

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: Leibniz-Institut für Katalyse / Dr.-Ing. Ralph Krähnert	Förderkennzeichen: 03X5517
Vorhabenbezeichnung: Rationales Design poröser Katalysatorfilme im Nanometerbereich - DEPOKAT	
Laufzeit des Vorhabens: 01.06.2007 - 30.04.2009	
Berichtszeitraum: 01.06.2007 - 30.04.2009	

INHALT

I	Kurze Darstellung.....	2
1	Aufgabenstellung.....	2
2	Voraussetzungen der Vorhabensbearbeitung.....	3
3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	3
4	wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde	4
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
II	Eingehende Darstellung.....	6
1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	6
1.1	Kontrolle der Eigenschaften mesoporöser Oxidschichten (AP1, AP2)	6
1.2	Synthese und Charakterisierung von Edelmetall-Nanopartikeln (AP3)	17
1.3	Katalysatorsynthese und katalytische Testung (AP4, AP5).....	20
2	wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	22
3	Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit.....	23
4	voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit im Sinne des Verwertungsplans	23
5	während Durchführung bekannt gewordener Fortschritt an anderer Stelle	23
6	erfolgte und geplante Veröffentlichungen	25
	Literaturverzeichnis	27
III	kurzgefasster Erfolgskontrollbericht (nichtöffentlich).....	28
1	Beitrag zu förderpolitischen Zielen des Förderprogramms	28
2	wissenschaftlich-technische Ergebnisse, Nebenergebnisse, Erfahrungen	28
3	Fortschreibung des Verwertungsplans.....	32
4	Arbeiten die zu keiner Lösung geführt haben.....	33
5	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer	34
6	Einhaltung von Ausgaben- und Zeitplan	34
IV	„Kurzfassung“ (Berichtsblatt)	36

I Kurze Darstellung

Es werden in kurzer Form die Aufgabenstellung, Voraussetzungen der Vorhabensbearbeitung, Planung und Ablauf, Stand von Wissenschaft und Technik sowie die Zusammenarbeit mit anderen Stellen beschrieben.

1 Aufgabenstellung

Viele der in der heterogenen Katalyse eingesetzten mesoporösen Trägermaterialien eignen sich hervorragend um auf ihnen Edelmetall-Nanopartikel zu plazieren, weisen jedoch eine begrenzte Stabilität unter Reaktionsbedingungen auf, und sind als Wandbeschichtung für Mikroreaktoren bislang nicht verfügbar. Darüber hinaus mangelt es an einem übergreifenden systematischen Verständnis des rationalen Designs solcher Katalysatorsysteme, was z.T. durch die Limitierungen bisheriger Präparationsverfahren bedingt ist.

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer Methodik mit der man Wandkatalysatoren durch gezielte Beeinflussung ihrer nanoskaligen Dimensionen herstellen und - im Kontext des Gesamtsystems „Reaktor“ - optimieren kann. Basis dafür sind die definierte Synthese von mesoporösen Trägeroxidfilmen und Edelmetall-Nanopartikeln, deren Charakterisierung, und eine aus dem quantitativen Verständnis der Präparationsparameter resultierende Eigenschaftsoptimierung mittels mathematischer Methoden.

Eine neue Qualität des Trägermaterials wird erreicht durch Verwendung von Sol-Gel-Synthesen anstelle von konventionellen Beschichtungsverfahren wie „wash-coating“. Die Weiterentwicklung dieser Synthesen sollte es erlauben stabile nanokristalline Oxidfilme verschiedener Metalle in Mikrostrukturen einzubringen und dabei hierarchisch strukturierte und kontrolliert vernetzte Porensysteme zu schaffen, die Größe der Oberfläche und Stofftransporteigenschaften vorgegeben. Die katalytische Funktionalisierung sollte mittels intermetallischer Nanopartikel geschehen, definiert präpariert u.a. durch eine neuartige kontinuierliche Synthese in Mikromischern. Das Verständnis der Präparationseinflüsse sollte durch konsequenten Einsatz von für Mikroreaktoren bislang kaum zugänglichen in-situ Charakterisierungsverfahren erreicht werden.

Aus Verständnis, Kontrolle und Modellierung nanostrukturierter Katalysatorsysteme und ihres Verhaltens unter Reaktionsbedingungen sollte eine Methodik resultieren, die ein rationales Reaktordesign auf allen Skalen vom nm über μm bis zum cm-Bereich erlaubt. Über den methodischen Ansatz hinaus trägt das Projekt zur einfachen praktischen Herstellung modellsystemähnlicher Katalysatorfilme bei, und damit zu einem effizienten scale-up von Reaktor und Katalysator durch einfaches „numbering up“.

Die oben genannten Projektziele waren auf eine Projektgesamtlaufzeit von fünf Jahren ausgelegt. Das Projekt wurde nach Bewilligung in zwei Teilprojekten von ca. zwei bzw. drei Jahren Laufzeit aufgeteilt. Der vorliegende Bericht beschreibt die im ersten dieser Teilprojekte am LIKAT Berlin erzielten Ergebnisse, d.h. die Projektzeit vom 1.6.2007 bis 30.4.2009. Er orientiert sich dabei an den laut ursprünglichem Arbeitsplan bis April 2009 zu erreichenden Teilzielen mit Schwerpunkten auf Synthese definiert poröser ein- und

mehrlagiger Oxidfilme u.a. in Mikrostrukturen, der Synthese von Edelmetallnanopartikeln und Aufklärung entsprechender Synthesemechanismen, sowie die Kombination der Materialien zu Katalysatoren und deren beispielhafte Anwendung in der Katalyse.

2 Voraussetzungen der Vorhabensbearbeitung

Die Projektbearbeitung erfolgte an der Außenstelle Berlin des „Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. an der Universität Rostock“. Das Institut stellte die dafür benötigten Labor- und Büroflächen bereit und ermöglichte die Nutzung vorhandener Charakterisierungseinrichtungen (physiko-chemische Charakterisierung u.a. mittels XPS, XRD, ICP-OES, BET und TEM). Die zum Zwecke der Projektbearbeitung aufzubauende Nachwuchsgruppe bestand mit Ausnahme des Projektleiters aus neu am LIKAT einzustellenden Mitarbeitern. Aufgrund hoher Anforderungen an die Mitarbeiter sowie schwieriger Rahmenbedingungen erstreckte sich die erstmalige Besetzung der Stellen auf den Zeitraum zwischen 07/2007 und 06/2008.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Berichtszeitraum waren Arbeitspaket 1 sowie Teile der Arbeitspakete AP2, AP3, AP4, AP5 und AP6 zu bearbeiten, d.h. die Synthese mesoporöser Metalloxidfilme u.a. in Mikrostrukturen (AP 1) mit Schichtdicken $> 1 \mu\text{m}$, (AP2), die kontinuierliche Synthese von Edelmetall-Nanopartikeln und Aufklärung von Syntheseparametern (AP 3), die Synthese von Katalysatoren unter Nutzung des Wissens aus AP2 und AP3 (AP4), die katalytische Testung derartiger Materialien (AP5), sowie die Charakterisierung der genannten Materialien (AP 6). Die zeitliche Einteilung der Arbeitspakete sowie der Berichtszeitraum sind in Abb. 1 dargestellt.

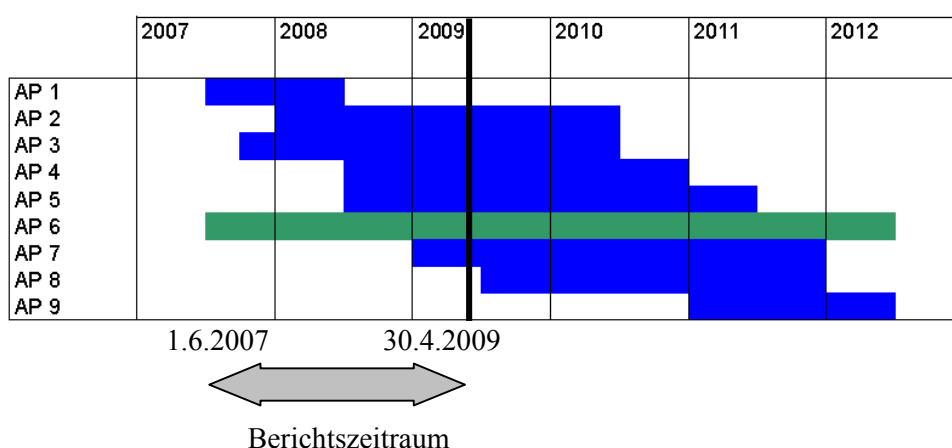


Abb. 1 Projektzeitplan laut Antrag sowie der Berichtszeitraum für das Teilprojekt I

Das Projekt wurde entsprechend des vorgeschlagenen Zeitplans bearbeitet. Schwerpunkte des ersten Projektjahres waren Beschaffung und Aufbau der bewilligten Synthese- und Charakterisierungsgeräte, die Einstellung und Einarbeitung der Mitarbeiter, die Etablierung

der Synthese geordnet poröser Oxidschichten sowie die Optimierung dieser Synthesen, insbesondere in Bezug auf Substrateinflüsse chemischer und morphologischer Art.

Anschließend wurden Methoden etabliert um wichtige Parameter der porösen Oxidschichten gezielt variieren und einstellen zu können, u.a. Porengrößen, Porenhierarchie, Schichtdicken und Oxidmaterial. Zeitgleich wurde die Synthese von kolloidalen Edelmetallpartikeln (Gold, Palladium) etabliert und mechanistische sowie kinetische Untersuchungen zur Bildungsgeschwindigkeit derartiger Partikel in verschiedenen Synthesereaktionen durchgeführt. Die dazu notwendigen Methoden der in-situ Charakterisierung wurden im Rahmen einer externen Kooperation weiterentwickelt, an die Synthesereaktoren gekoppelt und optimiert. Aus dem gewonnenen mechanistischen und kinetischen Wissen zur Nukleation wurden Strategien zur Beeinflussung der Partikelgröße abgeleitet. Basierend auf dem Wissen zur Synthese von Oxidschichten und Edelmetallpartikeln wurden verschiedene Synthesestrategien entwickelt um Katalysatorschichten herzustellen. Diese wurden in der selektiven Gasphasenhydrierung von Butadien getestet um zunächst die Machbarkeit der Katalysatorherstellung auf dem vorgeschlagenen Wege zu belegen.

4 wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Der zu Beginn des Vorhabens bekannte Stand der Technik wird kurz umrissen, insbesondere bezüglich der katalytischen Beschichtung von Mikroreaktoren, geordnet mesoporöse Materialien und Schichten, sowie die Synthese kolloidaler Edelmetall-Nanopartikel.

Einbringen einer katalytisch aktiven Schicht in Mikroreaktoren

Die Beschichtung von Reaktorwänden mit Katalysatoren erfolgt konventionell zumeist durch „washcoaten“, d.h. das Tränken der Wand mit einer Lösung aus Bindemittel und Partikeln des Trägeroxids [1]. Die katalytisch aktive Komponente wird danach durch naßchemisches Imprägnieren aufgetragen. Alternative Methoden zur Erzeugung von Aluminiumoxid-Schicht sind u.a. „atomic layer deposition“ [2] und anodisches Oxidieren [3] von Aluminium, sowie Chemical-Vapor-Deposition [4]. Mit Hilfe von Sol-Gel-Techniken lassen sich darüber hinaus Schichten aus Al_2O_3 , SiO_2 bzw. TiO_2 herstellen, wobei jedoch für die Beschichtung mikrostrukturierter Bauteile keine strukturdirigierenden Template verwendet wurden, und daher nur Mikroporen⁽²⁾ in der Größenordnung von 0.5 nm entstanden [5]. Darüber hinaus wurde über Beschichtung mittels MCM-41-Partikeln aus wäßriger Suspension [6] sowie das Aufwachsen von Zeolithschichten [7] berichtet. Die Herstellung von stabilen, haftfähigen, gleichmäßig dicken sowie definiert porösen Trägeroxidfilmen auf mikro-strukturierten metallischen Wandstrukturen zum Zwecke der katalytischen Anwendung war ein bis dato nicht zufriedenstellend gelöstes Problem [8].

Geordnet mesoporöse Materialien als Bulkmaterialien

Mesoporöse (Pulver-) Materialien und die Verbesserung ihrer katalyserelevanten Eigenschaften werden schon länger intensiv untersucht. Sie verfügen zum einen über eine große spezifische Oberfläche, bieten gegenüber Zeolithen aber auch den Vorteil größerer Poren und daher besserer Stofftransporteigenschaften. Der Großteil solch mesoporöser Materialien ist siliziumbasiert (MCM-41, SBA-15 uvm.), wobei jedoch eine hydrothermale

Behandlung wie sie oft unter realen Bedingungen der heterogenen Katalyse auftritt, meist zu einer deutlichen Abnahme der Oberflächengröße führt [9]. Alternativen zu Si-basierten Materialien bieten Pellets anderer Metalloxide (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ...), die sich mit Porengrößen bis zu 14 nm unter Zuhilfenahme amphiphiler Block-Copolymere als Templat aus entsprechenden Metallsalzlösungen herstellen lassen [10]. Eine Verbesserung der Zugänglichkeit erreicht man z.B. durch Erzeugung von Monolithen mit hierarchischen Porensystemen, indem bei der Materialsynthese parallel zu einem Sol-Gel-Übergang eine Phasentrennung durch spinodale Entmischung induziert wird [11, 12].

Mesoporös strukturierte Beschichtungen aus Metalloxiden

Mesoporöse Oxidschichten können auf idealen (d.h. glatten und inerten) Substraten sowohl über die geordnete Auftragung bereits kristallisierter Oxid-Nanopartikel [13] als auch durch dip-coaten eines Substrates mit einer Lösung aus Polymer und Metallsalz sowie anschließendes kontrolliertes Verdampfen und Kalzinieren hergestellt werden [14]. (Bsp.: SiO_2 [15], TiO_2 [14] und CeO_2 [16]). Sie sind im Gegensatz zu washcoats zumeist stabil, fest haftend und besitzen eine enge Porengrößenverteilung und wären daher, abgesehen von einer unzureichenden Schichtdicke ($< 1 \mu\text{m}$), für katalytische Anwendungen gut geeignet.

Synthese metallischer Nanopartikel

Die Synthese kolloidaler Lösungen metallischer Nanopartikel erfolgt zumeist durch chemische Reduktion einer Metallsalzlösung mittels Alkohol, Wasserstoff oder NaBH_4 [17], ggf. unter Zugabe eines Stabilisierungsmittels. Ein Hauptanliegen ist dabei die Kontrolle von Form, Größe und Größenverteilung. Hier erweist sich das definierte Mischverhalten von Mikromischern als hilfreich, in denen durch Regelung von pH Wert, Fluß und Konzentrationen zum einen die Breite der Größenverteilung von Gold-Nanopartikeln stark reduziert werden konnte, zum anderen die Partikelgröße gezielt einstellbar war [18]. Weitere Parameter (Mischergeometrie, Temperatur, Precursor etc.) wurden bis dato nicht untersucht.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Laufe des Projektes wurden zur Lösung einzelner Teilaufgaben neue Kooperationen mit Experten auf verschiedenen wissenschaftlichen Gebieten etabliert. Dies betrifft u.a. Prof. Arnold (MLU Halle) für die Synthese amphiphiler Block-Copolymere, Dr. F. Emmerling (BAM Berlin) für die in-situ Analytik mittels synchrotronbasierter Röntgenmethoden, Dr. G. Kofod (hierarchisch poröse Oxidkugeln und Kompositmaterialien) sowie Prof. S. Kaskel (Katalysatoren für selektive Hydrierungen).

II Eingehende Darstellung

1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung wurde gemäß Antrag verwendet. Einen wesentlichen Posten stellten dabei Investitionen in Ausrüstung zur Materialsynthese und -analytik sowie die Katalyse dar. Weiterhin wurden die Stellen von Projektleiter und -mitarbeitern finanziert. Weitere Ausgaben entstanden für Verbrauchsmittel sowie Reisekosten zur Vorstellung von Projektergebnissen. Im folgenden wird näher auf erzielte Ergebnisse eingegangen in Hinblick auf die Kontrolle der Eigenschaften von mesoporösen Oxidschichten, die Synthese und Charakterisierung von Edelmetall-Nanopartikeln, sowie Katalysatorsynthese und katalytische Testung.

1.1 Kontrolle der Eigenschaften mesoporöser Oxidschichten (AP1, AP2)

Die Eigenschaftskontrolle definiert poröser Oxidschichten bildet die Basis für die im Projekt angestrebte Synthese maßgeschneiderter wandbeschichteter Trägerkatalysatoren. Über ein Verständnis der Syntheseparameter und die Identifizierung der relevanten Einflußgrößen sollen die Katalysatoren einem rationalen Design zugänglich gemacht werden. Schwerpunkt ist die Etablierung grundlegender SyntheseprozEDUREN für mesoporöse und hierarchisch poröse Oxidschichten. Der Einfluß von Substratvorbehandlung und -rauigkeit wurde eingehend untersucht ebenso wie der Einfluß von Mikrostrukturen. Die Kontrolle der Mesoporengröße wurde optimiert. Die Einstellung der Schichtdicken wurde etabliert, und eine Erhöhung der Schichtdicken erreicht. Die Beschichtungsmaterialien wurden variiert. Neue Methoden zur Präparation hierarchisch poröser Schichten wurden getestet.

Einfluß der Substratvorbehandlung

Durch seine weite Verbreitung als Wandmaterial chemischer Reaktoren ist Edelstahl das Substrat mit der größten praktischen Relevanz für poröse Katalysatorschichten. Der Einfluß von chemischer Zusammensetzung sowie der Vorbehandlung der Edelstähle wurde daher in Hinblick auf Ausprägung und Morphologie der Schichten sowie die erzielte Porosität exemplarisch für mesoporöses Titandioxid untersucht. Als gängigste Stähle wurden dabei die Qualitäten 1.4016, 1.4301 und 1.4571 studiert, welche sich bezüglich ihres Gehaltes an Legierungselementen Nickel, Chrom, Molybdän und Titan unterscheiden. Als Vorbehandlungsverfahren wurden das Schleifen sowie anschließendes Kalzinieren und alternativ chemisches Ätzen evaluiert. Die vorbehandelten Stähle wurden anschließend mittels Tauchverfahren („Dipcoating“) in eine Lösung aus Ethanol, Wasser, Titanchlorid sowie dem porementplatierenden Blockcopolymer Pluronic F127 beschichtet und nachfolgend bei 500°C in Luft kalziniert. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der Zusammensetzung der untersuchten und verschiedenen vorbehandelten Stähle sowie die zugehörigen gemessenen Oberflächenrauigkeiten.

Tabelle 1 Übersicht über getestete Stahlsorten und die verschiedenen Methoden der Substratvorbehandlung sowie die jeweils resultierende Rauigkeit der Substratoberfläche (AFM)

Bezeichnung des verwendeten Edelstahls	1.4016	1.4301	1.4571
Nominelle chemische Zusammensetzung	X6Cr17	X5CrNi18-10	X6CrNiMoTi17-12-2
Rauigkeit R_a , ohne Vorbehandlung	0.05 μm	0.21 μm	0.24 μm
Rauigkeit R_a , geschliffen	0.55 μm	0.55 μm	0.55 μm
Rauigkeit R_a , geschliffen und vorkalziniert	0.55 μm	0.55 μm	0.55 μm
Rauigkeit R_a , geschliffen und chemisch ätzend passiviert	1.67 μm	0.55 μm	0.55 μm

Die beschichteten Stähle wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Abb. 2 zeigt bei zwei verschiedenen Auflösungen die synthetisierten Titanoxidschichten auf Edelstählen welche durch mechanisches Schleifen vorbehandelt wurde, Abb. 3 die Schichten auf Substraten die nach dem Schleifen zusätzlich in Luft bei 600°C vorbehandelt wurden. Die geschliffenen und nicht weiter behandelten Stähle weisen sowohl eine geringe Qualität der ausgebildeten Schichten auf als auch die vermehrte Ausprägung von Rissen (Abb. 2). Die erzielte Porengröße war uneinheitlich und wich z.T. deutlich von der Größe ab, die typischerweise mit demselben Porentemplat Pluronic F127 auf Si-Wafern erreicht wurde. Ergänzende Röntgenfluoreszenzuntersuchungen (RFA) zur Zusammensetzung der Beschichtungslösung nach Exposition zu den Substraten belegen eine durch Legierungselemente der Stähle (Fe, Cr, Ni) verursachte Anreicherung von Fremdelementen in der Beschichtungslösung. Diese führt u.a. durch Reaktion mit den als Porentemplat verwendeten Polymeren zu einer Veränderung der Mizellbildung durch das Templat, was in einer uneinheitlichen und breiten Porengrößenverteilung resultierte (siehe Abb. 2b/d/f).

Als geeignetste Methode zur Substratvorbehandlung erwies sich eine thermische Vorbehandlung der Stähle bei 600°C in Luft. Abb. 3 zeigt (vergleichend zu Abb. 2) die Morphologie der auf thermisch vorbehandelten Stählen erzeugten Titandioxidschichten. Die thermische Behandlung reduzierte durch Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht die Reaktion zwischen Substraten und Beschichtungslösung, insofern eine Mindestgüte der verwendeten Edelstähle (1.4301 oder 1.4571) gegeben war (Abb. 3c,d; Abb. 3e,f). Infolgedessen konnten so auf Edelstahlsubstraten die angestrebten mesoporösen Oxidschichten mit definiert templatierter Porenstruktur bei zugleich hoher Schichtgüte erzeugt werden.

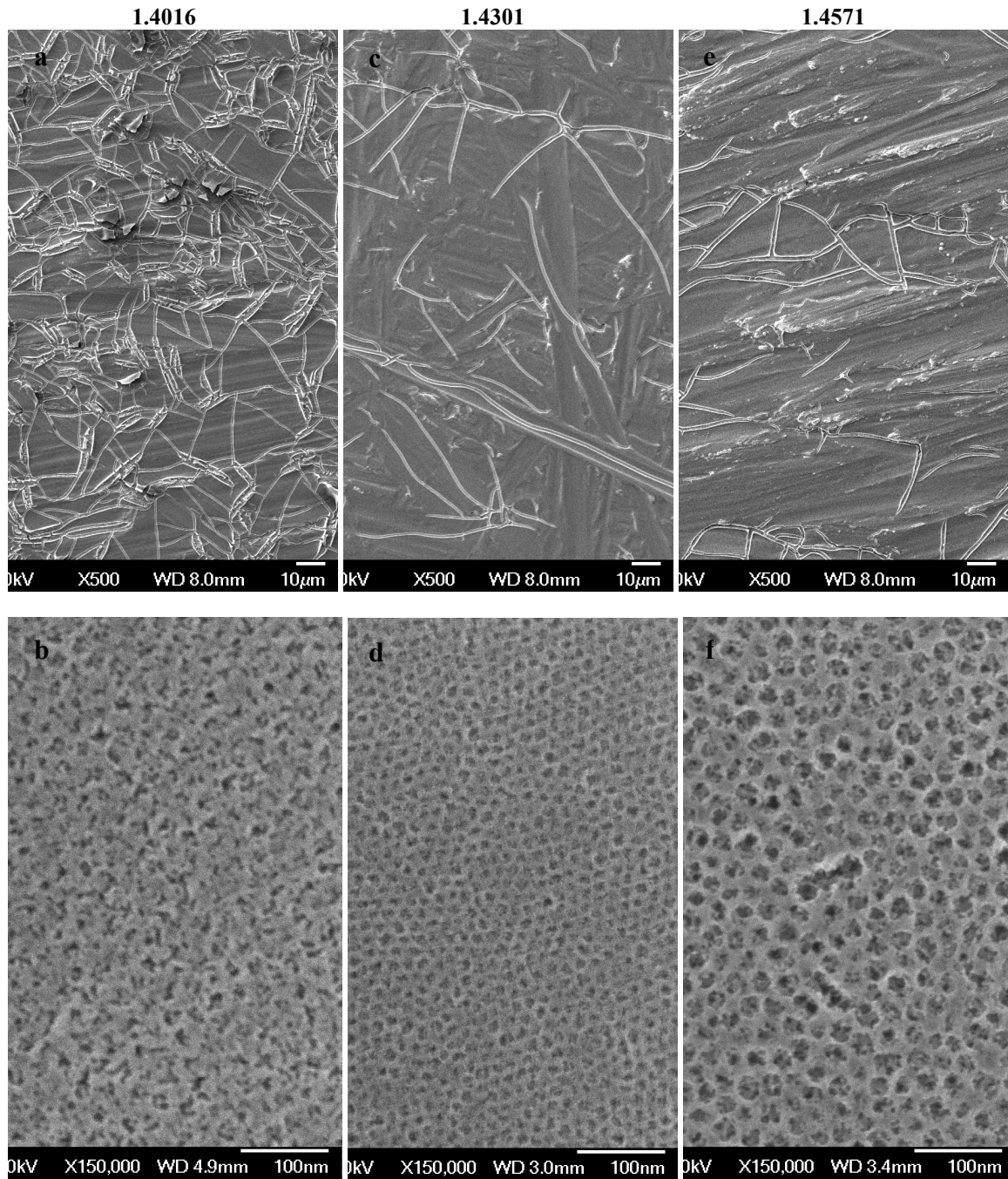


Abb. 2 Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von Titandioxidschichten die auf Substraten mit drei verschiedenen Edeltstahlgüten (a,b: 1.4016, c,d : 1.4301, e,f: 1.4571) nach vorangehender mechanischer Vorbehandlung (schleifen) synthetisiert wurden

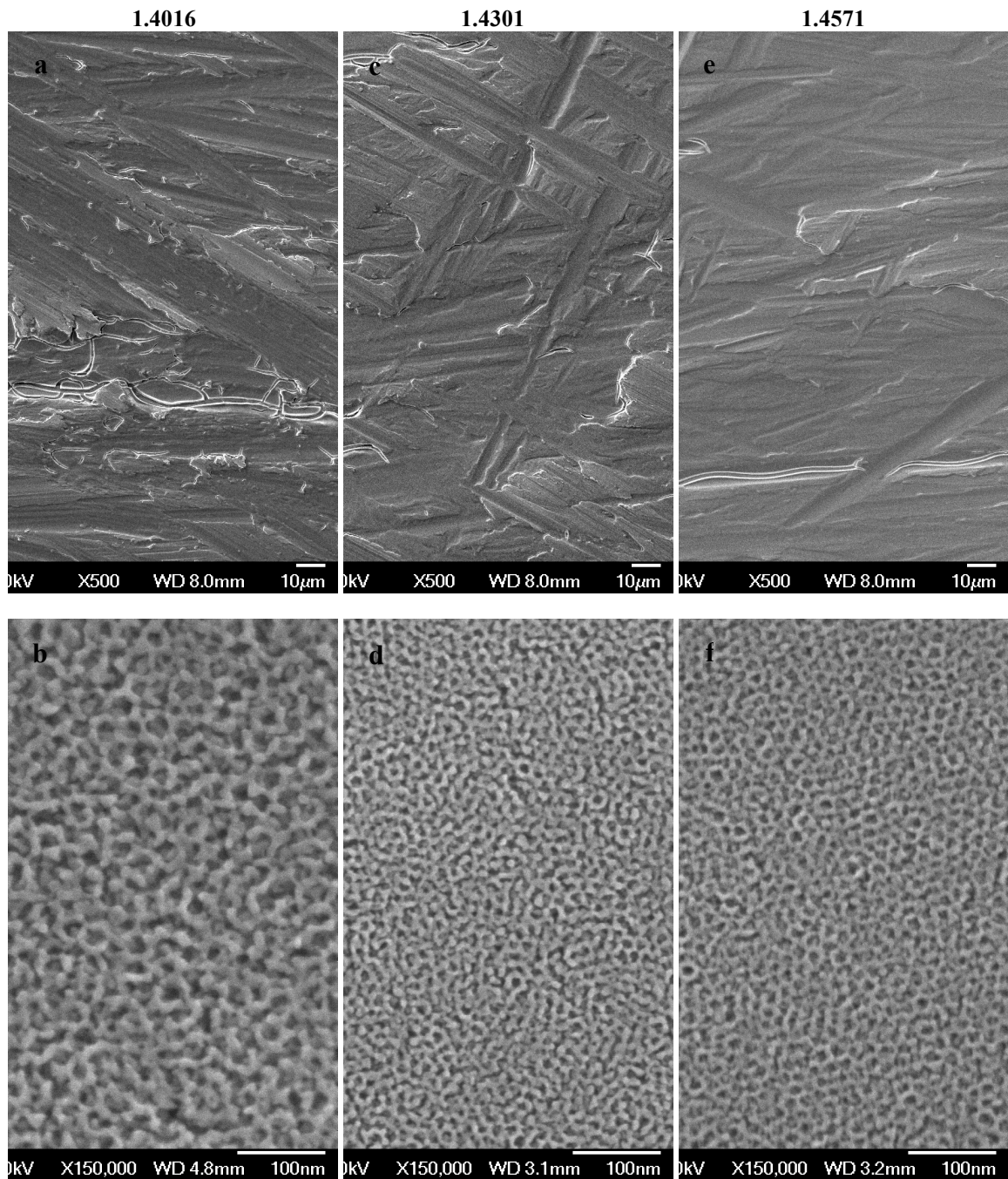


Abb. 3 Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von Titandioxidschichten die auf drei verschiedenen Edeldstahlgüten (a,b: 1.4016, c,d : 1.4301, e,f: 1.4571) nach vorangehender mechanischer (schleifen) sowie anschließender thermischer Vorbehandlung bei 600°C (in Luft) synthetisiert wurden

Einfluß der Substratrauhigkeit

Die mechanische Vorbehandlung von Edelstahlsubstraten kann genutzt werden um eine definierte Oberflächenrauigkeit einzustellen, welche wiederum die Morphologie der Beschichtung und der templatierten Mesoporen beeinflusst. Als Methode zur Einstellung der Substratrauhigkeiten wurde neben polieren bzw. schleifen auch das Drahterodieren (eine Form des elektrischen Funkenerodierens) untersucht, welches ein typisches Herstellungsverfahren für mikrostrukturierte Stahloberflächen darstellt. Entsprechend mechanisch präparierte Stähle wurden durch thermische Behandlung bei 600°C passiviert und dann über dipcoating mit mesoporösem Titandioxid beschichtet.

Abb. 4 zeigt vergleichend die Morphologie unbeschichteter Edelstahlsubstrate, die zum einen durch schleifen, zum anderen durch drahterodieren hergestellt wurden. Die verschiedenen mechanischen Vorbehandlungen resultieren in verschiedenartigen Morphologien der Substratoberflächen, die bei schleifender Behandlung in überwiegend länglichen Texturen zum Ausdruck kommt (Abb. 4a). Das Drahterodieren resultiert hingegen in einer unregelmäßigen und eher punktuell ausgeprägten Rauigkeit (Abb. 4b). Neben den verschiedenen Oberflächenmorphologien unterscheiden sich auch die erzielten Werte der Substratrauhigkeit (schleifen: $R_a < 1 \mu\text{m}$, drahterodieren: $R_a > 1 \mu\text{m}$, siehe auch Abb. 6a).

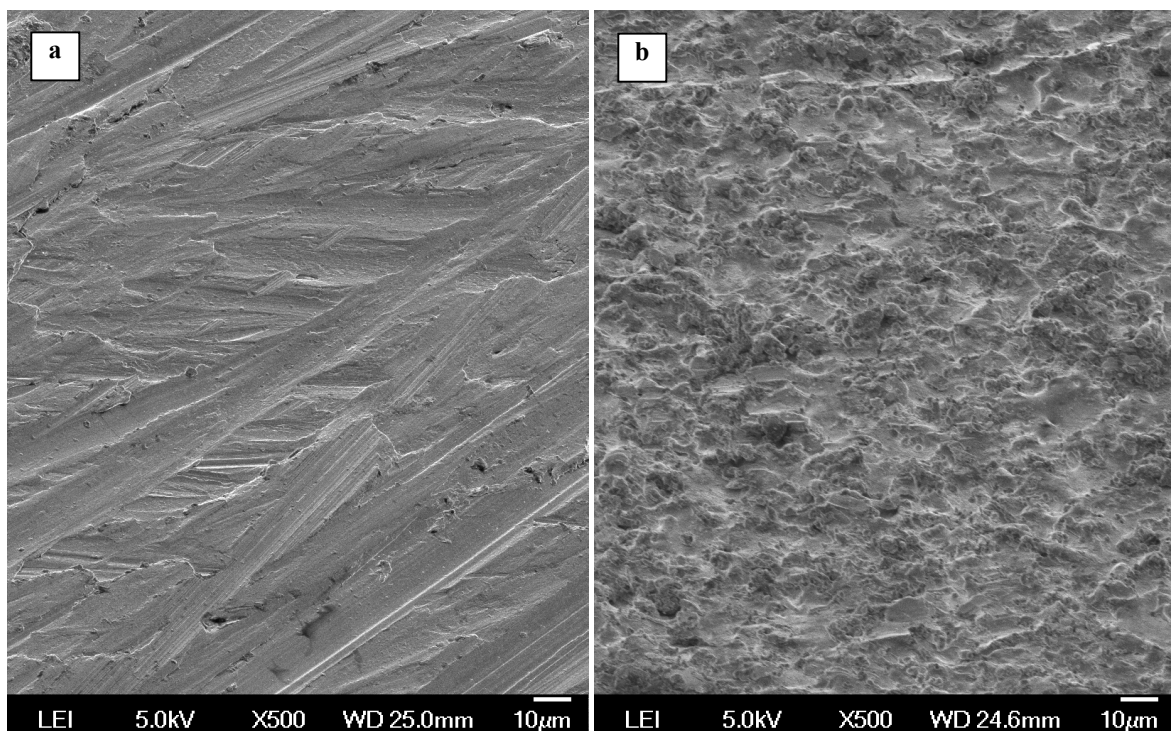


Abb. 4 Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen einer (a) geschliffenen und (b) drahterodierten Edelstahloberfläche bei 500facher Vergrößerung, dargestellt jeweils vor Beschichtung mit Titandioxid.

Abb. 5 stellt exemplarisch die Morphologie von mesoporösen Titandioxidschichten auf Edelstahlsubstraten verschiedener Rauigkeit dar. Es zeigt sich, daß eine erhöhte Rauigkeit des Substrates beim Beschichten mittels Dipcoating zu einem graduellen Versagen des Porentemplatierungsprozesses führt, was mit zunehmender Rauigkeit einen Übergang von definierten Mesoporen einheitlicher Größe zu einer uneinheitlichen textuellen Porosität zur Folge hat.

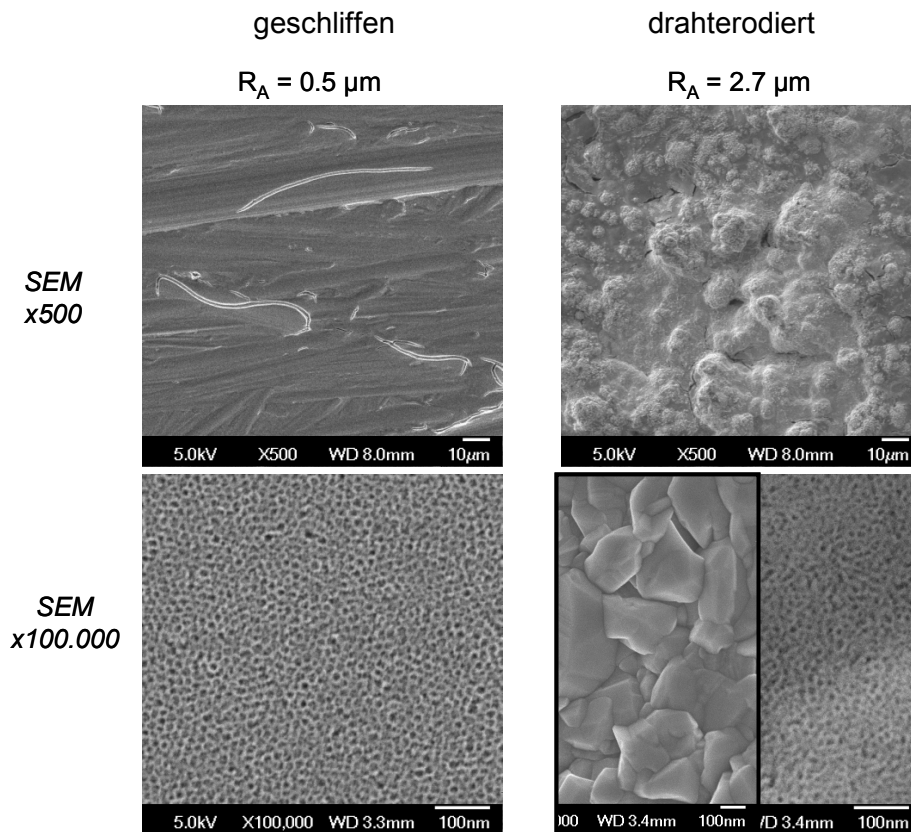


Abb. 5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von mesoporösen Titandioxidschichten synthetisiert auf Edelstahlsubstraten aus 1.4301 mit unterschiedlicher Rauigkeit von $R_a = 0.5 \mu\text{m}$ (links, geschliffen), und $R_a = 2.7 \mu\text{m}$ (rechts, drahterodiert). Die Darstellung zeigt zwei verschiedene Vergrößerungen von 500fach (Überblick) sowie 100.000fach (Porenmorphologie).

Die für die mechanisch verschieden vorbehandelten Edelstähle erzielten Oberflächenrauigkeiten sind in Abb. 6a dargestellt, sowohl vor als auch nach dem Beschichten mit Titandioxid. Abb. 6b zeigt die zu den jeweiligen Substratrauhigkeiten korrespondierende mittels Physisorption (Kr- BET) gemessene Schichtoberfläche. Wie aus Abb. 6b ersichtlich kann durch Erhöhung der Substratrauhigkeit die Gesamtoberfläche der Beschichtung pro m^2 Substrat deutlich gesteigert werden, was auf eine erhöhte geometrische Substratoberflächen in Kombination mit z.T. dickeren Oxidfilmen zurückgeführt wird und in der katalytischen Anwendung zu einer höheren Anzahl aktiver Zentren führen kann.

Als guter Kompromiß zwischen möglichst großer erzeugter Schichtoberfläche unter gleichzeitiger Beibehaltung eines definiert templatierten Porensystems erwies sich die Vorbehandlung von Edelstahlsubstraten mittels Drahterodieren hin zu Rauigkeiten R_a um $1 \mu\text{m}$.

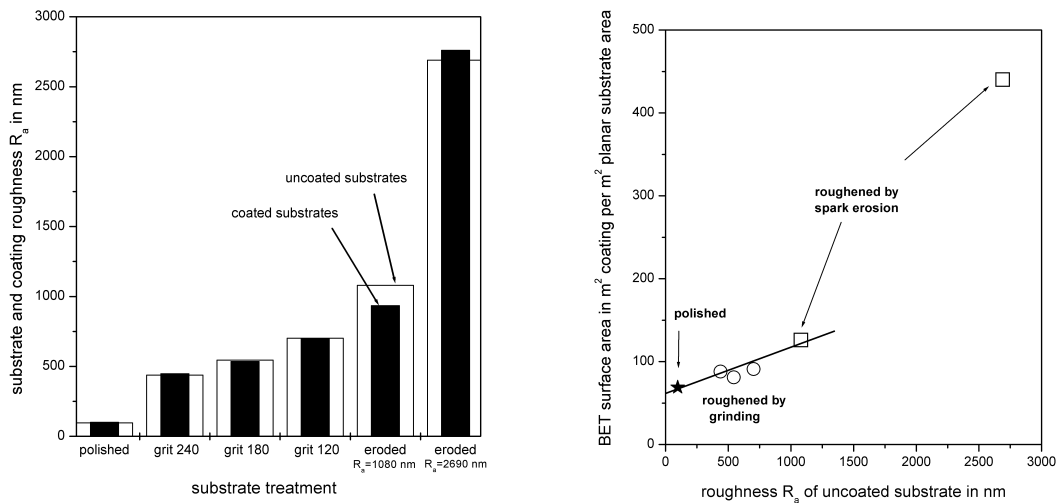


Abb. 6 a) Mittels AFM gemessene Rauigkeit von verschiedenen polierten, geschliffenen und draht-erodierten Edelstahloberflächen vor (helle Balken) und nach (dunkle Balken) der Abscheidung einer mesoporös templatierten Titandioxidschicht.

b) Über Physisorption (Kr-BET) gemessene Oberfläche von mesoporösen Titandioxidschichten aufgetragen über der Rauigkeit des verwendeten Stahlsubstrates. Die Angabe der Oberfläche erfolgt in m^2 Schicht je m^2 Substrat und repräsentiert die durch Beschichtung erreichte Vergrößerung der verfügbaren Gesamtoberfläche. Die eingezeichnete Hilfslinie markiert den Bereich in dem bevorzugt definiert templatierte Mesoporen gebildet wurden.

Mikrokanäle und Mikrostrukturierung

Eine Mikrostrukturierung des Substrats führt durch Kapillarkräfte zu einer Veränderung des Trocknungsverhaltens von Lösungen während des Beschichtungsprozesses. Weitere Schwierigkeiten beim Beschichten von Mikrokanälen resultieren aus der durch die Fertigung der Kanäle induzierten Oberflächenrauigkeit sowie durch das von Geometrie und Oberflächenspannungen bestimmte Benetzungsverhalten. Tests mit Substraten verschiedener Geometrie der Mikrostrukturen deuten darauf hin, daß abgerundete Verläufe im Kanalquerschnitt sowie Kanäle die im Vergleich zu ihrer Höhe breitere Abmessungen aufweisen sich besser zum Beschichten mit mesoporösen Oxidschichten eignen. Die korrespondierenden optimalen Beschichtungsbedingungen können von denen für glatte Substrate abweichen.

Eine aus mesoporösem SiO_2 bestehende Schicht die auf ein Edelstahlsubstrat mit (abgerundeter, drahterodierter) Mikrokanalstruktur mittels dipcoaten und kalzinieren aufgetragen wurde ist in Abb. 7 dargestellt. Wie aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich, bildet sich die Schicht relativ gleichmäßig entlang der Kanäle aus. Ebenso ist die Ausbildung von Mesoporen erkennbar. Probleme bezüglich der Schichtqualität treten nur am unteren Kanalende auf (Risse, Inselbildung). Diese Art von Inhomogenität bildet sich bevorzugt in der Nähe der Abrißkante des Films während des Tauchprozesses, nimmt jedoch nur einen sehr kleinen Bereich (< 1 mm) bezogen auf die gesamte Kanallänge ein, und läßt sich daher versuchstechnisch durch Anpassung des Probenhalters vermeiden.

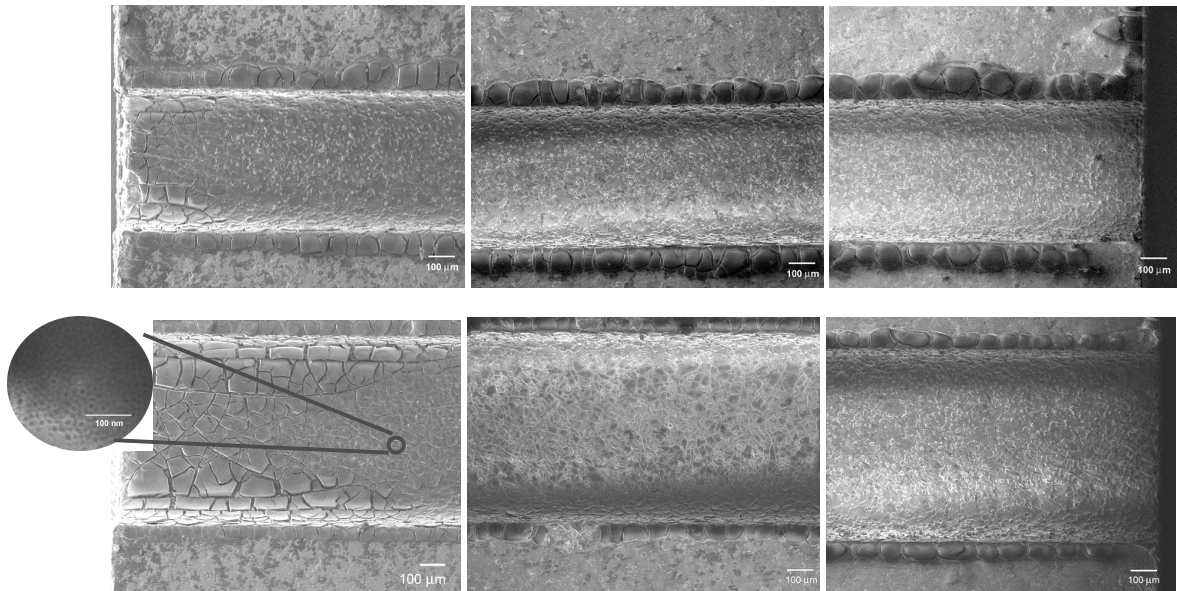


Abb. 7 SEM-Aufnahmen einer durch dipcoaten hergestellten mesoporösen Silicaschicht auf einem Edelstahlsubstrat
a) entlang eines 500 µm breiten Kanals (obere Reihe)
b) entlang eines 700 µm breiten Kanals (untere Reihe);
 (die Reihenfolge von links nach rechts entspricht dabei der Position auf dem Substrat von unten nach oben während des dip-coatens)

Einstellung der Mesoporengröße in Metalloxidschichten

Für ein „Rationales Design poröser Katalysatorfilme“ ist die Einstellung von Oberflächengröße und Stofftransporteigenschaften in den Schichten durch gezielte Variation der Porengröße essentiell. Die Porengröße läßt sich zum einen grob durch die Wahl der Art der Templatierung einstellen (amphiphile Block-Copolymere für Mesoporentemplatierung, PMMA-Kugeln für Makroporentemplatierung; siehe auch Abschnitt III.2), zum anderen durch Feintuning der Größe und Struktur des jeweiligen Templats. Die gezielte Einstellung der Mesoporengröße erfolgte unter Einsatz verschiedener kommerzieller sowie speziell dafür entwickelter größerer Blockcopolymerer in der Synthese mesoporöser Oxidschichten. Abb. 8 zeigt den Einfluß von Struktur und Zusammensetzung des Templatpolymers auf die in Titandioxid erzielte Porengröße. Bemerkenswert ist der bei gleichen Polymermassenanteilen in der Dipcoatinglösung beobachtete Zusammenhang zwischen erzeugter Porengröße und molarer Masse des hydrophoben Blocks des jeweils verwendeten Polymers. Die daraus resultierende Möglichkeit zur Steuerung der Porengröße deckt einen Bereich von 5 bis 17 nm Porendurchmesser ab.

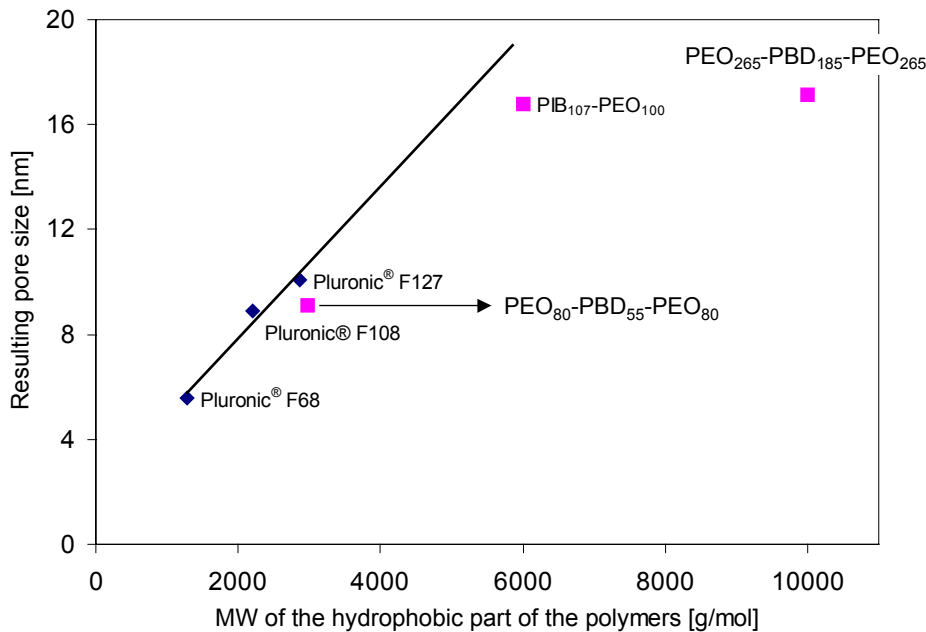


Abb. 8 Einfluß des molaren Masse des hydrophoben Blocks verschiedener Di- und Triblockcopolymerer auf die mittlere Größe der Poren eines in mesoporösen Titandioxidschichten templatierten kubischen Porensystems (Die Rhomben markieren den Bereich von Porengrößen welcher über zur Zeit kommerziell verfügbare Polymere zugänglich ist. Die Quadrate repräsentieren u.a. in Zusammenarbeit mit Prof. Arnold (MLU Halle) synthetisierte Triblock-Copolymere.)

Schichtdickenkontrolle bei mesoporösen Metalloxidschichten

Publizierte über Tauchverfahren hergestellte mesoporöse Metalloxidschichten besitzen zumeist Schichtdicken im Bereich von 100-400 nm. Die Schichtdicke bestimmt - neben der Porengröße - die insgesamt zur Verfügung stehende Oberfläche für eine katalytische Reaktion. Erfahrungsgemäß können in der heterogenen Katalyse oft mehrere Mikrometer dicke Katalysatorbereiche ausgenutzt werden, ohne dass Transportlimitierungen auftreten. Zur Erhöhung der Schichtdicke wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, zum einen die Synthese dickerer Schichten in einem einzigen Tauchdurchgang, zum anderen die Herstellung dickerer Schichten durch sequentielles aufgetragen mehrerer Lagen Metalloxid.

Gegenstand einer Versuchreihe war die systematische Variation von Syntheseparametern zur Optimierung der Dicke einlagiger mesoporöser Titandioxidschichten. Dabei wurde die Rolle der Parameter Luftfeuchtigkeit (10 bis 80%), Temperatur (15 bis 35°C) und Tauchgeschwindigkeit (5 bis 300 mm/min) untersucht. Nur der Tauchgeschwindigkeit konnte dabei ein signifikanter Einfluß zugeschrieben werden, wobei schnelleres Herausziehen des Substrats aus der Lösung zu dickeren abgeschiedenen Oxidschichten führte (siehe Abb. 9). Die Variation der Schichtdicke gelang dabei unter Erhalt der definiert templatierten Struktur der Mesoporen. Unter- und Obergrenzen bildeten zum einen zu geringe Tauchgeschwindigkeiten (< 50 mm/min) die zu einer inhomogenen Verteilung der Schichtdicke führten, zum anderen neigten die Schichten bei zu schnellem Tauchen (> 200 mm/min) zu verstärkter Ribbildung während des nachgeschalteten Kalziniervorgangs.

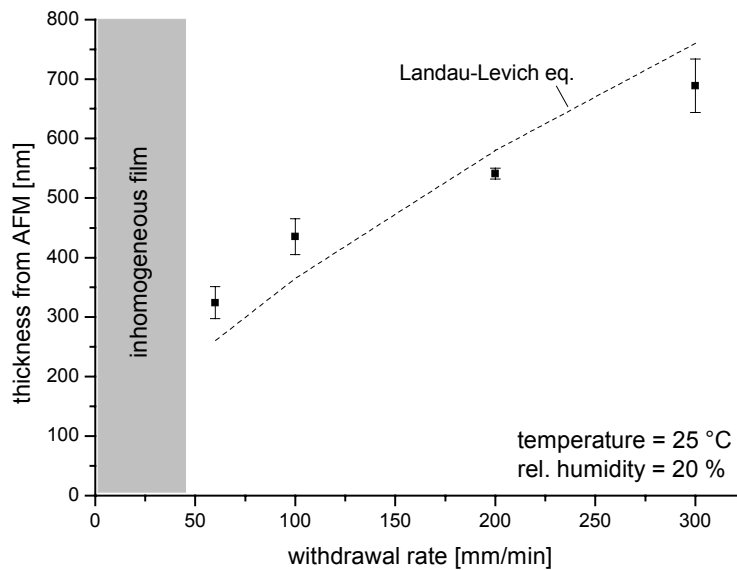


Abb. 9 Einfluß der Substratgeschwindigkeit beim Herausziehen des Substrates (Si-Wafer) aus einer Dipcoatinglösung (F127, TiCl_4 , H_2O , EtOH) auf die mittels AFM gemessene Dicke von mesoporösen Titandioxidschichten nach Kalzinieren bei 500°C in Luft

Die Synthese von Oxidschichten mit mehr als 500 nm Dicke durch Auftragung mehrerer Lagen wurde bei verschiedenen Synthesebedingungen untersucht. Zur Stabilisierung der einzelnen Schichtlagen erwies sich eine Zwischenbehandlung der Oxidschichten bei 500°C im Luftstrom als geeignetste Methode. Die Synthese mehrlagiger mesoporöser Schichten gelang unter Erhalt der templatierten kubischen Porenstruktur. Abb. 10 zeigt die Morphologie mehrlagiger Schichten sowohl an der Oberfläche (a) als auch im Querschnitt (b). Mit zunehmender Anzahl an Oxidlagen erhöhte sich dabei sowohl die Schichtdicke (Abb. 10b) als auch die pro m^2 Substratoberfläche nutzbare Gesamtoberfläche der Schicht. Wie in Abb. 11 gezeigt skaliert die über Kr-Physisorption (Kr-BET) gemessene Oberfläche nahezu linear mit zunehmender Schichtdicke und erreicht z.B. bei sechs übereinander abgeschiedenen Titandioxidschichten von ca. $1.3 \mu\text{m}$ Gesamtdicke einen Wert von 417 m^2 Schichtoberfläche pro Quadratmeter Substrat. Das Auftragen mehrerer Schichtlagen stellt somit einen guten Weg zur Synthese von Schichten mit Dicken größer als $1 \mu\text{m}$ dar.

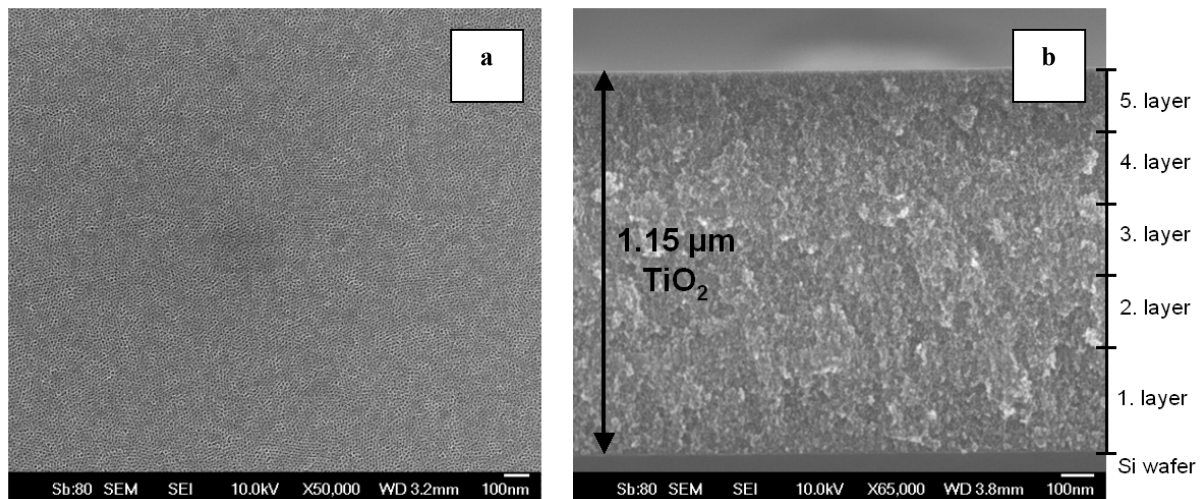


Abb. 10 a) REM-Aufnahme der Oberflächenmorphologie der 5. Lage einer mesoporösen TiO_2 -Schicht bei 50000facher Vergrößerung in Draufsicht. Porendurchmesser ca. 10nm (Templat: Pluronic® F127);
 b) REM-Aufnahme der fünf mesoporösen Titandioxidlagen im Querschnitt bei 65000facher Vergrößerung: Markierung zeigen das Substrat (Si-Wafer), die jeweiligen Schichten sowie die Gesamtschichtdicke von 1.15 μm .

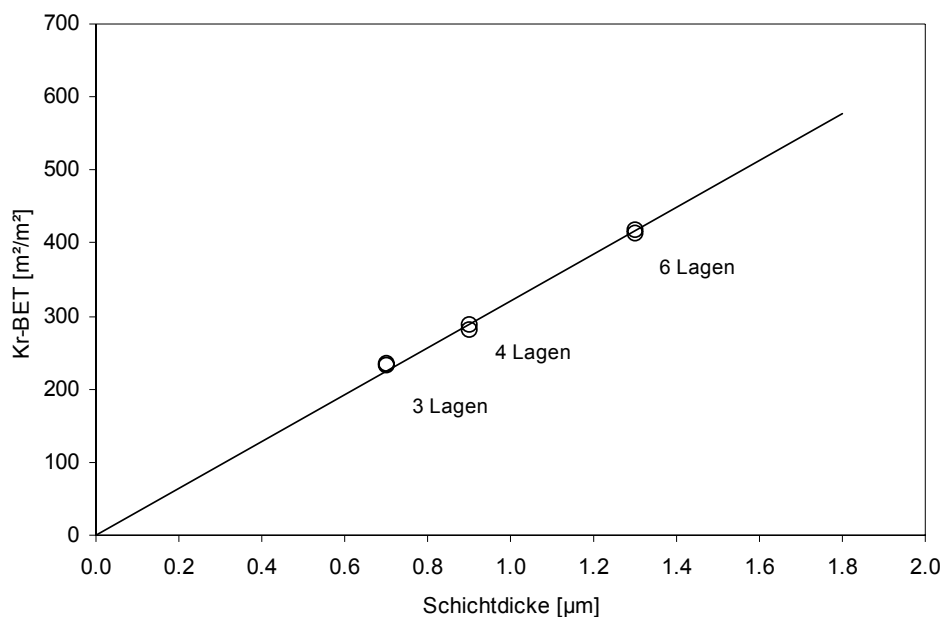


Abb. 11 BET-Oberfläche in m^2 Schicht pro m^2 Substrat aufgetragen über der Schichtdicke für mehrlagige mesoporöse Titandioxidschichten synthetisiert auf Si-Wafer unter Verwendung von Pluronic F127 als Porentemplat und unter Zwischenschaltung von Temperaturbehandlungen bei 500°C in Luft zwischen jedem Beschichtungsschritt zur Kristallisierung der Porenwände und zum Ausbrennen des Templatmaterials.

weitere Untersuchungen

Neben den morphologischen Parametern der Oxidschichten wurde unter anderem auch das Oxidmaterial variiert. Dabei gelang es unter Anpassung der Synthese- und Vorbehandlungsprozeduren mesoporöse Schichten der typischen Katalysatorträgermaterialien

Al_2O_3 und SiO_2 auf Edelstahl zu synthetisieren. Ebenso gelang die Synthese mesoporöser Oxidschichten auf verschiedenen Substratmaterialien (Si, Quarzglas, Edelstahl, SiC, Al_2O_3), was einen entsprechend breiten Spielraum für die Herstellung unterschiedlichster Katalysatorsysteme bietet. In Kombination mit den oben näher beschriebenen Ergebnissen zur Synthese und Eigenschaftsva-riation von Oxidschichten wurde daher das Teilziel erreicht grundlegende Teile eines „Werkzeugkastens“ zu entwickeln mit dessen Hilfe sich die Eigenschaften der als Katalysatorträgermaterial dienenden Metalloxide zielgenau und rational an eine vorgegebene katalytische Aufgabenstellung anpassen lassen.

Alternativ zu den beschriebenen Beschichtungsverfahren wurde ein weiteres Verfahren zur Synthese templatiert poröser Schichten und Katalysatoren entwickelt (siehe Abschnitt III.2). Dieses befindet sich in der Patentierungsphase und wird daher hier nicht näher beschrieben.

1.2 Synthese und Charakterisierung von Edelmetall-Nanopartikeln (AP3)

Ein wesentliches Arbeitspaket der Materialsynthese umfaßt die Präparation von Edelmetall-Nanopartikel unter gezielter Einstellung ihrer Größe und chemischen Zusammensetzung. Dafür wurde u.a. eine Anlage zur kontinuierlichen NP-Synthese unter Einsatz eines mikrostrukturierten Mischer aufgebaut und validiert. Für die gezielte Beeinflussung der Nanopartikel-Charakteristika ist jedoch ein Verständnis für Mechanismus und Kinetik des Wachstums unerläßlich. Diese wurden am Beispiel von je einer schnell (ms ... s) und einer langsam (min ... h) verlaufenden Synthese von Goldpartikeln untersucht.

Entscheidend für derartige Untersuchungen ist ein Zugang zur Messung der Partikelanzahl und Größe *in-situ*, d.h. während des Wachstums und direkt in der Syntheselösung um Artefakte der Probenpräparation für z.B. mikroskopische Methoden wie TEM oder REM zu vermeiden. Eine dafür geeignete Untersuchungsmethode ist die Röntgen-Kleinwinkelstreuung, bei der durch Messung der Ablenkung monochromatischer Röntgenstrahlung an Edelmetall-Nanopartikeln Rückschlüsse auf deren Anzahl und Größenverteilung gezogen werden können. Um Zugang zu entsprechendem Equipment und Fachwissen zu erlangen wurde eine Kooperation mit der Fachgruppe Strukturanalytik der Bundesanstalt für Materialforschung Berlin (BAM) etabliert, da diese über die notwendige Erfahrung und Zugang zu einer Strahlungsquelle mit hervorragender Brillanz verfügt (μ -Spot-Beamline am Synchrotron BESSY II, Berlin).

Für das untersuchte langsam reagierende Beispielsystem zur Synthese von Goldnanopartikeln (HAuCl_4 , H_2O , Fällungsmittel $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$); 80°C) wurde eine neuartige Methodenkopplung von *in-situ* SAXS (small-angle x-ray scattering) und XANES (x-ray absorption near-edge spectroscopy) am Synchrotron genutzt, bei der das untersuchte reagierende Kolloid durch ein Ultraschallfeld in Schwebe gehalten wird, wodurch zeitaufgelöste Messungen im Minutenbereich unter Vermeidung jeglicher störender Wandeinflüsse ermöglicht wurden. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 12 schematisch dargestellt.

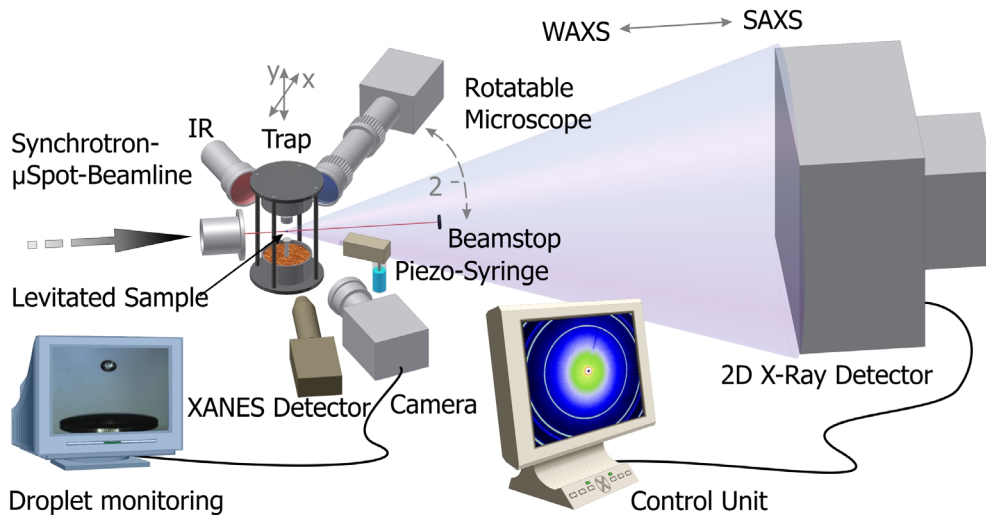


Abb. 12 Versuchsaufbau zur Untersuchung von Wachstumsprozessen kolloidaler Edelmetall-Nanopartikeln mittels insitu SAXS und XANES unter Verwendung von Synchrotronstrahlung als Röntgenquelle. SAXS / WAXS-Messungen erfolgen in Transmission während Röntgenfluoreszenz durch einen seitlich angebrachten Detektor erfaßt werden kann.

Eine Auswahl repräsentativer Untersuchungsergebnisse ist in Abb. 13 gezeigt. REM-Aufnahmen (Abb. 13a) erbringen den Nachweis der erfolgreichen Synthese der Gold-Nanopartikel (gezeigt ist das Endstadium der Partikelsynthese). Der Zeitverlauf der parallel erfolgten UV/Vis-Messungen (Abb. 13b) demonstriert die konventionell zugänglichen Informationen zum Partikelwachstum, d.h. die Intensität und Lage der mittelbar mit der Partikelgröße und -anzahl korrelierenden Plasmonenresonanz der Goldpartikel. Abbildung (Abb. 13c) zeigt beispielhaft den nunmehr direkt aus SAXS-Messungen erhaltenen Verlauf von Partikelradius und Anzahl der Partikel über der Zeit. Der parallel ermittelte Zeitverlauf zum Reduktionsgrad des Gold-Präkursors ist in Abbildung (Abb. 13d) dargestellt. Die gezeigte Kombination von Daten erlaubt zum ersten Mal die während der Partikelsynthese ablaufenden chemischen und physikalischen Schritte voneinander zu unterscheiden und damit gezielt in den Wachstumsprozeß der Nanopartikel einzugreifen.

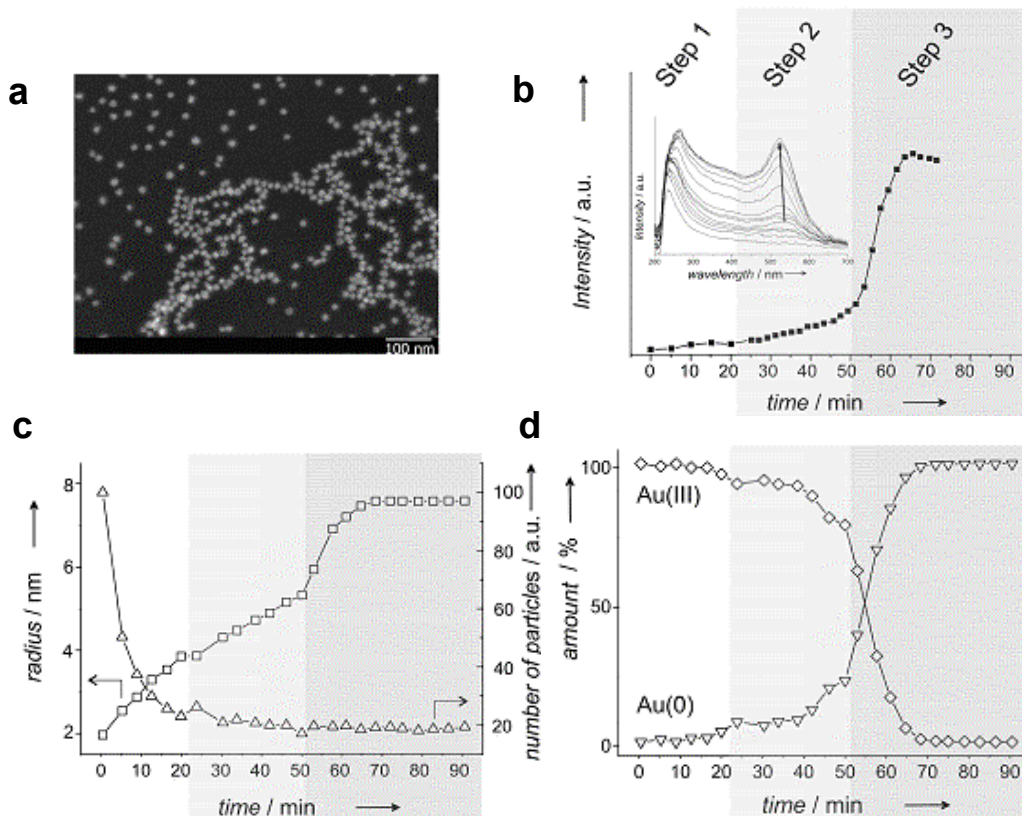


Abb. 13 Synthese von Gold-Nanopartikeln über Citrat-Methode, beispielhafte Darstellung von (a) REM-Bildern der erzeugten Partikel, (b) Zeitverlauf der Intensität der Plasmonenresonanzbande (aus UV/Vis-Messungen), (c) Anzahl und Größe der gebildeten Partikel (SAXS), (sowie d) Anteil von Gold(III) und Gold(0) in Lösung (XANES).

Für die Untersuchung von schnell verlaufenden Kolloidsynthesen wurde eine weitere neuartige Kopplung von kontinuierlicher Synthese der Nanopartikel im Mikromischer an eine im Durchfluß arbeitende SAXS-Apparatur entwickelt. Die dort erreichte Zeitauflösung liegt im Bereich von 100 ms und erlaubt neben dem mechanistischen Verständnis schneller Syntheseprozesse durch die ermittelte Partikelgröße auch eine direkte Rückkopplung zu den Syntheseparametern der Mikromischerapparatur. Die Anlage wurde u.a. für die Untersuchung der Synthese von Gold-NP mittels Reduktion von HAuCl_4 durch NaBH_4 genutzt. Aufgrund der im Vergleich zur Citratmethode signifikant schnelleren Reaktionen sowie der Abwesenheit eines Stabilisierungsmittels ergibt sich im Vergleich zu Abb. 13 sowohl aus mechanistischer als auch kinetischer Sicht ein anderer Reaktionsverlauf der Partikelbildung. Nichtsdestotrotz läßt sich in beiden Fällen die erreichte Partikelgröße durch einen zeitlich kontrollierten Eingriff in den Reaktionsverlauf steuern (geeignetes zeitversetztes „quenching“ oder Zugabe von Reaktanten).

1.3 Katalysatorsynthese und katalytische Testung (AP4, AP5)

Ziel der obenstehend beschriebenen entwickelten Methoden der Materialsynthese sind Katalysatorschichten mit gezielt einstellbaren Eigenschaften in Bezug auf Porensystem sowie Art und Größe von geträgerten Edelmetallpartikeln. Zur katalytischen Austestung von derartigen aktiven Schichten wurde eine Testapparatur erstellt die die Untersuchung heterogen katalysierter Oxidations- und Hydrierreaktionen in der Gasphase erlaubt. Die Anlage ermöglicht die Dosierung verschiedener Gase über elektronische Massendurchflußreger, die Vermischung und Erwärmung der kontinuierlich dosierten Gase, die Durchleitung des Gasgemisches durch einen mikrostrukturierten Reaktor in dem sich die wandbeschichteten Katalysatormaterialien befinden, sowie die schnelle Online-Analytik der Gasphasenzusammensetzung des Produktstroms mittels online-GC.

Zur Verwendung in der genannten Apparatur wurden ausgehend von erlangten Wissensstand bezüglich Synthese definiert poröser Oxidschichten (Abschnitt 1.1) sowie von Edelmetallpartikeln (Abschnitt 1.2) verschiedene Katalysatorschichten präpariert und auf ihre Aktivität und Selektivität in der Hydrierung von Butadien untersucht. Der Schwerpunkt der Katalysatorsynthese lag auf dem Modellsystem Palladium / Titandioxid. Die getesteten Verfahren zur Synthese von Katalysatorschichten beruhen im Wesentlichen auf Zugabe von entweder Pd-Kolloiden oder Pd-Salzen zu den Präkursoren-Lösungen die zur Synthese der porösen Titandioxidfilme zum Einsatz kommen.

Beispielhaft sind in Abb. 14 Aktivität (Abb. 14a, Butadienumsatz über der Temperatur) und Selektivität (Abb. 14b, Produktselektivitäten über dem Butadienumsatz) von Pd-Kolloid-basierten einlagigen mesoporösen TiO_2 -Schichten auf Edelstahl in der katalytischen Gasphasenhydrierung von Butadien gezeigt. Abb. 15 enthält rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Katalysatoroberfläche.

Sowohl Aktivität als auch Selektivität der getesteten Materialien sind vielversprechend und belegen, daß sich mit dem entwickelten Syntheseverfahren aktive und selektive Katalysatorschichten synthetisieren lassen. Der gezeigte Butadienumsatz von bis zu 40% (Abb. 14a) wird mit einer Wandoberfläche von ca. 80 cm^2 erzielt, auf der eine ca. 300 nm dicke mesoporöse Katalysatorschicht synthetisiert wurde. Das Katalysatorgesamt volumen entspricht somit weniger als 2.5 mm^2 , was die hohe Katalysatoraktivität und damit das enorme Potential der entwickelten Methodik zur Katalysatorpräparation für die Prozeßintensivierung, insbesondere unter Verwendung mikrostrukturierter Reaktoren verdeutlicht. Ein besonderer Vorteil der Katalysatoren ist dabei die Synthese als Schichtmaterial, welches gegenüber konventionellen Katalysatorschüttungen durch die geometrisch bedingte verbesserte Wärmeabfuhr eine deutliche Erhöhung der Anzahl aktiver Zentren erlaubt ohne in Reaktionen mit starker Wärmetönung eine sonst auftretende lokale Überhitzung („hot-spots“) in Kauf nehmen zu müssen, welche in den meisten Fällen unselektive Nebenreaktionen hervorruft.

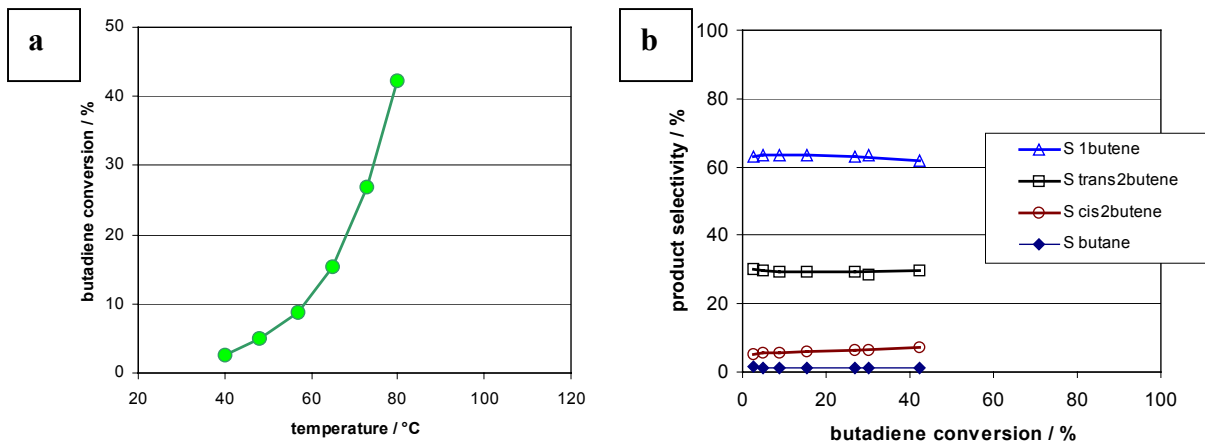


Abb. 14 Katalytische Charakterisierung einer mesoporösen Titandioxidschicht auf Edelstahl welche unter Verwendung eines Pd-Kolloids im Rahmen der Schichtsynthese präpariert wurde: (a) Butadien-Umsatz über der Temperatur, (b) Selektivitäten über dem Butadienumsatz aufgetragen (Fluß 30 ml/min mit 10% Wasserstoff und 5% Butadien; ca 80 cm² einlagig beschichtete Reaktorwandfläche)

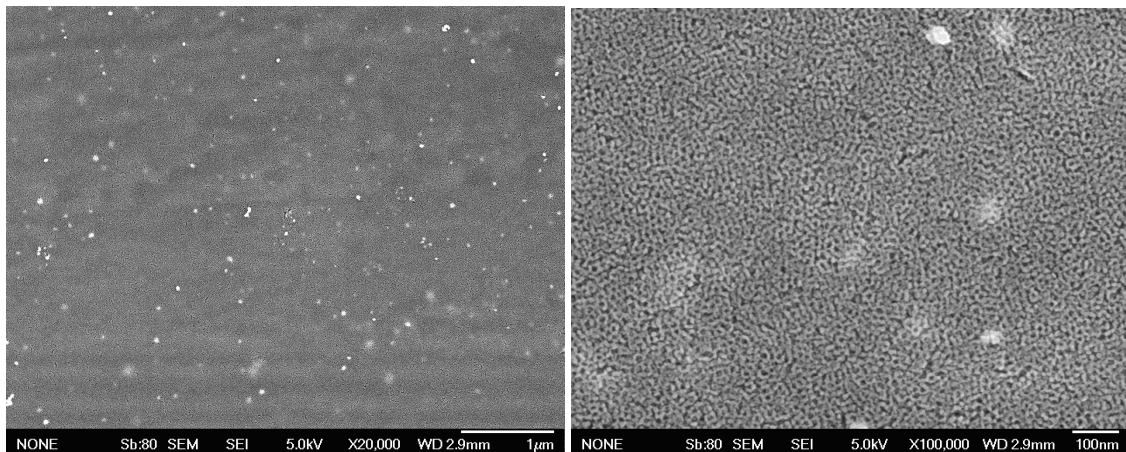


Abb. 15 Oberfläche einer kalzinierten mesoporösen Titandioxidschicht auf Edelstahl. Hellere Bereiche zeigen Gebiete mit oberflächennahen Palladiumpartikeln in der TiO₂-Schicht an.

Ebenso wie die beobachtete Aktivität sind auch gemessene Selektivitäten (Abb. 14b) typischen konventionellen Hydrier-Pulverkatalysatoren ebenbürtig, was durch die Bildung von weniger als 2% des unerwünschten Produktes der vollständigen Hydrierung beider Doppelbindungen (Butan) belegt wird. Die getesteten mesoporösen Pd/TiO₂ Katalysatorschichten zeigen das für geträgerte Pulverkatalysatoren (z.B. Pd/Al₂O₃) typische Verhalten von nahezu konstanter Selektivität bei Umsätzen bis zu 50%.

Damit konnte demonstriert werden, daß das im Projekt verfolgte Konzept der Katalysatorpräparation über die templatbasierte Synthese edelmetallhaltiger Oxidschichten prinzipiell funktioniert und bereits mit konventionellen geträgerten Pulverkatalysatoren zumindest vergleichbare Aktivität, Selektivität sowie Stabilität erzielt. Eine weitere Erhöhung der Reaktorleistung durch Synthese dickerer (mehrlagiger) Katalysatorschichten zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute des Reaktors ist ebenso möglich wie eine weitere Erhöhung des Anteils an Aktivkomponente (Pd). Untersuchungen zur Optimierung des

Katalysators sowie zur Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sind Gegenstand aktueller Arbeiten.

2 wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Zur Präparation von Edelmetall-Nanopartikel wurde eine Anlage zur kontinuierlichen Nanopartikel-Synthese mittels Reduktion in flüssigen Medien erstellt, deren zentrale Bestandteile Pumpen zur Dosierung von Reaktionslösungen sowie kommerzielle mikrostrukturierte Mischer darstellen. Die Anlage wurde erfolgreich in der Synthese von Gold- und Palladium-Nanopartikel eingesetzt und u.a. bei der Aufklärung der entsprechenden Synthesemechanismen verwendet. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte dabei über mehrere Methoden, unter anderem direkt in Lösung (via DLS) oder nach Immobilisierung (REM).

Zur Synthese der mesoporösen Oxidschichten durch Tauchbeschichtung wurden sogenannte Dip-Coater eingesetzt, deren Erweiterung um eine Klimakontrolleinheit sich als essentiell für die Variation der Schichteigenschaften erwies. Die notwendige thermische Nachbehandlung zur Ausbrennung des Templats und Einstellung der Kristallinität erfolgte in einem Kalzinierofen. Eine erste Kontrolle der erreichten Schichthomogenität wurde mittels Lichtmikroskopie durchgeführt.

Zeitaufgelöste Untersuchungen zur Bildung von Edelmetall-Nanopartikeln erfolgten mittels UV/vis-Spektroskopie in verschiedenen Meßanordnungen, und lieferten wertvolle Erkenntnisse zu Mechanismus und Kinetik der Partikelentstehung. Weiterführende Messungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung gaben direkte Einblicke unter anderem in das Partikelwachstum als auch den Ordnungsgrad synthetisierter mesoporöser Oxidschichten. Darüber hinaus wurde mittels Röntgenbeugung die Kristallinität der Oxidschichten und Partikel ermittelt.

Die erstellte teilautomatisierte Anlage zur katalytischen Testung der Edelmetall-Oxidschicht-Komposite in mikrostrukturierten Reaktoren, bestehend unter anderem aus Massendurchflußreglern, Druckregler und online-GC, lieferte die notwendigen Einblicke in die Aktivität und Stabilität der synthetisierten Materialien in der selektiven Hydrierung von Butadien.

Nahezu alle synthetisierten Schichten, Partikel und Katalysatoren, wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht, woraus direkt Informationen für eine Verbesserung der Präparationsmethoden gewonnen werden konnten. Als ebenso hilfreich bei der Materialuntersuchung erwiesen sich die parallel durchgeführten EDX-Analysen, welche Informationen zur Materialzusammensetzung sowie zu Konzentrationen und Verteilung der einzelnen Katalysatorbestandteile liefern konnten. Ein routinemäßig in der Materialpräparation verwendeter Ultraschall-Dispergierer sowie ein Filmaufziehgerät erwiesen sich als wertvolle Hilfsmittel für die Materialsynthese.

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten dienten der Erreichung der Projektziele in Hinsicht auf die Synthese von Edelmetallnanopartikeln, porösen Oxidschichten und Katalysatoren, sowie deren physiko-chemischen Charakterisierung und katalytischen Testung. Die durchgeführten Arbeiten waren zur Erreichung dieser Ziele notwendig und in Art und Umfang angemessen.

4 voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit im Sinne des Verwertungsplans

Ein Großteil der gewonnenen neuen Erkenntnisse wurde und wird in international anerkannten Fachzeitschriften auf den Gebieten der Katalyse, der Mikroreaktionstechnik und der Nanotechnologie publiziert, und ebenfalls auf entsprechenden nationalen und internationalen Fachtagungen präsentiert. Das generierte Wissen wurde vor seiner Offenlegung auf Patentierbarkeit geprüft, eine entsprechende Patentanmeldung wurde erstellt. Die patentierten Forschungsergebnisse werden an die Projektpaten LTF GmbH und Südchemie AG kommuniziert, um so eine Produktentwicklung und Patentverwertung zu ermöglichen. Nicht mehr patentierbare Ergebnisse die im wesentlichen aus know-how zu den Synthesen und Analytikmethoden bestehen, werden Projektpaten und weiteren KMU's vorgestellt um diesen ebenfalls die Möglichkeit zu geben Produktentwicklungen zu prüfen, z.B. der Entwicklung von Katalysatorsystemen für spezifische Stoffumsetzungen als Dienstleistung für Hersteller von Mikroreaktoren. Hervorzuheben ist dabei vor allem die mechanische Stabilität der entwickelten Katalysatorschichten, die um ein Vielfaches über der konventioneller wash-coats liegt und die Materialien damit für mobile Anwendungen z.B. im Bereich der Brennstoffzellen prädestiniert.

5 während Durchführung bekannt gewordener Fortschritt an anderer Stelle

Vorteile bei der Synthese poröser Schichten aus Oxidnanopartikeln wurden auch in der Arbeitsgruppe Smarsly beobachtet. Brezesinski et. al [19] berichten über die Präparation von mesoporösen Titandioxidschichten auf ITO-Glas für elektrochemische Anwendungen, ausgehend von TiO_2 -Nanopartikeln und einem mizellbildenden Porentemplat (Blockcopolymer KLE). Die hergestellten Schichten zeigen eine templatierete Mesoporosität, sind rißfrei und besitzen ein offenes Porensystem. Im Vergleich zu mittels Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung des gleichen Templats hergestellten Schichten bilden sich bei den partikelbasierten Schichten etwas größere Poren aus (18 statt 14 nm Durchmesser), und der Ordnungsgrad der Poren ist geringer. Die bei partikelbasierten Oxiden erreichte Schichtdicke fiel mit ca. 150 nm geringer als üblicherweise beim Sol-Gel-Verfahren aus. Das geringere Ausmaß der Materialschrumpfung während des Kalzinierens ist auch für Katalysatorschichten von Interesse.

Guan et. al [20] berichten die Synthese makroporösen Aluminiumoxids in mikrostrukturierten Kanälen. Die Oxide wurden in drei verschiedenen Varianten synthetisiert: (a) ungeordnete Makroporen, (b) geordnete Makroporen, sowie (c) unporös. Für Variante (b) wurden PMMA-Kugeln in den Mikrokanälen deponiert und anschließend mehrfach mit einer Aluminiumbutylat-Lösung infiltriert. Dabei traten die auch im Projekt beobachteten Schwierigkeiten auf, d.h. es bildeten sich während der Kalzinierung Risse die dann durch eine

Nachbehandlung aufgefüllt wurden. Die Haftung nach Ribbildung wurde nicht kommentiert, ebenso wenig wie die Verteilung der Schichtdicke über Kanallänge und Querschnitt, oder ob statt Ausbildung einer Schicht der Kanal durch das Oxid komplett oder partiell aufgefüllt wurde. Zur Lösung der Ribproblematik wurden Beschichtungen (a) aus einer Mischung von PMMA-Kugeln als Makroporentemplant sowie Al_2O_3 -Nanopartikeln synthetisiert, was die Ribbildung während des Kalzinierens aufgrund geringerer Schrumpfung reduzieren sollte. Ein entsprechender elektronenmikroskopischer Nachweis wird nicht erbracht. Die Beschreibung der Syntheseprozedur („filling by capillary force“) legt darüber hinaus nahe, daß keine definierte Oxidschicht auf den Kanalwänden erzeugt wurde sondern die Kanäle komplett gefüllt wurden. Die dritte (nicht makroporöse) Schicht (c) wurde durch konventionelles Washcoating erzeugt. Auch die Einbringung der Aktivkomponente Pd erfolgte in allen Fällen konventionell über nachträgliches Imprägnieren. Die makroporösen Schichten (a) und (b) zeigten laut Publikation etwas höhere Umsätze in der Methanverbrennung als (c). Jedoch resultierte eine Variation der Kontaktzeit zwischen Gas und Katalysator um den Faktor drei auch bei geringem Methanumsatz in weniger als 10% Umsatzänderung, was Zweifel an der Qualität der katalytischen Messungen aufwirft. Die „Stabilität“ des Katalysators wurde bei vollständigem Methanumsatz gemessen, was keine Aussage über dessen Stabilität zuläßt. Katalysatoren wurden nach erfolgter Reaktion nicht charakterisiert. Ebenso fehlt jegliche Aussage über Größe, Verteilung und Oberfläche der Aktivkomponente Palladium.[o1]

Enger et al [21] untersuchten die partielle katalytische Oxidation von Methan und Propan in Mikroreaktoren. Schichten des Katalysatorträgers wurden dabei (einem bekannten Prinzip folgend) durch Erhitzen einer aluminiumhaltigen Stahllegierung auf 1000°C erzeugt, was zur Segregation von Aluminiumoxid auf der Substratoberfläche führte. Die durch die Oxidschicht erreichte Vergrößerung der Oberfläche betrug ca. $10\text{ m}^2/\text{m}^2$, was um etwa den Faktor 10 bis 40 unter den im Depokat-Projekt synthetisierten Silika oder Titanoxidschichten liegt. Eine von Enger et al. vergleichend durchgeführte Reaktorbeschichtung mittels Washcoating produzierte keine festhaftende Schicht. Das segregierte Aluminiumoxid wurde durch Imprägnieren mit RhCl_3 katalytisch funktionalisiert. Die so gebildeten Rhodiumpartikel wurden jedoch nur nach katalytischer Testung charakterisiert, wo sie als extrem große Cluster mit Größen oberhalb 100 nm beobachtet wurden. Somit wurde zwar ein in den getesteten Reaktionen mehr oder weniger aktiver Katalysator erzeugt, jedoch weder eine definierte oder kontrollierte Porosität erzeugt, noch die Größe der katalytisch aktiven Edelmetallpartikel kontrolliert. Hier sollten sich mit den im Projekt entwickelten Synthesemethoden signifikante Aktivitätsverbesserungen erreichen lassen.

Bromley, Hessel, Renken und Kiwi-Minsker [22] verfolgten einen alternativen Ansatz zur Mikrostrukturierung von katalytischen Reaktoren. Sie beschichteten gesinterte Metallfasern („SMF“) mit Faserdurchmessern im Mikrometerbereich und verwendeten dieses ca. $300\mu\text{m}$ dicke Gewebe in einem metallischen Reaktorgehäuse. Die relativ offene Gewebestruktur reduziert dabei im Vergleich zu linearen Mikrokanälen den durch das durchströmende Gas verursachten Druckverlust. Die Metallfasern wurden konventionell durch das Aufwachsen von Zeoliten katalytisch funktionalisiert, und erfolgreich in der katalytischen Zersetzung von N_2O eingesetzt. Eine Beschichtung derartiger Metallfasern mit den im Projekt erarbeiteten Beschichtungsmethoden scheint lohnenswert.

Alkoxidbasierte sol-gel-Verfahren für die Katalysatorsynthese wurden von Schouten et al. für die Beschichtung von strukturiertem Borosilikatglas bzw. Glaskapillaren genutzt. Muraza et al. [23] beschreibt die Synthese dünner SiO₂- Schichten unter Verwendung von Pluronic F127 als Porentemplat, hergestellt mittels spin-coating auf einem Substrat auf welchem zuvor eine 50 nm dicke dichte TiO₂-Schicht mittels ALD abgeschieden wurde. Dabei wurden Schichten mit Abweichungen der Schichtdicke um Faktoren größer zwei entlang der Kanäle erhalten, welche Mesoporen mit ca. 8 nm Porendurchmesser enthielten.

Eine Synthesemethode für Gold- und Silber-Nanopartikel durch kontinuierliche Fällung von HAuCl₄ mit NaBH₄, durchgeführt in aus Si/Glas geätzten split-recombine-Mischern bei Raumtemperatur und sehr geringen Flußraten (< 8 ml/min), wurde von Wagner et al. [24] berichtet. Die erzielte Größe der Partikel lag im Bereich von 4-6 (Gold) bzw. 10-20 nm (Silber), wobei jedoch die Partikelgrößenverteilung (wie bei eigenen Versuchen, siehe 1.2) relativ breit ausfiel (Silber: 4 - 16 nm, Gold nicht angegeben). Eindeutige Schlußfolgerungen zur Kinetik der Partikelbildung als dominierendem Einfluß auf die Partikelgröße sowie zum Einfluß von Mischer und Mischparametern konnten nicht gezogen werden, zumal das Mischverhalten in den verwendeten Mischer nicht untersucht wurde.

6 erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Als Beitrag in Fachzeitschriften zum Thema poröser Oxidschichten wurden bereits veröffentlicht:

E. Ortel, S. Sokolov and R. Kraehnert

Influence of steel substrate roughness on morphology and mesostructure of TiO₂ porous layers produced by template-assisted dip coating

Microporous and Mesoporous Material, <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.024>

S. Sokolov, E. Ortel, J. Radnik and R. Kraehnert

Influence of steel composition and pretreatment conditions on morphology and microstructure of TiO₂ mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates

Thin Solid Films 518, 2009, 27–35, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.009>

S. Sokolov, E. Ortel, R. Kraehnert

Mesoporous titania films with adjustable pore size coated on stainless steel substrates

Materials Research Bulletin, <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.08.002>

Folgende Zeitschriften-Beiträge zu Mechanismus und Kinetik der Bildung von Edelmetall-Nanopartikeln wurden eingereicht:

J. Polte, R. Erler, A.F. Thünemann, S. Sokolov, T.T. Ahner, F. Emmerling, R. Kraehnert

Formation and growth of gold nano particles synthesized in micro-structured static mixer followed via coupled online SAXS at millisecond time resolution

J. Polte, T.T. Ahner, F. Deließen, S. Sokolov, F. Emmerling, A.F. Thünemann, R. Kraehnert

Mechanism of gold nano particle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in-situ XANES and SAXS evaluation

Ein Patentantrag zur Schichtsynthese ist in Bearbeitung. Weitere Zeitschriftenbeiträge sind geplant u.a. zu Mechanismus und Kinetik der Bildung von Pd-Nanopartikeln, Strategien zur

gezielten Größeneinstellung von Gold-Nanopartikeln sowie der Synthese und Testung von Katalysatorschichten.

Vorträge zu den Projektthemen auf Fachkonferenzen umfassen die unten aufgelisteten Beiträge. Posterbeiträge sind nicht im Einzelnen aufgeführt.

G. Kofod, S. Risse, H. Stoyanov, R. Kraehnert

Metal nano-particles dispersed in porous oxide spheres for controlled permittivity enhancement in polymer composites
Nanotech Europe Conference, Berlin, Germany, 2009

J. Polte, F. Delißen, T.T. Ahner, S. Sokolov, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, F. Emmerling, A. Thünemann, R. Kraehnert

New insights into nucleation and growth processes of gold nanoparticles derived via coupled in-situ spectroscopic methods
SAS-2009: XIV International Conference on Small-Angle Scattering, Oxford, UK, 2009

Oral Presentation Award for "Excellence in SAS Technical / Instrumental Development"

S. Sokolov, E. Ortel, T.T. Ahner, K. Weh, R. Kraehnert

A synthesis toolbox for well-defined catalyst coatings: nanoparticles of noble metals supported on mesoporous oxide films
YUCOMAT 2009 (MRS Serbia), Herceg Novi, Montenegro, 2009

Awarded with the price for "best oral presentation"

J. Polte, F. Delißen, T.T. Ahner, S. Sokolov, R. Kraehnert, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, F. Emmerling, A.F. Thünemann

In Situ studies using SAXS, XANES and micro-structured mixers allow new insights of the nucleation and growth process of gold nanoparticles

GOLD 2009: The 5th international conference on gold science, technology and its applications, Heidelberg, 2009

S. Sokolov, E. Ortel, Torsten T. T. Ahner, S. Wohlrab, R. Kraehnert

Micro-structured substrates with metal-oxide coatings of defined porosity for catalytic applications
ACHEMA 2009 (29. International Exhibition-Congress on Chemical Engineering, Environmental Protection and Biotechnology), Frankfurt am Main, May 2009

J. Polte, F. Delißen, T. T. Ahner, S. Sokolov, R. Kraehnert, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, F. Emmerling, A. F. Thünemann, U. Panne

Shining new light on nucleation and growth processes of nanoparticles during chemical synthesis via coupled in situ SAXS/XANES

OPERANDO III: 3rd International Congress on *Operando* Spectroscopy, Rostock, 2009

J. Polte, F. Delißen, T. T. Ahner, S. Sokolov, R. Kraehnert, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, F. Emmerling, A. F. Thünemann

Investigation of nucleation and growth processes of gold nanoparticles via coupled in situ SAXS/XANES
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, Dresden, 2009

S. Sokolov, E. Ortel, R. Kraehnert

Towards the synthesis of porous metal-oxide coatings on micro-structured substrates
Material Science and Engineering Congress, Nuernberg, 2008

Literaturverzeichnis

- [1] V. Hessel, H. Löwe, A. Müller, and G. Kolb, *Chemical Micro Process Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [2] M.J.M. Mies, E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, and J.C. Schouten, *Chemical Engineering Journal*, 101 (2004) 225.
- [3] E.V. Rebrov, S.A. Duinkerke, M.H.J.M. de Croon, and J.C. Schouten, *Chemical Engineering Journal*, 93 (2003) 201.
- [4] M.T. Janicke, H. Kestenbaum, U. Hagendorf, F. Schüth, M. Fichtner, and K. Schubert, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 282.
- [5] K. Haas-Santo, M. Fichtner, and K. Schubert, *Appl. Cat. A: General*, 220 (2001) 79.
- [6] X. Zhang, E.S.M. Lai, R. Martin-Aranda, and K.L. Yeung, *Appl. Cat. A: General*, 261 (2004).
- [7] M.J.M. Mies, J.L.P. van den Bosch, E.V. Rebrov, J.C. Jansen, M.H.J.M. de Croon, and J.C. Schouten, *Catalysis Today*, 110 (2005) 38.
- [8] J.D. Holladay, J. Wang, and E. Jones, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4767.
- [9] K. Cassiers, T. Linsen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, and E.F. Vansant, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 2317.
- [10] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, and G.D. Stucky, *Nature*, 396 (1998) 152.
- [11] K. Nakanishi, *Journal of Porous Materials*, 4 (1997) 67.
- [12] K. Nakanishi, R. Takahashi, T. Nagakane, K. Kitayama, N. Koheiya, H. Shikata, and N. Soga, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17 (2000) 191.
- [13] J. Polleux, A. Gurlo, N. Barman, U. Weimar, M. Antonietti, and M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 261.
- [14] B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, N. Pinna, C. Boissiere, M. Antonietti, and C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 116 (2004) 2948.
- [15] D. Kuang, T. Brezesinski, and B. Smarsly, *JACS*, 126 (2004) 10534.
- [16] T. Brezesinski, C. Erpen, K. Iimura, and B. Smarsly, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 1683.
- [17] R. Narayanan and A.E. Mostafa, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 12663.
- [18] J. Wagner and J.M. Köhler, *Nano Letters*, 5 (2005) 685.
- [19] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, and S.H. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 1802.
- [20] G. Guan, K. Kusakabe, M. Taneda, M. Uehara, and H. Maeda, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 270.
- [21] B.C. Enger, J. Walmsley, E. Bjorgum, R. Lodeng, P. Pfeifer, K. Schubert, A. Holmen, and H.J. Venvik, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 489.
- [22] B. Bromley, V. Hessel, A. Renken, and L. Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. Technol.*, 31 (2008) 1162.
- [23] O. Muraza, E.V. Rebrov, T. Khimyak, B.F.G. Johnson, P.J. Kooyman, U. Lafont, M.H.J.M. de Croon, and J.C. Schouten, *Chemical Engineering Journal*, 135S (2008) S99.
- [24] J. Wagner, T.R. Tshikhudo, and J.M. Köhler, *Chemical Engineering Journal*, 135S (2008) S104.

IV „Kurzfassung“ (Berichtsblatt)

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Rationales Design poröser Katalysatorfilme im Nanometerbereich: DEPOKAT ^{nm} (I)	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Krähnert, Ralph	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.4.2009
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock Albert-Einstein-Str. 29a 18059 Rostock Deutschland, Mecklenburg-Vorpommern	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03X5517
	11. Seitenzahl 38
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 24
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 19
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Ziel des Projektes war die Herstellung von Wandkatalysatoren unter gezielter Beeinflussung ihrer nanoskaligen Dimensionen, sowie deren verständnisbasierte Optimierung innerhalb des Gesamtsystems „Reaktor“. Die Basis dafür bildete die definierte Synthese von definiert porösen Trägeroxidfilmen sowie von Edelmetall-Nanopartikeln, deren Kombination zu Katalysatorschichten, sowie eine umfassende Charakterisierung der präparierten Materialien. Für ein besseres Verständnis der Präparationseinflüsse wurden verbesserte in-situ Charakterisierungsverfahren verwendet. Die Aufgabenstellung wurde in mehreren Teilschritten gelöst. Zunächst wurden templatiert mesoporöse Titandioxidschichten auf verschiedenen Substraten synthetisiert und der Einfluß von Substrateigenschaften auf die Schichtausbildung untersucht. Anschließend wurden Schichteigenschaften wie Schichtmaterial oder Porengröße variiert. Ebenso wurden mesoporöse Oxidschichten in Mikrokanäle eingebracht. In einem zweiten Schritt wurden Mechanismus und Kinetik der Bildung kolloidaler Edelmetallnanopartikel am Beispiel von Gold und Palladium untersucht. Dazu wurden verschiedene Methoden der in-situ Charakterisierung, u.a. synchrotronbasierte SAXS und XANES Meßaufbauten, an die Aufgabenstellung angepaßt. Aus den ermittelten Daten wurden Mechanismen der Partikelbildung sowie Strategien zur Beeinflussung der Partikelgröße abgeleitet. Mesoporöse Oxidschichten und Edelmetall-Nanopartikel wurden schließlich zu Katalysatormaterialien kombiniert und in der selektiven Hydrierung von Butadien auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Die Katalysatoren waren sowohl aktiv als auch selektiv und bieten nunmehr die Möglichkeit über gezielte Variation der Syntheseparameter rationale katalytische Eigenschaften (intrinsische Aktivität und Selektivität; Stofftransport) steuern zu können.	
19. Schlagwörter heterogene Katalyse, Nanostrukturen, Nanopartikel, selektive Hydrierung	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title Rationales Design poröser Katalysatorfilme im Nanometerbereich: DEPOKAT tm (I) Rational Design of porous Catalyst films on the nanometer scale	
4. author(s) (family name, first name(s)) Krähnert, Ralph	5. end of project 30.4.2009
	6. publication date planned
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock Albert-Einstein-Str. 29a 18059 Rostock Deutschland, Mecklenburg-Vorpommern	9. originator's report no.
	10. reference no. 03X5517
	11. no. of pages 38
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 24
	14. no. of tables 1
	15. no. of figures 19
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Goal of the project was the synthesis of wall-coated catalyst layers with directly tunable nanoscale dimension. Optimization of the materials for chemical reactors based on a profound understanding of the employed synthesis processes was aimed at. Key elements for the catalyst preparation are the synthesis of defined porous oxide coatings and of noble-metal nanoparticles, their combination into catalyst layers, and a detailed physico-chemical characterization of the prepared materials. Employing in-situ methods of material characterization throughout the synthesis processes was essential for understanding underlying mechanisms. The task was solved stepwise. First, templated mesoporous titania coatings were prepared on different substrates, and the influence of substrate properties on the final coating properties (e.g. morphology and phase composition) were studied. Subsequently, parameters such as coating material and pore sizes were varied. Moreover, mesoporous oxide layers were synthesized on the walls of micro-channels. In a second step, mechanisms and kinetics of the formation of colloidal nanoparticles such as gold and palladium were investigated. Different tools for in-situ characterization, such as synchrotron-based SAXS and XANES, were adapted to the task of in-situ analysis. From the derived experimental data, mechanisms of particle nucleation and growth were derived, and strategies identified that enable control over the final particle size. Mesoporous oxide layers and noble-metal nanoparticles were then combined into catalyst coatings. The coatings were tested in the selective catalytic hydrogenation of butadiene. Catalysts were found to be both, active and selective. In consequence, a direct rational tuning of catalytic properties (activity, selectivity, mass transport) via selected synthesis parameters is now possible.	
19. keywords heterogeneous catalysis, nanostructures, nanoparticles, selective hydrogenation	
20. publisher	21. price