genaue Aussage zur Erklärung dieser kammartigen Strukturen kann jedoch an dieser Stelle nicht getroffen werden.

Insgesamt weisen jedoch die PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung homogen strukturierte Oberflächen auf. Es sind weder einzelne Kristallite oder weitere größerer nicht in die Struktur eingebaute Partikel der PBA- oder PB-Spezies auf der Oberfläche erkennbar. Jedoch lässt die unporöse Struktur die Schlussfolgerung zu, dass es sich bei diesen Proben um unporöse oder rein mikro- bzw. mesoporöse Materialien handelt. Diese Erkenntnis legt den Schluss nahe, dass für die Synthese makroporöser bzw. hierarchisch strukturierter PBA mit einem molaren *M:Fe*-Verhältnis von 1:2 der Zusatz strukturdirigierender Agenzien oder weitere Nachbehandlungen notwendig sind.

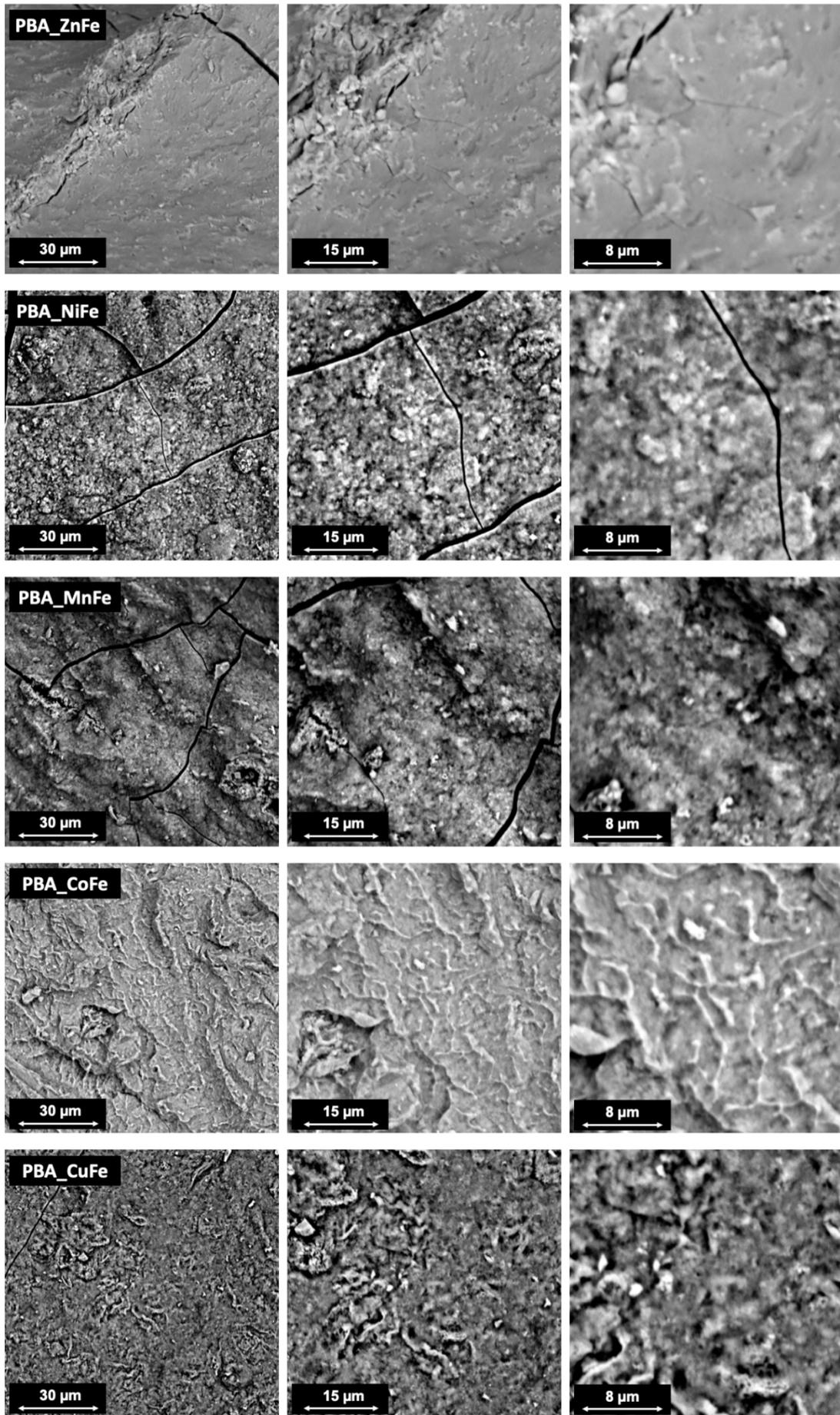


Abb. 4.81: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Zn-, Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierte PBA aus der Co-Fällung mit PB.

4.2.7 Beeinflussung der Porenstruktur des PBA/PB-Komposits

Es konnte zuvor gezeigt werden, dass die *Zn*-, *Ni*-, *Mn*-, *Co*- und *Cu*-basierten PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung unporös (*Mn*-basiert) bzw. mikro-mesoporös (*Zn*-basiert, *Ni*-basiert, *Co*-basiert und *Cu*-basiert) sind. In Kap. 2.2.2 wurden bereits verschiedene Möglichkeiten vorgestellt Einfluss auf die Porenstruktur von PB zu nehmen. Im Nachfolgenden werden der Einfluss des Zusatzes von *N,N*-Dimethylformamid, sowie der Einfluss einer solvothormalen Nachbehandlung des Fällungsproduktes auf die resultierende Porenstruktur vorgestellt und diskutiert.

Zusatz von *N,N*-Dimethylformamid

Der Zusatz von DMF, zur Veränderung der PBA-Porenstruktur ist bereits seit einiger Zeit bekannt und wurde vielfach in der Literatur beschrieben [123-125, 130]. Die dabei untersuchten Systeme waren meist *Ni*- bzw. *Cu*-basierte PBA, wobei eine Untersuchung eines variablen DMF-Gehaltes bisher noch nicht durchgeführt wurde. Dieser Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit anhand der *Zn*-basierten Probe aus der Co-Fällung mit PBA (PBA_ZnFe) im nachfolgenden Abschnitt untersucht. Dazu wurde in erster Linie der Einfluss von DMF im Konzentrationsbereich von 0 Vol.-% bis 20 Vol.-% mittels Quecksilber- porosimetrie untersucht. Oberhalb eines DMF-Gehalts von 20 Vol.-% kam es aufgrund der reduzierten Löslichkeit in der DMF/Wasser-Mischung zum unvollständigen Lösen der Edukte. Die entsprechenden Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven sind in Abb. 4.82 gezeigt. Die dazugehörigen Texturdaten sind in Tab. 4.46 zusammengefasst. Die Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven, sowie entsprechende Texturdaten der weiteren Systeme (*Ni*-basiert, *Mn*-basiert, *Co*-basiert und *Cu*-basiert) sind im Anhang (Abb. A.1, Abb. A.2, Abb. A.3, Abb. A.4, Tab. A.1) gezeigt.

Anhand von Abb. 4.82 ist eine deutliche Beeinflussung durch DMF sowohl in Bezug auf die Porengröße, als auch auf das Porenvolumen der *Zn*-basierten PBA/PB-Komposite erkennbar. Durch den Zusatz von 10 Vol.-% DMF konnte der mittlere Porendurchmesser um das 2,5-fache von 34,6 nm auf 91,9 nm erhöht werden, was zu einer Abnahme des Mesoporenanteils und der Zunahme des Makroporenanteils im PBA führt. Das Porenvolumen konnte um das 15-fache von $0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0,92 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gesteigert werden. Weiterhin spiegelt sich der erhöhte Makroporenanteil in PBA_ZnFe-DMF10 in einem Makroporenvolumen von $0,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, gegenüber einem Mesoporenvolumen von $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ wider, was einer Erhöhung des Verhältnisses von Makro- zu Mesoporenvolumen von 0,15:1 auf 8,2:1 entspricht.

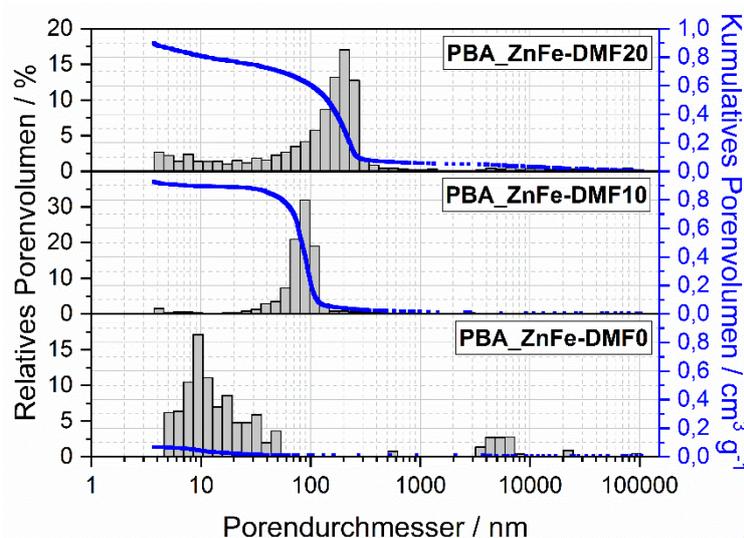


Abb. 4.82: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der *Zn*-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei Variation des DMF-Gehaltes.

Tab. 4.46: Texturdaten aus der Quecksilber- porosimetrie für die Zn-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei verändertem DMF-Gehalt.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d _p / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹	d _p / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹
PBA_ZnFe-DMF0	34,6	0,06	--	--
PBA_ZnFe-DMF10	91,9 ^c	0,92 ^c	--	--
PBA_ZnFe-DMF20	230,8 ^c	0,89 ^c	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße.

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße.

^c Werte für den Bereich zwischen 1 und 100000 nm Porengröße, da keine Trennung in Primär- und Sekundärporen vorgenommen werden konnte.

Eine weitere Erhöhung der DMF-Konzentration auf 20 Vol.-% resultiert in einer weiteren Erhöhung des mittleren Porendurchmessers um einen Faktor von 2,5 nm auf 230,8 nm. Wobei jedoch eine Verbreiterung der Porenverteilung eintritt. Entgegen der Probe PBA_ZnFe-DMF10 lassen sich bei PBA_ZnFe-DMF20 Mesoporen im Bereich von 3,6 nm bis 50 nm erkennen. Eine weitere Erhöhung des Gesamtporenvolumens konnte dabei nicht verzeichnet werden. Dieses lag bei 0,89 cm³·g⁻¹, wobei das Makroporenvolumen bei 0,70 cm³·g⁻¹ und das Mesoporenvolumen bei 0,19 cm³·g⁻¹ betrug. Das Volumenverhältnis von Makro- zu Mesoporen betrug infolgedessen 3,7:1.

Der Mechanismus der Poreneinflussung durch DMF ist nicht vollständig aufgeklärt. Yue et al. beschrieben diesen jedoch wie folgt (vgl. Kap. 2.2.2). Während der Fällung kommt es im Frühstadium der Kristallisation zur Erzeugung von Nanokristallen, welche im Anschluss mesoporöse Aggregate bilden. Durch den Zusatz von DMF kann dabei eine Stabilisierung der Nanopartikel und der Nanoaggregate erfolgen. Dies geschieht durch eine Anlagerung von DMF an der PBA-Oberfläche, wobei DMF über die Amidgruppe an die Metallzentren koordiniert. Die Stabilisierung resultiert dabei aus der Reduzierung der Oberflächenspannung. Infolgedessen wird eine spontane Agglomeration der Nanoaggregate und Nanopartikel unterdrückt. Diese Stabilisierung kann jedoch aufgrund der hohen Oberflächenenergie und unvollständigen DMF-Bedeckung nicht dauerhaft aufrechterhalten werden. Dies führt dazu, dass die stabilisierten Nanoaggregate kontrolliert wachsen und die Agglomeration langsam und kontrolliert erfolgt. Durch diese Verzögerung und Kontrolle kommt es zur Agglomeration größerer Partikelverbände und somit zu einer Vergrößerung der zwischenpartikulären Hohlräume, welche in den hier untersuchten PBA-Proben die Porenstruktur bilden [123-126]. Schematisch ist dieser Prozess in Abb. 4.83 dargestellt.

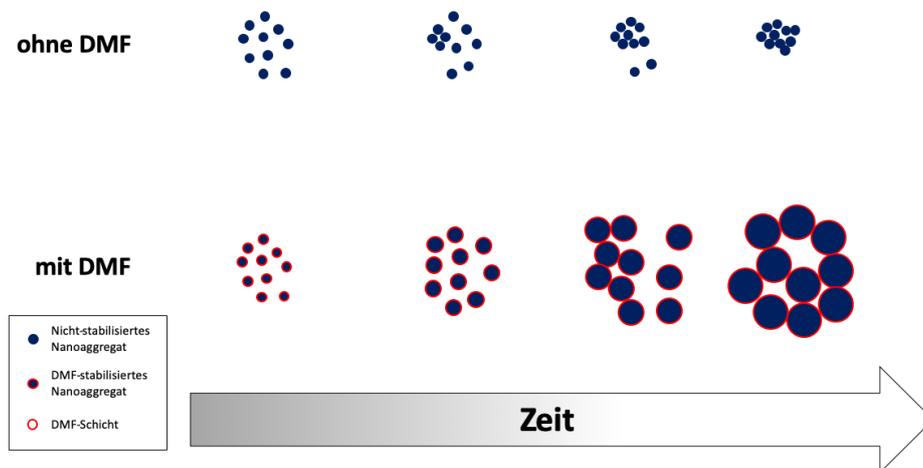


Abb. 4.83: Schematische Darstellung der Stabilisierung mittels DMF.

4 | Ergebnisse und Diskussion

Dieser Effekt ist deutlich beim Vergleich von PBA_ZnFe-DMF0 und PBA_ZnFe-DMF10 erkennbar. Infolge des DMF-Zusatzes kommt es zur Bildung größerer PBA-Partikel und -Partikelverbände, welche nachfolgend agglomerieren und größere Partikelzwischenräume bilden. Die erneute Bildung von Mesoporen bei Verwendung von 20 Vol.-% lässt sich auf die erhöhte Bedeckung und der daraus resultierenden verstärkten Stabilisierung der Nanoaggregate und Nanopartikel zurückführen, wobei ein Wachstum gehemmt wurde. Infolgedessen liegen im resultierenden PBA/PB-Komposit auch Agglomerate kleinerer (verstärkt stabilisierter) Aggregate vor und die resultierende Porenstruktur weist neben größeren Makroporen weiterhin kleinere Mesoporen auf.

Weiterhin wurde die Beeinflussung der Porenstruktur und der resultierenden BET-Oberfläche durch den Zusatz von DMF mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die entsprechenden Stickstoffsorptionsisothermen sind in Abb. 4.84 dargestellt und die dazugehörigen Texturdaten sind in Tab. 4.47 zusammengefasst. Die Isothermen und Texturdaten der weiteren Systeme (*Ni*-basiert, *Mn*-basiert, *Co*-basiert und *Cu*-basiert) sind im Anhang (Abb. A.5, Abb. A.6, Abb. A.7, Abb. A.8, Tab. A.2) gezeigt.

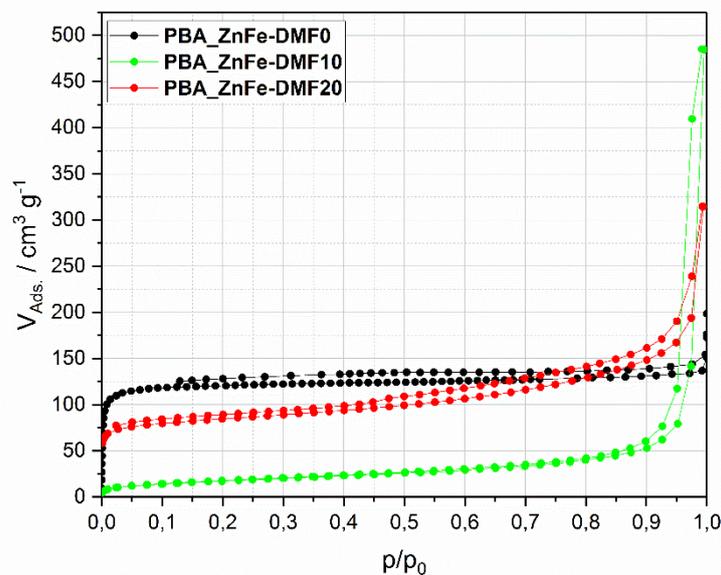


Abb. 4.84: Stickstoffsorptionsisothermen der Zn-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

Tab. 4.47: Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Zn-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei verändertem DMF-Gehalt.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_ZnFe-DMF0	346	0,22
PBA_ZnFe-DMF10	64	0,75
PBA_ZnFe-DMF20	272	0,49

Wie bereits in Kap. 4.2.6 gezeigt, weist die Probe PBA_ZnFe-DMF0 eine für mikroporöse Materialien charakteristische Typ I Isotherme auf, welche durch einen starken Anstieg des adsorbierten Volumens im unteren p/p_0 -Bereich verdeutlicht wird. Der Zusatz von DMF führt zu einer Abnahme des adsorbierten Volumens und zu einer Veränderung hin zu einer Typ IV-Isotherme im Übergang zu einer Typ II-Isotherme. Das Vorkommen eines erhöhten Makroporenanteils führt zu einem Anstieg im oberen p/p_0 -Bereich ab ca. 0,9. Weiterhin lassen sich bei den DMF-haltigen Proben PBA_ZnFe-DMF10 und

PBA_ZnFe-DMF20 Hysteresen des Typs H3 erkennen, welche auf die aggregatartige Struktur der Proben mit plättchenförmigen Partikeln und schlitzförmigen Poren schließen lässt [193]. Analog zur Probe PBA_ZnFe-DMF0 zeigt die mit 20 Vol.-% DMF synthetisierte Probe PBA_ZnFe-DMF20 das Vorkommen von Mikroporen, wobei sich dies in einem Anstieg des adsorbierten Volumens im unteren p/p_0 -Bereich widerspiegelt. Die Mikroporen konnten aufgrund der unteren Messgrenze der Quecksilber-Pososimetrie bisher nicht beobachtet werden und sind, wie bereits erläutert, auf Defekte innerhalb der PBA bzw. PB-Kristallstruktur zurückzuführen (vgl. Kap. 2.2.2). Dieser Mikroporenanteil ist bei der Probe PBA-ZnFe-DMF10 nicht erkennbar, was in Verbindung mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie für die nahezu vollständige Makroporosität der Probe spricht. Diese Makroporosität resultiert in der verringerten spezifischen BET-Oberfläche von $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Analog dazu führt der Mikroporenanteil bzw. Mesoporenanteil der Proben PBA_ZnFe-DMF0 und PBA_ZnFe-DMF20 zu einer höheren BET-Oberfläche von $346 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $272 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Das Porenvolumen letzterer Probe weist eine starke Abweichung (ca. 45 %, $0,40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) von dem mittels Quecksilber-Pososimetrie gemessenen Porenvolumen auf, was auf den erhöhten Makroporenanteil und den größeren Messbereich der Quecksilber-Pososimetrie zurückzuführen ist. Analog ist dies ebenfalls der Grund für das abweichende Porenvolumen der Probe PBA_ZnFe-DMF10.

Der Einfluss des strukturdirigierenden Additivs DMF auf die Struktur der Zn-basierten PBA-Probe aus der Co-Fällung mit PB wurde weiterhin mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben PBA_ZnFe-DMF0, PBA_ZnFe-DMF10 und PBA_ZnFe-DMF20 sind in Abb. 4.85 dargestellt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten Proben sind im Anhang (Abb. A.9, Abb. A.10, Abb. A.11, Abb. A.12) gezeigt.

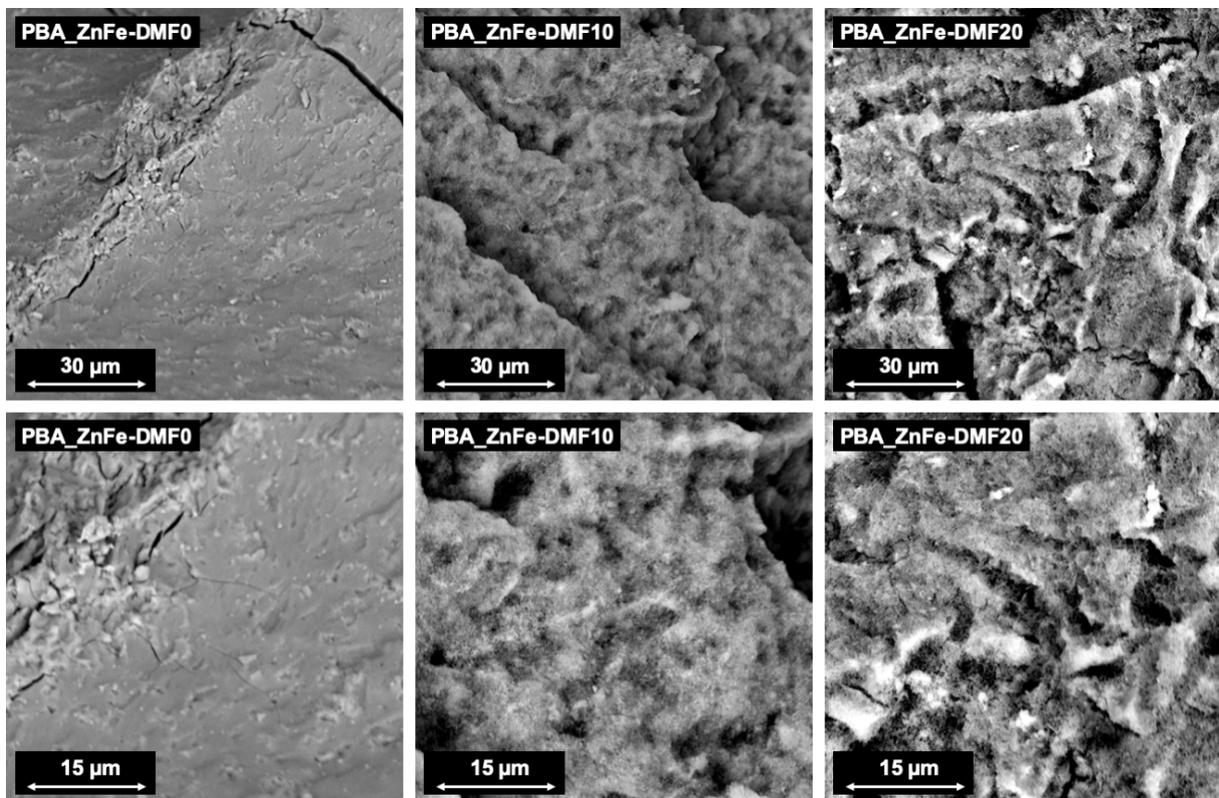


Abb. 4.85: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Zn-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

Es ist dabei ein deutlicher Einfluss auf die betrachtete Oberfläche der PBA-Proben zu erkennen. Die ohne Additiv hergestellte Probe PBA_ZnFe-DMF0 zeigt eine, wie bereits in Kap. 4.2.6 gezeigt, raue Oberfläche, wobei keine Makroporen bzw. vereinzelte Partikel zu erkennen sind. Infolge des Zusatzes von 10 Vol.-% DMF kommt es zur Bildung einer deutlich partikulärer Struktur in der Probe PBA_ZnFe-DMF10. Die Oberfläche ist deutlich zerklüfteter. Es lassen sich vereinzelte Agglomerate erkennen, was für einen geringeren Agglomerationsgrad als die ohne Additiv hergestellte Probe spricht. Diese Agglomerate bilden dabei über die Partikelzwischenräume die bereits mittels Quecksilber-Porosimetrie beobachtete Makroporenstruktur. Weiterhin zeigt die Probe PBA_ZnFe-DMF10 deutliche Risse im μm -Bereich, welche infolge der auftretenden Kapillarkräfte während der Trocknung entstehen, jedoch nicht als Poren mittels Quecksilber-Porosimetrie beobachtet werden konnten. Die Bildung der partikulären Aggregate bei PBA_ZnFe-DMF10, sowie der geringere Agglomerationsgrad sprechen für den bereits erläuterten Mechanismus der Strukturbeeinflussung durch DMF. Infolgedessen werden größere Partikelzwischenräume gebildet und als Poren detektiert. Die mit 20 Vol.-% DMF synthetisierte Probe zeigt ebenfalls eine zerklüftete, jedoch weniger partikuläre Struktur. Die Oberfläche besteht aus größeren Partikelagglomeraten, deren Oberfläche jedoch glatter ist als die der Probe PBA_ZnFe-DMF10. Es lassen sich jedoch deutliche Risse auf der Oberfläche bzw. größere Zwischenräume zwischen den Agglomeraten erkennen. Diese Zwischenräume konnten bereits mittels Quecksilber-Porosimetrie als Poren im Bereich von 100 nm bis 300 nm detektiert werden. Die Entstehung dieser Zwischenräume kann ebenfalls auf eine Stabilisierung durch DMF zurückgeführt werden. Hierbei findet durch den höheren DMF-Gehalt neben der Stabilisierung der einzelnen Partikel und deren kontrollierte Verbindung zu Agglomeraten, weiterhin eine Stabilisierung der größeren Partikelagglomerate statt. Infolgedessen kann ein Zusammenwachsen dieser Agglomerate zu einer glatteren Struktur ohne Agglomerat-Zwischenräume teilweise unterbunden werden. Dies führt zu schwächeren Verbindungen der einzelnen Agglomerate und zu größeren Abständen zwischen diesen, welche während der Trocknung durch die Kapillarkräfte geweitet werden.

Solvothermale Behandlung des PBA/PB-Komposits

Weiterhin wird in der Literatur die Möglichkeit der Beeinflussung der resultierenden Porenstruktur des reinen PB durch die solvothermale Behandlung des Niederschlags beschrieben [130, 210-213]. Jedoch lassen sich in der Literatur keine Veröffentlichungen bezüglich der solvothermalen Behandlung von Übergangsmetallbasierten PBA und der damit verbundenen Beeinflussung der Porenstruktur finden.

Analog zur Untersuchung des Einflusses von DMF wurde auch der Einfluss der solvothermalen Behandlung am Beispiel der Zn-basierten PBA-Probe PBA_ZnFe-DMF20 unter Zusatz von 20 Vol.-% DMF untersucht. Die Probe wurde dabei nach der Fällung für 24 h bei 120°C im Autoklaven solvothermal behandelt. In erster Linie erfolgte die Untersuchung des Einflusses mittels Quecksilber-Porosimetrie. Die resultierende Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve sind in Abb. 4.86 dargestellt. Die entsprechenden Texturdaten lassen sich in Tab. 4.48 finden. Die Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven, sowie die Texturdaten der weiteren PBA/PB-Komposite (*Ni*-basiert, *Mn*-basiert, *Co*-basiert und *Cu*-basiert) sind im Anhang (Abb. A.13, Abb. A.14, Abb. A.15, Abb. A.16, Tab. A.3) gezeigt.

Es ist anhand von Abb. 4.86 eine eindeutige Beeinflussung der Porenstruktur erkennbar. Eine Vergrößerung der mittleren Porengröße ist dabei nicht zu erkennen. Diese wird durch die solvothermale Behandlung der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 auf 94,0 nm verringert. Jedoch zeigt sich, dass die Porengrößenverteilung deutlich schmaler wird. Es ist lediglich ein geringer Mesoporenanteil bis zu einer unteren Porengröße von 20 nm erkennbar. Die resultierende Porenstruktur wird größtenteils von Makroporen im Bereich bis 300 nm aufgebaut. Weiterhin führt die solvothermale Behandlung zu einer deutlichen Erhöhung des spezifischen Porenvolumens. Im Vergleich zur unbehandelten Probe PBA_ZnFe-DMF20 steigt dieses infolge der Nachbehandlung von $0,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $1,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, was einer Zunahme von 33 % entspricht. Die Abnahme des Mesoporenanteils, sowie die Zunahme des

Makroporenanteils werden ebenfalls durch das Verhältnis von Makro- zu Mesoporenvolumen deutlich. Dieses beträgt in PBA_ZnFe-DMF20 3,7:1 und wurde bei der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 infolge der solvothermalen Behandlung auf einen Wert von 10,2:1 gesteigert.

Der Mechanismus hinter der Beeinflussung der PB- bzw. PBA-Porenstruktur durch eine solvothermale Behandlung ist in der Literatur nicht vollends geklärt und bis heute Anlass zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten. Bu et al. diskutieren dabei folgende mögliche Erklärung. Demnach erfolgt während der ersten 1,5 h die Bildung von PB- bzw. PBA-Nanopartikeln, infolge der großen Übersättigung der Lösung. Diese Nanopartikel aggregieren durch die hohe Oberflächenenergie zu irregulär geformten Aggregaten. Diese Aggregate besitzen eine raue Oberfläche, welche als Keim für die Kristallisation und Aggregation weiterer PB-Nanopartikel wirken kann. Diese kristallisieren als Nanoplättchen an der Oberfläche der Aggregate. Nach ca. 3 h können infolge dieser weiteren Selbstaggregation wabenartige Strukturen beobachtet werden, wodurch eher voluminöse Partikelaggregate gebildet werden. Im weiteren Verlauf kommt es zur Agglomeration, was dazu führt, dass größere Partikelzwischenräume gebildet werden [214].

Eine weitere Erklärung für die Entstehung eines vergrößerten Porenvolumens und der Verkleinerung der Streuung der Porengröße kann unter Betrachtung und dem Einbezug von Auflöse- und Abscheideprozessen getroffen werden. Dabei kann die Verengung der Porengrößenverteilung in erster Linie mit der Vereinheitlichung der Größe der PB- bzw. PBA-Partikel in Zusammenhang gebracht werden. Eine einheitlichere Partikelgröße führt während der Agglomeration zur Bildung von Poren (Zwischenpartikelhohlräume) mit einheitlicher Form und Größe. Die Bildung homogen geformter Partikel mit einheitlicher Größe resultiert aus dem Auflösen kleinerer Partikel, infolge einer erhöhten Löslichkeit in der überhitzten Lösung. Die dadurch erneut in Lösung befindlichen Elementarbausteine der PB- bzw. PBA-Kristalle können sich wiederum an der Oberfläche der größeren Partikel und Partikelagglomerate abscheiden, wodurch es zum Verschluss der kleineren Hohlräume (Mesoporen) in den Agglomeraten und dem weiteren Wachstum der Partikelverbände kommt. Infolgedessen können größere zwischenpartikuläre Hohlräume (Makroporen) während der Agglomeration der größeren Partikel und Poren einheitlicher Größe gebildet werden.

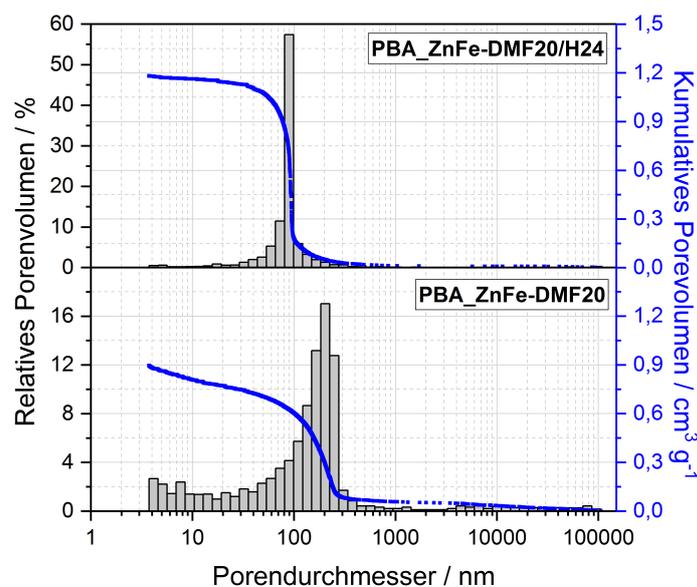


Abb. 4.86: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Zn-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermale Behandlung.

4 | Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.48: Texturdaten aus der Quecksilber- porosimetrie für die Zn-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF, mit und ohne solvothermale Behandlung.

Probe	Primärporen		Sekundärporen	
	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_ZnFe-DMF20	230,8 ^c	0,89 ^c	--	--
PBA_ZnFe-DMF20/H24	94,0 ^c	1,18 ^c	--	--

^c Werte für den Bereich zwischen 1 und 100000 nm Porengröße, da keine Trennung in Primär- und Sekundärporen vorgenommen werden konnte.

Mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption erfolgte eine weitergehende Untersuchung der Beeinflussung der Porenstruktur und BET-Oberfläche durch eine solvothermale Behandlung. Die Stickstoffsorptionsisothermen der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 ist in Abb. 4.87 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde ebenfalls die Isotherme der unbehandelten Probe PBA_ZnFe-DMF20 hinzugefügt. Die entsprechenden Texturdaten der beiden Zn-basierten PBA/PB-Komposite sind in Tab. 4.49 zusammengefasst. Die Stickstoff-Isothermen der Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung, sowie die entsprechenden Texturdaten sind im Anhang eingefügt (Abb. A.17, Abb. A.18, Abb. A.19, Abb. A.20, Tab. A.4).

Anhand von Abb. 4.87 ist der Einfluss der solvothermalen Behandlung deutlich erkennbar. In erster Linie kann dabei eine leichte Zunahme des adsorbierten Volumens beobachtet werden. Beide Isothermen lassen sich dem Typ II zuordnen und bestätigen somit die Makroporosität der Proben. Der deutlichste Unterschied ist der fehlende Anstieg im unteren p/p_0 -Bereich der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24. Diese Beobachtung spricht dafür, dass infolge der solvothermalen Behandlung eine Mikroporenbildung ausblieb bzw. Mikroporen infolge der Nachbehandlung verschwanden. Die Abwesenheit von Mikroporen lässt sich ebenfalls anhand der BET-Oberfläche erkennen. Diese beträgt $41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und ist, im Vergleich zu Probe PBA_ZnFe-DMF20, um den Faktor 6,6 verringert. Anhand des Mesoporenvolumens lässt sich ebenfalls die Makroporosität der solvothermal behandelten Probe erkennen. Nach der solvothermalen Behandlung konnte mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption ein spezifisches Porenvolumen von $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen werden, welches im Vergleich mit dem Porenvolumen aus der Quecksilber- porosimetrie um $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ abweicht. Zurückzuführen ist dies auf den größeren mittleren Porendurchmesser und die höhere obere Messgrenze der Quecksilber- porosimetrie im Vergleich zur Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption. In beiden Proben sind Hysteresen des Typs H3 erkennen, und lassen auf das Vorkommen von Aggregaten aus plättchenförmigen Partikeln und daraus resultierenden Schlitzporen schließen. Weiterhin ist infolgedessen die Annahme zulässig, dass die solvothermale Behandlung einen lediglich marginalen Einfluss auf die Partikel- und Porenform besitzt.

Die Ergebnisse der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption bestätigen die zuvor getroffenen Beobachtungen, dass es infolge der solvothermalen Behandlung zur Bildung eines rein makroporösen Porensystems kommt. Dabei werden die Poren durch die zwischenpartikulären Hohlräume größerer PBA-Aggregate gebildet. Die Abwesenheit von Mesoporen zeigt, dass es nicht zur Agglomeration kleinerer Partikel kommt bzw. kleinere Poren infolge möglicher Auflöse- und Abscheideprozesse verschlossen werden. Weiterhin kommt es durch die solvothermale Behandlung bei erhöhter Temperatur und verlängerter Reaktionszeit zu einer kontrollierten Kristallisation und dem Verschwinden von Fehlstellen im PBA/PB-Kristall. Infolgedessen kann die Bildung von Mikroporen im PBA-Kristall unterdrückt werden.

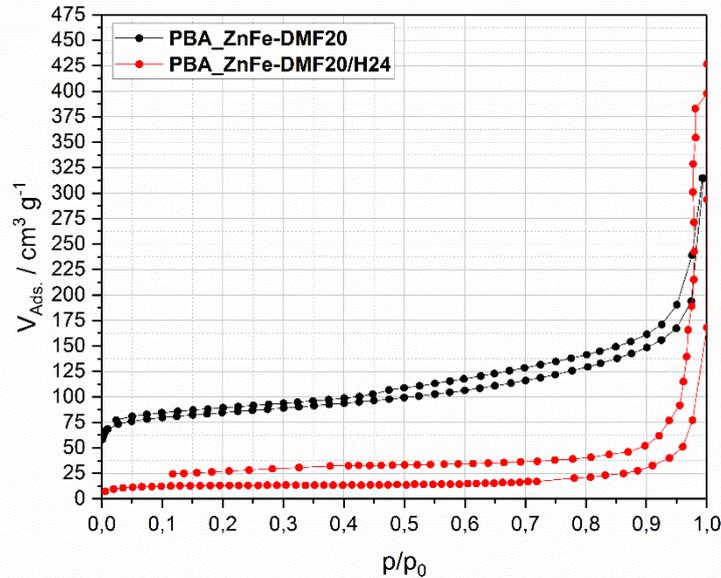


Abb. 4.87: Stickstoffsorptionsisothermen der Zn-basierten PBA/PB-Komposite mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermaler Behandlung.

Tab. 4.49: Texturdaten aus der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption für die Zn-basierten PBA/PB-Komposite mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermaler Behandlung.

Probe	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_ZnFe-DMF20	272	0,49
PBA_ZnFe-DMF20/H24	41	0,12

Die Beeinflussung der Struktur durch die solvothermale Behandlung wurde weiterhin mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben PBA_ZnFe-DMF20 und PBA_ZnFe-DMF20/H24 sind in Abb. 4.88 dargestellt. Die weiteren elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PBA sind im Anhang (Abb. A.21, Abb. A.22, Abb. A.23, Abb. A.24) gezeigt.

Die Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 zeigt eine deutlich partikulärere Struktur als die unbehandelte Vergleichsprobe PBA_ZnFe-DMF20. Die Oberfläche weist einen ebenfalls rauen Charakter auf, ist jedoch deutlich weniger zerklüftet. Es ist lediglich ein größerer Riss zu erkennen, welcher infolge der Trocknung des PBA entstanden ist und während der Aufnahme durch Aufladungseffekte der Probe geweitet wurde. Die rissfreie Struktur führt zu einer Abnahme des mittleren Porendurchmessers, welche bereits mittels Quecksilber- porosimetrie beobachtet wurde. Weiterhin ist die Struktur der solvothermal behandelten Probe deutlich homogener und die Partikelgrößen bzw. die Größe der Agglomerate ist einheitlicher. Dies steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Porengrößenverteilung, welche verglichen mit der unbehandelten Probe deutlich schmaler ist. Die einheitliche Partikelgröße und die daraus resultierende enge Porengrößenverteilung ist wie bereits durch die Ergebnisse der Quecksilber- porosimetrie gezeigt auf die während der solvothermalen Behandlung stattfindenden Auflöse- und Abscheidungsprozesse der PBA-Partikel zurückzuführen. Dabei findet ein Auflösen kleinerer PBA/PB-Partikel infolge der bei höheren Temperaturen vorliegenden Löslichkeit statt. Die anschließend in Lösung befindlichen Elementarbausteine werden dann an der Oberfläche größerer PBA/PB-Partikel und Partikelagglomerate abgeschieden, wodurch diese mit einer einheitlichen Größe wachsen.

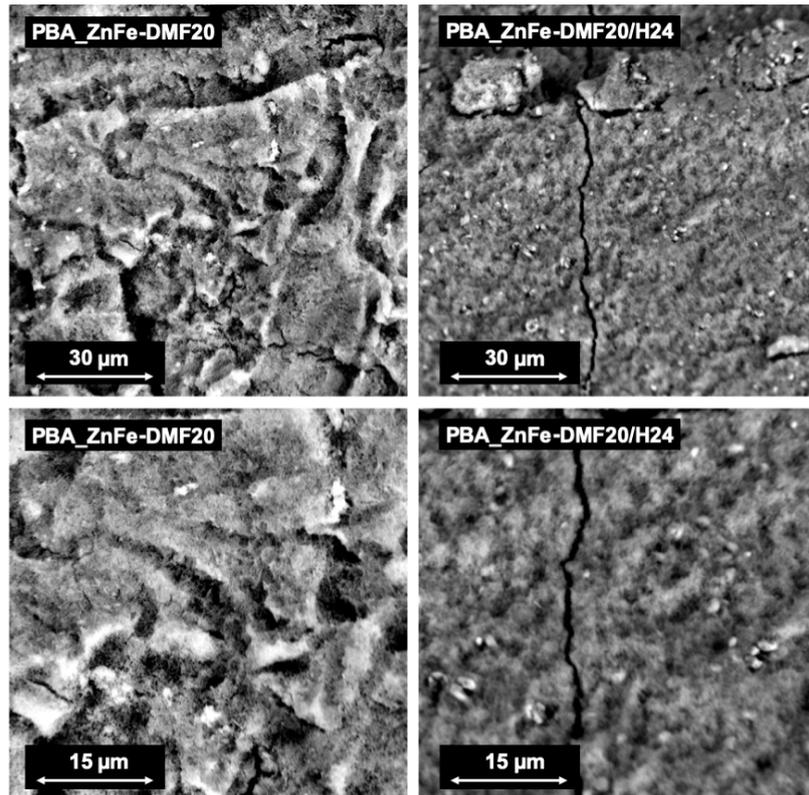


Abb. 4.88: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_ZnFe-DMF20 und der solvothermal behandelten Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24.

4.2.8 Spinell- und Mischoxidsynthese basierend auf PBA

Im nachfolgenden Kapitel wird die Synthese der übergangsmetallbasierten Mischmetalloxide und Fe_2O_3 -basierten Spinelle (MFe_2O_4 mit $M = Zn, Ni, Mn, Co, Cu$) durch die thermische Zersetzung und Umwandlung der PBA/PB-Komposite und der reinen PBA betrachtet. Zur Untersuchung der thermischen Stabilität des Porensystems, wurde von den PBA/PB-Kompositen ausgegangen, wobei die Proben aus Kap. 4.2.7 mit der höchsten Porosität bzw. dem größten Porendurchmesser untersucht wurden. In allen Fällen waren dies die solvothermal behandelten Proben, welche mit einem Zusatz von 20 Vol.-% DMF synthetisiert wurden. Eine genauere Untersuchung hinsichtlich der Spinellbildungstemperatur wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand der reinen PBA (vgl. Kap 4.2.1 bis Kap. 4.2.5) vorgenommen. Eine Untersuchung hinsichtlich der Bildung phasenreiner Fe_2O_3 -basierter Spinelle erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht.

In erster Linie wurde die thermische Zersetzung der PBA/PB-Komposite mittels Differenz-Thermoanalyse und thermogravimetrischer Analyse untersucht. Dabei zeigten alle hier betrachteten Systeme aus der Co-Fällung einen nahezu identischen Verlauf der DTA- und TGA-Kurven und unterschieden sich lediglich in den Temperaturen der jeweilig beobachteten Stufen des Masseverlustes. Infolgedessen wird an dieser Stelle exemplarisch die DTA- und TGA-Kurve der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 in Abb. 4.89 dargestellt. Die charakteristischen Temperaturen der TGA-Kurven, sowie die entsprechenden Masseverluste der Zn-, Ni-, Mn-, Cu- und Co-basierten PBA/PB-Komposite sind in Tab. 4.50 zusammengefasst. Die entsprechenden DTA- und TGA-Kurven der weiteren Übergangsmetall-basierten PBA/PB-Komposite sind im Anhang (Abb. A.25, Abb. A.26, Abb. A.27, Abb. A.28) dargestellt.

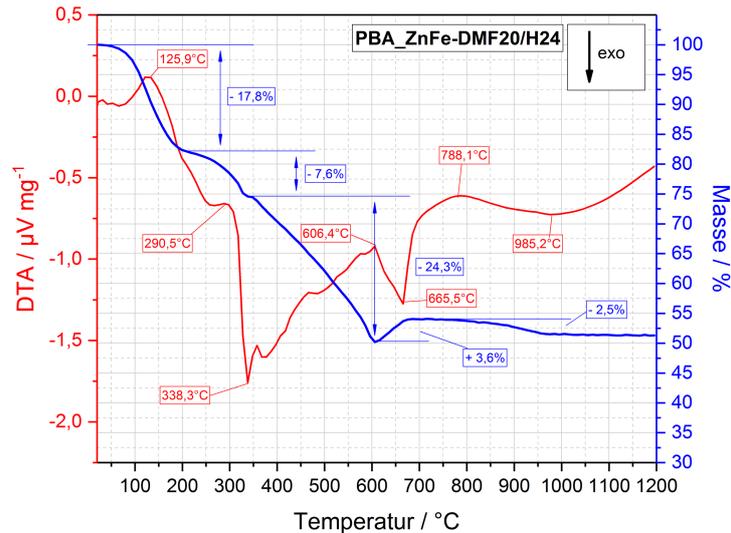


Abb. 4.89: DTA- und TGA-Kurven der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

Tab. 4.50: Charakteristische Werte und entsprechende Temperaturen für die jeweiligen Masseverluste der Zn-, Ni-, Mn-, Cu- und Co-basierte PBA/PB-Komposite.

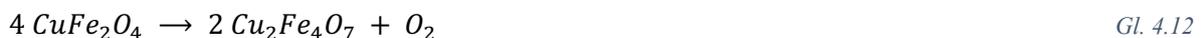
Stufe		PBA_ZnFe-DMF20/H24	PBA_NiFe-DMF20/H24	PBA_MnFe-DMF20/H24	PBA_CuFe-DMF20/H24	PBA_CoFe-DMF20/H24
1	T _{TGA} / °C	225,4	249,0	240,2	217,3	239,7
	Δm ₁ / %	-17,8	-29,3	-26,0	-28,9	-21,5
2	T _{TGA} / °C	345,3	-- ^a	-- ^a	-- ^a	-- ^a
	Δm ₂ / %	-7,6	-- ^a	-- ^a	-- ^a	-- ^a
3	T _{TGA} / °C	605,6	494,5	603,4	473,3	564,9
	Δm ₃ / %	-24,3	-33,4	-28,8	-23,3	-34,9
4	T _{TGA} / °C	676,8 ^a	951,0	668,5	750,0	967,0
	Δm ₄ / %	+3,6	+8,3	+2,9	+4,6	+7,5
5	T _{TGA} / °C	962,3	-- ^a	-- ^a	1024,9	-- ^a
	Δm ₅ / %	-2,5	-- ^a	-- ^a	-2,1	-- ^a
	Δm _{ges.} / %	-48,6	-54,4	-51,9	-49,7	-48,9

^a Stufe im betrachteten System nicht vorhanden.

Anhand von Abb. 4.89 lässt sich eine dreistufige Zersetzung des Zn-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB erkennen. Diese ist durch einen Gesamtmasseverlust von 48,6 % charakterisiert. Die weiteren Systeme zeigen ebenfalls einen drei- bzw. vierstufigen Masseverlust mit nahezu identischen Gesamtmasseverlusten von 54,5 % (Ni-basiert), 51,9 % (Mn-basiert), 49,7 % (Cu-basiert) und 48,9 % (Co-basiert). Die Zn-basierte Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 zeigt in einer ersten Stufe bis zu einer Temperatur von 225,4°C einen Verlust von ca. 17,8 %, was auf die Entfernung von physisorbiertem Wasser, Kristallwasser, sowie DMF zurückzuführen ist. Diese Entfernung korreliert mit zwei endothermen DTA-Signalen bei 125,9°C und 290,5°C. Dieser Masseverlust ist ebenfalls bei den anderen PBA/PB-Kompositen erkennbar, wobei die Temperaturen im Bereich zwischen 217°C und 249°C schwanken. Die prozentualen Werte der Ni-, Mn-, Cu- und Co-basierten PBA liegen jedoch um 4,7 % bzw. 11,5 % über dem der ersten Stufe des Zn-basierten Systems und deuten auf eine höhere Oberfläche (mehr adsorbiertes Wasser) bzw. größeren Anteil an Kristallwasser im PBA/PB-Komposit hin. Die zweite Stufe des Masseverlustes in PBA_ZnFe-DMF20/H24 erfolgt bis zu einer Temperatur von 345,3°C und resultiert aus der beginnenden Zersetzung der Cyano-Brücken zu CO₂ und NO_x. Dies korreliert mit einem exothermen DTA-Signal bei 338,3°C und einem Masseverlust von 7,6 %. In den

anderen betrachteten Systemen ist diese Stufe nicht vorhanden bzw. erkennbar und fällt mit der ersten Stufe zusammen. Bis zu einer Temperatur von 605,6°C kann bei PBA_ZnFe-DMF20/H24 ein dritter weiterer Masseverlust von ca. 24,3 % beobachtet werden. Diese dritte Stufe korreliert mit einem endothermen Signal bei 606,4°C und einem exothermen Signal bei 665,5°C. Ersteres Signal deutet auf Phasenumwandlungen innerhalb der Eisen- bzw. Übergangsmetall-Struktur hin, wobei es zur Bildung der Übergangsmetalloxide, sowie zur Bildung des *Zn-Fe*-Spinells kommt. Das exotherme Signal resultiert aus der fortschreitenden Zersetzung der Cyano-Brücken. Es kann somit angenommen werden, dass in diesem Temperaturbereich die Zersetzung des PBA/PB-Komposits und die entsprechende Phasenumwandlung zum Teil gleichzeitig stattfinden. Diese Stufe zeigt sich bei der *Mn*-basierten Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 bei einer Temperatur von 603°C, wobei jedoch der Masseverlust um 4,5 % höher ist. Die Endtemperatur dieser Stufe nimmt vom *Co*-basierten System (564,9°C), über das *Ni*-basierte System (494,5°C), hin zum *Cu*-basierten System (473,3°C) ab und korreliert mit der Zunahme des Standardpotentials und dem Edelmetallcharakter des Übergangsmetalls in der Reihenfolge $Mn < Zn < Co < Ni < Cu$. Die entsprechenden Masseverluste nehmen in der Reihenfolge $Cu < Zn < Mn < Ni < Co$ ab und liegen im Bereich zwischen 23,3 % und 34,9 %.

Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 zeigt bis zu einer Temperatur von 676,8°C einen leichten Anstieg der Masse infolge von weiteren Oxidationsreaktionen. Diese Massezunahme ist ebenfalls in den weiteren Übergangsmetallsystemen beobachtbar, wobei die entsprechende Temperatur in der Reihenfolge $Mn < Zn < Cu < Ni < Co$ von 668,5°C bis 967,0°C zunimmt. Das *Zn*-basierte System zeigt (wie auch das *Cu*-basierte System) eine weitere Stufe der TGA-Kurve, welche durch einen erneuten Masseverlust von 2,5 % ab 776°C (2,1 % ab 1002,9°C im *Cu*-basierten System) charakterisiert ist. Diese zusätzliche Stufe kann durch Zersetzungsreaktionen des Spinells MFe_2O_4 erklärt werden. Im Fall des *Cu*-basierten Systems kann diese Reaktion bis zu einer Temperatur von 927°C analog zu Gl. 4.12 beschrieben werden [215].



Im Temperaturbereich zwischen 927°C und 1077°C kann die Zersetzung des *Cu-Fe*-Spinells $CuFe_2O_4$ unter Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} nach Gl. 4.13 und Gl. 4.14 beschrieben werden [215].



Oberhalb einer Temperatur von 962,3°C ist eine konstante Masse der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 zu beobachten. Diese Massekonstanz ist in den weiteren Systemen bei 959,4°C (PBA_NiFe-DMF20/H24), 668,5°C (PBA_MnFe-DMF20/H24), 1025,5°C (PBA_CuFe-DMF20/H24) und 1036,5°C (PBA_CoFe-DMF20/H24) zu erkennen.

Zn-Fe-Mischmetalloxid

Die Untersuchung zur Synthese der *Zn-Fe*-basierten Mischmetalloxide und Spinelle, sowie zur Bestimmung der Spinellbildungstemperatur erfolgte exemplarisch durch eine thermische Zersetzung des *Zn*-basierten PBA PBA_Zn1,5 aus Kap. 4.2.1. Diese Zersetzung und die Phasenumwandlung wurde, neben der Analyse mittels DTA und TGA (Abb. 4.89) weiterhin mittels Temperatur-abhängigem XRD am Beispiel des reinen *Zn*-basierten PBA aus Kap. 4.2.1 untersucht. Eine Betrachtung zur Bildung des reinen *Zn-Fe*-Spinells auf Basis des PBA/PB-Komposits aus der *Co*-Fällung (Kap. 4.2.6) erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme in der 2D-Darstellung sind in Abb. 4.90 gezeigt.

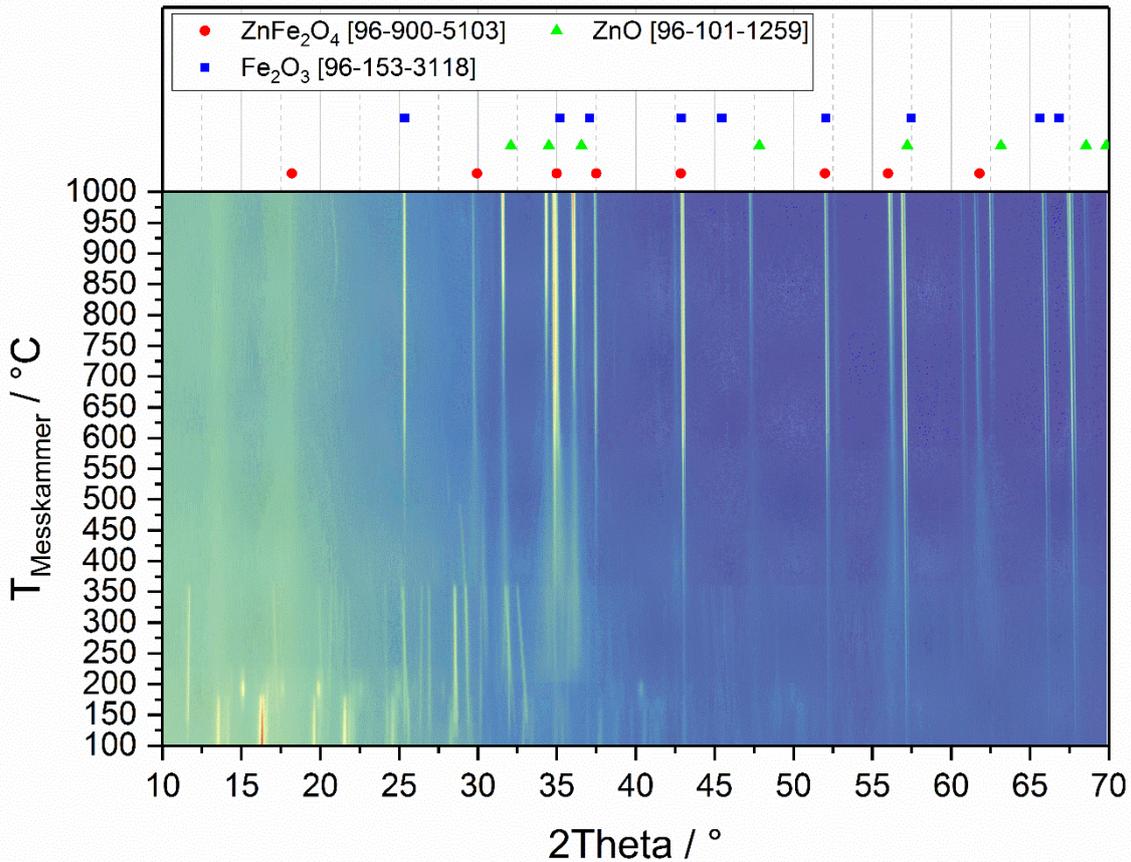


Abb. 4.90: 2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Zn1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.

Dabei ist zu erkennen, dass bis zu einer Temperatur von 175°C die Probe vollständig aus dem PBA $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ besteht und die charakteristischen Reflexe bei 13,1°, 16,3°, 19,7° und 21,5° 2Theta dieser Phase (Referenz nicht gezeigt) zugeordnet werden können. Oberhalb dieser Temperatur konnten diese Reflexe nicht mehr beobachtet werden. Dabei kommt es zur Zersetzung des PBA und zur Bildung verschiedener Mischphasen, deren genaue Zusammensetzungen an dieser Stelle nicht bestimmt werden können. Die charakteristischen Reflexe liegen hier bei 2Theta-Werten von 11,9°, 26,0°, 28,1° und 32,3°. Diese Reflexe sind bis zu einer Temperatur von 355°C erkennbar und verschwinden oberhalb dieser Temperatur komplett. Es sind lediglich breite Reflexe im Bereich zwischen 33° und 37° 2Theta erkennbar welche auf die Bildung kleiner *ZnO*-Kristallite zurückzuführen sind. Analog können bereits ab einer Temperatur von 250°C charakteristische Fe_2O_3 Reflexe bei 43,2° und 66,8° 2Theta erkannt werden, welche bis zur oberen Messgrenze erhalten bleiben. Charakteristische Reflexe für den *Zn-Fe*-Spinell $ZnFe_2O_4$ sind erstmals ab einer Temperatur von 585°C erkennbar und liegen bei 2Theta-Werten von 28,3°, 44,2°, 52,3° und 56,9°. Oberhalb dieser Temperatur finden keine weitere Veränderung der Phasenzusammensetzung und Reflexlagen statt. Es liegen ab 585°C lediglich die drei Phasen $ZnFe_2O_4$, *ZnO* und Fe_2O_3 vor, sodass die Schlussfolgerung getroffen werden kann, dass bei der thermischen Zersetzung von PBA_Zn1,5 der *Zn-Fe*-Spinell $ZnFe_2O_4$ lediglich zum Teil gebildet wird und dementsprechend eine Phasengemisch aus Spinell und Oxiden vorliegt. Als Nebenphasen liegen *ZnO*, aus im PBA im Überschuss vorliegendem und nicht zum Spinell umgesetztem *Zn*, und Fe_2O_3 , aus nicht zum Spinell umgesetztem *Fe* vor. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Röntgendiffraktometrie zeigen, dass die Bildung des $ZnFe_2O_4$ -Spinells im Temperaturbereich zwischen von 585°C und 600°C einsetzt und diese finale Phase im Temperaturbereich bis 1000°C thermisch stabil ist.

Die PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung wurden hinsichtlich ihrer Porenstruktur und Temperaturstabilität oberhalb der Spinellbildungstemperatur mittels Quecksilber- porosimetrie und Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die entsprechenden Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 sind in Abb. 4.91 gezeigt. Die Texturdaten der kalzinierten Proben werden in Tab. 4.51 zusammengefasst.

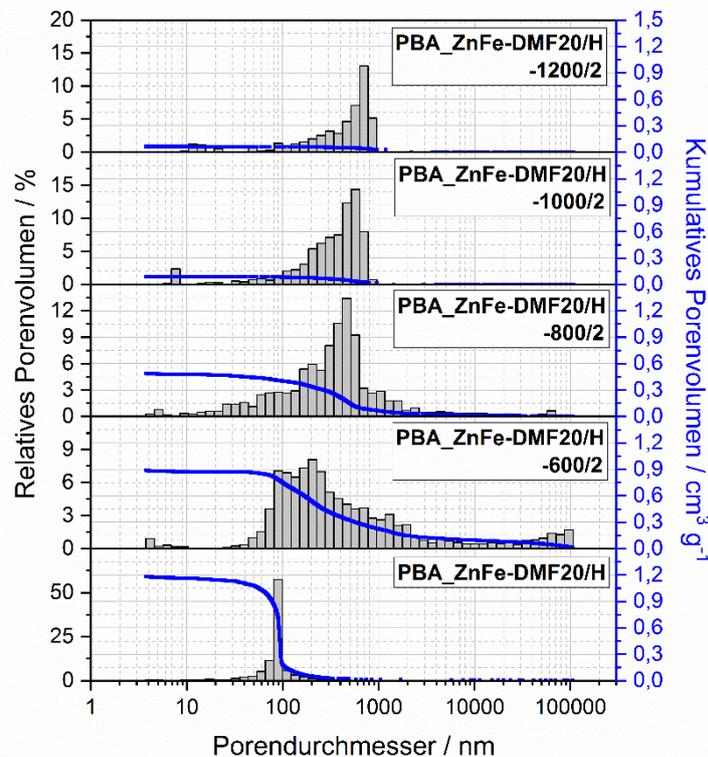


Abb. 4.91: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Für die Zn-basierte PBA-Probe konnte die Spinellbildung bei ca. 600°C beobachtet werden. Abb. 4.91 zeigt, dass nach der Kalzinierung bei 600°C für 2 h die Zn-basierte Probe eine deutliche Verbreiterung der Porengrößenverteilung zu beobachten ist, wobei keine Trennung in Primär und Sekundären vorgenommen werden kann. Die Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24-600/2 weist Poren im Bereich zwischen 50 nm und 4000 nm auf, was mit einer Vergrößerung des mittleren Porendurchmessers auf 1500 nm einhergeht. Die thermische Behandlung führt zur Zersetzung der Agglomerate des PBA/PB-Komposits, unter Verringerung des Partikelvolumens. Dabei kommt es zu einer Vergrößerung der zwischenpartikulären Hohlräume. Erste Sintereffekte führen zu einem Verschwinden kleinerer Hohlräume zwischen den Partikeln des Agglomerats, was sich in einer Abnahme des spezifischen Porenvolumens von $1,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ widerspiegelt. Dieser Effekt wird bei einer weiteren Erhöhung der Kalzinierungstemperatur deutlicher, wobei eine Verringerung des spezifischen Porenvolumens auf $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (800°C), $0,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (1000°C) und $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (1200°C) zu beobachten ist. Die Kalzinierung bei höheren Temperaturen führt weiterhin zu einer verringerten Breite der Porengrößenverteilung. Diese erstreckt für die bei 1000°C und 1200°C kalzinierten Proben auf einen Bereich zwischen 50 nm und 1000 nm und verdeutlicht eine Angleichung der Größe der Partikelzwischenräumen infolge der Sinterung. Dabei kann eine Veränderung des mittleren Porendurchmessers auf 513 nm (800°C), 501 nm (1000°C) und 550 nm (1200°C) beobachtet werden. Insbesondere das deutlich geringere Porenvolumen dieser Proben zeigt, dass die Porenstruktur des Zn-basierten Spinells ZnFe_2O_4 oberhalb von 800°C thermisch instabil ist, deutlichen Sintereffekten unterliegt und die kalzinierte Probe nahezu unporös ist. Dieser unporöse Charakter spiegelt sich

ebenfalls in der deutlich verringerten spezifischen BET-Oberfläche von $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wider. Eine eindeutige Unterscheidung in Primär- und Sekundärporen, wie sie bei den Sol-Gel-basierten Systemen vorgenommen wurde, kann aufgrund der breiten Verteilung und der Art der Porenerzeugung hier nicht vorgenommen werden. Die hier zu beobachtenden Poren bzw. Porenstrukturen resultieren einzig aus der Erzeugung der Hohlräume zwischen den Agglomeraten und verändern sich, aufgrund der thermischen Behandlung, lediglich im Hinblick auf Größe und Volumen.

Tab. 4.51: Mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 600°C , 800°C , 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Probe	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_ZnFe-DMF20/H24	94,0	1,18	41
PBA_ZnFe-DMF20/H24-600/2	1555	0,87	15
PBA_ZnFe-DMF20/H24-800/2	513	0,48	5
PBA_ZnFe-DMF20/H24-1000/2	501	0,06	2
PBA_ZnFe-DMF20/H24-1200/2	553	0,03	2

Die Veränderung der Morphologie und die Beeinflussung der Porenstruktur der Zn-basierten PBA/PB-Komposite wurde weiterhin mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abb. 4.92 gezeigt.

Bei der Diskussion der Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie konnte bereits gezeigt werden, dass die thermische Behandlung zu einer Vergrößerung des mittleren Porendurchmessers und einer Verbreiterung der Porengrößenverteilung führt. Als Grund für dieses Phänomen wurden die Verringerung des Partikelvolumens der PBA/PB-Komposite und die damit verbundene Vergrößerung der zwischenpartikulären Hohlräume definiert. Dieser Effekt ist ebenfalls anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 4.92 zu erkennen. Die unkalzinierte Probe zeigt, wie bereits diskutiert eine raue Oberfläche, wobei keine Porosität erkennbar ist. Die thermische Behandlung führt zur Erzeugung von deutlich partikulären Strukturen, wobei die Porenstruktur durch die Hohlräume zwischen den Partikeln gebildet wird. Die bei Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24-600/2 gezeigte breite Porengrößenverteilung ist ebenfalls in Abb. 4.92 erkennbar. Neben den Hohlräumen zwischen einzelnen Partikeln sind ebenfalls größere Hohlräume zwischen Partikelverbänden zu sehen, welche zur inhomogenen breiten Porengrößenverteilung führen. Durch die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur kommt es infolge von Sintereffekten zu einer Vergrößerung der Partikelgrößen und einer Vereinheitlichung der Porengrößen. Die Proben PBA_ZnFe-DMF20/H24-1000/2 und PBA_ZnFe-DMF20/H24-1200/2 zeigen dabei Partikelgrößen im Bereich unterhalb von $1 \mu\text{m}$. Die Partikelgröße korreliert direkt mit der Porengröße, welche ebenfalls auf $< 1 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden kann. Diese Proben zeigen deutliche Kristalle im Größenbereich von $4 - 6 \mu\text{m}$. Mittels EDX konnte für diese ein molares Zn-Fe-Verhältnis von 0,5 gemessen werden, was verdeutlicht, dass es sich hierbei um ZnFe_2O_4 handelt, welches infolge der thermischen Behandlung einem erhöhten Kristallisationsgrad unterliegt.

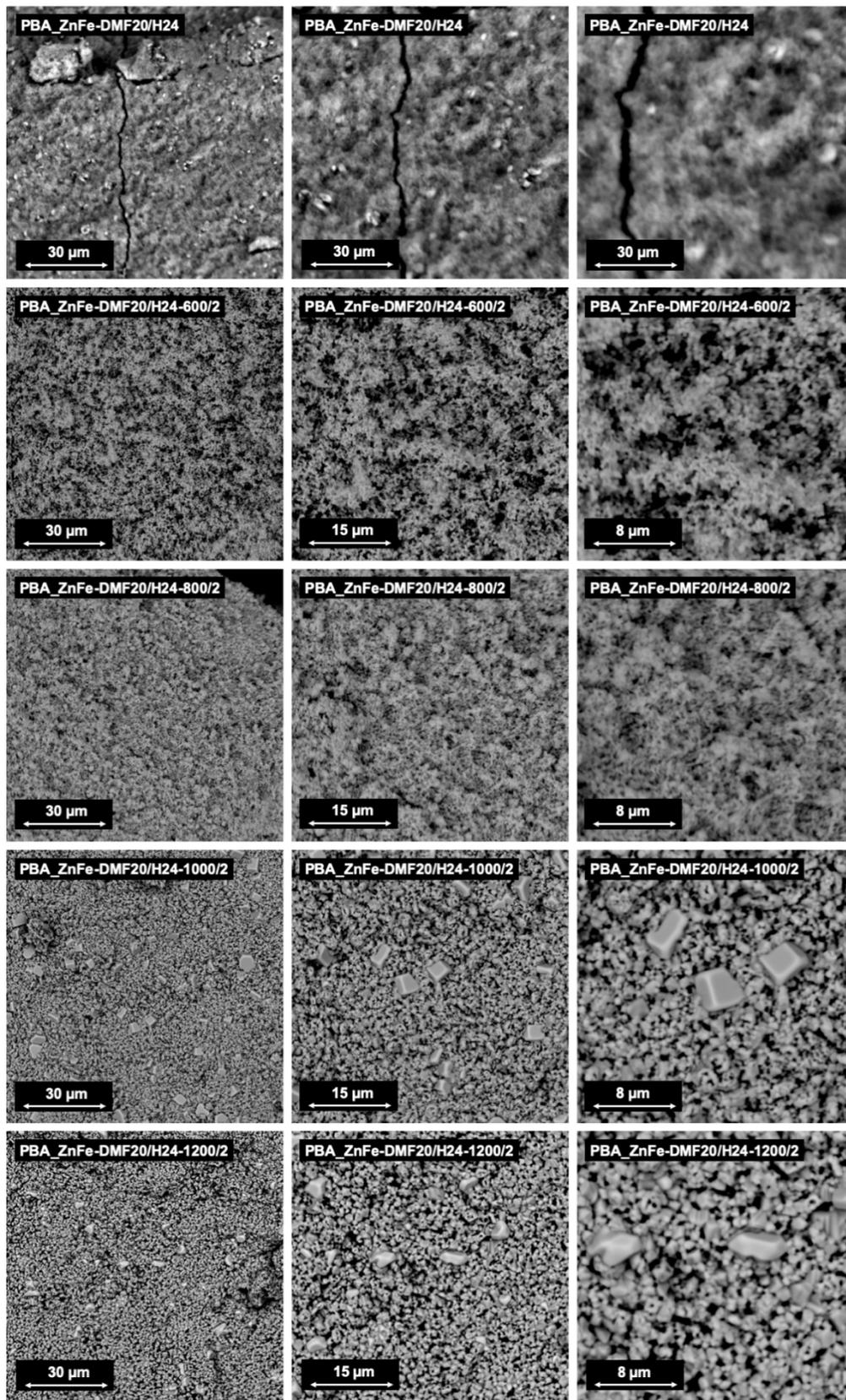


Abb. 4.92: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im uncalcinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Ni-Fe-Mischmetalloxid

Die Synthese der *Ni-Fe*-basierten Mischmetalloxide bzw. des *Ni-Fe*-Spinells erfolgte durch die thermische Behandlung der *Ni*-basierten PBA bzw. PBA/PB-Komposits aus der Co-Fällung. Exemplarisch wurde die Zersetzung des PBA PBA_Ni1,5 und die damit verbundene Phasenumwandlung mittels temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie im Temperaturbereich zwischen 150°C und 1000°C untersucht, wobei die entsprechende Spinellbildungstemperatur bestimmt wurde. Eine Untersuchung zur Bildung phasenreiner *Ni-Fe*-Spinelle auf Basis der PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung (Kap. 4.2.6) erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht. Die entsprechende zweidimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme ist in Abb. 4.93 dargestellt.

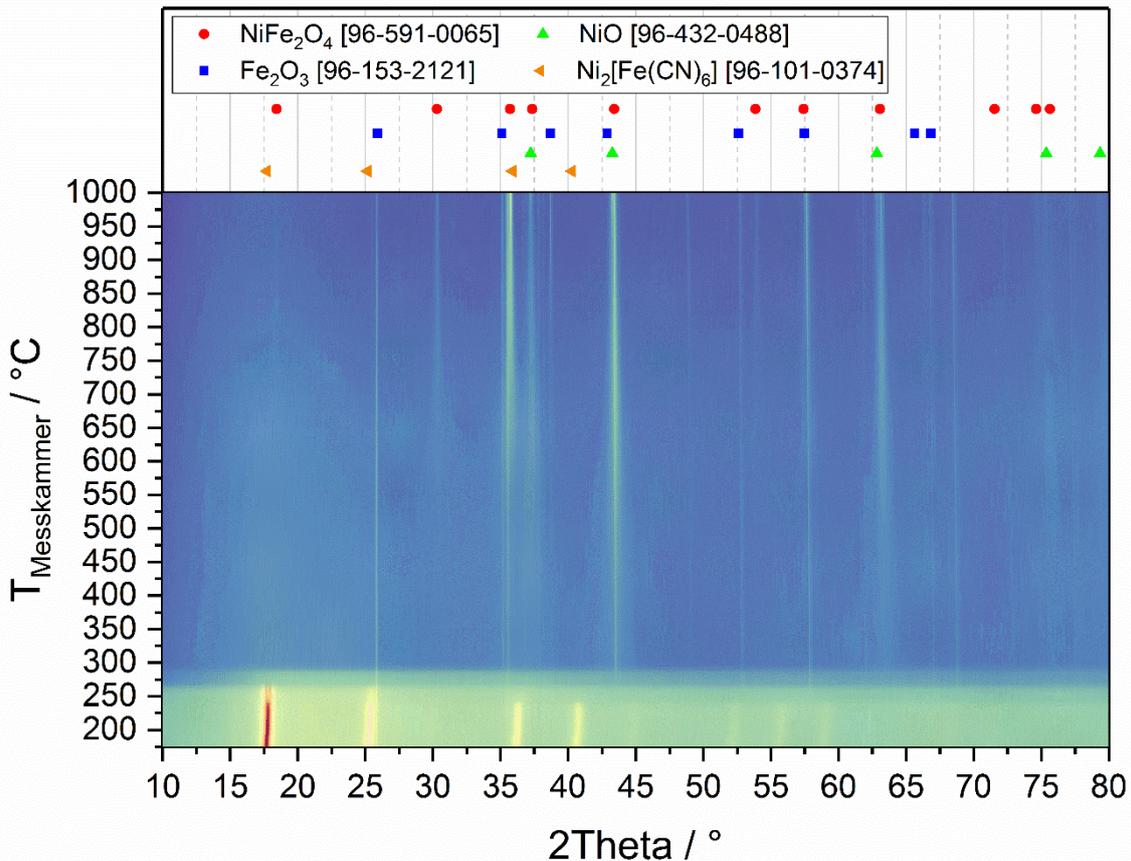


Abb. 4.93: 2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Ni1,5 im Temperaturbereich zwischen 175°C und 1000°C.

Im Temperaturbereich bis 275°C lassen sich lediglich vereinzelte Reflexe erkennen, welche der *Ni*-PBA-Phase zugeordnet werden können. Diese Reflexe verschwinden ab 275°C spontan, was auf die beginnende thermische Zersetzung der PBA-Kristallstruktur oberhalb dieser Temperatur hindeutet. Aus der Zersetzung des PBA entsteht direkt Fe_2O_3 , welches anhand der ab 275°C erkennbaren Reflexe bei 25,8°, 35,1°, 43,5° und 57,8° deutlich wird. Diese bleiben bis zur oberen Temperaturgrenze (1000°C) erhalten. Weiterhin sind infolge der PBA-Zersetzung ab ca. 450°C schwache, jedoch breite *NiO*-Reflexe bei 37,2° und 62,8° zu beobachten. Ein weiterer charakteristischer *NiO*-Reflex kann bei 43,3° beobachtet werden und liegt infolge der Reflexbreite nahezu deckungsgleich mit den Fe_2O_3 - und $NiFe_2O_4$ -Reflexen bei 43,5° (Fe_2O_3) und 43,4° ($NiFe_2O_4$). Die Entstehung von Nickel(II)-oxid lässt sich auf den im Vergleich zum *Ni-Fe*-Spinell höheren Nickelgehalt im *Ni*-basierten PBA $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ zurückführen. Daraus resultiert infolge der Spinellbildung ein Überschuss an nicht im Spinell gebundenen *Ni* und die thermisch bedingte Oxidation zu *NiO*. Ein erster Reflex welcher eindeutig dem *Ni-Fe*-Spinell zugeordnet werden kann ist ab einer Temperatur von 740°C bei 30,3° zu

erkennen. Dieser weist jedoch eine schwache Intensität auf und wird mit steigender Temperatur lediglich schmaler. Weitere charakteristische $NiFe_2O_4$ -Reflexe lassen sich bei $35,7^\circ$, $37,3^\circ$, $43,4^\circ$, $57,5^\circ$ und $63,2^\circ$ erkennen, liegen jedoch deckungsgleich mit charakteristischen Reflexen für Fe_2O_3 und NiO . Anhand des Spinell-Reflexes bei $30,3^\circ$ kann jedoch auf eine Bildung des $NiFe_2O_4$ -Spinells oberhalb einer Temperatur von $740^\circ C$ geschlossen werden. Die charakteristischen Spinellreflexe bleiben bis zur oberen Temperaturgrenze erkennbar, was auf eine thermische Stabilität des Spinells bis $1000^\circ C$ schließen lässt.

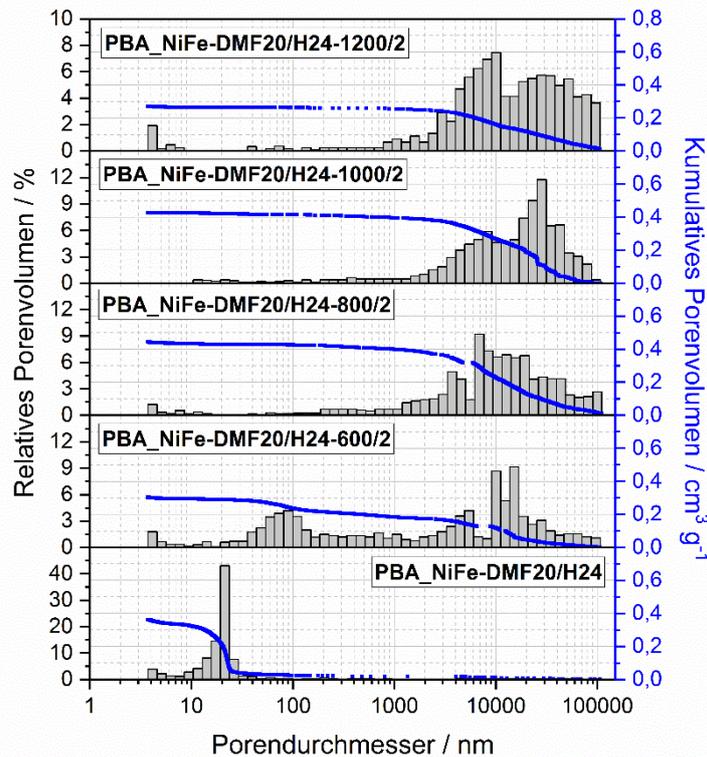


Abb. 4.94: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_NiFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei $600^\circ C$, $800^\circ C$, $1000^\circ C$ und $1200^\circ C$ für jeweils 2 h.

Tab. 4.52: Mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_NiFe-DMF20/H im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei $600^\circ C$, $800^\circ C$, $1000^\circ C$ und $1200^\circ C$ für jeweils 2 h.

Probe	d_p / nm	V_p / $cm^3 \cdot g^{-1}$	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$
PBA_NiFe-DMF20/H24	21,8	0,34	53
PBA_NiFe-DMF20/H24-600/2	10929	0,30	4
PBA_NiFe-DMF20/H24-800/2	3379	0,43	2
PBA_NiFe-DMF20/H24-1000/2	3267	0,41	2
PBA_NiFe-DMF20/H24-1200/2	3097	0,25	2

Die Beeinflussung der Porenstruktur und die Veränderung der spezifischen BET-Oberfläche durch die thermische Behandlung der PBA/PB-Komposite wurden mittels Quecksilber-Pososimetrie und Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption untersucht. Abb. 4.94 zeigt die Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Ni -basierten Probe nach der Kalzinierung oberhalb der Spinellbildungstemperatur. Die entsprechenden Texturdaten sind in Tab. 4.52 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie der kalzinierten Ni -basierten Proben zeigen analog zu den Zn -basierten Proben eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung, was ebenfalls auf die Zersetzung der PBA/PB-Komposite, die damit verbundene Verringerung des Partikelvolumens und die

Vergrößerung der Partikelzwischenräume zurückzuführen ist. Nach einer Kalzinierung bei 600°C sind in Probe PBA_NiFe-DMF20/H24-600/2 Poren im gesamten Messbereich der Quecksilber-Pososimetrie (4 nm bis 150000 nm) erkennbar und deuten auf ein sehr breites Partikelgrößenspektrum hin. Infolge von Sintereffekten kommt es bei einer Erhöhung der Kalzinierungstemperatur zu einer Verschiebung der Porengrößenverteilung zu höheren Werten. Die bei 800°C, 1000°C und 1200°C kalzinierten Proben zeigen lediglich Makroporen oberhalb von 1000 nm, wobei die mittleren Porendurchmesser auf ca. 3,3 µm vergrößert werden. Diese Erhöhung spiegelt sich ebenfalls in der deutlichen Abnahme der spezifischen BET-Oberfläche auf $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ wider. Entgegen dem Zn-basierten System ist die Verringerung des Porenvolumens schwächer ausgeprägt. Dieses sinkt von $0,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für die unkalzinierte Probe auf Werte von $0,30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für die bei 600°C kalzinierte Probe PBA_NiFe-DMF20/H24-600/2. Die Sinterung der Partikel führt in den kalzinierten Proben zu einem Verschließen kleinerer Poren, was sich in einer geringen Erhöhung des spezifischen Porenvolumens in den bei 800°C und 1000°C kalzinierten Proben auf $0,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ widerspiegelt. Oberhalb von 1000°C kommt es jedoch zu einem Verlust größerer Poren und zu einer daraus resultierenden Abnahme des Porenvolumens auf einen Wert von $0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Weiterhin erfolgte eine Untersuchung der Ni-basierten Spinelle aus der thermischen Behandlung der PBA/PB-Komposite hinsichtlich ihrer Morphologie mittels Elektronenmikroskopie. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abb. 4.95 gezeigt.

Dabei ist eine deutliche Veränderung der Morphologie infolge der thermischen Behandlung zu erkennen. Die zuvor äußerst glatte Oberfläche der unkalzinierten Probe, weist nach einer thermischen Behandlung eine sehr zerklüftete Struktur auf. Dabei sind deutliche Risse auf der Oberfläche erkennbar. Weiterhin zeigt die Struktur einen sehr partikulären Charakter, welcher dem Volumenverlust der agglomerierten Partikel geschuldet ist. Infolgedessen lassen sich deutliche Risse auf der Oberfläche erkennen, welche mittels Quecksilber-Pososimetrie als Poren im Bereich bis 10 µm detektiert wurden. Diese Risse weisen ungleichmäßige Größen auf, was direkt mit der nachgewiesenen breiten Porenverteilung aus den vorhergehenden Charakterisierungsmethoden korreliert. Oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 600°C, ist keine Veränderung der Porenstruktur erkennbar. Diese Beobachtung steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Texturdaten der Quecksilber-Pososimetrie. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben PBA_NiFe-DMF20/H24-800/2, PBA_NiFe-DMF20/H24-1000/2 und PBA_NiFe-DMF20/H24-1200/2 zeigen deutlich, dass die Probe aus einzelnen Partikelverbänden im Größenbereich zwischen 10 µm und 15 µm aufgebaut ist. Innerhalb dieser Partikelverbände lassen sich einzelne Partikel mit Durchmessern von 1 µm bis 2 µm erkennen. Die mittels Quecksilber-Pososimetrie detektierten Poren sind dabei auf die Zwischenräume zwischen den Partikelverbänden und die Zwischenräume zwischen den einzelnen Partikeln innerhalb dieser Verbände zurückzuführen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probe PBA_NiFe-DMF20/H24-1200/2 zeigen infolge der Sintereffekte bei der erhöhten Kalzinierungstemperatur geringfügig größere Partikel innerhalb der Verbände und kleinere Partikelzwischenräume. Infolge der Sinterung kann auf eine Verdichtung der Partikelverbände geschlossen werden, was zu einer deutlichen Trennung der Verbände und einer Vergrößerung der daraus resultierenden Zwischenräume führt.

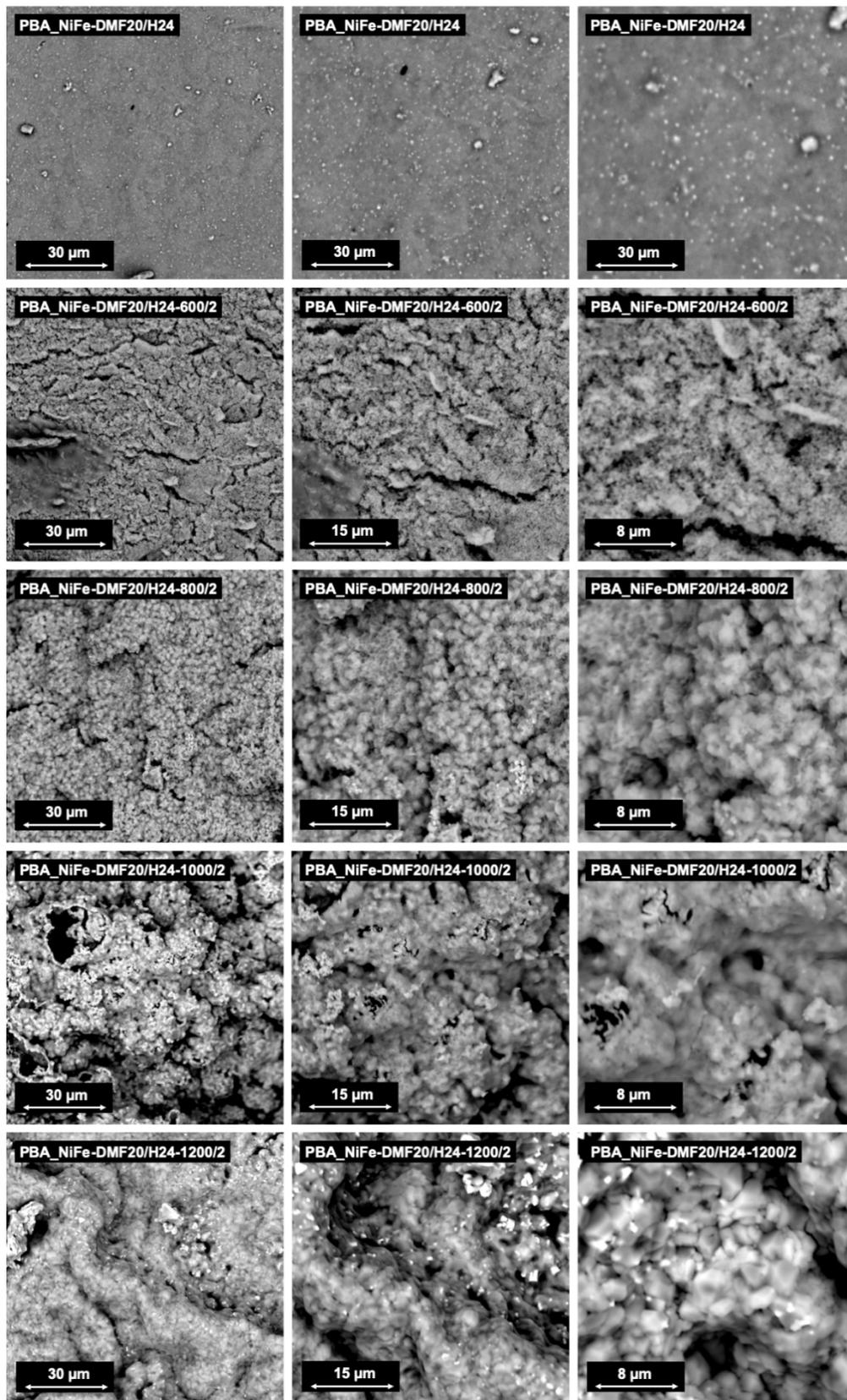


Abb. 4.95: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_NiFe-DMF20/H24 im uncalcinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Mn-Fe-Mischmetalloxid

Die Synthese der *Mn-Fe*-Mischmetalloxide und des *Mn-Fe*-Spinells $MnFe_2O_4$ beruht auf der thermischen Zersetzung des *Mn*-basierten PBA bzw. dem PBA/PB-Komposits. Für eine erste Untersuchung und Bestimmung der Spinellbildungstemperatur, wurde exemplarisch die thermische Zersetzung und die Phasenumwandlung innerhalb der *Mn*-basierten PBA-Probe PBA_Mn1,5 mittels temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie untersucht. Eine entsprechende Untersuchung der PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung (Kap. 4.2.6) hinsichtlich der Bildung phasenreiner Spinelle erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht. Die PBA-Probe PBA_Mn1,5 aus Kap. 4.2.3 wurde im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C thermisch behandelt und die Phasenumwandlung in-situ mittels Röntgendiffraktometrie verfolgt. Die entsprechende zweidimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme ist in Abb. 4.96 zusammen mit den entsprechenden Referenzen gezeigt.

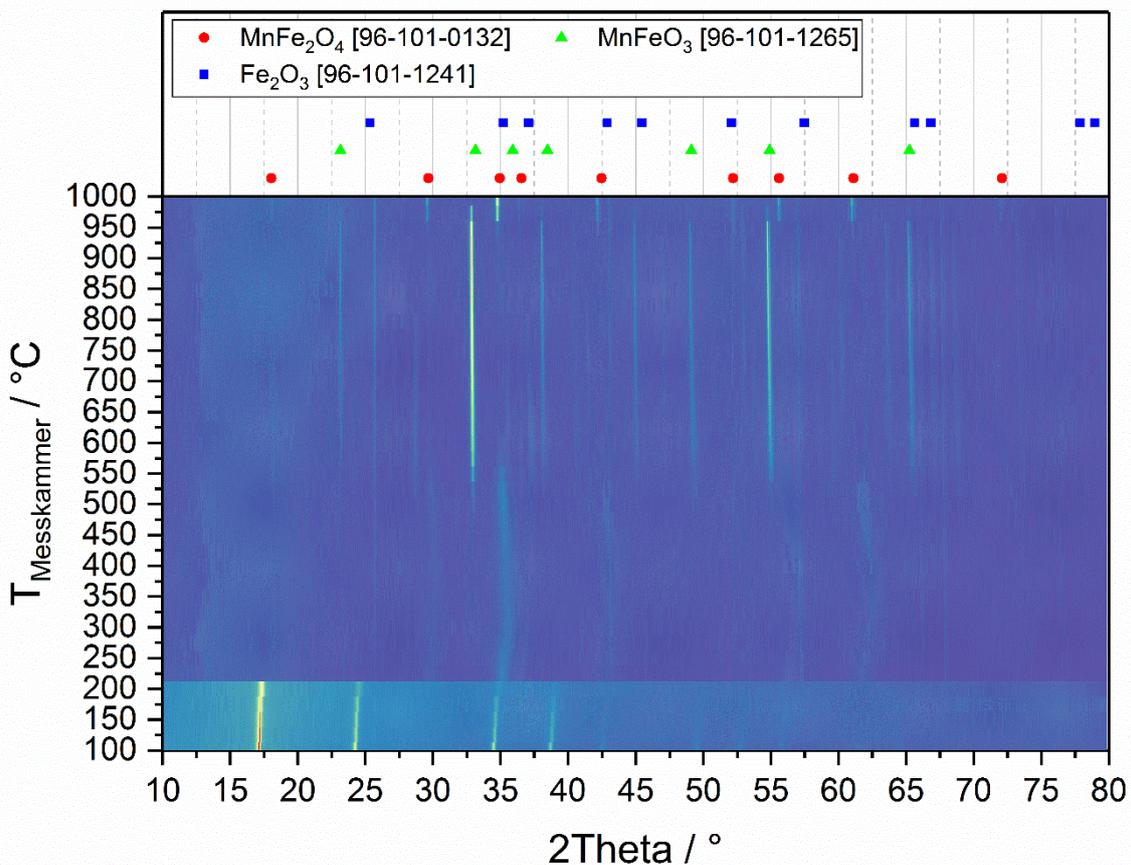


Abb. 4.96: 2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Mn1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.

Bis zu einer Temperatur von 212°C sind lediglich vereinzelte Reflexe bei 17,2° (Hauptreflex), 24,1°, 34,5° und 38,7° 2Theta erkennbar, welche dem *Mn*-basierten PBA $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ (Referenz nicht gezeigt) zugeordnet werden können. Im Temperaturbereich zwischen 212°C und 512-550°C sind keine charakteristischen Reflexe erkennbar und deuten auf das Vorliegen einer amorphen Phase infolge der Zersetzung der PBA-Kristallstruktur hin. Es sind vereinzelte schwache und breite Reflexe bei 35,5°, 43,1° und 62,3° 2Theta zu beobachten, deren Ursprung an dieser Stelle nicht jedoch eindeutig geklärt werden kann, jedoch auf das Vorkommen von Fe_2O_3 hindeuten können. Zwei weitere schwache Reflexe bei 25,7° und 57,1° 2Theta sind ab 300°C zu erkennen. Diese Reflexe lassen sich eindeutig Fe_2O_3 zuordnen, wobei die Intensität bis zur oberen Temperaturgrenze marginal zunimmt. Der amorphe Charakter der Probe und das Vorkommen der Fe_2O_3 -Reflexe bestätigen die bereits mittels DTA-TGA beobachtete Zersetzung des PBA im Temperaturbereich zwischen 240°C und 600°C. Ab 550°C kommt

es zur spontanen Bildung einer neuen Phase, welche durch Reflexe bei $23,2^\circ$, $32,9^\circ$ (Hauptreflex), $38,1^\circ$, $49,1^\circ$, $54,9^\circ$ und $65,3^\circ$ charakterisiert wird. Entsprechend der Referenz kann diese neue Phase als Zwischenprodukt der PBA-Zersetzung mit der Summenformel $MnFeO_3$ identifiziert werden. Weiterhin erscheinen in diesem Temperaturbereich weitere charakteristische Fe_2O_3 -Reflexe bei $44,9^\circ$ und $57,1^\circ$ und sehr schwache Reflexe bei $35,2^\circ$, $37,1^\circ$, $65,9^\circ$ und $66,8^\circ$. Sowohl die $MnFeO_3$ -, als auch die Fe_2O_3 -Phase bleiben bis zu einer Temperatur von ca. 960°C stabil und verschwinden im Fall von $MnFeO_3$ bei weiterer Temperaturerhöhung spontan. Daraufhin wird eine neue Phase gebildet. Diese neue Phase weist neben dem Hauptreflex bei $34,7^\circ$ weitere charakteristische Reflexe bei $18,0^\circ$ (schwach), $29,6^\circ$, $36,4^\circ$ (schwach), $42,4^\circ$ (schwach), $52,2^\circ$, $55,6^\circ$, $61,1^\circ$ und $72,1^\circ$ 2θ auf und kann als der Mn - Fe -Spinell $MnFe_2O_4$ identifiziert werden. Weiterhin sind die charakteristischen Fe_2O_3 -Reflexe bei $25,7^\circ$ und $57,1^\circ$ 2θ mit geringerer Intensität erkennbar. Das Verschwinden von $MnFeO_3$ sowie die Abnahme der Intensität der Fe_2O_3 -Reflexe deutet auf die direkte Bildung von $MnFe_2O_4$ aus den zuvor genannten Zwischenprodukten unter Sauerstoffabgabe bei 960°C hin (Gl. 4.15).



Diese Sauerstoffabgabe kann zu einem Volumenverlust bzw. zur Erzeugung von Hohlräumen in der Probe führen. Zur genauen Betrachtung der Porenstruktur der Mn -basierten Proben wurden diese nach der Kalzinierung mittels Quecksilber- porosimetrie und Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die entsprechenden Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der oberhalb der Spinellbildungstemperatur kalzinierten Mn -basierten Proben, basierend auf dem PBA/PB-Komposit PBA_MnFe-DMF20/H24 aus der Co-Fällung, sind in Abb. 4.97 gezeigt. Die darauf basierenden Texturdaten sind in Tab. 4.53 zusammengefasst.

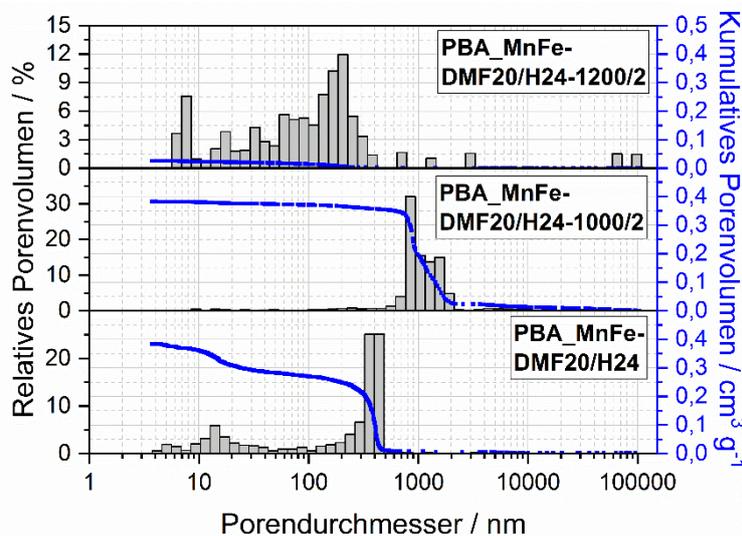


Abb. 4.97: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Anhand von Abb. 4.97 zeigt sich, dass sich die im unkalzinierten Zustand vorliegende bimodale Porenstruktur der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 durch eine Kalzinierung bei 1000°C für 2 h zu einer monomodalen Makroporenstruktur verändert. Der mittlere Porendurchmesser des Porensystems wurde dabei von 410 nm auf 870 nm erhöht. Analog zu den vorhergehenden Systemen (Zn - und Ni -basierte PBA/PB-Komposite) ist diese Vergrößerung auf die Zersetzung des PBA/PB-Komposits unter Eintreten eines Volumenverlustes der Partikel zurückzuführen. Infolgedessen tritt eine Vergrößerung der Partikelabstände bzw. der Partikelzwischenräume ein. Das Gesamtporenvolumen bleibt durch die Kalzinierung bei 1000°C für 2 h nahezu unverändert und beträgt $0,37\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Hierbei kann

angenommen werden, dass sich die Aufweitung der Zwischenräume infolge der PBA/PB-Kompositzersetzung und die Sinterung der resultierenden Mischmetall- bzw. Spinellpartikel im Hinblick auf das Porenvolumen weitestgehend ausgleichen. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 1200°C führt direkt zu einem gesteigerten Sintergrad des *Mn-Fe*-Spinells und infolgedessen zu einer deutlichen Abnahme der Porengröße und einer Verbreiterung der Porengrößenverteilung, welche sich auf einen Bereich von 6 nm bis 400 nm erstreckt. Aus dieser Verschiebung der Porengrößenverteilung resultiert weiterhin eine deutliche Verringerung des mittleren Porendurchmessers auf 217 nm. Weiterhin kann der erhöhte Sintergrad anhand des stark reduzierten Porenvolumens von $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, welches im Bereich des Messfehlers der Methode liegt, beobachtet werden. Die Probe PBA_MnFe-DMF20/H24-1200/2 kann infolge des geringen spezifischen Porenvolumens als nahezu unporös betrachtet werden. Die geringe spezifische BET-Oberfläche der kalzinierten Proben von $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ verdeutlicht den makroporösen bzw. unporösen Charakter und ist bei Probe PBA_MnFe-DMF20/H24-1000/2 auf die erhöhte Porengröße und bei Probe PBA_MnFe-DMF20/H24-1200/2 auf das geringe Porenvolumen zurückzuführen.

Tab. 4.53: Mittels Quecksilber-Pososimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Probe	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_MnFe-DMF20/H24	410	0,38	34
PBA_MnFe-DMF20/H24-1000/2	870	0,37	3
PBA_MnFe-DMF20/H24-1200/2	217	0,02	3

Weiterhin erfolgte eine Charakterisierung der temperaturbedingten Morphologie der *Mn*-basierten Proben mittels Elektronenmikroskopie. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abb. 4.98 dargestellt.

Es ist eindeutig eine Beeinflussung der Probenmorphologie durch die thermische Behandlung zu erkennen. Die unkalzinierte, solvothermal behandelte Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 zeigt deutlich eine poröse Struktur, bestehend aus lose verbundenen PBA/PB-Kompositpartikeln. Die Partikelgröße lässt sich anhand der Aufnahmen auf ca. $1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ abschätzen, wobei diese Zwischenräume im Bereich von $0,5 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$ bilden. Diese Porengröße steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilber-Pososimetrie (Abb. 4.97). Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die in Abb. 4.98 erkennbaren PBA/PB-Kompositpartikel ebenfalls porös sind und die mittels Quecksilber-Pososimetrie detektierten Poren im Bereich von 15 nm beinhalten.

Die thermische Behandlung bei 1000°C für 2 h führt zu einer deutlichen Veränderung der Struktur. Die Morphologie der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24-1000/2 setzt sich ebenfalls aus einzelnen Partikeln zusammen, welche jedoch infolge von Sintereffekten deutlich größer sind. Die Größe der einzelnen Partikel lässt sich auf ca. $5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ abschätzen. Infolgedessen ist ebenfalls eine deutliche Vergrößerung der zwischenpartikulären Hohlräume zu erkennen. Anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Porengröße ca. $2 \mu\text{m}$ bis $4 \mu\text{m}$ beträgt und somit mit den über Quecksilber-Pososimetrie detektierten Poren im Bereich zwischen 700 nm und 3000 nm ($d_p = 870 \text{ nm}$) korreliert. Innerhalb der Partikelzwischenräume lässt sich eine sekundäre Partikelstruktur erkennen. Diese Struktur weist Partikel im Bereich unterhalb von 500 nm auf, welche im Vergleich zu den unkalzinierten Partikeln geringfügig kleiner sind. An dieser Stelle kann geschlussfolgert werden, dass diese Struktur aus der Zersetzung der PBA/PB-Kompositpartikel resultiert, wobei eine Verkleinerung der Partikel eintritt. Diese kleineren Partikel wurden jedoch durch Sintereffekte bzw. Kristallisationsprozesse (Spinellbildung) noch nicht mit den größeren Partikeln zusammengefügt und liegen somit in den zwischenpartikulären Hohlräumen vor. Diese sekundäre Partikelstruktur ist in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von PBA_MnFe-DMF20/H24-1200/2 nicht mehr erkennbar.

und verdeutlicht den erhöhten Sinter- und Kristallisationsgrad der Probe. Die primäre Partikelstruktur zeigt eine geringere Partikelgröße, welche auf 2 µm bis 5 µm abgemessen werden kann. Dabei sind deutliche Risse zwischen den einzelnen Partikeln erkennbar und lassen die Schlussfolgerung zu, dass infolge der Sinterung ein Verlust der zwischenpartikulären Hohlräume und eine Verdichtung der Probe eintritt. Weiterhin kommt es infolge dieser Verdichtung zu einer erhöhten Beanspruchung der Partikel. Dies führt dazu, dass diese aufbrechen und deutliche Risse gebildet werden, welche anschließend als Poren detektiert werden können. Diese Risse sind deutlich kleiner, als die in der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24-1000/2 beobachteten Poren und korrelieren somit mit der Abnahme des Porendurchmessers, welche bereits über Quecksilber-Pososimetrie beobachtet wurde. Weiterhin resultieren die sinterbedingte Verdichtung der Probe und die Bildung einer Porenstruktur durch Rissbildung, in einer signifikanten Abnahme des Porenvolumens.

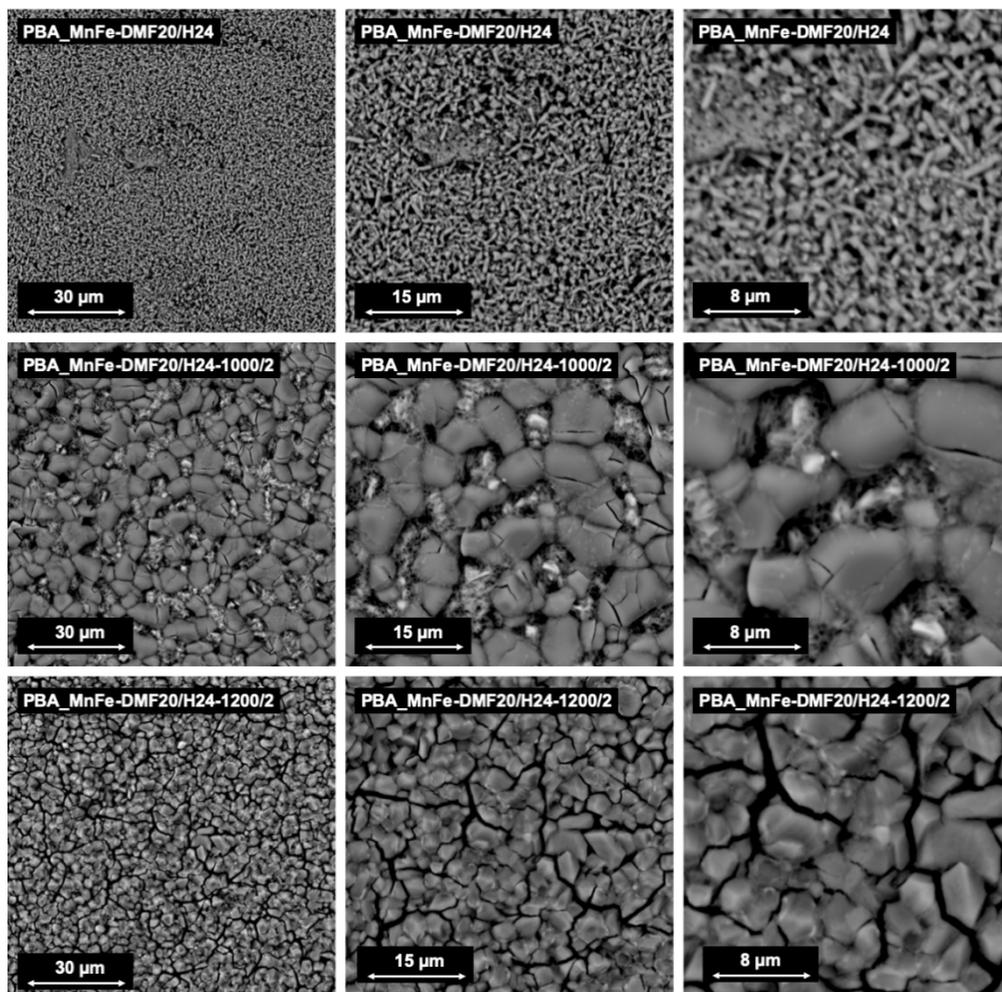


Abb. 4.98: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Cu-Fe-Mischmetalloxide

Die Cu-Fe-Mischoxide und der Cu-Fe-Spinell $CuFe_2O_4$ wurden durch die thermische Zersetzung des Cu-basierten PBA bzw. PBA/PB-Komposits erzeugt. Analog zu den vorhergehenden Systemen fand exemplarisch eine Untersuchung zur Zersetzung und Phasenumwandlung des PBA PBA_Cu1,5 durch temperaturabhängige Röntgendiffraktometrie im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C statt. Eine Untersuchung zur thermischen Zersetzung des PBA/PB-Komposits aus der Co-Fällung,

hinsichtlich der Bildung reiner *Cu-Fe*-Spinelle erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht. Die entsprechende zweidimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme ist in Abb. 4.99 dargestellt.

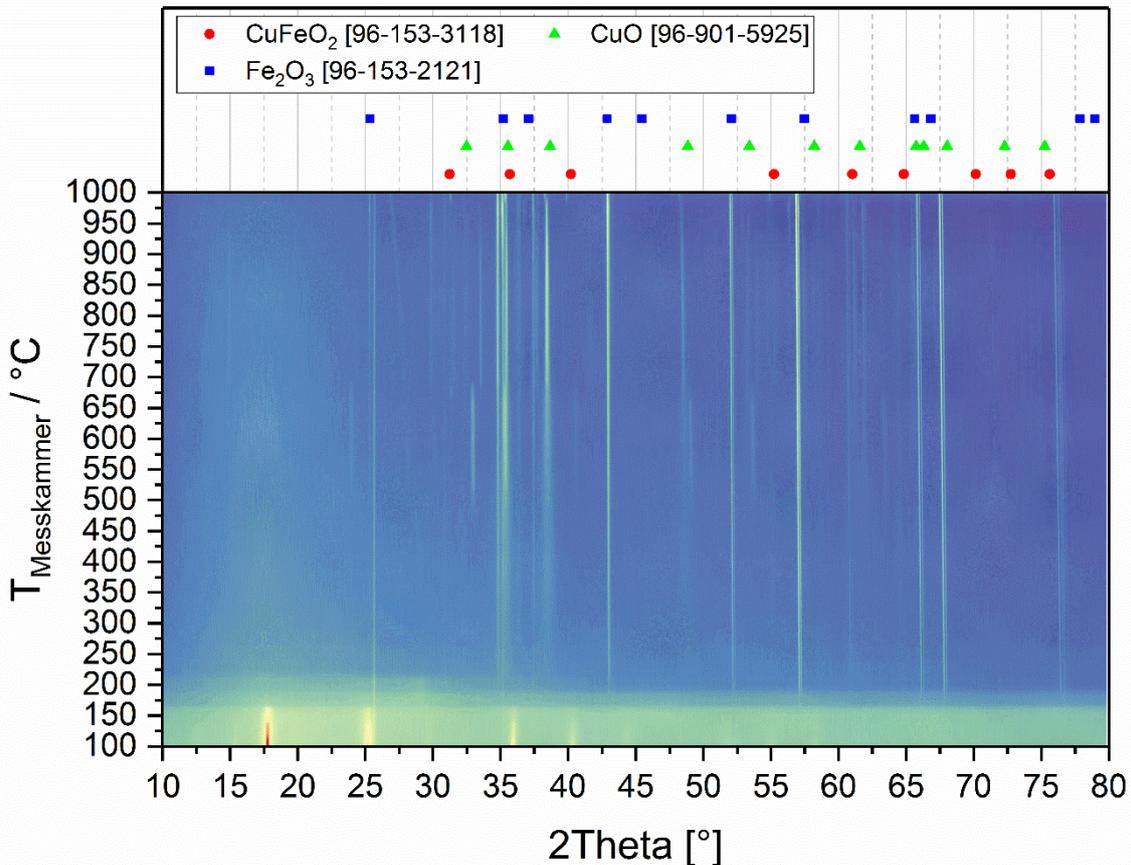


Abb. 4.99: 2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Cu1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.

Dabei sind bis zu einer Temperatur von 165°C die charakteristischen Reflexe des *Cu*-basierten PBA $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bei 17,8°, 25,2° und 36,0° 2Theta erkennbar. Diese Reflexe verschwinden spontan oberhalb dieser Temperatur und es tritt eine erste Zersetzung des PBA ein, welche bereits mittels DTA-TGA-Untersuchungen beobachtet werden konnte. Oberhalb von 165°C sind infolge der Zersetzung des PBAs erste Fe_2O_3 -Reflexe erkennbar, welche bis zur oberen Temperaturgrenze der Röntgendiffraktometrie beobachtet werden können und lediglich intensiver werden. Die intensivsten Reflexe dieser Phase liegen bei 2Theta-Werten von 42,9°, 51,9°, 56,9° und 34,7°, wobei weitere Reflexe bei 2Theta-Werten von 25,6°, 65,8° und 67,5° beobachtet werden können. Ab einer Temperatur von 326°C sind erstmals charakteristische Reflexe bei 35,1° und 38,5° 2Theta zu erkennen, welche *CuO* zugeordnet werden können. Diese Reflexe sind im unteren Temperaturbereich breit und werden bei Erhöhung der Temperatur schmaler, was auf eine Zunahme der Kristallitgröße spricht. Die charakteristischen *CuO*-Reflexe sind ähnlich den Fe_2O_3 -Reflexen bis zur oberen Temperaturgrenze der Messmethode zu beobachten. Im Temperaturbereich zwischen 512°C und 684°C können weitere Reflexe bei 32,9°, 49,0°C, 53,7° und 63,4° 2Theta beobachtet werden, deren Herkunft nicht eindeutig geklärt werden kann und möglicherweise auf *CuO-Fe₂O₃*-Mischphasen schließen lassen. Ab einer Temperatur von 987°C können erstmals Reflexe beobachtet werden, welche dem *Cu-Fe*-Spinell CuFe_2O_4 zugeordnet werden können. Die intensivsten Reflexe liegen dabei bei 2Theta-Werten von 31,3°, 39,9° und 55,0°. Weitere, jedoch deutlich schwächere Reflexe werden bei 61,0°, 35,7° 64,8° und 70,2° 2Theta beobachtet. Anhand der temperaturabhängigen Röntgendiffraktometrie kann somit die Spinellbildungstemperatur für CuFe_2O_4 bei ca. 987°C festgesetzt werden. Im untersuchten

Temperaturbereich findet jedoch eine unvollständige Umwandlung des PBA zum Spinell statt und weitere Oxide wie z.B. CuO - und Fe_2O_3 werden dabei gebildet.

Die durch die thermische Behandlung bedingte Beeinflussung der Porenstruktur der Cu -basierten PBA/PB-Komposite wurde mittels Quecksilber-Pososimetrie und Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption untersucht. Die Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der unkalzinierten Probe PBA_CuFe-DMF20/H24 und der bei $1000^\circ C$ für 2 h kalzinierten Probe PBA_CuFe-DMF20/H24-1000/2 sind in Abb. 4.102 dargestellt. Die entsprechenden Texturdaten sind in Tab. 4.54 zusammengefasst. Die thermische Behandlung der Cu -basierten Probe bei $1200^\circ C$ führte jedoch zu einer Zerstörung der Probe, welche im Anschluss nicht vom Tiegel gelöst werden konnte und dessen Innenseite beschichtete (Abb. 4.100). Es lässt sich an dieser Stelle schlussfolgern, dass bei der Kalzinierung der Schmelzpunkt einer oder mehrerer entstehender Phasen überschritten wurde bzw. eine Zersetzung des Spinells unter Bildung verschiedener Mischphasen (bspw. Cu^0 , Fe^0 , CuO , $CuFeO_2$) eintrat.

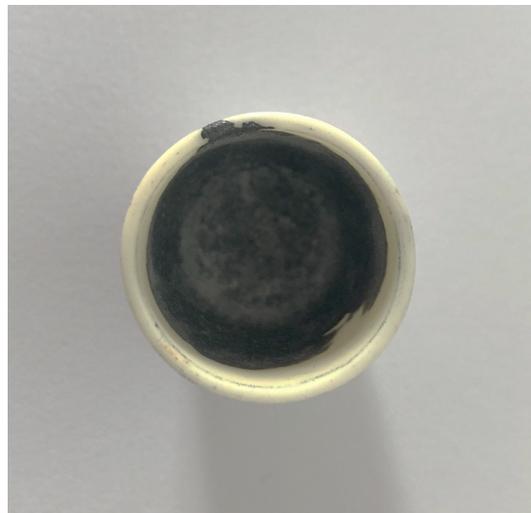
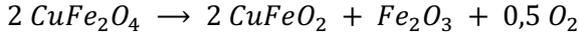


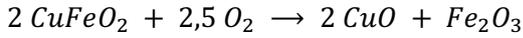
Abb. 4.100: Aufnahme der Probe PBA_CuFe-DMF20/H24-1200/2.

Ähnlich dem Zn -, Ni - und Mn -basierten System ist auch bei Cu -basierten System eine deutliche Veränderung der Porenstruktur infolge der Kalzinierung zu erkennen. Die thermische Behandlung bei $1000^\circ C$ führte sowohl zu einer deutlichen Erhöhung des mittleren Porendurchmessers der zuvor rein mesoporösen unkalzinierten Probe PBA_CuFe-DMF20/H24 auf ca. $15 \mu m$ für PBA_CuFe-DMF20/H24-1000/2, als auch zu einer drastischen Abnahme des Porenvolumens um 72 % von $0,29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Insbesondere die Abnahme des Porenvolumens deutet auf einen hohen Sintergrad der Probe hin, wobei hier ebenfalls in erster Linie eine Zersetzung des PBA/PB-Komposits unter Abnahme der Partikelgröße eintrat. Die Partikel wurden anschließend durch Sinterung verdichtet, was zur Bildung einer nahezu unporösen Struktur und zu einer signifikanten Abnahme der spezifischen BET-Oberfläche auf $< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ führte. Die hohe Affinität zur Sinterung der Cu -basierten Proben hängt direkt mit der abgesenkten Schmelztemperatur des Cuprospinels $CuFe_2O_4$ und der Zersetzung zu CuO und Fe_2O_3 zusammen. Diese Zersetzung ist anhand des Phasendiagramms in Abb. 4.101 für das System CuO - Fe_2O_3 ab einer Temperatur von $1030^\circ C$ erkennbar. Dabei tritt infolge der thermischen Behandlung eine teilweise Zersetzung von $CuFe_2O_4$ zu Delafossit ($CuFeO_2$) unter Sauerstoffabgabe ein (Gl. 4.16). Im Anschluss kommt es ab einer Temperatur von $1080^\circ C$ unter Sauerstoffaufnahme zur Bildung von CuO und Fe_2O_3 nach Gl. 4.17. Beide Oxide bilden dabei ein eutektisches Gemisch, welches in flüssiger Form neben dem Spinell vorliegt. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird der Spinell direkt zu den Oxiden zersetzt, welche im Anschluss als flüssiges Gemisch vorliegen [216]. Sowohl die Zersetzung

des Spinells, als auch das Auftreten der flüssigen Oxide (CuO , Fe_2O_3) korreliert direkt mit dem Verlust der Porosität, welche mittels Quecksilber- porosimetrie nachgewiesen werden konnte.



Gl. 4.16



Gl. 4.17

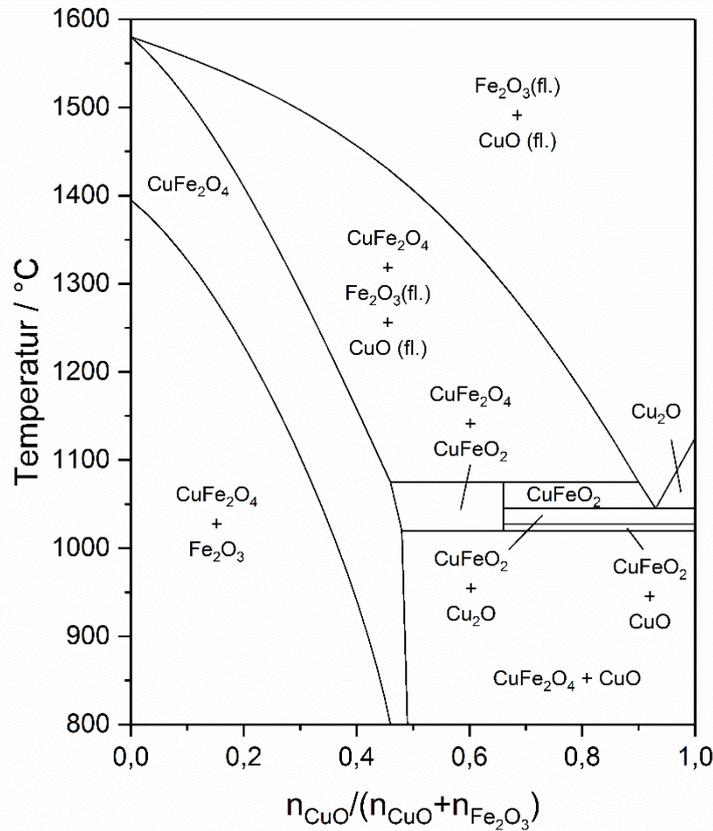


Abb. 4.101: Phasendiagramm des Systems $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ nach [216].

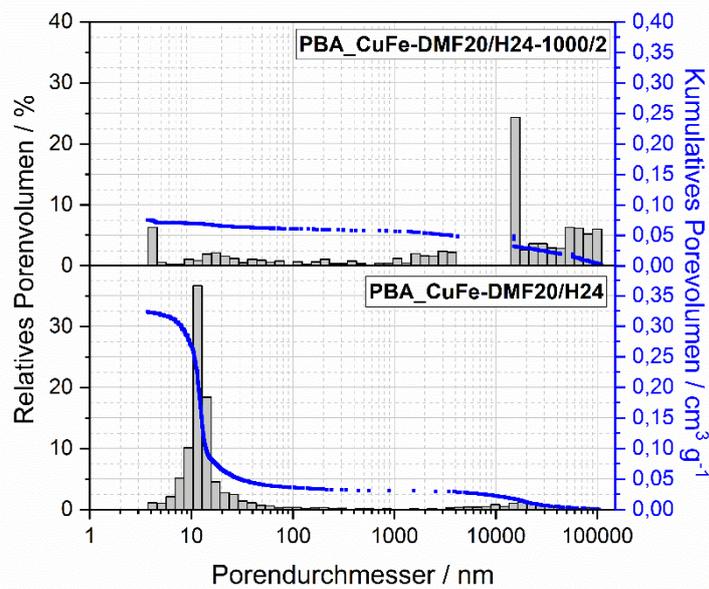


Abb. 4.102: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_CuFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C für jeweils 2 h.

4 | Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.54: Texturdaten der Probe PBA_CuFe-DMF20/H im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C für jeweils 2 h.

	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_CuFe-DMF20/H24	12,6	0,29	77
PBA_CuFe-DMF20/H24-1000/2	15034	0,08	< 1

Der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Morphologie konnte ebenfalls mittels Elektronenmikroskopie untersucht werden. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abb. 4.103 gezeigt.

Die unkalzinierte, solvothermal behandelte Probe PBA_CuFe-DMF20/H24 zeigt infolge der solvothermalen Behandlung einen hohen Kristallisationsgrad mit sehr großen Partikeln im Bereich von 15 μm bis 20 μm . Diese Partikel sind lose gepackt und bilden infolgedessen sehr große Hohlräume im μm -Bereich. Diese Hohlräume (Poren) wurden aufgrund der Messgrenze mittels Quecksilber- Porosimetrie nicht detektiert. Weiterhin ist die Schlussfolgerung zulässig, dass die in Abb. 4.103 erkennbaren Partikel die mittels Quecksilber- Porosimetrie detektierten Mesoporen im Bereich um 12 nm enthalten. Die thermische Behandlung führt zur deutlichen Veränderung der Morphologie, welche von einer glatten Oberfläche der Probe gekennzeichnet ist. Dabei sind lediglich einzelne Risse im Bereich unterhalb von 500 nm erkennbar. Während der elektronenmikroskopischen Untersuchung kam es infolge von Aufladungseffekten zu einem Aufbrechen der Struktur und zu einer Vergrößerung der bestehenden Risse. Die glatte unporöse Struktur verdeutlicht das zuvor beschriebene Verhalten der Cu-basierten Probe. Während der thermischen Behandlung trat in erster Linie eine Zersetzung des PBA/PB-Komposits unter Verringerung der Partikelgröße ein. Im Anschluss kam es im Temperaturbereich bis 1000°C zu einem Versintern der Metalloxid- bzw. Spinellpartikel und zum Verlust der zwischenpartikulären Hohlräume. Infolgedessen traten sowohl eine deutliche Abnahme der Porosität, als auch eine Glättung der Oberfläche ein.

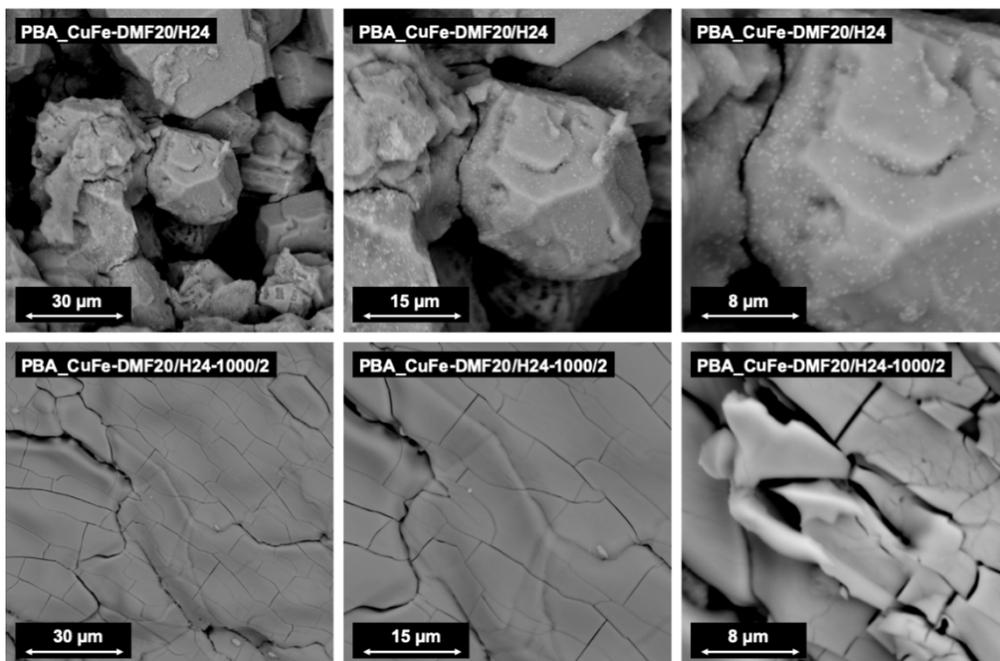


Abb. 4.103: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 1000°C für jeweils 2 h.

Co-Fe-Mischmetalloxid

Die Synthese der *Co-Fe*-Mischmetalloxide und des *Co-Fe*-Spinells $CoFe_2O_4$ erfolgte durch die thermische Zersetzung des *Co*-basierten PBA bzw. PBA/PB-Komposits aus der *Co*-Fällung. Dazu wurde exemplarisch die Zersetzung der reinen PBA-Probe PBA_Co1,5 und die dabei zu beobachtende Phasenumwandlung mittels temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie im Temperaturbereich zwischen 200°C und 1000°C untersucht. Eine Untersuchung hinsichtlich der Synthese reiner *Co-Fe*-Spinelle auf Basis der PBA/PB-Komposite aus Kap. 4.2.6 erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nicht. Die entsprechende zweidimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme ist zusammen mit den dazugehörigen Referenzreflexen in Abb. 4.104 dargestellt.

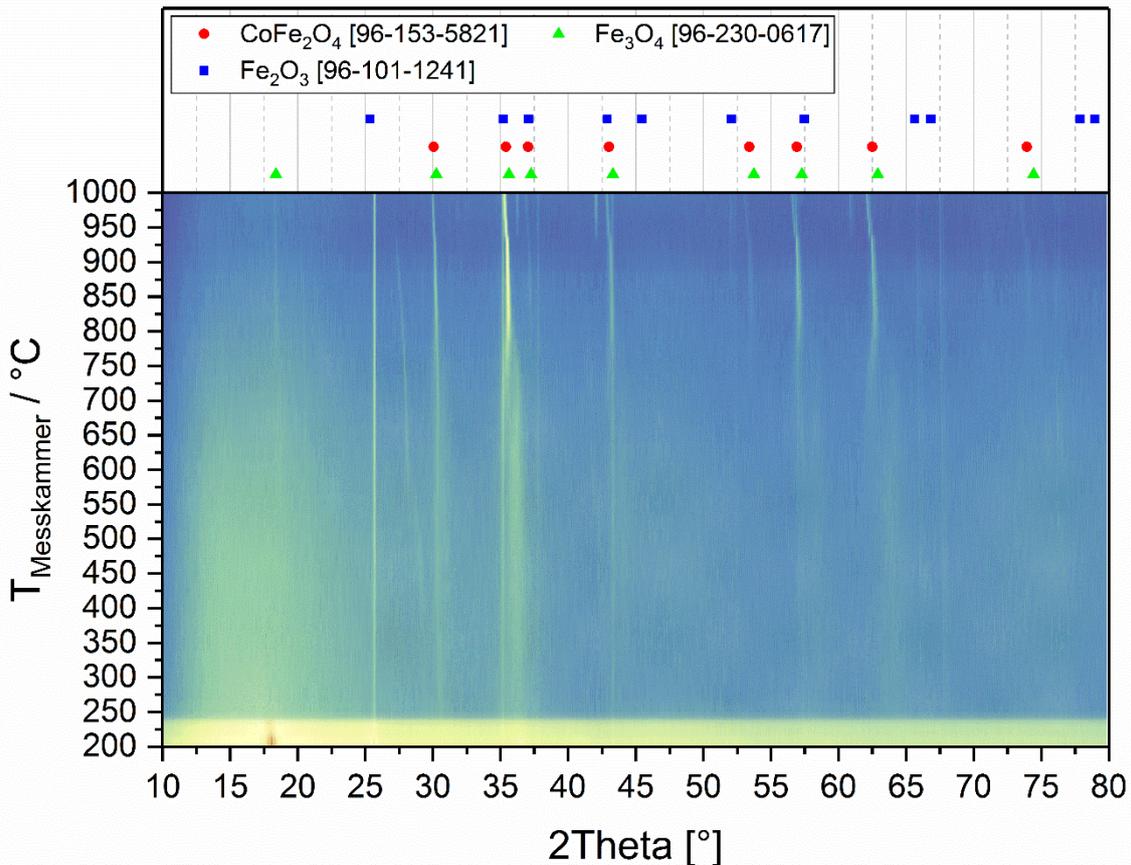


Abb. 4.104: 2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Co1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.

Bis zu einer Temperatur von 240°C lässt sich lediglich ein einzelner Reflex bei 18,1° erkennen, welcher dem *Co*-basierten PBA $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ zugeordnet werden kann (Referenz nicht gezeigt). Dieser Reflex verschwindet spontan oberhalb von 240°C, woraufhin ein deutlicher Reflex bei 25,7° und weitere schwache Reflexe bei 35,2° und 43,4° erscheinen. Diese Reflexe liegen nahezu deckungsgleich mit der Referenz für Fe_2O_3 und deuten auf die Zersetzung des PBA und die damit verbundene Bildung von Eisen(III)-Oxid hin. Weiterhin kommt es infolge des verringerten *Zn:Fe*-Verhältnisses der reinen PBA gegenüber der PBA/PB-Komposite während der Zersetzung zur Bildung von Fe_3O_4 . Dies wird durch entsprechende Reflexe bei 30,2°, 35,5°, 43,3° und 62,6° verdeutlicht wird. Diese Reflexe lassen sich bis zur oberen Temperaturgrenze der Messmethode erkennen, wobei eine Zunahme der Intensität zu beobachten ist. Weiterhin nimmt die Reflexbreite ab einer Temperatur von 790°C deutlich ab, was auf eine Vergrößerung der Kristallgröße hindeutet. Ab 790°C lassen sich ebenfalls schwache Fe_3O_4 -Reflexe bei 18,3° und 53,5° erkennen. Fe_3O_4 besitzt eine inverse Spinellstruktur [71], was dazu führt, dass die entsprechenden Reflexe nahezu deckungsgleich mit den Reflexen des *Co-Fe*-Spinells $CoFe_2O_4$

liegen und um lediglich $0,2 - 0,5^\circ$ zu höheren 2θ -Werten verschoben sind. Anhand der Diffraktogramme in Abb. 4.104 lässt sich ab einer Temperatur von 936°C eine entsprechende Verschiebung der Reflexe bei $30,2^\circ$, $35,5^\circ$, $43,3^\circ$, $51,3^\circ$, $56,9^\circ$ und $62,6^\circ$ zu kleineren 2θ -Werten beobachten. Die Reflexe liegen im Anschluss deckungsgleich mit den Referenzreflexen der CoFe_2O_4 -Phase bei 2θ -Werten von $30,0^\circ$, $35,2^\circ$, $42,9^\circ$, $53,1^\circ$, $56,6^\circ$ und $62,2^\circ$ und deuten auf die Bildung des Co-Fe -Spinells ab einer Temperatur von 936°C hin, wobei als Fremdphase weiterhin Fe_2O_3 vorliegt.

Die Untersuchung der thermischen Beeinflussung der Porosität der Co -basierten solvothermal behandelten Probe PBA_CoFe-DMF20/H24 erfolgte mittels Quecksilber-Porosimetrie und Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption. Die Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der unkalzinierten Probe PBA_CoFe-DMF20/H24, sowie der kalzinierten Proben PBA_CoFe-DMF20/H24-1000/2 und PBA_CoFe-DMF20/H24-1200/2 sind in Abb. 4.105 dargestellt. Die dazugehörigen Texturdaten sind in Tab. 4.55 zusammengefasst.

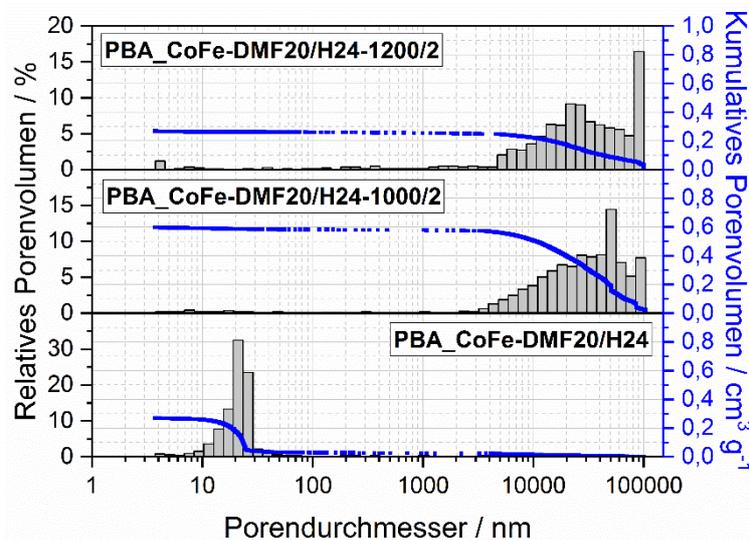


Abb. 4.105: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_CoFe-DMF20/H24, im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Tab. 4.55: Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_CoFe-DMF20/H im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_CoFe-DMF20/H24	24,0	0,24	43
PBA_CoFe-DMF20/H24-1000/2	85722	0,57	2
PBA_CoFe-DMF20/H24-1200/2	90979	0,23	1

Es zeigt sich, dass die unkalzinierte, solvothermal behandelte, Co -basierte Probe lediglich monomodal-mesoporös ist. Dabei sind deutlich Mesoporen im Bereich zwischen 8 nm und 30 nm erkennbar, welche wie bei den vorhergehenden Systemen auf die Agglomeration kleinerer PBA/PB-Nanopartikel und die daraus resultierende Bildung von Partikelzwischenräumen im nm-Bereich zurückzuführen sind. Aufgrund von nicht vorhandenen Makroporen ist die Annahme zulässig, dass die Co -basierten PBA/PB-Komposite aus der solvothermalen Behandlung einem erhöhten Agglomerationsgrad und dem damit verbundenen Verlust größerer zwischenpartikulärer Hohlräume unterliegen. Die Kalzinierung führt direkt zu einer Verschiebung der Porengrößenverteilung hin zu größeren Werten. Die bei 1000°C und 1200°C kalzinierten Proben weisen Porengrößen im Bereich zwischen 3 μm und 100 μm auf. Diese können einerseits auf die Verkleinerung der Partikel innerhalb der Metalloxydstruktur und die damit

verbundene Vergrößerung der Partikelabstände zurückgeführt werden. Weiterhin muss an dieser Stelle die Möglichkeit betrachtet werden, dass die hier detektierten Poren auf die Messmethode zurückzuführen sind. Aufgrund der granulartigen Erscheinung der Kalzinierungsprodukte ist die Annahme zulässig, dass die Abstände der makroskopischen Partikel während der Quecksilber- Porosimetrie im Bereich der hier beobachteten Porengrößen liegen. Unter der Annahme, dass die granulartigen Partikel nach der Kalzinierung unporös sind, können die beobachteten Poren auf die Messmethode (Verdichtung der Partikel durch Intrusion von Quecksilber) und die Zwischenräume zwischen den makroskopischen Partikeln zurückgeführt werden. Das Porenvolumen liegt nach der Kalzinierung bei 1000°C deutlich oberhalb des Porenvolumens der unkalzinierten Probe bei einem Wert von $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur resultiert direkt in der Abnahme des Porenvolumens auf $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Diese Abnahme lässt wiederum den Schluss zu, dass die detektierten Poren tatsächlich aus den Zwischenräumen innerhalb der Agglomerate resultieren. Diese werden infolge der thermischen Behandlung kleiner, wobei die Agglomerate einer Sinterung und Verdichtung unterliegen. Der rein makroporöse Charakter der Co-basierten Proben lässt sich ebenfalls anhand der spezifischen BET-Oberfläche erkennen. Die mesoporöse unkalzinierte Probe wies eine BET-Oberfläche von $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf, welche aus dem erhöhten Mesoporenanteil resultiert. Dieser Wert sinkt infolge der thermischen Behandlung und dem daraus resultierenden Verlust der Mesoporen auf $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

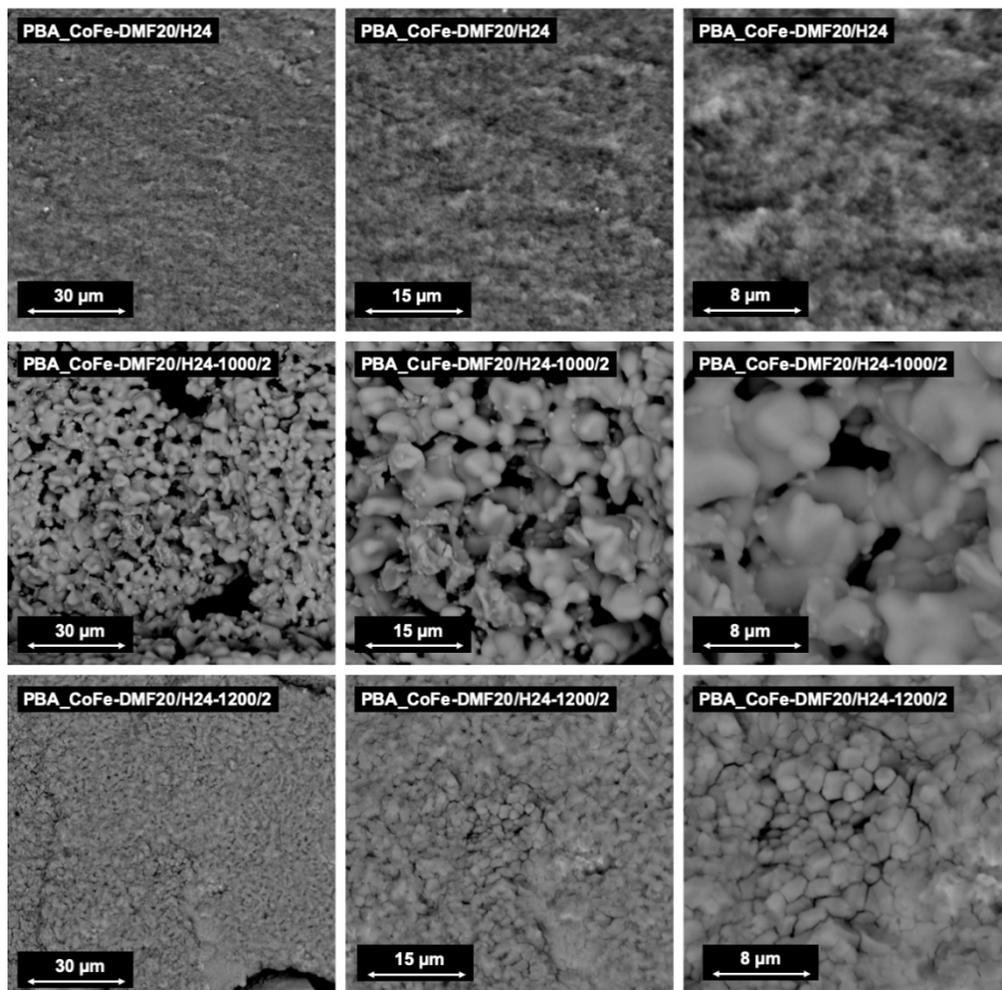


Abb. 4.106: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_CoFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.

Die Untersuchung der Morphologie der unkalzinierten und kalzinierten *Co*-basierten Proben erfolgte mittels Elektronenmikroskopie. Die entsprechenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abb. 4.106 gezeigt.

Dabei zeigt die unkalzinierte, lediglich solvothermal behandelte Probe PBA_CoFe-DMF20/H24 eine raue, teilweise partikuläre Struktur. Aufgrund des erhöhten Agglomerationsgrades der Probe ist keine definierte Porenstruktur, auf Basis der Partikelzwischenräume erkennbar. Anhand der Aufnahmen lässt sich die Partikelgröße auf ca. 500 nm bis 1 µm abschätzen. In Zusammenhang mit den Ergebnissen der Quecksilber- porosimetrie kann einerseits angenommen werden, dass die in Abb. 4.106 erkennbaren Partikel des PBA/PB-Komposits Mesoporen enthalten. Andererseits kann ebenfalls angenommen werden, dass der erhöhte Agglomerationsgrad der Probe zur Verkleinerung der zwischenpartikulären Hohlräume auf die Größe der beobachteten Mesoporen (24,0 nm) führt. Die thermische Behandlung bei 1000°C führt zur Entstehung einer undefinierten Porenstruktur mit einer breiten Porengrößenverteilung im µm-Bereich. Dabei ist eine eindeutig partikuläre Struktur mit Partikeln und Partikelverbänden im Größenbereich von 5 µm bis 15 µm. erkennbar. Analog kann die Hohlraumgröße zwischen den Partikelverbänden auf > 5 µm abgeschätzt werden und steht somit in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Quecksilber- porosimetrie. Die Probe PBA_CoFe-DMF20/H24-1000/2 zeigt Partikelverbände, welche aus versinterten bzw. verbundenen Partikeln bestehen und eine glatte Oberfläche aufweisen. Die dabei miteinander verbundenen Partikel sind das Resultat der Versinterung kleinerer Metalloxid- und Spinellpartikel, welche infolge der thermischen Zersetzung des PBA/PB-Komposits unter Verlust des Partikelvolumens gebildet wurden und anschließend zu größeren Partikeln versinterten. Die Kalzinierung bei 1200°C für 2 h führt zur deutlichen Verringerung der Porosität. Die Oberfläche der Probe PBA_CoFe-DMF20/H24-1200/2 ist deutlich dichter und weist im Vergleich zur Probe PBA_CoFe-DMF20/H24-1000/2 deutlich kleinere Partikel auf. Die Größe dieser Partikel beträgt ca. 2 µm bis 4 µm. Infolgedessen lassen sich kleinere Partikelzwischenräume nachweisen. Die Probenoberfläche wirkt deutlicher dichter, was auf einen erhöhten Sintergrad der Probe zurückzuführen ist und in direkter Korrelation mit der Abnahme des Porenvolumens steht. Die Verkleinerung der Partikelgröße ist der während der Sinterung auftretenden Beanspruchung der Partikelverbände geschuldet. Dabei führt die Verdichtung der Probe zu einem Aufbrechen der Partikelverbände, sowie einem Freilegen und erneutem Versintern der einzelnen Partikel. Diese bilden infolge der höheren Bulkdichte kleinere länglich geformte Partikelzwischenräume mit Längen von > 5 µm.

4.2.9 Zwischenfazit der Mischmetalloxid- und Spinellsynthese über die PBA-Route

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals systematisch *Fe*-basierte Preußisch Blau Analoga (PBA) auf Basis der Übergangsmetalle *Ni*, *Co*, *Zn*, *Mn* und *Cu* zu synthetisieren. Dabei konnte in einem ersten Teil gezeigt werden, dass unter Verwendung eines Stoffmengenverhältnisses der Edukte $MSO_4 \cdot xH_2O$ und $K_3[Fe(CN)_6]$ (mit $M = Zn, Ni, Mn, Co$ und Cu) von 0,5:1 das lösliche PBA mit der allgemeinen Summenformel $K[M^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ gebildet wurde, was sich in einem molaren $M:Fe$ -Verhältnis von ca. 1:1 im PBA widerspiegelt. Oberhalb eines Edukt-Stoffmengenverhältnisses von 1,5:1 konnte nahezu ausschließlich das unlösliche PBA ($M_3[Fe(CN)_6]_2$) mit einem ein $M:Fe$ -Verhältnis von ca. 3:2 erhalten werden. Die erzeugten *Zn*-, *Mn*-, *Co*- und *Cu*-basierten PBA zeigten breite Porengrößenverteilungen im Mikro-, Meso- und Makroporenbereich, wohingegen die *Ni*-basierten PBA lediglich mesoporös strukturiert waren. Mittels SEM-EDX konnte eine homogene Verteilung sowohl der Übergangsmetalle, als auch des Eisens über die Probenoberfläche nachgewiesen werden. Aufgrund des stets nachgewiesenen $M:Fe$ -Verhältnis von ca. 3:2 und des daraus resultierenden Überschusses der Übergangsmetalle *Zn*, *Ni*, *Mn*, *Co* bzw. *Cu*, wurden die reinen PBA-Systeme nicht weiter hinsichtlich ihrer Umwandlung zu den Mischmetalloxiden bzw. Spinellen untersucht. Ferner wurden diese Systeme als Ausgangspunkt für eine Anpassung des molaren $M:Fe$ -Verhältnisses, hin zu einem der

Spinellzusammensetzung entsprechenden Verhältnisses ($M:Fe = 1:2$) gewählt. Auf dieser Grundlage sollte die Erzeugung phasenreiner Fe -basierter Spinelle erfolgen.

Die Einstellung des $M:Fe$ -Verhältnisses auf $M:Fe = 1:2$ konnte durch die simultane Fällung (Co-Fällung) des entsprechenden Preußisch Blau Analoga ($M_3[Fe(CN)_6]_2$ mit $M=Ni, Co, Zn, Mn$ und Cu) und des reinen Preußisch Blau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ erreicht werden. In den entsprechenden Zn -basierten PBA/PB-Kompositen konnten lediglich Mikroporen nachgewiesen werden, wohingegen die Co - bzw. Cu -basierten PBA/PB-Komposite mesoporös strukturiert waren. Es zeigte sich jedoch, dass infolge der parallelen Fällung von PBA und PB die Mn - und Ni -basierten Komposite nahezu unporös waren.

Anhand des Zn -basierten PBA/PB-Komposits konnte eine Beeinflussung der Porenstruktur durch den Zusatz des strukturdirigierenden Additivs DMF, sowie durch die solvothermale Behandlung des Niederschlags gezeigt werden. Die Porengrößenverteilung wurde dabei infolge des DMF-Zusatzes vom Mesoporenbereich auf den Mikro-, Meso- und Makroporenbereich erweitert und der mittlere Porendurchmesser auf 230 nm erhöht. Weiterhin wurde dabei eine Erhöhung des Porenvolumens beobachtet. Beide Effekte wurden auf die Stabilisierung der Kristallkeime zurückgeführt, welche vor der Bildung größerer Agglomerate wachsen konnten und sich infolgedessen größere zwischenpartikuläre Hohlräume in den Agglomeraten bildeten. Unter Zusatz von DMF führte eine solvothermale Behandlung des Niederschlags zur Bildung einer relativ engen Porengrößenverteilung, welche sich lediglich auf den Makroporenbereich beschränkte. Infolge der Begünstigung von Auflöse- und Abscheideprozessen während der Behandlung konnte eine Verkleinerung des Makroporendurchmessers auf 94 nm, sowie eine Steigerung des Porenvolumens auf $1,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ beobachtet werden.

In einem abschließenden Teil wurde die Möglichkeit der thermischen Umwandlung der Ni -, Co -, Zn -, Mn - und Cu -basierten PBA und PBA/PB-Komposite zu den Fe_2O_3 -basierten Spinellen $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ und $CuFe_2O_4$ und den entsprechenden Mischoxiden untersucht. Dabei konnten die entsprechenden Spinellbildungstemperaturen mittels temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie identifiziert werden (Tab. 4.56). Es zeigte sich infolge der thermischen Zersetzung der (mit 20 Vol.-% DMF synthetisierten und solvothermal-behandelten) PBA/PB-Komposite eine Volumenabnahme der Agglomerate, was zur Folge hatte, dass die zwischenpartikulären Hohlräume (Poren) vergrößert wurden. Weiterhin konnte bei weiterer Temperaturerhöhung eine deutliche Abnahme des Porenvolumens infolge von Sinterprozessen in den Spinellen bzw. Spinell-Oxid-Kompositen beobachtet werden. Die $Zn-Fe$ -, $Mn-Fe$ - und $Cu-Fe$ -basierten Spinelle bzw. Spinell-Oxid-Komposite waren nach einer Kalzinierung bei 1000°C für 2 h nahezu unporös. Ferner konnte für den $Cu-Fe$ -basierten Spinell oberhalb einer Kalzinierungstemperatur von 1030°C eine Zersetzung zu Delafossit ($CuFeO_2$) und bei weiterer Temperaturerhöhung zu CuO und Fe_2O_3 nachgewiesen werden.

Tab. 4.56: Spinellbildungstemperaturen der $Ni-Fe$ -, $Co-Fe$ -, $Zn-Fe$ -, $Mn-Fe$ - und $Cu-Fe$ -basierten Spinelle.

Spinell	$T_{\text{Spinellbildung}}$ / $^\circ\text{C}$
$NiFe_2O_4$	740
$CoFe_2O_4$	936
$ZnFe_2O_4$	585
$MnFe_2O_4$	960
$CuFe_2O_4$	987

4.3 Katalytische Untersuchung: CO-Oxidation

Im nachfolgenden Kapitel werden ausgewählte Proben, welche in den vorhergehenden Kapiteln charakterisiert wurden, hinsichtlich ihrer Aktivität bei der katalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) im Temperaturbereich zwischen 20°C und 400°C untersucht. Die hierbei verwendeten Messparameter sind tabellarisch in Tab. 3.7 zusammengefasst.

Diesbezüglich wurde in einem ersten Schritt ohne die Anwesenheit eines Katalysatorbettes die Autooxidation von CO, sowie der CO-Umsatz unter Verwendung einer inerten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Referenz untersucht. Die entsprechenden Temperatur-Umsatz-Kurven sind in Abb. 4.107 zusammenfassend dargestellt. Die spezifischen BET-Oberflächen, sowie die charakteristischen Temperaturen für 20 %, 50 % und 90 % CO-Umsatz der entsprechenden Temperatur-Umsatz-Kurven sind in Tab. 4.57 zusammengefasst.

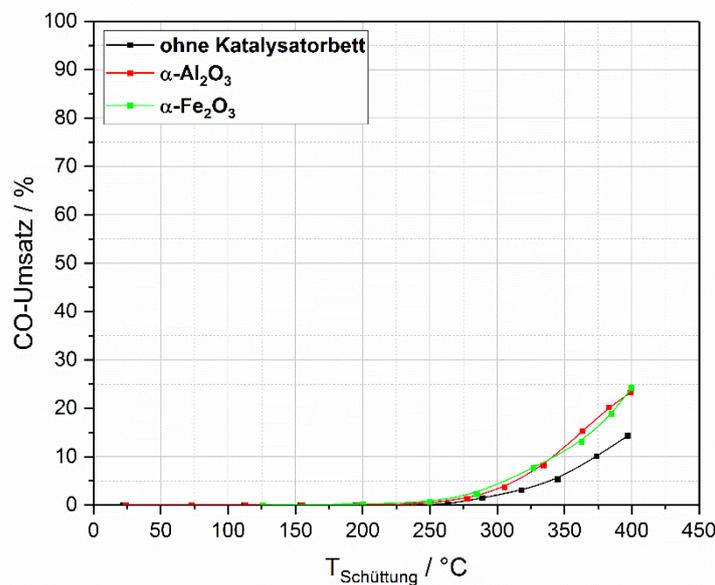


Abb. 4.107: Temperatur-Umsatz-Kurve der CO-Oxidation unter Verwendung des leeren Reaktors, sowie der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Referenz.

Tab. 4.57: Spezifische BET-Oberflächen und charakteristische Temperaturen für die Temperatur-Umsatz-Kurven der CO-Oxidation ohne die Verwendung eines Katalysatorbettes, sowie unter Verwendung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Referenz.

Katalysatorbett	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	T_{20} / °C	T_{50} / °C	T_{90} / °C
Ohne Katalysatorbett	--	> 400	--	--
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7	382	--	--
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	3	388	--	--

Dabei ist deutlich erkennbar, dass ohne die Verwendung einer Aktivkomponente die Autooxidation von CO im Temperaturbereich bis 400°C zu einem maximalen CO-Umsatz von 14 % führt. Die Vorlage eines inerten Katalysatorbettes aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - bzw. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führte zu geringfügig höheren CO-Umsätzen im Bereich von 23 % ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) bzw. 24 % ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Die entsprechenden T_{20} -Temperaturen liegen bei 382°C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) bzw. 387°C ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Für die ohne Katalysatorbett aufgenommene Temperatur-Umsatz-Kurve konnte aufgrund des geringen CO-Umsatzes im betrachteten Temperaturbereich keine T_{20} -Temperatur bestimmt werden.

4.3.1 Sol-Gel-basierte Materialien

Nach der Kalzinierung bei der entsprechenden Spinellbildungstemperatur wurden für die Sol-Gel-basierten Materialien 33Ni-1000/2, 33Co-1100/2, 33Mn-PO/2,2-1400/2, 33Zn-EtOH/1,4-900/2 und 33Cu-1100/2 Temperatur-Umsatz-Kurven für die katalytische Oxidation von CO aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.108 dargestellt und die charakteristischen Temperaturen für 20 %-igen, 50 %-igen und 90 %-igen CO -Umsatz (T_{20} , T_{50} , T_{90}) sind in Tab. 4.58 zusammengefasst.

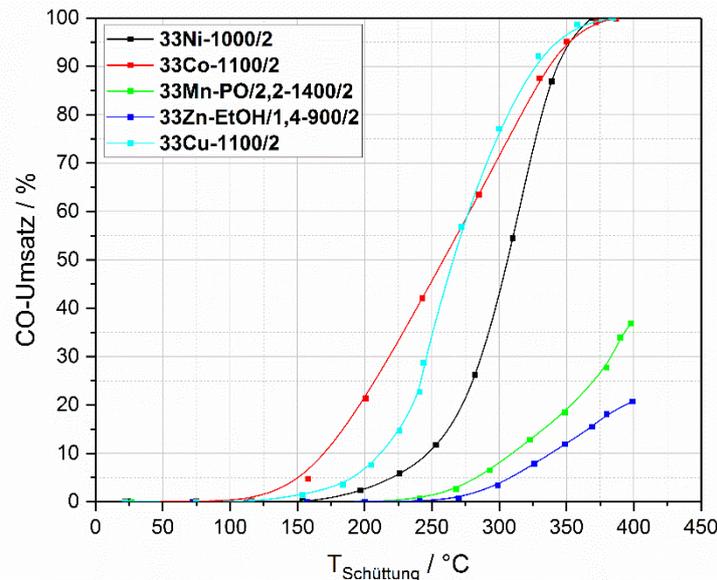


Abb. 4.108: Temperatur-Umsatz-Kurven der Ni-, Co-, Zn-, Mn- und Cu-basierten Sol-Gel-Materialien nach der Kalzinierung bei der entsprechenden Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h.

Tab. 4.58: Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche und charakteristische Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die CO -Oxidation an den Ni-, Co-, Zn-, Mn- und Cu-basierten Spinellen aus der Sol-Gel-Synthese.

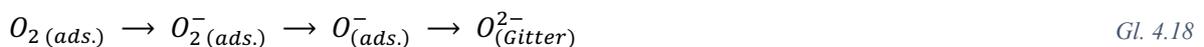
Probe	Phasenkomposition	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	T_{20} / $^{\circ}C$	T_{50} / $^{\circ}C$	T_{90} / $^{\circ}C$
33Ni-1000/2	$NiAl_2O_4$	41	272	306	343
33Co-1100/2	$CoAl_2O_4$	28	196	258	337
33Zn-EtOH/1,4-900/2	$ZnAl_2O_4$	52	394	--	--
33Mn-PO/2,2-1400/2	$MnAl_2O_4$	< 1	353	--	--
33Cu-1100/2	$CuAl_2O_4$	8	236	266	327

Aus Abb. 4.108 wird deutlich, dass die Proben 33Co-1100/2, 33Cu-1100/2 und 33Ni-1000/2 im untersuchten Temperaturbereich die höchsten CO -Umsätze zeigen. Die charakteristischen Temperaturen der drei Proben weisen bei geringen Umsätzen (20 %) einen Unterschied von ca. $40^{\circ}C$ auf. Dieser wird jedoch bei steigendem CO -Umsatz kleiner und liegen bei einem CO -Umsatz von 90 % im Bereich des Messfehlers des Thermoelements (6 - $10^{\circ}C$). Die entsprechenden T_{50} -Temperaturen liegen bei $258^{\circ}C$ (33Co-1100/2), $266^{\circ}C$ (33Cu-1100/2) und $306^{\circ}C$ (33Ni-1000/2). Die Proben 33Mn-PO/2,2-1400/2 und 33Zn-EtOH/1,4-900/2 erzielten deutlich geringere Umsätze. Es konnten im betrachteten Temperaturbereich lediglich Umsätze von 37 % (33Mn-PO/2,2-1400/2) und 21 % (33Zn-EtOH/1,4-900/2) erzielt werden. Insbesondere die Ni- und Co-basierten Proben erzielen möglicherweise durch das Vorkommen von NiO bzw. Co_3O_4 , infolge nicht vollständig in die Al_2O_3 -Gelstruktur eingebautem Übergangsmetall höhere Umsätze (vgl. Kap. 4.1.1). An dieser Stelle kann angenommen werden, dass im Fall phasenrein vorliegender Ni-Al- bzw. Co-Al-Spinelle ebenfalls niedrigere Umsätze,

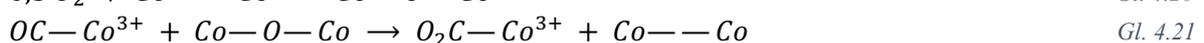
ähnlich den bei 33Mn-PO/2,2-1400/2 und 33Zn-EtOH/1,4-900/2 erreichten Umsätzen, beobachtet werden können und die hier vorliegenden *Ni*- bzw. *Co*-basierten Proben lediglich aufgrund des vorliegenden Übergangsmetalloxids erhöhte *CO*-Umsätze erzielen. Es konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine phasenreinen *Ni-Al*- bzw. *Co-Al*-basierten Spinelle erzeugt werden, sodass eine Bestätigung dieser Annahme an dieser Stelle nicht getroffen werden kann.

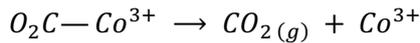
Im Fall der Probe 33Ni-1000/2 liegt ebenfalls ein erhöhter Umsatz im betrachteten Temperaturbereich vor. Verschiedene Autoren attestierten *NiO* eine hohe katalytische Aktivität. Yu et al. zeigte eine T_{50} -Temperatur von ca. 200°C, welche ca. 50°C unterhalb der hier betrachteten T_{50} -Temperatur liegt. Zurückzuführen ist diese erhöhte Aktivität auf die starke Wechselwirkung zwischen *CO* und *NiO* [46]. Yu Yao und Kummer konnten bei der *CO*-Oxidation an *NiO* eine Veränderung der Aktivierungsenergie im Bereich zwischen 220°C und 250°C feststellen. Oberhalb von 250°C betrug die Aktivierungsenergie ca. 105 kJ·mol⁻¹ und unterhalb von 220°C fiel diese Aktivierungsenergie auf ca. 65 kJ·mol⁻¹ [217]. Diese zwei Stufen wurden ebenfalls von Parravano beobachtet, wobei die erste Stufe als Anfangsphase bezeichnet wurde und durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine rapide Abnahme der Aktivität charakterisiert ist. In der zweiten Stufe wird hingegen ein konstanter Umsatz verzeichnet. Die Existenz dieser Stufen kann auf eine Veränderung der Neel-Temperatur und die damit verbundene Veränderung der magnetischen Eigenschaften zurückgeführt werden. Infolge der Veränderung der magnetischen Eigenschaften kommt es zu einer Veränderung in der Bindungsstärke zwischen Sauerstoff und *NiO* [217, 218]. Die in der Literatur beschriebenen Umsätze und Temperaturen korrelieren gut mit der in dieser Arbeit beobachteten Umsätzen für die Probe 33Ni-1000/2.

Im Fall von Co_3O_4 liegt Cobalt in mehreren Oxidationsstufen (Co^{2+}/Co^{3+}) vor. Der bei der *CO*-Oxidation an Spinellen und Metalloxiden vorliegende Mars-van-Krevelen-Mechanismus beruht auf der Entfernung und dem Wiedereinbau von Sauerstoff in die Oxid-Struktur, durch Reduktion und Oxidation der Cobalt-Komponente. Verschiedene Autoren in der Literatur konnten bereits beschreiben, dass dieser Prozess durch das Vorkommen des Übergangsmetalls in mehreren Oxidationsstufen, wie im Fall der *Co*-basierten Probe, bzw. der Möglichkeit zur Oxidation und Reduktion der Übergangsmetallspezies begünstigt wird [39, 55, 219, 220]. Broqvist et al. [221] konnte den Mechanismus der *CO*-Oxidation an Co_3O_4 -Oberflächen mittels DFT-Untersuchungen aufklären und zeigen, dass an der Reaktion mehrere verschiedene Oberflächen-Sauerstoff-Spezies beteiligt sind. Grundlegend kann der Mechanismus für die *CO*-Oxidation an Oxiden, wie z.B. Co_3O_4 in drei Teile geteilt werden. In einem ersten Teil findet die Aktivierung von Sauerstoff statt, wobei ein Einbau von adsorbiertem Sauerstoff in das Oxidgitter stattfindet (Gl. 4.18).



In einem zweiten Teil findet die Adsorption von *CO* an der Oberfläche statt. Im Fall von Co_3O_4 ist jedoch bis jetzt nicht genau geklärt an welcher *Co*-Spezies (Co^{2+}/Co^{3+}) *CO* gebunden wird. Auf der einen Seite konnte belegt werden, dass kalziniertes (oxidiertes) Co_3O_4 in den Oberflächenschichten lediglich Co^{3+} aufweist und somit die Adsorption an Co^{3+} erfolgt [222-225]. Andererseits konnten mittels IR-Spektroskopie deutliche Banden bei 2006 cm⁻¹ nachgewiesen werden, welche charakteristisch für eine *CO*— Co^{2+} -Bindung sind [226, 227]. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ein gewisses Co^{2+}/Co^{3+} -Verhältnis für eine hohe katalytische Aktivität essentiell ist. Den dritten Schritt stellt die Reaktion nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus dar, welcher schematisch anhand von Gl. 4.19 bis Gl. 4.22 dargestellt ist.





Gl. 4.22

Xu et al. postulierte, dass die Adsorption dabei an den Co^{3+} -Gitterplätzen erfolgt, bis diese vollständig bedeckt sind. Anschließend kommt es zur Reaktion mit benachbartem Gitter-Sauerstoff, wodurch es zur Bildung von CO_2 und einer Gitter-Leerstelle kommt. Im Anschluss kann diese Leerstelle durch die Adsorption von O_2 aus der Gasphase und die daraus resultierende Bildung von O_2^- gefüllt werden [228]. Im Fall eines Cu -basierten Systems (Cu^+ und Cu^{2+} in CuO und Cu_2O) und eines Mn -basierten Systems (Mn^{2+}/Mn^{3+} in Mn_3O_4) kann ebenso eine hohe Aktivität und höherer Umsatz bei geringeren Temperaturen, aufgrund der bivalent vorliegenden Übergangsmetallionen erwartet werden. Die hier betrachtete Mn -basierte Probe 33Mn-PO/2,2-1400/2 zeigt jedoch einen äußerst geringen CO -Umsatz. Dies kann in erster Linie auf die geringe spezifische BET-Oberfläche ($< 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) und die damit verbundene verringerte Anzahl zugänglicher aktiver Zentren an der Oberfläche zurückgeführt werden. Außerdem liegt im Fall der Mn -basierten Probe 33Mn-PO/2,2-1400/2 die Mn -Spezies im Spinell lediglich als monovalentes Mn^{2+} vor, wodurch die von Broqvist et al. postulierte Aktivitätserhöhung nicht vorliegt. Weiterhin kann die Annahme getroffen werden, dass im Fall phasenrein vorliegender Spinelle, wie z.B. in den Proben 33Mn-PO/2,2-1400/2 ($MnAl_2O_4$) und 33Zn-EtOH/1,4-900/2 ($ZnAl_2O_4$), der Gitter-Sauerstoff, welcher an der Oxidation nach dem MvK-Mechanismus beteiligt ist fest im Gitter eingebunden vorliegt und somit eine Entfernung erschwert wird. Deutlich wird dies im Fall von 33Zn-EtOH/1,4-900/2, welche trotz einer relativ hohen spezifischen BET-Oberfläche lediglich einen geringen CO -Umsatz erzielt. In den nachfolgenden Abschnitten wird näher auf diese Beobachtungen eingegangen und sowohl das Zn - als auch das Mn -basierte System näher untersucht. Die Probe 33Cu-1100/2 weist wie in Kap. 4.1.4 gezeigt $CuAl_2O_4$ und $\alpha-Al_2O_3$ als Hauptphasen auf und zeigt einen ähnlich hohen CO -Umsatz wie die Ni - und Co -basierten Proben 33Ni-1000/2 und 33Co-1100/2 bei einer um Faktor 5 bzw. Faktor 3,5 verringerten BET-Oberfläche. Diese erhöhte Aktivität wurde bereits von verschiedenen Autoren in der Literatur beobachtet. Pirogava et al. führte dies auf die gesteigerte Fähigkeit zur CO - und O_2 -Chemisorption des Spinells zurück und konnte im Vergleich zum Co -basierten Spinell $CoAl_2O_4$ eine 24-fach höhere Menge an chemisorbiertem CO und eine 4-fach höhere Menge an O_2 für $CuAl_2O_4$ nachweisen [55]. Severino et al. konnte die Aktivität von $CuAl_2O_4$ für die Oxidation von CO auf die Reduzierbarkeit des Cu^{2+} -Kations in der Spinelloberfläche zurückführen. Durch TPR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Cu^{2+} bei Kontakt mit CO in der Gasphase bei einer Temperatur von 255°C teilweise zu Cu^+ reduziert wird [229]. Diese leichte Reduzierbarkeit und das Vorkommen zwei verschiedener Cu -Spezies im Katalysator kann damit, wie bereits zuvor beschrieben, die Entfernung und den Einbau von Gitter-Sauerstoff bei der CO -Oxidation nach dem MvK-Mechanismus begünstigen. Die von Severino beobachtete Reduktion von Cu^{2+} bei 255°C korreliert mit den charakteristischen Temperaturen für 33Cu-1100/2, wobei eine T_{20} -Temperatur von 236°C und eine T_{50} -Temperatur von 266°C beobachtet wurden. Infolgedessen kann angenommen werden, dass die begünstigte Reduktion und Oxidation der Cu -Spezies zu einem erhöhten Umsatz führen.

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der BET-Oberfläche der Probe 33Zn-EtOH/1,4 wurden für diese nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1500°C entsprechende Temperatur-Umsatz-Kurven aufgenommen. Diese sind in Abb. 4.109 gezeigt, wobei die charakteristischen T_{20} -Temperaturen in Tab. 4.59 zusammengefasst sind. Dabei zeigt sich, dass die spezifische BET-Oberfläche keinen direkten Einfluss auf den CO -Umsatz bei der katalytischen Oxidation hat. Alle in Abb. 4.109 betrachteten Proben zeigen im Temperaturbereich bis 400°C maximale Umsätze von 27 %. Die Abweichungen der Zn -Proben untereinander liegen im Bereich des Messfehlers des CO -Detektors bzw. des verwendeten Thermoelements. Die T_{20} -Temperaturen liegen im Bereich zwischen 370°C und 394°C und somit weit unterhalb der bei der CO -Oxidation an den Ni -, Co -

und Cu-basierten Proben, obwohl die BET-Oberflächen im Fall von 33Zn-EtOH/1,4-700/2 und 33Zn-EtOH/1,4-900/2 doppelt so groß sind bzw. im gleichen Größenbereich liegen. Im Fall von 33Zn-EtOH/1,4-700/2 kann eine homogene Mischung aus ZnO und α -Al₂O₃ angenommen werden. Die CO-Oxidation an reinem ZnO bzw. ZnO/Al₂O₃-Komposit wurde bereits von Carabineiro et al. untersucht. Die untersuchten Proben zeigten dabei analog zu den in Abb. 4.109 einen ersten Anstieg des Umsatzes bei ca. 380°C bis 400°C, wobei ein vollständiger Umsatz erst bei Temperaturen von 500°C bis 700°C erreicht wurde. Es wird vom Autor keine finale Erklärung für die geringe Aktivität von reinem ZnO bei der CO-Oxidation gegeben. Jedoch wird angenommen, dass im Fall von ZnO eine geringe Adsorber-Adsorptiv-Wechselwirkung vorliegt. Daraus ergibt sich unter Annahme eines Mars-van-Krevelen-Mechanismus eine verringerte Neigung zur Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase und eine daraus resultierende Hinderung der Füllung entstehender Gitterfehlstellen während der Oxidation [230]. Neben dieser Erklärung kann jedoch als Hauptgrund für die geringe Aktivität von ZnO, die Oxidations- und Reduktionsneigung von Zn²⁺ während der CO-Oxidation nach dem MvK-Mechanismus in Betracht gezogen werden. Die Bildung von Zn⁺ ist aufgrund einer geringen Stabilität nicht bzw. nur unter Verwendung großer stabilisierend wirkender Liganden möglich [71]. Infolge dieser verringerten Oxidations- und Reduktionsfähigkeit ist die Entfernung und der Einbau von Gitter-Sauerstoff während der CO-Oxidation nicht bzw. sehr erschwert möglich. Dieses Phänomen ist ebenfalls im Fall der Zn-basierten Sol-Gel-Proben, welche bei höheren Temperaturen kalziniert wurden, zugrundeliegend. Die Proben 33Zn-EtOH/1,4-1100/2, 33Zn-EtOH/1,4-1300/2 und 33Zn-EtOH/1,4-1500/2 weisen vornehmlich den Zn-Spinell ZnAl₂O₄ auf und zeigen einen ebenfalls sehr geringen CO-Umsatz im betrachteten Temperaturbereich. Neben der zuvor beschriebenen Hemmung der Oxidation und Reduktion des Zn-Spezies im Spinell, kann weiterhin die geringe Mobilität des fest in die Spinell-Struktur eingebauten Gitter-Sauerstoffs, sowie die aus der geringen spezifischen BET-Oberfläche resultierende, verringerte Anzahl zugänglicher aktiver Zentren grundlegend für die geringen CO-Umsätze sein.

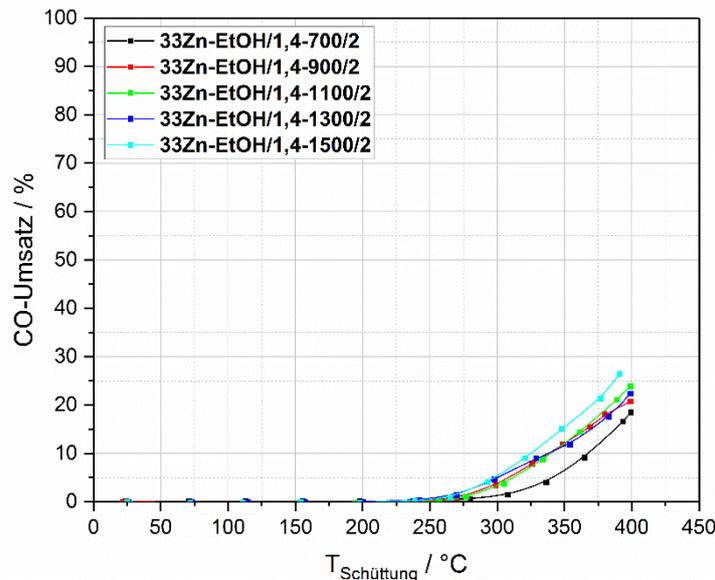


Abb. 4.109: Temperatur-Umsatz-Kurven der Zn-basierten Sol-Gel-Materialien nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1500°C für jeweils 2 h.

4 | Ergebnisse und Diskussion

Tab. 4.59: Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche und T_{20} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die CO-Oxidation an den Zn-basierten Proben aus der Sol-Gel-Synthese.

Probe	Phasenkomposition	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	T_{20} / $^{\circ}C$
33Zn-EtOH/1,4-700/2	$ZnO, \alpha-Al_2O_3$	87	--
33Zn-EtOH/1,4-900/2	$ZnAl_2O_4$	52	394
33Zn-EtOH/1,4-1100/2	$ZnAl_2O_4$	51	384
33Zn-EtOH/1,4-1300/2	$ZnAl_2O_4$	11	391
33Zn-EtOH/1,4-1500/2	$ZnAl_2O_4$	1	370

Weiterhin erfolgte für die Mn-basierten Sol-Gel-Proben eine genauere Betrachtung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur auf den CO-Umsatz während der katalytischen Oxidation von CO. Die entsprechenden Temperatur-Umsatz-Kurven sind in Abb. 4.110 gezeigt und die dazugehörigen charakteristischen Temperaturen in Tab. 4.60 zusammengefasst. Entgegen dem Zn-basierten Sol-Gel-System ist eine eindeutige Abhängigkeit des Umsatzes von der Kalzinierungstemperatur erkennbar. Mit steigender Kalzinierungstemperatur erreichen die Mn-basierten Proben geringere CO-Umsätze und weisen höhere T_{20} -, T_{50} - und T_{90} -Temperatur auf. Die Probe 33Mn-PO/2,2-700/2 zeigt einen vollständigen CO-Umsatz bei einer Temperatur von 250°C, welche bei 33Mn-PO/2,2-900/2 auf ca. 275°C steigt. Die Proben 33Mn-PO/2,2-1100/2 und 33Mn-PO/2,2-1400/2 erreichen im betrachteten Temperaturbereich einen maximalen Umsatz von 82 % und 37 %.

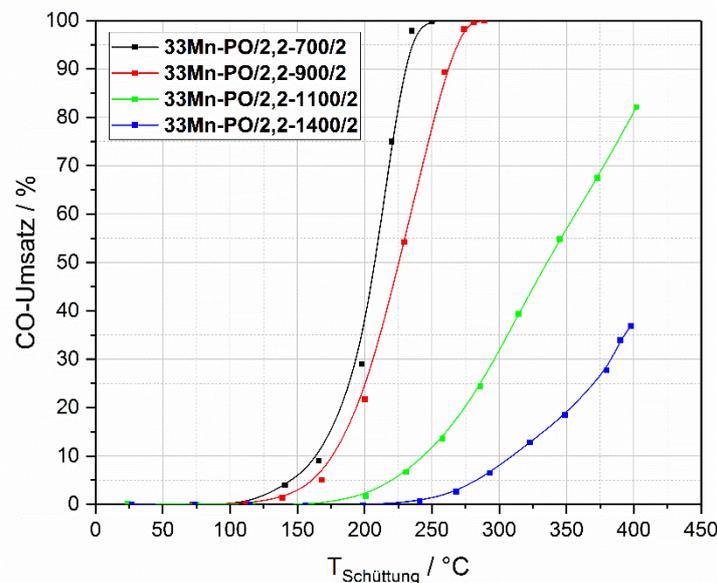


Abb. 4.110: Temperatur-Umsatz-Kurven der Mn-basierten Sol-Gel-Materialien nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1400°C für jeweils 2 h.

Tab. 4.60: Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} -, T_{50} - und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die CO-Oxidation an den Mn-basierten Proben aus der Sol-Gel-Synthese.

Probe	Phasenkomposition	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	T_{20} / $^{\circ}C$	T_{50} / $^{\circ}C$	T_{90} / $^{\circ}C$
33Mn-PO/2,2-700/2	$Mn_3O_4, \gamma-Al_2O_3$	129	182	208	231
33Mn-PO/2,2-900/2	$Mn_3O_4, \gamma-Al_2O_3$	103	194	226	262
33Mn-PO/2,2-1100/2	$Mn_3O_4, \alpha-Al_2O_3$	9	274	335	--
33Mn-PO/2,2-1400/2	$MnAl_2O_4$	< 1	353	--	--

Bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 1400°C kann in den *Mn*-basierten Sol-Gel-Proben als Hauptphasen Mn_3O_4 und γ - bzw. α - Al_2O_3 identifiziert werden. Dabei findet die Oxidation von *CO* an den Mn_3O_4 -Kristalliten nach dem MvK-Mechanismus statt. Wie zuvor bereits erläutert kann die Aktivität des Katalysators für die *CO*-Oxidation durch eine leichte Reduzier- und Oxidierbarkeit des Übergangsmetalls bzw. das Vorkommen des Übergangsmetalls in verschiedenen Oxidationszuständen gesteigert werden. Infolgedessen können die Entfernung und der Einbau des Gitter-Sauerstoffs vereinfacht erfolgen. Im Fall der Mn_3O_4 -haltigen Proben 33Mn-PO/2,2-700/2, 33Mn-PO/2,2-900/2 und 33Mn-PO/2,2-1100/2 liegt Mangan als Mn^{2+} und Mn^{3+} vor und ein erhöhter *CO*-Umsatz kann infolge dieses Effektes beobachtet werden. Weiterhin kann die Verschiebung der Temperatur-Umsatz-Kurve zu höheren Temperaturen bei erhöhter Kalzinierungstemperatur bei den Mn_3O_4 -haltigen Proben direkt mit der Abnahme der BET-Oberfläche in Verbindung gebracht werden. Infolge dieser Abnahme von $129 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/2,2-700/2) auf $103 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/2,2-900/2) und weiter auf $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (33Mn-PO/2,2-1100/2) kommt es zur Abnahme der Anzahl zugänglicher aktiver Zentren. Dies kann in einer schnelleren Sättigung der vorhandenen Zentren führen, was darin resultiert, dass die Reaktion am aktiven Zentrum der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird. Xu et al. untersuchte die Kinetik der *CO*-Oxidation an Mn_3O_4 im Temperaturbereich zwischen 200°C und 280°C. Dabei konnte er bei 220°C eine Reaktionsordnung von 0,49 nachweisen und zeigte dabei, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei weiterer Temperaturerhöhung weniger von der *CO*-Konzentration in der Gasphase abhängig ist. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass adsorbiertes *CO* oberhalb von 220°C direkt durch die Reaktion mit Gitter-Sauerstoff zu CO_2 umgesetzt wird, sodass die Oxidation nach Mars-van-Krevelen-Mechanismus erfolgt [42].

Die Probe 33Mn-PO/2,2-1400/2 besitzt als Hauptphase $MnAl_2O_4$ und zeigt den geringsten *CO*-Umsatz im betrachteten Temperaturbereich (37 %) und die höchsten charakteristischen Temperaturen ($T_{20} = 353^\circ\text{C}$). Hierbei sind neben der gegenüber den weiteren *Mn*-basierten Proben geringere BET-Oberfläche, weiterhin die *Mn*-Spezies und der Gitter-Sauerstoff zu betrachten. Das im Spinell vorliegende Mn^{2+} und O^{2-} ist fest im Spinell eingebunden. Infolgedessen sind Reduktion und Oxidation erschwert. Die erhöhte *Mn-O*-Bindungsstärke führt zu einer erschwerten Entfernung des Gitter-Sauerstoffs während der Oxidation nach dem MvK-Mechanismus.

4.3.2 PBA-basierte Materialien

Analog zu den Al_2O_3 -basierten Spinellen und Mischmetalloxiden aus der Sol-Gel-Synthese, wurden ausgewählte Fe_2O_3 -basierte Proben aus der PBA-Syntheseroute hinsichtlich ihrer Aktivität bei der *CO*-Oxidation untersucht. Dazu wurden im nachfolgenden Kapitel die Spinelle bzw. Mischmetalloxide aus Kap. 4.2.8 untersucht, welche auf der thermischen Zersetzung der PBA/PB-Komposite aus der Co-Fällung ($M:Fe=1:2$) basieren. Aufgrund des, als nicht-zielführend für die Synthese phasenreiner Spinelle angesehenen molaren Verhältnisses von *M* zu *Fe* (mit $M=Ni, Co, Zn, Mn$ und Cu) wurden weder die thermische Umwandlung, als auch die Aktivität bei der *CO*-Oxidation der reinen PBA-basierten Proben aus Kap. 4.2.1 bis Kap. 4.2.5 untersucht.

Abb. 4.111 zeigt die Temperatur-Umsatz-Kurven der Spinelle bzw. Spinell-Oxid-Komposite nach der Kalzinierung oberhalb der Spinellbildungstemperatur. Die entsprechenden Phasenkompositionen, spez. BET-Oberflächen und charakteristischen Temperaturen sind in Tab. 4.61 zusammengefasst.

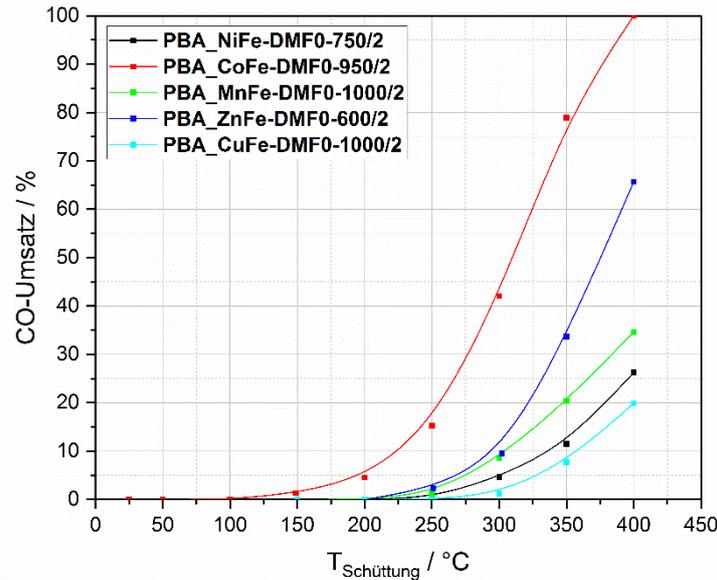


Abb. 4.111: Temperatur-Umsatz-Kurven der Ni-, Co-, Mn-, Zn- und Cu-basierten PBA/PB-Komposite nach Kalzinierung im Bereich der Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h.

Tab. 4.61: Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} , T_{50} und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die CO-Oxidation an den Spinellen bzw. Spinell-Oxid-Kompositen aus Co-Fällung von PBA und PB.

Probe	Phasenkomposition	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	T_{20} / $^{\circ}C$	T_{50} / $^{\circ}C$	T_{90} / $^{\circ}C$
PBA_NiFe-DMF0-750/2	$NiFe_2O_4$	2	379	--	--
PBA_CoFe-DMF0-950/2	$CoFe_2O_4$, Co_3O_4	2	256	310	377
PBA_MnFe-DMF0-1000/2	$MnFe_2O_4$, Mn_3O_4	1	347	--	--
PBA_ZnFe-DMF0-600/2	$ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4	5	321	375	--
PBA_CuFe-DMF0-1000/2	$CuFe_2O_4$	< 1	401	--	--

Alle untersuchten Proben wiesen ähnliche BET-Oberflächen im Bereich von $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Es sind jedoch deutlich abweichende CO-Umsätze zu beobachten. Die Ni- und Cu-basierten Proben zeigen Umsätze im Bereich der Auto-Oxidation von CO und erreichen lediglich maximale Umsätze von 26 % (PBA_NiFe-DMF0-750/2) bzw. 20 % (PBA_CuFe-DMF0-1000/2). Die charakteristischen Temperaturen für 20 % CO-Umsatz betragen ca. $379^{\circ}C$ bis $401^{\circ}C$ und liegen somit an der oberen Temperaturgrenze der Untersuchung (Tab. 4.61). Insbesondere der äußerst geringe Umsatz bei der Untersuchung des Ni-basierten Spinells erscheint ungewöhnlich, trotz verschiedener Veröffentlichungen zur moderaten Aktivität von $NiFe_2O_4$ [44, 59, 231]. Hierbei kann jedoch auf die geringe spezifische Oberfläche der hier betrachteten Probe verwiesen werden, welche teilweise deutlich unterhalb der in der Literatur beobachteten liegt. Dabei soll an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass die literaturbekannten $NiFe_2O_4$ -Spinelle über alternative Synthesewege synthetisiert wurden, welche teilweise in Materialien mit höherer Porosität bzw. kleineren Partikelgrößen resultiert. Eine abschließende Erklärung kann jedoch an dieser Stelle nicht gegeben werden. Die Cu-basierte Probe PBA_CuFe-DMF0-1000/2 zeigt ebenfalls Umsätze, welche unterhalb der in der Literatur beobachteten Werte liegen [60]. Hierbei kann dies ebenfalls auf den unporösen Charakter der Probe, sowie auf die daraus resultierende sehr geringe spezifische BET-Oberfläche zurückgeführt werden, welche im Bereich des Messfehlers der Stickstoff-Sorption liegt.

Die Mn-basierte Probe PBA_MnFe-DMF0-1000/2 erzielte einen maximalen Umsatz von 34 %, welcher im Bereich der Autooxidation von CO liegt. Der im Vergleich zu den Ni- und Cu-basierten Proben leicht

erhöhte Umsatz ist, unter Annahme eines MvK-Mechanismus, auf das Vorhandensein von Mn_3O_4 als zusätzliche Mn -Spezies und die bereits in Kap. 4.3.1 beschriebenen Eigenschaften einer bivalenten Mn^{2+}/Mn^{3+} -Spezies bei Oxidationsreaktionen zurückzuführen. Dieser Effekt ist jedoch stark vermindert, da bei der Probe PBA_MnFe-DMF0-1000/2 angenommen werden kann, dass Mangan zum größten Teil fest in die Spinellstruktur eingebaut ist und nur ein geringer Teil in oxidischer Form (Mn_3O_4) vorliegt. Ferner kann ein deutlicher Einfluss der geringen spez. BET-Oberfläche und die daraus resultierende verminderte Anzahl zugänglicher aktiver Zentren als weiterer Grund für eine deutliche Minderung des Umsatzes angesehen werden. Beide zuvor beschriebenen Gründe der Umsatzminderung werden deutlich, wenn man zum Vergleich die Sol-Gel-basierte Probe 33Mn-PO2,2-900/2 (Kap. 4.1.3), welche vorrangig aus Mn_3O_4 und $\gamma-Al_2O_3$ besteht, heranzieht. Dabei kommt hinzu, dass die BET-Oberfläche von PBA_MnFe-DMF0-1000/2 um einen Faktor 103 verringert ist, was in Zusammenhang mit der Phasenzusammensetzung ($MnFe_2O_4$), zu einer Verringerung des Umsatzes um ca. 65 % im betrachteten Temperaturbereich führt.

Die Probe PBA_ZnFe-DMF0-600/2 zeigt im Vergleich zu den Ni -, Cu - und Mn -basierten Proben höhere Umsätze und erreicht bei der maximalen Temperatur von 400°C einen Umsatz von 66 %. Die charakteristischen T_{20} - bzw. T_{50} -Temperaturen liegen bei 321°C bzw. 375°C (Tab. 4.61). Eine Begründung für den höheren Umsatz kann in der um einen Faktor 2 bis 5 erhöhten spez. BET-Oberfläche und der damit verbundenen erhöhten Anzahl aktiver Zentren begründet werden. Zieht man an dieser Stelle den Vergleich zu dem $Zn-Al$ -basierten Spinell aus der Sol-Gel-Synthese (Kap. 4.1.2) ist eine deutliche Umsatzsteigerung zu erkennen, welche in erster Linie auf den Einfluss von nicht im Spinell gebundenem Fe bspw. in Form von Fe_3O_4 zurückgeführt werden kann. Für die Probe PBA_ZnFe-DMF0-600/2 konnte mittels ICP-OES ein $Zn:Fe$ -Verhältnis von 0,43 nachgewiesen werden, was die Vermutung bestätigt, dass hier ein $ZnFe_2O_4/Fe_3O_4$ -Spinell-Eisen(II,III)-oxid-Komposit vorliegt. Ähnlich den Ergebnissen der Mn -basierten Proben liegt hier eine Umsatzerhöhung infolge des Vorkommens von bivalenten Ionen-Paaren (Fe^{2+}/Fe^{3+}) vor. Die Oxidations- und Reduktionsreaktion, welche während der CO -Oxidation nach dem MvK-Mechanismus ablaufen, werden durch das Vorkommen von Fe^{2+} und Fe^{3+} in direkter Nachbarschaft innerhalb des Spinells erleichtert. Weiterhin kann die höhere Aktivität des $Zn-Fe$ -Spinells im Vergleich zum $Zn-Al$ -Spinell zum Teil durch die um ein fünffaches höhere spezifische BET-Oberfläche des $Zn-Fe$ -basierten Spinell-Eisenoxid-Komposits erklärt werden.

Den höchsten CO -Umsatz der PBA-basierten Spinelle zeigt die Probe PBA_CoFe-DMF0-950/2. Dabei wurde im betrachteten Temperaturbereich ein maximaler Umsatz von 99 % gemessen. Die charakteristischen T_{20} -, T_{50} - und T_{90} -Temperaturen liegen bei 256°C, 310°C und 377°C (Tab. 4.61) und somit deutlich unterhalb der für die Ni -, Cu -, Mn - und Zn -basierten Proben gemessenen Temperaturen. Für die Probe PBA_CoFe-DMF0-950/2 konnte mittels ICP-OES ein $Co:Fe$ -Verhältnis von 0,59 ermittelt werden, was die Annahme zulässt, dass eine Umsatzerhöhung in diesem Fall durch Co_3O_4 erreicht wird, welches aus nicht im Spinell eingebautem Co^{2+}/Co^{3+} resultiert. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits der Sol-Gel-basierten Probe 33Co-1100/2 (Kap. 4.1.1) attestiert, welche ebenfalls überschüssige Co^{2+} bzw. Co^{3+} in Form von Co_3O_4 an der Außenseite der Probe enthielt. Analog zu den Mn -basierten und den Zn -basierten Proben wird eine Umsatzerhöhung, unter Annahme des MvK-Mechanismus, durch das Vorkommen bivalenter Ionen und daraus resultierende erleichterte Oxidations- und Reduktionsreaktionen erreicht. Somit legt dies den Schluss nahe, dass die Interaktionen zwischen Co^{2+} und Co^{3+} , Mn^{2+} und Mn^{3+} , sowie Fe^{2+} und Fe^{3+} einen deutlich positiven Einfluss auf die CO -Oxidation nach dem MvK-Mechanismus besitzt.

Im nachfolgenden Abschnitt wurde für die Systeme mit den höchsten Umsätzen (Co - und Zn -basiert) der Einfluss der Kalzinierungstemperatur untersucht und somit der Vergleich zwischen den Spinell-Oxid-Kompositen und den entsprechenden Mischoxiden gezogen. Die Umsatz-Temperaturkurven sind

in Abb. 4.112 dargestellt, wobei eine Zusammenfassung der Phasenkomposition, BET-Oberflächen und charakteristischen Temperaturen in Tab. 4.62 erfolgte.

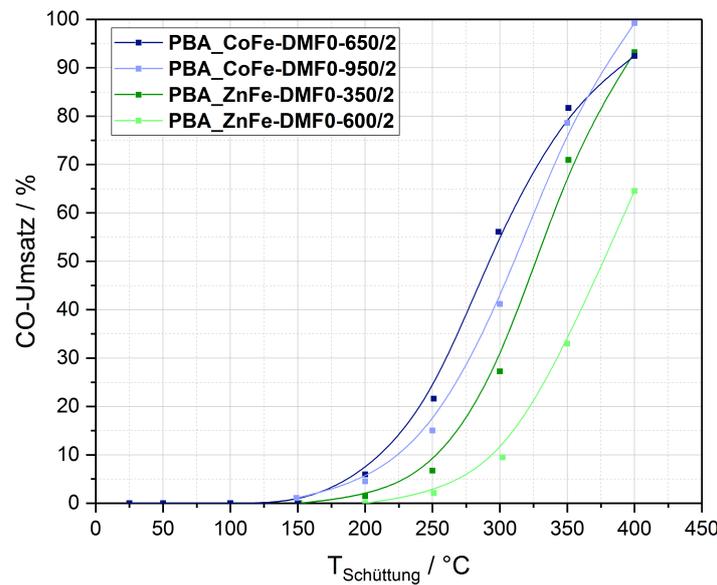


Abb. 4.112: Temperatur-Umsatz-Kurven der Co-, Zn-basierten PBA/PB-Komposite nach Kalzinierung im oberhalb und unterhalb der Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h.

Tab. 4.62: Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} , T_{50} und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die CO-Oxidation der Co- und Zn-basierten PBA/PB-Komposite nach der Kalzinierung oberhalb und unterhalb der Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h..

Probe	Phasenkomposition	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	T_{20} / $^{\circ}C$	T_{50} / $^{\circ}C$	T_{90} / $^{\circ}C$
PBA_CoFe-DMF0-650/2	$Fe_2O_3, Fe_3O_4, Co_3O_4$	10	240	292	389
PBA_CoFe-DMF0-950/2	$CoFe_2O_4, Co_3O_4$	2	256	310	377
PBA_ZnFe-DMF0-350/2	Fe_2O_3, Fe_3O_4, ZnO	10	280	326	393
PBA_ZnFe-DMF0-600/2	$ZnFe_2O_4, Fe_3O_4$	5	321	375	--

Anhand der Temperatur-Umsatz-Kurven in Abb. 4.112 ist deutlich zu erkennen, dass für die Co-basierten Spinell-Oxid-Komposite und Mischoxide, ähnliche Kurvenverläufe verzeichnet wurden. Die charakteristischen T_{20} , T_{50} und T_{90} -Temperaturen liegen im Bereich von 240 - 256 $^{\circ}C$, 292 - 310 $^{\circ}C$ und 377 $^{\circ}C$ – 390 $^{\circ}C$, wobei eine Varianz von 6 % bei den T_{20} -Werten, 6 % bei den T_{50} -Werten und 3 % bei den T_{90} -Werten festgestellt werden konnte (Tab. 4.62). Die im betrachteten Temperaturbereich maximal erreichten Umsätze liegen bei 92 % (PBA_CoFe-DMF0-650/2) und 100 % (PBA_CoFe-DMF0-950/2). Grundsätzlich zeigt sich, dass das Co-basierte Mischoxid PBA_CoFe-DMF0-650/2 im unteren Temperaturbereich bis ca. 350 $^{\circ}C$ höhere Umsätze aufweist als das entsprechende Co-Fe-Spinell-Oxid-Komposit. Als Begründung für diese Beobachtung kann, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt dargelegt wurde, die erhöhte Aktivität der Oxide Co_3O_4 und Fe_3O_4 herangezogen werden. Obwohl beide Proben einen nahezu gleichen Co-Gehalt und ein gleiches molares Co:Fe-Verhältnis aufweisen, liegt Cobalt im Fall von Probe PBA_CoFe-DMF0-650/2 nahezu ausschließlich als Co_3O_4 und Eisen als Fe_3O_4 vor, wohingegen Cobalt und Eisen in PBA_CoFe-DMF0-950/2 nahezu vollständig als Co^{2+} bzw. Fe^{3+} in $CoFe_2O_4$ gebunden sind. In letzterem Fall kann davon ausgegangen werden, dass eine Oxidation bzw. Reduktion der Co-Spezies gehemmt ist. Bei den betrachteten Systemen sollte jedoch ebenfalls auf die spez. BET-Oberfläche verwiesen werden, welche im Fall des Mischoxids PBA_CoFe-DMF0-650/2 um das Fünffache höher ist als im Fall des Spinell-Oxid-Komposits PBA_CoFe-DMF0-

950/2. Beide Proben zeigen bei einer Temperatur von 363°C einen gleichen Umsatz (83 %). Oberhalb dieser Temperatur weist das Spinell-Oxid-Komposit PBA_CoFe-DMF0-950/2 einen geringfügig höheren Umsatz auf, wobei an der Obergrenze des betrachteten Temperaturbereich eine Umsatzdifferenz von 8 % zwischen beiden Proben nachgewiesen wurde.

Analog zu dem *Co*-basierten Mischoxid und Spinell-Oxid-Komposit wurden Temperatur-Umsatz-Kurven für das *Zn*-basierten Mischoxid und Spinell-Oxid-Komposit nach der Kalzinierung oberhalb und unterhalb der Spinellbildungstemperatur bestimmt. Anhand dieser Temperatur-Umsatz-Kurven ist ein ähnliches Verhalten zu den *Co*-basierten Proben zu beobachten. Die Mischoxid-Probe PBA-ZnFe-DMF0-350/2 zeigt im betrachteten Temperaturbereich deutlich höhere Umsätze als das Spinell-Mischoxid-Komposit PBA_ZnFe-DMF0-650/2. Dies spiegelt sich ebenfalls in den geringeren charakteristischen Temperaturen der Mischoxid-Probe wider (Tab. 4.62), welche 40 – 50°C unterhalb der T_{20} - bzw. T_{50} -Temperatur des Spinell-Eisenoxid-Komposits liegen. Die im betrachteten Temperaturbereich maximal erreichten Umsätze liegen bei 93 % (PBA_ZnFe-DMF0-350/2) und 64 % (PBA_ZnFe-DMF0-650/2). Ähnlich zu dem vorhergehenden System resultiert der höhere Umsatz des Mischoxids in erster Linie aus der Phasenzusammensetzung. Das Mischoxid weist neben Zinkoxid, höhere Anteile weiterer Eisenoxide in Form von Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 auf. Insbesondere das Ionenpaar Fe^{2+}/Fe^{3+} in Fe_3O_4 kann, ähnlich dem in den Cobalt-basierten Probe vorliegenden Co_3O_4 begünstigend für Oxidations- und Reduktionsreaktionen nach dem MvK-Mechanismus sein. Dementgegen zeigt das Spinell-Eisenoxid-Komposit aufgrund von fest in das Spinellgitter eingebautem Fe^{3+} eine erschwerte Reduktionsneigung, was sich in einer Hemmung der *CO*-Oxidation nach dem MvK-Mechanismus widerspiegelt. Außerdem kann an diese Stelle ebenfalls die spezifische BET-Oberfläche als Einflussfaktor angesehen werden. Das Spinell-Eisenoxid-Komposit weist gegenüber der Mischoxid-Probe eine um 50 % kleinere spez. BET-Oberfläche auf, was sich in einer verringerten Anzahl zugänglicher aktiver Zentren widerspiegelt.

Im nachfolgenden Abschnitt wurde für die *Co*-basierten Mischoxid- und Spinell-Cobaltoxid-Proben der Einfluss des strukturdirigierenden Additivs DMF auf die Temperatur-Umsatz-Kurve untersucht. Dazu wurden in einem ersten Schritt PBA/PB-Komposit-Proben mit einem DMF-Gehalt von 0 Vol.-%, 30 Vol.-% und 40 Vol.-% erstellt und anschließend unterhalb bzw. oberhalb der Spinellbildungstemperatur kalzinieren. Die entsprechenden Temperatur-Umsatz-Kurven sind in Abb. 4.113 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Phasenkomposition, spez. BET-Oberflächen, sowie der charakteristischen T_{20} , T_{50} - und T_{90} -Temperaturen ist in Tab. 4.63 gezeigt.

Die Temperatur-Umsatz-Kurven (Abb. 4.113) der untersuchten *Co*-basierten Proben weisen einen nahezu identischen Verlauf auf. Es zeigen sich lediglich geringfügige Unterschiede in der Kurvenlage, welche einen schwachen Einfluss des DMF-Gehaltes widerspiegeln. Im unteren Temperaturbereich, bis 325°C zeigen die bei 650°C kalzinieren Mischoxide geringfügig höhere *CO*-Umsätze als die entsprechenden bei 950°C kalzinieren Spinell-Oxid-Komposite. Im betrachteten Temperaturbereich nehmen die maximal erreichten Umsätze der Mischoxide mit steigendem DMF-Gehalt zu und liegen bei 92 %, 97 % und 99 %. Für die Komposit-Proben folgen die maximalen Umsätze keinem Schema und liegen mit steigendem DMF-Gehalt bei 99 %, 95 % und 99 %. Unterhalb der maximalen Temperatur von 400°C ist dabei ein eindeutiger Trend in Bezug auf den DMF-Gehalt zu erkennen. So zeigen die Proben mit steigendem DMF-Gehalt geringfügig höhere Umsätze. Diese Beobachtung wird ebenfalls anhand der charakteristischen Temperaturen in Tab. 4.63 deutlich, wobei die Unterschiede im Bereich von 36°C bis 53°C für die Mischoxide und von 10°C bis 15°C für die Spinell-Oxid-Komposite liegen. Die höheren Umsätze der Mischoxide gegenüber den Kompositen wurden bereits in den vorhergehenden Abschnitten nachgewiesen, wobei mögliche Erklärungen für dieses Verhalten bereits gegeben wurden. An dieser Stelle kann in Bezug auf den DMF-Gehalt von einem geringfügigen Einfluss der BET-Oberfläche auf die Umsätze ausgegangen werden. Mit Steigerung des DMF-Gehalts wurde eine Erhöhung der spez. BET-Oberfläche im Bereich von $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für

die Mischoxide und $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für die Spinell-Oxid-Komposite erreicht, was sich in einer geringen Erhöhung der Anzahl zugänglicher aktiver Zentren widerspiegelt. Ein weiterer aus der Erhöhung des DMF-Gehaltes resultierender Einflussfaktor ist die Erhöhung des Makroporenanteils. Durch diese Erhöhung ist ein vereinfachter Zugang für CO -Moleküle zu den aktiven Zentren innerhalb des Materials sowie ein ungehemmter Abtransport der CO_2 -Moleküle in die umgebende Gasphase möglich. Dieser Einflussfaktor, sowie der zugrundeliegende Einfluss hierarchischer Porensysteme auf die Effektivität eines Katalysators, wurden jedoch an dieser Stelle nicht weiter untersucht und könnte somit Grundlage zukünftiger Arbeiten zur weiteren Verifizierung eines begünstigenden Effektes der Hierarchie sein (vgl. Kap. 5.2.2).

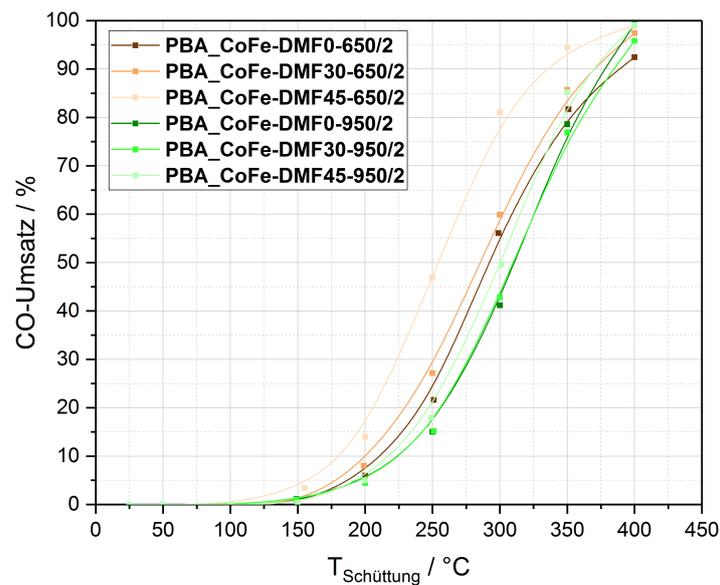


Abb. 4.113: Temperatur-Umsatz-Kurven der Co-basierten Mischoxide und Spinell-Cobaltoxid-Komposite aus der Co-Fällung von PBA und PB unter Verwendung von 0 Vol.-%, 30 Vol.-% und 40 Vol.-% DMF.

Tab. 4.63: Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} , T_{50} und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die CO-Oxidation der Co-basierten Mischoxide und Spinell-Cobaltoxid-Komposite unter Verwendung von 0 Vol.-%, 30 Vol.-% und 40 Vol.-% DMF.

Probe	Phasenkomposition	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	T_{20} / °C	T_{50} / °C	T_{90} / °C
PBA_CoFe-DMF0-650/2	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4$	10	240	292	389
PBA_CoFe-DMF30-650/2	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4$	13	230	285	370
PBA_CoFe-DMF45-650/2	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4$	14	206	254	336
PBA_CoFe-DMF0-950/2	$\text{CoFe}_2\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4$	2	256	310	377
PBA_CoFe-DMF30-950/2	$\text{CoFe}_2\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4$	7	256	310	385
PBA_CoFe-DMF45-950/2	$\text{CoFe}_2\text{O}_4, \text{Co}_3\text{O}_4$	9	247	300	370

5 Fazit der Arbeit und Ausblick

5.1 Fazit der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals die Synthese und Charakterisierung poröser Übergangsmetall-basierter Spinelle und Mischoxide auf Basis von Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Dazu wurden am Anfang dieser Arbeit Ziele für beide Systeme definiert. In Bezug auf die Al_2O_3 -basierten Materialien sollte der Sol-Gel-Prozess als Syntheszugang für *Ni*-, *Co*-, *Zn*-, *Mn*- und *Cu*-basierte Mischoxide und Spinelle mit Übergangsmetallkonzentrationen von 33 mol-% dienen. Über eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation sollte ein zusätzliches Makroporensystem in den Materialien erzeugt werden. Das Ziel war es, im Anschluss an die nasschemische Synthese, über eine thermische Nachbehandlung der getrockneten Grünkörper, in Abhängigkeit der Temperatur, Al_2O_3 -basierte Mischoxide bzw. die Spinelle $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$ und $CuAl_2O_4$ zu erzeugen. In diesem Zusammenhang stand die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Systeme im Fokus, was zum Nachweis eines homogenen Einbaus der Metalle in die Struktur diente. Im weiteren Verlauf sollten die Bildungstemperaturen der einzelnen Spinelle bestimmt, sowie die thermische Stabilität der Porensysteme und der erzeugten Spinellphase untersucht werden. Die Synthese der Fe_2O_3 -basierten Materialien erfolgte auf der Grundlage der Erzeugung von Preußisch Blau Analoga, sowie deren thermische Zersetzung. Erstmals war es das Ziel *Zn*-, *Ni*-, *Mn*-, *Co*- und *Cu*-basierte Preußisch Blau Analoga herzustellen und deren Metall-Verhältnis durch eine Abwandlung der Syntheseprozedur einem im Spinell vorhandenen Verhältnis anzugleichen. Weiterhin standen die Charakterisierung der Porenstruktur, sowie die Untersuchung zu ihrer Beeinflussung im Vordergrund der Untersuchung. Dazu sollte der Einfluss von DMF als strukturdirigierendes Additiv, sowie einer solvothermale Nachbehandlung untersucht werden. Ein weiteres Ziel dabei war die Untersuchung der thermisch-induzierten Zersetzung der PBA/PB-Komposite und deren Umwandlung zu den Fe_2O_3 -basierten Spinellen $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ und $CuFe_2O_4$. Abschließend sollte deren Morphologie und Porentextur untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin eine grundlegende Untersuchung zur Anwendbarkeit der synthetisierten Mischoxide und Spinelle bei der katalytischen Oxidation von *CO* als abschließendes Ziel definiert.

Bei der Sol-Gel-Synthese wurden ausgehend von vorhergehenden Arbeiten die *Ni*- und *Co*-basierten Spinelle $NiAl_2O_4$ und $CoAl_2O_4$ synthetisiert. Dabei konnte eine thermische Stabilität des erzeugten Makroporensystems bis zu einer Temperatur von 1500°C nachgewiesen werden. Mittels EDX- und ICP-OES-Untersuchungen konnte dabei ein nahezu vollständiger Einbau des Übergangsmetalls in die Al_2O_3 -Matrix nachgewiesen werden. Darauf aufbauend wurden hierarchisch-strukturierte bzw. makroporöse *Zn*- und *Mn*-basierte Mischoxide und die Spinelle $ZnAl_2O_4$ und $MnAl_2O_4$ durch eine Veränderung der Zusammensetzung der Eduktkonzentrationen erzeugt. Im Detail wurde für das *Zn*-basierte System der *EtOH*-Gehalt herabgesetzt, was zu einer Verkürzung der Zeit für Gelierung und Phasenseparation führte. Infolgedessen gelang es die Phasenseparation im Vergleich zum Ausgangssystem in einem früheren Stadium „einzufrieren“ und eine homogene Durchdringungsstruktur mit Makroporen im μm -Bereich im Material zu erzeugen. Anschließend konnte gezeigt werden, dass $ZnAl_2O_4$ ab einer Temperatur von 700°C gebildet wird und dabei sowohl die Makroporenstruktur, als

auch die Spinellphase bis zu einer Temperatur von 1500°C stabil ist. Für das *Mn*-basierte System konnte eine Makroporenstruktur durch eine Verringerung des PO-Gehaltes generiert werden. Infolge einer geringeren Konzentration des Gelierungsagens Propylenoxid wurde die Gelierungszeit erhöht. Dies führte zu einer zeitlichen Verlängerung der Phasenseparation und zur Erhöhung der Makroporengröße. Der Spinell $MnAl_2O_4$ konnte im Anschluss ab einer Kalzinierungstemperatur von 1400°C nachgewiesen werden. Dabei kommt es, infolge von Sintervorgängen und Phasenumwandlungen, zu einer Verringerung der Makroporengröße, jedoch nicht zum Verlust der Porosität. Es konnte somit eine thermische Stabilität des Makroporensystems bis 1400°C und der Phasenzusammensetzung bis 1500°C nachgewiesen werden. Sowohl für das *Mn*- als auch für das *Zn*-basierte System zeigte sich ein nahezu vollständiger Einbau des Übergangsmetalls in die Al_2O_3 -Matrix während der Synthese. Zur Erzeugung eines zusätzlichen Makroporensystems im *Cu*-basierten System war keine Anpassung der Eduktkonzentrationen notwendig. Der Spinell $CuAl_2O_4$ wurde ab einer Kalzinierungstemperatur von 1100°C nachgewiesen. Jedoch zeigte sich oberhalb dieser Temperatur eine Zersetzung des Spinells zu CuO und Al_2O_3 , was mit einem deutlichen Verlust der Porosität oberhalb dieser Temperatur einhergeht. Analog zu den vorhergehenden Systemen konnte im *Cu*-basierten System ebenfalls ein vollständiger Einbau des Übergangsmetalls in die Al_2O_3 -Matrix nachgewiesen werden.

Bei der Synthese der *Fe*-basierten Materialien konnten *Zn*-, *Ni*-, *Mn*-, *Co*- und *Cu*-basierte PBA mit der Summenformel $M_3[Fe(CN)_6]_2$ über Fällungsreaktionen der Metallsalze $MSO_4 \cdot xH_2O$ (mit $M = Zn, Ni, Mn, Co$ und Cu) und $K_3[Fe(CN)_6]$ synthetisiert werden. Dabei zeigten die *Zn*-, *Mn*-, *Co*- und *Cu*-basierten PBA breite Porenverteilungen über den Mikro-, Meso- und Makroporenbereich. Lediglich die *Ni*-basierten PBA waren rein mesoporös strukturiert. In allen Niederschlägen konnte im Anschluss an die Trocknung eine homogene Verteilung des Übergangsmetalls und Eisen mittels SEM-EDX nachgewiesen werden. Zur Anpassung des molaren *M:Fe*-Verhältnisses auf eines der allgemeinen Summenformel für Spinelle (MFe_2O_4 , $M:Fe=1:2$) entsprechenden Verhältnisses erfolgte eine parallele Fällung des entsprechenden Preußisch Blau Analoga und des reinen Preußisch Blau $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Die so erzeugten *Zn*-, *Co*- und *Cu*-basierten PBA/PB-Komposite waren mikro- bzw. mesoporös und wiesen im Vergleich zu den reinen PBA deutlich geringere Porenvolumina auf. Dementgegen konnte für die *Ni*- und *Mn*-basierten PBA/PB-Komposite ein Porenvolumen im Bereich des Messfehlers der Quecksilber-Porosimetrie nachgewiesen werden, was für den unporösen Charakter dieser Proben spricht. Der Einfluss des strukturdirigierenden Additivs DMF wurde anhand des *Zn*-basierten PBA/PB-Komposits untersucht, wobei gezeigt werden konnte, dass infolge einer Stabilisierung der PBA/PB-Kristallite im Frühstadium der Fällung eine Agglomeration verzögert wurde. Daraus ergibt sich ein gesteigertes Kristallwachstum und infolgedessen die Bildung größerer Partikelzwischenräume. Im so erzeugten PBA/PB-Komposit wurde eine Erhöhung des Porendurchmessers, eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung und eine Erhöhung des Porenvolumens auf das 15-fache des Porenvolumens für das ohne Additiv hergestellte Komposit erreicht. Weiterhin wurde anhand des *Zn*-basierten PBA/PB-Komposits der Einfluss einer solvothermalen Nachbehandlung des Niederschlags untersucht. Das Resultat der Behandlung war eine Verringerung der Breite der Porengrößenverteilung, eine marginale Verringerung des mittleren Porendurchmessers und eine Erhöhung des Porenvolumens um einen Faktor von 1,3, im Vergleich zur unbehandelten Probe. Abschließend wurde anhand der mit 20 Vol.-% DMF synthetisierten solvothermal behandelten PBA und PBA/PB-Komposite die thermische Zersetzung und Spinellbildung untersucht. Dabei konnten für die Fe_2O_3 -basierten Spinelle $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ und $CuFe_2O_4$ die entsprechenden Bildungstemperaturen bestimmt, jedoch keine phasenreinen Spinelle erzeugt werden. Aufgrund der Zersetzung des PBA/PB-Komposits unter Entfernung der Cyano-Liganden trat eine Volumenabnahme der Agglomerate ein, was sich in erster Linie in einer deutlichen Zunahme der Porengröße und des Porenvolumens, sowie einer Verbreiterung der Porengrößenverteilung widerspiegelt. Eine Temperaturerhöhung führte bei allen Systemen zu einer

deutlichen Abnahme des Porenvolumens, was auf Sinterprozesse im Spinell zurückgeführt wurde. Ferner konnte, analog zu dem *Cu-Al*-basierten System aus der Sol-Gel-Synthese, für das *Cu-Fe*-basierte System aus der PBA-Route eine Instabilität des Porensystems oberhalb von 1000°C beobachtet werden. Dies wurde auf Zersetzungsprozesse des Spinells $CuFe_2O_4$ unter Bildung von Delafossit ($CuFeO_2$), Fe_2O_3 und CuO zurückgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Untersuchung bezüglich der katalytischen Aktivität der synthetisierten Materialien anhand der Oxidation von CO . Dabei wurden sowohl ausgewählte Al_2O_3 -basierte Spinelle und Mischoxide aus der Sol-Gel-Synthese, als auch ausgewählte Fe_2O_3 -basierte Proben aus der PBA-Route betrachtet.

In Bezug auf die Sol-Gel-basierten Systeme konnte für die *Ni*-, *Co*- und *Cu*-Spinelle ein 50 %-iger Umsatz von CO im Temperaturbereich von 258°C bis 306°C beobachtet werden. Ein vollständigen CO -Umsatz wurde bei Temperaturen von ca. 370°C beobachtet. Die *Mn*- bzw. *Zn*-basierten Spinelle zeigten hingegen einen deutlich geringeren Umsatz im betrachteten Temperaturbereich. Dabei wurden bei der maximalen Temperatur (400°C) CO -Umsätze von lediglich 37 % (33Mn-PO/2,2-1400/2) und 21 % (33Zn-PO/2,2-900/2) bestimmt. Bei dem *Zn*-basierten System konnte unabhängig von der spezifischen BET-Oberfläche bzw. der vorliegenden Phasenkomposition (ZnO/Al_2O_3 bzw. $ZnAl_2O_4$) maximale Umsätze von 27 % erreicht werden, was für eine Inaktivität der *Zn*-basierten Materialien für die Oxidation von CO spricht. Zurückgeführt wurde dies auf zwei Effekte. Zum einen führt eine geringe Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen von ZnO bzw. $ZnAl_2O_4$, unter Annahme des MvK-Mechanismus, zu einer Hemmung der Füllung von Gitterfehlstellen mit O^{2-} . Zum anderen resultiert die verringerte Redoxfähigkeit des Zn^{2+} in einer Hemmung von Oxidations- und Reduktionsreaktionen (Entfernung und Einbau von Gittersauerstoff) bei der Oxidation nach dem MvK-Mechanismus.

Das *Mn*-basierte System zeigte eine deutliche Abhängigkeit der CO -Oxidations-Aktivität von der Kalzinierungstemperatur der *Mn*-Probe. So wurde nach einer Kalzinierung bei niedrigeren Temperaturen (bei 700°C und 900°C kalzinierte Proben) ein 50 %iger Umsatz im Temperaturbereich von 208°C bis 226°C und ein vollständiger CO -Umsatz bei 250°C (bei 700°C kalzinierte Probe) bzw. 280°C (bei 900°C kalzinierte Probe) erreicht. Zurückgeführt werden konnte dies in erster Linie auf die, erhöhte BET-Oberfläche, welche dazu führt, dass eine erhöhte Anzahl an zugänglichen aktiven Zentren vorliegt. Weiterhin war die Phasenkomposition für die erhöhte Aktivität ausschlaggebend. Nach einer Kalzinierung bei Temperaturen unterhalb von 1400°C lag in den *Mn*-basierten Proben vornehmlich Mn_3O_4 als Hauptphase vor. Im Vergleich zu dem bei 1400°C gebildeten Spinell $MnAl_2O_4$, liegt bei Mn_3O_4 Mangan in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor. Diese Komposition ist begünstigend eine CO -Oxidation nach dem MvK-Mechanismus, welcher auf der Entfernung von Sauerstoff (Reduktion) und Auffüllen der entstandenen Gitterfehlstellen mit Sauerstoff aus der Gasphase (Oxidation) beruht, sein. Infolgedessen kommt es zu einer Fluktuation der Oxidationszustände der *Mn*-Spezies.

Grundsätzlich zeigten die PBA-basierten Proben geringere Umsätze bei der katalytischen Oxidation von CO als die Proben aus der Sol-Gel-Synthese. Die Spinelle aus der Co-Fällung von PBA und PB wiesen abnehmende Umsätze in der Reihenfolge $Co > Zn > Mn > Ni > Cu$ auf. Im Fall der im Bereich der Spinellbildungstemperatur kalzinierten Proben liegen Eisen bzw. die Übergangsmetalle vornehmlich im Spinell gebunden vor, wobei jedoch ein geringer Teil Eisen- bzw. Übergangsmetalloxid vorhanden ist. Die, im Vergleich zu den Sol-Gel-basierten Proben, geringeren CO -Umsätze wurden in erster Linie auf eine verringerte BET-Oberfläche und eine veränderte Phasenzusammensetzung zurückgeführt. Insbesondere im Fall der *Mn*-basierten Proben resultiert der verringerte CO -Umsatz aus der Abwesenheit von bivalenten Ionen (Mn^{2+}/Mn^{3+}). Eine Untersuchung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur und der sich daraus ergebenden Phasenzusammensetzung zeigte, dass die Mischoxide generell höhere Umsätze aufwiesen als die entsprechenden Spinelle. Am Beispiel der *Co*-basierten Proben wurde diese Beobachtung auf den Einfluss von Co_3O_4 und dem Ionen-Paar Co^{2+}/Co^{3+}

zurückgeführt. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Existenz von Übergangsmetallionen in zwei Valenzzuständen Oxidations- und Reduktionsreaktionen begünstigen und somit förderlich für die *CO*-Oxidation nach dem MvK-Mechanismus sein kann. Weiterhin wurde die Beobachtung höherer Umsätze der Mischoxide gegenüber den Spinellen mit der größeren BET-Oberfläche ersterer begründet, wobei die Anzahl zugänglicher aktiver Zentren ausschlaggebend ist. Es wurde anhand der *Co*-basierten Proben ein geringfügiger Einfluss des strukturdirigierenden Additivs DMF auf die Leistungsfähigkeit des Mischoxid- bzw. Spinell-Oxid-basierten Katalysators nachgewiesen. Dabei zeigten die mittels verschiedener DMF-Konzentrationen synthetisierten Proben nahezu identische Temperatur-Umsatz-Kurven.

5.2 Ausblick und zukünftige Herausforderungen

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Themenkomplexe und die Erkenntnisse auf diesen Gebieten ermöglichen zahlreiche Ansatzpunkte für zukünftige Arbeiten. Die nachfolgenden Abschnitte stellen mögliche Forschungsschwerpunkte kurz vor und verdeutlichen das Potential der Materialsynthese über die Route der Preußisch Blau Analoga, sowie weiterer Anwendungsmöglichkeiten von Mischoxiden und Spinellen.

5.2.1 Materialsynthetische Ansatzpunkte

In einem ersten Punkt können verschiedene Ansatzpunkte für Arbeiten auf dem Gebiet der Materialsynthese auf Grundlage der in dieser Arbeit gezeigten Methoden betrachtet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Sol-Gel-basierten Systeme wurden im Hinblick auf die Erzeugung von Spinellen des Typs MAI_2O_4 mit Übergangmetallkonzentrationen von 33 mol-% hergestellt. Dabei konnte jedoch für die *Mn*-, *Zn*- und *Cu*-basierten Systeme die Strukturbeeinflussung infolge einer Absenkung bzw. Erhöhung des Übergangsmetallgehaltes nicht betrachtet werden. Am Beispiel des *Mn*-basierten Systems kann jedoch dieser Einfluss verdeutlicht werden. Eine Erhöhung des Übergangsmetallgehaltes oberhalb von 33 mol-% kann bei der Kalzinierung zur Bildung einer zusätzlichen Übergangsmetalloxidschicht im Spinell führen. Insbesondere Cobalt- und Mangan-Oxide zeigten bereits in Kap. 4.3.1 erhöhte Umsätze bei der katalytischen Oxidation von *CO* und können somit die Grundlage für weitere Forschungsarbeiten bilden. Dazu wurde bei der Sol-Gel-Synthese des *Mn*-basierten Systems der *Mn*-Gehalt im Bereich von 11 mol-% bis 50 mol-% variiert. Die daraus resultierenden Materialien wurden im Anschluss bei 900°C kalziniert und mit den entsprechenden Methoden charakterisiert. Die Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der entsprechenden Proben sind in Abb. 5.1 gezeigt. Der *Mn*-Gehalt scheint keinen eindeutigen Einfluss auf die Primärporenstruktur zu besitzen. Der Porendurchmesser schwankte zwischen 8,2 nm und 25,1 nm, wobei das Porenvolumen ebenfalls keiner Tendenz folgte und zwischen $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ schwankte. Eindeutiger ist der Einfluss auf das Sekundärporensystem. Dabei konnte mit steigendem *Mn*-Gehalt eine verringerte Tendenz zur Phasenseparation beobachtet werden, was sich in einem abnehmenden Porendurchmesser widerspiegelt. Weiterhin ist bis zu einem *Mn*-Gehalt von 28 mol-% ein Anstieg des Porenvolumens erkennbar, welches bei weiterer Erhöhung des *Mn*-Gehalts wieder absinkt. Diese Beobachtungen scheinen ähnlich zu denen bei der Absenkung des PO-Gehaltes zu sein, was an dieser Stelle die Vermutung zulässt, dass eine Variation des *Mn*-Gehalts eine Veränderung der Gelierungszeit nach sich zieht. Zeitmessungen sowie weitere komplementäre Methoden, wie z.B. Röntgenkleinwinkelstreuung können Aufschluss über die genaue Beeinflussung der Phasenseparation geben.

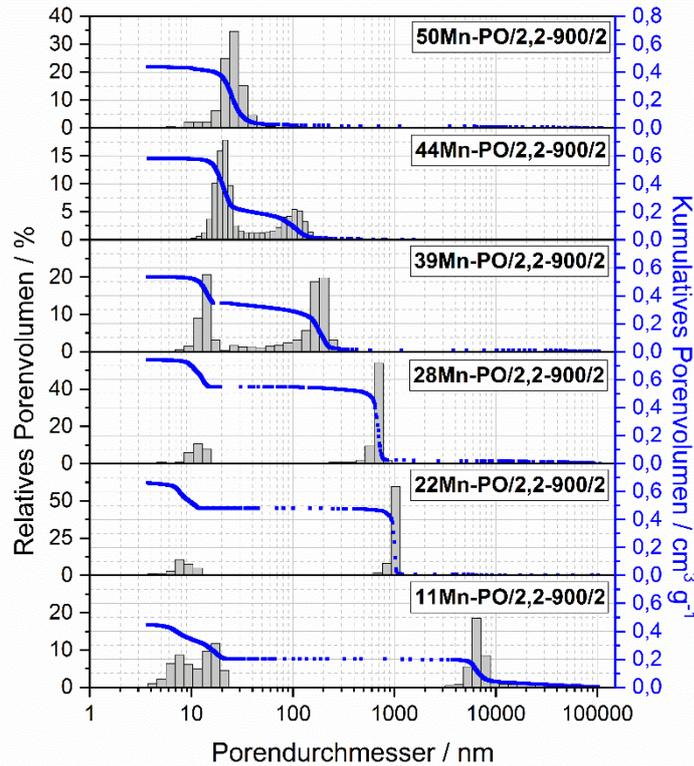


Abb. 5.1: Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Mn-basierten Proben mit Mn-Gehalten im Bereich von 11 mol-% bis 50 mol-%.

Neben der Veränderung der Konzentration des Übergangsmetalls bildet die Variation der Übergangsmetallspezies neue Möglichkeit zur Herstellung einer Vielzahl von Spinellen. Dabei sind nahezu alle zweiwertigen Übergangsmetalle denkbar. An dieser Stelle können Al_2O_3 -basierte Spinelle, wie z.B. $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$ oder $CdAl_2O_4$ für Unternehmung als Katalysatoren in heterogen katalysierten Reaktionen genannt werden.

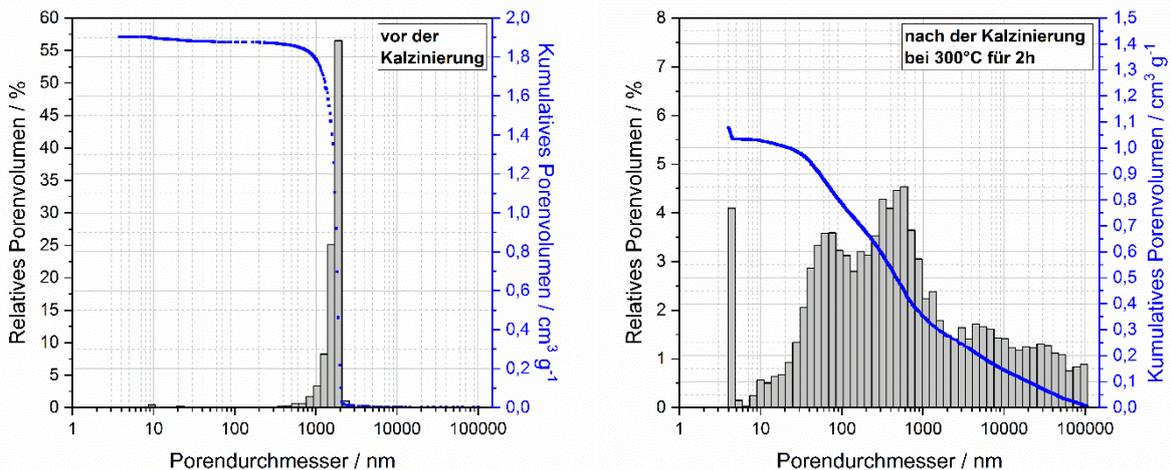


Abb. 5.2: Porengrößenverteilung der Fe-basierten Sol-Gel-Proben vor und nach der Kalzinierung bei 300°C für jeweils 2 h.

Weiterhin wurde bereits in der Literatur eine Möglichkeit zur Synthese Fe_2O_3 -basierter Mischoxide und Spinelle auf Grundlage des Sol-Gel-Prozesses gezeigt [16, 74, 232]. Dabei konnte durch den Zusatz von Polyacrylamid eine Polymerisations-induzierte Phasenseparation ähnlich derer im Al_2O_3 -System erzeugt werden, was sich in der Entstehung eines Makroporensystems widerspiegelt. Das so gebildete Netzwerk bzw. die makroporöse Durchdringungsstruktur ist aus einem Eisen-Polymer-Komposit

aufgebaut. Dies führt dazu, dass durch die Entfernung des Polymers bei der Kalzinierung an Luft, diese Struktur zerstört wird und eine thermische Stabilität des Porensystems nicht gegeben ist (Abb. 5.2).

Die Sol-Gel-Synthese beruht auf der Zugabe des Gelierungsadditivs PO, welches eine Hydrolyse des Aluminium-Hexaaqua-Komplexes einleitet. Die Verwendung von Propylenoxid ist jedoch nicht bedenkenlos möglich, da es weitgehend als karzinogen und erbgutverändernd eingestuft ist. Ein wichtiger Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten bietet somit die Suche nach Alternativen für dieses Gelierungsagens. Erste Studien zeigten, dass wasserlösliche Carbonate zur Abstrahierung eines Protons aus dem Hexaaqua-Komplex geeignet sein könnten. Die irreversible Ringöffnung des Epoxids bei der PO-vermittelten Route führt zu einer Verschiebung des Hydrolysegleichgewichtes auf die Produktseite (hydrolysiertes Hexaaqua-Komplex). Bei der Verwendung von Carbonaten wird diese irreversible Reaktion durch die Entstehung von CO_2 erreicht, welches als Gas das System verlässt und somit das Gleichgewicht durch die Bildung von Wasser auf die Produktseite verschoben wird.

Die im Rahmen der Sol-Gel-Synthese erzeugten Al_2O_3 -basierten Materialien zeigten infolge der Kalzinierung bei erhöhten Temperaturen eine deutliche Abnahme des Makroporenvolumens. Hierbei bildet die Kalzinierung in inerter Atmosphäre, wie z.B. im Argon- oder Stickstoff-Strom die Möglichkeit das Makroporensystem zu einem gewissen Grad zu schützen. Infolge der Polymerisations-induzierten Phasenseparation liegt nach der Trocknung des Gelkörpers eine Durchdringungstruktur der voneinander getrennten Gel- und Polymerphase vor. Eine Kalzinierung in inerter Atmosphäre könnte als Ansatz verwendet werden, die Polymerphase während der Kalzinierung nicht zu entfernen, sondern gezielt zu elementarem Kohlenstoff zu pyrolysieren. Infolgedessen können Sintervorgänge der Spinelle bei erhöhten Temperaturen gehemmt und das Makroporensystem bei der Spinellbildung zum Teil geschützt werden. Eine anschließende Entfernung des Porenfüllers Kohlenstoff kann durch erneute Kalzinierung bei niedrigeren Temperaturen an Luft erfolgen.

Weiterhin bilden die Ergebnisse bezüglich der PBA-Synthese interessante Ausgangspunkte für zukünftige Forschungsarbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die erzeugten PBA über die Vereinigung von wässrigen Lösungen der Precursor-Salze $MSO_4 \cdot xH_2O$ (mit $M = Ni, Zn, Mn, Co$ und Cu) und $K_3[Fe(CN)_6]$. Die Vereinigung erfolgte dabei sehr schnell unter stetigem Rühren. Eine dadurch eingeleitete Fällungsreaktion des PBA und die damit verbundene Bildung der Agglomerate erfolgte rapide. Eine langsame und stetige Vereinigung der beiden Lösungen, durch z.B. tropfenweise Zugabe könnte zur Folge haben, dass das gebildete Porensystem einheitlicher ist bzw. Fehlstellen in der PBA-Kristallstruktur verringert werden. Letzteres hätte zu Folge, dass eine eventuelle Bildung von Mikroporen gehemmt bzw. gänzlich vermieden wird.

Weiterhin ist die Kristallisation bei der Synthese der PBA und PBA/PB-Komposite von verschiedenen Parametern abhängig. Wie bereits die Beeinflussung der Porenstruktur durch eine solvothermale Behandlung zeigte, spielt die Temperatur bei der Bildung der Agglomerate eine entscheidende Rolle. Dies bildet die Grundlage für weiterführende Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Temperatur bei der Fällung auf die resultierende Porenstruktur. In diesem Zusammenhang kann ebenfalls eine Betrachtung der Trocknungsbedingungen erfolgen. Infolge der Trocknung kommt es durch das Auftreten von Kapillarkräften zu einer Verdichtung des Niederschlags, was sich in einer Veränderung der Porenstruktur widerspiegeln kann. Erste Ergebnisse des Einflusses verschiedener Trocknungstemperaturen anhand des Zn -basierten PBA-Systems verdeutlichen diesen Einfluss (Abb. 5.3). Dabei ist die Porengröße bzw. die Porengrößenverteilung nahezu unbeeinflusst von der jeweiligen Trocknungstemperatur. Lediglich das Gesamtporenvolumen steigt mit einer Erhöhung der Trocknungstemperatur marginal von $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (40°C) auf $0,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (120°C).

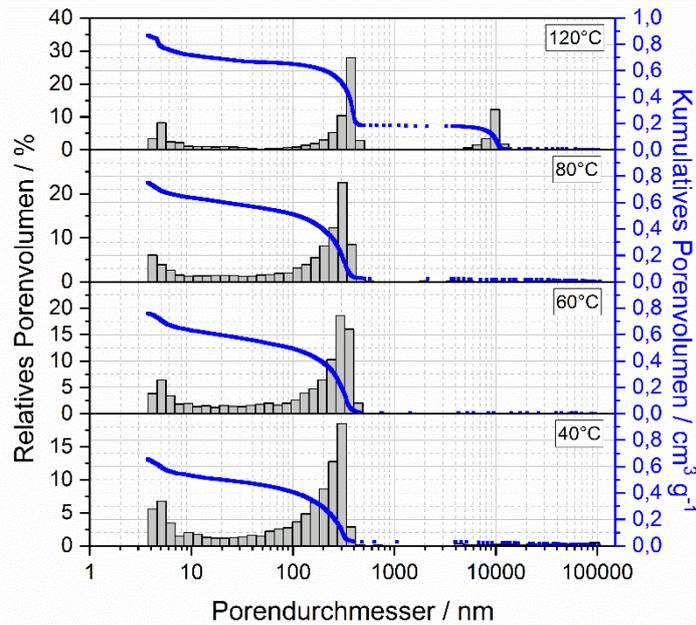


Abb. 5.3: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Zn-basierten PBA-Probe nach der Trocknung bei 40°C, 60°C, 80°C und 120°C.

Insbesondere die Synthese von Cobalt-basierten PBA bietet die Möglichkeit die der Synthese zugrundeliegenden Edukte zu verändern. Kommerziell erhältliches Kalium-Hexacyanocobaltat ($K_3[Co(CN)_6]$) bietet die Möglichkeit durch die Zugabe von Eisen(II)-Salzen (z.B. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) Co-basierte PBA zu erzeugen. Erste Ergebnisse der Quecksilber-Pososimetrie (Abb. 5.4) zeigten, dass sich dabei eine mesoporöse Struktur mit Porendurchmessern bis 40 nm bildete. Das entsprechende Porenvolumen lag bei ca. $0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

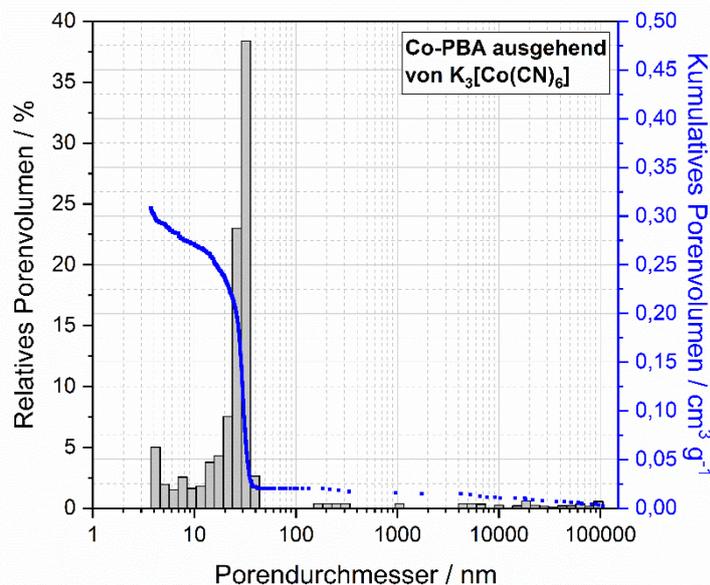


Abb. 5.4: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Co-basierten PBA-Probe aus der Synthese mit $K_3[Co(CN)_6]$.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mischoxide und Spinelle aus der thermischen Zersetzung der PBA waren rein makroporös strukturiert. Aufgrund von Sintereffekten trat im PBA ein Verlust von Meso- bzw. Mikroporen und damit eine Absenkung der BET-Oberfläche ein. Infolgedessen wurden für diese Materialien spezifische BET-Oberflächen von $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bis $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen. Eine Möglichkeit diesem Effekt entgegenzuwirken bietet die Füllung dieser Poren vor der thermischen Behandlung und

die nachfolgende Entfernung des Porenfüllers. Solche Porenfüller können einerseits organische Materialien, wie z.B. Saccharose sein, welche durch eine thermische Behandlung in inerter Atmosphäre zu elementarem Kohlenstoff pyrolysiert werden. Im Anschluss an die thermische Behandlung kann der Kohlenstoff nasschemisch (z.B. durch Peroxide) bzw. thermisch (z.B. durch Kalzinierung bei niedriger Temperatur) entfernt werden. Andererseits bieten ebenfalls anorganische Salze, wie z.B. K_2SO_4 die Möglichkeit die Poren vor der Thermobehandlung zu füllen und im Anschluss durch wässrige Auslaugung den Füllstoff relativ einfach zu entfernen.

Weitere materialsynthetische Anknüpfungspunkte bei der Herstellung von Spinellen bildet die mechanochemische Synthese. Die Erzeugung von Spinellen durch die Hochenergie-Mahlung wurde bereits in der Literatur beschrieben und könnte für zukünftige Arbeiten einen attraktiven und einfachen Zugang zu den hier erzeugten Spinellen bilden [233-235]. Bei der Kollision zweier Partikel erfolgt dabei ein sehr hoher Energieeintrag auf die Partikel. Dabei können mitunter an den Grenzflächen zwischen den Partikeln plasmaartige Zustände mit Temperaturen von bis zu 10.000 K erreicht werden. Dies führt zu angeregten Zuständen der Atome in den Grenzschichten und infolgedessen zu Reaktionen [236, 237] Anhand des *Mn-Al*-Systems konnte eine Reaktion ausgehend von *MnO* und Al_2O_3 , durch eine Hochenergiemahlung in wässriger Lösung erreicht. Mittels XRD (Abb. 5.5) konnte gezeigt werden, dass nach einer Gesamtmahldauer von 150 min erstmals charakteristische Reflexe einer neuen Phase, in diesem Fall Mn_3O_4 zu beobachten sind. Es kann somit angenommen werden, dass infolge des erhöhten Energieeintrags auf die *MnO*-Partikel, eine Oxidation dieser Phase stattfand und sich infolgedessen Hausmannit als neue Phase gebildet hat. Eine Reaktion zum *Mn-Al*-Spinell konnte jedoch bisher nicht beobachtet werden. Jedoch ist es möglich durch Variation verschiedener Parameter der Mahlung (Drehzahl, Mahlkörpergröße, Füllgrad) und eine zeitliche Verlängerung der Mahlzeit erstmals $MnAl_2O_4$ mittels mechanochemischer Synthese zu erzeugen.

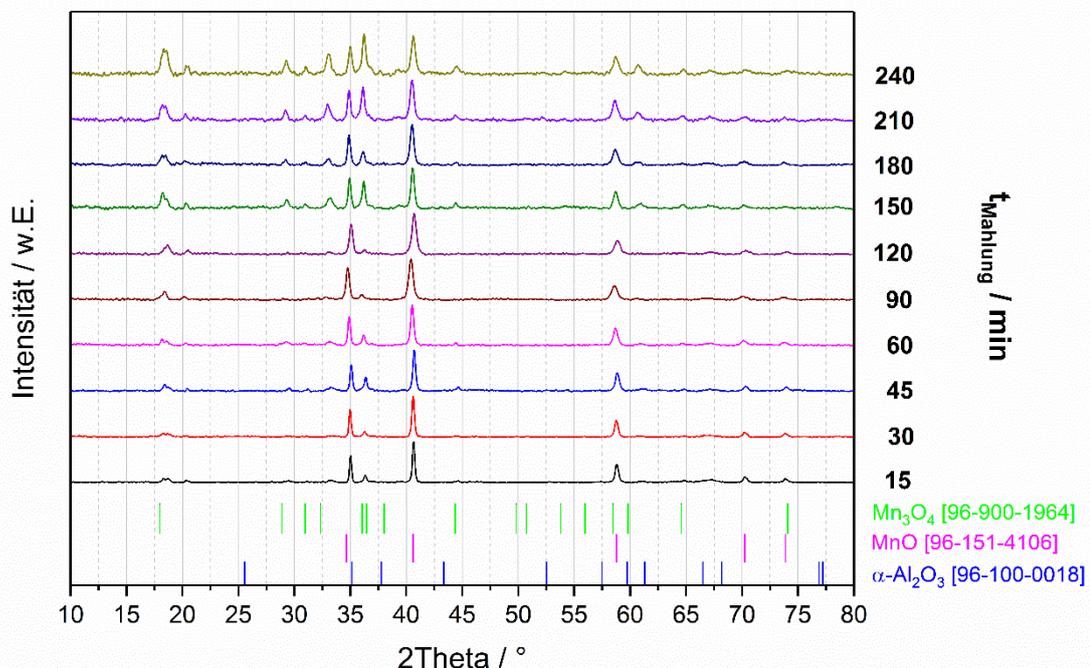


Abb. 5.5: Röntgendiffraktogramme der $MnO-Al_2O_3$ -Suspension nach der Hochenergiemahlung in Abhängigkeit der Mahlungsdauer.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese poröser Materialien und die Testung der katalytischen Aktivität für die Oxidation von *CO* um eine Grundlage für die Entwicklung kostengünstiger Katalysatoren für Kleinf Feuerungsanlagen zu schaffen. Ein wichtiger Punkt bei der Herstellung dieser Katalysatoren ist die

Formgebung. In vorherigen Arbeiten zeigt sich, dass retikulierte Strukturen sehr gut zur Verringerung von Staubemissionen geeignet sind [238]. Die Herstellung dieser retikulierten Strukturen erfolgt in erste Linie über Schwartzwalder-Replikationsverfahren, welche auf der Imprägnierung eines organischen Polymertemplats mit einer Suspension des Trägermaterials bzw. der katalytisch aktiven Komponente beruht [13, 239]. Durch eine anschließende Trocknung und thermische Nachbehandlung kommt es sowohl zu einer Entfernung des Templates, als auch zu einer Verfestigung der Feststoffschicht durch Sinterung. Letztlich kann somit ein exaktes Abbild (Replikat) des Templates erzeugt werden. Solche retikulierten Strukturen können ebenfalls als hierarchisch bezeichnet werden, wenn der Feststoff (z.B. Sol-Gel-basierte Materialien) bereits porös ist und diese Porosität während der thermischen Nachbehandlung erhalten bleibt. Erste Versuche (Abb. 5.6) zeigten, dass es möglich ist, retikulierte Strukturen aus Sol-Gel-basiertem $NiAl_2O_4$ herzustellen, welche im Anschluss als Katalysator für erste Feldversuche dienen können. Die hergestellten Replikate wiesen im Anschluss an die thermische Nachbehandlung Makroporen im Bereich von $3\ \mu\text{m}$ auf, welche auf die bereits im Feststoff vorhandene Sekundärporenstruktur (aus der Polymerisations-induzierten Phasenseparation) zurückgeführt werden kann. Weiterhin konnten, nach der Kalzinierung bei 1400°C , Mesoporen im Bereich von $4\ \text{nm}$ bis $40\ \text{nm}$ nachgewiesen werden, welche aus der Primärporenstruktur des Sol-Gel- $NiAl_2O_4$ resultierte. Es besteht jedoch weiteres Optimierungspotential bei der Herstellung solcher Replikate, da die ersten Probenkörper eine geringe mechanische Stabilität und teilweise verschlossene Poren, infolge einer erhöhten Viskosität der Suspension aufwiesen.



Abb. 5.6: Organisches Polymertemplat (links) und $NiAl_2O_4$ -Replikat aus der Formgebung mittels Replikationsverfahren.

5.2.2 Anwendungsbezogene Ansatzpunkte

Neben den potentiellen Anknüpfungspunkten in Bezug auf die Synthese und Optimierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Materialien existieren weitere Ansatzpunkte in Bezug auf katalytische Untersuchungen und mögliche Anwendungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die synthetisierten Materialien bei der katalytischen Oxidation von CO untersucht. Das verwendete Messgas bestand aus $1000\ \text{ppm}\ CO$ in synthetischer Luft. Der dabei vorhandene Wassergehalt lag im Bereich von wenigen ppb . Der Einfluss eines feuchten Milieus auf die katalytische Aktivität der untersuchten Materialien erfolgte im Rahmen dieser Arbeit somit nicht. Da in realen Systemen und Feldversuchen ein Wassergehalt im Brennstoff von bis zu $15\ \text{Ma.}\%$ vorliegen, könnte die Untersuchung des Einflusses von höheren Feuchte-Gehalten des Messgases als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen zur Übertragbarkeit der hier gezeigten Ergebnisse auf „reale Systeme“ dienen. In diesem Zusammenhang kann auch erwähnt werden, dass ein „Feldversuch“ der hier synthetisierten Materialien unter realen Bedingungen bspw. in Kleinfeuerungsanlagen interessant für Untersuchungen im Hinblick auf die Übertragbarkeit sein kann.

Wie bereits in der Einleitung erläutert kann ein hierarchisches Porensystem des Katalysators, bestehend aus „Reaktionsporen“ (Mikro- bzw. Mesoporen) und „Durchflussporen“ (Makroporen) vorteilhaft im Hinblick auf Selektivität und Aktivität sein. Um diese Aussage zu belegen, können Untersuchungen

bezüglich der reaktionskinetischen Bewertung der Materialien vorgenommen werden. Durch die Untersuchung der volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit der Temperatur (Arrhenius-Plot) können Aussagen über die Aktivierungsenergie und eventuelle Limitierung der Geschwindigkeit des Gesamtprozesses durch die Reaktion am aktiven Zentrum bzw. durch die Diffusion zu diesen Zentren getroffen werden.

Neben der Aktivität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben bei der katalytischen Oxidation von CO , bildet die Untersuchung der Aktivität bei der Oxidation von VOC einen interessanten Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten. Im Hinblick auf eine Anwendbarkeit der Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -basierten Mischoxiden und Spinellen konnten vorherige Arbeiten bereits zeigen, dass Mischoxide und Spinelle eine erhöhte Aktivität bei der katalytischen Oxidation von VOC besitzen [238]. Die dem zugrundeliegende Testreaktion war in diesem Rahmen die Oxidation von Methan über Al_2O_3 -Schaumkeramiken, welche über Imprägnierung mit Mangan-Oxid beschichtet wurden. Dabei wurde als aktive Spezies Mn_3O_4 im Konzentrationsbereich von 23,7 Ma.-% auf der Oberfläche identifiziert. Es konnte ein 50 %-iger Umsatz an Methan bei Temperaturen von ca. $700^\circ C$ erreicht werden. Anknüpfend an diese Arbeiten wäre eine Untersuchung der Sol-Gel- und PBA-basierten Materialien bei der Oxidation von weiteren VOC's, wie z.B. Propan ein sinnvoller Ansatz für anwendungsbezogene Arbeiten im Hinblick auf die Herstellung von Katalysatoren für die Emissionsreduzierung.

Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (17.12.2019).
- [2] https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/180315_uba_hg_einzahlen_2018_bf.pdf (16.12.2019).
- [3] <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/33520/documents/51261> (16.12.2019).
- [4] <https://www.schornsteinfeger.de/erhebungen-2018.pdf?forced=true> (16.12.2019).
- [5] <https://www.greenpeace.de/themen/klimawandel/welche-treibhausgase-verursachen-die-erderwarming>.
- [6] https://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_1_2010/.
- [7] Brauer, H.: *Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik: Band 3: Additiver Umweltschutz: Behandlung von Abluft und Abgasen*; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg; **1996**.
- [8] Müller-Erlwein, E.: *Chemische Reaktionstechnik*; Springer Spektrum, Wiesbaden; **2015**.
- [9] Yokoi, T., Tatsumi, T. in: *Hierarchically structured porous materials : from nanoscience to catalysis, separation, optics and life science*; (Ed.: Su, B.-L.); Wiley-VCH, Weinheim; **2012**.
- [10] Cho, K. et al.; *Chemistry of Materials* 21(23); **2009**; 5664-5673.
- [11] Perez-Ramirez, J. et al.; *Chem Soc Rev* 37(11); **2008**; 2530-42.
- [12] Christensen, C. et al.; *Catalysis Today* 128(3-4); **2007**; 117-122.
- [13] Reinhardt, B. et al.; *Journal of the European Ceramic Society* 34(5); **2014**; 1465-1470.
- [14] Inayat, A. et al.; *New Journal of Chemistry* 40(5); **2016**; 4095-4114.
- [15] Kido, Y. et al.; *RSC Advances* 3(11); **2013**; 3661-3666.
- [16] Kido, Y. et al.; *Chem. Mater.* 24(11); **2012**; 2071-2077.
- [17] Nakanishi, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79(5); **2006**; 673-691.
- [18] Weitkamp, J.; *Solid State Ionics* 131; **2000**; 175-188.
- [19] Kühl, G. in: *Catalysis and Zeolites - Fundamentals and Applications*; (Ed.: Weitkamp, J., Puppe, L.); Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg; **1999**.
- [20] Pierson, H. O.: *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*; Noyes Publications, New Jersey; **1999**.
- [21] Iwasawa, Y.; *Preparation of Solid Catalysts*; **1999**; 427-459.
- [22] Kullmann, J.: *Hierarchisch strukturierte Mischoxide auf Basis von TiO₂ und Al₂O₃ - Kombination von Sol-Gel Prozess und Phasenseparation*; Dissertation; **2015**; Universität Leipzig.
- [23] Gläser, R., Weitkamp, J. in; (Ed.: Dittmeyer, R. et al.); Wiley-VCH, Weinheim; **2004**.
- [24] Geus, J. W., van Dillen, A. J.; *Preparation of Solid Catalysts*; **1999**; 460-487.
- [25] Geus, J. W., van Veen, J. A. R. in: *Catalysis; An Integrated Approach*; (Ed.: van Santen, R. A. et al.); Elsevier, Amsterdam; **1999**.
- [26] L'vov, B. V., Galwey, A. K.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111(1); **2012**; 145-154.
- [27] Punde, S. S., Tatarchuk, B. J.; *Chinese Journal of Catalysis* 38(3); **2017**; 475-488.
- [28] Dropsch, H., Baerns, M.; *Applied Catalysis A: General* 158; **1997**; 163-183.
- [29] Ivanova, A. S. et al.; *Catalysis Science & Technology* 6(11); **2016**; 3918-3928.
- [30] Denkwitz, Y. et al.; *Journal of Catalysis* 267(1); **2009**; 78-88.
- [31] Zhang, S. et al.; *ACS Catalysis* 4(10); **2014**; 3481-3489.
- [32] Manzoli, M. et al.; *Applied Catalysis B: Environmental* 52(4); **2004**; 259-266.
- [33] Wilburn, M. S., Epling, W. S.; *Applied Catalysis B: Environmental* 206; **2017**; 589-598.
- [34] Väliheikki, A. et al.; *Applied Catalysis B: Environmental* 218; **2017**; 409-419.

- [35] Kärkkäinen, M. et al.; *Topics in Catalysis* 56(9); **2013**; 672-678.
- [36] Espinosa, G. et al. in: *Studies in Surface Science and Catalysis*; (Ed.: Bartholomew, C. H., Fuentes, G. A.); Elsevier, **1997**.
- [37] <http://www.lbma.org.uk/precious-metal-prices> (23.12.2019).
- [38] Bindig, R. et al.: *Neuartiger emissionsarmer Kaminofen (DBU-NEKO)*; Report; DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH; **2016**.
- [39] Royer, S., Duprez, D.; *ChemCatChem* 3(1); **2011**; 24-65.
- [40] Santos, P. T. A. et al.; *Materials Science Forum* 660-661; **2010**; 771-776.
- [41] Tepluchin, M.: *CO-Oxidation an Mangan- und Eisenoxid-basierten Katalysatoren*; Dissertation; **2014**; Karlsruher Institut für Technologie.
- [42] Xu, J. et al.; *ACS Catalysis* 4(11); **2014**; 4106-4115.
- [43] Stoyanova, M. et al.; *Chemical Engineering Journal* 122(1-2); **2006**; 41-46.
- [44] Fouad, O. A. et al.; *Topics in Catalysis* 47(1-2); **2008**; 61-65.
- [45] Zhang, R. et al.; *Catalysis Today* 216; **2013**; 169-177.
- [46] Yu, Y. et al.; *Journal of Catalysis* 267(2); **2009**; 121-128.
- [47] Zhang, C. et al.; *CrystEngComm* 15(25); **2013**; 5150-5155.
- [48] Tian, Z.-Y. et al.; *The Journal of Physical Chemistry C* 117(12); **2013**; 6218-6224.
- [49] Yoneda, Y. et al.; *J. Am. Chem. Soc.* 80(17); **1958**; 4503-4507.
- [50] Severino, F. et al.; *J. Catal.* 177; **1998**; 82-95.
- [51] Yong, S. T. et al.; *Catalysis Today* 131(1-4); **2008**; 188-196.
- [52] Lee, H. et al.; *Catalysis Communications* 9(6); **2008**; 1137-1142.
- [53] Manova, E. et al.; *Applied Catalysis A: General* 300(2); **2006**; 170-180.
- [54] Russo, N. et al.; *Catalysis Today* 119(1-4); **2007**; 228-232.
- [55] Pirogava, G. N. et al.; *Russian Chemical Bulletin* 43(10); **1994**; 1634-1636.
- [56] Abdel Halim, K. S. et al.; *Topics in Catalysis* 47(1-2); **2008**; 66-72.
- [57] Chagas, C. A. et al.; *Applied Catalysis A: General* 519; **2016**; 139-145.
- [58] Oliveira, L. C. A. et al.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 130; **2000**; 2165-2170.
- [59] Rashad, M. M., Fouad, O. A.; *Materials Chemistry and Physics* 94(2-3); **2005**; 365-370.
- [60] Lou, J.-C., Chang, C.-K.; *Environmental Engineering Science* 23(6); **2006**; 1024-1032.
- [61] Brinker, J. C., Scherer, G. W.: *Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press Inc., San Diego; **1990**.
- [62] Levy, D., Zayat, M.: *The Sol-Gel Handbook*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; **2015**.
- [63] Nakanishi, K.; *Journal of Porous Materials* 4; **1997**; 67-112.
- [64] Yoldas, B. E., O'Keefe, T. W.; *Applied Optics* 18(18); **1979**; 3133-3138.
- [65] Yoldas, B. E., Partlow, D. P.; *Applied Optics* 23(9); **1984**; 1418-1424.
- [66] Dislich, H. in: *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*; (Ed.: Laine, R. M.); Springer Netherlands, Dordrecht; **1988**.
- [67] Baes, C. F., Mesmer, R. S.: *The Hydrolysis of Cations*; John Wiley & Sons, New York; **1976**.
- [68] Wefers, K., Misra, C.: *Oxides and Hydroxides of Aluminium*; Alcoa Research Laboratories, Pittsburgh; **1987**.
- [69] Wood, T. E. et al.; *MRS Proceedings* 180; **1990**; 97.
- [70] Akitt, J. W., Farthing, A.; *J. Chem. Soc. Dalton* 7; **1981**; 1617-1623.
- [71] Hollemann, A. F., Wiberg, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter & Co., Berlin; **2008**.
- [72] Hasegawa, G. et al.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53(1); **2009**; 59-66.
- [73] Tokudome, Y. et al.; *Chem. Mater.* 19(14); **2007**; 3393-3398.
- [74] Gash, A. E. et al.; *Chem. Mater.* 13; **2001**; 999-1007.
- [75] Iler, R. K.: *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*; Wiley, New York; **1979**.
- [76] Sherwood, T. K.; *Industrial & Engineering Chemistry* 21(1); **1929**; 12-16.
- [77] Sherwood, T. K.; *Industrial & Engineering Chemistry* 21(10); **1929**; 976-980.
- [78] Sherwood, T. K.; *Industrial & Engineering Chemistry* 22(2); **1930**; 132-136.
- [79] Flory, P. J.; *J. Chem. Phys* 10(1); **1942**; 51-61.
- [80] Huggins, M. L.; *J. Chem. Phys.* 9(5); **1941**; 440-440.
- [81] Schüth, F. et al.: *Handbook of porous solids*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany; **2008**.

- [82] Duan, X. et al.; *Journal of Alloys and Compounds* 386(1-2); **2005**; 311-314.
- [83] Fujita, K. et al.; *J. Non.-Cry. Sol.* 354(2-9); **2008**; 659-664.
- [84] Tripathi, V. K., Nagarajan, R.; *Advanced Powder Technology* 27(4); **2016**; 1251-1256.
- [85] Zakaria, M. B., Chikyow, T.; *Coordination Chemistry Reviews* 352; **2017**; 328-345.
- [86] Batten, S. R. et al.; *Pure and Applied Chemistry* 85(8); **2013**; 1715-1724.
- [87] Zhang, L. et al.; *Journal of the American Chemical Society* 135(29); **2013**; 10664-10672.
- [88] Schweda, E.: *Jander/Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie 18. Auflage*; S. Hirzel Verlag, Stuttgart; **2016**.
- [89] Housecroft, C. E., Sharpe, A. G.: *Anorganische Chemie*; Pearson Studium, München; **2006**.
- [90] Pavlishchuk, V. V. et al.; *Eur. J. Inorg. Chem.*; **2001**; 297-301.
- [91] Lee, S.-H., Huh, Y.-D.; *Bulletin of the Korean Chemical Society* 33(3); **2012**; 1078-1080.
- [92] Keggin, J. F., Miles, F. D.; *Nature* 137; **1936**; 577-578.
- [93] Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* 85(22); **1963**; 3533-3539.
- [94] Adak, S. et al.; *Journal of Solid State Chemistry* 184(11); **2011**; 2854-2861.
- [95] Zakaria, M. B. et al.; *Chem. Eur. J.* 20(52); **2014**; 17375-17384.
- [96] Shiba, F. et al.; *The Journal of Physical Chemistry C* 116(5); **2012**; 3394-3399.
- [97] Inoue, H. et al.; *Zeitschrift für Naturforschung* 31 b; **1976**; 167-171.
- [98] Li, X. et al.; *Applied Catalysis B: Environmental* 179; **2015**; 196-205.
- [99] Ghattas, N. K.; *Journal of Radioanalytical Chemistry* 35; **1976**; 269-279.
- [100] Rohilla, S. et al.; *Advanced Materials Letters* 4(1); **2013**; 53-57.
- [101] Ayrault, S. et al.; *Journal of Solid State Chemistry* 141; **1998**; 475-485.
- [102] Kaye, S. S., Long, J. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 127; **2005**; 6509-6507.
- [103] Kaye, S. S., Long, J. R.; *Catal. Today* 120(3-4); **2007**; 311-316.
- [104] Herren, F. et al.; *Inorg. Chem.* 19; **1980**; 956-959.
- [105] Martínez-García, R. et al.; *J. Phys. Chem. B* 110; **2006**; 7296-7303.
- [106] Martínez-García, R. et al.; *Powder Diffr.* 19(3); **2004**; 284-291.
- [107] Reguera, L. et al.; *J. Phys. Chem. C* 112; **2008**; 15893-15899.
- [108] Ojwang, D. O.: *Prussian blue analogue copper hexacyanoferrate: Synthesis, structure characterization and its application as battery electrode and CO₂ adsorbent*; Dissertation; **2017**; Stockholm University.
- [109] Ojwang, D. O. et al.; *Inorg. Chem.* 55(12); **2016**; 5924-5934.
- [110] Buser, H. J. et al.; *Inorg. Chem.* 16(11); **1977**; 2704-2710.
- [111] Beall, G. W. et al.; *Inorg. Chem.* 16(11); **1977**; 2715-2718.
- [112] Mersmann, A. et al.: *Thermische Verfahrenstechnik*; Springer-Verlag, Heidelberg; **2005**.
- [113] Schmerwitz, F.: *Chargenkristallisation und Wachstumsdispersion - Experimentelle und theoretische Untersuchungen*; Dissertation; **1999**; Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [114] Mullin, J. W.: *Crystallization*; Butterworth-Heinemann, Oxford; **2001**.
- [115] Kim, J.-M. et al.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 375(1-3); **2011**; 193-199.
- [116] Nichols, G. et al.; *Journal of Pharmaceutical Sciences* 91(10); **2002**; 2103-2109.
- [117] Verwey, E. J.; *J. Phys. Chem.* 51(3); **1947**; 631-636.
- [118] Derjaguin, B., Landau, L.; *Acta Physico URSS* 14; **1941**; 633-662.
- [119] Roque, J. et al.; *Microporous and Mesoporous Materials* 103(1-3); **2007**; 57-71.
- [120] Balmaseda, J. et al.; *Microporous and Mesoporous Materials* 96(1-3); **2006**; 222-236.
- [121] Roy, X., MacLachlan, M. J.; *Chemistry* 15(27); **2009**; 6552-6559.
- [122] Roy, X. et al.; *Angewandte Chemie International Edition* 47(3); **2008**; 511-514.
- [123] Yue, Y. et al.; *Angewandte Chemie International Edition* 53(12); **2014**; 3134-3137.
- [124] Yue, Y. et al.; *J. Am. Chem. Soc.* 135(26); **2013**; 9572-9575.
- [125] Wang, Q. et al.; *Dalton Transactions* 44(28); **2015**; 12878-12883.
- [126] Ming, H. et al.; *CrystEngComm* 14(10); **2012**; 3387-3396.
- [127] Hu, M. et al.; *Angew Chem Int Ed Engl* 51(4); **2012**; 984-8.
- [128] Uemura, T., Kitagawa, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 125; **2003**; 7814-7815.
- [129] Schubert, U., Hüsing, N.: *Synthesis of inorganic materials*; Wiley-VCH, Weinheim; **2012**.
- [130] Yue, Y. et al.; *ChemSusChem* 8(1); **2015**; 177-183.
- [131] Zhang, L. et al.; *ACS Catal.* 4(6); **2014**; 1753-1763.
- [132] Cao, L.-M. et al.; *ChemSusChem* 11(21); **2018**; 3708-3713.

- [133] Kumar, A., Bhattacharyya, S.; *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(48); **2017**; 41906-41915.
- [134] Goberna-Ferrón, S. et al.; *ACS Catalysis* 4(6); **2014**; 1637-1641.
- [135] Zakaria, M. B. et al.; *Chem. Commun.* 51(91); **2015**; 16409-16412.
- [136] Yan, N. et al.; *J. Phys. Chem. C* 116(12); **2012**; 7227-7235.
- [137] Pang, H. et al.; *Dalton Trans.* 41(34); **2012**; 10175-10181.
- [138] Zakaria, M. B. et al.; *Chem. Asian J.* 10(7); **2015**; 1457-1462.
- [139] Hu, M. et al.; *Chem. Mater.* 24(14); **2012**; 2698-2707.
- [140] Smigelskas, A. D., Kirkendall, E. O.; *Trans. Metall. Soc. AIME* 171; **1947**; 130-142.
- [141] Zhang, L. et al.; *J Am Chem Soc* 134(42); **2012**; 17388-91.
- [142] Hu, L. et al.; *Chemistry* 18(29); **2012**; 8971-7.
- [143] Lee, J.-S. et al.; *Advanced Energy Materials* 6(22); **2016**; .
- [144] Zakaria, M. B. et al.; *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014(7); **2014**; 1137-1141.
- [145] Ristanovic, Z. et al.; *Science of Sintering* 47(1); **2015**; 3-14.
- [146] Haber, J.; *Pure & Appl. Chem.* 63(9); **1991**; 1227-1246.
- [147] Iwasawa, Y. in: *Preparation of Solid Catalysts*; (Ed.: Ertl, G.); Wiley-VCH, Weinheim u.a.; **1999**.
- [148] Kouotou, P. M., Tian, Z.-Y.; *Phys. Status Solidi A* 212(7); **2015**; 1508-1513.
- [149] Kohli, S. et al.; *J. Phys. Chem. C* 114(46); **2010**; 19557-19561.
- [150] Nasrin, S. et al.; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29(21); **2018**; 18878-18889.
- [151] Yan, L. et al.; *Catalysis Communications* 4(10); **2003**; 505-509.
- [152] Haripriya, M. et al.; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*; **2019**; .
- [153] Wang, Z. et al.; *Electrochimica Acta* 307; **2019**; 302-309.
- [154] Fu, H. et al.; *Electrochimica Acta* 296; **2019**; 719-729.
- [155] Teng, Y. et al.; *Chemistry - A European Journal* 24(56); **2018**; 14982-14988.
- [156] Xie, D. et al.; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*; **2019**; .
- [157] Ray, A. et al.; *Applied Surface Science* 463; **2019**; 513-525.
- [158] Cui, J. et al.; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30(6); **2019**; 5573-5579.
- [159] Praveena, K. et al.; *Materials Research Innovations* 14(1); **2013**; 56-61.
- [160] DE102014112531 A1; **2016**.
- [161] Galland, S. et al.; *Journal of Materials Chemistry C* 1(47); **2013**; .
- [162] Jin, C. et al.; *New Journal of Chemistry* 43(15); **2019**; 5879-5889.
- [163] Jung, K.-W. et al.; *Bioresource Technology* 261; **2018**; 1-9.
- [164] Yanyan, J. et al.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 42(1); **2007**; 41-45.
- [165] Qin, Q. et al.; *RSC Advances* 8(2); **2018**; 1071-1077.
- [166] Ribeiro, N. F. P. et al.; *International Journal of Hydrogen Energy* 35(21); **2010**; 11725-11732.
- [167] Sahli, N. et al.; *Catalysis Today* 113(3-4); **2006**; 187-193.
- [168] WO 2018/219992 A1; **2018**.
- [169] Benrabaa, R. et al.; *Journal of Natural Gas Chemistry* 21(5); **2012**; 595-604.
- [170] Salhi, N. et al.; *International Journal of Hydrogen Energy* 36(17); **2011**; 11433-11439.
- [171] M.S.P, S. et al.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 61; **2018**; 142-151.
- [172] Kwak, B. K. et al.; *Catalysis Communications* 24; **2012**; 90-95.
- [173] Inger, M. et al.; *Chemical Papers*; **2019**; .
- [174] Fang, D. et al.; *RSC Advances* 4(49); **2014**; .
- [175] Gao, F. et al.; *Applied Surface Science* 466; **2019**; 411-424.
- [176] Peck, T. C. et al.; *Catalysis Science & Technology* 9(5); **2019**; 1132-1140.
- [177] Wang, X. et al.; *ACS Catalysis* 7(3); **2017**; 1626-1636.
- [178] Wang, Y. et al.; *ChemCatChem* 10(16); **2018**; 3429-3434.
- [179] Zasada, F. et al.; *ACS Catalysis* 7(4); **2017**; 2853-2867.
- [180] Kung, H. H. et al.; *J. Phys. Chem.* 84; **1980**; 382-388.
- [181] Toledo, J. A. et al.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 125; **1997**; 53-62.
- [182] Eyubova, S. M. et al.; *Russian Journal of Physical Chemistry* 80(1); **2006**; 68-71.
- [183] Ulmaskulov, M. R. et al.; *IEEE Transactions on Plasma Science* 45(10); **2017**; 2707-2714.
- [184] Rao, A. D. P.; *AIP Conference Proceedings* 1992(1); **2018**; 030003.
- [185] Woon, H. S. et al.; *Journal of Physics: Conference Series* 1083; **2018**; .
- [186] Engel, T., Ertl, G. in: *Advances in Catalysis*; (Ed.: Eley, D. D. et al.); Academic Press, **1979**.

- [187] Thomas, J. M., Thomas, W. J.: *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; VCH, Weinheim; **1997**.
- [188] Kolasinski, K. W. in: *Surface Science*; (Ed.); **2012**.
- [189] Weinberg, W. H. in: *Dynamics of Gas-Surface Interactions*; (Ed.: Rettner, C. T., Ashfold, M. N. R.); The Royal Society of Chemistry, Cambridge; **1991**.
- [190] Kim, K., Han, J. W.; *Catalysis Today* 293-294; **2017**; 82-88.
- [191] Washburn, E. W.; *Physical Review* 17(3); **1921**; 273-283.
- [192] Washburn, E. W.; *Proceedings of the National Academy of Science of the U.S.A.* 7(4); **1921**; 115-116.
- [193] Sing, K. S. W. et al.; *Pure & Appl. Chem.* 57(4); **1985**; 603-619.
- [194] <http://www.crystallography.net/cod/> (01.07.2019).
- [195] Naumer, H., Heller, W. in: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*; (Ed.: Naumer, H., Heller, W.); Wiley-VCH, Weinheim; **1997**.
- [196] Lowell, S. et al.: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Springer, Dordrecht, Netherland; **2006**.
- [197] D'Ippolito, V. et al.; *Journal of Raman Spectroscopy* 46(12); **2015**; 1255-1264.
- [198] D'Ippolito, V. et al.; *Mineralogical Magazine* 77(7); **2018**; 2941-2953.
- [199] White, W. B., DeAngelis, B. A.; *Spectrochimica Acta* 23A(985-995); **1967**; .
- [200] Sambasivam, S. et al.; *Journal of Nanoparticle Research* 14(9); **2012**; .
- [201] Xu, H. et al.; *Journal of The Electrochemical Society* 152(12); **2005**; .
- [202] Dohnalová, Z. et al.; *Ceramic Materials* 60(4); **2008**; 139-142.
- [203] Zuzjaková, Š. et al.; *Ceramics International* 41(4); **2015**; 6020-6029.
- [204] Kawazoe, H. et al.; *Nature* 389; **1997**; 939-942.
- [205] Jacob, K. T., Alcock, C. B.; *Journal of the American Ceramic Society* 58(5-6); **1974**; 192-195.
- [206] Rich, R.: *Inorganic Reactions in Water*; Springer-Verlag, Heidelberg; **2007**.
- [207] Deng, L. et al.; *Adv Mater* 30(31); **2018**; e1802510.
- [208] Carvalho, C. L. et al.; *ACS Applied Nano Materials* 1(8); **2018**; 4283-4293.
- [209] Guo, S. Z. et al.; *Journal of Alloys and Compounds* 814; **2020**; 152305.
- [210] Zheng, X.-J. et al.; *J. Phys. Chem. C* 111; **2007**; 4499-4502.
- [211] Xu, S. et al.; *Materials Research Bulletin* 43(1); **2008**; 135-140.
- [212] Hu, M. et al.; *CrystEngComm* 11(11); **2009**; .
- [213] Hu, M. et al.; *CrystEngComm* 12(10); **2010**; .
- [214] Bu, F. X. et al.; *Chem Commun (Camb)* 51(99); **2015**; 17568-71.
- [215] Yu, B. et al.; *Science in China Series B: Chemistry* 51(9); **2008**; 878-886.
- [216] Shishin, D. et al.; *Calphad* 41; **2013**; 160-179.
- [217] Yao, Y.-F. Y., Kummer, J. T.; *Journal of Catalysis* 28(1); **1973**; 124-138.
- [218] Parravano, G.; *Journal of the American Chemical Society* 75(6); **1953**; 1448-1451.
- [219] Lin, H.-K. et al.; *Catal. Lett.* 86(1-3); **2003**; 63-68.
- [220] Chen, Y.-J. et al.; *Rev. Adv. Mater. Sci* 5; **2003**; 41-46.
- [221] Broqvist, P.; *Journal of Catalysis* 210(1); **2002**; 198-206.
- [222] Haruta, M. et al.; *Journal of Catalysis* 144(1); **1993**; 175-192.
- [223] Jansson, J. et al.; *Journal of Catalysis* 211(2); **2002**; 387-397.
- [224] Xie, X. et al.; *Nature* 458(7239); **2009**; 746-749.
- [225] Jansson, J.; *Journal of Catalysis* 194(1); **2000**; 55-60.
- [226] Xie, Y. et al.; *Physical Chemistry Chemical Physics* 12(4); **2010**; 947-959.
- [227] Pollard, M. J. et al.; *Journal of Catalysis* 254(2); **2008**; 218-225.
- [228] Xu, X.-L. et al.; *ChemCatChem* 1(3); **2009**; 384-392.
- [229] Severino, F. et al.; *Journal of Catalysis* 177; **1998**; 82-95.
- [230] Carabineiro, S. A. C. et al.; *Journal of Catalysis* 273(2); **2010**; 191-198.
- [231] Aniz, C. U. et al.; *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 107(2); **2012**; 355-365.
- [232] Cui, H. et al.; *Advanced Powder Technology* 24(1); **2013**; 93-97.
- [233] Jovalekić, C. et al.; *Materials Letters* 24; **1995**; 365-368.
- [234] Lazarević, Z. Z. et al.; *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications* 7(9-10); **2013**; 720-725.
- [235] Pavlović, M. et al.; *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 20(8); **2008**; 782-787.

Literaturverzeichnis

- [236] Heinicke, G.: *Tribochemistry*; Akademie Verlag, Berlin; **1984**.
- [237] Thiessen, K. P. et al.: *Grundlagen der Tribochemie*; Akademie Verlag, Berlin; **1967**.
- [238] Dvoracek, D.: *Festkörper-, Metathese- und Thermit-Reaktion, Neue Wege zu porösen Metall- bzw. Mischmetalloxid Monolithen*; Dissertation; **2015**; Universität Leipzig.
- [239] US3090094; **1963**.

Anhang

Ergänzende Daten zur Beeinflussung der Porenstruktur der PBA/PB-Komposite

Zusatz von *N,N*-Dimethylformamid

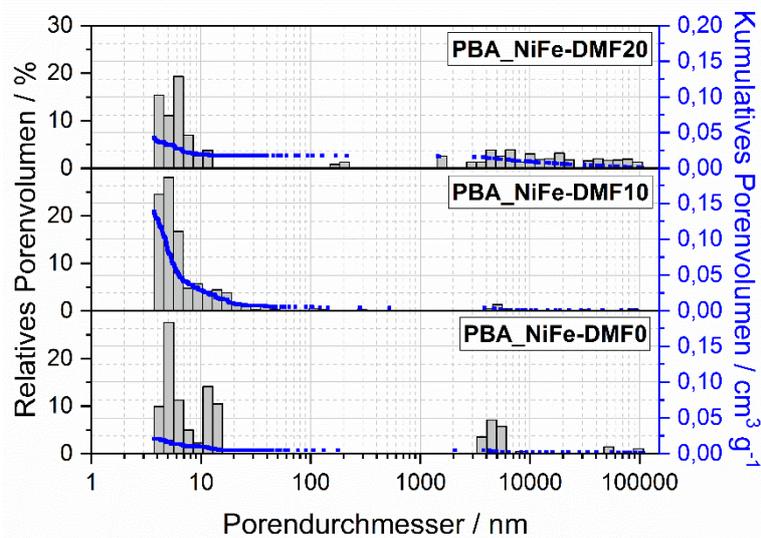


Abb. A.1: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Ni-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei Variation des DMF-Gehaltes.

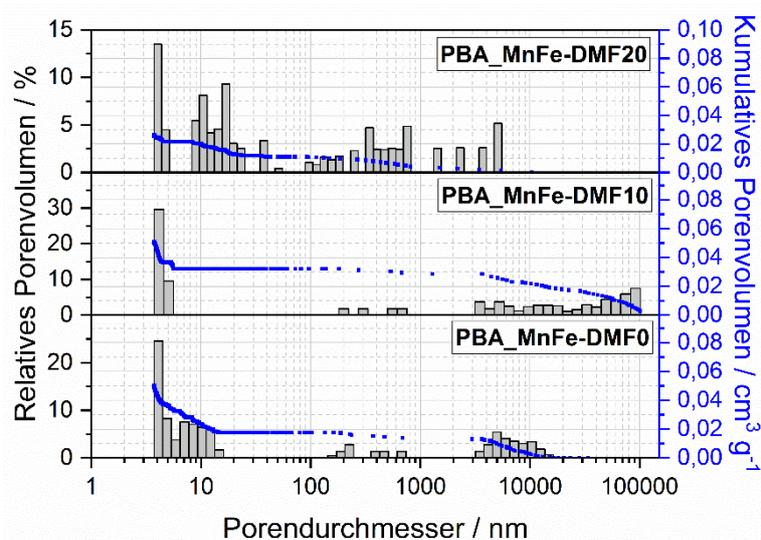


Abb. A.2: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Mn-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei Variation des DMF-Gehaltes.

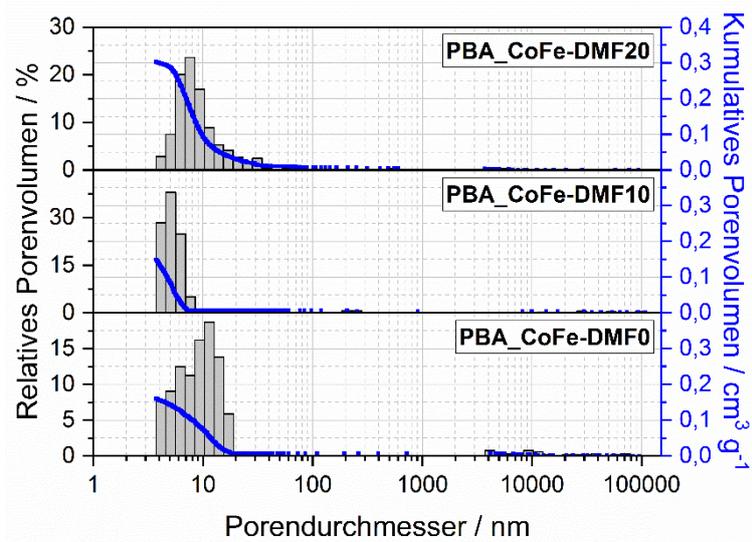


Abb. A.3: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Co-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei Variation des DMF-Gehaltes.

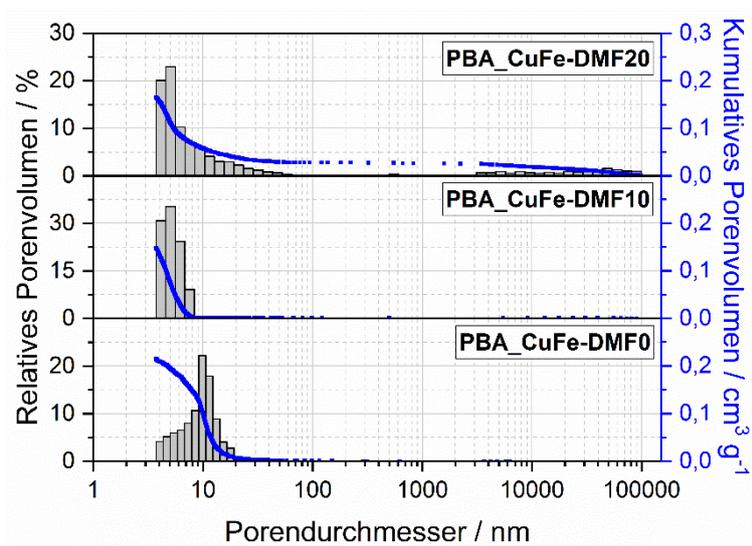


Abb. A.4: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Cu-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei Variation des DMF-Gehaltes.

Tab. A.1: Texturdaten aus der Quecksilber- porosimetrie für die Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei verändertem DMF-Gehalt.

Probe	Primärporen ^a		Sekundärporen ^b	
	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_NiFe-DMF0	5,3	0,02	--	--
PBA_NiFe-DMF10	17,6	0,13	--	--
PBA_NiFe-DMF20	12,0	0,03	--	--
PBA_MnFe-DMF0	8,4	0,03	--	--
PBA_MnFe-DMF10	4,1	0,02	--	--
PBA_MnFe-DMF20	4,2	0,02	--	--
PBA_CoFe-DMF0	13,2	0,15	--	--
PBA_CoFe-DMF10	5,3	0,14	--	--
PBA_CoFe-DMF20	10,0	0,29	--	--
PBA_CuFe-DMF0	11,0	0,21	--	--
PBA_CuFe-DMF10	5,2	0,15	--	--
PBA_CuFe-DMF20	12,6	0,14	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße

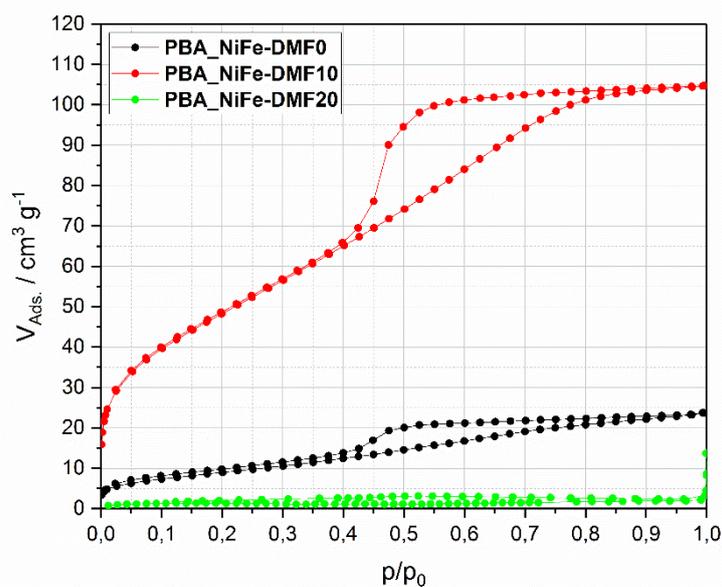


Abb. A.5: Stickstoff-Isothermen der Ni-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

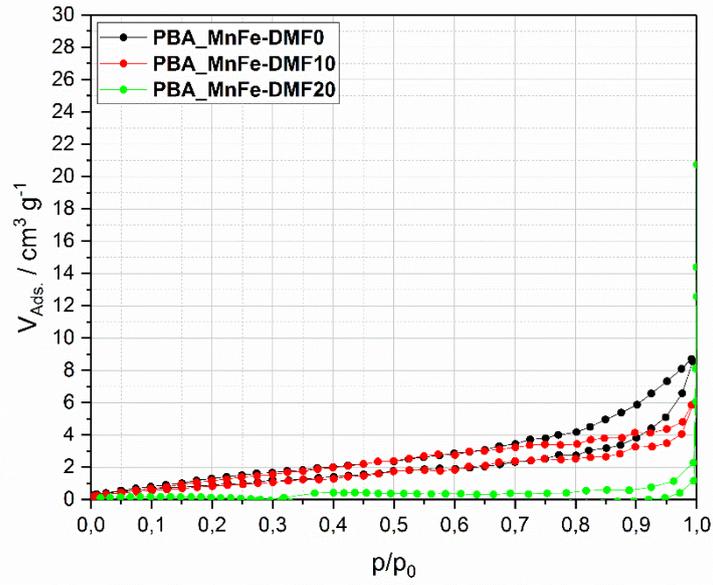


Abb. A.6: Stickstoff-Isothermen der Mn-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

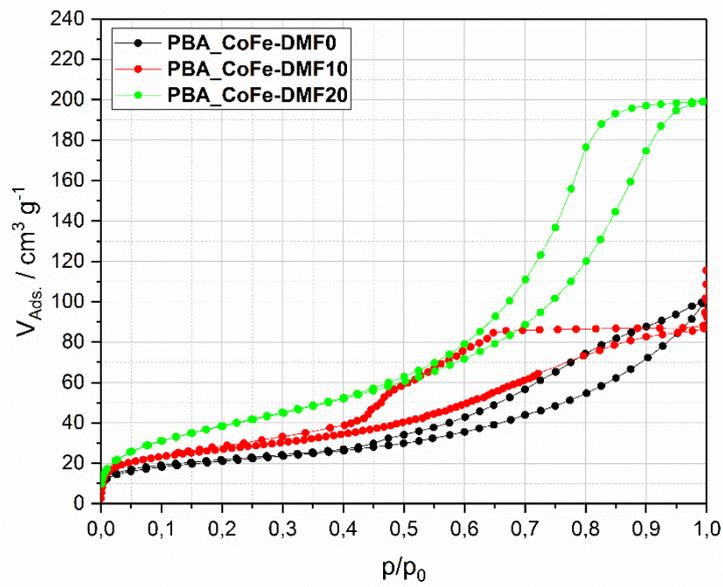


Abb. A.7: Stickstoff-Isothermen der Co-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

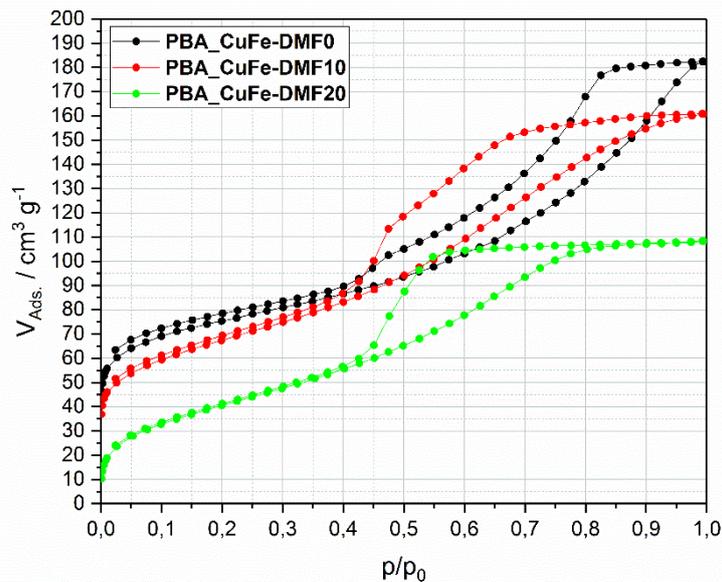


Abb. A.8: Stickstoff-Isothermen der Cu-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

Tab. A.2: Texturdaten aus der Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption für die Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei verändertem DMF-Gehalt.

Probe	BET-Oberfläche	Spez. Porenvolumen
	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_NiFe-DMF0	34	0,04
PBA_NiFe-DMF10	180	0,16
PBA_NiFe-DMF20	4	< 0,01
PBA_MnFe-DMF0	4	0,01
PBA_MnFe-DMF10	4	0,01
PBA_MnFe-DMF20	< 1	< 0,01
PBA_CoFe-DMF0	73	0,15
PBA_CoFe-DMF10	94	0,13
PBA_CoFe-DMF20	143	0,31
PBA_CuFe-DMF0	241	0,28
PBA_CuFe-DMF10	234	0,25
PBA_CuFe-DMF20	152	0,17

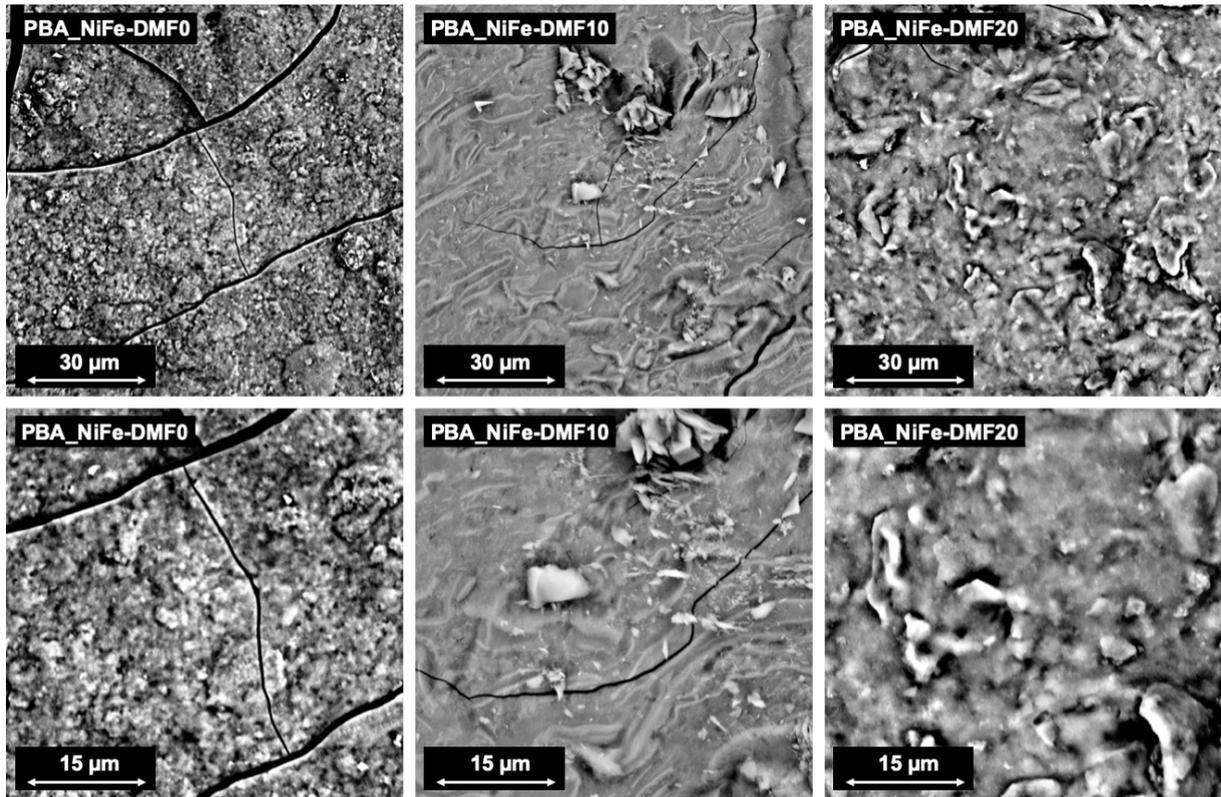


Abb. A.9: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ni-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

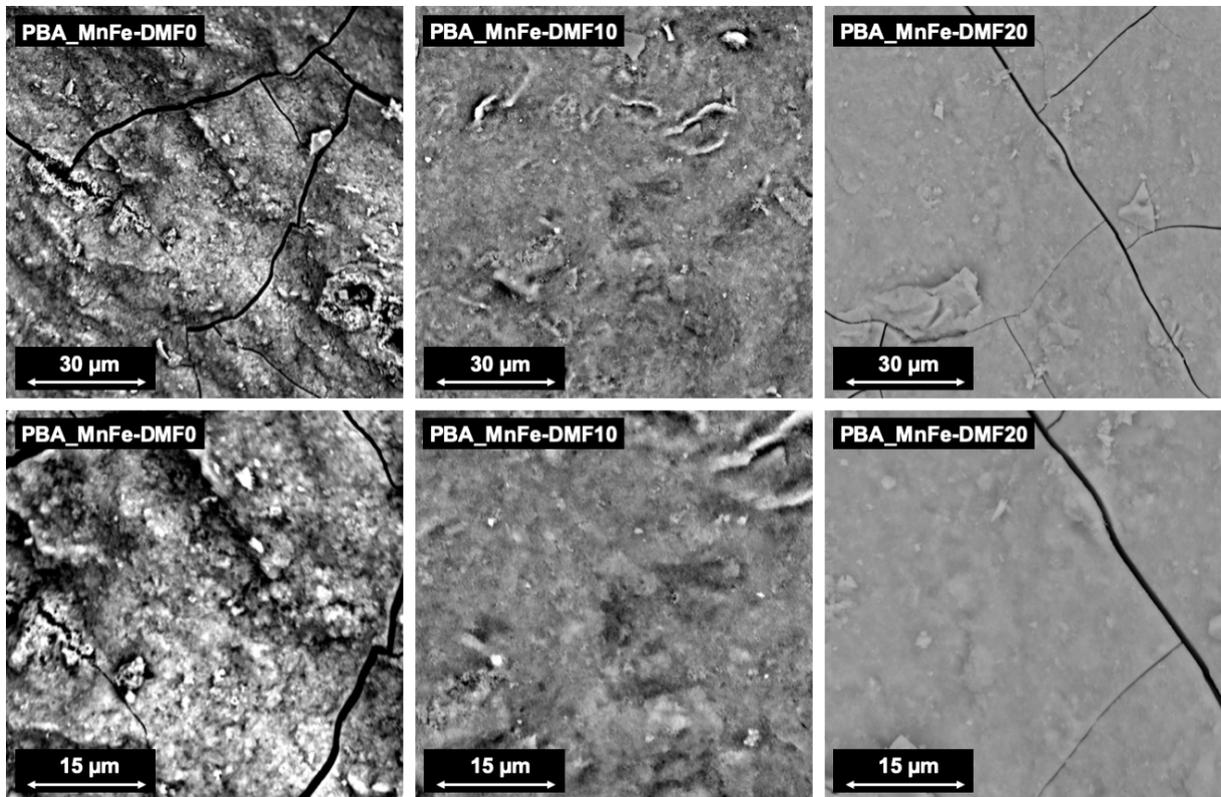


Abb. A.10: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Mn-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

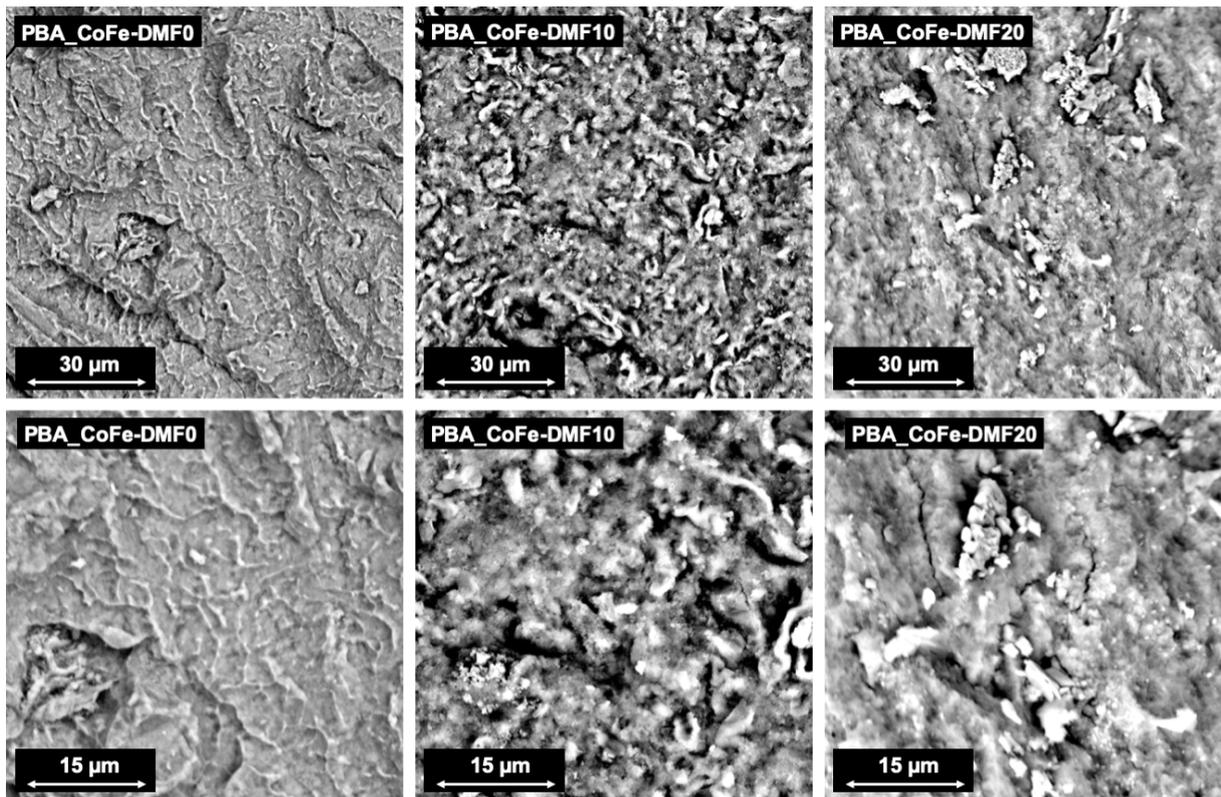


Abb. A.11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Co-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

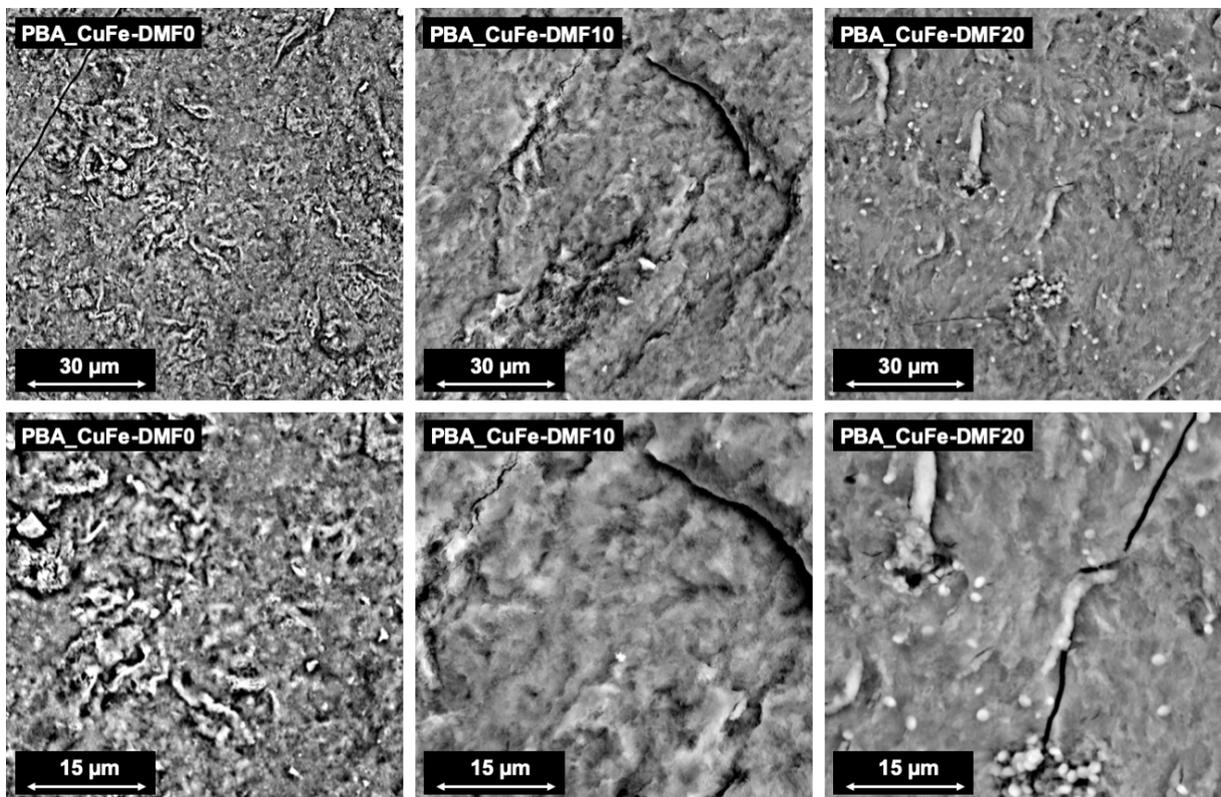


Abb. A.12: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Cu-basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.

Solvothermale Behandlung der PBA/PB-Komposite

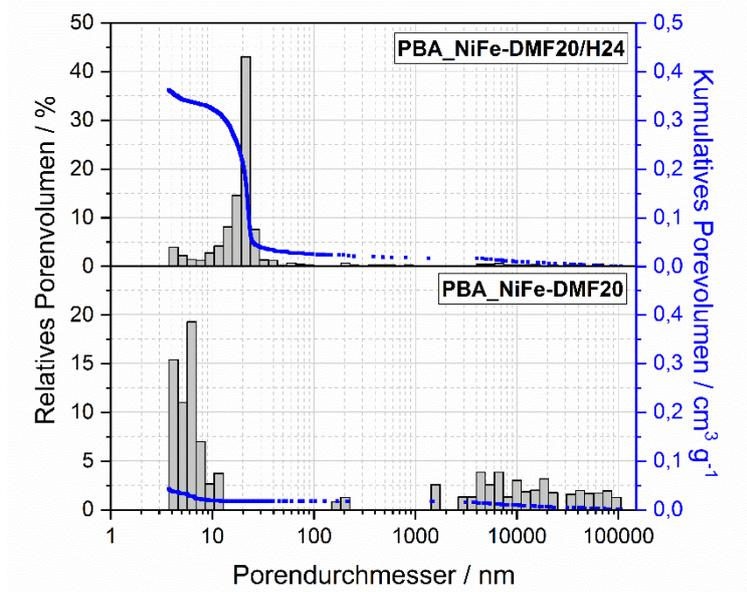


Abb. A.13: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Ni-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermale Behandlung.

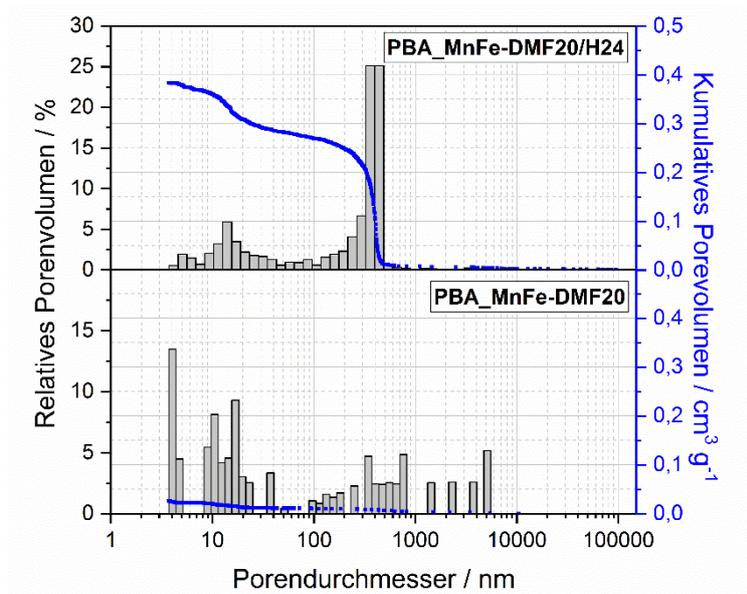


Abb. A.14: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Mn-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermale Behandlung.

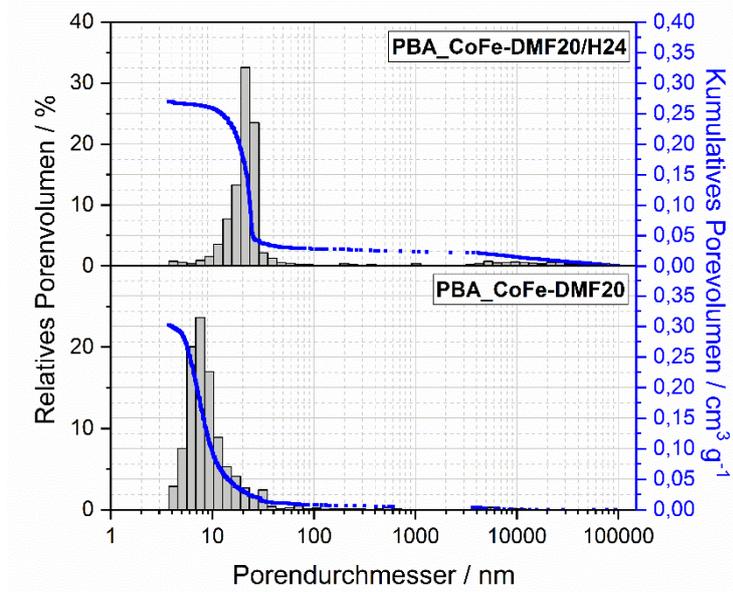


Abb. A.15: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Co-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermale Behandlung.

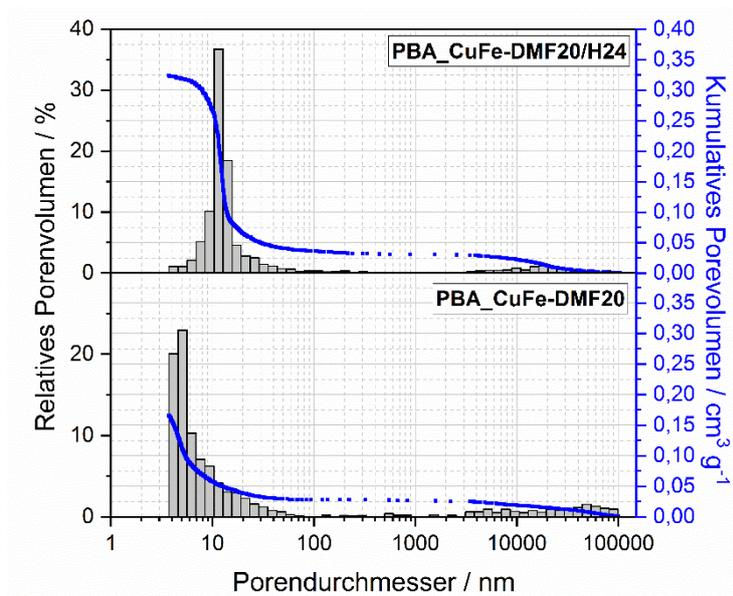


Abb. A.16: Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Cu-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermale Behandlung.

Tab. A.3: Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermale Behandlung.

Probe	Primärporen		Sekundärporen	
	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	d_p / nm	V_p / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PBA_NiFe-DMF20	12,0	0,03	--	--
PBA_NiFe-DMF20/H24	21,8	0,34	--	--
PBA_MnFe-DMF20	4,2	0,02	--	--
PBA_MnFe-DMF20/H24	15,2	0,11	410	0,27
PBA_CoFe-DMF20	10,0	0,29	--	--
PBA_CoFe-DMF20/H24	24,0	0,24	--	--
PBA_CuFe-DMF20	5,7	0,14	--	--
PBA_CuFe-DMF20/H24	12,6	0,29	--	--

^a Werte für den Bereich zwischen 1 und 100 nm Porengröße

^b Werte für den Bereich zwischen 100 und 100000 nm Porengröße

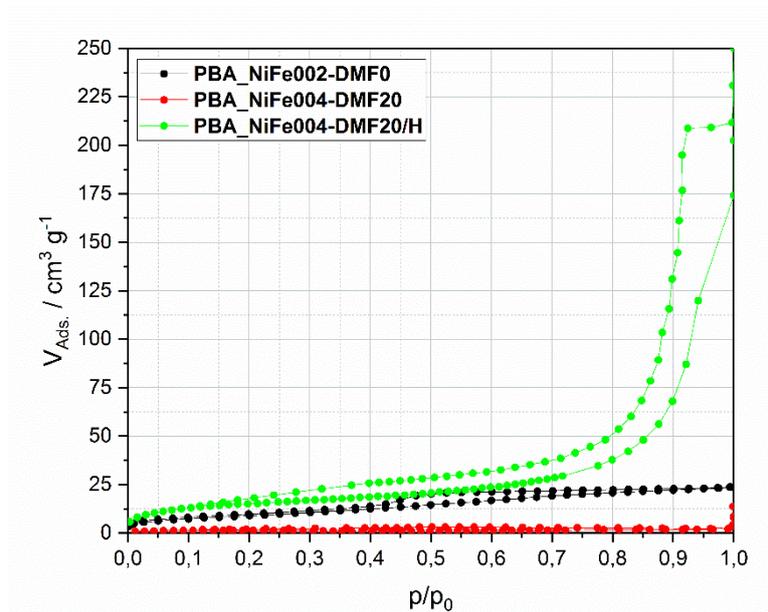


Abb. A.17: Stickstoff-Adsorptionsisothermen der Ni-basierten PBA/PB-Komposite, ohne Zusatz von DMF, mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF, sowie mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF und solvothermaler Behandlung.

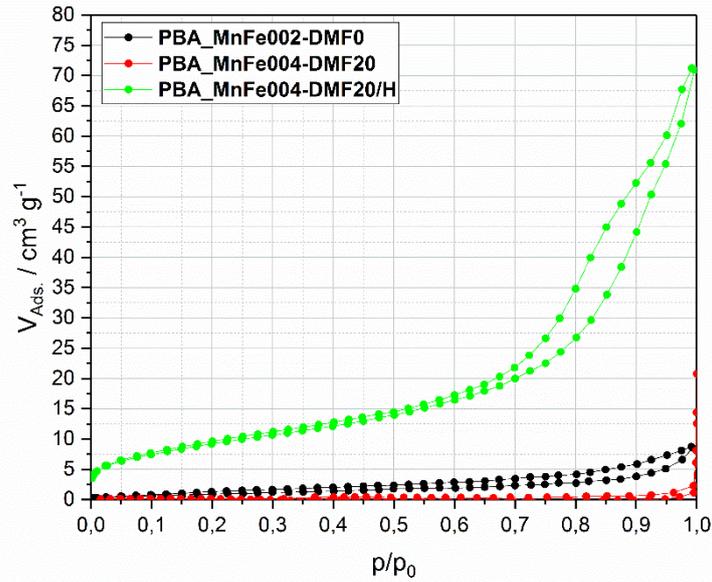


Abb. A.18: Stickstoff-Isothermen der Mn-basierten PBA/PB-Komposite, ohne Zusatz von DMF, mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF, sowie mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF und solvothermaler Behandlung.

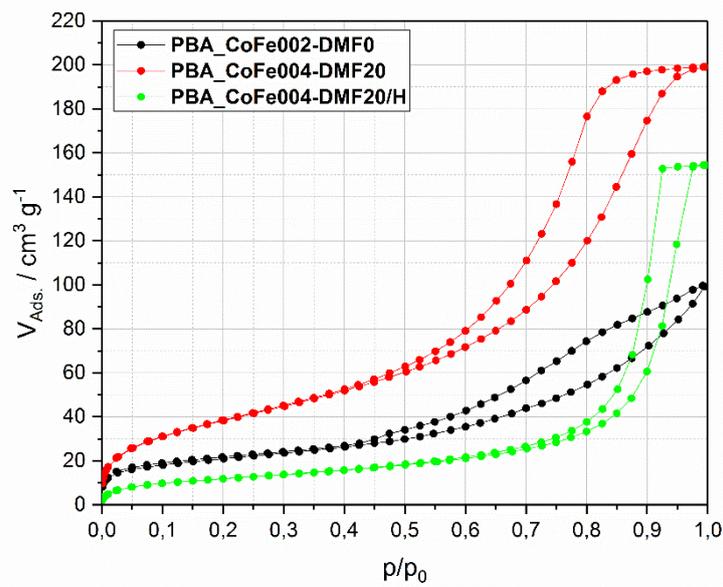


Abb. A.19: Stickstoff-Isothermen der Co-basierten PBA/PB-Komposite, ohne Zusatz von DMF, mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF, sowie mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF und solvothermaler Behandlung.

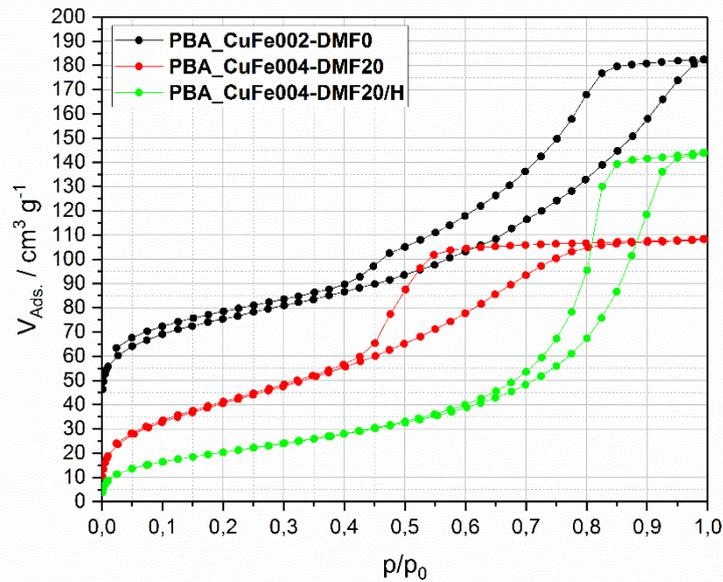


Abb. A.20: Stickstoff-Isothermen der Cu-basierten PBA/PB-Komposite, ohne Zusatz von DMF, mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF, sowie mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF und solvothermaler Behandlung.

Tab. A.4: Texturdaten aus der Stickstoff-Tiefsttemperatur-Adsorption für die Ni-, Mn-, Co- und Cu-basierten PBA/PB-Komposite, ohne Zusatz von DMF, mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF, sowie mit Zusatz von 20 Vol.-% DMF und solvothermaler Behandlung.

Probe	BET-Oberfläche	Spez. Porenvolumen
	A_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	V_P / $cm^3 \cdot g^{-1}$
PBA_NiFe-DMF0	34	0,04
PBA_NiFe-DMF20	4	< 0,01
PBA_NiFe-DMF20/H24	53	0,19
PBA_MnFe-DMF0	4	0,01
PBA_MnFe-DMF20	< 1	< 0,01
PBA_MnFe-DMF20/H24	34	0,11
PBA_CoFe-DMF0	73	0,15
PBA_CoFe-DMF20	143	0,31
PBA_CoFe-DMF20/H24	43	0,24
PBA_CuFe-DMF0	241	0,28
PBA_CuFe-DMF20	152	0,17
PBA_CuFe-DMF20/H24	77	0,22

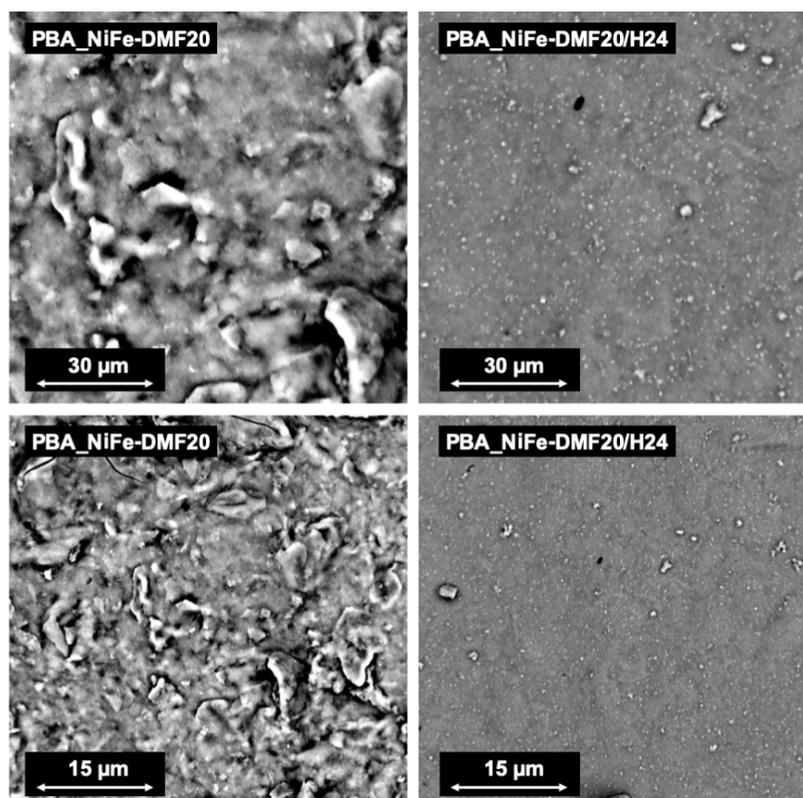


Abb. A.21: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_NiFe-DMF20 und der solvothermal behandelten Probe PBA_NiFe-DMF20/H24.

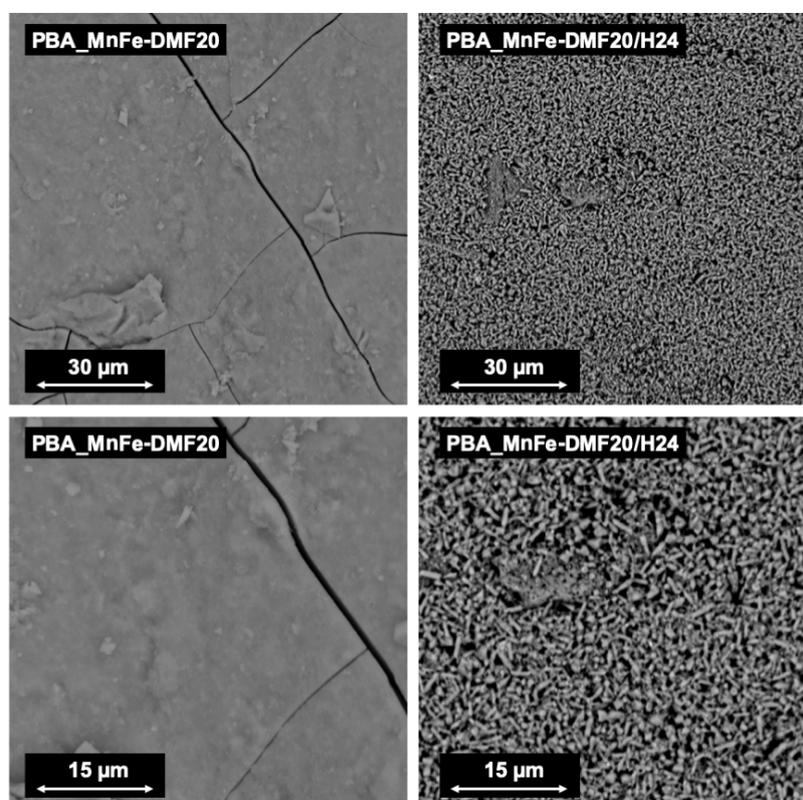


Abb. A.22: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_MnFe-DMF20 und der solvothermal behandelten Probe PBA_MnFe-DMF20/H24.

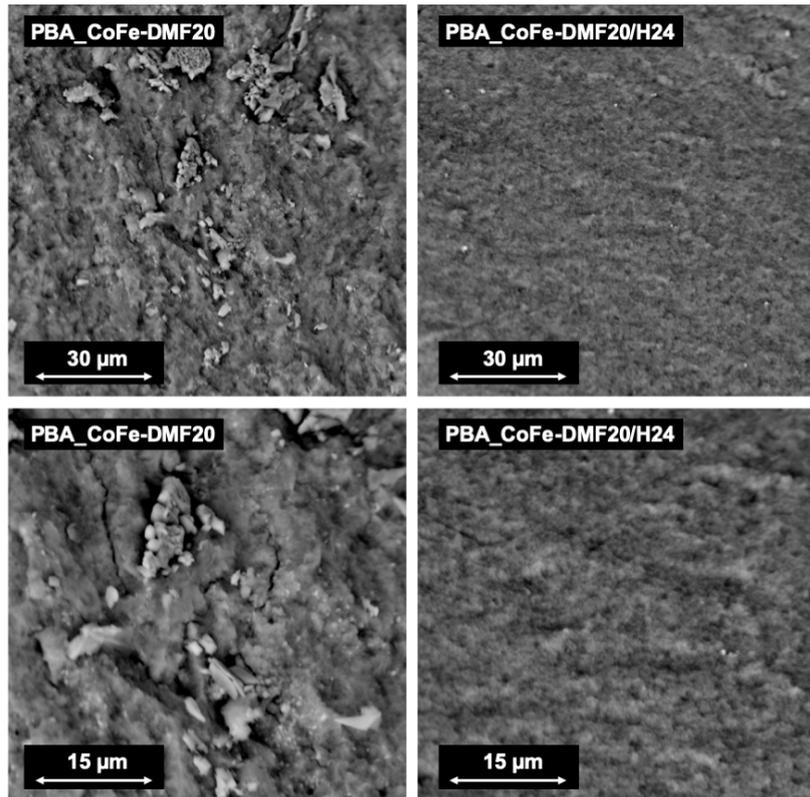


Abb. A.23: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_CoFe-DMF20 und der solvothermal behandelten Probe PBA_CoFe-DMF20/H24.

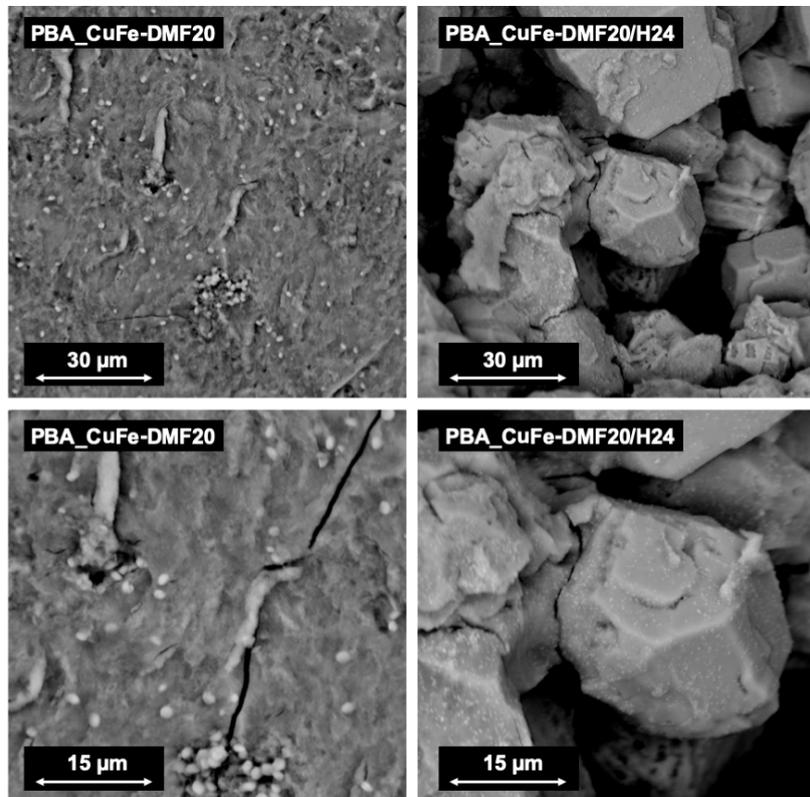


Abb. A.24: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_CuFe-DMF20 und der solvothermal behandelten Probe PBA_CuFe-DMF20/H24.

Ergänzende Daten zur Spinellsynthese basierend auf den PBA/PB-Kompositen

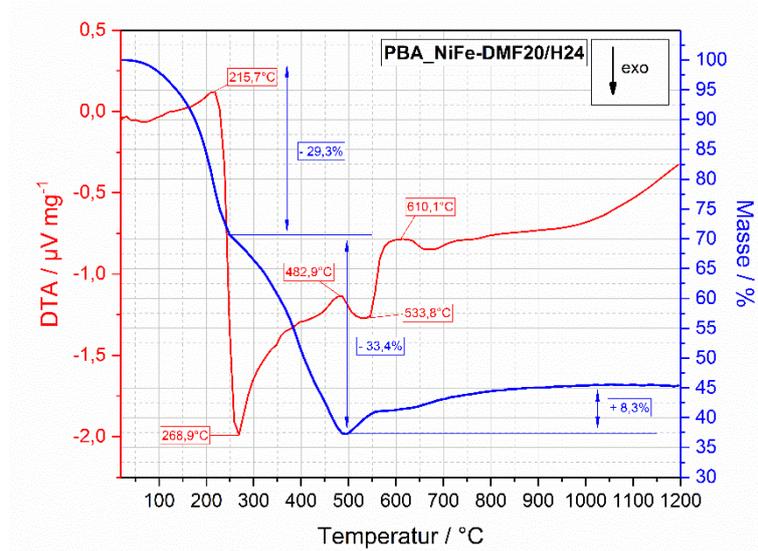


Abb. A.25: DTA- und TGA-Kurven der Probe PBA_NiFe-DMF20/H24 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

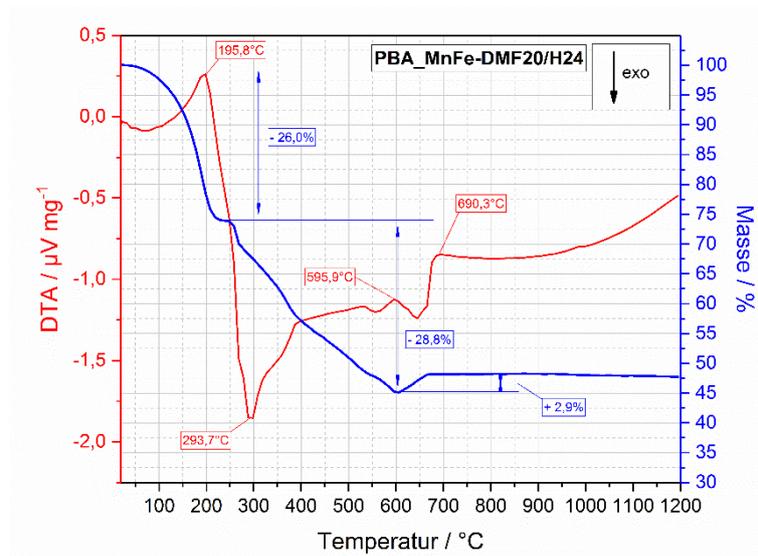


Abb. A.26: DTA- und TGA-Kurven der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

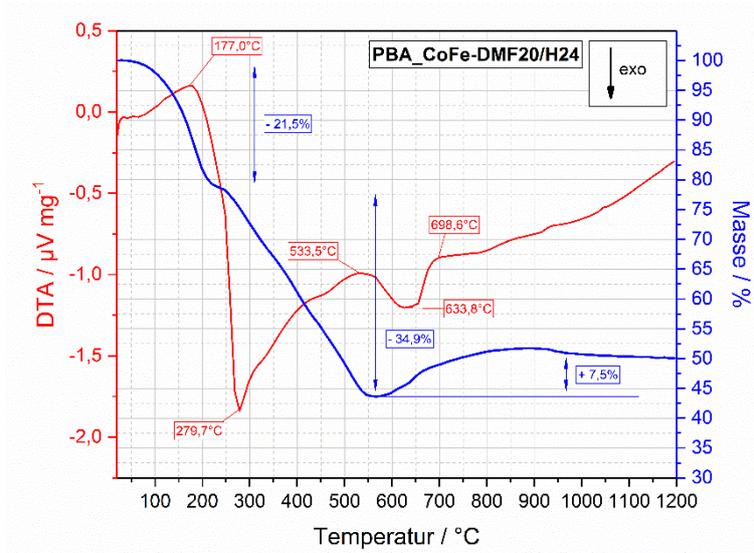


Abb. A.27: DTA- und TGA-Kurven der Probe PBA_CoFe-DMF20/H24 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

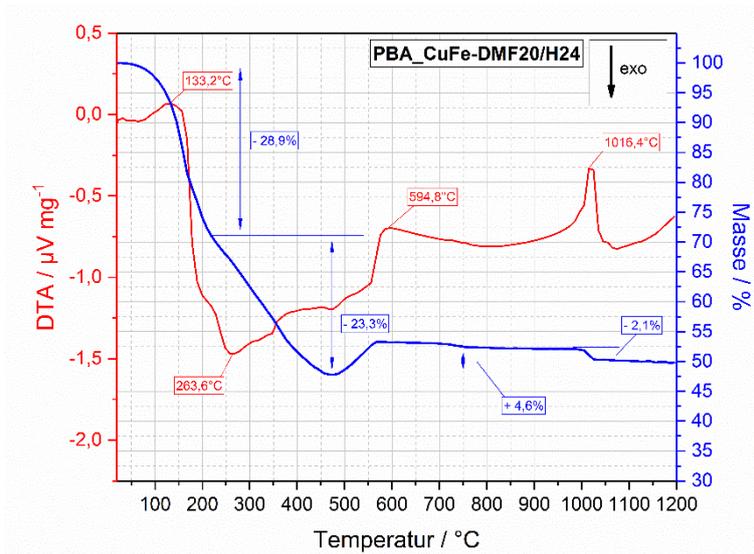


Abb. A.28: DTA- und TGA-Kurven der Probe PBA_CuFe-DMF20/H24 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Statistische Entwicklung des Energieverbrauchs für Wärme aus erneuerbaren Energien in Deutschland zwischen 1990 und 2017 [2].	1
Abb. 1.2:	Bestand an Kleinf Feuerungsanlagen nach Baujahr und Brennstoff [3].	2
Abb. 1.3:	7 Teilschritte der heterogenen Katalyse nach [8].	4
Abb. 1.4:	Verschiedene Möglichkeiten zur Verbindung von Reaktions- und Durchflussporen nach [9].	4
Abb. 1.5:	Zeitlicher Verlauf der Temperatur, sowie CO- und VOC-Konzentration bei der Verbrennung von Buchenholz [38].	6
Abb. 2.1:	Kondensationsreaktion zweier hydrolysiertes Monomere unter Bildung eines zweikernigen Komplexes nach [61].	11
Abb. 2.2:	Die zwei unterschiedlichen Strukturen des $[Al_3(H_2O)_9(OH)_9(\mu-OH)]^{5+}$ nach [61].	11
Abb. 2.3:	Funktionsweise von Propylenoxid als Protonenfänger nach [74].	12
Abb. 2.4:	Abhängigkeit des Sol-Gel-Übergangs von den Reaktionsbedingungen nach [75].	12
Abb. 2.5:	Schematischer Ablauf der Gelierung nach [75].	13
Abb. 2.6:	Synärese nach [61].	14
Abb. 2.7:	Ostwald-Reifung nach [61].	14
Abb. 2.8:	Schematische Gegenüberstellung von physikalischem und chemischem Kühlen nach [17].	15
Abb. 2.9:	Phasendiagramm für ein Mehrkomponentensystem mit Mischungslücke (A) und eine Ausschnitt aus dem Verlauf der freien Enthalpie für T ₃ (B) nach [81].	16
Abb. 2.10:	Resultierende Strukturen nach binodaler und spinodaler Entmischung [17].	17
Abb. 2.11:	REM-Aufnahme des getrockneten Gel-Netzwerks, des von Kido synthetisierten ZnFe ₂ O ₄ -Spinels [15].	18
Abb. 2.12:	Al ₂ O ₃ -basierte Spinelle NiAl ₂ O ₄ (oben) und CoAl ₂ O ₄ (unten) mit zunehmenden Ni- bzw. Co-Gehalt (v.l.n.r: 3 mol-%, 11 mol-%, 22 mol-% und 33 mol-%) [22].	19
Abb. 2.13:	Kristallstruktur von Preußisch Blau $(Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O, x = 14 - 16)$ nach [91].	20
Abb. 2.14:	Freie Keimbildungsenthalpie ΔG in Abhängigkeit der Keimgröße L nach [112].	22
Abb. 2.15:	Konzentrationsverlauf bei Diffusions- bzw. Integrationslimitierung nach [112].	24
Abb. 2.16:	Zusammenhang zwischen Wechselwirkungsenergie und Partikelabstand a nach der DLVO-Theorie nach [112, 117].	25
Abb. 2.17:	Kristallstruktur von PB und PBA mit größeren, durch Fehlstellen erzeugte Poren und kleineren Netzwerkporen nach [119].	26
Abb. 2.18:	Syntheseweg mesoporöser geordneter PBA durch Verwendung von Alkylpyrazonium-Salzen (A) und idealisierte Struktur eines mesoporösen hexagonalen PBA (B) nach [122].	27
Abb. 2.19:	Schematische Darstellung der Bildung mesoporöser Aggregate (A) und Transformation zu makroporösen Strukturen (B) durch Aggregation und Wachstum nach [123].	28

Abb. 2.20:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen des <i>Mn-Co</i> -basierten PBA (A - SEM-Aufnahme, C - TEM-Aufnahme) und des <i>Mn-Co</i> -basierten Mischmetalloxid mit innerem Hohlraum (B - SEM-Aufnahme, D - TEM-Aufnahme nach [131]).	29
Abb. 2.21:	Elementarzelle der inversen Spinellstruktur nach [145].	31
Abb. 2.22:	Vereinfachte schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.	35
Abb. 2.23:	Vereinfachte schematische Darstellung des Eley-Rideal-Mechanismus.	36
Abb. 2.24:	Vereinfachte schematische Darstellung des Mars-van-Krevelen-Mechanismus.	37
Abb. 3.1:	Stahlautoklav und Teflonhülse für die solvothermale Behandlung der PBA.	43
Abb. 3.2:	Raman-Spektrum mit Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung.	46
Abb. 3.3:	Rayleigh-, Stokes-Raman- und Anti-Stokes-Raman-Streuung.	47
Abb. 3.4:	Anlage zur Untersuchung der katalytischen Oxidation von <i>CO</i> .	49
Abb. 4.1:	Verschiedene Stufen der Synthese der <i>Ni</i> -basierten Proben (A - Lösung von $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in <i>EtOH/H_2O</i> , B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).	52
Abb. 4.2:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe ^{33}Ni nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.	52
Abb. 4.3:	Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe ^{33}Ni nach der Kalzinierung zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	53
Abb. 4.4:	Stickstoffsorptionsisothermen der Probe ^{33}Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	56
Abb. 4.5:	SEM-EDX-Aufnahme der Probe ^{33}Ni -1000/2 mit Element-Mapping für <i>Al</i> (rot), <i>Ni</i> (grün).	57
Abb. 4.6:	Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe ^{33}Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	58
Abb. 4.7:	Verschiedene Stufen der Synthese der <i>Co</i> -basierten Proben (A - Lösung von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in <i>EtOH/H_2O</i> , B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).	59
Abb. 4.8:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe ^{33}Co nach der Kalzinierung bei 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.	60
Abb. 4.9:	Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven für die Probe ^{33}Co nach der Kalzinierung zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	61
Abb. 4.10:	Stickstoffsorptionsisothermen der Probe ^{33}Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	62
Abb. 4.11:	SEM-EDX-Aufnahme der Probe ^{33}Co -1100/2 mit Element-Mapping für <i>Al</i> (rot), <i>Co</i> (violett).	64
Abb. 4.12:	Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe ^{33}Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	65
Abb. 4.13:	Verschiedene Stufen der Synthese der <i>Zn</i> -basierten Proben (A - Lösung von $ZnCl_2$ in <i>EtOH/H_2O</i> , B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).	66
Abb. 4.14:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionsverteilung der Probe ^{33}Zn -EtOH/5,4-1100/2 mit der Zusammensetzung nach Tab. 3.2.	66
Abb. 4.15:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe ^{33}Zn -EtOH/5,4-900/2.	67
Abb. 4.16:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der <i>Zn</i> -basierten Proben mit variiertem <i>EtOH</i> -Gehalt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h.	68
Abb. 4.17:	Kalzinierete <i>Zn</i> -basierte Proben ^{33}Zn -EtOH/5,4-1100/2 (A) und ^{33}Zn -EtOH/1,4-1100/2 (B).	69

Abb. 4.18:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der <i>Zn</i> -basierten Proben bei variiertem Ethanol-Gehalt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h.....	70
Abb. 4.19:	Stickstoffsorptionsisothermen der <i>Zn</i> -basierten Proben mit variiertem <i>EtOH</i> -Gehalt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h.....	71
Abb. 4.20:	SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Zn-EtOH/1,4-1100/2 mit Element-Mapping für <i>Al</i> (rot), <i>Zn</i> (gelb).....	73
Abb. 4.21:	DTA- und TGA-Kurven der Proben 33Zn-EtOH/5,4 und 33Zn-EtOH/1,4 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.....	73
Abb. 4.22:	Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.....	75
Abb. 4.23:	Raman-Spektren der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Bereich zwischen 500°C und 1500°C, sowie die entsprechende $ZnAl_2O_4$ -Referenz aus [197, 198].....	76
Abb. 4.24:	Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven für die Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	78
Abb. 4.25:	Verschiedene Stufen der Sinterung im Zweiteilchenmodell.....	79
Abb. 4.26:	Vergrößerung des Porendurchmessers von $d_{p,1}$ (Porendurchmesser vor der Sinterung) auf $d_{p,2}$ (Porendurchmesser nach der Sinterung) durch mechanischen Stress (rote Pfeile); A - Vor der Sinterung, B - während der Sinterung, C - nach der Sinterung.	79
Abb. 4.27:	Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.....	80
Abb. 4.28:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.	82
Abb. 4.29:	Verschiedene Stufen der Synthese der <i>Mn</i> -basierten Proben (A - Lösung von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in <i>EtOH/H_2O</i> , B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung).....	82
Abb. 4.30:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2 mit der Zusammensetzung nach Tab. 3.2.....	83
Abb. 4.31:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2.	84
Abb. 4.32:	Porenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der <i>Mn</i> -basierten Proben mit variiertem <i>EtOH</i> -Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.....	84
Abb. 4.33:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve für die <i>Mn</i> -basierten Proben mit variiertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.....	86
Abb. 4.34:	Zeiten zwischen Anfang der Gelierung und Gelpunkt in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis zwischen PO und den Metallen (<i>Al</i> und <i>Mn</i>).	88
Abb. 4.35:	Stickstoffsorptionsisothermen ausgewählter <i>Mn</i> -basierter Proben bei verändertem PO-Gehalt.	90
Abb. 4.36:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der <i>Mn</i> -basierten Proben mit verändertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.....	91
Abb. 4.37:	SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Mn-PO/2,2-900/2 mit Element-Mapping für <i>Al</i> (rot), <i>Mn</i> (orange).....	92
Abb. 4.38:	DTA-TGA-Kurven der Proben 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1 und 33Mn-EtOH/5,4-PO/2,2 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.....	93
Abb. 4.39:	Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.....	95
Abb. 4.40:	Raman-Spektren der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1500°C für jeweils 2 h und Lage der Raman-Verschiebung der Referenzen nach [48, 197].	96

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.41:	Raman-Spektren der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1500°C für jeweils 2 h.	97
Abb. 4.42:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	98
Abb. 4.43:	Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	100
Abb. 4.44:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.	102
Abb. 4.45:	SEM-EDX-Aufnahme der Probe 33Mn-PO/2,2-1500/2 mit Element-Mapping für Al (rot) und Mn (orange).	103
Abb. 4.46:	Verschiedene Stufen der Synthese der Cu-basierten Proben (A - Lösung von $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in $EtOH/H_2O$, B - Gelkörper, C - Produkt nach der Trocknung, D - Produkt nach der Kalzinierung bei 1100°C für jeweils 2 h).	104
Abb. 4.47:	DTA- und TGA-Kurven der Proben 33Cu im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.	105
Abb. 4.48:	Röntgendiffraktogramme und Referenzreflexe der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	105
Abb. 4.49:	Gleichgewichts-Phasendiagramm für das System $Cu_2O-CuO-Al_2O_3$ nach [205].	107
Abb. 4.50:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	108
Abb. 4.51:	Stickstoffsorptionsisothermen der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	110
Abb. 4.52:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe 33Cu-EtOH/5,4-PO/3,1 nach der Kalzinierung bei 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C und 1500°C für jeweils 2 h.	112
Abb. 4.53:	SEM-EDX Aufnahmen der Proben 33Cu-1100/2 (oben) und 33Cu-1300/2 (unten) mit Element-Mapping für Al (rot) und Cu (orange).	113
Abb. 4.54:	Verschiedene Stufen der Synthese der Zn-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, B - Suspension des Zn-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).	116
Abb. 4.55:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Zn1,5.	116
Abb. 4.56:	Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Zn1,5.	117
Abb. 4.57:	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Zn-basierten PBA-Probe PBA_Zn1,5.	118
Abb. 4.58:	SEM-EDX-Aufnahme der Probe PBA_Zn1,5 mit Element-Mapping für Zn (gelb) und Fe (violett).	119
Abb. 4.59:	Verschiedene Stufen der Synthese der Ni-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, B - Suspension des Ni-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).	120
Abb. 4.60:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Ni1,5.	120
Abb. 4.61:	Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Ni1,5.	121
Abb. 4.62:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Ni1,5.	122
Abb. 4.63:	SEM-EDX-Aufnahme der Probe PBA_Ni1,5 mit Element-Mapping für Ni (rot) und Fe (blau).	123
Abb. 4.64:	Verschiedene Stufen der Synthese der Mn-basierten PBA-Proben (A - Lösung von $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, B - Suspension des Mn-PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).	124
Abb. 4.65:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Mn1,5.	124
Abb. 4.66:	Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Mn1,5.	125

Abb. 4.67:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Mn1,5.	126
Abb. 4.68:	SEM-EDX-Aufnahmen der Probe PBA_Mn1,5 mit Element-Mapping für <i>Mn</i> (gelb) und <i>Fe</i> (blau).	128
Abb. 4.69:	Verschiedene Stufen der Synthese der <i>Co</i> -basierten PBA-Proben (A - Lösung von $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, B – Suspension des <i>Co</i> -PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).	128
Abb. 4.70:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Co1,5.	129
Abb. 4.71:	Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Co1,5.	130
Abb. 4.72:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Co1,5.	131
Abb. 4.73:	SEM-EDX-Aufnahmen der Probe PBA_Co1,5 mit Element-Mapping für <i>Co</i> (grün) und <i>Fe</i> (blau).	132
Abb. 4.74:	Verschiedene Stufen der Synthese der <i>Cu</i> -basierten PBA-Proben (A - Lösung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, B – Suspension des <i>Cu</i> -PBA nach der Fällung, C - Produkt nach der Trocknung).	133
Abb. 4.75:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_Cu1,5.	133
Abb. 4.76:	Stickstoffsorptionsisotherme der Probe PBA_Cu1,5.	134
Abb. 4.77:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_Cu1,5.	135
Abb. 4.78:	SEM-EDX-Aufnahmen der Probe PBA_Cu1,5 mit Element-Mapping für <i>Cu</i> (orange) und <i>Fe</i> (blau).	136
Abb. 4.79:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der <i>Zn</i> -, <i>Ni</i> -, <i>Mn</i> -, <i>Co</i> - und <i>Cu</i> -basierten PBA-Proben aus der <i>Co</i> -Fällung mit Preußisch Blau (PB).	138
Abb. 4.80:	Stickstoff-Isothermen der <i>Zn</i> -, <i>Ni</i> -, <i>Mn</i> -, <i>Co</i> - und <i>Cu</i> -basierte PBA aus der <i>Co</i> -Fällung mit PB.	141
Abb. 4.81:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der <i>Zn</i> -, <i>Ni</i> -, <i>Mn</i> -, <i>Co</i> - und <i>Cu</i> -basierte PBA aus der <i>Co</i> -Fällung mit PB.	143
Abb. 4.82:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der <i>Zn</i> -basierten PBA-Proben aus der <i>Co</i> -Fällung mit PB bei Variation des DMF-Gehaltes.	144
Abb. 4.83:	Schematische Darstellung der Stabilisierung mittels DMF.	145
Abb. 4.84:	Stickstoffsorptionsisothermen der <i>Zn</i> -basierten PBA-Proben aus der <i>Co</i> -Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.	146
Abb. 4.85:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der <i>Zn</i> -basierten PBA aus der <i>Co</i> -Fällung mit PB bei variiertem DMF-Gehalt.	147
Abb. 4.86:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der <i>Zn</i> -basierten PBA-Proben aus der <i>Co</i> -Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermale Behandlung.	149
Abb. 4.87:	Stickstoffsorptionsisothermen der <i>Zn</i> -basierten PBA/PB-Komposite mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermaler Behandlung.	151
Abb. 4.88:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_ZnFe-DMF20 und der solvothermal behandelten Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24.	152
Abb. 4.89:	DTA- und TGA-Kurven der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C.	153
Abb. 4.90:	2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Zn1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.	155
Abb. 4.91:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.	156

Abb. 4.92:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	158
Abb. 4.93:	2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Ni1,5 im Temperaturbereich zwischen 175°C und 1000°C.....	159
Abb. 4.94:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_NiFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	160
Abb. 4.95:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_NiFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	162
Abb. 4.96:	2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Mn1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.....	163
Abb. 4.97:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurven der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	164
Abb. 4.98:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	166
Abb. 4.99:	2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Cu1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.....	167
Abb. 4.100:	Aufnahme der Probe PBA_CuFe-DMF20/H24-1200/2.....	168
Abb. 4.101:	Phasendiagramm des Systems $CuO-Fe_2O_3$ nach [216].....	169
Abb. 4.102:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_CuFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C für jeweils 2 h.....	169
Abb. 4.103:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 1000°C für jeweils 2 h.....	170
Abb. 4.104:	2-dimensionale Auftragung der Röntgendiffraktogramme der Probe PBA_Co1,5 im Temperaturbereich zwischen 100°C und 1000°C.....	171
Abb. 4.105:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der Probe PBA_CoFe-DMF20/H24, im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	172
Abb. 4.106:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe PBA_CoFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand, sowie nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	173
Abb. 4.107:	Temperatur-Umsatz-Kurve der CO -Oxidation unter Verwendung des leeren Reaktors, sowie der $\alpha-Al_2O_3$ - und $\alpha-Fe_2O_3$ -Referenz.....	177
Abb. 4.108:	Temperatur-Umsatz-Kurven der Ni -, Co -, Zn -, Mn - und Cu -basierten Sol-Gel-Materialien nach der Kalzinierung bei der entsprechenden Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h.....	178
Abb. 4.109:	Temperatur-Umsatz-Kurven der Zn -basierten Sol-Gel-Materialien nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1500°C für jeweils 2 h.....	181
Abb. 4.110:	Temperatur-Umsatz-Kurven der Mn -basierten Sol-Gel-Materialien nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1400°C für jeweils 2 h.....	182
Abb. 4.111:	Temperatur-Umsatz-Kurven der Ni -, Co -, Mn -, Zn - und Cu -basierten PBA/PB-Komposite nach Kalzinierung im Bereich der Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h.....	184

Abb. 4.112:	Temperatur-Umsatz-Kurven der <i>Co</i> -, <i>Zn</i> -basierten PBA/PB-Komposite nach Kalzinierung im oberhalb und unterhalb der Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h.	186
Abb. 4.113:	Temperatur-Umsatz-Kurven der <i>Co</i> -basierten Mischoxide und Spinell-Cobaltoxid-Komposite aus der <i>Co</i> -Fällung von PBA und PB unter Verwendung von 0 Vol.-%, 30 Vol.-% und 40 Vol.-% DMF.	188
Abb. 5.1:	Porengrößenverteilungen und Quecksilber-Intrusionskurven der <i>Mn</i> -basierten Proben mit <i>Mn</i> -Gehalten im Bereich von 11 mol-% bis 50 mol-%.	193
Abb. 5.2:	Porengrößenverteilung der <i>Fe</i> -basierten Sol-Gel-Proben vor und nach der Kalzinierung bei 300°C für jeweils 2 h.	193
Abb. 5.3:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der <i>Zn</i> -basierten PBA-Probe nach der Trocknung bei 40°C, 60°C, 80°C und 120°C.	195
Abb. 5.4:	Porengrößenverteilung und Quecksilber-Intrusionskurve der <i>Co</i> -basierten PBA-Probe aus der Synthese mit $K_3[Co(CN)_6]$	195
Abb. 5.5:	Röntgendiffraktogramme der <i>MnO-Al₂O₃</i> -Suspension nach der Hochenergiemahlung in Abhängigkeit der Mahlungsdauer.	196
Abb. 5.6:	Organisches Polymertemplat (links) und <i>NiAl₂O₄</i> -Replikat aus der Formgebung mittels Replikationsverfahren.	197

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Übersicht über Emissionen aus Kleinfeuerungsanlagen in Sachsen 2015 [3].	3
Tab. 1.2:	Emissionsgrenzwerte der 1. BImSchV für Staub und CO , nach Brennstoff und Nennwärmeleistung [6].	3
Tab. 1.3:	Vor- und Nachteile der Synthese über Sol-Gel-Chemie und über Preußisch Blau Analoga.	7
Tab. 2.1:	Übersicht verschiedener PBA-Strukturen in Abhängigkeit der eingesetzten Metallspezies.	21
Tab. 2.2:	Ausgewählte Beispiele für Precursoren in der CVD [147].	32
Tab. 2.3:	Übersicht verschiedener Anwendungsmöglichkeiten für Spinelle.	33
Tab. 3.1:	Übersicht, der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.	39
Tab. 3.2:	Molares Verhältnis der Edukte für die Sol-Gel-Synthese mit $M = Ni, Co, Mn, Zn, Cu$ nach [22].	40
Tab. 3.3:	Molares Verhältnis der Edukte für die Sol-Gel-Synthese der Zn -basierten Sol-Gel-Proben mit verändertem $EtOH$ -Gehalt.	40
Tab. 3.4:	Molares Verhältnis der Edukte für die Sol-Gel-Synthese der Mn -basierten Sol-Gel-Proben mit verändertem PO-Gehalt.	40
Tab. 3.5:	Stoffmengen der Edukte für die Synthese der Übergangsmetall-basierten PBA PBA_M0,5, PBA_M1,5 und PBA_M2,5 (mit $M = Zn, Ni, Mn, Co$ und Cu).	41
Tab. 3.6:	Stoffmengen der Edukte für die Synthese der Übergangsmetall-basierten PBA über Co-Fällung mit PB und variiertem DMF-Gehalt ($M = Zn, Ni, Mn, Co$ und Cu).	42
Tab. 3.7:	Bedingungen für die katalytische Testreaktion.	48
Tab. 4.1:	Erklärung zur allgemeinen Probenbezeichnung.	51
Tab. 4.2:	Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten für die Probe 33Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen $500^{\circ}C$ und $1500^{\circ}C$.	54
Tab. 4.3:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Ni nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen $500^{\circ}C$ und $1500^{\circ}C$ für jeweils 2 h.	56
Tab. 4.4:	Zusammensetzung der Probe 33Ni-1000/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.	57
Tab. 4.5:	Mittels Quecksilber-Intrusion bestimmte Texturdaten für die Probe 33Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen $500^{\circ}C$ und $1500^{\circ}C$.	62
Tab. 4.6:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Co nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen $500^{\circ}C$ und $1500^{\circ}C$ für jeweils 2 h.	63
Tab. 4.7:	Zusammensetzung der Probe 33Co-1100/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.	64
Tab. 4.8:	Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Zn-EtOH/5,4-1100/2.	66
Tab. 4.9:	Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Zn -basierten Proben mit variiertem $EtOH$ -Gehalt nach der Kalzinierung bei $1100^{\circ}C$ für jeweils 2 h.	69
Tab. 4.10:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Zn -basierte Proben mit variiertem $EtOH$ -Gehalt.	72

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.11:	Zusammensetzung der Probe 33Zn-1100/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.	72
Tab. 4.12:	Raman-Verschiebungen der Zn-basierten Proben nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 700°C und 1500°C und Übersicht über die Raman-Verschiebung der $ZnAl_2O_4$ -Referenz nach [197, 198].	76
Tab. 4.13:	Zusammenhang zwischen den Wyckoff-Positionen der Atome, der Position in der Elementarzelle und der zugehörigen Schwingungsmodi.	77
Tab. 4.14:	Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C.	79
Tab. 4.15:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Zn-EtOH/1,4 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	81
Tab. 4.16:	Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Mn-EtOH/5,4-PO/3,1-900/2.	83
Tab. 4.17:	Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Mn-basierten Proben mit variiertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung bei 900°C für jeweils 2 h.	87
Tab. 4.18:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Mn-basierten Proben bei variiertem PO-Gehalt nach der Kalzinierung im Temperaturbereich bei 900°C für jeweils 2 h.	90
Tab. 4.19:	Zusammensetzung der Probe 33Mn-PO/2,2-900/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.	92
Tab. 4.20:	Raman-Verschiebungen der Mn-basierten Proben nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 600°C und 1500°C und Übersicht über die Raman-Verschiebung der $MnAl_2O_4$ - und Mn_3O_4 -Referenz nach [48, 197].	96
Tab. 4.21:	Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	99
Tab. 4.22:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Mn-PO/2,2 nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	101
Tab. 4.23:	Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	109
Tab. 4.24:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe 33Cu nach der Kalzinierung im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C für jeweils 2 h.	111
Tab. 4.25:	Zusammensetzung der Probe 33Cu-1100/2 aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.	112
Tab. 4.26:	Bildungstemperatur und Texturdaten für die Ni-, Co-, Mn-, Zn- und Cu-basierten Spinelle.	114
Tab. 4.27:	Erklärung zur allgemeinen Probenbezeichnung der Proben aus der Synthese über Preußisch Blau Analoga.	115
Tab. 4.28:	Texturdaten der Probe PBA_Zn1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber- porosimetrie.	116
Tab. 4.29:	Texturdaten der Probe PBA_Zn1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.	117
Tab. 4.30:	Zusammensetzung der Zn-basierten PBA-Proben mit verändertem Zn-Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.	118
Tab. 4.31:	Texturdaten der Probe PBA_Ni1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber- porosimetrie.	120
Tab. 4.32:	Texturdaten der Probe PBA_Ni1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.	121

Tab. 4.33:	Zusammensetzung der <i>Ni</i> -basierten PBA-Proben mit variablem <i>Ni</i> -Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.	122
Tab. 4.34:	Texturdaten der Probe PBA_Mn1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber-Porosimetrie.	124
Tab. 4.35:	Texturdaten der Probe PBA_Mn1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	125
Tab. 4.36:	Zusammensetzung der <i>Mn</i> -basierten PBA-Proben mit verändertem <i>Mn</i> -Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.	127
Tab. 4.37:	Texturdaten der Probe PBA_Co1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber-Porosimetrie.	129
Tab. 4.38:	Texturdaten der Probe PBA_Co1,5 aus der Untersuchung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption.....	130
Tab. 4.39:	Zusammensetzung der <i>Co</i> -basierten PBA-Proben mit verändertem <i>Co</i> -Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.	132
Tab. 4.40:	Texturdaten der Probe PBA_Cu1,5 aus der Untersuchung mittels Quecksilber-Porosimetrie.	133
Tab. 4.41:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die Probe PBA_Cu1,5.	135
Tab. 4.42:	Zusammensetzung der <i>Cu</i> -basierten PBA-Proben mit verändertem <i>Cu</i> -Gehalt aus der Untersuchung mittels EDX.	136
Tab. 4.43:	Zusammensetzungen der <i>Zn</i> -, <i>Ni</i> -, <i>Mn</i> -, <i>Co</i> - und <i>Cu</i> -basierten PBA aus der Co-Fällung mit Preußisch Blau (PB) und das entsprechende molare <i>M:Fe</i> -Verhältnis (mit <i>M</i> = <i>Zn</i> , <i>Ni</i> , <i>Mn</i> , <i>Co</i> , <i>Cu</i>) aus der Untersuchung mittels EDX und ICP-OES.	137
Tab. 4.44:	Texturdaten aus der Quecksilber-Porosimetrie für die <i>Zn</i> -, <i>Ni</i> -, <i>Mn</i> -, <i>Co</i> - und <i>Cu</i> -basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB.....	139
Tab. 4.45:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die <i>Zn</i> -, <i>Ni</i> -, <i>Mn</i> -, <i>Co</i> - und <i>Cu</i> -basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB.....	141
Tab. 4.46:	Texturdaten aus der Quecksilber-Porosimetrie für die <i>Zn</i> -basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei verändertem DMF-Gehalt.....	145
Tab. 4.47:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die <i>Zn</i> -basierten PBA aus der Co-Fällung mit PB bei verändertem DMF-Gehalt.....	146
Tab. 4.48:	Texturdaten aus der Quecksilber-Porosimetrie für die <i>Zn</i> -basierten PBA-Proben aus der Co-Fällung mit PB mit 20 Vol.-% DMF, mit und ohne solvothermale Behandlung....	150
Tab. 4.49:	Texturdaten aus der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption für die <i>Zn</i> -basierten PBA/PB-Komposite mit 20 Vol.-% DMF mit und ohne solvothermaler Behandlung.	151
Tab. 4.50:	Charakteristische Werte und entsprechende Temperaturen für die jeweiligen Masseverluste der <i>Zn</i> -, <i>Ni</i> -, <i>Mn</i> -, <i>Cu</i> - und <i>Co</i> -basierte PBA/PB-Komposite.....	153
Tab. 4.51:	Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_ZnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.	157
Tab. 4.52:	Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_NiFe-DMF20/H im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 600°C, 800°C, 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.	160
Tab. 4.53:	Mittels Quecksilber-Porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_MnFe-DMF20/H24 im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.....	165
Tab. 4.54:	Texturdaten der Probe PBA_CuFe-DMF20/H im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C für jeweils 2 h.....	170

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.55:	Mittels Quecksilber- porosimetrie bestimmte Texturdaten der Probe PBA_CoFe-DMF20/H im unkalzinierten Zustand und nach der Kalzinierung bei 1000°C und 1200°C für jeweils 2 h.	172
Tab. 4.56:	Spinellbildungstemperaturen der <i>Ni-Fe-</i> , <i>Co-Fe-</i> , <i>Zn-Fe-</i> , <i>Mn-Fe-</i> und <i>Cu-Fe-</i> basierten Spinelle.	175
Tab. 4.57:	Spezifische BET-Oberflächen und charakteristische Temperaturen für die Temperatur-Umsatz-Kurven der <i>CO</i> -Oxidation ohne die Verwendung eines Katalysatorbetts, sowie unter Verwendung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Referenz.	177
Tab. 4.58:	Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche und charakteristische Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die <i>CO</i> -Oxidation an den <i>Ni-</i> , <i>Co-</i> , <i>Zn-</i> , <i>Mn-</i> und <i>Cu-</i> basierten Spinellen aus der Sol-Gel-Synthese.	178
Tab. 4.59:	Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche und T_{20} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die <i>CO</i> -Oxidation an den <i>Zn</i> -basierten Proben aus der Sol-Gel-Synthese.	182
Tab. 4.60:	Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} -, T_{50} - und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die <i>CO</i> -Oxidation an den <i>Mn</i> -basierten Proben aus der Sol-Gel-Synthese.	182
Tab. 4.61:	Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} -, T_{50} - und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die <i>CO</i> -Oxidation an den Spinellen bzw. Spinell-Oxid-Kompositen aus Co-Fällung von PBA und PB.	184
Tab. 4.62:	Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} -, T_{50} - und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die <i>CO</i> -Oxidation der <i>Co-</i> und <i>Zn-</i> basierten PBA/PB-Komposite nach der Kalzinierung oberhalb und unterhalb der Spinellbildungstemperatur für jeweils 2 h.	186
Tab. 4.63:	Phasenkomposition, spezifische BET-Oberfläche sowie die T_{20} -, T_{50} - und T_{90} -Temperaturen der Temperatur-Umsatz-Kurven für die <i>CO</i> -Oxidation der <i>Co</i> -basierten Mischoxide und Spinell-Cobaltoxid-Komposite unter Verwendung von 0 Vol.-%, 30 Vol.-% und 40 Vol.-% DMF.	188

Publikationen

Reinhardt, B., Herwig, J., Rannabauer, S., Scheffler, M., Enke, D. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, **2014**, 1465-1470.

Inayat, A., Reinhardt, B., Herwig, J., Küster, C., Uhlig, H., Krenkel, S., Raedlein, E., Enke, D. *New J. Chem.* **40**, **2016**, 4095-4114.

Herwig, J., Titus, J., Kullmann, J., Wilde, N., Hahn, T., Gläser, R., Enke, D. *ACS Omega* **3**, **2018**, 1201-1212.

Vorträge

Herwig, J.: „*Preparation of Hierarchically Structured Glass Foams via a Modified Schwartzwalder Approach*“, *Cellular Materials – CellMAT 2014*, Dresden, **22 – 24. Oktober 2014**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Herwig, Jan
Geburtsdatum: 27. Februar 1989
Geburtsort: Magdeburg
Anschrift: Auguste-Schmidt-Straße 18
04103 Leipzig

Beruflicher Werdegang

02/2020 - dato Manufacturing Technical Service Engineer
Shell Catalysts & Technologies Leuna GmbH

08/2015 – 07/2019 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Naturwissenschaftliche Fakultät II,
Institut für Chemie

12/2014 – 08/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Universität Leipzig,
Fakultät für Chemie und Mineralogie,
Institut für Technische Chemie

Studium

08/2015 - dato Promotionsstudium
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

10/2012 – 06/2015 Masterstudium „Chemie“
Universität Leipzig
Abschluss: Master of Science (M.Sc.)

10/2008 – 09/2012 Bachelorstudium „Chemie“
Universität Leipzig
Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.)

Schulische Ausbildung

08/2001 – 07/2007 Gymnasium Egel
Abschluss: Abitur

09/1999 – 06/2001 Sekundarschule Westeregeln

08/1995 – 07/1999 Grundschule Westeregeln

Zivildienst

08/2007 – 04/2008 Outlaw gGmbH, Greven

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ort, Datum

Jan Herwig